

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **247 885 A1**

4(51) **C 01 B 33/28**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 288 965 7 (22) 10.04.86 (44) 22.07.87

(71) Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72) Pilchowski, Kurt, Doz. Dr. sc.; Bergk, Karl-Heinz, Doz. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Bettke, Wolfram, Dr. Dipl.-Ing.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Zeolithgranulat**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithgranulat mit erhöhter Festigkeit und gleichzeitig hoher dynamischer Adsorptionskapazität. Erfindungsgemäß wird diese Zielstellung durch die Verwendung einer wäßrigen Lösung eines aus Phenol, Natriumsulfit, β -Naphthol und Formaldehyd hergestellten anionischen Polymerelektrolyts (Wotamol DF-Lösung) als Verformungsflüssigkeit erreicht. Das Zeolithgranulat ist als Adsorbens für selektive Adsorptions- und Trennprozesse, als Katalysator bzw. Katalysatorträger sowie als Ionenaustauscher einsetzbar.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Zeolithgranulat durch Vermischen von Zeolith- und Tonpulver, Plastifizieren des homogenen Pulvergemisches mit Verformungsflüssigkeit, Granulieren der Mischung sowie Trocknen und Glühen des Granulates, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Verformungsflüssigkeit die wäßrige Lösung eines aus Phenol, Natriumsulfit, β -Naphthol und Formaldehyd hergestellten anionischen Polymerelektrolyts eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration des anionischen Polymerelektrolyts in der Verformungsflüssigkeit im Bereich von 0,5 bis 2,0 Ma.-% liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithgranulat, das in der Technik als Adsorbens für selektive Adsorptions- und Trennprozesse, als Katalysator bzw. Katalysatorträger sowie als Ionenaustauscher eingesetzt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zeolithe fallen bei der Synthese in Form eines feinkristallinen Pulvers mit Partikelgrößen $< 100 \mu\text{m}$ an. Für technische Anwendungen, z. B. als Adsorbens in Adsorptionssäulen, ist eine Verformung zu Granulaten unerlässlich. Es ist bekannt, zur Herstellung von Zeolithgranulaten als Bindemittel natürlich vorkommende Tone und als Verformungsflüssigkeit Wasser einzusetzen.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen, mineralogischen und physikalischen Eigenschaften der Tone werden dabei die mechanischen und adsorptiven Eigenschaften der Zeolithgranulate differenziert beeinflusst. Bindemitteltonen mit einem hohen Anteil an quellfähigen Schichtaluminiumsilikaten, z. B. montmorillonitreiche bzw. montmorillonit-illitische Tone, ergeben zwar bei der plastischen Verformung von Zeolithpulver mit Wasser als Verformungsflüssigkeit besonders feste Granulate, jedoch weisen diese Granulate eine für technische Zwecke unzureichende dynamische Adsorptionskapazität auf. Dagegen besitzen Zeolithgranulate, die mit kaolinitischen Tonen verformt worden sind, eine gute dynamische Adsorptionskapazität, aber eine niedrige mechanische Festigkeit.

Durch feste oder flüssige Zusätze während des Granulationsprozesses ist es möglich, Zeolithgranulate herzustellen, die entweder gute mechanische Festigkeiten besitzen oder eine hohe dynamische Adsorptionskapazität aufweisen. Derartige Zusätze, die die Festigkeit der Zeolithgranulate erhöhen sollen, sind nach DE-AS 1203238 SiO_2 -enthaltende Stoffe, nach SU-UHS 210104 alkalische Lösungen, nach US-PS 3382187 Alkalisilikatlösungen und nach DE-OS 2036821.

Aluminiumhydroxidsole. Eine weitere Verbesserung der mechanischen Festigkeit ist durch die an die Verformung anschließende Nachbehandlung, beispielsweise Nachkristallisation zur teilweisen oder vollständigen Umsetzung der Bindemittelkomponente zu Zeolith oder Härtingsverfahren zur Verfestigung der Bindemittelmatrix, möglich. Diese Nachbehandlungsverfahren stellen aber einen erheblichen zusätzlichen Aufwand dar.

Die dynamische Adsorptionskapazität der Zeolithgranulate kann erhöht werden, wenn nach DD-PS 55326 Porenfüllsubstanzen während des Verformungsprozesses zugesetzt werden, die beim Glühen des Granulates herausbrennen und damit das Porenvolumen vergrößern. Es ist weiterhin bekannt, daß nach DD-PS 116207 durch Variation der Teilchengröße des Bindemittels die dynamische Adsorptionskapazität der Zeolithgranulate verbessert werden kann.

Die beschriebenen Verfahren führen zur Herstellung von Zeolithgranulaten mit bevorzugten mechanischen oder adsorptiven Eigenschaften, d. h. die Erhöhung der mechanischen Festigkeit wird mit der Verringerung der dynamischen Adsorptionskapazität und umgekehrt erkauft. Das ist ein Nachteil, der die Anwendung der Zeolithgranulate einschränkt; z. B. wird die Betriebsdauer eines Zeolithgranulates mit guter dynamischer Adsorptionskapazität durch die geringe mechanische Festigkeit begrenzt und die Vorteile der erhöhten dynamischen Adsorptionskapazität können nur teilweise genutzt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Zeolithgranulaten mit erhöhter mechanischer Festigkeit und gleichzeitig hoher dynamischer Adsorptionskapazität unter Verwendung von tonigen Bindemitteln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine geeignetere Zusammensetzung der Verformungsflüssigkeit Zeolithgranulate mit erhöhter mechanischer Festigkeit bei Erhalt der dynamischen Adsorptionskapazität herzustellen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Vermischen von Zeolith- und Tonpulver, Plastifizieren des homogenen Pulvergemisches mit Verformungsflüssigkeit, Granulieren der Mischung sowie Trocknen und Glühen des Granulates, wobei als Verformungsflüssigkeit die wäßrige Lösung eines aus Phenol, Natriumsulfit, β -Naphthol und Formaldehyd hergestellten anionischen Polymerelektrolyts eingesetzt wird. Ein solcher anionischer Polymerelektrolyt ist nach DD-PS 150391 technisch herstellbar und trägt die Handelsbezeichnung WOTAMOL DF®.

Die Konzentration des Wotamol DF in dem wäßrigen Verformungsmittel soll im Bereich von 0,5 bis 2,0 Ma.-% liegen. Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle natürlichen tonigen Bindemittel und alle Zeolithtypen in jeder gewünschten Kationenform eingesetzt werden. Der Bindemittelgehalt der Granulate bewegt sich in den aus der Literatur bekannten Grenzen. Die Verformung kann in bekannten Verformungsapparaten, z. B. Pelletierteller, Strangpressen u. a. erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Ein CaNaA-Zeolith wird mit 22 Ma.-% (bezogen auf wasserfreie Substanzen) tonigem Bindemittel trocken vermischt und homogenisiert. Danach wird das Pulvergemisch mit Wotamol DF-Lösung unterschiedlicher Konzentration als Verformungsflüssigkeit plastifiziert und zu Strängen mit 3 mm Durchmesser verpreßt. Nach dem sich anschließenden Trocknungs- und Glühprozeß werden die mechanischen und adsorptiven Kennziffern des Granulates bestimmt. Die typischen Kennziffern des Zeolithgranulates verändern sich in Abhängigkeit von der Wotamol DF-Konzentration der Verformungsflüssigkeit wie in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Kennwerte des Zeolithgranulates

Konzentration der Wotamol DF-Lösung (Ma.-%)	Druckfestigkeit (MPa)	Abrieb sorptions- (%)	Wasserdampfadtrennung von kapazität (Ma.-%)	Durchbruchskapazität für n-Heptan bei der n-Heptan/Toluen- Gemischen (Ma.-%)
0 (Wasser)	23,1	18,5	15,8	5,04
0,5	28,5	16,5	15,6	4,98
1,0	32,8	13,3	15,7	5,06
1,5	31,5	15,2	15,8	5,03
2,0	26,1	16,3	16,0	4,99

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2,0 Ma.-% Wotamol DF die Druckfestigkeiten gegenüber reinem Wasser als Verformungsflüssigkeit angestiegen sind, während die Abriebwerte die umgekehrte Tendenz zeigen. Die statischen und dynamischen Adsorptionskapazitäten bleiben dagegen unbeeinflusst.