



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 008 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 20/18
B 01 J 20/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 337 970 8	(22)	20.02.90	(44)	21.11.91
(71)	Chemie-AG, Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Harms, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Winter, Karl, Dipl.-Ing.; Kobes, Erwin; Blaudszun, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gomolluch, Gerhard, Dipl.-Ing.; Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Märckz, Michael, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Chemie-AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Chemiewerk Bad Köstritz, O - 6504 Bad Köstritz; Kom- plette Chemieanlagen Dresden, O - 8010 Dresden, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Herstellung zeolithischer Adsorptionsmittel				

(55) Zeolith; Adsorptionsmittel; Druckwechseladsorption; O₂-Anreicherung; Sekundärporosität; Rekristallisation; Ionenaustausch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung zeolithischer Adsorptionsmittel vom Typ NaCaA und NaCaX mit hoher und reproduzierbarer Trennleistung und mechanischer Festigkeit für die O₂-Anreicherung in DWA-Anlagen. Dabei werden kaolinverformte Kugelgranulate vom Typ NaA und NaX in einer Kreislauffahrweise bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s einer alkalischen Rekristallisation und einem Ca²⁺-Ionenaustausch unterzogen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung zeolithischer Adsorptionsmittel mit besonderen adsorptiven und mechanischen Eigenschaften auf der Grundlage von mit Kaolin oder Ton verformten und kalzinierten Zeolithgranulaten vom Typ NaCaA und NaCaX mit einem durch alkalische Rekristallisation, Ca^{2+} -Ionenaustausch und Nachaktivierung erzeugten Porenvolumen der Sekundärporosität von $0,18\text{--}0,25\text{ cm}^3/\text{g}$, davon mindestens 10%, resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm, **gekennzeichnet dadurch**, daß die alkalische Rekristallisation und der Ca^{2+} -Ionenaustausch in einem Reaktor so durchgeführt werden, daß in Kreislauffahrweise eine 4- bis 16stündige Durchströmung des Granulates in einem Volumenverhältnis Natronlauge bzw. Calciumchloridlauge zu Zeolithgranulat größer 1,6, vorzugsweise 1,6–3,0 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,005\text{--}0,015\text{ m/s}$, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die alkalische Rekristallisation solange durchgeführt wird, bis eine röntgenographisch ermittelte Kristallinität des Granulates von mindestens 90% erreicht ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Granulate nach der alkalischen Rekristallisation einem Ca^{2+} -Ionenaustausch ausgesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß gegebenenfalls in einem Zwischenschritt zwischen alkalischer Rekristallisation und dem Ca^{2+} -Ionenaustausch eine Behandlung der Zeolithgranulate mit einer Metallsalzlösung mit einem $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ -Verhältnis von 3–4:1 erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die alkalische Rekristallisation und den Ca^{2+} -Ionenaustausch gegebenenfalls separate Reaktoren verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Zeolithe mit speziellen adsorptiven und mechanischen Eigenschaften, die besonders für den Einsatz in Druckwechseladsorptions-, Ionenaustausch- und Katalyseprozessen geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung zeolithischer Molekularsiebgranulate erfolgt allgemein durch Verformung von Zeolithpulver mit tonhaltigen Bindemitteln. Für spezielle Anwendungsfälle, z. B. Katalyseverfahren oder die DWA-Technologie werden durch veränderte Herstellungsverfahren und -rezepturen Molekularsiebe modifiziert. Die einfachste Modifizierung besteht dabei im Eintausch bestimmter Kationen (Ca, Si, Mg) bzw. bestimmter Ionenaustauschgrade. Eine weitere Methode basiert auf der Granulation von Kaolinen oder von Zeolithen mit Kaolinen, die über die Zwischenstufe Metakaolin zum Zeolith kristallisiert werden. Die Herstellung zeolithischer Formkörper aus Metakaolin in Natronlauge beschreiben z. B. die US-PS 3100684 und 3112176 sowie die DE-OS 2992068 und DD-PS 229308.

Ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithen A aus einem kaolinhaltigen Material der Kanditgruppe wird in DE-OS 2823927 angeführt. DE-OS 2446974 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Granalien des Typs X durch Verformung von 10–30% Metakaolin und 70–90% Zeolith X und anschließender hydrothormaler Umwandlung in 15%iger NaOH. Die dabei erzielten Eigenschaften sind erhöhte Festigkeit und verbesserte Stoffaustauscheigenschaften bei der Adsorption von CO_2 , H_2O und Isobutan.

Nach DD-PS 154009 wird durch nachträgliche Behandlung in Zeolithmutterlauge eine Verfestigung von Zeolithgranulaten erzielt.

Es ist lediglich die Herstellung eines NaCaA-Zeolithes mit einem häufigsten Porenradius von $200\text{--}800\text{ \AA}$, mit dem bereits erhöhte statische und dynamische Adsorptionskapazitäten gefunden wurden, bekannt.

Die genannten Beispiele beinhalten eine Zeolithbildung mit teilweiser Verbesserung von Stoffaustausch- und Festigkeitseigenschaften.

Keine der Arbeiten weist jedoch auf die Herstellung eines Molekularsiebes mit einer gezielt gesteuerten, auf einen konkreten Anwendungsprozeß, z. B. der O_2 -Anreicherung, bezogenen Sekundärporenstruktur auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung eines speziellen Hochleistungszeolithes für die Sauerstoffanreicherung mit hoher und reproduzierbarer Trennleistung und mechanischer Festigkeit auf der Grundlage einer gezielt gesteuerten Sekundärporenstruktur.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Hochleistungszeolithes für DWA-Prozesse der N_2/O_2 -Trennung zu entwickeln, bei dem durch gezielte Einstellung bzw. Veränderung des Porenvolumens und niedriger Porendurchmesserbereiche der Sekundärporenstruktur hohe und reproduzierbare Trennleistungen und eine verbesserte mechanische Festigkeit erreicht werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß kaolinverformtes NaA- oder NaX-Kugelgranulat von 1,0–3,0 mm Durchmesser in einem speziellen Reaktor einer alkalischen Rekristallisation und einem Ca^{2+} -Ionenaustausch derart unterzogen wird, daß in einer Kreislauffahrweise eine 4–16 stündige Durchströmung des Granulates in einem Volumenverhältnis Natronlauge bzw. Calciumchloridlösung größer 1,6, vorzugsweise 1,6–3,0, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005–0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, erfolgt. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß im Reaktor die Alkali- bzw. die Calciumsalzlösung nach an sich bekannter Rezeptur bei 333,15–363,15 K von unten nach oben durch die ruhende Molekularsiebgranulatschüttung gepumpt werden. Erfindungsgemäß wird dabei die Strömungsgeschwindigkeit der Lösungen über den Gesamtquerschnitt des Reaktors so eingestellt, daß die Schüttung unter der Wirkung derselben dem Wirbelpunkt nahe kommt, ohne jedoch eine Wirbelschicht zu erzeugen.

Charakteristisch für diese Verfahrensweise ist, daß infolge dieser erfindungsgemäßen Strömungsbedingungen die Granulatschüttung unter Volumenzunahme in einem Schwebezustand gebracht wird, durch den sich ein solcher einheitlicher Konzentrationsgradient ausbildet, mit dem weitgehend reproduzierbare Textureigenschaften in Form der Verringerung des Porenvolumens in der Sekundärporosität von etwa $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $0,18\text{--}0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, davon mindestens 10% resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm (Hg-Porosimetrie bis 20 nm).

Die Alkalibehandlung wird erfindungsgemäß solange durchgeführt, bis eine röntgenographisch ermittelte Kristallinität des Granulates von mindestens 90% erreicht ist.

Der so erhaltene Na-Zeolith mit wirksamen Porengrößenbereichen und hoher Kristallinität wird im weiteren Verlaufe des Verfahrens zum NaCa-Zeolith-Granulat umgewandelt.

Dabei wird die Aufgabe weiterhin erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dieses Granulat erst nach der alkalischen Rekristallisation einem Ca^{2+} -Ionenaustausch ausgesetzt wird und gegebenenfalls in einem Zwischenschritt nach der alkalischen Rekristallisation und vor dem Ca^{2+} -Ionenaustausch eine 2–4 stündige Behandlung der Zeolithgranulate mit einer Metallsalzlösung Ca^{2+}/Na^+ -Verhältnis von 3–4:1 erfolgt.

Danach wird der Ca^{2+} -Ionenaustauschschritt gegebenenfalls in einem separaten Reaktor durchgeführt.

Es schließen sich Waschschrte sowie die Trocknung und Aktivierung des Zeolithgranulates an.

Die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hochleistungszeolithe weisen eine hohe Reproduzierbarkeit ihrer exponierten adsorptiven und mechanischen Eigenschaften auf.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es einzuschränken.

Beispiel 1

Drei 50-l-Chargen von mit Kaolin „Wolfka“ verformten und 6 h bei 873,15 K calzinieren Molekularsieb, NaA-Kugelgranulaten der Körnung 0,6–1,4 und 1,0–2,0 mm wurden jeweils in einem Reaktor für 8 h bei 363,15 K über ein Vorlagegefäß in Kreislauffahrweise mit 120 l 10%iger Natronlauge bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,01 m/s behandelt. Die Kristallinität der Chargen betrug danach jeweils über 91%.

Nach Ablauf der Behandlung wurde die Natronlauge abgelassen und die Molekularsiebe wurden nach einer Waschung auf eine Konzentration von $\leq 0,15 \text{ g/l Na}_2\text{O}$ im letzten Waschwasser in einem separaten Reaktor für 6 h bei 333,15 K in Kreislauffahrweise mit 120 l einer CaCl_2 -Lösung, enthaltend 180 g/l CaCl_2 , behandelt.

Nach Ablassen der CaCl_2 -Lauge und Waschung auf einen Gehalt von $\leq 0,44 \text{ g/l CaCl}_2$ im letzten Waschwasser wurden die Granulate für 24 h bei 373,15 K im Trockenschrank getrocknet und anschließend 6 h bei 723,15 K aktiviert. Die so erhaltenen Granulate sind im Vergleich mit NaCaA-Granulat, das nach bisheriger Rezeptur hergestellt wurde, wie folgt charakterisiert:

Tabelle 1

MS-Charge	Körnung (mm)	Poren- volumen V_p	D 10 (nm)	D 50 (nm)	O ₂ -Anrei- ¹⁾ cherung (cm ³)	GC-TF ²⁾ α	Mahlabrieb ³⁾
NaCaA-Granulate nach bisher. Rezeptur hergestellt							
1	0,6–1,4	0,280	72	366	1 780	3,38	7,5
2	1,0–2,0	0,285	79	372	1 750	3,42	6,8
Erfindungs-gemäße NaCaA-Granulate							
1	0,6–1,4	0,215	23	298	2 290	3,62	2,0
2	1,0–2,0	0,210	41,5	368	2 440	3,69	2,3
3	1,0–2,0	0,217	44	296	2 340	3,76	2,5

1 Nach spezieller Testmethode werden 500g der Testcharge jeweils fünfmal abwechselnd jeweils 5 Minuten mit über Zeolith 4A getrocknetem Sauerstoff und 3 Minuten mit über Zeolith 4A getrockneter Luft beaufschlagt. Die O₂-Anreicherung wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

2 Gaschromatographischer Trennfaktor

$$\alpha = \frac{t_{N_2} - t_0}{t_{O_2} - t_0}$$

3 Nach TGL 22309, Bl. 6.

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate wiesen in guter Übereinstimmung eine wesentlich höhere N₂-Adsorptionskapazität und einen deutlich höheren gaschromatographischen Trennfaktor gegenüber den nach bisheriger Rezeptur hergestellten Granulaten aus.

Beispiel 2

Zwei 50-l-Chargen von mit Koalin „Oka“ verformten und 6h bei 893,15K calzinieren Molekularsieb NaA-Kugelgranulaten der Körnung 0,6–1,4 und 1,0–2,0 wurden jeweils in einem Reaktor für 8h bei 363,15K über ein Vorlagegefäß in Kreislauffahrweise mit 140l 10%iger Natronlauge bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,012 behandelt. Die Kristallinität der Chargen betrug danach jeweils über 90%.

Nach Ablauf der Behandlung wurde die Natronlauge abgelassen und die Molekularsiebe wurden nach einer Waschung auf eine Konzentration von $\leq 0,12$ g/l Na₂O ein letzten Waschwasser in einem separaten Reaktor für 3h bei 333,15K in Kreislauffahrweise mit 90l einer Salzlösung, enthaltend 136g/l CaCl₂ und 56g/l NaCl, behandelt.

Nach Ablassen dieser Lauge wurde das Molekularsieb für weitere 3h bei 333,15K in Kreislauffahrweise mit 120l einer CaCl₂-Lösung, enthaltend 158g/l CaCl₂, behandelt.

Nach Ablassen der CaCl₂-Lauge und Waschung auf einen Gehalt von $\leq 0,5$ g/l CaCl₂ im letzten Waschwasser wurden die Granulate für 24h bei 373,15K im Trockenschrank getrocknet und anschließend 6h bei 823,15K aktiviert.

Die so erhaltenen Granulate sind wie folgt charakterisiert:

Tabelle 2

MS-Charge	Körnung (mm)	Poren- volumen V_p (cm ³ /g)	D 10 (nm)	D 50 (nm)	O ₂ -Anrei- cherung (cm ³)	GC-TF α	Mahlabrieb
Erfindungs-gemäßes NaCaA-Granulat							
1	0,6–1,4	0,240	39	368	2 330	3,84	2,5
2	1,0–2,0	0,216	42,5	368	2 330	3,87	3,0

Wie zu erkennen ist, weisen die entsprechend Beispiel 2 erfindungsgemäß hergestellten Granulate einen noch höheren GC-Trennfaktor als die erfindungsgemäß entsprechend Beispiel 1 hergestellten Granulate aus.

Beispiel 3

Eine 50-l-Charge von mit Kaolin „Wolfka“ verformtem und 6h bei 873,15K calzinierendem Molekularsieb NaX-Kugelgranulat der Körnung 0,6–1,4mm wurde in einem Reaktor für 8h bei 363,15K über ein Vorlagegefäß in Kreislauffahrweise mit 110l 10%iger Natronlauge bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,009m/s behandelt.

Die Kristallinität der Charge betrug danach 90%.

Nach Ablauf der Behandlung wurde die Natronlauge abgelassen und das Molekularsieb nach einer Waschung auf eine Konzentration von $\leq 0,15\text{g/l Na}_2\text{O}$ im letzten Waschwasser in einem separaten Reaktor für 6h bei 333,15K in Kreislaufrichtung mit 120l einer CaCl_2 -Lösung, enthaltend 176g/l CaCl_2 , behandelt.

Nach Ablassen der CaCl_2 -Lauge und Waschung des Granulates auf einen Gehalt von $\leq 0,48\text{g/l CaCl}_2$ im letzten Waschwasser wurde das Granulat für 24h bei 373,15K im Trockenschrank getrocknet und anschließend für 6h bei 823,15K aktiviert. Das so erhaltene Granulat ist wie folgt charakterisiert:

Tabelle 3

MS-Charge	Körnung (mm)	Poren- volumen $V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	D 10 (nm)	D 50 (nm)	O_2 -Anrei- cherung (cm^3)	GC-TF α	Mahlabrieb
Erfindungs- gemäßes NaCaX- Granulat	0,6–1,4	0,220	43	372	2 350	3,78	3,0

Wie zu erkennen ist, weist das entsprechend Beispiel 3 erfindungsgemäß hergestellte Granulat vergleichbar gute Eigenschaften wie die entsprechend Beispiel 1 und 2 hergestellten NaCaA-Granulate auf.