



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 007 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 / 337 969 3	(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.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Peter, Dipl.-Chem.; Kaatz, Jörg, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Junge, Wolfgang, Dipl.-Phys.; Bromann, Heinz-Georg, Dipl.-Chem.; Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Märckz, Michael, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Chemie-AG, Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; VEB Komplette Chemieanlagen Dresden, O - 8012 Dresden, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verwendung eines zeolithischen Molekularsiebes				

(55) Zeolith; Adsorptionsmittel; Verwendung; Druckwechseladsorption; Drucklufttrocknung; Sekundärporenstruktur; Rekristallisation; Wasserdampfadsorptionskapazität; Granulatfestigkeit

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines zeolithischen Molekularsiebes NaA in Gastrocknungsprozessen der Druckwechseladsorption, z. B. der Drucklufttrocknung. Erfindungsgemäß werden mit Ton oder Kaolin verformte NaA-Kugelgranulate, die in einer Kreislauffahrweise einer alkalischen Rekristallisation ausgesetzt ein verringertes Porenvolumen, davon einen auf über 10% erhöhten Anteil resultierendes aus Porendurchmesserbereichen unter 50 nm aufweisen, eingesetzt.

Patentanspruch:

Verwendung eines zeolithischen Molekularsiebs mit verbesserten adsorptiven Eigenschaften in DWA-Trocknungsprozessen, z. B. der Drucklufttrocknung auf der Grundlage von mit Ton oder Kaolin granuliertem, kalziniertem und im alkalischen Medium rekristallisiertem und aktiviertem Zeolith vom Typ NaA, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein nach der Kalzinierung in einem speziellen Reaktor bei einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von 1,6 bis 3,0 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, bis zu einer Kristallinität von mindestens 90% behandeltes Zeolithgranulat mit einem Porenvolumen in der Sekundärporosität von 0,18–0,25 cm³/g, da von mindestens 10%, resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm, verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zeolithgranulaten des Typs NaA als Adsorptionsmittel in DWA-Trocknungsprozessen, z. B. in Drucklufttrocknungsanlagen im Schiff- und Fahrzeugbau.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, zeolithische Molekularsiebe in DWA-Anlagen zur Trocknung von Gasen und Druckluft, z. B. Bremsluft, einzusetzen.

Der Einsatz des dafür verwendeten Molekularsiebtyps 4A erfolgt hauptsächlich in Kugelform. Aufgrund der hohen Belastung des Adsorptionsmittels durch häufigen Druckwechsel, und u. a. Erschütterungen, sind an die mechanische Qualität des Molekularsiebes im allgemeinen hohe Anforderungen gestellt. Andererseits – um die Adsorbeneinheiten so klein wie möglich halten zu können, sind auch gute Adsorptionseigenschaften notwendig.

Erhöhte Tongehalte (DE-OS 3208672), erhöhter Verformungspreßdruck sowie die Oberflächenbehandlung mit Natriumsilikat (DE-OS 1186448) und Kieselöl (DD-PS 119199) sowie anderen Stoffen erhalten zwar die Festigkeit, verschlechtern aber durch Einengung der Sekundärporosität die Ad- und Desorptionskinetik und somit die dynamische Adsorptionskapazität.

Nach DD-PS 154 009 wird durch nachträgliche Behandlung von Zeolithgranulaten mit Zeolithmutterlaugen auch nur ein Verfestigungseffekt erzielt. Keine der technischen Lösungen weist auf die Verwendung eines gezielt gesteuerten, für den Anwendungsfall vorteilhaft in der Sekundärporosität beeinflussten Zeolithes hin.

Es ist lediglich die Verwendung eines Zeolithes mit einem definierten „häufigsten Porenradius“ im Zwischenkornbereich von 200 bis 800 Å bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen hochwirksamen Zeolith als Adsorptionsmittel auf der Grundlage des Typs NaA in DWA-Anlagen zur Trocknung von Druckluft einzusetzen, der durch gezielte Einstellung der Sekundärporenstruktur höhere Wasserdampfadsorptionskapazitäten und verbesserte Festigkeitseigenschaften erreicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein zeolithisches Adsorptionsmittel mit verbesserten Eigenschaften auf der Grundlage von mit Ton oder Kaolin granuliertem, kalziniertem und im alkalischen Medium rekristallisiertem und aktiviertem Zeolith vom Typ NaA in Druckwechseladsorptions-Anlagen der Gastrocknung, z. B. der Drucklufttrocknung, einzusetzen, das eine erhöhte Abriebfestigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein nach der Kalzinierung in einem speziellen Reaktor für einen Zeitraum von 4 bis 16 h in Kreislauffahrweise bei einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von mindestens 1,6, vorzugsweise 1,6 bis 3,0, und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, bis zu einer Kristallinität von mindestens 90% behandeltes Zeolith vom Typ NaA mit einem Porenvolumen in der Sekundärporosität von 0,18–0,25 cm³/g, davon mindestens 10% resultierend an Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm, verwendet wird (Hy-Torosymetrie bis 20 nm). Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Molekularsiebes erfolgt nach an sich bekannter Rezeptur (Temperatur, Druck, NaOH-Konzentration) durch alkalische Rekristallisation.

Es wurde festgestellt, daß unter den erfindungsgemäßen Bedingungen der Kreislauffahrweise des alkalischen Mediums hohe und hochreproduzierbare Wasserdampf-Adsorptionskapazitäten erreicht werden, die sich in erhöhten Leistungskennziffern im DWA-Prozeß, z. B. der Drucklufttrocknung, niederschlagen.

Die Ursache für dieses überraschende Ergebnis sind Veränderungen der Sekundärporenstruktur, speziell des Porenvolumens, das unter den erfindungsgemäßen Bedingungen von ca. 0,3 bis auf 0,15 cm³/g verringert werden kann. Diese Verringerung resultiert in besonderem Maße aus einer Vergrößerung des Anteils an Poren mit einem Durchmesser von 10 bis 15 nm. Dieser Porenanteil macht im erfindungsgemäß zu verwendenden Zeolithgranulat vom Typ NaA (oder auch NaX) mindestens 10% der Gesamtporosität aus und liegt damit wesentlich höher als bei den nach bisheriger Technologie hergestellten Granulaten.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Ein NaA-Zeolith, hergestellt aus einem Zeolithpulver, das mit 20 Masseanteile Brandiser Ton zu Kugelgranulat 1,0–2,0 mm verformt und 6 h bei 873,15 K kalziniert wurde, mit einem Porenvolumen von $0,310 \text{ cm}^3/\text{g}$ und mit einem D_{10} -Wert von $82 \text{ nm} = 10\%$ der Poren kleiner 82 nm (Charge I – nicht erfindungsgemäß) und ein NaA-Zeolith, hergestellt durch Verformung von NaA-Zeolithpulver mit 20 Masseanteilen in % Kaolin Wolfka zu Kugelgranulat 1,0–2,5 mm, alkalische Rekristallisation in einem Spezialreaktor (12%ige NaOH, 8 h, 363,15 K) mit einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolith von 1,6 und einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,008 \text{ m/s}$ und Nachaktivierung (3 h bei 723,15 K) mit einem Porenvolumen von $0,225 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einem D_{10} -Wert von 45 nm (Charge II – erfindungsgemäß) wurden nacheinander Untersuchungen unterzogen:

Beispiel 1

Bestimmung der Gleichgewichtsadsorptionskapazität für Wasserdampf

In einer statischen Adsorptionsapparatur wurden die o. g. zwei Zeolithchargen auf ihre Adsorptionskapazität für Wasserdampf bei einem Wasserdampfpartialdruck von 80 Pa und einer Temperatur vom 293,15 K (TGL 22309, Bl. 7) ermittelt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeolithcharge	Gleichgewichtsadsorptionskapazität für Wasserdampf ($\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g Zeolith}$)
Charge I	18,1
Charge II (erfindungsgemäß)	20,8

Das Wasserdampfadsorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Charge II war somit deutlich höher als das der Charge I.

Beispiel 2

Bestimmung der dynamischen Adsorptionskapazität für Wasserdampf

In einer Versuchsapparatur wurden nacheinander je 1000 g der Chargen I und II auf ihre Wasserdampfdruckbruchkapazität untersucht.

Es wurden folgende Bedingungen eingestellt:

Temperatur:	295,15 K
Druck:	0,9 MPa
Gasdurchsatz:	$0,6 \text{ M}^3 \text{ i. N.}/\text{h}$
$P_{\text{D}}^{\text{H}_2\text{O}}$:	2,6 KPa

Es wurde folgendes Ergebnis erhalten:

Zeolithcharge	Dynamische Adsorptionskapazität für Wasserdampf ($\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g Zeolith}$)
Charge I	14,8
Charge II (erfindungsgemäß)	18,0

Die dynamische Adsorptionskapazität für Wasserdampf war bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Charge II deutlich höher als bei Charge I.

Beispiel 3

Bestimmung des Mahlabriebs

In einer Kugelmühle wurden jeweils zweimal 20 g der Charge I und der Charge II auf ihre Abriebfestigkeit untersucht (TGL 22309, Bl. 6).

Dabei wurde folgendes Ergebnis erzielt (Durchschnittswert):

Zeolithcharge	Mahlabrieb (Ma.-%)
I	6,2
II	0,5

Der bei der erfindungsgemäß zu verwendenden Charge II ermittelte Mahlabrieb war somit deutlich geringer als bei der Charge I.