



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 625

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 20/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J/ 2375 875
(31) 441-81(22) 22.02.82
(32) 24.02.81(44) 07.12.83
(33) HU

(71) siehe (73)
(72) KALLOE, DÉNES, DIPL.-ING.; PAPP, JÁNOS, DIPL.-ING.; WILDE, GYÖRGY, DIPL.-ING.;
VALYON, JÓZSEF, DIPL.-ING.; HU;
(73) MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KOEKPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETE, BUDAPEST, HU
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1489455 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ADSORBENTEN AUS MORDENIT ENTHALTENDEN
RHIOLOTTURFEN ZUR TRENNUNG VON SAUERSTOFF UND STICKSTOFF ENTHALTENDEN GASGEMISCHEN

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorbers aus wenigstens 25% Mordenit enthaltenden Rhioletturfen. Der so hergestellte Adsorber kann als Füllung in zur Trennung von Luft dienenden Adsorptionsanlagen verwendet werden. Erfindungsgemäß wird das geeignete Gestein nach Zerkleinerung oder nach nachfolgender Granulierung mit einer wäßrigen Lösung eines Natriumsalzes bei 290 K bis 400 K behandelt. Während der Behandlung erhöht sich der Gehalt an Natriumionen des Gesteines. Das Gestein wird in Vakuum oder in einem inerten Gasstrom bei 600 bis 900 K aktiviert und der so erhaltene Adsorber adsorbiert den Stickstoff schneller, intensiver und in einer größeren Menge als den Sauerstoff.

Verfahren zur Herstellung eines Adsorbers aus Mordenit
enthaltenden Rhiolitturfen

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorbers aus, als Mineralkomponente Mordenit enthaltenden, Rhiolitturfen. Das erfindungsgemäß umgewandelte Gestein (Turf) adsorbiert intensiver den Stickstoff als den Sauerstoff und ist dadurch geeignet als Füllung von Adsorptionsanlagen, die zur Herstellung von Sauerstoff und/oder Stickstoff oder von Gasen angereichert an Sauerstoff und/oder Stickstoff aus Luft dienen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Verwendung von Zeoliten als Adsorbens ist bekannt. Solche Stoffe werden schon seit langem zur selektiven Trennung von Molekülen mit verschiedener Teilchengröße infolge ihrer Wirkung als Molekularsieb eingesetzt.

Wenn Moleküle mit wenig unterschiedlicher Teilchengröße getrennt werden müssen, wie z.B. bei der Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, muß solch ein Adsorber hergestellt werden, der eine der Gaskomponenten oder einen Teil derselben mehr adsorbiert als die übrigen Komponenten. Einige synthetische Zeolite oder natürliche Zeolite enthaltende Gesteine können zur selektiven Adsorption des Stickstoffs aus der Luft benutzt werden, wodurch zur Trennung der Komponenten der Luft eine effektive Adsorptionstechnologie ausgearbeitet werden kann.

Die bekannten Gasassorptionsmethoden zur Trennung von Gasgemischen beruhen in den meisten Fällen auf der Veränderung der Adsorptionsfähigkeit infolge der Änderung der Temperatur oder des Drucks. Die Adsorptionstechnologien der Lufttrennung erzielen den erwünschten Effekt überwiegend durch eine Druckänderung; im allgemeinen verwendet man kurze Ad- und Desorptionszeiten. Diese Methoden sind als "pressure swing adsorption" (PSA) Methoden bekannt. Die einzelnen, die verschiedenen PSA-Vorrichtungen beschreibenden Patentschriften enthalten auch einen Hinweis auf die in der Lufttrennung verwendbaren Adsorber.

Die DE-PS 1 265 724 hält die, Calciumionen oder Strontiumionen enthaltende, synthetischen Molekularsiebe Zeolit vom Typ A zur selektiven Entfernung des Stickstoffes aus der Luft als geeignet. Nach der DE-PS 2 312 710 verwendet man als Adsorber Zeolite, bevorzugt vom Typ 5A, bzw. Natrium-mordenit.

Die oben erwähnten und die Lufttrennung betreffenden Patentschriften weisen nur auf die handelsüblichen synthetischen Zeolite als verwendbare Adsorber hin und beschäftigen sich nicht mit der Erhöhung der Selektivität der Adsorber, um das Verfahren effektiver zu machen. Man versuchte schon die relativ teuren synthetischen Zeolite durch billigere Adsorber zu ersetzen. Nach JP- 73 151/1965 kann man z.B. zerklei-

nerter und vorher thermisch behandelte Gesteine zur Lufttrennung einsetzen.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Herstellung solcher Adsorber, deren selektive Adsorptionsfähigkeit gegenüber Stickstoff wesentlich besser ist als die der bisher zur Lufttrennung benutzten und die einfach und ökonomisch aus Mineralgesteinen hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß bestimmte auch Mordenit als Mineralkomponente enthaltende Rhiolitturfe, die bei einem Porendurchmesser von 7,5 nm bis 7500nm ein Porenvolumen von 0,38 cm³/g aufweisen, durch Behandlung mit einer Natriumionen enthaltender Lösung oder Schmelze bei 290 bis 400°K und durch Dehydratierung bei 600 bis 900°K in einen zur Trennung der Hauptkomponenten der Luft geeigneten selektiven Adsorber überführt werden können.

Außer Mordenit können die Gesteine Klinoptilolit, Quarz, Montmorillonit und andere Zeolite und/oder kristalline bzw. amorphe Mineralkomponenten enthalten, die die Adsorptionsfähigkeit des Mordenit enthaltenden Gesteins nicht nachteilig beeinflussen.

Ein aus den Tokajer stammendes Gestein, das erfindungsgemäß verwendet wird, hat die folgende chemische Zusammensetzung:

Tabelle I

Chemische Zusammensetzung des Gesteins

Komponente	Gew. %
SiO ₂	69,10
Al ₂ O ₃	14,75
Fe ₂ O ₃	1,20
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	1,65
MgO	0,52
CaO	2,02
MnO	0,32
TiO ₂	0,08
Glühungsverlust	8,80

Die Röntgendiffraktionsangaben des Gesteins sind in Tabelle II zusammengefaßt. Aus dem Röntgendiffraktogramm kann entnommen werden, daß das Gestein Mordenit enthält. Der Mordenitgehalt ist die Voraussetzung für die Herstellung des erfindungsgemäßen Adsorbers. Ein Gestein ist geeignet zur Herstellung des Adsorbenten, wenn der Mordenitgehalt wenigstens 25 % beträgt.

Tabelle II

Die wichtigsten Röntgendiffraktionslinien des als Grundstoff verwendeten Gesteins

$d(\text{\AA})$	$I/I_0^{\#}$
13,55	20
9,05	60
6,57	50
6,05	10
5,79	20
4,51	40
4,25	-
3,98	60
3,77	-
3,64	10
3,47	100
3,39	60
3,35	-
3,22	80
3,19	-
2,89	30

[#] Relative Linienintensitäten charakteristisch für Morde-
nit

Die chemische Zusammensetzung und die Röntgendiffrakto-
gramme der erfindungsgemäß verwendbaren Gesteine können in
der mineralischen Zusammensetzung mehr oder weniger von den
in den Tabellen I oder II angegebenen Werten abweichen.

Vor dem Ionenaustausch oder nachher wird das Gestein zer-
kleinert, um die entsprechende Teilchengröße und Distrit-
bution zu erhalten und gegebenenfalls unter Zugabe eines
Bindemittels, z.B. Tonerde, granuliert.

Gesteine die zur Herstellung des Adsorbers geeignet sind, können in einer Menge von 0,5-2,4 $\frac{\text{mequ.}}{\text{g}}$ solche Kationen enthalten, die durch Behandlung mit einer NH_4 - oder Metallionen enthaltenden Lösung oder Schmelze durch andere Kationen ersetzt werden können. Wenn eine zweckmäßig ausgewählte Kornfraktion oder granuliert oder beliebig formulierte Variation des Gesteines mit einer Na-Ionen enthaltenden Lösung oder Schmelze behandelt wird, kann unter bestimmten Umständen erreicht werden, daß sich der Gehalt an Natriumionen des Gesteins gegenüber dem Gehalt an weiteren Alkali- und Erdalkalimetallionen erhöht. Bei dem Ionenaustausch können außer Natrium auch Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Barium, Strontium oder beliebige andere Metallionen eingeführt werden. Das so vorbehandelte Material muß vor der Verwendung als Adsorber aktiviert werden. Während der Aktivierung verliert das Gestein und so auch das Mordenit Wasser, so daß die Poren besser adsorbieren. Die Dehydratation des Gesteins erreicht man durch Erhitzen auf wenigstens 600°K , gegebenenfalls durch gleichzeitige Evakuierung oder durch Spülen mit einem inerten Gasstrom. Die Aktivierung soll unter 900°K durchgeführt werden, weil über dieser Temperatur die Struktur des Mordenits zerstört werden kann, wodurch die Adsorptionsfähigkeit vermindert wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann aus billigen Grundstoffen und mit einer einfachen Technologie ein Adsorbent hergestellt werden, welcher zur erfolgreichen Trennung der Hauptkomponenten der Luft geeignet ist. Die folgenden Beispiele erläutern die günstigen Eigenschaften des Adsorbens sowie die wichtigsten Einzelheiten des Verfahrens näher.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

10 g einer Kornfraktion mit der Teilchengröße 1-1,6 mm eines aus dem Tokaj-Gebirge stammenden, 50 % Mordenit enthaltenden Rhiolitturfes werden in 60 ml einer 1 n NaCl-Lösung unter Rückfluß 4 Stunden lang erhitzt, die Lösung wird dann durch eine frische Salzlösung ersetzt und man erhitzt nochmals 4 Stunden. Die Lösung wird abdekantiert und das Gestein mit destilliertem Wasser gewaschen.

Das so vorbehandelte Gestein wird bei 600°K 8 Stunden bei 10^{-1} Pa abgesaugt. Die Adsorptionskapazität des erhaltenen Adsorbers bei 293 K und 10^5 Pa beträgt auf Sauerstoff bezogen:

$\frac{0,16 \text{ mMol}}{\text{g}}$ und auf Stickstoff bezogen: $\frac{0,76 \text{ mMol}}{\text{g}}$

Beispiel 2

Zu 10 g einer Kornfraktion mit der Teilchengröße 250-400 μm eines, 50 % Mordenit enthaltenden, Rhiolitturfes gibt man 60 ml einer konzentrierten NaCl-Lösung und kocht die Lösung 4 Stunden unter Rückfluß. Die Lösung wird abdekantiert und man gibt die gleiche Menge einer frischen Lösung zu und erhitzt weitere 4 Stunden. Das Gestein wird abdekantiert, getrocknet und auf eine 1,2 m gaschromatographische Kolonne aufgetragen. Die Kolonne wird stufenweise auf 600°K erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei man Stickstoff durch die Kolonne leitet. Die den so aktivierten Adsorber enthaltende Kolonne wird in einem Gaschromatograph vom Typ CHROM IV eingebaut, bei 293°K thermostatiert und 1 ml einer Luftprobe bei einer Helium-Trägergasgeschwindigkeit von 20 ml/min in den Chromatograph eingebracht. Nach der bekannten Formel der Spit-

zenzerlegung (R_g) ist der Wert der Trennung 35 s/mm, dieser Wert ist vom Gesichtspunkt der Lufttrennung aus höher als diejenigen Werte von durch Ionenaustausch bisher hergestellten Proben.

Beispiel 3

Mit einem nach Beispiel 1 ionenausgetauschten, bei 650°K und 100 kPa in trockener Luft aktivierten Rhiolitturf wurde bei Raumtemperatur mit einer nach dem PSA-Prinzip arbeitenden Vorrichtung ein 95 % Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch hergestellt.

Die Säule der PSA-Vorrichtung war 2 m hoch und der innere Durchmesser der Säule betrug 3 cm. Die Masse des Adsorbers betrug 3 kg. Die Vorrichtung arbeitete kontinuierlich, wie nachfolgend beschrieben: die Säule und der Adsorber wurde bis zum Enddruck von 1 kPa evakuiert, dann bis 400 kPa mit vorgetrockneter Luft aufgefüllt und dann bis 350 kPa das an Sauerstoff angereicherte Gas abgeblasen.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Adsorbers hat den unerwarteten Vorteil gegenüber den bekannten Adsorbern, daß infolge der eigenartigen Textur des Adsorbers die Adsorption und Desorption viel schneller abläuft.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Sauerstoff oder an Sauerstoff angereicherter Luft, um verschiedene industrielle, landwirtschaftliche und umweltschützende Aufgaben zu lösen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines Adsorbers aus Mordenit enthaltenden Rhiolitturfen, der zur Trennung der Hauptkomponenten der Luft geeignet ist, gekennzeichnet dadurch, daß man ein wenigstens 25 % Mordenit und gegebenenfalls andere Zeolite und/oder kristalline bzw. amorphe Mineralkomponenten enthaltendes Gestein oder Mordenitmineral, das bei einem Porendurchmesser von 7,5 nm bis 7500 nm ein Porenvolumen von $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweist, mit einer Natriumionen oder gegebenenfalls auch andere Metallionen enthaltenden ionenaustauschenden Lösung oder Schmelze behandelt und den ionenaustauschten Stoff bei 600 bis 900°K durch Evakuierung oder Gasspülen aktiviert.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Gestein außer Mordenit, Klinoptilolit oder andere Zeolite und/oder kristalline bzw. amorphe Mineralkomponenten enthaltende Gesteine verwendet.
3. Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man das Mordenit enthaltende Gestein oder das Mordenitmineral vor dem Ionenaustausch oder nachher zerkleinert, die entsprechende Teilchengröße und Distribution sichert und den Stoff mit Bindemitteln oder ohne Bindemittel granuliert.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man den Ionenaustausch mit der wäßrigen Lösung eines beliebigen Natriumsalzes bei einer Temperatur von 290 bis 400°K durchführt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man in das Gestein außer den Natriumionen durch Ionenaustausch Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Eisen-, Barium-, Strontium oder andere Metallionen einführt.