DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **239 536 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **B 01 J 20/18**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 279 001 1	(22)	26.07.85	(44)	01.10.86

(71) Karl-Marx-Universität Leipzig, 7010 Leipzig, Goethestraße 3–5, DD
(72) Schöllner, Rolf, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Siegel, Hans, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Förster, Ingeborg; Jusek, Michael; Becker, Karl, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter, DD

(54) Verfahren zur Herstellung hochausgetauschter NaCaMgA-Zeolithe

(57) Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zum einstufigen Kationeneintausch der beiden Ionen Mg^{++} und Ca^{++} in einen A-Zeolithen zu entwickeln, der es gestattet, Austauschgrade zwischen 75 und 85 % zu erhalten. Die Erfindung hat die Aufgabe, einen technisch gangbaren Verfahrensweg dafür vorzuschlagen. Die Aufgabe wird gelöst, indem das Prinzip der Konkurrenzionenaustauschreaktion in zwei Varianten verwirklicht wird.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patenansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung hochausgetauschter NaCaMgA-Zeolithe, **dadurch gekennzeichnet,** daß nach dem Prinzip des Konkurenzionenaustauschs entweder der auszutauschende Zeolith in eine vorgegebene Mg-Salz-Lösung eingebracht wird, 1–3 Stunden durchmischt wird, in die Reaktionsmischung eine Ca-Salzlösung eingespeist wird und der Ionenaustausch nach 1–3 Stunden abgebrochen wird oder der auszutauschende Zeolith in eine Lösung eingebracht wird, die Mg^{++} und Ca^{++} im Verhältnis 1–3:1 enthält, 2–3 Stunden durchmischt wird und der ausgetauschte Zeolith abfiltriert, gewaschen und wie üblich weiterbehandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Ionenaustausch im Temperaturbereich zwischen 293 und 363 K durchgeführt wird, Salzlösungen von 0,1 n bis 2 n benutzt werden und der gesamte Ionenaustausch 5–7 h nicht überschreitet.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß der *p*H-Wert der Lösung unabhängig von der Salzart während des Ionenaustausches 5,5–8 beträgt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung an zweiwertigen Kationen hochausgetauschter NaCaMgA-Zeolithe, die in der Technik in vielfältiger Weise zur adsorptiven Trennung von Gasgemischen eingesetzt werden sollen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß sich 5 A Molekularsiebe mit Ca^{2+}- oder Mg^{2+}-Ionen für die adsorptive Luftzerlegung und die adsorptive Reinstgewinnung von Wasserstoff eignen. In Abhängigkeit vom Austauschgrad an zweiwertigen Kationen steigen die N_2-Isothermenwerte. Abb. 1 zeigt die bei 293 K gemessenen Stickstoffisothermen von $NaCa_xA$- und $NaMg_xA$-Zeolithen. Die in Klammern angegebenen Werte sind die Austauschgrade des zweiwertigen Kations in Prozent.
Die bisher technisch verwendeten 5 A-Zeolithe sind zumeist NaCaA-Vertreter mit einem maximalen Austauschgrad von 70% und NaMgA-Zeolithe mit einem Austauschgrad von ca. 35-40%. Die jeweils genannten Gehalte an Kationen können in einer Austauschstufe im Batch-Verfahren erhalten werden. Wird ein höherer Austauschgrad angestrebt, ist ein zwei- oder dreistufiger Ionenaustausch erforderlich.
Alle Versuche, die von einem 70%ig ausgetauschten NaCaA-Zeolithen bzw. von einem 45%ig ausgetauschten NaMgA-Zeolithen ausgehen, um durch erneuten Ionenaustausch von Mg^{2+} oder Ca^{2+} zu einem gemischtionigen NaCaMgA-Zeolithen mit hohem Gehalt an beiden zweiwertigen Kationen zu kommen, scheitern. Im ersten Falle ist das zugegebene Mg^{2+}-Ion nicht in der Lage, bedeutende Anteile an austauschbaren Na-Ionen zu entfernen. Im zweiten Falle verdrängt das angebotene Ca-Ion die bereits eingetauchten Mg-Ionen zu einem beträchtlichen Umfang, ohne den Gesamtionengehalt wesentlich zu erhöhen.
Somit ist der einzige bisher bekannte technisch gangbare Weg im Batchprozeß zum Herstellen hochausgetauschter NaCaA-Zeolithe der des zweistufigen Ionenaustauschprozesses.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt den Zweck, ein Verfahren zum einstufigen gemeinsamen Kationeneintausch der beiden zweiwertigen Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} in einem A-Zeolithen zu entwickeln, das es gestattet, Austauschgrade zwischen 75 und 85% zu erreichen, die sonst nur mit zwei- oder dreistufigem Austausch möglich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

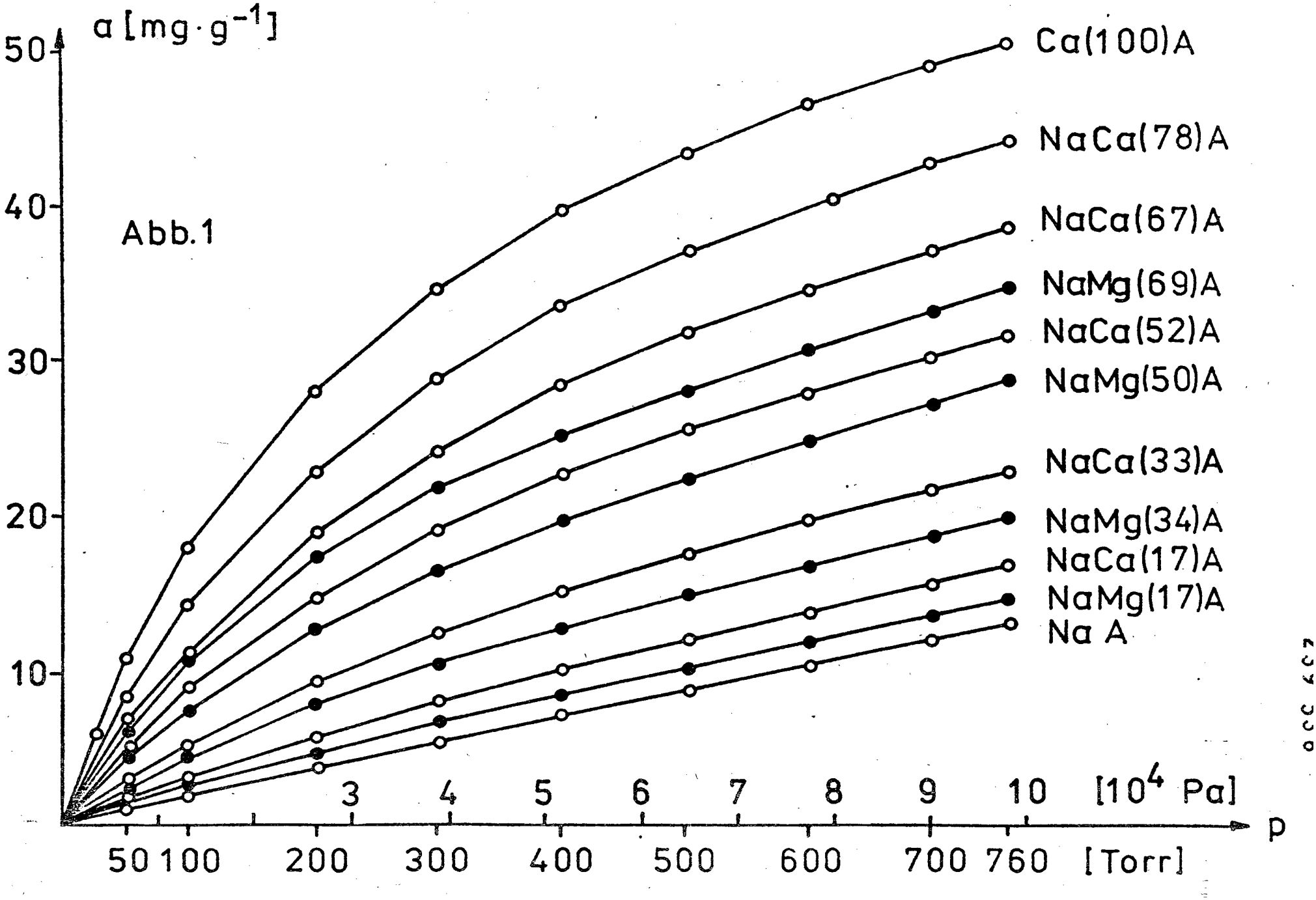
Die Erfindung hat die Aufgabe, einen technisch gangbaren Verfahrensweg anzugeben, um bei A-Zeolithen einen Austauschgrad nahe 85% zweiwertigen Kationen zu erzielen.
Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, die unterschiedliche Besetzung von Kationenpositionen durch Ca^{2+} und Mg^{2+} im hydratisierten Zustand des 4 A-Zeolithen mittels Konkurrenzionenaustauschverfahren zu nutzen und damit sonst nicht erreichbare Austauschgrade in einer Stufe zu erhalten. Gleichzeitig müßte es möglich sein, durch Veränderung der Bedingungen, die Relation von eingetauschten Ca^{2+}- und Mg^{2+}- Ionen in einem bestimmten Verhältnis zu variieren, um unterschiedliche Sorptionseigenschaften zu erhalten.
Eine NaCaMgA-Variante hätte gegenüber der mit einem $NaCa_{0,8}A$- bzw. $NaMg_{0,8}A$-Zeolithen mehrere Vorteile.
Aus der Literatur ist die hydrolytische Instabilität der NaMgA-Zeolithe bekannt. Die thermische Analyse von hydratisierten NaCaA- und NaMgA-Zeolithen zeigt wesentliche Unterschiede. In Abb. 2 sind die differentialthermographimetrischen Analysen von 5 A-Zeolithen angegeben. Die Zahlenwerte stehen für die Anzahl der Wassermoleküle pro Hohlraum, die mit dem entsprechenden Peak freigesetzt werden.
Der NaCaA-Zeolith gibt die Hauptmenge seines Wassers bis 300 °C ab, während im NaMgA-Zeolith die Hauptmenge des Wassers bereits bis 250 °C desorbiert. Das Restwasser bis zu 4 H_2O-Molekülen pro Pseudoelementarzelle führt bei der Aktivierung zu keiner hydrothermalen Schädigung des Gitters.
Im NaCaMgA-Zeolithen wird infolge der Addition der Eigenschaften beider Kationen die Wasserabgabe auf einen breiteren Temperaturbereich verteilt. Das hat Vorteile für die thermische Entwässerung, da hydrotherminale Schädigungen verringert werden.

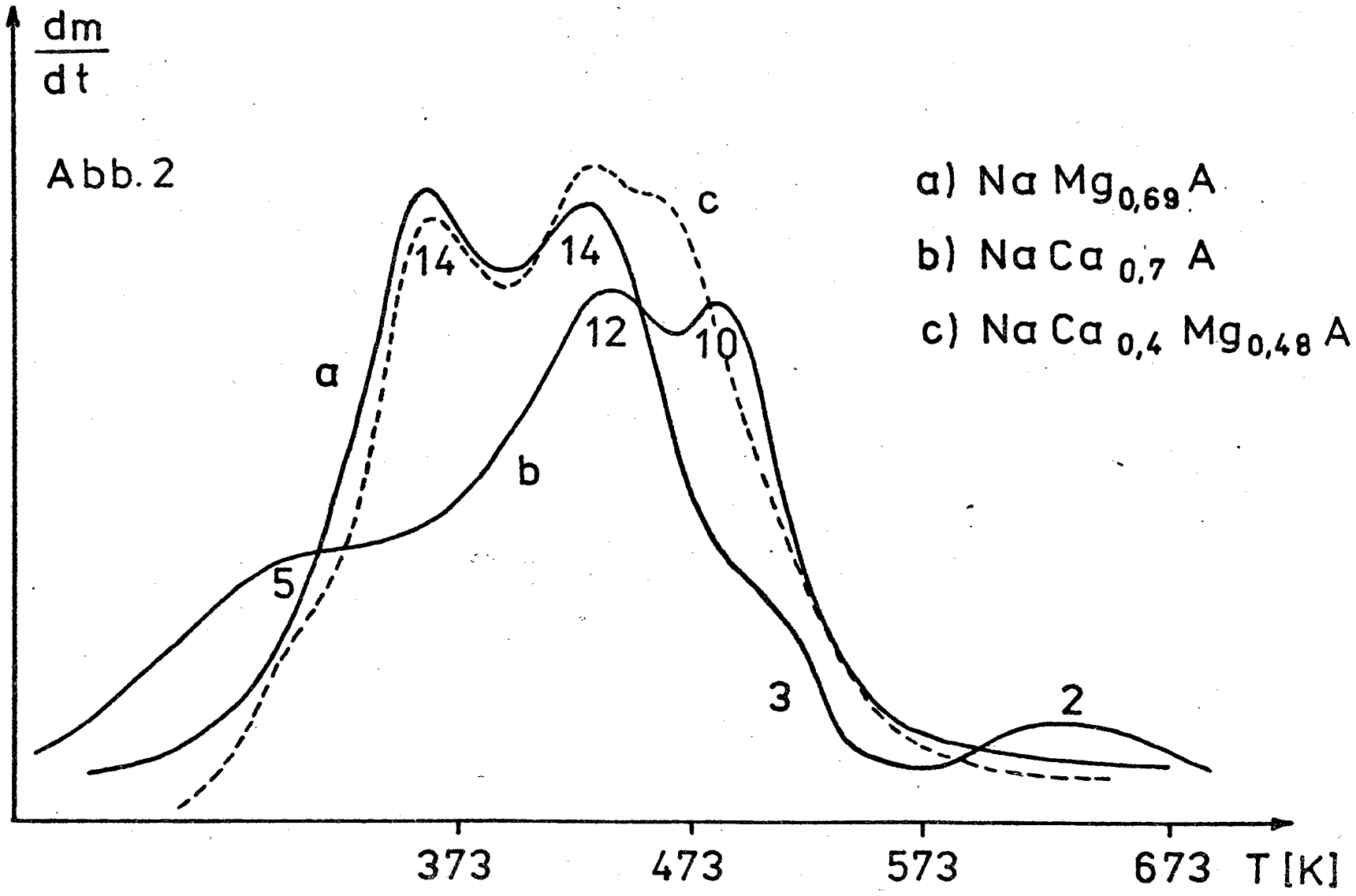
Aus der Literatur ist bekannt, daß die Adsorptionswärmen für N_2 am Mg^{2+}-Kation im A-Zeolithen größer sind als am Ca^{2+}-Kation. Eine kombinierte NaCaMgA-Variante würde damit die Adsorptionswärme in Abhängigkeit vom Ionenaustauschgrad über die analogen Werte der NaCaA-Typen erhöhen, was für viele Trennverfahren zum Vorteil wäre.
Die gemessenen N_2-Isothermen an verschiedenen NaCaMgA-Vertretern zeigen im Vergleich zu den NaCaA-Typen gleichen Austauschgrades gleichartige Werte.
Ein $Na(CaMg)_{0,8}A$-Zeolith ist also von der Isotherme her mit einem $NaCa_{0,8}A$-Zeolith vergleichbar, nur daß letzterer über einen zweistufigen Ionenaustauschprozeß hergestellt werden muß. Abb. 3 zeigt die bei 293 K gemessenen Stickstoffisothermen vom $NaCa_{0,78}A$-Zeolith und von NaCaMgA-Zeolithen mit unterschiedlichem Gehalt an Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen bei einem Gesamtaustauschgrad von 77 bis 88% an zweiwertigen Kationen.
Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Prinzip der Konkurrenzionenaustauschreaktion gelöst, wobei dieses Prinzip in 2 Varianten verwirklicht wird.
Im ersten Fall, dem additiven Konkurrenzionenaustausch-Verfahren, wird die Mg-Salzlösung vorgegeben, eine annähernde Gleichgewichtseinstellung (ca. 3 Std.) nach Zusatz des 4A-Zeolithen abgewartet, in die entstandene Mischung eine konzentrierte Ca-Salzlösung (ca. 0,1–2 n) zugegeben und nach einer gewissen Zeit (nach ca. 2 Std.), der Ionenaustausch abgebrochen. Die erhaltenen NaCaMgA-Zeolithe zeichnen sich durch eine annähernd gleiche Menge an eingetauschten Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen aus, wobei der Mg-Gehalt je nach der Zeit zwischen Ca-Salzzugabe und Abbruch zwischen 35 und maximal 45% variieren kann. Im zweiten Falle, dem normalen Konkurrenzionenaustausch-Verfahren, werden die beiden Salze im Verhältnis (Mg:Ca = 1–3:1) als Lösung vorgegeben, der Zeolith zugesetzt und ebenfalls nach einer Zeit, die für die Gleichgewichtseinstellung notwendig wäre (ca. 3 Std.), der Ionenaustausch abgebrochen. Die erhaltenen NaCaMgA-Zeolithe sind dadurch gekennzeichnet, daß der Ca-Gehalt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der vorgegebenen Salzlösung in den Grenzen zwischen 45 und 65% variiert werden kann und daß in Abhängigkeit vom Ca-Austauschgrad ein Mg-Gehalt erreicht wird, der zwischen 24 und 30% liegt. Bei ungünstiger Zusammensetzung der Ausgangslösung (zu wenig Vorgabe an Mg-Salz), stellen sich niedrige Mg-Gehalte, aber keine höheren Ca-Werte ein.
Die gemessenen N_2-Isothermen der nach Variante 1 und 2 hergestellten NaMgCaA-Zeolithe (Voraussetzung ist gleicher Austauschgrad von zweiwertigen Kationen) sind annähernd identisch (siehe Abb. 3).
Damit wird es erstmals möglich, 5A-Zeolithe mit einem Austauschgrad von 80–85% an zweiwertigen Kationen in einem einstufigen Ionenaustauschprozeß zu produzieren. In Abhängigkeit von den Anteilen der beiden zweiwertigen Kationen werden die isosteren N_2-Adsorptionswärmen über die der NaCaA-Typen hinaus erhöht und an die der NaMgA-Vertreter herangeführt.
Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

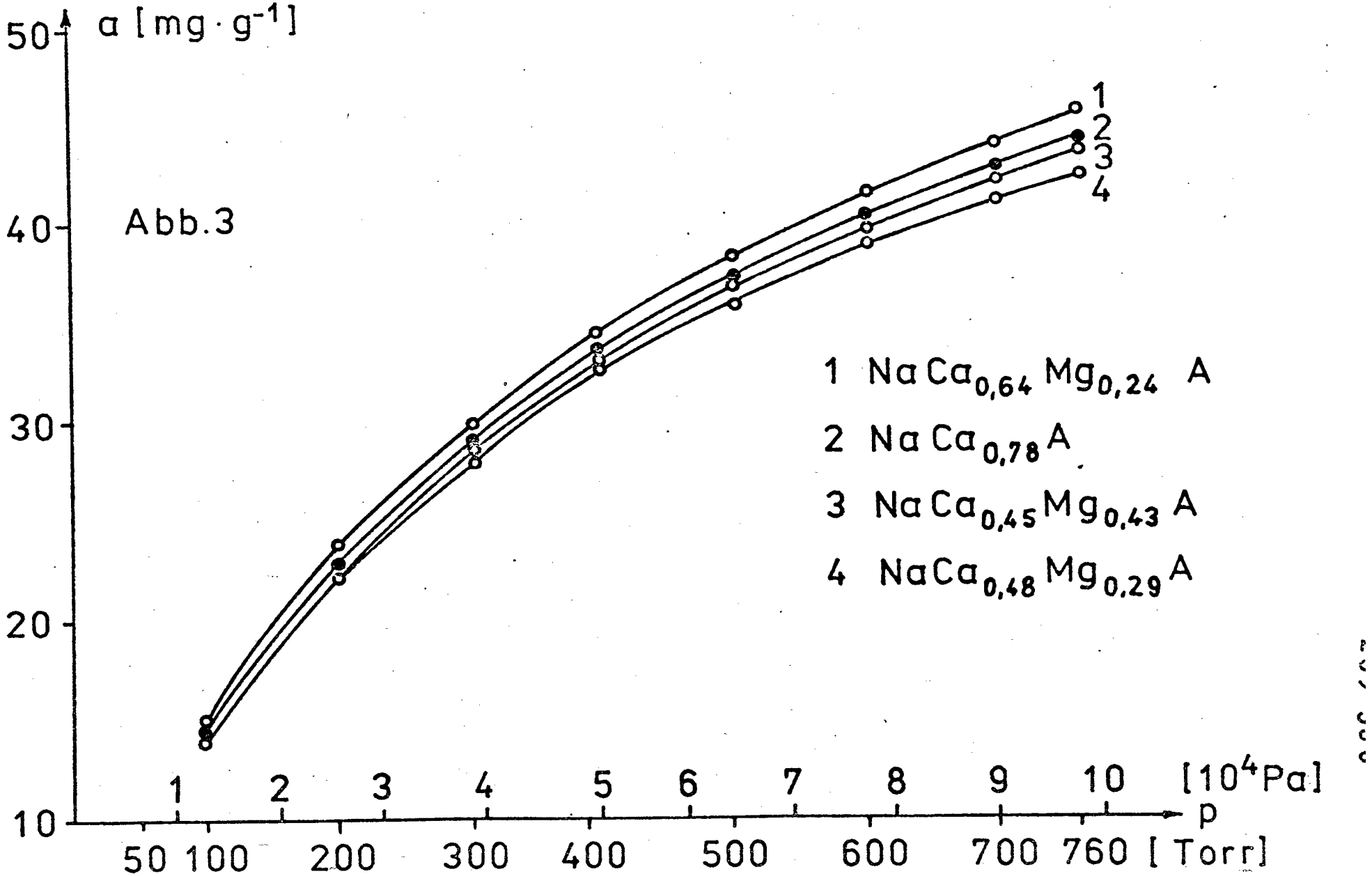
Beispiel 1 (normaler Konkurrenzionenaustausch)
In einem Rührkessel werden 9,0 kg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 2,8 kg $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 200 l destilliertem Wasser aufgelöst und auf einen *p*H-Wert von 6,5 eingestellt. Die 0,5 n gemischte Ausgangslösung für den Ionenaustausch wird auf 348 K erhitzt und nach Erreichen der Temperatur 3,3 kg 4A-Zeolith (wasserfrei) unter intensivem Rühren zugegeben und 3 h bei dieser Temperatur belassen.
Anschließend wird der Zeolith möglichst rasch über ein Filter abgetrennt und mit insgesamt maximal 300 l destilliertem Wasser stufenweise gewaschen.
Zusammensetzung der erhaltenen Produkte:
NaMg(30)Ca(50)A
Die zugegebene Mg^{2+}-Menge betrug 300% des austauschbaren Na^+- im 4A-Zeolith, die Ca^{2+}-Menge nur 100%.
Das Verhältnis von eingesetztem $Mg^{2+}Ca^{2+}$ lag damit bei 3:1.

Beispiel 2 (normaler Konkurrenzionenaustausch)
In einem Rührkessel werden 7,5 kg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 3,8 kg $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 130 l destilliertem Wasser aufgelöst und eine 0,7 n Lösung mit einem *p*H-Wert von 6,5 eingestellt.
Anschließend wird die Salzlösung auf 348 K erhitzt und 3,3 kg 4A-Zeolith (wasserfrei) unter intensivem Rühren zugegeben und 3 h bei dieser Temperatur gehalten.
Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.
Zusammensetzung des erhaltenen Zeolithen:
NaMg(24)Ca(65)A
Die zugegebenen Mg_{2+} und Ca_{2+}-Mengen entsprechen 280% bzw. 140% des eintauschbaren Na^+ im 4A-Zeolithen und damit betrug das Verhältnis von Mg^{2+}:Ca^{2+} = 2:1.

Beispiel 3 (additiver Konkurrenzionenaustausch)
8,36 kg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ werden in einem Rührkessel in 40 l destilliertem Wasser aufgelöst und mit · NaOH-Lösung auf *p*H-Wert 6,5 eingestellt. Anschließend wird die Lösung mit ca. 25 l dest. Wasser auf eine 1,0 normale Lösung verdünnt, auf 348 K erhitzt, unter intensivem Rühren 3,09 kg Zeolith 4A (wasserfrei) zugegeben und 2 h bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Anschließend erfolgt die Zumischung einer auf 348 K erhitzten 1,0 normalen Lösung an $Ca(NO_3)_2$ in einer Menge von 22 l (3,8 kg $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) unter intensivem Rühren. Nach weiteren 2 h Ionenaustausch erfolgte die rasche Abtrennung des Zeolithen von der Lösung über ein Filter. Gewaschen wird in 3 Stufen mit jeweils 35 l destilliertem Wasser. Die abgefrittete Lösung hat einen *p*H-Wert von 7,0.
Zusammensetzung des erhaltenen Zeolithen:
NaMg(39)Ca(42)A
Die zugegebenen Mengen an Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} entsprachen 300 bzw. 100% des eintauschbaren Na^+ des 4A-Zeolithen.


a [mg·g⁻¹]
50
40
30
20
10
Abb.1
Ca(100)A
NaCa(78)A
NaCa(67)A
NaMg(69)A
NaCa(52)A
NaMg(50)A
NaCa(33)A
NaMg(34)A
NaCa(17)A
NaMg(17)A
Na A
3 4 5 6 7 8 9 10 [10⁴ Pa]
p
50 100 200 300 400 500 600 700 760 [Torr]


dm/dt
Abb. 2
a) Na Mg0,69 A
b) Na Ca 0,7 A
c) Na Ca 0,4 Mg0,48 A
a
b
c
14
14
12
10
5
3
2
373
473
573
673
T [K]


a [mg · g⁻¹]
50
40
30
20
10
Abb.3
1
2
3
4
1 NaCa0,64Mg0,24A
2 NaCa0,78A
3 NaCa0,45Mg0,43A
4 NaCa0,48Mg0,29A
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 [10⁴Pa]
p
50 100 200 300 400 500 600 700 760 [Torr]