



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 227 687 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 / 268 590 2	(22)	22.10.84	(44)	25.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Knop, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Nemitz, Gunter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Schnellsynthese von reinem Zeolith X (II)

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schnellsynthese von reinem Zeolith X durch hydrothermale Kristallisation ohne Einwirkung von Scherkräften unter Verwendung von Natriumaluminatlauge und Mutterlauge der ZSM-Synthese als Rohstoffe. Der erfindungsgemäße Zeolith X ist frei von kristallinen Verunreinigungen und kann als selektives Adsorbens, Ionenaustauscher, Trockenmittel oder Katalysatorträger verwendet werden. Eine Kristallisationszeit unter 6 Stunden bei 80 bis 95 °C bei einem Kristallisationsgrad über 90 % ohne Anteile kristalliner Verunreinigungen wird erreicht durch Einsatz einer Mischung von Natriummetasilicat, Zeolith Y und ZSM-Mutterlauge als Silicatkomponente.

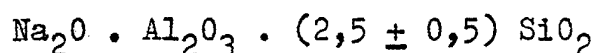
Verfahren zur Schnellsynthese von reinem Zeolith X (II)

Anwendungsgebiet der Erfindung

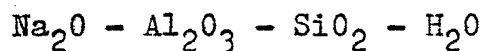
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schnellsynthese von reinem Zeolith X aus Synthesemischungen des Systems SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - H_2O unter Verwendung von Mutterlaugen. Zeolith X wird angewendet als selektives Adsorbens, als Trocknungsmittel und Katalysatorträger.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Molekularsieb 13 X der chemischen Zusammensetzung



aus dem Vierkomponentensystem

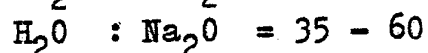
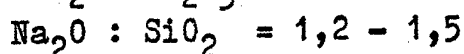
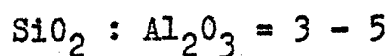


durch hydrothermale Kristallisation ist bekanntlich nur in eng begrenzten Synthesefeldern und bei Anwendung von Rohstoffen ohne kristallisationsdirigierende Verunreinigungen und bei Kristallisation der Synthesemischung ohne Bewegung in eng begrenztem Temperaturbereich möglich, und es ist auch bekannt, daß eine Kristallisation im großtechnischen Maßstab Probleme hinsichtlich der ständigen Homogenisierung und Synthesemischung während der Kristallisation, der Aufheizproblematik und der damit verbundenen längeren Bewegung der Synthesemischung sowie der Konstanthaltung

der Kristallisationstemperatur bei schlechtem Wärmeübergang von der relativ kleinen Wärmeaustauschfläche bei großen Apparatedimensionen mit sich bringt.

Gemäß DE-PS 1038016 ist die Synthese von MS 13 X

- frei von kristallinen Verunreinigungen - nur in einem eng begrenzten Synthesefeld bei geringen Feststoffkonzentrationen möglich:



Dabei wird rohstoffseitig von Natriumaluminiumsilicatlösungen oder kolloidalen Kieselsäuresuspensionen und Natriumaluminat ausgegangen. In anderen Synthesefeldern entsteht in jedem Falle ein Gemisch aus MS 13 X und kristallinen Verunreinigungen.

Abweichungen von den bekannten Synthesebedingungen (chemische Zusammensetzung der Synthesemischung, Parameter der Kristallisation) können zur Kristallisation anderer Gittertypen führen. So ist Zeolith X eine metastabile Phase und nur die Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen garantiert die Reinheit des Kristallisats. Die häufigste Verunreinigung an stabilen Phasen ist Zeolith P. Darüber hinaus wurde ein Einfluß der Fälltemperatur, d.h. der Temperatur der verdünnten Lösungen Silicat und Aluminat bei der Vermischung sowie die Einwirkung von Scherkräften während der Fällung und während des Aufheizens auf die Kristallisationstemperatur sowie während der Kristallisation auf die Richtung und die Geschwindigkeit der Kristallisation nachgewiesen.

Ferner ist der Aggregationsgrad der Kieselsäure in der Silicatkomponente von Bedeutung.

Der Stand der wesentlichen Erkenntnisse kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der Einsatz von Rohstoffen mit niedermolekularer Silicatstruktur dirigiert die Kristallisation leicht zu Zeolith P.

- Einwirkung von Scherkräften während des Aufheizens auf die Kristallisationstemperatur und während der Kristallisation dirigieren zum Zeolith P.
- Lokale Überhitzung, z.B. an der Gefäßwandung, während der Kristallisation führen infolge des Siedens und der damit verbundenen Bewegung der Synthesemischung ebenfalls zum Zeolith P.
- Impfung der Synthesemischung mit Erdalkalisalzen oder Zeolith P-Kristallen führen ebenfalls zum Zeolith P.
- Hochaggregierte Kieselsäure in der silicatischen Rohstoffkomponente erfordert sehr lange Kristallisationszeiten und damit technisch nicht vertretbare Energieaufwendungen.

Zur Ausschaltung der Kristallisationsstörungen wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, z.B. gem. DE-PS 1138383 die Vornahme eines Alterungs- oder Reifeprozesses vor der Kristallisation, oder gem. DE-PS 1038015 die Heißfällung, d.h. Erhitzen der silicat- und aluminathaltigen Rohstofflösungen auf 100°C.

Gem. DE-OS 2605113 wurde versucht, die Synthesemischung für eine Zeolith 13 X-Synthese in Gegenwart größerer Mengen von Impfkristallen des Zeolith A durchzuführen. Dabei entsteht jedoch notwendig ein durch Zeolith A verunreinigter Zeolith X.

Der gem. DE-PS 1138383 vorgeschlagene Alterungsprozeß vermindert die Raum-Zeit-Ausbeute, die Heißfällung wird mit zunehmenden Apparatedimensionen problematisch, da hier eine Bewegung der Synthesemischung nicht ausgeschaltet werden kann.

Schließlich wurde der Einsatz definierter Silicate hinsichtlich ihrer Struktur vorgeschlagen, z.B. Natriummetasilicat gem. DE-OS 2329481. Das bedeutet jedoch den Einsatz eines teureren Rohstoffes.

Zur Überwindung der geschilderten Nachteile hat man ferner versucht, selektiv reagierende Silicatkomponenten als Rohstoffe einzusetzen, so z.B. Natriumsiliciumpentahydrat (DE-PS 1269111);

SiO₂-Quellen mit spezifischen Oberflächen von 150 - 250 m²/g, z.B. Kieselsäurefüllstoffe oder Kieselsäurehydrosole (DE-PS 2028163).

Diese Rohstoffe müssen erst durch spezielle Verfahren, die der hydrothermalen Synthese vorgeschaltet sind, hergestellt werden.

Die DE-AS 1291325 lehrt die Herstellung von kristallinen Molekularsieben, indem man das Bildungsgemisch eines Molekularsiebes mit Impfkristallen von der gleichen Kristallstruktur, wie derjenigen des herzustellenden Molekularsiebes impft, wobei die Impfkristalle im voraus gebildet worden sind und die Kristallisation aus den sie enthaltenden Reaktionsgemischen vor dem Zeitpunkt unterbrochen wird, bei dem Kristalle mit anderen Kristallstrukturen und anderen molaren Zusammensetzungen auskristallisieren. Gemäß dieser Lehre erfolgt die Herstellung von MS 13 X durch Zugabe von nur ankristallisierten 13 X-Kristallen (Kristallisationsgrad nur bis zu 30 %), die keine fremdartigen kristallinen Verunreinigungen enthalten, zur Synthesemischung.

Dabei ist ferner problematisch, daß die Impfkristalle innerhalb von 5 Sekunden zugegeben werden müssen, da eine längere Bewegung (notwendige Homogenisierung) bereits zu kristallinen Verunreinigungen führt.

Die notwendigen Kristallisationszeiten bis zur vollständigen Ausbildung der 13 X-Kristalle sind von der Fälltemperatur, dem Kondensationsgrad der Kieselsäurekomponente, der Scherkraftintensität während der Kristallisation, dem Gesamtalkaligehalt der Suspension sowie der Dauer der Alterung vor Aufheizen auf die Kristallisationstemperatur abhängig und betragen in der Regel 12 bis 30 Stunden. Heißfällung, hohe Alkalikonzentration und Scherkrafteinwirkung beschleunigen den Kristallisationsprozeß, so daß mit einer Mindestkristallisationszeit von ca. 8 Stunden gerechnet werden kann, jedoch besteht hierbei - trotz der vorgeschlagenen Impfungsmethoden - vor allem im technischen Maßstab immer die Tendenz zu Fehlkristallisationen, i.b. zu Zeolith P.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Schnellsynthese von reinem Zeolith X ohne röntgenographisch nachweisbare Verunreinigungen, wobei als Silicatkomponente Sekundärrohstoffe und als Aluminatkomponente alkalische Aluminatlösung verwendet werden sollen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Schnellsynthese von reinem Zeolith X ohne Einwirkung von Scherkräften während der Kristallisation bei gesicherter Direction einer Bildung von Faujasit-Kristallen zu entwickeln, wobei als Silicatkomponente ZSM-Mutterlaugen und als Aluminiumkomponente alkalische Aluminatlösung verwendet werden sollen.

ZSM sind hochsilicathaltige Molekularsiebe, deren Mutterlaugen auch organische Bestandteile, z.B. Tetraalkylammoniumsalze, enthalten können. Es wurde gefunden, daß der Zielstellung entsprochen werden kann, wenn als Silicatkomponente in der Synthesemischung ein Gemisch von 0,2 bis 0,8 Ma-% Natriummetasilicat, 0,5 bis 1,2 Ma-% Zeolith Y-Pulver und 98,0 bis 99,3 Ma-% ZSM-Mutterlauge verwendet wird und die Anteile an Zeolith Y und Natriummetasilicat bei der Fällung als wäßrige oder alkalische Suspension vorgelegt werden. Innerhalb der Synthesefelder

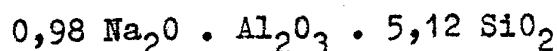
I	SiO_2	:	Al_2O_3	=	2,7 - 5,5
	Na_2O	:	SiO_2	=	1,3 - 1,7
	H_2O	:	Na_2O	=	36 - 48
II	SiO_2	:	Al_2O_3	=	3,0 - 4,3
	Na_2O	:	SiO_2	=	0,8 - 1,2
	H_2O	:	Na_2O	=	30 - 45

zeigt sich, daß bei Kristallisationstemperaturen von 90°C ein Kristallisationsgrad von 90 % bereits nach 5 - 5,5 Stunden ohne Einwirkung von Scherkräften erreicht wird, wobei in dem entstandenen Faujasit keine kristallinen Verunreinigungen nachgewiesen werden können. Die verwendete ZSM-Mutterlauge enthält 3,6 - 6,0 Ma-% SiO_2 und 1,0 - 2,5 Ma-% Na_2O . Ein Verzicht auf den er-

findungsgemäßen geringen Anteil an Natriummetasilicat erhöht sprunghaft die notwendige Mindestkristallisation um ca. 40 %, während ein Verzicht auf den erfindungsgemäßen Zeolith Y-Anteil einen Verlust der Directionswirkung zum Faujasit zur Folge hat. Beide Elemente, die Directionswirkung und die Kristallisationsbeschleunigung, werden erreicht, wenn die Vermischung der ZSM-Mutterlauge und der alkalischen Natriumaluminatlösung unter Vorlage einer Suspension von Zeolith-Y-Pulver in wäßriger Natriummetasilicatlösung in dem erfindungsgemäßen Mischungsverhältnis erfolgt. Der Zeolith Y hat die Formel $(0,9 - 1,1) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,6 - 6) \text{SiO}_2$.

Ausführungsbeispiel

In einem Rührgefäß wurden 3,5 Natriummetasilicat in 50 ml Wasser gelöst und in der Lösung 4,5 g Zeolith Y der Zusammensetzung



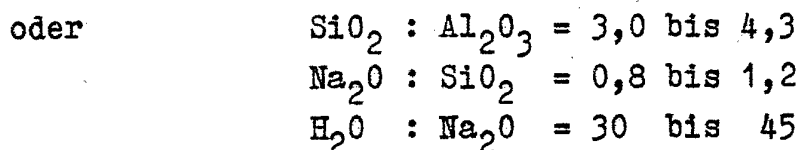
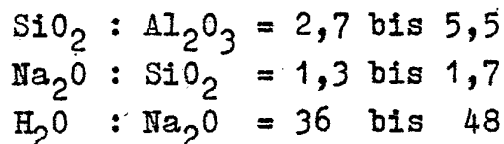
suspendiert. Unter Rühren wurden eine Lösung von 87 g Natriumaluminat, enthaltend 19,5 Ma-% Al_2O_3 und 19,5 Ma-% Na_2O , eine Lösung von 34 g NaOH in 60 ml H_2O und 790 g ZSM-Mutterlauge, enthaltend 5,1 Ma-% SiO_2 und 2,4 Ma-% Na_2O zugegeben und die Suspension weitere 20 Minuten gerührt. Sodann wurde innerhalb von 30 Minuten auf 90°C aufgeheizt und die Suspension bei dieser Temperatur ohne Einwirkung von Scherkräften belassen. In Abständen von 30 Minuten wurden Proben entnommen und der Kristallisationsgrad der festen Phase röntgenographisch ermittelt. Nach 5,5 Stunden bestand die feste Phase zu 93 Ma-% aus Zeolith X, die Wasserdampfadsorptionskapazität bei 0,6 Torr und 20°C betrug nach 5,5 Stunden 25,6 %, nach 6 Stunden 27,1 %. Fremdphasen waren nicht nachweisbar.

In einem Vergleichsversuch wurden die erfindungsgemäßen Anteile Zeolith Y und Natriummetasilicat weggelassen. Es wurden eine Lösung von 882 g Mordenit-Mutterlauge, 87 g einer Natriumaluminatlösung, enthaltend 19,5 Ma-% Al_2O_3 und 19,5 Ma-% Na_2O sowie eine Lösung von 34 g NaOH in 60 ml Wasser unter Rühren kontinuierlich vermischt und die Suspension 20 Minuten nachgerührt. Sodann wurde innerhalb von 30 Minuten auf eine Kristallisationstempera-

tur von 90°C aufgeheizt und die Synthesemischung ohne Scher-
krafteinwirkung bei dieser Temperatur belassen. Die röntgeno-
graphische Kristallisationsgradbestimmung ergab nach 6 Stunden
einen Kristallisationsgrad Null.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Schnellsynthese von reinem Zeolith X aus Synthesemischungen der chemischen molaren Zusammensetzungen



unter Verwendung von Natriumaluminatlösung und einer heterogenen Silicatkomponente durch hydrothermale Kristallisation bei 80 - 95°C, gekennzeichnet dadurch, daß als Silicatkomponente eine Mischung von 0,2 - 0,8 Ma-% Natriummetasilicat, 0,5 bis 1,2 Ma-% Zeolith Y-Pulver der Zusammensetzung (0,9 - 1,1) Na₂O . Al₂O₃ . (4,6 - 6,0) SiO₂ und 98,0 bis 99,3 Ma-% einer Mutterlauge aus der ZSM-Synthese eingesetzt werden, und daß die Anteile an Zeolith Y und Natriummetasilicat bei der Vermischung von ZSM-Mutterlauge und Natriumaluminatlösung als wäßrige Suspension vorgelegt werden.