



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 511 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 33/28

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 334 560 2

(22) 14.11.89

(44) 02.05.91

- (71) VEB Chemie- und Tankanlagenbau Fürstenwalde, Straße der Befreiung 49, O - 1240 Fürstenwalde, DE  
(72) Lutz, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Schlicht, Burkhard, Dipl.-Ing., DE; von Phat, Nguyen, Dr. rer. nat., VN; Fichtner-Schmittler, Helga, Dr. rer. nat., DE; Sonntag, Erika, Dipl.-Chem., DE; Hannig, Wolf-Dieter, Dipl.-Ing., DE  
(73) VEB Chemie- und Tankanlagenbau, O - 1240 Fürstenwalde; Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, O - 1199 Berlin, DE  
(74) VEB CTA Fürstenwalde, Außenstelle Berlin, BfNLP, Andreasstraße 71-73, O - 1017 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Entfernung von Zinkhydroxid-Ablagerungen auf NaZnA- bzw. NaZnX-Kristallen

(55) Zeolith; NaA; NaX; Kationenaustausch; Zinkhydroxid-Ablagerungen; Oberflächenschicht; Nachbehandlung; ammoniakalische Lösung; mechanische Stabilität; Lebensdauer; Wirkungsgrad

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Zinkhydroxid-Ablagerungen auf NaZnA- bzw. NaZnX-Kristallen. Die Herstellung der NaZnA- bzw. NaZnX-Zeolithe erfolgt auf üblichem Weg mittels Kationenaustausch in einer Zinkchlorid-Lösung. Die erhaltenen Zeolithe werden in einer 8%igen ammoniakalischen Lösung unter ständigem Rühren nachbehandelt.

## Patentanspruch:

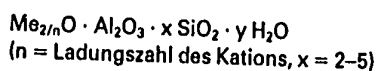
Verfahren zur Entfernung von Zinkhydroxid-Ablagerungen auf NaZnA- bzw. NaZnX-Kristallen, die mittels Kationenaustausch erhalten werden, indem zunächst eine Suspension aus Zinksalzlösung und NaA bzw. NaX hergestellt, diese in Wasser aufgeschlämmt und angesäuert wird, die Zinkionen und Natriumionen enthaltene Salzlösung abgetrennt, die erhaltenen Kristalle gewaschen und getempert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zeolith-Kristalle bei Raumtemperatur mit einer 8%igen ammoniakalischen wäßrigen Lösung unter ständigen Rühren nachbehandelt werden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Zinkhydroxid-Ablagerungen auf NaZnA- bzw. NaZnX-Kristallen, die mittels Kationenaustausch erhalten werden, indem eine Suspension aus Zinksalz-Lösung und NaA bzw. NaX hergestellt, diese im Wasser aufgeschlämmt und angesäuert wird, die Zink- und Natriumionen enthaltene Salzlösung abgetrennt, die erhaltenen Kristalle in Wasser gewaschen und getempert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, oberflächliche Ablagerungen an NaZnA- bzw. NaZnX-Zeolithen zu entfernen.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zeolithische Molekularsiebe der Typen A, X und Y mit der allgemeinen Formel



werden auf direktem Wege durch Vermischen von Natriumsilicat- bzw. Kieselsohl- und Natriumaluminatlösung mit anschließender Kristallisation des dabei anfallenden Alumosilicatgels synthetisiert. In der sich ausbildenden mikroporösen Zeolith-Struktur sind die Atome des Siliciums und Aluminiums über  $\text{TO}_4$ -Tetraeder (T = Si, Al) miteinander verknüpft.

Aus der Vierfachkoordination des Aluminiums resultiert die negative Ladung des Zeolithgerüsts. Diese wird durch Natriumionen kompensiert, die nach Abtrennung der Syntheselösung und Waschen der Kristalle in definierter Menge im Zeolith verbleiben.

Im Gegensatz zu den Atomen des Siliciums und Aluminiums im Gerüst sind die Natriumionen frei beweglich und deshalb gegen andere 1-, 2- und/oder 3wertige Kationen austauschbar. Das Ziel des Kationenaustausches besteht sowohl in der Beeinflussung der spezifischen Sorptionseigenschaften des Zeoliths als auch in der Variation der Zutrittsöffnungen in seinem Mikroporensystem. So kann der Durchmesser der Zutrittsöffnungen von 4 Å für den Zeolith NaA auf 3 Å durch Eintauch von Kaliumionen reduziert und auf 5 Å durch den Eintauch von Calciumionen erweitert sowie im Falle des Zeoliths NaX von 9 Å durch Einbau von Calciumionen auf 8 Å modifiziert werden. Diese bekannten Spezies und der Zeolith NaY stellen die weltweit kommerziell angebotenen Grundmuster synthetischer Molekularsiebe des Faujasit-Typs dar. Darüber hinaus sind eine Vielzahl weiterer Zeolith-Modifikationen auf der Basis der Faujasite unter Verwendung von Kationen der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe, der Nebengruppen einschließlich der seltenen Erden des PSE mittels Ionenaustauschs bekannt.

Derartige Spezies sind u. a. Zinkionen enthaltene Modifikationen NaZnA und NaZnX, die gemäß der DD-PS 241 197 bzw. 241 202 als Adsorbens für die Gasentschwefelung eingesetzt werden.

Mit Ausnahme des Einbaus von Kaliumionen in die Zeolithe NaA und NaX infolge einer Direktsynthese gemäß der DD-PS 57 115 bzw. DD-PS 58957 und des Eintauchens von Kationen der Elemente der 1. Hauptgruppe des PSE durch Zusatz entsprechender Salze zum stark alkalischen Syntheseansatz nach Abschluß der Kristallisation gemäß DD-PS 111 192 erfolgt der Kationenaustausch üblicherweise durch Behandlung der Zeolithkristalle in wäßriger Salzlösung. Diese Art der chemischen Zeolithbehandlung, bei der die einzutauschenden Kationen singulär oder gemischtionig eingesetzt werden können, ist der allgemeine übliche Weg des Kationenaustausches, da der Weg der Direktsynthese auf das Kaliumion beschränkt bleibt und der Austausch im auskristallisierten Syntheseansatz ohne Abtrennung der sogenannten Mutterlauge die hohe Hydroxidlöslichkeit der Elemente der 1. Hauptgruppe des PSE voraussetzt. Mit Ausnahme des Bariums und Strontiums bilden bereits die Elemente der 2. Hauptgruppe und erst recht die der Nebengruppen in alkalischer Lösung schwer lösliche Hydroxide, so daß ein Kationenaustausch grundsätzlich nicht im alkalischen Medium ausführbar ist. Die Bildung schwerlöslicher Niederschläge (Löslichkeitsprodukt der Hydroxide von Aluminium  $10^{-33}$ , von Calcium  $10^{-6}$ , Magnesium  $10^{-12}$  und Zink  $10^{-17}$ ) nutzt die DE-PS 1 542 644, um mit Alkalisilicatlösung sogenannte leicht filtrierbare Mischsilicate auszufällen. In der DE-PS 2 312 999 ist ein kristallines Alumosilicat- und ein Verfahren zu seiner Herstellung beschrieben. Dieses bekannte Alumosilicat hat einen Gehalt von 6 bis 13 Gew.-% an ausgetauschten seltenen Erden und 0,05 bis 52,5 Gew.-% an angetauschtem Zink. Der kristalline Alumosilicat wird entweder gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in beliebiger Reihenfolge mit Zinkkationen enthaltenden Lösungen in Berührung gebracht, wodurch vorgenannte Gehalte an seltene Erden und Zink eingestellt werden. Dieser bekannte kristalline Alumosilicat wird als Katalysator eingesetzt, der zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Gasölen dient.

Die DE-AS 2 208 214 offenbart einen Zinkionen enthaltenden Zeolith A, der durch Ionenaustausch eines Teils der ionenaustauschfähigen Kationen im Zeolith A mit einer Zinkionen enthaltenden Lösung hergestellt wird.

Der Ionenaustausch mit Kaliumionen und Zinkionen enthaltenden Lösungen erfolgt bis ein ausgeglichener Zustand erreicht wird, bei dem 16,7 bis 33,3% der Ionenaustauschfähigen Kationen gegen Kaliumionen und 66,7 bis 83,3% gegen Zinkionen ausgetauscht sind.

Da die bekannten Zeolithe des Faujasit-Typs, die als Salze einer starken Base (NaOH) und einer schwachen Heteropolysäure (H-Zeolithgerüst) gelten, in wäßriger Lösung unter Freisetzung von Hydroxylionen hydrolysieren, erfolgt im Prozeß des Austausches von Natrium- und/oder Kaliumionen gegen 2- und/oder 3wertige Kationen (mit Ausnahme des Bariums und Strontiums) die Abscheidung ihrer Hydroxide auf der Kristalloberfläche.

Deshalb erfolgt die Herstellung der Zeolithe nach DE-AS 2 208 214 (NaA), DE-PS 2 312 999 (NaX) und der DD-PS 52 131 (NaA, NaX) nicht oberflächenrein.

Die Ablagerung von Fremdphasen auf der Oberfläche von Zeolithkristallen beeinflusst sowohl das Diffusionsverhalten von Sorptiven als auch ihre mechanische Stabilität von mit Bindemitteln hergestellten Zeolithformkörpern nachteilig. Darüber hinaus leiten diese Ablagerungen bei notwendig hohen Temperaturen während der Aktivierung oder Regenerierung Phasenumwandlungen ein, die zum oberflächlichen Verschuß des Mikroporensystems führen.

Aus der DE-OS 1 792 231 ist ein Verfahren zum Waschen von kalzinierem Aluminosilicat mit ausgetauschten Kationen zum Entfernen derartig ausgefallener Verbindungen bekannt, bei dem man den kalziierten Zeolith in soviel Säurelösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 aufschlämmt, den pH-Wert der Aufschlämmung in diesem Bereich hält, die Aufschlämmung bei einer Temperatur von 51 bis 94°C zum Auflösen der ausgefallenen Verbindungen mindestens 5 Minuten stehen läßt und dann die Aufschlämmung filtriert.

Anschließend wird der Zeolith mit einer gepufferten Säurelösung gewaschen und filtriert, so dann gewaschen, filtriert und getrocknet. Als Säurelösung findet eine Ammoniumsulfat-, -acetat oder -chlorid enthaltene gepufferte Säurelösung Anwendung. Dieses bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß es die Bildung der Oberflächenschichten nicht verhindert, sondern die auf das Zeolithgerüst ausgefallenen Schichten aufzulösen sucht. Eine partielle Protonisierung des Zeolithgerüsts ist nicht abschließbar, weil insbesondere die H-Form des Zeoliths A stark hydrolyseempfindlich ist.

Wenn nicht gleich die totale Zerstörung einsetzt, so treten doch Defekte besonders bei Belastung auf.

Diese Zeolithe haben deshalb keine andauernde Stabilität und lange Lebensdauer, was aber für industrielle Prozesse notwendige Eigenschaften darstellen.

Des weiteren ist es aufwendig, den pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 exakt während des gesamten Prozesses einzustellen.

Nach der DE-AS 2 049 584 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein mit Kupfer ausgetauschter Zeolith durch Behandlung eines Zeolithen X in der Natriumform mit einer wäßrigen Lösung eines Kupfersalzes und anschließender wenigstens teilweiser Entwässerung durch Erhitzung hergestellt wird, der zur Trennung von Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird.

Den Zeolithen behandelt man vor der Entwässerung mit einer Mischung eines olefinischen Kohlenwasserstoffes und eines Kupfer-(I)-Salzes bei einer Temperatur zwischen 10°C und dem Siedepunkt des olefinischen Kohlenwasserstoffes.

Das bekannte Verfahren nach DE-AS 2 049 584 ist in seiner Anwendbarkeit auf den X-Typ beschränkt, weil Zeolithe des A-Typs eine deutlich höhere Alkalität besitzen.

Die bekannten technischen Lösungen gemäß DE-PS 1 567 550 und DD-PS 935 40 beschreiben ein Verfahren der Dealuminierung von NaY-Zeolithen, bei dem zunächst die Natriumionen gegen Ammoniumionen ausgetauscht werden, um nach Temperung des Zeolithmaterials die Protonenform zu erhalten.

Der Zeolith HY wird sodann mittels Säure- oder Wasserdampf-Behandlung partiell dealuminiert. Im weiteren erfolgt eine Reaktionierung mit Elementen der Nebengruppen bzw. seltenen Erden.

Für die Zeolithe des Typs NaX und vor allem NaA verbietet sich der Ionenaustausch über die Stufe der Protonisierung, da im X-Zeolith bereits partielle und im A-Zeolith starke Schädigungen der Kristallstruktur bis hin zur vollständigen Amorphisierung auftreten.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Verbesserung der mechanischen Stabilität, der Erhöhung der Lebensdauer und des Wirkungsgrades der Zeolithe NaZnA bzw. NaZnX.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die entstandenen Zinkhydroxid-Ablagerungen auf NaZnA- bzw. NaZnX-Kristallen zerstörungsfrei abzulösen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die erhaltenen NaZnA- bzw. NaZnX-Kristalle bei Raumtemperatur mit einer 8%igen ammoniakalischen wäßrigen Lösung unter ständigem Rühren nachbehandelt werden.

Die technisch-ökonomischen Auswirkungen, insbesondere die Effektivität der Erfindung, bestehen in der Verbesserung der mechanischen Stabilität und der Erhöhung der Lebensdauer der Zeolithe. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß es den Wirkungsgrad der Zeolithe des NaZnA- bzw. NaZnX-Typs, vor allem deren Diffusions- und Trennverhalten verbessert.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Beispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1

Ein technischer Zeolith NaA wird in 300 ml einer 0,1 n Zinkchlorid-Lösung bei Raumtemperatur suspendiert und 6 Stunden gerührt. Die Einsatzmenge des Zeoliths NaA betrug 30 g. Das erhaltene Material, mit einem Masseverhältnis flüssig/fest von 50 in Wasser aufgeschlämmt, zeigte einen pH-Wert von 11,0.

Die Salzlösung wurde vor ihrer Verwendung von der infolge Hydroxidbildung verursachten Trübung durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure befreit. Dabei änderte sich der pH-Wert der Lösung auf 3,5. Nach Einstellung des Kationen-Austauschgleichgewichtes wurde die Zink- und Natriumionen enthaltende Salzlösung abgetrennt, die Kristallmasse mit Wasser gewaschen und eine Probe davon bei 150°C getempert. Die röntgenographische Analyse dieser Probe ergab neben den typischen d-Werten des Zeolithgitters zusätzliche charakteristische Linien.

Die Hauptmenge des Ansatzes wurde für 10 Minuten in 600 ml einer 8%igen ammoniakalischen wäßrigen Lösung bei Raumtemperatur und unter Rühren behandelt. Die röntgenographische Analyse dieser zuvor mit Wasser gewaschenen und bei 150°C getrockneten Proben zeigte nur noch die d-Werte des Zeolithgitters in uneingeschränkter Intensität. Mit Rasteraufnahmen und Hüllabdrucken von Kristallen des Ausgangsmaterials sowie der beiden Behandlungsstufen wurde der Niederschlag und seine Auflösung auch elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Der im oberflächenreinen Zeolith NaZnA vorliegende Austauschwert der Natrium- gegen Zinkionen betrug 88,5%.

#### Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 dargestellt, wurde ein Zeolith NaX mit einem pH-Wert 10,7 gemessen und in einer Wasser/Zeolith-Suspension des Masseverhältnisses gleich 50 in erster Stufe zunächst 4,5 Stunden in der Zinkchlorid-Lösung und anschließend in zweiter Stufe für 5 Minuten in der ammoniakalischen Lösung behandelt.

Die Untersuchung einer Probe des Zwischenproduktes erbrachte ebenfalls den Nachweis der Oberflächenreinheit.

Nach Abtrennung derselben lag in den oberflächenreinen Kristallen des Zeoliths NaZnA ein Austauschwert von 84% vor.