



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **254 732 A1**4(51) **C 04 B 38/00**
B 01 D 39/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 296 922 2

(22) 02.12.86

(44) 09.03.88

(71) VEB KOMBINAT ILKA, Luft- und Kältetechnik, Königsbrücker Landstraße 159, Dresden, 8080, DD

(72) Häntzschel, Horst, Dr. rer. nat.; Bettke, Wolfram, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Gerth, Stefan, Dr.-Ing.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kunig, Bernd, Dipl.-Ing.; Pachulski, Christa; Reichardt, Gerhard; Seidel, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Filterkern, vorwiegend für Kältekreisläufe**

(57) Die Erfindung betrifft einen Filterkörper mit definierter Porenstruktur und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Es handelt sich um Feststoff-Filterkörper für den Einsatz in gasförmigen und flüssigen organischen Medien mit sehr guten Trocknungseigenschaften, Partikelrückhaltevermögen, Säurebindungsvermögen und Ölharzadsorption, insbesondere für Kompressionskälteanlagen. Damit die Filterkerne einen geringen Durchflußwiderstand besitzen und die Verweilzeiten der Gas- und Flüssigkeitsteilchen so eingestellt werden, daß die Sorptions- und Diffusionsvorgänge vollständig ablaufen, hat der Filterkern gleiche Volumenanteile im Makro- und Supermakroporenbereich.

Patentansprüche:

1. Filterkern, vorwiegend für Kältekreisläufe, der gas- und flüssigkeitsdurchlässig, sorptionsfähig oder katalytisch aktiv ist, auf der Basis von Sorptionsmitteln Aluminiumoxid und synthetischem Molekularsieb sowie Bindemittel Monoaluminiumphosphatlösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einem Gesamtanteil des Aluminiumoxids am Filterkern von etwa 50%–55% das Aluminiumoxid als Granulat in den Kornfraktionen 0,2–0,8 mm und 0,8–1,2 mm und das Molekularsieb als Granulat der Körnung 1,6–3,2 mm ein Masseverhältnis von etwa 2,5:1:1 haben, daß durch diese granulometrische Zusammensetzung des Aluminiumoxidgranulats und des Molekularsiebgranulats im Verbund mit dem Bindemittel im Filterkern der Volumenanteil der Poren im Makro- und Supermakroporenbereich etwa gleich ist.
2. Filterkern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Makro- und Supermakroporenbereiche 80%–85% des Gesamtporenvolumens betragen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Filterkern, der stabil, chemisch aktiv ist und vorwiegend in Kältekreisläufen eingesetzt wird. Es handelt sich im allgemeinen um Feststoff-Filterkörper für den Einsatz in gasförmigen und flüssigen Medien mit sehr guten Trocknungseigenschaften, Partikelrückhaltevermögen, Säurebindungsvermögen und Ölharzabsorption.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Filterkörper auf der Basis der Sorptionsmittel Aluminiumoxid und Molekularsieb sowie als Bindemittelsubstanz Phosphatbinder herzustellen. Die DD-PS 97552 und DD-PS 106138 beschreiben Verfahren zur Herstellung von aktiven Filterkörpern, wobei u. a. ein Bindemittel aus Phosphorsäure und Aluminiumoxid im Gewichtsverhältnis der dazugehörigen Oxide von $P_2O_5:Al_2O_3 = 3:x$, wobei $x \leq 1$ ist, verwendet wird. Um diese Filterkörper anwendungstechnisch in günstiger Weise in kontinuierlich arbeitenden Trocknungs-, Adsorptions- und Kontaktanlagen mit strömenden Gasen und/oder Flüssigkeiten einsetzen zu können, werden Verbundfestigkeit und Sorptionsfähigkeit über die spezifische Oberfläche der eingesetzten Aluminiumoxidgranalien variiert. Damit Filterkerne im gesamten Filtervolumen ein nahezu homogenes Gefüge und eine definierte Rückhaltefähigkeit für Partikelgrößen $= 100 \mu m$ aufweisen, ist nach DD-PS 206773 vorgeschlagen worden, die Adsorbentien in fünf Kornfraktionen einzusetzen und nach einem definierten technologischen Regime zu verarbeiten. Die bekannten Lösungen sagen nichts über die erforderliche Porenstruktur der Filterkerne aus.

Die funktionellen Eigenschaften des Filterkernes aber hängen eng mit der Porenstruktur zusammen. Diese beeinflußt den Anteil der sorptionsfähigen Oberfläche, die pro Volumeneinheit des Filterkernes angeboten werden kann. Die Zugängigkeit der sorptionsfähigen Komponenten zu den reaktiven Zentren im Filterkern, der effektive Diffusionskoeffizient und damit die der Reaktion vor- bzw. nachgelagerten Stofftransportwiderstände sind porenstrukturabhängig.

Definitionsgemäß versteht man unter:

Supermakroporen Porenradial (r_p) $> 7500 nm$

Makroporen Porenradial (r_p) $100-7500 nm$

Mesoporen Porenradial (r_p) $10-100 nm$

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Störungen in Kälteanlagen noch wirkungsvoller zu beseitigen und die Funktionstüchtigkeit der Anlagen durch die neuen Filterkerne in den Kältekreisläufen zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Filterkerne mit geringem Durchflußwiderstand aber ausreichender Druckfestigkeit zu schaffen. Die Verweildauer der Gas- bzw. Flüssigkeitsteilchen im Filterkern soll so lang sein, daß die Diffusions- und Sorptionsvorgänge vollständig ablaufen können.

Der festgelegte Grenzwert für den Druckabfall (12 bis 14 kPa für mittelgroße Kälteanlagen) soll nicht überschritten werden.

Die Aufgabe wird durch erfindungsgemäße Beeinflussung der Porenstruktur in den Bereichen, die bei der Filterkernherstellung (Verbund) entstehen so gelöst, daß die Porenvolumenanteile im Makro- und Supermakroporenbereich etwa gleich sind. Die Erfindung beeinflußt nicht den materialeigenen Mikroporenbereich der eingesetzten Festkörper.

Erreicht werden die erfindungsgemäßen Porenvolumenanteile durch ein Masseverhältnis der verwendeten Sorptionsmittel Aluminiumoxid in den Kornfraktionen 0,2–0,8 mm, in den Kornfraktionen 0,8–1,2 mm und der Molekularsiebgranulate 1,6–3,2 mm von etwa 2,5:1:1 bei einem Gesamtanteil des Aluminiumoxids von etwa 50–55 % am Filterkern.

Mit dieser granulometrischen Zusammensetzung der Aluminiumoxidgranulate und der Korngröße des Molekularsiebgranulats im Verbund mit Bindemittel Monoaluminiumphosphatlösung erfüllt der Filterkern die genannte Zielstellung.

Hergestellt wird der erfindungsgemäße Filterkern durch Vermischen einer sauren Monoaluminiumphosphatlösung mit Aluminiumoxid (Tonerdegranulat) unter Zusatz von Tonpulver zu einer Verbundmasse, in der zur Erhöhung der Sorptionsfähigkeit mit Wasser gesättigte Molekularsiebkugeln eingebettet werden. Nach dem Homogenisieren wird aus der Masse mittels einer Preßvorrichtung ein Filterkern geformt, der nach Vortrocknen, Tauchen in Monoaluminiumphosphatlösung und Glühen seine Gebrauchswerteigenschaften erhält.

Es wurde gefunden, daß die Struktur der Filterkerne im Makro- und Supermakroporenbereich durch die granulometrische Zusammensetzung des Molekularsiebkugelgranulats beeinflusst werden kann. Werden Tonerdegranulate der Kornfraktionen 0,2 bis 0,8 mm und 0,8 bis 1,2 mm sowie zeolithisches Molekularsieb in kugelförmiger Form der Fraktion 1,6–3,15 mm in bestimmten Mengenverhältnissen eingesetzt, entsteht ein Filterkörper mit definierter Porenstruktur, der sich durch gleiche Porenvoluminaanteile im Makro- und Supermakroporenbereich auszeichnet.

Als Tonerdegranulat wird eine Aluminiumoxidkomponente mit der spezifischen Oberfläche nach BET zwischen 100 und 220 m²/g verwendet.

Bei dem eingesetzten Molekularsieb handelt es sich um einen synthetisch hergestellten Zeolith vom Typ A.

Für die Kreisläufe in Kompressionskälteanlagen ist es erforderlich, daß der Druckabfall über die eingebauten Filterkerne nicht zu groß wird. Es konnte festgestellt werden, daß die Filterkerne mit dieser definierten Porenstruktur einen geringeren Druckabfall bewirken als bisherige Filterkörper. Das ist günstig für den Kältekreislauf.

Die Diffusions- und Sorptionsvorgänge verlaufen vollständig, eine „Umgehung“ der reaktiven Zentren tritt nicht ein.

Die mechanische Stabilität der Filterkerne bleibt trotz des vergrößerten Gesamtporenvolumens erhalten.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend soll der erfindungsgemäße Filterkern an einem Beispiel erläutert werden:

500 g Tonerdegranulat der Kornfraktion 0,2 bis 0,8 mm, 200 g Tonerdegranulat der Kornfraktion 0,8 bis 1,2 mm, 40 g pulverförmiger Friedländer Ton und 200 g zeolithisches Molekularsieb vom Typ A in kugelförmiger Form der Fraktion 1,6 bis 3,15 mm werden mit 260 ml Monoaluminiumphosphatlösung der Dichte $d = 1,4 \text{ g/cm}^3$ übergossen und in einem Mischer homogenisiert. Aus der entstandenen Masse von plastischer Konsistenz werden mittels einer Preßvorrichtung Filterkerne hergestellt, diese anschließend bei 200 °C getrocknet, in diesem Zustand kurze Zeit in Monoaluminiumphosphatlösung getaucht und schließlich bei 400 °C aktiviert.

Der entstandene Filterkern besitzt folgende Eigenschaften:

Meßgröße	Filterkern
Porenvolumina in mg/g bzw.	
Rel.-% vom Gesamtporenvolumen V_p	
Mesoporen	0,0305 $\pm$ 15,1
Makroporen	0,0905 $\pm$ 44,8
Supermakroporen	0,0810 $\pm$ 40,1
Gesamtporenvolumen V_p	0,202
Durchflußwiderstand für	
Luft in Pa (in mm WS)	450 (45)
Druckfestigkeit in MPa	2,1
Wasserdampfadsorptionskapazität	
im Ma.-%	4,6
Säureaufnahme in mg/g	6,9

Der Filterkern besitzt erfindungsgemäß etwa gleiche Porenvolumenanteile im Makro- und Supermakroporenbereich und damit im Vergleich zu bekannten Filterkernen ein größeres Gesamtporenvolumen, geringeren Durchflußwiderstand bei günstigen Sorptionskennziffern und ausreichender Druckfestigkeit.