



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 002 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 53/02
B 01 J 20/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 337 972 4	(22)	20.02.90	(44)	21.11.91
(71)	Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Harms, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Peter, Dipl.-Chem.; Kaatz, Jörg, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Junge, Wolfgang, Dipl.-Phys.; Bromann, Heinz-Georg, Dipl.-Chem.; Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Märckz, Michael, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Komplette Chemieanlagen Dresden, O - 8010 Dresden, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verwendung eines zeolithischen Adsorptionsmittels				

(55) Zeolith; Adsorptionsmittel; Druckwechseladsorption; O₂-Anreicherung; Sekundärporosität; Rekristallisation; Ionenaustausch; Verwendung; Festigkeit

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines zeolithischen Adsorptionsmittels eines Types NaCaA und NaCaX in Prozessen der Druckwechseladsorption, speziell der O₂-Anreicherung. Erfindungsgemäß werden mit Ton oder Kaolin verformte Kugelgranulate, die in einer Kreislauffahrweise einer alkalischen Rekristallisation und einem Ca²⁺-Ionenaustausch ausgesetzt ein verringertes Porenvolumen und einen auf über 10% erhöhten Anteil an Porendurchmesserbereichen unter 50 nm aufweisen, eingesetzt.

Patentanspruch:

Verwendung eines zeolithischen Adsorptionsmittels mit verbesserten adsorptiven Eigenschaften, speziell hohem und hochreproduzierbarem Trennvermögen für N_2 und O_2 in DWA-Prozessen der N_2/O_2 -Trennung auf der Grundlage von mit Ton oder Kaolin granuliertem, kalziniertem und in alkalischem Medium rekristallisiertem, Ca^{2+} -ionenausgetauschtem und aktiviertem Zeolith vom Typ NaCaA und NaCaX, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein nach der Kalzinierung in einem Reaktor in Kreislauffahrweise bei einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von 1,6 bis 3,0, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bis zu einer Kristallinität von mindestens 90% behandeltes und anschließend Ca^{2+} -ionenausgetauschtes Zeolithgranulat mit einem, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, Porenvolumen in der Sekundärporosität von 0,18 bis 0,25 cm³/g, davon mindestens 10% resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zeolithgranulaten als Adsorptionsmittel in Prozessen der Druckwechseladsorption, speziell der Sauerstoff-Anreicherung für die bekannten Einsatzgebiete Beatmung, Schweißtechnik, Fischwirtschaft u. a. m.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Als Adsorptionsmittel für Prozesse der Druckwechseladsorption, speziell für Verfahren der N_2/O_2 -Trennung bzw. O_2 -Anreicherung sind Zeolithe vom Typ A und X und auch natürliche Zeolithe bekannt. Zur Modifizierung dieser Typen wurden unterschiedliche Kationen ausgetauscht und zur Verbesserung von Trenneffekten die Ionenaustauschgrade erhöht, z. B. in der DE-OS 2329210, in der ein Ca^{2+} -Gehalt von 80 Stoffmengenanteile in % oder in IP 63-21215, in der ein Zeolith vom Typ NaCaA beschrieben wird, der durch mehrere Austauschschritte einen Ca^{2+} -Gehalt zwischen 70 und 100% aufweist, beschrieben wird. In den DD-PS 150 599 und DD 202 680 werden NaMgA-Zeolithe mit 50–85 Stoffmengenanteile in % Mg^{2+} -Ionen beschrieben, die hohe statische N_2 -Kapazitäten aufweisen, aber wasserdampfeempfindlich sind! Auch NaCaMgA-Zeolithe zur Erzielung eines hohen Ca^{2+}/Mg^{2+} -Ionenaustauschgrades mit ähnlichen Eigenschaften sind beschrieben worden in der DD-PS 239 536. Nachteilig ist bei hohen Ionenaustauschgraden darüber hinaus eine stark nachlassende Festigkeit und abnehmendes Adsorptionsvermögen der Granulate, z. B. für Wasserdampf und N_2 . Aus diesen Gründen hat sich z. B. in DWA-Verfahren der O_2 -Anreicherung weitgehend der handelsübliche Molsiebtyp NaCaA-5A mit dem Anwendungsfall und der DWA-Anlagengröße angepaßter Granulatgröße durchgesetzt. Keine der technischen Lösungen weist bisher auf eine gezielt gesteuerte auf den konkreten Anwendungsfall der N_2/O_2 -Trennung bzw. der O_2 -Anreicherung bezogene Sekundärporosität hin, mit der eine verbesserte Trennleistung und erhöhte Festigkeit erreicht wird. Es ist lediglich die Verwendung eines Zeolithes mit einem „häufigsten Porenradius“ zwischen 200 und 800 Å im Zwischenkornbereich mit erhöhter N_2 - und CO_2 -Aufnahmefähigkeit bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen speziellen Hochleistungszeolith in Druckwechseladsorptions-Anlagen zur O_2 -Anreicherung einzusetzen, mit dem durch gezielte Einstellung bzw. Veränderung der Sekundärporenstruktur eine Verbesserung der Trenn- und Festigkeitseigenschaften erreicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein zeolithisches Adsorptionsmittel mit verbesserten adsorptiven Eigenschaften auf der Grundlage von mit Ton oder Kaolin granuliertem, kalziniertem und im alkalischen Medium rekristallisiertem, Ca^{2+} -ionenausgetauschtem und aktiviertem Zeolith vom Typ NaCaA oder NaCaX in Druckwechseladsorptionsanlagen der O_2 -Anreicherung zu verwenden, welches sowohl eine erhöhte N_2/O_2 -Trennleistung und O_2 -Anreicherung als auch eine für den DWA-Prozeß erforderliche Festigkeitssteigerung aufweist. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein nach der Kalzinierung in einem speziellen Reaktor für einen Zeitraum von 4 bis 16 h in Kreislauffahrweise bei einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von mindestens 1,6, vorzugsweise 1,6 bis 3,0, und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, behandeltes und erst anschließend Ca^{2+} -ionenausgetauschtes Zeolith NaCaA oder NaCaX mit einem Porenvolumen in der Sekundärporosität von 0,18–0,25 cm³/g, davon mindestens 10% resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 nm verwendet wird (Hg-Porosimetrie bis 20 nm). Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Molekularsiebes erfolgt nach an sich bekannter Rezeptur (Temperatur, Druck, NaOH-Konzentration) durch alkalische Rekristallisation. Es wurde festgestellt, daß unter den erfindungsgemäßen Bedingungen der Kreislauffahrweise des alkalischen Mediums erhöhte und hoch reproduzierbare Trennleistungen, H_2O - und N_2 -Kapazitäten erreicht werden, die sich in erhöhten Leistungskennziffern im DWA-Prozeß der O_2 -Anreicherung niederschlagen.

Ursache sind Veränderungen der Sekundärporenstruktur, speziell des Porenvolumens, das unter den erfindungsgemäßen Bedingungen von ca. 0,3 bis auf 0,18 cm³/g verringert werden kann. Diese Verringerung korreliert in besonderem Maße mit einer Vergrößerung des Anteils an Poren mit einem Durchmesser von 10 bis 50 nm. Dieser Porenanteil macht beim erfindungsgemäß zu verwendenden Zeolithgranulat vom Typ NaCaA oder NaCaX mindestens 10% der Gesamtporosität aus und liegt damit deutlich höher als bei den nach bisheriger Technologie hergestellten Granulaten.

Es wurde überraschend gefunden, daß in diesem Porenbereich entscheidende Wechselwirkungen des Prozesses der N₂/O₂-Trennung vonstatten gehen, die durch gezielte Veränderung beeinflusst werden können.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

Ein NaCaA-Zeolith, hergestellt aus einem Zeolithpulver mit einem Ca²⁺-Ionengehalt von 73,6 Stoffmengenanteile in %, verformt mit 20% Brandiser Ton zu Kugelgranulat 0,6–1,0 mm und kalziniert für 6 h bei 873,15 K mit einem Porenvolumen von 0,300 cm³/g und mit einem D₁₀-Wert von 79 nm $\pm$ 10% der Poren kleiner 79 nm (Charge I – nicht erfindungsgemäß),

ein NaCaA-Zeolith, hergestellt durch Verformung von NaA-Zeolithpulver mit 20 Ma.-% Kaolin Oka zu Kugelgranulat 0,6–1,0 mm, alkalische Rekristallisation in einem Spezialreaktor (12%ige NaOH, 8 h, 363,15 K) mit einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolith von 2,4 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s Ionenaustausch auf einen Ca²⁺-Ionengehalt von 71,5 Stoffmengenanteile in % und Nachaktivierung (3 h bei 723,15 K) mit einem Porenvolumen von 0,210 cm³/g und einem D₁₀-Wert von 38 nm (Charge II – erfindungsgemäß),

ein NaCaX-Zeolith, hergestellt durch 20 Masseanteile in % Kaolin Wolfka zu Kugelgranulat 0,6–1,4 mm, alkalische Rekristallisation in einem Spezialreaktor (12%ige NaOH, 8 h, 365,15 K) mit einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von 2,5 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s Ionenaustausch auf einen Ca²⁺-Ionengehalt von 74 Stoffmengenanteile in % und Nachaktivierung (3 h bei 723,15 K) mit einem Porenvolumen von 0,218 cm³/g und einem D₁₀-Wert von 33 nm (Charge IIb – erfindungsgemäß) wurden nacheinander Untersuchungen unterzogen.

Beispiel 1

In einer Testapparatur wurden nacheinander jeweils 500 g der Chargen I, IIa und IIb fünfmal abwechselnd jeweils 5 Minuten mit über Zeolith 4A getrocknetem Sauerstoff und 3 Minuten mit über Zeolith 4A getrockneter Luft beaufschlagt. Dabei wurden folgende O₂-Anreicherungsgrade ermittelt:

Zeolithcharge	O ₂ -Anreicherung (cm ³)
Charge I	1 780
Charge II a	2 420
Charge II b	2 350

Das Ergebnis weist deutlich eine höhere O₂-Anreicherung durch die Chargen IIa (Zeolith NaCaA) und IIb (Zeolith NaCaX) auf.

Beispiel 2

In einer DWA-Testapparatur, bestehend aus zwei wechselseitig von Adsorption auf Desorption umschaltbaren Adsorbern, wurden jeweils 7 l der Chargen I, IIa, IIb nacheinander auf O₂-Anreicherung aus Luft getestet. Bedingungen:

Adsorptionsdruck: 0,35–0,37 MPa

Desorptionsdruck: 0,1 MPa

Spülgasmenge: 1 000 l/h

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeolithcharge	O ₂ -Anreicherung (Volumenanteile in %) bei Produktgasmenge		
	200 l/h	220 l/h	240 l/h
Charge I	90	81,5	72,5
Charge II a	93,5	93,5	90
Charge II b	93	87	84

Die Ergebnisse weisen deutlich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Chargen IIa und IIb aus.

Beispiel 3

Bestimmung des Mahlabriebes

In einer Kugelmühle wurden jeweils zweimal 20 g der Chargen I, IIa und IIb auf ihre Abriebfestigkeit untersucht (TGL 22 309, Bl. 6). Dabei wurde folgendes Ergebnis erzielt (Durchschnittswert):

Zeolithcharge	Mahlabrieb (Masseanteil in %)
I	7,0
II a	2,5
II b	2,7

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Chargen IIa (Zeolith NaCaA) und IIb (Zeolith NaCaX) wiesen einen deutlich geringeren Mahlabrieb auf als Charge I.