DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **226 864 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 01 B 33/28**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 266 080 6 (22) 08.08.84 (44) 04.09.85

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

(72) Mahlitz, Peter, Dipl.-Chem.; Seidel, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bettke, Wolfram, Dr. Dipl.-Ing.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Koepernik, Horst, Dipl.-Chem.; Chojnacki, Karlheinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jäckel, Bernhard, Dipl.-Ing.; Thieme, Helmut; Dettmann, Hartmut, Dipl.-Chem.; Dietrich, Detlef, Dipl.-Ing.; Hannemann, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Hofmann, Roland, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines stabilen 5A-Zeolithen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines stabilen 5A-Zeolithen, der für die Trennung und Reinigung von Kohlenwasserstoffen oder zur Trennung und Reinigung von geeigneten Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt werden kann. Um eine hohe Adsorptionskapazität und zugleich hohe hydrothermale Stabilität zu erreichen, wird bei der Herstellung dieses 5A-Zeolithen durch Ionenaustausch NaA-Zeolithpulver eingesetzt, das pNa-Werte zwischen 0,8 und 1,9 und Ammoniakretentionsvolumina zwischen 150 und 400 ml/g aufweist.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2421

Verfahren zur Herstellung eines stabilen 5A-Zeolithen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit Calciumionen beladenen, stabilen synthetischen Zeolithen vom Typ A mit einer effektiven Porengröße von 0,5 nm. Der Zeolith kann für die Trennung und Reinigung von Kohlenwasserstoffen in dazu geeigneten Prozessen oder die Trennung und Reinigung von geeigneten Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Ionenaustausch von Zeolithen ist allgemein bekannt und wird in zahlreichen Patentschriften erwähnt. Er wird im allgemeinen so ausgeführt, daß der Zeolith in einer bestimmten Kationenform, meist in der Natriumform, in wäßrigen oder nichtwäßrigen Lösungen,

-8.8.84-0190478

die das gewünschte einzutauschende Kation enthalten, in Kontakt gebracht wird.
Bei der Herstellung von Zeolithen des Typs 5A mit einer effektiven Porengröße von 0,5 nm geht man z. B. von synthetischem Zeolith NaA aus und ersetzt durch Ionenaustausch mindestens einen solchen Teil der im Kristallgitter ursprünglich enthaltenen Kationen durch zweiwertige Kationen, wie z. B. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, daß eine Zunahme der effektiven Porengröße von 0,4 nm auf 0,5 nm auftritt. Solche Zeolithe des Typs 5A werden in technischen Adsorptionsprozessen eingesetzt. Insbesondere die NaCaA- und die NaMgA-Form finden bei der Abtrennung von n-Paraffinen aus Kohlenwasserstoffgemischen in der Gas- und Flüssigphase Verwendung. Bei den Ionenaustauschverfahren wird Zeolith NaA in Form von Pulver oder Formkörpern (Prills, Strängen, Tabletten u.a.) mit wäßrigen Lösungen, die z. B. Calcium- oder Magnesiumionen enthalten, behandelt.
Das kann im Batch-Verfahren erfolgen, oder die die einzutauschenden Kationen enthaltenden Lösungen werden über den fest angeordneten Zeolith gepumpt. Desweiteren ist bekannt, daß Zeolith NaA nach seiner Synthese in Synthesemutterlauge suspendiert mit Ionenaustauscherharzen, die das einzutauschende Kation enthalten, behandelt werden kann (US-PS 3 369 865).
Der Austauschprozeß kann einfach oder wiederholt bei Variation der Austauschtemperatur, der Konzentration der einzutauschenden Kationen sowie des Verhältnisses von Zeolith NaA-Masse zum Volumen der Austauschlösung durchgeführt werden.

An den Zeolithen werden keine speziellen Bedingungen gestellt. Er wird so eingesetzt, wie er nach seiner Synthese vorliegt.
Der Zeolith NaA wird nach seiner Synthese mit Wasser ausgewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers im Gleichgewicht mit dem Zeolith ca. 9 bis 12 beträgt (US-PS 2 882 243). Nach der US-PS 2 841 471 wird der synthetische Zeolith NaA frei von anhaftendem Alkali gewaschen. Auch die Waschung mit 0,05 bis 2 %iger Natronlauge ist beschrieben worden (US-PS 4 263 266). Danach wird wie erwähnt der Ionenaustauschprozeß angeschlossen. Es hat sich gezeigt, daß die nach dem beschriebenen Ionenaustauschverfahren hergestellten NaCaA-Zeolithe unter den Bedingungen hoher thermischer und hydrothermaler Belastung einen großen Leistungsabfall zeigen. Eine Ursache dafür ist die ungenügende Qualität des zum Ionenaustausch eingesetzten NaA-Zeolithen, d. h. die beschriebenen Charakteristika pH-Wert des Waschwassers von ca. 9 bis 12, Waschung des NaA-Zeoliths frei von anhaftendem Alkali und Waschung mit 0,05 bis 2 %iger Natronlauge reichen nicht unbedingt aus, um ein qualitätsgerechtes NaA-Pulver für den Ionenaustausch zur Verfügung zu stellen.
In der DD-PS 62 547 wird ein Verfahren zur Herstellung eines mit Magnesiumionen beladenen Zeolithen NaMgA mit einer effektiven Porengröße von 0,5 nm beschrieben, der auch nach längerer Betriebszeit eine höhere Adsorptionskapazität aufweist als andere Zeolithe gleichen Typs.

Das wird durch eine spezielle schonende Arbeitsweise beim Ionenaustausch erreicht. Der Zeolith NaA wird in einem einmaligen Ionenaustauschschritt mit Magnesiumsalzlösungen der Konzentration $\leq 1,8$ n bei Temperaturen ≤ 60 °C innerhalb 0,5 bis 24 h behandelt. Anforderungen an den einzusetzenden Zeolith NaA werden nicht gestellt.
In der US-PS 2 908 549 ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines NaCaA-Zeolithen mit einer effektiven Porengröße von 0,5 nm beschrieben. Es wird Zeolith NaA in wäßrigen, stabile wasserlösliche Calciumsalze enthaltenden Lösungen ausgetauscht, wobei durch Zusatz von 0,2 bis 1,5 % Calciumhydroxid ein pH-Wert von 11 eingestellt und während des Ionenaustausches gehalten wird. Gleichzeitig wird der durch den Austausch in der wäßrigen Lösung auftretende Natriumionengehalt durch Einstellung des Verhältnisses von Zeolithmasse und Wassermasse so reguliert, daß die Natriumionenkonzentration $< 0,9$ n ist. Die mit Calciumhydroxid beim Ionenaustauschprozeß hergestellten NaCaA-Zeolithe ergeben bei dem sich anschließenden Verformungsprozeß mit Bindemitteln Granalien, die nach ihrer Glühung schlechte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den Verformungsprodukten aufweisen, die mit NaCaA-Pulvern hergestellt worden sind, bei deren Synthese kein Zusatz von Calciumhydroxid erfolgte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines NaCaA-Zeolithen, der sich durch große hydrothermale Stabilität und große Adsorptionskapazität in Kohlenwasserstofftrenn- und Reinigungsprozessen auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß ein der Zielstellung entsprechender NaCaA-Zeolith mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften bezüglich Kapazität und Stabilität erhalten wird, wenn zum Ionenaustausch NaA-Zeolithe eingesetzt werden, die pNa-Werte zwischen 0,8 und 1,9 und Ammoniakretentionsvolumina zwischen 150 und 400 ml/g aufweisen.

Ausführungsbeispiel

Je 10 kg NaA-Zeolithpulver mit unterschiedlichen pNa-Werten und Ammoniakretentionsvolumina (V_R-NH_3) werden in 50 l technischer Calciumchloridlösung unter Rühren bei 25 °C 6 h so ausgetauscht, daß der CaO-Gehalt 14 bis 14,4 Ma.-% beträgt. Danach wird die Mutterlauge abfiltriert und der Filterkuchen mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat frei von Chlorid- und Calciumionen ist. Der Filterkuchen wird getrocknet und zermahlen. Die erhaltenen Pulver werden mit Bindemittelzusatz zu Granulaten verformt, die anschließend durch Glühung thermisch verfestigt werden. Die Kennziffern der anwendungstechnischen Ausprüfung sind in der Tabelle enthalten:

Versuch Nr.	pNa-Wert	V_R-NH_3 (ml/g)	K_{D1} (Ma.-%)	K_{D2} (Ma.-%)	CaO-Gehalt des NaCaA-Pulvers (Ma.-%)
1	0,65	35	4,7	3,6	14,4
2	1,17	250	5,8	5,7	14,3
3	2,36	353	5,8	4,7	14,0
4	0,7	125	5,2	4,0	14,4
5	1,24	262	6,2	5,5	14,4
6	2,45	550	5,5	3,5	14,3

Zur Bestimmung der pNa-Werte werden 200 g (bezogen auf Trockensubstanz) Zeolith NaA-Pulver bei 25 °C in soviel destilliertem Wasser 1 Stunde aufgeschlämmt, daß die Summe aus im Zeolith befindlichem Wasser und zugesetztem Wasser 1 Liter beträgt. Anschließend wird abfiltriert und im klaren Schlämmfiltrat mittels einer Na^+-sensitiven Elektrode der pNa-Wert gemessen.

Die Bestimmung des Ammoniakretentionsvolumens (V_R-NH_3) erfolgt mit einem H_2/NH_3-Gemisch bei 320 °C.

Der K_{D1}-Wert gibt die n-Paraffindurchbruchskapazität aus einem n-Paraffine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisch (Siedebereich 200 bis 320 °C) bei 380 °C an.

Der K_{D2}-Wert gibt die n-Paraffindurchbruchskapazität nach 14-stündiger hydrothermaler Belastung bei 380 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 80 kPa an.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung eines stabilen 5A-Zeolithen durch Ionenaustausch eines NaA-Zeolithen mit einer Calciumionen enthaltenden Lösung, Abtrennen von der Mutterlauge, Auswaschen des NaCaA-Zeolithen, Verformung zu Granulaten und Glühung derselben, gekennzeichnet dadurch, daß der zum Ionenaustausch eingesetzte NaA-Zeolith einen pNa-Wert im Bereich zwischen 0,8 und 1,9 und ein Ammoniakretentionsvolumen im Bereich zwischen 150 bis 400 ml/g aufweist.