(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 009 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 J 20/18
B 01 J 20/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 337 971 6	(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.; Blaudszun, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Winter, Karl, Dipl.-Ing.; Kobes, Erwin; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gomolluch, Gerhard, Dipl.-Ing.; Kaatz, Jörg, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Peter, Dipl.-Chem., DE
(73) Chemie-AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Chemiewerk Bad Köstritz, O - 6504 Bad Köstritz, DE
(74) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Adsorptionsmittels

(55) Zeolith; Adsorptionsmittel; Herstellung; Druckwechseladsorption; Druckluftrocknung; Sekundärporenstruktur; Rekristallisation; Granulatfestigkeit; Wasserdampfadsorptionskapazität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Adsorptionsmittels vom Typ NaA mit erhöhter statischer und dynamischer Wasserdampfadsorptionskapazität sowie mechanischer Festigkeit für die Gastrocknung, z. B. Druckluftrocknung, in DWA-Anlagen. Dabei werden kaolinverformte Kugelgranulate vom Typ NaA in einer Kreislauffahrweise bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s einer alkalischen Rekristallisation unterzogen.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Adsorptionsmittels mit besonderen adsorptiven und mechanischen Eigenschaften auf der Grundlage von mit Kaolin oder Ton verformtem und kalziniertem Zeolithgranulat vom Typ NaA mit einem durch alkalische Rekristallisation und Nachaktivierung erzeugten Porenvolumen der Sekundärporenstruktur von 0,18–0,25 cm^3/g, davon mindestens 10% resultierend aus Poren mit einem Porendurchmesser unter 50 mm, **gekennzeichnet dadurch,** daß die alkalische Rekristallisation in einem Reaktor so durchgeführt wird, daß in Kreislauffahrweise eine 4 bis 16stündige Durchströmung des Granulates in einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von 1,6 bis 3,0, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die alkalische Rekristallisation so lange durchgeführt wird, bis eine röntgenographisch ermittelte Kristallinität des Granulates von mindestens 90% erreicht ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Zeolithes mit speziellen adsorptiven und mechanischen Eigenschaften, das besonders als Adsorptionsmittel für DWA-Trocknungsprozesses geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung zeolithischer Molekularsiebgranulate erfolgt bekanntermaßen durch Verformung von Zeolithpulver mit zumeist tonhaltigen Bindemitteln.
Für einzelne Anwendungsprozesse, z.B. auch die DWA-Technologie, sind durch veränderte Herstellungsverfahren und -rezepturen modifizierte Molekularsiebe hergestellt worden. Einen nicht unbeträchtlichen Teil stellen dabei Verfahren der zur Herstellung von Zeolith-A- und X-haltigen Materialien durch Verwendung von Kaolinen, die als Grundstoff oder Bindemittel in Metakaolin überführt, zum Zeolith kristallisiert werden. Die Herstellung zeolithischer Formkörper aus Metakaolin in Natronlauge beschreiben z.B. die US-PS 3100684 und 3112176 sowie die DE-OS 2992068. Ein Verfahren zur Herstellung von Zeolith A aus einem kaolinhaltigen Material der Kanditgruppe wird in DE-OS 2823927 angeführt.
Nach DD-PS 154009 wird durch nachträgliche Behandlung in Zeolithmutterlaugen eine Verfestigung von Zeolithgranulaten erzielt. Nach DD-PS 116207 werden mit feinteiligem Kaolinit oder Hydroglimmer verformte Zeolithgranulate nach Kalzinierung einer Natronlaugebehandlung unterworfen, um eine Deblockierung – bewirkt durch die Bindemittelanteile – zu erreichen. Eine Zeolithisierung des Bindemittels durch eine alkalische Reaktion bei Temperaturen von 353,15–373,15 K im Anschluß an eine Kalzinierung, die eine Metakaolinphasenbildung bewirkt, beschreiben weitere Patente, wie auch DD-PS 229308.
Die genannten Beispiele beinhalten eine Zeolithbildung mit teilweiser Verbesserung von Stoffaustausch- und Festigkeitseigenschaften. Keine der Arbeiten weist jedoch eine gezielt gesteuerte, auf einen konkreten Anwendungsprozeß bezogene Sekundärporenstruktur auf. Es ist lediglich die Herstellung eines NaCaA-Zeolithes mit einem häufigsten Porenradius von 200 bis 800 Å, mit dem bereits erhöhte statische und dynamische Adsorptionskapazitäten gefunden wurden, bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung eines hochwirksamen Zeolithes als Adsorptionsmittel in DWA-Trocknungsprozessen, bei dem durch gezielte Beeinflussung bzw. Veränderung der Sekundärporenstruktur an Zeolith NaA-Granulat hohe und hochreproduzierbare Wasserdampfadsorptionskapazitäten erzielt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung eines speziellen zeolithischen Molekularsiebes für DWA-Trocknungsprozesse mit durch gezielte Einstellung bzw. Veränderung des Porenvolumens bzw. niedriger Porendurchmesserbereiche erreichtem hohem und hoch reproduzierbarem Wasserdampfaufnahmevermögen auf der Grundlage von mit verfügbarem Ton oder Kaolin verformtem und kalziniertem Molekularsieb vom Typ NaA durch die an sich bekannte Methode der alkalischen Rekristallisation zu entwickeln. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die alkalische Rekristallisation nach an sich bekannter Rezeptur in einem speziellen Reaktor so durchgeführt wird, daß in Kreislauffahrweise eine 4- bis 16stündige Durchströmung des Granulates in einem Volumenverhältnis Natronlauge zu Zeolithgranulat von mindestens 1,6, vorzugsweise 1,6–3,0 mit iener Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, erfolgt. Dabei ist für das Verfahren charakteristisch, daß infolge dieser

erfindungsgemäßen Strömungsbedingungen die Granulatschüttung unter Volumenzunahme in einen Schwebezustand gebracht wird, durch den sich ein solcher einheitlicher Konzentrationsgradient ausbildet, mit dem gut definierte, weitgehend reproduzierbare Textureigenschaften in Form eines von ca. 0,3 cm^3/g auf ≤ 0,25 cm^3/g verringerten Porenvolumens und der Herausbildung von für den Anwendungsfall offensichtlich sehr wirksamen Porendurchmesserbereichen unter 50 mm, z. T. bzw. bis unter 100 mm erzielt werden.
Die Alkalibehandlung des Granulates wird erfindungsgemäß so lange durchgeführt, bis eine röntgenographisch ermittelte Kristallinität von mindestens 90% erreicht ist.
Der so erhaltene NaA-Zeolith mit wirksamen Porenvolumen und Porengrößenbereichen der Sekundärporenstruktur sowie hoher Kristallinität wird abschließend intensiv gewaschen, getrocknet und schließlich aktiviert. Der entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte NaA-Zeolith weist eine hohe Wasserdampfadsorptionskapazität sowie sehr gute mechanische Eigenschaften in hoher Reproduzierbarkeit auf. Auch Zeolith NaX-Granulate können auf gleiche Weise hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es einzuschränken.
Drei 50-l-Chargen von mit Kaolin Oka verformten und 6 h bei 893,15 K kalzinierten Molekularsieb NaA-Kugelgranulaten der Körnung 1,0–2,0 mm wurden jeweils in einem Reaktor für 10 h bei 358,15 K über ein Vorlagegefäß in Kreislauffahrweise mit 100 l, 120 l und 140 l (a, b, c) 10%iger Natronlauge bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,005 bis 0,015 m/s, bezogen auf den freien Querschnitt des Reaktors, behandelt. Die Kristallinität der Chargen betrug danach jeweils über 90%. Nach Ablauf der Behandlung wurde die Natronlauge abgelassen, die Molekularsiebchargen wurden nach einer Waschung auf eine Konzentration von 0,15 g/l Na_2O im letzten Waschwasser in einem Trockenschrank bei 373,15 K getrocknet und abschließend im Muffelofen 6 h bei 723,15 K aktiviert.
Die so erhaltenen Granulate sind im Vergleich mit NaA-Granulat, das nach bisheriger Rezeptur hergestellt wurde, wie folgt charakterisiert:

Tabelle 1

Charge	Körnung (mm)	Porenvolumen (cm^3/g)	D_{10} (nm)	D_{60} (nm)	1	2	3
NaA-Granulat nach bisheriger Rezeptur hergestellt	1,0–2,0	0,285	72	368	18,1	15,8	6,2
erfindungsgemäße NaA-Granulate							
a	1,0–2,0	0,206	31	328	20,9	19,2	1,0
b	1,0–2,0	0,215	28	378	20,7	19,0	0,5
c	1,0–2,0	0,210	33	356	20,8	19,2	0,7

Legende: 1 – stat. H_2O-Dampfadsorptionskapazität (Massenanteile in %)
2 – dynam. H_2O-Dampfadsorptionskapazität (Massenanteile in %)
3 – Masseabrieb H_2O-Dampfadsorptionskapazität (Masseanteile in %)

Die erfindungsgemäßen Granulate weisen in guter Übereinstimmung wesentlich höhere statische und dynamische Adsorptionskapazitäten gegenüber dem nach bisheriger Rezeptur hergestellten Granulat aus.