



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 680

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 33/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2320 201

(22) 23.07.81

(44) 28.09.83

(71) siehe (72)

(72) BODE, CLAUS, DR. SC. TECHN. DIPL.-CHEM.; PETZOLD, ERICH, DIPL.-ING.; FLOCK, WOLFGANG, DR. SC.;

SCHÖLLNER, ROLF, PROF. DR. SC. DIPL.-CHEM.;

Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Hille, Josef, Dr. Dipl.-Chem.; Wenige, Lutz, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) DR. PETER NENNING KARL-MARX-UNIVERSITÄT LEIPZIG, BFN 7010 LEIPZIG GOETHESTRASSE

3-5

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEOLITHFORMLINGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithformlingen. Es ist das Ziel, abriebfeste Granulate aus NaMgA-Zeolithen für den Prozeß der Druckswing-Adsorption von Stickstoff aus Gasgemischen herzustellen. Die Aufgabe besteht darin, den Herstellungsprozeß so zu steuern, daß die Zeolithformlinge den Anforderungen an mechanische Stabilität, Langzeitstabilität der Trenneigenschaften, geringer spezifischer Materialaufwand, geringe Schüttdichte und hohe Adsorptionskapazität genügen. Die Aufgabe wird gelöst, indem Aluminiumhydroxidgel mit Mineralsäure vermischt wird und Zeolithe mit hohen Austauschgraden dergestalt zugefügt werden, daß der Hydrogelanteil 10–50% beträgt. Das Gemisch wird in einer Strangpresse geformt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Zeolithformlingen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulierten Zeolithformlingen vom Typ A mit relativ hohen Austauschgraden, die zur adsorptiven Trennung von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Zeolithformlingen aus Zeolithpulver speziell mit niedrigen Kationenaustauschgraden durch Zusatz von Bindemitteln ist bekannt.

Erhebliche Probleme besonders hinsichtlich der Erzielung ausreichender mechanischer Festigkeiten ergeben sich beim Granulieren von NaMgA-Zeolithen mit Kationenaustauschgraden über 45 %. Mit klassischen Formungstechnologien wie Kugelgranulation oder Strangverpressen mit Ton und/oder Kaolin als Bindemittel wird mit den genannten Zeolithpulvern keine für den technischen Einsatz ausreichende Festigkeit erreicht. Der Abrieb-anteil liegt immer über 50 Ma%.

Auch die Methode der Tropfkugelherstellung auf Hydrogelbasis ergibt keine verformbare Substanz, weil die dazu notwendige "stabile tropfbare Flüssigkeit" koaguliert. Eine Erhöhung des Wasseranteiles bringt im Ergebnis wieder nur extrem niedrige mechanische Festigkeitswerte.

Mit einem klassischen Tablettierverfahren unter Verwendung von Ton und Graphit als Binde- bzw. Gleitmittel wird eine Abriebfestigkeit an der unteren Grenze des technisch zulässigen Bereiches erzielt. Diese Technologie ist aber zur Herstellung größerer Mengen an Sorbens der gewählten Extrusionsmethode hinsichtlich Ökonomie und Produktivität unterlegen.

Insbesondere zeigt beim Tablettierverfahren die Porenverteilung eine starke Verdichtung des Makroporensystems. Die gemessenen Stickstoffkapazitäten weisen eine durch Zementierung ganzer Makroporenbereiche erfolgte Totlegung bedeutender aktiver Mikroporenanteile der Zeolithkomponente infolge des hohen Preßdruckes sowie des hohen Preßdruckgradienten nach.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung technisch einsetzbarer abriebfester Granulate aus NaMgA-Zeolithen für den Prozeß der Druckswing-Adsorption von Stickstoff aus Gasgemischen, speziell der Abtrennung von Stickstoff und damit der Gewinnung von Sauerstoff aus Luft bei Bedingungen in der Nähe der Raumtemperatur und bei Absolutdrucken zwischen 1/20 und 35 bar.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Sorbentien zur Stickstoffadsorption aus Gasgemischen herzustellen, die den technischen Anforderungen an mechanische Stabilität, Langzeitstabilität der Trenneigenschaften, möglichst geringer spezifischer Materialaufwand und damit geringe Schüttdichte, sowie spezielle Texturwerte zur Erreichung hoher Trenneffekte und hoher Adsorptionskapazitäten genügen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Aluminiumhydroxidgel mit Mineralsäure, insbesondere mit Salpetersäure mit einem Molverhältnis $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,01

bis 0,2 versetzt wird und die so entstandene Mischung von Aluminiumhydroxidgel und basischem Aluminiumnitrat mit Zeolithen dergestalt versetzt wird, daß der Hydrogelanteil 10-50 % beträgt. Dieses Gemisch wird in an sich bekannter Weise mit einer Strangpresse geformt, wobei der Extrusionsdruck im letzten Formgebungsabschnitt 20-300 bar beträgt, und die Formlinge werden bei einer Temperatur von 300-600 °C thermisch nachbehandelt.

Die Na-Mg-A-Zeolithkomponente ist dabei eine Kornfraktion von 1-25 µm Durchmesser und einem Mg-Austauschgrad von 50-85 %.

Zweckmäßigerweise wird der Hydrogelanteil auf 25-35 % eingestellt.

Es ist vorteilhaft, Extrusionsdrücke von 50-90 bar im letzten Formgebungsabschnitt anzuwenden.

Es ist besonders günstig, daß der Na-Mg-A-Zeolith einen Mg-Austauschgrad von 60-75 % aufweist.

Vorteilhaft sind die Zeolithformlinge ringartig ausgebildet.

Die technischen und ökonomischen Vorteile des dargestellten Verfahrens liegen in der wesentlich reduzierten Schüttdichte sowie in erheblich höheren Adsorptionskapazitäten des Extrudates im Vergleich zum tablettierte Formling, weil in dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren die aktiven Zeolithkomponenten durch das vergrößerte Makroporenvolumen sowie durch eine Vergrößerung der mittleren Porendurchmesser für die zu trennenden Gase im wesentlichen zugänglich bleiben.

Die Zeolithformlinge werden als Adsorptionsmittel zur Abtrennung von Stickstoff aus Gasgemischen bei ca. 20 °C und im bekannten Druckswingverfahren zwischen 1/200 und 25 bar Absolutdruck eingesetzt.

Die Erfindung soll nachstehend an 2 Ausführungsbeispielen

näher erläutert werden.

Beispiel 1

Für das Verfahrensbeispiel wird das synthetische Molekularsieb Zeosorb 5 AM (Hersteller VEB CKB Bitterfeld) verwendet, das durch einen zusätzlichen Kationenaustausch auf einen Magnesiumgehalt von 62 % Mg^{2+} gebracht wird. Der nach dem Austausch luftgetrocknete Zeolith wird anschließend im Trockenschrank 2 Stunden auf 120 °C erhitzt.

Dann wird das Zeolithpulver mit dem Bindemittel Brandiser Ton (20 %) und dem für das Pressen notwendige Gleitmittel Graphit (4 %) zu Pellets mit 5 mm Länge und 5 mm Durchmesser verpreßt. Der Abrieb der Pellets liegt bei 9 %.

2,88 kg Pellets werden in einen Adsorber von 4,6 cm Durchmesser und 1,6 m Schütthöhe eingesetzt. Die Aktivierung bis auf 400 °C erfolgt nach Zeitprogramm über mehrere Tage.

In einem Adsorptionszyklus wird Luft zugeführt und Sauerstoff abgetrennt. Nach Durchbruch des Stickstoffs wird auf Werte von 10 bis 100 Torr evakuiert und anschließend mit Inertgas oder Sauerstoff der Druckausgleich wieder hergestellt.

Der Luftdurchsatz wird zwischen 50 und 1000 l/h variiert. Das ergibt Zykluszeiten von 9 bis 30 Minuten. Die erzielten Sauerstoffkapazitäten liegen bei 0 °C bei 1,03 ml Sauerstoff je g Molsieb bzw. bei 20 °C bei 0,69 ml O_2 /g Molsieb.

Beispiel 2

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Adsorptionsmittels werden eingesetzt:

4,3 kg getrocknetes und gemahlenes Böhmithydrogel 5788 Z 100 PM, 300 ml HNO_3 (65 %-ig), mit Wasser auf 3 l aufgefüllt und etwas geknetet,

10 kg NaMg66A-Molsiebpulver,
 6,3 l Wasser
 150 ml NH_4OH (25 %-ig)
 200 ml Polyvinylalkohol (10 %-ig) v. Typ 55/02

Mit diesem Gemisch erfolgt eine Strangformung zu 3 mm
 Formlingen. Die Formlinge werden eingesetzt in eine klein-
 technische, mit Druckswing zwischen 1/20 und 5 bar arbei-
 tende Adsorptionsanlage. Im Vergleich zu Beispiel 1 konn-
 ten folgende Resultate erzielt werden:

		Beispiel 1	Beispiel 2
Schüttdichte	g/cm^3	0,81	0,6
Abrieb	%	8,9	4,56
Porenvolumen	cm^3/g	0,18	0,36

Werte aus Quecksilberporosimeter:

R-10-Wert	Å	417	625
R-50-Wert	"	2679	2358
R-90-Wert	"	4638	6251
Sauerstoffkapazität		0,7 - 1,0	1,1 - 1,7
		in mlO_2/g Molsieb	

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Zeolithformlingen vom Typ A, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aluminiumhydroxidgel mit Mineralsäure in einem Molverhältnis Säure: Al_2O_3 von 0,01 bis 0,2 versetzt wird und die so entstandene Mischung von Aluminiumhydroxidgel und basischem Aluminiumsalz der Mineralsäure mit Na-Mg-A-Zeolithpulver der Körnung 1-25 μm und des Austauschgrades 50-85 % dergestalt versetzt wird, daß der Hydrogelanteil 10-50 % beträgt, woran sich eine Formung durch eine Strangpresse o.dgl. bei einem Druck von 20-300 bar im letzten Formgebungsabschnitt anschließt, gefolgt von einer thermischen Nachbehandlung bei 300-600 °C.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Na-Mg-A-Zeolithpulver innerhalb der Kornfraktion von 1-25 μm Durchmesser mehrere Häufigkeitsmaxima vorzugsweise im Bereich 3-10 μm und 13-20 μm aufweist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Na-Mg-A-Zeolith einen Mg-Austauschgrad von 60-75% aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrogelanteil auf 20-35 % eingestellt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsdruck im letzten Formgebungsabschnitt 50-90 bar beträgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäure HNO_3 Verwendung findet.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt der Zeolithformlinge Ringform aufweist.