



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 616 A1**

4(51) B 01 J 2/00
B 01 J 32/00
C 01 B 33/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 266 278 5 (22) 15.08.84 (44) 25.09.85

(71) Martin-Luther-Universität Halle, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72) Bergk, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Kaatz, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Renger, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr.-Dipl. Chem.; Bettke, Wolfram, Dr. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Säurestabile monosilikatische Granalien**

(57) Die Erfindung betrifft schichtporöse monosilikatische Granalien hoher mechanischer Stabilität, Säureresistenz und mit hohem Aktivsubstanzegehalt. Derartige Granalien finden in Sorptionsprozessen als Ionenaustauscher, als Katalysatoren bzw. Trägermaterial für Katalysatoren und Wirkstoffe Verwendung.

Erfindungsansprüche:

1. Säurestabile monosilikatische Granalien hoher mechanischer Stabilität und Aktivität durch Verformen, Trocknen und Glühen **gekennzeichnet dadurch**, daß Al_2O_3 -freie Schichtsilikate vom Typ $\text{M}_{2/n} \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H, Alkali, Erdalkali, Ammonium}$; $x: 4 \text{ bis } 48$; $y: 2 \text{ bis } 20$) in Pulverform oder in wäßriger Suspension mit einem Feuchtegehalt von 45 bis 60 Ma.-% ohne Zusatz sonst notwendiger Bindemittel granuliert werden.
2. Säurestabile monosilikatische Granalien nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß den Al_2O_3 -freien Schichtsilikaten vor der Formgebung Plastifikatoren zugesetzt werden.
3. Säurestabile monosilikatische Granalien nach Punkt 1. und 2., **gekennzeichnet dadurch**, daß Magadiit verwendet wird.
4. Säurestabile monosilikatische Granalien nach Punkt 1. bis 3., **gekennzeichnet dadurch**, daß der Magadiit in einer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Protonen- oder einer anderen Metallform eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft säurestabile monosilikatische Granalien, die in der Sorptionstechnik, als Ionenaustauscher, als Katalysator oder Katalysatorträger, als Träger für Wirkstoffe und andere Anwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von porösen silikatischen Granalien, bestehend aus nur bzw. vorwiegend einer Silikatkomponente, wird z. B. in DE-OS 1176 106, 1 195 730, 1 931 459, 2 524 484, 2 829 165, 2 829 143 für die Herstellung der Zeolithe vom Typ A, X, Y beschrieben. Allgemeines Prinzip dieser bisher bekannten Herstellungsweisen ist das Verformen von Alumosilikatmaterial mit Bindemitteln zu Strängen, Kugeln oder anderen Formkörpern und die nachträgliche thermische und/oder hydrothermale Behandlung dieser schon geformten Aggregate in alkalischen Salzlösungen. Ziel dieser Verfahren ist es, einen hohen Aktivsubstanzgehalt im Granulat bzw. ein nur aus Aktivsubstanz bestehendes Granulat zu erhalten. So werden stets zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahrensstufen für die Herstellung der Silikatmaterialien benötigt.

Als Bindemittel können z. B. dienen:

- Kaolin bzw. Metakaolin (DE-OS 2 446 974, DE-OS 1 176 106, 1 195 730),
- Diatomenerden (DE-OS 1 176 106),
- amorphes SiO_2 und amorphes Al_2O_3 (DE-OS 2 524 484),
- Wasserglas und/oder Kieselsol und festes amorphes Al_2O_3 (DE-OS 2 829 165),
- eine SiO_2 -Komponente und Al-Salze (DE-OS 2 829 143).

Nach diesem Verfahren ist zwar die Herstellung hochkristalliner Granalien der Zeolithtypen A, X, Y möglich, jedoch sind alle diese erhaltenen Granalien nicht säurestabil und in sauren Medien nicht einsetzbar. Zur Herstellung poröser säurestabiler monosilikatischer Granalien sind bisher keine Verfahren bekannt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von säurestabilen monosilikatischen Granalien hoher Stabilität und Aktivität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, säurestabile Granalien durch bindemittelfreie Formgebung geeigneter Silikatkomponenten zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß säurestabile monosilikatische Granalien hoher mechanischer Stabilität und Aktivität durch Verformen, Trocknen und Glühen von Al_2O_3 -freien Schichtsilikaten vom Typ $\text{M}_{2/n} \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H, Alkali, Erdalkali, Ammonium}$; $x = 4 \text{ bis } 48$; $y = 2 \text{ bis } 20$) in Pulverform oder in wäßrigen Suspensionen mit einem Feuchtegehalt von 45 bis 60 Ma.-% ohne Zusatz sonst notwendiger Bindemittel granuliert werden.

Zu dieser Gruppe von Schichtsilikaten zählen insbesondere ein Natriumoctosilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ (y variiert je nach Trockenzustand), Silikate des Magadiit- ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 14 \text{SiO}_2 \cdot 9-11 \text{H}_2\text{O}$) und Kenyaityps ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 22 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$).

Die Na-Ionen der synthetischen Schichtsilikate können unter Beibehaltung der porösen Struktur gegen andere Metallionen sowie Protonen oder NH_4 -Ionen ausgetauscht und in dieser Form zur Granulation eingesetzt werden. Die innere Porosität der Schichtsilikate bleibt in sauren Medien erhalten, da ein Ablösen von Al_2O_3 -Spezies aus dem kristallinen Gitterverband, wie es von zeolithischen Alumosilikaten bekannt ist, aufgrund der besondere Al-freien Struktur nicht möglich ist.

Erfindungswesentlich ist, daß die erfindungsgemäßen säurestabilen monosilikatischen Granalien nur eine Silikatkomponente — z. B. ein Schichtsilikat vom Magadiit-Typ — und ein Verformungshilfsmittel als plastifizierenden Zusatz enthalten. Durch geeignete Kombination der Komponenten wird eine zur Formgebung geeignetes Gemisch erhalten. Als Plastifikatoren können u. a. Polyvinylalkohol und Gelatine in pulverförmigem bzw. gequollenem Zustand Verwendung finden. Der Plastifikator wird nach dem Formgebungsprozeß durch Glühen aus dem Granulat entfernt.

Die erfindungsgemäßen säurestabilen monosilikatischen Granalien werden erhalten, indem das pulverförmige Magadiit mit dem Plastifikator in einem Mischaggregat homogenisiert wird. Der Zusatz an Plastifikator kann 2 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise 4 bis 6 Ma.-%, bezogen auf die glühverlustfreie Menge Magadiit, betragen. Das homogenisierte Gemisch wird nachfolgend unter Flüssigkeitszugabe in einen plastischen Zustand überführt. Als Flüssigkeiten können neben Wasser verdünnte Alkali- oder Erdalkalihydroxidlösungen Verwendung finden. Die plastische Masse wird nachfolgend mit den bekannten Verformungsaggregaten in die Granulatform überführt. Das auf diese Weise hergestellte Granulat erhält nach der Trocknung seine endgültige mechanische Stabilität durch Glühen bei mindestens 773 K. Durch die gezielte Nutzung der selbstbindenden Eigenschaften der Schichtsilikate ergibt sich nach den beschriebenen Verfahren die Möglichkeit, unter Verzicht jeglicher Bindemittelzusätze ein homogenes, vollständig aus Aktivkomponente bestehendes Granulat von hoher mechanischer Festigkeit herzustellen. Kennzeichnend für das Granulat sind ein schichtporöser Strukturaufbau und eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber sauren Medien, die eine vielseitige Anwendung in der Adsorptionstechnik und Katalyse ermöglichen.

Ausführungsbeispiele**Beispiel 1:**

100g Magadiit (H-Form) mit einem Glühverlust von 5,0Ma.-% und 5,7g Polyvinylalkohol (PVA 55/02) werden in einem Doppelmuldenknetter über einen Zeitraum von 3⁰ Minuten homogenisiert. Das homogene Gemisch wird nachfolgend unter Flüssigkeitszugabe in einen plastischen Zustand überführt, so daß der Glühverlust des entstehenden Gemisches 48Ma.-% beträgt. Das homogene plastische Gemisch wird mit einer Strangpresse zu Stranggranulat von 3mm Durchmesser verformt. Nach der Trocknung erhält das Stranggranulat seine endgültige mechanische Festigkeit durch Glühen bei 773K über 6 Stunden.

Das geglühte Stranggranulat besitzt folgende Festigkeitskennwerte:

Druckfestigkeit: 16,4 MPa (nach TGL 22309 Bl. 5)

Mahlabrieb: 4,5 Ma.-% (nach TGL 22309 Bl. 6).

Die statische Benzolaufnahmekapazität bei 298K und $p/p_s = 0,45$ und 298K beträgt 11,9Ma.-%.

Beispiel 2 bis 5

Entsprechend dem Beispiel 1 werden Granulate mit folgenden charakteristischen Kennwerten bei Variation der Herstellungsparameter erhalten (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 6:

3,3kg pulverförmiges Na-Magadiit mit einem Glühverlust von 17,7Ma.-% werden in einem Mischgranulator bei Eindüsung von Wasser, so daß ein Wassergehalt der Masse von 48Ma.-% resultiert, unter Einwirkung von Schaufelwerk und Messerkopf in ein Kugelgranulat überführt. Nach Trocknung bei 383K verfügt das Granulat über eine hohe mechanische Festigkeit. Nach Glühen bei 773K für die Dauer von 6h beträgt der Mahlabrieb 3,3Ma.-%.

Tabelle 1: Herstellungsparameter und Kenndaten der Produkte für Beispiel 2 bis 5

Beispiel	Einsatzform des Silikates	Herstellungsparameter		Produkt-Kenndaten		Sorptionsdaten ¹	
		Feuchtegehalt des plastischen Gemisches [Ma.-%]	Glühtemperatur [°C]	Druckfestigkeit [MPa]	Mahlabrieb [Ma.-%]	H ₂ O [g/100 g]	Benzen [g/100 g]
2	Na-Magadiit	52	500	18,0	—	5,8	7,4
3	Na-Magadiit	52	600	15,8	2,3	0,7	—
4	Ca-Magadiit	56	500	17,7	4,3	2,3	6,2
5	Ca-Magadiit (nach Säurestabilitätstest) ²	—	—	16,1	—	—	—

¹ Aktivierung bei 2,5h bei 723K
Sorption bei 293K und H₂O-Partialdruck von p/p_s 0,04
Benzen-Partialdruck von p/p_s 0,45

² beschrieben in DD-WP 119199