



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 391 A1**

4(51) C 01 B 33/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 269 922 5	(22)	27.11.84	(44)	06.11.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72)	Huhn, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mahlitz, Peter, Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Krüger, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seidel, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung gemischtioniger Molekularsiebe

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Molekularsieben betrifft ein Ionenaustauschverfahren. Das Ziel der Erfindung ist die weitestgehende Minimierung bzw. völlige Beseitigung der bei Ionenaustauschverfahren üblichen Nachteile, z. B. ungünstige Materialökonomie, hoher Gehalt an Wasserschadstoffen, Bildung schwerlöslicher Niederschläge im Kanalnetz eines Betriebes oder ähnlichen Einrichtungen. Erfindungsgemäß wird das Ziel erreicht, indem zu verwerfende Ionenaustauschlösung mit unbehandeltem Molekularsieb und das bereits ein- oder mehrmals ausgetauschte Molekularsieb im letzten Austauschschritt mit frischer Ionenaustauschlösung behandelt wird.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2498

Verfahren zur Herstellung
gemischtioniger Molekularsiebe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gemischtionigen zeolithischen Molekularsieben, die danach allein oder in entsprechenden Mischungen in Trenn-, Adsorptionsprozessen, in der Katalyse u.a. Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Als Stand der Technik ist bekannt, daß Zeolithe durch einen teilweisen oder vollständigen Ionenaustausch mit einem oder mehreren anderen Kationen, als im Zeolith ursprünglich enthalten sind, in ihrem Eigenschaftsbild markant verändert werden können.

Der Ionenaustausch wird üblicherweise durch das Behandeln des Zeoliths mit dem oder die gewünschten Kation(en) enthaltenden wäßrigen Lösungen unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (Temperatur, Zeit, pH-Wert) vorgenommen. Die solcherart behandelten Zeolithe werden von der Ionenaustauschlösung abgetrennt, gewaschen und stehen dann für die Weiterverarbeitung bzw. dem direkten Einsatz zur Verfügung.

(DD-PS 109 985 und 112 659, DE-AS 1 467 053, 2 063 640 und 2 233 239, DE-OS 2 239 423)

Nachteilig wirkt sich bei dieser Verfahrensweise die Gesetzmäßigkeit aus, daß insbesondere zur Erzielung eines hohen Austauschgrades und bei Kationen, die keine wesentlich höhere Selektivität besitzen als die aus dem Zeolith auszutauschenden, ein sehr hoher Überschuß vorgelegt werden muß, da nur ein kleiner Teil der angebotenen Kationen eingetauscht wird. Nachteilig ist außerdem, daß zur Erzielung eines sehr hohen bzw. vollständigen Ionenaustausches diese Prozedur zweimal oder noch öfter durchgeführt werden muß und die anfallenden Austauschlösungen verworfen werden, wodurch eine ungünstige Materialökonomie entsteht. Die zu verwerfenden Austauschlösungen können weitere nachträgliche Schwierigkeiten bereiten, wenn die auszutauschenden Kationen mit anderen Wasser- (Abwasser-) Inhaltsstoffen z. B. schwerlösliche Niederschläge bilden oder Wasserschadstoffe sind, die einem Vorfluter nicht zugeführt werden dürfen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel und damit die Aufgabe der Erfindung, ein Ionenaustauschverfahren zu entwickeln, daß nicht die bekannten Nachteile der herkömmlichen Ionenaustauschverfahren - i. b. schlechte Materialökonomie, Ausfall von schwerlöslichen Niederschlägen in nachgeschalteten betrieblichen Einrichtungen, Abgabe von Wasserschadstoffen - aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das Ziel erreicht, am Beispiel für einen Ionenaustausch (IA) in 2 diskreten Schritten aufgezeigt, wenn das Molekularsieb im 1. Ionenaustausch zunächst mit einer Ionenaustauschlösung behandelt wird, die bereits einem Austausch unterworfen wurde, von dieser Lösung abgetrennt und danach in einem 2. Ionenaustausch mit neuer Ionenaustauschlösung ein weiterer Kationenaustausch durchgeführt wird.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren sind alle zeolithischen Molekularsiebe zugänglich, z. B. Typ A, X, Y, Mordenit, ZSM, allein oder in Mischungen, sofern sie austauschbare Kationen enthalten, die gegen andere Kationen des periodischen Systems der Elemente, z. B. der Gruppen Ia, IIa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb, ausgetauscht werden.

Durch 2 Tabellen soll das Prinzip verdeutlicht werden.

Tabelle 1

Austausch in 2 Schritten

Zyklus- Nr.	Bezeichnung Molsieb	Ionenaustausch Beladung mit	Bezeichnung der IA-Lösung nach IA
1	MS 11	neuer Lösung	L 11
	MS 12	neuer Lösung	L 11 (2)
2	MS 21	L 11 (2)	L 12
	MS 22	neuer Lösung	L 21
3	MS 31	L 21	L 22
	MS 32	neuer Lösung	L 31
4	MS 41	L 31	L 32
	MS 42	neuer Lösung	L 41

Tabelle 2

Austausch in 3 Schritten

Zyklus- Nr.	Bezeichnung Molsieb	Ionenaustausch Beladung mit	Bezeichnung der IA-Lösung nach IA
1	MS 11	neuer Lösung	A
	MS 12	neuer Lösung	B
	MS 13	neuer Lösung	C
2	MS 21	B	B 3
	MS 22	C	C 2
	MS 23	neuer Lösung	L 21
3	MS 31	C 2	C 3
	MS 32	L 21	L 22
	MS 33	neuer Lösung	L 31
4	MS 41	L 22	L 23
	MS 42	L 31	L 32
	MS 43	neuer Lösung	L 41

Zyklus- Nr.	Bezeichnung Molsieb	Ionenaustausch Beladung mit	Bezeichnung der IA-Lösung nach IA
5	MS 51	L 32	L 33
	MS 52	L 41	L 42
	MS 53	neuer Lösung	L 51

usw.

Aus dem Zyklus werden die Molsiebproben -2, s. Tabelle 1, -3, s. Tabelle 2 und die Lösungsproben -2(-3) ausgeschleust, wobei das Abprodukt Austauschlösung (im Idealfall) keine in das Molekularsieb einzutauschende Kationen mehr enthält. Aus Tabelle 1 bzw. 2 ist ersichtlich, daß bedingt durch die zwei-(drei-)malige Behandlung eines Molekularsiebes zunächst in der Summe ein höheres Kationenangebot für das Molekularsieb besteht, als nach zwei-(drei-)maliger Nutzung der Austauschlösung. Mit dem 4. Zyklus bei zweimaliger bzw. mit dem 5. Zyklus bei dreimaliger Nutzung der Austauschlösung zum Ionenaustausch stellt sich jedoch - konstante technologische Bedingungen vorausgesetzt, zutreffend s. Beispiel Ba^{++} und Ca^{++} - ein Gleichgewicht zwischen der in das Molekularsieb eingetauschten Kationenmenge und der Kationenmenge der "neuen Lösung" ein. Allgemein stellt sich die Gleichgewichtslage nach einer bestimmten Zyklenzahl in Abhängigkeit von den Austauschbedingungen und der einzutauschenden Kationenart ein. Diese Gleichgewichtslage wird von den für Ionenaustauschvorgänge bekannten Einflußgrößen (z.B. Selektivität, Austauschzeit, Temperatur, Konzentration, Rührgeometrie) gleichermaßen beeinflußt und muß beachtet werden. Mit dem Erreichen dieses Gleichgewichts beginnt die erfindungsgemäße Verfahrensweise voll wirksam zu werden.

Tabelle 3 Angabe des Ergebnisses des 4. Zyklus
(Prinzip s. Tabelle 1)

Ver- such	Angebot Mol Ba ⁺⁺ : Mol 13X	Ba ⁺⁺ -Kon- zentration (%)	Ba ⁺⁺ -Aus- tauschgrad (IA-%)	Ba ⁺⁺ -Rest- gehalt in IA-Lösung (rel-%)
1	1,05 : 1	4,58	88,6	5,5
2	0,95 : 1	4,15	85,8	3,0
3	0,85 : 1	3,71	79,6	0,6
4	1,05 : 1	0,72	95,6	4,0

Beispiel 2 Austausch am Molekularsieb Typ 4A

Gewählte Bedingungen für den Eintausch von Ca⁺⁺-Ionen
im Molekularsieb Typ 4A:

zweimaliger Austausch

Molekularsiebeinsatzmenge (wasserfrei) : 200 g

Austauschlösung: 1 l

Austauschtemperatur: 25 °C

Austauschzeit: 2 X 3 Std.

Tabelle 4 Angabe des Ergebnisses nach dem 5. Zyklus
(Prinzip s. Tabelle 1)

Versuch	1	2
Angebot Mol Ca ⁺⁺ :Mol 4A	0,768:1	0,99:1
Ca ⁺⁺ -Konzentration (g/l)	22,2	28,6
Ca ⁺⁺ -Austauschgrad (IA-%)	65,0	69,1
Ca ⁺⁺ -Restgehalt in IA-Lösung (rel-%)	14,8	26,0

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von gemischtionigen zeolithischen Molekularsieben durch Ionenaustausch, gekennzeichnet dadurch, daß das Ausgangsmolekularsieb schrittweise einem Ionenaustausch unterzogen wird, wobei zunächst in dem (den) ersten Schritt(en) bereits verwendete Austauschlösung und erst im letzten Schritt neue Austauschlösung eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Austausch in 3 diskreten Schritten erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Austausch in 2 diskreten Schritten vorgenommen wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Ionen Kationen der Elemente der Gruppen Ia, IIa, und/oder IIIb des Periodischen Systems der Elemente eingesetzt werden.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Ionen Ca^{++} - oder Ba^{++} -Kationen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Austausch im Temperaturbereich 10 bis 95 °C erfolgt.