



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 609 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 33/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 291 774 2	(22)	27.06.86	(44)	07.11.91
(71)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Prast, Günter; Lehmann, Peter, Dipl.-Ing.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Harms, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Peter, Dipl.-Chem.; Elle, Claus, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Komplette Chemieanlagen Dresden, O - 8012 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung granulierter synthetischer Zeolithe				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithgranulaten mit einem häufigsten Porenradius von 200 bis 600 Å, die durch eine Alkalibehandlung bei einem Molverhältnis von $\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lösg.}}:\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Zeol.}} = 1,5$ bis 2,5 über 12 bis 24 Stunden bei 353,15 bis 373,15 K erfolgt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung granulierter synthetischer Zeolithe, die eine hohe statische Adsorptionskapazität und große Festigkeit der Granulate besitzen, verbunden mit der Fähigkeit, Vorgänge der Adsorption und des Ionenaustausches vergleichsweise schnell ablaufen zu lassen, mit einem häufigsten Porenradius im Zwischenkornbereich von 200 bis 800 Å, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Granulate nach der Glühung bei 773,15 bis 923,15 K auf einen Wassergehalt von mindestens 16 Ma.-% hydratisiert werden, einer Alkalibehandlung über 12 bis 24 Stunden bei 353,15 bis 373,15 K unterworfen werden und bei 623,15 bis 723,15 K nachaktiviert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Granulate höchstens 0,8 g Wasser 100 g Zeolithgranulat, wasserfrei, je Stunde beträgt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkalibehandlung der Granulate in Gegenwart eines Metallions der Gruppe I des PSE durchgeführt wird bei einem Molverhältnis

$$\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}} : \text{Al}_2\text{O}_{3\text{Zeol.}} = 1,5 \text{ bis } 2,5$$

wobei $\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}}$ ein Metalloxid der Gruppe I des PSE in der Lösung, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{Zeol.}}$ das Aluminiumoxid im Zeolith bedeutet.

4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Granulate vor der Alkalibehandlung einen Gehalt an Metallionen der Gruppe II des PSE in einer Höhe von 50 bis 80 Mol-%, ionenausgetauscht, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung spezieller verformter synthetischer Zeolithe, die insbesondere für den Einsatz in Adsorptions-, Ionenaustausch- oder Katalyseverfahren geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannterweise werden kristalline Zeolithe durch Reaktion von aluminat- und silicathaltigen Lösungen und der anschließenden hydrothermalen Kristallisation der dadurch entstandenen amorphen Fällungsprodukte hergestellt (DE-AS 1038016, DE-AS 1038017).

Zur technischen Anwendung muß das Zeolithpulver mit einem Bindemittel zu Granalien verformt werden (US-PS 1055515, AT-PS 1999167).

Die DD-PS 154009 beschreibt ein Verfahren zur nachträglichen Behandlung von Zeolithgranalien mit Kristallisationsmutterlauge für 8 Stunden bei 343,15 bis 353,15 K zur Verbesserung der Granulatfestigkeit. Nach DD-PS 116207 werden Zeolithgranulate, die mit sehr feinteiligem Kaolinit oder Hydroglimmer von 250 bis 500 Å als Teilchengröße verformt wurden, bei 873,15 bis 973,15 K kalzinieren und anschließend 4 Stunden bei 363,15 K einer Laugebehandlung unterworfen, um eine teilweise Herauslösung der Poren blockierender Bindemittelanteile zu bewirken. Eine Zeolithisierung des Bindemittels durch eine alkalische Reaktion über 12 bis 24 Stunden bei Temperaturen von 353,15 bis 373,15 K im Anschluß an eine Kalzinierung, die eine Metakaolinphasenbildung bewirkt, beschreiben DE-OS 2715678, DE-OS 2852674, DE-OS 3203777, DE-OS 2715934, US-PS 3119660, US-PS 3114603 sowie auch DD-PS 229308.

Bei allen diesen Arbeiten wird ein kristalliner Zeolith aus Lösungen, Kaolin bzw. Bindemittelanteilen gebildet. Es entstehen Zeolithporen, also die Primärporosität des Adsorptionsmittels. Eine gezielte, definierte Veränderung der sogenannten Sekundärporosität, das ist der Porenanteil des verformten Zeolithadsorptionsmittels, der durch das Zwischenkornvolumen der Zeolithkristalle und Tonteilchen eines Granulatkorner gebildet wird, erfolgt bei allen diesen genannten Arbeiten nicht. Doch gerade dieser Porenanteil ist auf Grund seiner Rolle bei der Diffusion der Adsorbatmoleküle zu den Adsorptionszentren für den Adsorptions- und Desorptionsprozeß von entscheidender Bedeutung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Zeolithgranulates, das auf Grund seiner speziellen Sekundärporosität eine erhöhte statische und dynamische Adsorptions- und Ionenaustauschkapazität besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, durch eine spezielle Alkalibehandlung von Zeolithgranulaten die Sekundärporosität, d. h. das Zwischenkornvolumen der Granulate, derart zu verändern, daß diese für Adsorptions- bzw. Ionenaustauschvorgänge insgesamt ein besonders günstiges Verhalten aufweisen. Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von Zeolithgranulaten, die

durch eine veränderte Sekundärporosität, speziell durch Verringerung des häufigsten Porenradius im Zwischenkornbereich auf 200 bis 800 Å, verbesserte statische und dynamische Adsorptions- und Ionenaustauscheigenschaften besitzen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß geglühte Zeolithgranulate in Kugel- oder Strangform der Granulatgröße 0,5 bis 5 mm nach der Glühung im Temperaturbereich 773,15 bis 923,15 K einer Hydratisierung auf einen Wassergehalt von mindestens 16 Ma.-% bei einer Hydratisierungsgeschwindigkeit von höchstens 0,8 g Wasser pro 100 g Zeolithgranulat, wasserfrei, und Stunde, unterzogen werden. Anschließend werden die hydratisierten Granulate 12 bis 24 Stunden einer Alkalibehandlung bei einer Temperatur von 353,15 bis 373,15 K unterworfen. Diese wird erfindungsgemäß bei einem Molverhältnis

$$\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{ Zeol.} = 1,5 \text{ bis } 2,5$$

durchgeführt. Dabei bedeuten $\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}}$ ein Metalloxid der Gruppe I des PSE, das sich in der Lösung befindet, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ Zeol.}$ das Aluminiumoxid im Zeolith. Abschließend müssen die Granulate gewaschen, bei 393,15 K getrocknet sowie bei 623,15 bis 723,15 K nachaktiviert werden. Im einzelnen werden dazu die Zeolithgranulate nach der üblichen Verformung mit Tonbindemitteln bei 393,15 K getrocknet und bei 923,15 K geglüht. Die Verformung kann dabei üblicherweise in Wirbelmischern oder Granuliertrommeln zu Kugelgranulaten oder mittels Extruder zur Stranggranulaten erfolgen. Der eigentlichen Alkalibehandlung der geglühten Granulate geht erfindungsgemäß ein Hydratisierungsprozeß voraus. Das Granulat wird dabei unter statischer oder dynamischer Feuchtigkeitzufuhr auf einen Wassergehalt von mindestens 16 % rehydratisiert, wobei die Hydratisierungsgeschwindigkeit zur Vermeidung von hydrothormaler Schädigung 0,8 g Wasser pro 100 g wasserfreies Zeolithgranulat und Stunde nicht überschreiten soll. Das hydratisierte Produkt wird nun 12 bis 24 Stunden bei 353,15 bis 373,15 K mit einer Alkalilösung möglichst unter Rühren oder Umpumpen der Lösung behandelt. Es wurde gefunden, daß zur Erzielung der gewünschten Ergebnisse die Reaktion bei einem molaren Verhältnis von

$$\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{ Zeol.} = 1,5 \text{ bis } 2,5$$

besonders günstig verläuft, wobei $\text{Me}_2\text{O}_{\text{Lös.}}$ die molare Konzentration an Alkalioxid in der Lösung ist, Me die Metallionen der Gruppe I des PSE darstellen können. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ Zeol.}$ ist der molare Anteil Aluminiumoxid im Zeolith. Als vorteilhaft hat sich weiterhin erwiesen, als Ausgangsprodukte bereits teilweise oder völlig in der erfindungsgemäß benötigten Form ionenaustauschte Zeolithpulver einzusetzen, die gegebenenfalls nach der Alkalibehandlung einem zweiten Ionenaustausch unterzogen werden müssen. Dieser erfolgt meist in der üblichen Form des Umpumpens von Salzlösungen in einem Behälter mit dem Zeolithgranulat, aber auch in der Art des Batch-Verfahrens. Den Abschluß der Behandlung bilden eine Wäsche zur Abtrennung des Alkalirestes, eine Trocknung bei 393,15 K und eine Aktivierung bei 623,15 bis 723,15 K. Die erfindungsgemäß nach derartigen Methoden hergestellten Zeolithgranulate zeigen einerseits wesentlich verbesserte Granulatfestigkeiten, während die strukturellen Veränderungen im Bereich der Sekundärporosität die Adsorptionseigenschaften derart beeinflussen, daß Verfahren, wie die Stickstoff-Sauerstoff-Trennung oder die Wasserstoffreinigung nach der Druck-Wechsel-Adsorption oder auch Ionenaustauschvorgänge, wie der Ammoniumaustausch bei biologischen Prozessen, unter besonders günstigen Parametern betrieben werden können.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele sollen das Wesen der Erfindung erläutern:

Beispiel 1

6 kg Zeolith 5A Pulver mit einem Wassergehalt von 34,3 Ma.-% und einem CaO-Gehalt von 13,7 Ma.-% wurden mit 1,2 kg Kaolin Wolfka von 10,2 Ma.-% Wassergehalt in einem Mischgranulator unter Zusatz von 0,5 l Wasser zu Kugelgranulat verformt. Das Produkt wurde bei 393,15 K getrocknet und von Unter- und Überkornanteilen durch Siebung von 0,5 bis 1,0 mm getrennt. 4,85 kg dieses Granulates wurden 6 Stunden bei 600 °C geglüht. Damit hatte man das Ausgangsprodukt der erfindungsgemäßen Behandlung erhalten. An der Luft in 5 mm Schichtdicke ausgebreitet, nahm das geglühte Granulat innerhalb 48 Stunden einen Wassergehalt von 17,5 Ma.-% an. Das hydratisierte Produkt wurde in einem geschlossenen Gefäß mit 10,8 l 10%iger Natronlauge versetzt und unter langsamen Rühren 24 Stunden bei 368,15 K gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt über einem 0,4 mm Sieb von der Lage dekantiert und mit 40 l Wasser gewaschen. Danach wurde ein Ionenaustausch durchgeführt, indem das erhaltene Material 6 Stunden in einer Lösung von 5,35 kg Calciumchlorid in 35,9 l Wasser gerührt wurde. Nach abermaligem Waschen mit 400 l Wasser, Trocknung bei 393,15 K und Aktivierung bei 623,15 K hatte das erhaltene Material gegenüber dem Ausgangsprodukt die in Tabelle 1 zusammengestellten Kennwerte:

Tabelle 1

	N_2 -Aufnahme ¹⁾ (cm ³ : 293,15 K)	Abriebfestigkeit (Ma.-%)	Staubanteil (Ma.-%)	häufigster Sekundär- porenradius (Å)
Ausgangsprodukt	1 630	11,3	0,50	2 938
erfindungsgemäßes Produkt	2 040	1,8	0,02	243

¹⁾ Nach einer speziellen Methode, bei der über 500 ml Zeolith 3 Minuten lang 100 l/h Trockenluft zur Adsorption geleitet wurden. Danach erfolgte die Desorption 5 Minuten mit trockenem Sauerstoff. Der Meßwert ergibt sich aus dem Durchschnitt der letzten 3 von 5 Zyklen.

Beispiel 2

50 kg Zeolithpulver des Typs A mit 35,4 Ma.-% Wassergehalt und 14,2 Ma.-% CaO-Gehalt wurden mit 11 kg Brandiser Ton von 11,8 Ma.-% Wassergehalt gemischt und unter Zugabe von 4,5 l Wasser in einem Wirbelmischer zu Kugelgranulaten verformt. Die Granulate wurden bei 393,15 K getrocknet und auf eine Granulatgröße von 1 bis 2 mm abgesiebt. 25 kg des Produktes wurden 6 Stunden bei 600 °C geglüht und anschließend in ein geschlossenes Gefäß überführt. Durch die Zeolithschüttung in dem Gefäß wurden 10 m³/h wasserdampfgesättigte Luft 25 Stunden geleitet und anschließend ebenso 500 l/h 10%ige Natronlauge von 368,15 K für 12 Stunden umgepumpt. Danach wurde die Lauge abgelassen, die Schüttung mit 100 l Wasser gewaschen und mittels eines Luftstromes von 10 m³/h und 383,15 K innerhalb von 6 Stunden getrocknet. Eine Aktivierung bei 400 °C bildete den Abschluß. Der erhaltene Zeolith ist in Tabelle 2 im Vergleich zum Ausgangsmaterial charakterisiert.

Tabelle 2

	Wasserdampfadsorptionskapazität bei 20 °C: 0,08 kPa (g H ₂ O/100 g MS)	Abriebfestigkeit (Ma.-%)	Staubgehalt (Ma.-%)	häufigster Sekundär- (Å)
Ausgangsprodukt	18,4	2,8	0,1	3 172
erfindungsgemäßes Produkt	19,7	1,5	0,02	358

Beispiel 3

10 kg Zeolith 13 X Pulver wurden wie in Beispiel 1 beschrieben mit Tonbindemittel zu Kugeln verformt. Die geglühten 7,5 kg Kugeln von 1 bis 1,6 mm Durchmesser wurden an der Luft ausgebreitet, 24 Stunden zu einem Wassergehalt von 18,2 Ma.-% hydratisiert und anschließend mit 13,5 l 10%iger Natronlauge 18 Stunden unter Rühren auf 363,15 K erhitzt. Danach wurde von der Lauge dekantiert, mit 50 l Wasser gewaschen, getrocknet und bei 623,15 K aktiviert. Tabelle 3 zeigt die charakteristischen Kennwerte im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Tabelle 3

	Wasserdampfadsorptionskapazität bei 20 °C: 0,08 kPa	Abriebfestigkeit	Staubgehalt	häufigster Sekundärporenradius
Ausgangsprodukt	18,4	2,8	0,1	3 423
erfindungsgemäßes Produkt	19,7	1,5	0,04	376