DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 551

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.³	
(11)	150 551	(44)	09.09.81	3(51)	B 01 D 53/02
(21)	WP B 01 D / 221 026	(22)	12.05.80		

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD

(72) Bettke, Wolfram, Dr. Dipl.-Ing.; Harms, Uwe, Dr. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Seidel, Rüdiger, Dr. Dipl.-Chem.; Siekiera, Helga; Gatzke, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße

(54) Mittel mit spezifischer Adsorptionskapazität

(57) Die Erfindung betrifft Mittel mit spezifischer Adsorptionskapazität zur Entfernung von Kohlendioxid und/oder Wasserdampf aus Gasen und Gasmischungen. Die erfindungsgemäßen Mittel bestehen aus mit säureaktivierten Tonen verformten Zeolithgranalien und können in Adsorptionsprozessen, z.B. bei der Schutzgaserzeugung, der Reinigung von Luft, Erdgas und anderen Gasen verwendet werden.

8 Seiten

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 5.5. 1980
2008

Mittel mit spezifischer Adsorptionskapazität

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zeolithgranalien in Adsorptionsprozessen, die die Entfernung von Kohlendioxid, Wasserdampf bzw. deren Gemische aus Stoffen und Stoffgemischen zum Inhalt haben. Es kann sich beispielsweise um Prozesse wie die Schutzgaserzeugung, die Reinigung von Luft, Erdgas und anderen Gasen handeln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zeolithische Molekularsiebe zur Entfernung von Kohlendioxid, Wasserdampf bzw. deren Gemische aus Stoffen und Stoffgemischen einzusetzen. Um diesen selektiven Adsorptionsprozeß effektiv zu gestalten, sind Spezialtypen von zeolithischen Molekularsieben entwickelt worden. Neben dem Einsatz eines Molekularsieb-Adsorbens mit einer Porengröße, die für die Adsorption von Kohlendioxid, Wasserdampf bzw. deren Gemische geeignet ist, wird beispielsweise, um

besonders hohe Kapazitätswerte zu erreichen, ein 5A-Zeolith eingesetzt, der einen Ionenaustauschgrad (Substitution der Na^{+}-Ionen durch Ca^{2+}-Ionen) von 80 % besitzt (DE-OS 2 329 210).
Nach der DE-OS 2 531 670 ist ein besonderer Molekularsiebtyp mit der Bezeichnung Zeolith VK-2 hergestellt worden, wo zur Entfernung von Kohlendioxid die Ca-, Na- und K-Formen benutzt werden.
Gemäß DE-OS 2 446 974 werden zur Adsorption von Kohlendioxid Zeolith - X - Molekularsiebkörper verwendet, die aus Zeolith X, Metakaolin und Natronlauge hergestellt worden sind.
Der Einsatz von Spezialtypen zeolithischer Molekularsiebe erfordert zusätzlich hohe Kosten, die durch das Erreichen sehr hoher Ionenaustauschgrade bzw. der Nachkristallisationen beim Herstellungsprozeß entstehen.
Weiterhin gibt es verfahrenstechnische Lösungen, die den Adsorptionsprozeß für Kohlendioxid, Wasserdampf bzw. deren Gemische optimal ablaufen lassen. Nach DE-OS 2 724 763 werden hintereinander geschaltete Reinigungs- und Adsorptionsbetten verwendet, wo die Adsorption bei hohem und die Desorption bei niedrigem Druck erfolgt. Im Reinigungsteil werden Wasserdampf und Kohlendioxid festgehalten. Durch den Einsatz der vier verschiedenen Adsorbentien Silikagel, aktivierte Tonerde, Aktivkohle und Molekularsieb 5A ist der Prozeß sehr kompliziert angelegt.
Eine andere Möglichkeit ist die Vorbeladung der Molekularsiebtypen 5A und 13X mit Ammoniak (DE-AS 1 911 670), wodurch das Aufnahmevermögen für Kohlendioxid erhöht werden soll. Nach DE-OS 2 208 467 besteht in dem Adsorptions-

verfahren die Regenerationsphase aus einer ersten Stufe, in der ausschließlich die Kohlensäureentziehungsschicht erhitzt wird, und einer zweiten Stufe, in der die Erhitzung unterbrochen wird. Es wird mit einem Gas gespült, das teilweise schon von Kohlendioxid gereinigt ist.
Ein anderes Verfahren benutzt die bekannten Zeolithe vom Typ A und X zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, wobei die Adsorptionstemperaturen zwischen -40 und +4 °C liegen sollen (DE-OS 2 656 633).
Um die Trennung von Kohlendioxid und Edelgasen durchführen zu können, wird nach DE-AS 1 794 140 das Adsorptionsmittel vor dem Regenerieren jeweils mit der reinen adsorbierbaren Komponente des zu brennenden Gasgemisches gespült.
In den dargelegten Methoden werden für den spezifischen Anwendungsfall der Adsorption von Kohlendioxid verfahrenstechnische Lösungen vorgestellt, die den Prozeß kostengünstig, weniger energieaufwendig, insgesamt wirkungsvoller ablaufen lassen sollen.
Die Verwendung spezifisch verformter Molekularsiebgranalien könnte die besonderen verfahrenstechnischen Lösungen zumindest teilweise überflüssig machen, so daß der Prozeß einfacher und überschaubarer gestaltet werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für die Entfernung von Kohlendioxid, Wasserdampf bzw. deren Gemische aus Gasen und Gasgemischen spezifische Adsorptionsmittel einzusetzen, ohne daß besondere verfahrenstechnische Lösungen bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen angewendet werden müssen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß mit säureaktivierten Tonen gebundene Molekularsiebgranulate in Adsorptionsprozessen zur Entfernung von Kohlendioxid, H_2O-Dampf bzw. deren Gemischen vorteilhaft eingesetzt werden können.
Die erfindungsgemäßen Mittel können nach bekannten Verfahren z. B. auf folgende Weise hergestellt werden:
Ton, wie z. B. Bentonit, werden mit einer Säure unter Rühren über einen längeren Zeitraum bis zum Sieden erhitzt, die Suspension anschließend auf einer Nutsche bis zu einem pH von 5,5 gewaschen, der Filterkuchen getrocknet und zerkleinert. Das erhaltene säureaktivierte Bindemittelpulver wird in einer Menge von etwa 20 Gew.-% mit einem entsprechenden Zeolith, wie z. B. Zeolith 13X oder Typ 4A verformt und gebrannt.
Diese Zeolith-Agglomerate besitzen erhöhte Adsorptionskapazitäten für die o.g. Komponenten und deren Gemische und zeichnen sich darüberhinaus durch größere Druck- und Abriebfestigkeit aus. Dadurch werden Standzeit und Betriebssicherheit von Adsorptionsanlagen mit Fest-, Bewegt- oder Wirbelbetten entscheidend verbessert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zeolithagglomerate verdeutlichen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einer Säule wurden mit verschiedenen tonigen Bindemitteln verformte Zeolith 13X - 3 mm - Stranggranulate auf ihre CO_2- und H_2O-Dampf-Durchbruchskapazität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargelegt.
Die Untersuchungsbedingungen waren:

CO_2-Partialdruck: 30,4 Pa
H_2O-Partialdruck: 4,24 kPa
Trägergas: Luft
lin. Strömungsgeschwindigkeit: 0,05 m/s

Die Ergebnisse gemäß Tabelle 1 zeigen, daß die mit säureaktivierten Ton verformten Granulate erhöhte Durchbruchskapazitäten für CO_2 und H_2O-Dampf aufweisen.

Tabelle 1

	Kaolin. Ton	Ton mit muskovitischem Montmorillonit	Montmorillonitischer Ton	Säureaktivierter Ton
CO_2-Durchbr. kap. (gCO_2/100 g MS)	0,12	0,12	0,15	0,23
H_2O-Dampf-Durchbruchskap. (gH_2O/100 g MS)	21,4	20,7	22,9	27,2

Beispiel 2

In einer Säule wurden mit verschiedenen tonigen Bindemitteln verformte Zeolith - 5A - 3 mm - Stranggranulate auf ihre CO_2-Durchbruchskapazität untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargelegt.
Die Untersuchungsbedingungen waren:

CO_2-Partialdruck:	8,1 kPa
H_2O-Partialdruck:	2,3 kPa
Trägergas:	N_2
lin. Strömungsgeschwindigkeit:	0,18 m/s

Die Ergebnisse gemäß Tabelle 2 weisen eine erhöhte CO_2-Kapazität für das mit säureaktivierten Ton verformte Zeolith 5A-Granulat aus.

Tabelle 2

	Kaolin. Ton	Ton mit muskovitischem Montmorillonit	Montmorillonitischer Ton	Säureaktivierter Ton
CO_2-Durchbr. kap. (gCO_2/100 g MS)	8,1	7,3	8,3	9,8

Erfindungsanspruch

Mittel mit spezifischer Adsorptionskapazität zur Entfernung von Kohlendioxid im Konzentrationsbereich zwischen 0,03 bis 15 Vo.-% und/oder Wasserdampf aus Gasen und Gasmischungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Zeolithgranulat mit einem durch Säurebehandlung aktivierten Ton als Bindemittel.