

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 290 361 A5**

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

5(51) B 01 J 20/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 335 964 0	(22)	20.12.89	(44)	29.05.91
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE				
(72)	Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Kaatz, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Seidel, Rüdiger, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, O - 4010 Halle; VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Verformung von Tectosilikaten				

(55) Verformung; Tectosilikat; magnesiumhaltiges Silikat; Zeolith; Tonmineral; Adsorbens; Katalysator; Katalysatorträger

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verformung von Tectosilikaten, insbesondere Zeolithen. Ziel der Erfindung ist es, die Adsorptions-, Ionenaustausch- und katalytischen Eigenschaften der Zeolithe durch die Verformung nicht zu beeinflussen. Das Verfahren benutzt zur Verformung bekannte Tonminerale, organische Verformungshilfsmittel und erfindungsgemäß ein synthetisches kristallines magnesiumhaltiges Silikat mit Schichtstruktur. Die erfindungsgemäß verformten Tectosilikate finden als Adsorbentien, Katalysatoren und Katalysatorträger Anwendung.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verformung von Tectosilikaten mit Tonpulver und organischem Verformungshilfsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß vor der Plastifizierung mit Verformungsflüssigkeit 1 bis 10 Massenanteile in % synthetisches kristallines magnesiumhaltiges Silikat mit Schichtstruktur, das einen Diffraktometerreflex bei $61^{\circ} 2 \text{ Theta}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,7$ bis $0,85^{\circ} 2 \text{ Theta}$ aufweist und das eine Wasserdampfadsorption von 28 bis 35 Massenanteilen in % bei 293K und einem $p/p_s = 0,86$ hat, zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß vorzugsweise 1,5 bis 6 Massenanteile in % synthetisches kristallines magnesiumhaltiges Silikat zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Tectosilikate mit zeolithischen Eigenschaften verformt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verformung von Tectosilikaten, insbesondere von Zeolithen. Die verformten Tectosilikate können als Wasserenthärtungsmittel, Ionenaustauscher, Adsorbentien, Trockenmittel, Katalysatoren und Katalysatorträger vorteilhaft angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kristalline Alumosilikate, insbesondere Zeolithe, weisen nach der Synthese kleine Korngrößen auf, so daß sie allgemein als feinteilig bezeichnet werden. Bei der technischen Anwendung als Trockenmittel, Adsorbentien oder in Katalysatorsystemen ist ihre morphologische Beschaffenheit störend, da sie in strömenden Medien einen großen Strömungswiderstand hervorruft. Anwendungen in der Wirbelschicht sind ebenfalls nicht möglich, da sie aus den Wirbelbettreaktor ausgetragen werden würden. Aus diesen Gründen ist eine Verformung notwendig. Bewährt hat sich dabei die Verformung unter Zusatz eines Bindemittels. Vorgeschlagen wurden sowohl synthetische organische als auch natürliche und/oder synthetische anorganische Materialien. Bekannt sind z. B. die Verwendung von Polyvinylalkohol, Zement, Kieselsol und Ton. Technisch weit verbreitet ist die Verformung mit natürlichen Tonen.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen, mineralogischen und physikalischen Eigenschaften der Tone werden dabei die mechanischen und adsorptiven Eigenschaften der Zeolithgranulate differenziert beeinflusst. Bindemitteltonen mit einem hohen Anteil an quellfähigen Schichtaluminumsilikaten, z. B. montmorillonitreiche bzw. montmorillonit-illitreiche Tone, ergeben zwar bei der plastischen Verformung von Zeolithpulver mit Wasser als Verformungsflüssigkeit besonders feste Granulate, jedoch weisen diese Granulate eine für technische Zwecke unzureichende dynamische Adsorptionskapazität auf. Dagegen besitzen Zeolithgranulate, die mit kaolinitischen Tonen verformt sind, eine gute dynamische Adsorptionskapazität, aber eine geringe mechanische Festigkeit.

Durch feste oder flüssige Zusätze während des Granulationsprozesses ist es möglich, Zeolithgranulate herzustellen, die entweder gute mechanische Festigkeiten besitzen oder eine hohe dynamische Adsorptionskapazität aufweisen. Derartige Zusätze, die die Festigkeit der Zeolithgranulate erhöhen sollen, sind nach DE 1203238 SiO_2 -enthaltende Stoffe, nach SU 02 10 104 alkalische Lösungen, nach US 3382 187 Alkalisilikatlösungen und nach DE 2036821 Aluminiumhydroxidsole. Eine weitere Verbesserung der mechanischen Festigkeit ist durch die an die Verformung anschließende Nachbehandlung, beispielsweise Nachkristallisation zur teilweisen oder vollständigen Umsetzung der Bindemittelkomponente zu Zeolith (z. B. DD 01 54 009), oder Härungsverfahren zur Verfestigung der Bindemittelmatrix, möglich. Diese Nachbehandlungsverfahren stellen aber einen erheblichen zusätzlichen Aufwand dar.

Zur Verbesserung der Adsorptionskapazität der Zeolithkörper ist nach DD 0055326 der Zusatz von Porenfüllsubstanzen während der Verformung möglich, die beim Glühen herausbrennen und damit das Porenvolumen verbessern.

Die beschriebenen Verfahren zur Verformung von Tectosilikaten, insbesondere Zeolithen, führen zu Formkörpern, die entweder eine bevorzugte mechanische Festigkeit oder eine hohe Adsorptionskapazität besitzen. Damit ist die Anwendung der verformten Tectosilikate erheblich eingeschränkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verformung von Tectosilikaten zu Formkörpern mit erhöhter mechanischer Festigkeit bei gleichzeitig hoher Adsorptionsfähigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bindemittel für die Verformung von Tectosilikaten zu finden.

Erfindungsgemäß wird zur Verformung von Tectosilikaten mit Tonpulver und organischem Verformungshilfsmittel vor der Plastifizierung mit Verformungsflüssigkeit 1 bis 10 Massenanteile in % synthetisches kristallines magnesiumhaltiges Silikat mit Schichtstruktur, das einen Diffraktometerreflex bei $61^{\circ} 2 \text{ Theta}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,7$ bis $0,85^{\circ} 2 \text{ Theta}$ aufweist und das eine Wasserdampfadsorption von 28 bis 35 Massenanteilen in % bei 293K und einem $p/p_s = 0,86$ hat, zugesetzt.

Für die erfindungsgemäße Lösung sind alle Tectosilikate mit zeolithischen Eigenschaften geeignet. Die chemische Zusammensetzung und die Struktur des zu verformenden Tectosilikates sind für die Verformung ohne Belang. So können Alumosilikate mit Zeolithstruktur und Si/Al-Verhältnissen von 1 bis ∞ ebenso verformt werden, wie Zeolithe, in denen Silizium durch Aluminium, Bor, Eisen, Chrom oder andere geeignete Elemente diadoch substituiert wurde. Als Tonpulver eignen sich montmorillonitische oder montmorillonitisch-illitische Tone. Organische Verformungshilfsmittel sind z. B. Polyvinylalkohole; Wasser wird zum Teil mit üblichen Zusätzen (DD 0247885) verwendet.

Das synthetische kristalline magnesiumhaltige Silikat besitzt im wasserfreien Zustand eine molare Zusammensetzung von 4,5 bis 6,5 Erdalkalioxid:0,1 bis 8 Alkalioxid:8SiO₂ und hat eine Schichtstruktur mit einem Schichtaufbau Tetraederschicht–Oktaederschicht–Tetraederschicht.

Die Verformung kann in bekannten Verformungsapparaten erfolgen, wie z. B. in Pelletiertellern oder Strangpressen.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 5

Ein CaNaA-Zeolith wird mit einem tonigen Bindemittel und 2 Massenanteilen in % Polyvinylalkohol (bezogen auf die glühverlustfreien Mengen Zeolith und Bindemittel) unter Zusatz eines kristallinen magnesiumhaltigen Silikates mit Schichtstruktur und einer molaren Zusammensetzung im wasserfreien Zustand von 5,3MgO:8SiO₂:0,67Li₂O:6,2Na₂O, gekennzeichnet durch das Röntgendiffraktogramm nach Tabelle 1, in einem Doppelmuldenknetter homogen vermischt. Es werden jeweils 78 Massenanteile an Zeolith und 22 Massenanteile toniges Bindemittel und kristallines magnesiumhaltiges Silikat gemischt. Die Anteile dieser beiden Komponenten sind in den Beispielen 1 bis 5 variiert (siehe Tabelle 2). Das homogenisierte Gemisch wird unter Zugabe von Wasser in einen feuchten plastischen Zustand gebracht und anschließend zu Strängen von 3mm Durchmesser verpreßt. Nach der Trocknung erhält das Stranggranulat seine endgültige mechanische Festigkeit durch Glühen bei 873K über 6 Stunden.

Tabelle 1
Röntgendiffraktogramm des kristallinen Magnesiumsilikats

d-Werte in nm	Intensität
1,31	ss
0,453	s
0,313	m
0,258	s
0,248	sw
0,239	sw
0,228	sw
0,171	m
0,169	sw
0,152	s
0,131	m

Tabelle 2
Herstellungparameter und Kenndaten des geglähten Stranggranulates

Beispiel	1	2	3	4	5
Massenanteil an tonigem Bindemittel in %	22,0	20,9	19,8	18,7	17,6
Massenanteil an Mg-haltigem Silikat in %	0	1,1	2,2	3,3	4,4
Druckfestigkeit ¹ in MPa	11,4	11,6	10,6	11,8	12,6
Mahltrieb ² , Massenanteile in %	12,5	13,5	12,0	8,0	9,0
Wasseradsorption ³ , Massenanteile in %	14,6	14,6	14,8	14,7	15,0
n-Pentan-Retentionsvolumen, ml/g	111,5	110,5	122,4	125,0	129,3

1 Druckfestigkeit nach TGL 22309, Bl. 5.

2 Mahltrieb nach TGL 22309, Bl. 5.

3 Gleichgewichtsadsorptionskapazität für Wasserdampf nach TGL 22309, Bl. 7.