



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 651 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 / 244 595 3	(22)	05.11.82	(44)	15.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Knop, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Noll, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schreiner, Gerd, Dr.-Ing. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schütte, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Chojnacki, Karlheinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate III

(57) Die Erfindung betrifft stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate mit einem Gehalt von 10 bis 45 Gew.-% an Alumosilikaten, 0,1 bis 5 Gew.-% eines äthoxylierten Alkylphenols mit 12 bis 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkylphenol und 0,1 bis 5 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat.

Erfindungsanspruch:

1. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate der allgemeinen Formel



wobei M ein einwertiges Kation, x eine Zahl zwischen 0,8 und 1,6 und y eine Zahl zwischen 1,8 und 3 bedeuten, mit einem Gehalt zwischen 10 und 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel I, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, eines äthoxylierten Alkylphenols mit 12 bis 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkylphenol und 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, Natrium-Kalium-Hexametaphosphat enthalten.

2. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 1 bis 3 Gew.-% Nonylphenol (12 bis 20) ÄO und 1 bis 3 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Anwendung von amorphen und kristallinen Alkalialumosilikaten, natürlichen und synthetischen Zeolithen — die Gesamtheit dieser Verbindungsklasse wird im folgenden „Alumosilikate“ genannt — auf den Gebieten Adsorption, Katalyse und Ionenaustausch ist seit Jahrzehnten bekannt und praktiziert. Dabei gelangen die Alumosilikate in der Regel in Form von Pulver, Kugeln oder Granalien zur Anwendung. In der letzten Zeit hat sich als Einsatz- und vor allem als Transportform der Alumosilikate auch die wäßrige Suspension mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 20 bis 40 % durchgesetzt. Jedoch weisen derartige Suspensionen thixotrope Eigenschaften auf, sind nach längerem Stehen nicht mehr pumpfähig und nur sehr schwer aufrührbar. Daraus resultieren Probleme beim Transport über größere Entfernungen, z. B. beim Entleeren von Kesselwagen bzw. anderen Behälterfahrzeugen oder beim Entleeren von Tanklagern. Damit wird die Stabilität von Alumosilikatsuspensionen zu einer relevanten Eigenschaft.

Es ist bekannt, daß es zur Suspensionsstabilisierung drei grundsätzliche Möglichkeiten gibt:

1. Herabsetzung der Grenzflächenspannung auf Werte $\leq 1 \text{ erg/cm}^2$;
2. Ausbildung einer strukturierten Schicht an der Grenzfläche, die der Annäherung der suspendierten Teilchen untereinander einen hinreichenden mechanischen Widerstand entgegensetzt;
3. Erhöhung der Viskosität der flüssigen Phase der Suspension.

Alle drei Effekte wirken meist gleichzeitig und werden hervorgerufen durch Zusatz bestimmter Dispergatoren und Stabilisatoren zur Suspension.

Die aus der Literatur bekannten Dispergatoren lassen sich grundsätzlich in sechs Gruppen einteilen:

1. Organische, makromolekulare Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Polymerverbindungen;
2. Phosphonsäuren, die wenigstens eine weitere Phosphonsäure- und/oder Carboxylgruppe aufweisen;
3. Phosphorsäurealkylester-Emulgatoren mit 3 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette;
4. Nichtionische Tenside, die in wäßriger Butyldiglykollösung einen Trübungspunkt unterhalb von 90°C aufweisen (bestimmt nach DIN 53917);
5. Oberflächenaktive Sulfonate;
6. Quellfähige, wasserunlösliche Silikate mit Schichtstruktur.

Bei den nichtionischen Tensiden der Gruppe 4 handelt es sich um praktisch wasserunlösliche Verbindungen, die als hydrophober Rest einen langkettigen, meist 10 bis 20 C-Atome enthaltenden Alkyl- oder Alkylrest aufweisen, während die hydrophile Gruppe durch Polyalkoholreste (z. B. Äthylenglykol-, Propylenglykol-, Polyäthylenglykol- oder Glycerinreste) gebildet wird, welche über Ester-, Amid-, Äther- oder Amingruppen mit dem hydrophoben Rest verbunden sind. Ein wichtiger Verbindungstyp in dieser Gruppe sind die Äthylenoxidaddukte. Die Äthylenoxidaddukte sind in der Regel keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische, in welchen Addukte unterschiedlichen Äthoxyierungsgrades vorliegen in statischer Verteilung.

Der mittlere Äthoxyierungsgrad kann durch Bestimmung des Trübungspunktes in Wasser oder in wäßriger Butyldiglykollösung ermittelt werden und liegt zwischen 1 und 8 Mol Äthylenoxid pro Mol Tensid, wobei sich Trübungspunkte — bestimmt nach DIN 53917 in wäßriger Butyldiglykollösung — im Bereich von etwa 55 bis 85°C ergeben.

Als stabilisierend wirksam werden ausschließlich niedrigäthoxylierte Verbindungen angegeben, z. B. Carbonsäureester mit 1 bis 3 Mol ÄO (ÄO = Äthylenoxid) pro Mol Carbonsäure, wobei auch Produkte mit 4 bis 10 ÄO in Frage kommen; bei Carbonsäureamiden liegt die Zahl der ÄO-Einheiten meist bei 1 bis 6, vorzugsweise bei 1 bis 4. Auch ÄO-Addukte von Alkoholen mit 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Mol ÄO pro Mol des Alkohols sind als wirksam bekannt. Weiterhin werden Äthoxyierungsprodukte von Fettaminen mit 1 bis 8 Mol ÄO pro Mol des Amins beschrieben. Als geeignete Alkylphenolprodukte werden Addukte mit 6 bis 7 Mol ÄO pro Mol Phenol angegeben, wobei die obere und untere Grenze des Äthoxyierungsgrades bei 5 bzw. 8 liegt.

Viele bekannte Stabilisatoren, sowohl organische Verbindungen (z. B. Amine) als auch anorganische Stoffe (z. B. Schichtsilikate) können jedoch zu Rekristallisationserscheinungen führen, wenn die Suspension hydrothermalen Bedingungen unterworfen wird (z. B. beim Eindampfen). Andererseits wird durch eine Reihe von bekannten Stabilisatoren das Filtrationsverhalten der Suspension negativ beeinflusst bzw. die Stabilisatoren lassen sich nicht wieder entfernen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Alumosilikatsuspensionen durch geringe Dosen höheräthoxylierter Alkylphenole mit mehr als 12 Äthoxylierungseinheiten pro Mol Alkylphenol und Trübungspunkten in wäßriger Butyldiglykollösung über 95°C ihre rheologischen Eigenschaften im Sinne geringerer Absetzbarkeit und guter Pumpfähigkeit verändert werden, wenn zugleich Natrium-Kalium-Hexametaphosphat zugegen ist. Dagegen ist höheroxäthyliertes Alkylphenol allein nicht bzw. erst in hohen Dosen wirksam, z. B. Nonylphenol · 16 ÄO.

Natrium-Kalium-Hexametaphosphat allein bewirkt lediglich eine Verflachung der Kornverteilungskurven, nicht jedoch eine Verringerung des Absetzverhaltens bzw. Erhaltung der Pumpfähigkeit der Suspension nach längeren Standzeiten. Dagegen verbessert eine Kombination beider Komponenten in Mengen von jeweils 0,1 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, unerwartet spürbar die rheologischen Eigenschaften der Suspension sowohl bei Suspensionen gewaschener Alumosilikate mit pH-Werten um 9 als auch alkalischer Suspensionen mit pH-Werten bis zu 14. Die erfindungsgemäßen Suspensionen bestehen zu 10 bis 45 Gew.-% aus wasserunlöslichen Alumosilikaten der allgemeinen Formel



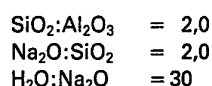
wobei M ein einwertiges Kation, x eine Zahl zwischen 0,8 und 1,6 und y eine Zahl zwischen 1,8 und 3 bedeuten, und enthalten 0,1 bis 5 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat und 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylphenol · 12 bis 20 ÄO, wobei sich die Prozentzahlen auf das Gesamtgewicht der Synthesemischung beziehen. Die flüssige Phase ist Wasser oder verdünnte Natronlauge. Bevorzugt werden 1 bis 3 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat und 1 bis 3 Gew.-% äthoxyliertes Nonylphenol mit 12 bis 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Nonylphenol eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen werden erhalten, indem man Zeolithpulver in Wasser suspendiert und mit den genannten Ingredienzien versetzt, oder indem die Ingredienzien nach der hydrothermalen Kristallisation gleich der „Synthesemischung“ zugegeben werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

850 g einer Synthesemischung der molaren Zusammensetzung



werden 3 Stunden bei 90°C hydrothermal kristallisiert, wobei reiner Zeolith A entsteht. Nach Abhebern von 450 ml Mutterlauge wird die Synthesemischung in zwei Hälften geteilt. Zu der einen Hälfte der Suspension werden unter Rühren 6 g Nonylphenol · 16 ÄO und 6 g Natrium-Kalium-Hexametaphosphat zugesetzt.

Nach 24stündigem Stehen ohne Bewegung werden Absetzgrad (Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehender flüssiger Phase) und Pumpfähigkeit (ermittelt mittels Dickstoffpumpe KRD-1-40, Pumpenwerk Erfurt 1966) der beiden Suspensionen verglichen.

Absetzgrad ohne Ingredienzien: 1:1,6

Absetzgrad mit Ingredienzien: 1:0,3

Pumpfähigkeit ohne Ingredienzien: Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig

Pumpfähigkeit mit Ingredienzien: Bodensatz ist an- und umpumpbar.

Beispiel 2

10 kg Zeolith 4A werden in 30 l Wasser suspendiert und mit je 0,75 kg Nonylphenol · 16 ÄO und Natrium-Kalium-Hexametaphosphat versetzt und umpumpt. Nach anschließendem 24stündigem Stehen erfolgt eine Testung analog Beispiel 1. Parallel dazu erfolgt die Testung einer gleichartig hergestellten Suspension ohne Stabilisator.

Absetzgrad:

ohne Stabilisator 1:1,3

mit Stabilisator 1:0,7

Pumpfähigkeit:

ohne Stabilisator: Bodensatz fest und thixotrop

mit Stabilisator: Bodensatz an- und umpumpbar.