



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 653 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 / 244 597 8

(22) 05.11.82

(44) 15.07.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

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

(54) **Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate I**

(57) Die Erfindung betrifft stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate mit einem Gehalt von 10 bis 45 Gew.-% an Alumosilikaten und 0,1 bis 10 Gew.-% eines durch saure Kondensation von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd erhaltenen Kondensationsproduktes.

Erfindungsanspruch:

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



worin 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 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, eines durch saure Kondensation von Naphtalinsulfonsäuren mit Formaldehyd hergestellten Kondensationsproduktes enthalten.

2. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 1 bis 5 Gew.-% des Kondensationsproduktes enthalten.
3. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie gemäß DE-AS 1 137 005 erhaltene Kondensationsprodukte 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 „Alumosilikat“ 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 schwach 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 $= 1 \text{ erg/cm}^2$;
2. Ausbildung einer strukturierten Schicht an der Grenzfläche, die der Annäherung der suspendierten Teilchen untereinander einen hinreichend großen mechanischen Widerstand entgegengesetzt;
3. Erhöhung der Viskosität der flüssigen Phase der Suspension.

Alle drei Effekte wirken meist gleichzeitig und werden hervorgerufen durch Zusatz bestimmter Dispergatoren 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 Carboxylgruppen 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.

Als oberflächenaktive Sulfonate werden Alkylbenzolsulfonate (C_{9-15} -Alkyl), Olefinsulfonate, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkensulfonaten und -disulfonaten beschrieben. Sie werden z. B. aus C_{12} bis C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte hergestellt. Wirksam sind auch Ester von Sulfofettsäuren, z. B. Sulfonsäuren aus Methyl- oder Äthylestern der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Bevorzugte Stabilisatoren sind Tenside vom Sulfonattyp, die einen Trübungspunkt in wäßriger Butyldiglykollösung (bestimmt nach DIN 53917) unterhalb von 90°C aufweisen. Alle bekannten Ingredienzien beeinflussen das Eigenschaftsbild der Suspensionen, neben der gezielten Stabilisierung treten weitere Effekte auf. Es wird das Filtrationsverhalten der Suspensionen durch alle Ingredienziengruppen verschlechtert: durch polymere Dispergatoren wird die Viskosität der flüssigen Phase der Suspension erhöht; Wasserunlöslichkeit (z. B. Schichtsilikate) bzw. Nichtmischbarkeit (Tenside) der Ingredienzien mit Wasser lassen keine Wiederabtrennung von der festen Alumosilikatphase zu, so daß der Einsatz der stabilisierten Suspensionen beschränkt ist.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von durch saure Kondensation von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd hergestellten Verbindungen zu Alumosilikatsuspensionen dispergierend und stabilisierend wirkt. Diese Verbindungen gehören weder zu den Tensiden vom Sulfonattyp, noch zu den oberflächenaktiven Sulfonaten. Infolge ihrer guten Wasserlöslichkeit können die erfindungsgemäß eingesetzten Kondensationsprodukte gegebenenfalls aus den Alumosilikatsuspensionen wieder völlig ausgewaschen werden. Die Wirksamkeitsgrenzen der Stabilisatoren liegen zwischen 0,1 und 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension; bevorzugt sind Anteile des Stabilisators zwischen 1 und 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Kondensationsprodukten gemäß DE-AS 1 137 005. Die stabilen Alumosilikatsuspensionen werden erhalten, indem man das Kondensationsprodukt in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% zu den wäßrigen Alumosilikatsuspensionen gibt, welche 10 bis 45 Gew.-% kristallines Material der Zusammensetzung



enthalten, wobei M ein einwertiges Kation, x eine Zahl zwischen 0,8 und 1,6 und y eine Zahl zwischen 1,8 und 3 bedeuten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

12,5 kg Wasserglas, enthaltend 27,1 % SiO_2 und 8,6 % Na_2O , und 3 l Wasser einerseits und 17,4 kg Natriumaluminat, enthaltend 19,5 % Al_2O_3 und 19,5 % Na_2O , 1,8 l Wasser und 4,4 kg Ätznatron (90%ig, bezogen auf NaOH) andererseits werden unter kräftigem Rühren miteinander vermischt und bis zur völligen Homogenisierung nachgerührt. Sodann wird die Synthesemischung 2 Stunden bei 88°C kristallisiert, wobei reiner Zeolith A entsteht. Nach Absaugen eines Teils der flüssigen Phase wird die Suspension aufgerührt und in zwei gleiche Teile geteilt. In den einen Teil werden 2,5 kg einer wäßrigen Lösung, welche 40 % eines gemäß DE-AS 1 137 005 erhaltenen Kondensationsproduktes als Stabilisator enthält, eingebracht, der zweite Teil dient ohne Zusatz als Vergleichsprodukt.

Beide Teile werden jeweils 48 Stunden ohne Bewegung stehengelassen und sodann Absetzverhalten und Pumpfähigkeit geprüft. Als Absetzgrad wurde das Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehender flüssiger Phase gemessen, die Pumpfähigkeitsprüfung erfolgte mittels einer Dickstoffpumpe Typ KRD-1-40 (1966) des Pumpenwerkes Erfurt.

Absetzgrad nach 48 Stunden:

Suspension mit Stabilisator: 1:0,9

Suspension ohne Stabilisator: 1:1,7

Pumpfähigkeit:

Suspension mit Stabilisator: Bodensatz vollständig an- und umpumpbar

Suspension ohne Stabilisator: Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig

Beispiel 2

1 kg Zeolith 13X wird in 3,2 l Wasser suspendiert und die Suspension mit 100 g eines Produktes gemäß DE-AS 1 137 005 versetzt und umpumpert. Nach anschließendem 24stündigem Stehen erfolgt eine Testung analog Beispiel 1.

Parallel dazu erfolgt die Testung einer gleichartig hergestellten Suspension ohne Stabilisator.

Absetzgrad:

Suspension ohne Stabilisator: 1:1,1

Suspension mit Stabilisator: 1:0,6

Pumpfähigkeit:

Suspension mit Stabilisator: Bodensatz an- und umpumpbar

Suspension ohne Stabilisator: Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig.