



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 244 593 7

(22) 05.11.82

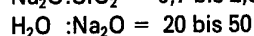
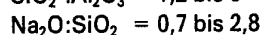
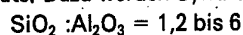
(44) 15.07.87

(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) Verfahren zur Herstellung stabiler, wäßriger Alumosilikatsuspensionen II

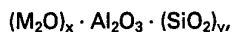
(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung stabiler, pumpfähiger wäßriger Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate. Dazu werden Synthesemischungen der molaren Zusammensetzung



in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% eines in alkalischem Medium kondensierten Produktes aus Hydroxynaphthalinen und Phenolen mit Formaldehyd hydrothermal kristallisiert. Das Kondensationsprodukt kann einer der Rohstofflösungen (Wasserglas, Aluminat) zugesetzt werden. Der Gehalt der Suspensionen an wasserunlöslichem Alumosilikat beträgt 5 bis 45 Gew.-%.

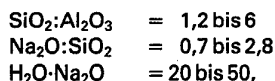
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung stabiler, pumpfähiger wäßriger Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate der allgemeinen Formel



II

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 5 und 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel I durch hydrothermale Synthese einer Synthesemischung der molaren Zusammensetzung



dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% eines in alkalischem Medium kondensierten Produktes aus Hydroxynaphthalinen und Phenolen mit Formaldehyd, welches pro Kondensationseinheit zur Erreichung der Wasserlöslichkeit 1 oder 2 Sulfomethylgruppen trägt, — bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — erfolgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von nach DD-PS 150391 hergestellten Kondensationsprodukten erfolgt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von 1 bis 5 Gew.-% der Kondensationsprodukte erfolgt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kondensationsprodukte der amorphen Synthesemischung vor der hydrothermalen Kristallisation zugesetzt werden.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kondensationsprodukte einer Synthesekomponente zugesetzt sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung stabiler, wäßriger 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 schwer aufrührbar.

Daraus resultieren Probleme beim Transport über größere Entfernungen, z. B. beim Entleeren von Kesselwagen bzw. anderen Behälterfahrzeugen oder beim Entleeren von Tanklagern.

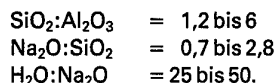
Damit wird die Stabilität von Alumosilikatsuspensionen zu einer relevanten Eigenschaft.

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 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 und Stabilisatoren zur Suspension.

Die Suspensionen werden durch Vermischung einer Silikatkomponente mit einer Aluminatkomponente in wäßrigem, alkalischem Medium hergestellt und haben im allgemeinen folgende molare Zusammensetzung:



Die aus der Literatur bekannten Dispergatoren und Stabilisatoren 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.

Als oberflächenaktive Sulfonate werden Alkylbenzolsulfonate (C_{9-15} -Alkyl), Olefinsulfonate, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten 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 Sulfosäuren; 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 Suspension, neben der gezielten Stabilisierung treten weitere Effekte auf. So wird das Filtrationsverhalten der Suspension durch einige 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 stabilisierenden Suspensionen beschränkt ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung stabiler, pumpfähiger Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zusätze von in alkalischem Medium kondensierten Produkten aus Hydroxynaphthalinen und Phenolen mit Formaldehyd, welche Wasserlöslichkeit bewirkende Sulfomethylgruppen enthalten, zu Alumosilikatsuspensionen dispergierend und stabilisierend wirken. Diese Kondensationsprodukte gehören weder zu den Tensiden vom Sulfonattyp noch zu den oberflächenaktiven Sulfonaten. Infolge ihrer guten Wasserlöslichkeit können die Kondensationsprodukte gegebenenfalls aus den Alumosilikatsuspensionen wieder vollständig ausgewaschen werden. Die Wirksamkeitsgrenzen der Stabilisatoren liegen zwischen 0,1% und 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension; bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Anteile des Stabilisators zwischen 1% und 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension.

Die Herstellung der Suspensionen erfolgt aus Synthesemischungen der allgemeinen molaren Zusammensetzung

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1,2 \text{ bis } 6 \\ \text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 &= 0,7 \text{ bis } 2,8 \\ \text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} &= 20 \text{ bis } 50\end{aligned}$$

indem als Ingredienz 0,1 bis 10 Gew.-% — bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — eines in alkalischem Medium kondensierten Produkts aus Hydroxynaphthalinen und Phenolen mit Formaldehyd, welches pro Kondensationseinheit zur Erreichung der Wasserlöslichkeit 1 oder 2 Sulfomethylgruppen trägt, unter Rühren zugesetzt wird und anschließend eine hydrothermale Kristallisation erfolgt. Das Ingredienz kann entweder einer Synthesekomponente oder der amorphen Synthesemischung vor der hydrothermalen Kristallisation zugegeben werden. Als Ingredienz wird vorzugsweise das nach DD-PS 150391 hergestellte Kondensationsprodukt verwendet.

Das Ingredienz beeinflusst nicht die Kristallisationsfähigkeit der Synthesemischung zu den Zeolithen A oder X und kann nach erfolgter Kristallisation und Lagerung bzw. Transport in Kesselwagen durch Filtration und Waschung nach bekannten Methoden wieder vollkommen entfernt werden. Die erfindungsgemäß erhaltenen Suspensionen enthalten 5 bis 45 Gew.-% wasserunlösliches Alumosilikat 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. Es liegt vor der Kristallisation in amorpher Form, nach der hydrothermalen Kristallisation als Zeolith A oder X vor.

Beurteilt werden die Suspensionen anhand ihres Absetzgrades und ihrer Pumpfähigkeit. Als Absetzgrad wurde das Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehender flüssiger Phase gemessen, die Prüfung auf Pumpfähigkeit erfolgte mittels einer Dickstoffpumpe, Typ KRD-1-40 (1966) des Pumpenwerkes Erfurt.

Ausführungsbeispiel

38,06 kg Wasserglas, enthaltend 26,8% SiO_2 und 8,2% Na_2O , und 4 l wäßrige Lösung, welche 2,4 kg eines gemäß DD-PS 150391 hergestellten Kondensationsproduktes als Stabilisator enthält, einerseits, sowie 52,31 kg Natriumaluminat, enthaltend 19,5% Al_2O_3 und 19,5% Na_2O , und 3,71 l Wasser andererseits werden unter kräftigem Rühren vermischt, 20 Minuten nachgerührt und sodann die Synthesemischung 8 Stunden bei 80°C kristallisiert, wobei reiner Zeolith 4A entsteht. Nach Dekantieren eines Teils der flüssigen Phase wird die Suspension 72 Stunden ohne Bewegung stehengelassen.

Parallel zu dieser Synthese erfolgte die Kristallisation einer analogen Synthesemischung unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Stabilisator. Sodann erfolgt die Prüfung auf Absetzverhalten und Pumpfähigkeit.

Absetzgrad nach 72 Stunden

Suspension ohne Stabilisator: 1:2,9

Suspension mit Stabilisator: 1:1,7

Pumpfähigkeit

Suspension mit Stabilisator: Bodensatz ist vollständig an- und umpumpbar.

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