DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 647 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 / 244 591 2 (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.; Schreiner, Gerd, Dr.-Ing. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Chojnacki, Karlheinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung stabiler, wäßriger Alumosilikatsuspensionen IV

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

$SiO_2 : Al_2O_3 = 1{,}2$ bis 6
$Na_2O : SiO_2 = 0{,}7$ bis 2,8
$H_2O : Na_2O = 20$ bis 50

in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% Ligninsulfonaten und/oder partiell desulfonierten Ligninsulfonsäuren hydrothermal kristallisiert. Das erfindungsgemäße Ingredienz kann bereits einer der Rohstofflösungen (Wasserglas, Aluminat) zugesetzt werden. Der Gehalt der Suspensionen an wasserunlöslichem Alumosilikat beträgt 5 bis 45 Gew.-%. Das Ingredienz ist durch Filtration und Waschung wieder vollkommen entfernbar und beeinflußt die Filtrationseigenschaften der Suspensionen praktisch nicht.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

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

$$(M_2O_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y, \qquad (I)$$

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

$SiO_2:Al_2O_3$ = 1,2 bis 6
$Na_2O:SiO_2$ = 0,7 bis 2,8
$H_2O:Na_2O$ = 20 bis 50

gekennzeichnet dadurch, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% Ligninsulfonaten und/oder partiell desulfonierten Ligninsulfonsäuren — bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Synthese in Gegenwart von 1 bis 5 Gew.-% Ligninsulfonaten und/oder partiell desulfonierten Ligninsulfonsäuren — bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — erfolgt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Ligninsulfonate bzw. die desulfonierten Ligninsulfonsäuren der amorphen Synthesemischung von der hydrothermalen Kristallisation zugesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Ligninsulfonate bzw. die partiell desulfonierten Ligninsulfonsäuren einer Synthesekomponente zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Der 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 „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 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 = 1 erg/cm^2;
2. Ausbildung einer strukturierten Schicht an der Grenzfläche, die der Annäherung der suspendierten Teilchen untereinander einen hinreichend großen, 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.

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 Sulfonettsäuren, z. B. Sulfonsäuren aus Methyl- oder Äthylestern oder 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 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 Zusatz der stabilisierten Suspension 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 beim Holzaufschluß anfallenden Ligninsulfonaten oder partiell desulfonierten Ligninsulfonsäuren zu Alumosilikatsuspensionen dispergierend und stabilisierend wirken. Diese erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatoren gehören weder zu den Tensiden vom Sulfonattyp noch zu den oberflächenaktiven Sulfonaten.
Infolge ihrer guten Wasserlöslichkeit können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen 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

$SiO_2:Al_2O_3$ = 1,2 bis 6
$Na_2O:SiO_2$ = 0,7 bis 2,8
$N_2O:Na_2O$ = 20 bis 50

indem als Ingredienz 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, Ligninsulfonate und/oder partiell desulfonierte Ligninsulfonsäuren unter Rühren zugesetzt werden und anschließend eine hydrothermale Kristallisation erfolgt. Das Ingredienz kann entweder einer Synthesekomponente oder der amorphen Synthesemischung von der hydrothermalen Kristallisation zugegeben werden.
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 stabilisierten Suspensionen enthalten 5 bis 45 Gew.-% wasserunlösliches Alumosilikat der allgemeinen Formel

$$(M_2O)_x \cdot (Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_y,$$

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

Ausführungsbeispiel

12,5 kg Wasserglas, enthaltend 27,1% SiO_2, 8,6% Na_2O und 3 kg einer Lösung partiell desulfonierter Ligninsulfonate (die Gewichtsmenge bezieht sich auf den Wirkstoff), sowie 3 l Wasser einerseits und 17,4 kg Natriumaluminat, enthaltend 19,5% Al_2O_3 und 19,5% Na_2O, 1,8 l Wasser sowie 4,4 kg Ätznatron (90%ig, bezogen auf NaOH), andererseits werden unter kräftigem Rühren miteinander vermischt und bis zur vollständigen Homogenisierung nachgerührt. Sodann wird die Synthesemischung 2 Stunden bei 88°C kristallisiert, wobei reiner Zeolith A entsteht.
Ein analoger Ansatz, jedoch ohne partiell desulfonierte Ligninsulfonate, dient als Vergleich.
Beide Ansätze werden jeweils 48 Stunden ohne Bewegung stehengelassen und sodann Absetzverhalten und Pumpfähigkeit geprüft. Als Absetzgrad wird das Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehende flüssiger Phase gemessen; die Pumpfähigkeitsprüfung erfolgt mittels einer Dickstoffpumpe Typ KRD-1-40 (1966) des Pumpenwerkes Erfurt.
Absetzgrad nach 48 Stunden:
Suspension mit Stabilisator: 1:1,1
Suspension ohne Stabilisator: 1:1,8
Pumpfähigkeit:
Suspension mit Stabilisator: Bodensatz vollständig an- und umpumpbar
Suspension ohne Stabilisator: Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig