



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

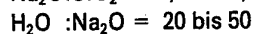
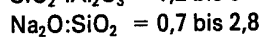
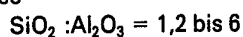
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 244 592 0	(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) Verfahren zur Herstellung stabiler, wäßriger Alumosilikatsuspensionen III

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler, wäßriger Alumosilikatsuspensionen durch Zugabe einer Ingredienzienkombination, die auch bei hydrothormaler Kristallisation nicht zu Änderungen des Kristallisationsverhaltens bei der Synthese der Molsiebtypen A und X führt. Dazu werden der durch die molaren Verhältnisse



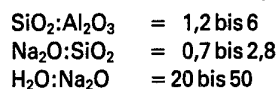
charakterisierten Suspension 0,1 bis 5 Gew.-% äthoxyliertes Alkylphenol mit 12 bis 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkylphenol und 0,1 bis 5 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat zugesetzt. Anschließend erfolgt die hydrothermale Kristallisation zu Molekularsieb Typ A oder X.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung stabiler, pumpfähiger wäßriger 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 5 und 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel I durch hydrothermale Synthese einer Synthesemischung der molaren Zusammensetzung



gekennzeichnet dadurch, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-% äthoxylierter Alkylphenole mit 12 bis 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkylphenol und 0,1 bis 5 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat — jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — erfolgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Synthese in Gegenwart von 0,2 bis 0,45 Gew.-% Nonylphenol (12 bis 20) Äthylenoxid und 2 bis 4 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat — jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — erfolgt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ingredienzien der amorphen Synthesemischung vor der hydrothermalen Synthese zugesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ingredienzien einer Synthesekomponente zugesetzt werden.

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 Wert $\leq 1 \text{ erg/cm}^2$;
2. Ausbildung einer strukturierten Schicht an der Grenzfläche, die der Annäherung der suspendierten Teilchen untereinander einen hinreichenden mechanischen Widerstand 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 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 innerhalb 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 hydrophoben 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 Aminogruppen 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 Äthoxylierungsgrades vorliegen in statistischer Verteilung.

Der mittlere Äthoxylierungsgrad 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, z. B. Carbonsäureester mit 1 bis 3 Mol ÄO (ÄO = Äthylenoxid) pro Mol Carbonsäure angegeben, 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 Äthoxylierungsprodukte 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 Äthoxylierungsgrades bei 5 bzw. 8 liegt.

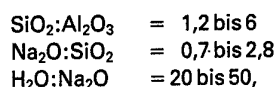
Viele bekannte Stabilisatoren, sowohl organische Verbindungen (z. B. Amine) als auch anorganische Stoffe (z. B. Schichtsilikate) beeinflussen jedoch den Verlauf der Kristallisation bei hydrothormaler Behandlung der Suspensionen, wenn sie in bestimmten Dosen zugegen sind. So wird z. B. eine 13-X-Synthesemischung in Gegenwart geringster Mengen Fettamine oder größerer Dosen niedrigäthoxylierter Alkylphenole teilweise zu Zeolith B kristallisieren.

Ziel der Erfindung

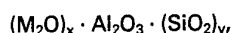
Ziel der Erfindung ist die Herstellung stabiler, pumpfähiger Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß 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-Hexamethaphosphat zugegen ist. Dagegen ist höheroxäthyliertes Alkylphenol allein nicht bzw. erst in hohen Dosen wirksam, z. B. Nonylphenol · 16 ÄO. Die Herstellung der Suspensionen erfolgt aus Synthesemischungen der allgemeinen molaren Zusammensetzung



in Gegenwart einer Ingredienzienkombination von jeweils 0,1 bis 5 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat und Alkylphenol · (12 bis 20) Äthylenoxid — bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension — durch hydrothermale Kristallisation. Die feste Phase der Suspension besteht aus wasserunlöslichem 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, und kann 5 bis 45% des Gesamtgewichtes der Suspension ausmachen. Die Ingredienzienkombination kann zweckmäßigerweise bereits einer der Rohstoffkomponenten (Wasserglaslösung, Aluminatlösung) vor der Herstellung der Synthesemischung zugesetzt werden. Eine Beeinflussung des Kristallisationsverlaufs durch die Ingredienzien erfolgt nicht. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 0,2 bis 0,45 Gew.-% Nonylphenol · (12 bis 20) Äthylenoxid und 2 bis 4 Gew.-% Natrium-Kalium-Hexametaphosphat, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension.

Ausführungsbeispiel

9,5 kg Natriumsilikatlösung, enthaltend 27,2% SiO₂ und 8,6% Na₂O, und 18,8 l Wasser, enthaltend 1,0 kg Natrium-Kalium-Hexametaphosphat und 0,2 kg Nonylphenol · 14 ÄO, einerseits sowie 13,1 kg Natriumaluminat, enthaltend 18,4% Al₂O₃ und 19,1% Na₂O, und 3,3 kg NaOH (97%ig) in 20 l Wasser andererseits werden in stöchiometrischen Volumeneinheiten miteinander vermischt und 2 Stunden bei 86°C hydrothermal kristallisiert. Zugleich wird eine analoge Synthesemischung, jedoch ohne Natrium-Kalium-Hexametaphosphat und Nonylphenol · 14 ÄO, kristallisiert. Nach Dekantieren und jeweils einwöchiger Standzeit ohne Bewegung werden beide Suspensionen auf Pumpfähigkeit und Absetzverhalten geprüft. In beiden Fällen entstand reiner Zeolith A.

Absetzgrad (Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehender flüssiger Phase)

ohne Zusätze: 1:2,7

mit Zusätzen: 1:1,6

Pumpfähigkeit: Ermittelt mittels Dickstoffpumpe (KRD-1-40 (1966) Pumpenwerk Erfurt)

ohne Zusätze: Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig

mit Zusätzen: Bodensatz ist an- und umpumpbar.