



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 722 A1

4(51) C 01 B 33/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 259 266 6

(22) 09.01.84

(44) 02.05.85

(71) VEB Waschmittelwerk Genthin, 3280 Genthin, Hilde-Coppi-Straße 56, DD

(72) Bergk, Karl-Heinz, Doz. Dr. sc.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Wolf, Friedrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Grabner, Paul, Dipl.-Chem.; Porsch, Martin, Dr. Dipl.-Chem.; Knop, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Nemitz, Gunter, Dr. Dipl.-Chem.; Kaufmann, Detlef, Dr. Dipl.-Chem.; Opitz, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Muth, Dieter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung des Schichtsilikates Magadiit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des Schichtsilikates Magadiit, einem wasserunlöslichen Natriumsilikat. Die Herstellung erfolgt durch Reaktion im ternären System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit Ausgangsmischungen, deren Zusammensetzung annähernd dem Zielprodukt entsprechen unter Eigendruck bei 350 bis 500 K. Magadiit kann als Ionenaustauscher, Adsorbens, Füllstoff, Pigment, Träger für Wirkstoffe und andere Moleküle, Katalysator und Katalysatorträger verwendet werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung des Schichtsilikates Magadiit

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Magadiit, einem wasserunlöslichen Natriumsilikat mit Schichtstruktur. Magadiit kann als Ionenaustauscher, Adsorbens, Füllstoff, Pigment, Träger für Wirkstoffe und andere Moleküle, Katalysator und Katalysatorträger verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Magadiit kommt mineralisch vor. EUGSTER entdeckte es erstmals im Bett des Sees Magadi in Kenya (Science 157 (1967) 1177 ff). Er identifizierte es als aluminiumfreies Natriumsilikathydrat mit Schichtstruktur und der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Inzwischen sind weitere Fundorte bekannt. Die natürliche Entstehung des Magadiits ist an das Vorhandensein eines alkalischen Mediums (alkalin springs, Mc ATEE, J. L., Am. Miner. 53 (1968) 2061) gebunden.

Magadiit weist nach EUGSTER die in Tabelle 1 aufgeführten Röntgenbeugungsdaten auf.

Aufgrund der großen innerkristallinen Reaktivität des Magadiits, die

- den Austausch der Natriumionen gegen organische Kationen
- die innerkristalline eindimensionale Quellung
- die Herstellung kristalliner Kieselsäurehydrate und
- die Intercalation organischer Verbindungen

ermöglicht, besitzt Magadiit großes Interesse für den industriellen Einsatz in verschiedenen Prozessen, z. B. als Ionenaustauscher, als Adsorbens, als Katalysator, als Träger für Katalysatoren und Wirkstoffe u. a.. Daher ist das Bestreben verständlich, geeignete Synthesebedingungen zu finden, um bei einem technischen Einsatz über große Mengen verfügen zu können.

Natriumsilikathydrate mit Schichtstrukturen und einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 10 - 18, vorzugsweise von 13 - 14, die dem Magadiittyp zuzuordnen sind, wurden synthetisch bisher von LAGALY (Z. Naturforschung 28b (1973) 234), ILJIN (DAN SSSR 174 (1967) 880) und SCHWIEGER (Dissertation MLU-Halle 1979) erhalten. Ein von MITSUK (Geochimija 1976, 803) synthetisiertes Alkalisilikat mit Schichtstruktur der Bezeichnung SiO_2 -Y weist mit einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 21 - 29 einen bedeutend höheren SiO_2 -Gehalt auf. Dieser bedingt gegenüber dem Magadiit verringerte innerkristalline Reaktions- und Ionenaustauschfähigkeiten. Damit ist ein Qualitätsverlust bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften verbunden.

LAGALY synthetisierte Magadiit bei einer Temperatur von 373 K. Als SiO_2 -Rohstoff verwendete er eine 85 %ige Kieselsäure der Firma Merck. Magadiit wurde hierbei aus Reaktionsmischungen der molaren Zusammensetzung $1 \text{ Na}_2\text{O}/9 \text{ SiO}_2/75 \text{ H}_2\text{O}$ nach einer Kristallisationszeit von 28 Tagen erhalten. Zur Herstellung der Reaktionsmischung wird die wäßrige NaOH-Lösung der SiO_2 -Komponente zugesetzt bis die gewünschte Zusammensetzung erreicht ist.

ILJIN geht bei der Herstellung des Silikates PS-1 von einem Hydrosol nach GRAHAM als SiO_2 -liefernde Komponente aus. Ein Hydrosol nach GRAHAM wird durch Dialyse aus Silikatlösungen erhalten.

Zur Einstellung der gewünschten Zusammensetzung der Reaktionsmischung von 1 Mol $\text{Na}_2\text{O}/4 - 5$ Mol $\text{SiO}_2/60$ Mol H_2O wird eine wäßrige NaOH -Lösung verwendet. Bei einer Kristallisationstemperatur von 363 K werden 4 - 6 Wochen bis zur Bildung des Silikates PS-1 benötigt.

SCHWIEGER setzte als SiO_2 -Rohstoff für die Herstellung von Magadiit ein Na-stabilisiertes Kieselsol (mit ca. 30 Ma.-% SiO_2) ein. Er führte die Kristallisation im Temperaturbereich von 373 K bis 423 K unter Eigendruck durch. Um die gewünschten molaren Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen einzustellen ($3 - 9 \text{ SiO}_2/1 \text{ Na}_2\text{O}/50 - 150 \text{ H}_2\text{O}$), aus denen Magadiit kristallisiert, wurde dem Kieselsol eine NaOH -Lösung zugesetzt. Nach SCHWIEGER ist unter diesen Bedingungen nach 24 h bis 4 Wochen Magadiit herstellbar.

Wie auch bei hydrothermalen Kristallisationen im quarternären System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ üblich, verändert sich auch bei Reaktionen im ternären System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ entlang der Reaktionskoordinate die Zusammensetzung von der Reaktionsmischung bis hin zum Endprodukt in typischer Weise. Viele Teilreaktionen laufen währenddessen parallel ab. Desweiteren erfolgt stets eine Trennung in flüssige und feste Gelphase unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei sich im Reaktionsverlauf die Zusammensetzung der festen Gelphase immer mehr der Endproduktzusammensetzung annähert.

Die von ILJIN und SCHWIEGER erhaltenen Produkte werden in Tabelle 1 mit dem von EUGSTER beschriebenen natürlichen Magadiit anhand der Röntgendaten verglichen.

Nachteilig für die Herstellung des aluminiumfreien Schichtsilikates Magadiit bzw. des magadiitähnlichen Silikates PS-1 sind die nach oben angeführten Verfahren erzielbaren geringen Raum-Zeit-Ausbeuten, die insbesondere aus den langen Kristallisationszeiten resultieren. Aufgrund dessen entstehen hohe

Kosten für das Endprodukt Magadiit, so daß derartige Verfahren für eine technische Realisierung uninteressant sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein für den technischen Einsatz geeignetes Verfahren zur Herstellung des Schichtsilikates Magadiit zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch den Einsatz von Ausgangsprodukten mit annähernder Zusammensetzung des Zielproduktes eine einfache Magadiitherstellung zu ermöglichen. Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß als Ausgangsprodukte Mischungen der Zusammensetzung 11 bis 25 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 2 bis 9 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 unter Eigendruck bei 350 bis 500 K zur Reaktion gebracht werden.

Als Ausgangsmischungen dieser Zusammensetzung werden Kiesel-säurehydrogele verwendet. Die Herstellung der Kieselsäurehydrogele aus Natriumwassergläsern, Kieselolen und festen Kieselsäureprodukten kann in einer der Magadiitsynthese vorgelagerten Prozeßstufe oder direkt im Reaktionsgefäß erfolgen. Setzt man diese Stoffe den Reaktionsbedingungen - Eigendruck und Temperatur von 350 bis 500 K - aus, so wird aus diesen direkt Magadiit erhalten.

Erfindungswesentlich ist, daß entsprechend dem erfindungsge-mäßen Verfahren durch den Einsatz von Ausgangsmischungen mit annähernder Zusammensetzung des Zielproduktes der Feststoff-anteil in der Reaktionsmischung auf mindestens ca. 20 Ma.-% bis ca. 65 Ma.-% gesteigert werden kann.

Somit wird erreicht, daß die Reaktionsmischung eine annähernde Zielproduktzusammensetzung bezüglich des $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnisses besitzt. Der erhöhte Feststoffgehalt in der Reaktionsmischung gewährleistet bei gleichen Reaktionszeiten eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren.

Vorteilhafter-, aber nicht notwendigerweise, kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Magadiitbildung in bewegten Reaktionsmischungen durchgeführt werden. Die Bewegung kann durch Rührung in einem stationären Gefäß oder aber auch durch die Bewegung der Reaktionsgefäße selbst erreicht werden. Möglich ist weiterhin der Zusatz von inerten Mahlkörpern zur Reaktionsmischung. Durch deren Bewegung im Reaktionsmedium wird eine optimale Durchmischung und Homogenisierung erzielt, was sich fördernd auf die Geschwindigkeit der Magadiitbildung auswirkt.

Die Anwendung von Reaktionstemperaturen von 350 bis 500 K, insbesondere von 400 bis 440 K, garantiert eine Beschleunigung der Reaktion. So wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei 423 K schon nach einer Reaktionszeit von 12 h Magadiit erhalten.

Eine weitere Beschleunigung der Reaktion wird durch den Zusatz von 0,5 bis 10 Ma.-% (bezogen auf die Feststoffgehalte) Zielprodukt (Magadiit) zur Reaktionsmischung erreicht. Das Zielprodukt wirkt, indem es selbst Löse- und Umlagerungsprozessen unterworfen wird, in der Reaktionsmischung als "Grundbausteinlieferant" für den Magadiit-Bildungsprozeß. Der Zusatz von Zielprodukt zur Reaktionsmischung ist somit nicht mit der Wirkung eines Keimes vergleichbar, der in einer ge- bzw. übersättigten Lösung oder Dampfphase die Kristallisation oder Kondensation auslöst, selbst aber chemisch nicht in diese Vorgänge eingreift.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte sind durch folgende in Tabelle 2 und 3 angegebenen Röntgenbeugungslinien und IR-Absorptionsbanden identifizierbar.

Tabelle 2: Charakteristische Röntgenbeugungswerte des synthetisierten Magadiits

d (Å)	I (%)
15,35	30
7,72	10
5,16	25
3,65	20
3,52	29
3,44	100
3,31	70
3,142	89
2,815	11
2,584	9
2,343	7
2,271	4
1,832	21

Ausführungsbeispiele

Die Reaktionsmischungen werden in Porzellanschalen hergestellt, homogenisiert und in V2A-Stahl-Bomben eingefüllt. Die Herstellung der Reaktionsmischungen kann auch direkt im Reaktionsgefäß erfolgen. Nach Durchführung der Kristallisation werden die erhaltenen Produkte abgesaugt und gewaschen. Anschließend erfolgt eine Trocknung bei 393 K für 3 Stunden. Die getrockneten Filterkuchen werden zerkleinert.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgt mittels Röntgen- und IR-Untersuchungen.

Beispiel 1:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogels der Zusammensetzung 20 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 5 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen einer Fällungskieselsäure mit einem verdünnten Natriumwasserglas erhalten. Dieser Mischung werden 2 Ma.-% Zielprodukt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung, zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 40 h bei 433 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 9,43 g magadiithaltiges Produkt erhalten (Kristallinität 57,9 %). Das Produkt ist frei von kristallinen Fremdphasen.

Beispiel 2:

50,0 g eines Kieselsäurehydrogels, erhalten aus einem verdünnten Natriumwasserglas und H_2SO_4 , der Zusammensetzung 10 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 8,4 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 , ergibt nach einer Reaktionszeit von 72 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung 12,67 g fremdphasenfreies Magadiit. Die Ausbeute, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt der Reaktionsmischung, beträgt 81,4 %.

Beispiel 3:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogels der Zusammensetzung 13 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 4,6 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen einer Fällungskieselsäure mit einem verdünnten Natriumwasserglas erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei 433 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 6,67 g fremdphasenfreies Magadiit erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt der Reaktionsmischung, beträgt 65,1 %.

Beispiel 4:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogels der Zusammensetzung 13 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 4,6 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen einer Fällungskieselsäure mit einem verdünnten Natriumwasserglas erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 9,3 g magadiithaltiges Produkt mit einem Kristallisationsgrad von 69,7 % erhalten. Das Produkt ist frei von kristallinen Fremdphasen.

Beispiel 5:

50,0 g eines Kieselsäurehydrogels, erhalten aus Natriumwasserglas und H_2SO_4 , der Zusammensetzung 13 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 8,5 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 , werden 1 Ma.-% Zielprodukt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung, zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 40 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 14,63 g fremdphasenfreies Magadiit erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt der Reaktionsmischung, beträgt 96,0 %.

Beispiel 6:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogels der Zusammensetzung 13 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 2,2 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen einer Fällungskieselsäure mit einem Natriumwasserglas erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 72 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 12,61 g magadiithaltiges Produkt mit einem Kristallisationsgrad von 77,3 % erhalten. Das Produkt enthält keine kristallinen Fremdphasen.

Beispiel 7:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogeles der Zusammensetzung 13 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 4,7 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen eines Aerosols ("Aerosil 300", DEGUSSA) mit einem verdünnten Natriumwasserglas erhalten. Dieser Mischung werden 10 Ma.-% Zielprodukt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung, zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 9,18 g fremdphasenfreies Magadiit erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt der Reaktionsmischung, beträgt 91,4 %.

Beispiel 8:

20,0 g einer Ausgangsmischung in Form eines Kieselsäurehydrogeles der Zusammensetzung 16 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 3,9 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 wird durch Mischen einer Fällungskieselsäure mit einem verdünnten Natriumwasserglas erhalten. Dieser Mischung werden 2 Ma.-% Zielprodukt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung, zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 40 h bei 413 K, Eigendruck und unbewegter Reaktionsmischung werden 9,84 g fremdphasenfreies Magadiit erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf den SiO_2 -Gehalt der Reaktionsmischung, beträgt 81,6 %.

Tabelle 1: Röntgenbeugungsdiagramme der bisher bekannten Magadiite

EUGSTER		ILJIN		SCHWIEGER	
$\text{Na}_2 \text{Si}_{14} \text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{O} \cdot 9 - 16 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$			
d [Å]	I %	d [Å]	I %	d [Å]	I %
15,41	100			15,3	16
7,755	9	7,935	20	7,7	9
				5,15	22
5,181	19	5,161	20		
5,007	16				
4,468	18				
4,008	9				
		3,638	40	3,63	25
3,543	12			3,54	33
				3,45	100
3,435	80	3,466	100	3,30	66
3,296	35	3,311	40		
3,200	10			3,14	84
3,146	50	3,155	60		
		2,857	20	2,814	10
2,642	5				
2,592	5	2,612	20	2,585	8
2,352	5	2,323	20		
				2,344	6
1,992	4			2,270	5
		1,829	8	1,831	20

Tabelle 3: Charakteristische Lagen der IR-Absorptionsbanden des synthetisierten Magadiits und deren Zuordnung

Zuordnung ¹⁾	(cm ⁻¹)
SiO-Deformations- schwingung	410
δ Si-O-Si	448
	462
	490
	555
	575
SiO-Valenz- schwingung	620
	655
ν_s	710
	790
	820
δ Si-OH	950
SiO-Valenz- schwingung	1070/90
	1180
ν_{as}	1210
	1250
δ H ₂ O	1640
	1675
ν H ₂ O	3450
ν OH	3600
	3670

1) Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgt entsprechend
 FRIPIAT, J. J.; LEONARD, A.; BARAKE, N., Bull. Soc. Chim.
 France 1 (1963) 122.

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Magadiit aus dem ternären System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ gekennzeichnet dadurch, daß als Ausgangsprodukte Mischungen der Zusammensetzung 11 bis 25 Mol SiO_2 zu 1 Mol Na_2O und 2 bis 9 Mol H_2O zu 1 Mol SiO_2 unter Eigendruck bei 350 bis 500 K zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß als Ausgangsstoffe Kieselsäurehydrogele verwendet werden, die aus Natriumwassergläsern, Kieselsolen und festen Kieselsäureprodukten hergestellt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2., gekennzeichnet dadurch, daß die Ausgangsstoffe einen Feststoffgehalt von mindestens 26 Ma.-% und maximal 65 Ma.-% enthalten.
4. Verfahren nach Punkt 1. bis 3., gekennzeichnet dadurch, daß die Magadiitbildung in einer Prozeßstufe durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1. bis 4., gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionsmischung bewegt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1. bis 5., gekennzeichnet dadurch, daß der Reaktionsmischung 0,5 bis 10 Ma.-% Zielprodukt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Reaktionsmischung, zugesetzt wird.