



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 652 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 / 244 596 1 (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 II

(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.-% aus in alkalischem Medium kondensierten Produkts aus Hydroxynaphthalinen, Phenol und Formaldehyd, welches Wasserlöslichkeit bewirkende Sulfomethylgruppen enthält.

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, in alkalischem Medium kondensierte Produkte aus Hydroxynaphthalinen, Phenolen und Formaldehyd enthalten, die pro Kondensationseinheit zur Erreichung der Wasserlöslichkeit 1 oder 2 Sulfomethylgruppen tragen.

2. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 1 bis 5 Gew.-% der Kondensationsprodukte enthalten.
3. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie gemäß DD-PS 150391 hergestellte 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 Alkaliumsilikaten, 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.

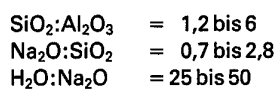
Damit wird die Stabilität von Alumosilikatsuspensionen zu einer relevanten Eigenschaft.

Es ist bekannt, daß es zur Suspensionsstabilisierung drei grundsätzliche Möglichkeiten gibt.

1. Herabsetzung der Grenzflächenspannung auf Werte $\leq 1 \text{ erg/cm}^2$;
2. Ausbildung einer strukturierten Schicht an der Grenzfläche, die der Annäherung der suspendierten Teilchen untereinander einen hinreichend großen mechanischen Widerstand entgegensetzt;
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 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 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.

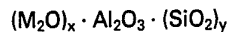
Als oberflächenaktive Sulfonate werden Alkylbenzolsulfonate (C_9 bis C_{15} -Alkyl), Olefinsulfonate, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten und -disulfonaten beschrieben. Sie werden z. B. aus C_{12} bis C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte hergestellt. Wirksam sind auch Ester von Sulfofettsäuren, z. B. Sulfonsäuren aus Methyl- oder Äthylestern der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Bevorzugte Stabilisatoren sind Tenside vom Sulfonatyp, 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 Einsatz der stabilisierten Suspension 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 in alkalischem Medium kondensierten Produkten aus Hydroxynaphthalinen und Phenolen mit Formaldehyd, welche Wasserlöslichkeit bewirkende Sulfomethylgruppen enthalten, zu Alumosilikatsuspensionen dispergierend und stabilisierend wirkt. Diese Kondensationsprodukte gehören weder zu den Tensiden von 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. Als besonders geeignet haben sich die gemäß DD-PS 150391 hergestellten Kondensate erwiesen. Die stabilen Alumosilikatsuspensionen werden zweckmäßigerweise so hergestellt, daß man das erfindungsgemäße 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.

Ausführungsbeispiel

38,06 kg Wasserglas, enthaltend 26,8% SiO₂ und 8,2% Na₂O, und 10 l Wasser einerseits und 52,31 kg Natriumchlorid, enthaltend 19,5% Al₂O₃ und 19,5% Na₂O, 5,5 l Wasser und 13,42 kg NaOH (93%ig) andererseits werden miteinander unter kräftigem Rühren vermischt und 20 Minuten nachgerührt. Sodann wird die Synthesemischung 1,5 Stunden bei 90°C kristallisiert, wobei Zeolith A entsteht.

Nach Aufrühren wird die Suspension in zwei gleiche Teile geteilt. In den einen Teil werden 3,62 kg eines Kondensationsproduktes gemäß DD-PS 150391 eingeführt, 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 wird das Höhen-Verhältnis Bodensatz zu überstehender flüssiger Phase gemessen, die Prüfung auf Pumpfähigkeit erfolgt mittels einer Dichtstoffpumpe, Typ KR-D-1-40 (1966) des Pumpenwerkes Erfurt.

Absetzgrad nach 48 Stunden

Suspension mit Stabilisator: 1:2,6

Suspension ohne Stabilisator: 1:4,8

Pumpfähigkeit

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

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