

①9



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer

**0 002 018
B1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.06.81

②1 Anmeldenummer: **78101313.1**

②2 Anmeldetag: **04.11.78**

⑤1 Int. Cl.³: **C 11 D 3/06, C 11 D 3/08,
C 11 D 3/12, C 11 D 11/02,
C 01 B 33/28, C 01 B 25/30**

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus kristallinem Zeolith und Natriumtriphosphat.

③0 Priorität: **17.11.77 DE 2751354**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.79 Patentblatt 79/11

④5 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

⑤6 Entgegenhaltungen:
**DE-A-2 510 675
DE-A-2 529 686
DE-A-2 742 484
US-A-4 019 998**

⑦3 Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

⑦2 Erfinder: **Schrödter, Klaus, Dr., Röntgenstrasse 23,
D-5000 Köln 30 (DE)
Erfinder: Kandler, Joachim, Dr., Amselweg 10,
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: Spott, Hasso, Güscherweg 53,
D-5014 Kerpen-Balkhausen (DE)**

EP 0 002 018 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus kristallinem Zeolith und Natriumtriphosphat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus kristallinen Zeolithen und Natriumtriphosphat, durch Sprühtrocknen wäßriger Lösungen oder Suspensionen von Natriumorthophosphat in einem Raum, in welchen gleichzeitig die Zeolithe eingebracht werden.

Derartige Gemische, die neben dem Triphosphat im allgemeinen zwischen 10 und 50 Gewichts-% Zeolithe enthalten, werden vor allem als sogenannte Builder für phosphatarme Waschmittel verwendet.

Im allgemeinen verfährt man dabei so, daß man die jeweils auf getrennten Wegen hergestellten Komponenten in pulverförmigem Zustand miteinander vermischt, wobei das Triphosphat nach bekannten Verfahren aus Natriumorthophosphatlösungen oder -suspensionen, die etwa 28 bis 32 Gewichts-% P_2O_5 enthalten und ein Na : P-Molverhältnis von 1,667 aufweisen, vorzugsweise durch Sprühtrocknung bei 350 bis 500°C erhalten wird.

Die Zeolithe werden dagegen durch hydrothermale Kristallisation einer Wasserglas-Aluminatsynthesemischung erhalten, wobei das Kristallisationsprodukt nach Abtrennung von der Mutterlauge im Drehrohr oder in einem Heißluftsprühturm bei 100 bis 350°C getrocknet wird.

Bei den bekannten Verfahren ist in jedem Fall eine getrennte Herstellung und Lagerung beider Builderkomponenten erforderlich.

Diese bisherige Praxis könnte deutlich wirtschaftlicher gestaltet werden, wenn es gelänge, insbesondere den apparativ aufwendigen Verfahrensschritt der Trocknung der Zeolithe mit der Herstellung des Triphosphates zu kombinieren.

Es ist auch schon versucht worden (DE-A-2 529 685) bei der Herstellung phosphatarmer Wasch- und Reinigungsmittel zumindest einen Teil der Zeolithe während der Zerstäubungstrocknung des Waschmittelsatzes, welcher das Natriumphosphat bereits in Form von Natriumtriphosphat enthält, in pulveriger Form in den Raum einzubringen, in welchem die zerstäubten Partikel des Ansatzes getrocknet werden. Dabei wird das Aluminiumsilikatpulver an einer beliebigen Stelle in den Zerstäubungsraum — vorzugsweise mit Luft — in möglichst feiner Verteilung eingeblasen, so daß sich das Zeolith und das Zerstäubungspulver innig vermischen.

Wird das Zeolithpulver an einer Stelle eingestäubt, an der die Partikel des zerstäubten Ansatzes noch feucht sind, so binden sie das Aluminiumsilikatpulver zu Agglomeraten. Dies erfolgt z. B. in der näheren Umgebung der Zerstäuberdüsen.

Vom apparativen Aufwand her, wie auch aus Gründen der Energieeinsparung schien es jedoch zweckmäßig, die Zeolithmaische gemeinsam mit der Orthophosphatlösung bzw.

-suspension unter Verwendung einer Zweistoffdüse gemeinsam zu versprühen; doch führten entsprechende Versuche nicht zu den gewünschten Produkten, da offenbar beim Austritt der Komponenten aus der Sprühdüse eine Wechselwirkung der Komponenten aufeinander über die noch vorhandene wäßrige Phase erfolgt.

Dadurch verläuft einerseits die Kondensation der Phosphate unter Bildung eines hohen Anteils an Diphosphat, andererseits wird ein Teil der Zeolithe strukturell verändert.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Nachteile der bekannten Arbeitsweisen vermeiden lassen, wenn man Natriumorthophosphatlösungen oder -suspensionen in einem Raum sprühtrocknet, die, ausgehend von dem für Natriumtriphosphat im Falle eines zeolithfreien Produktes theoretischen Na : P-Molverhältnis von 1,66, pro Anteil von jeweils 10 Gewichts-% Zeolith im Endprodukt, ein um jeweils 0,01 niedrigeres Na : P-Molverhältnis aufweisen, und wenn man gleichzeitig die Zeolithe in Form einer wäßrigen Suspension in den genannten Raum einbringt, wobei die Zeolithsuspension in einer solchen Entfernung vom Orthophosphat versprüht wird, daß sich die Sprühkegel beider Komponenten erst dann berühren, wenn die Zeolithteilchen an ihrer Oberfläche bereits getrocknet sind. Als Zeolithe werden dabei vorzugsweise Aluminiumsilikate der allgemeinen Formel



eingesetzt, worin Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 und y eine Zahl von 0,8 bis 6 ist.

Insbesondere verwendet man Zeolithe des Typs A. Das Sprühtrocknen führt man am besten bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C durch.

Die erhaltenen Gemische zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr feinteilig, rieselfähig und lagerbeständig sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Kondensation des Natriumorthophosphates ohne nennenswerte Diphosphatbildung, die Trocknung des Zeolithen und die intensive Vermischung beider Komponenten in einem einzigen Arbeitsschritt. Im Vergleich zur bisherigen Verfahrensweise bedeutet dies eine Einsparung eines Sprühturmes für die Zeolithtrocknung und gegebenenfalls einer Vorrichtung zur Mischung der Komponenten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Gemischen beliebiger Zusammensetzung.

Der Zusammenhang zwischen dem Zeolithanteil im Endprodukt und dem erforderlichen Na : P-Molverhältnis in der eingesetzten Orthophosphatlösung bzw. -suspension ist in dem nachfolgenden Diagramm dargestellt.

Wie aus dem Diagramm hervorgeht, muß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, je nach dem im Endprodukt gewünschten Zeolithanteil, das Na : P-Molverhältnis des eingesetzten Orthophosphates kleiner als 1,66 und größer als 1,56 sein.

Anhand der folgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Am Kopf eines Sprühturmes werden stündlich 140 kg einer an P_2O_5 20gewichtsprozentigen Natriumorthophosphatlösung mit einem für die Bildung von Natriumtriphosphat theoretischen Na : P-Molverhältnis von 1,66 und 175 kg einer wäßrigen Maische mit 40 Gewichts-% Zeolith A getrennt durch zwei Düsen (Düsenabstand: 1 m) bei einer Temperatur von 410°C so eingesprüht, daß sich die beiden Sprühkegel erst berühren, wenn die Zeolithteilchen an der Oberfläche trocken und die Phosphatteilchen zumindest teilweise kondensiert sind. Erhalten wird ein Produktgemisch, das nach analytischem und röntgenographischem Befund zu je 50 Gewichts-% aus kristallinem Zeolith A und kondensierten Phosphaten besteht. Das Phosphatkondensationsprodukt enthält laut Papierchromatogramm nur 55% Triphosphat neben 45% Diphosphat.

Beispiel 2

In Abänderung von Beispiel 1 wird eine Natriumorthophosphatlösung mit einem Na : P-Molverhältnis von 1,61 bei sonst unveränderten Bedingungen eingesetzt. In diesem Fall enthält das kristalline Reaktionsprodukt neben 50 Gewichtsteilen Zeolith A zu gleichen Teilen ein Phosphatkondensationsprodukt, das zu 95% aus Natriumtriphosphat besteht.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In Abänderung zum Beispiel 2 werden die gleiche Natriumorthophosphatlösung und die Zeolithmaische statt über zwei räumlich getrennte Düsen über eine Mehrstoff-Düse durch zwei separate Kanäle eingesprüht, so daß sich die Sprühkegel unmittelbar nach Austritt der Düse berühren. In diesem Fall wird ein Produkt erhalten, dessen Phosphatanteil zu 80% aus Natriumdiphosphat und nur 20% aus Triphosphat besteht. Daneben enthält das Produkt nur 30% Zeolith A statt des zu erwartenden Gehaltes von 50%. Die restlichen 20% des silikatischen Materials liegen in veränderter, nicht näher untersuchter Form vor.

Beispiel 4

350 kg/h einer wäßrigen Maische mit 40 Gewichts-% Zeolith A und 120 kg/h einer Natriumorthophosphatlösung mit einem Na : P-Molverhältnis von 1,59 werden getrennt durch zwei Düsen am Kopf eines Sprühturmes (Düsenabstand: 1 m) wie im Beispiel 2 eingesprüht. Die Abgastemperatur des Turmes beträgt 380°C. Das erhaltene Produktgemisch besteht nach analytischem und röntgenographischem Befund aus einem Gemisch der kristallinen Komponenten Zeolith A und Natriumtriphosphat im Gewichtsverhältnis 70 : 30. 40% des Gesamt- P_2O_5 im Produkt lagen als Diphosphat vor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus kristallinem Zeolith und Natriumtriphosphat, durch Sprühtrocknen natriumphosphathaltiger wäßriger Suspensionen in einem Raum, in welchem gleichzeitig auch die Zeolithe eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumorthophosphatlösungen oder -suspensionen einsetzt, die, ausgehend von dem für Natriumtriphosphat im Falle eines zeolithfreien Produktes theoretischen Na : P-Molverhältnis von 1,66, pro Anteil von jeweils 10 Gewichtsprozent Zeolith im Endprodukt, ein um jeweils 0,01 niedrigeres Na : P-Molverhältnis aufweisen, und daß man die Zeolithe in Form einer wäßrigen Suspension in den genannten Raum einbringt, wobei die Zeolithsuspension in einer solchen Entfernung vom Orthophosphat versprüht wird, daß sich die Sprühkegel beider Komponenten erst dann berühren, wenn die Zeolithteilchen an ihrer Oberfläche bereits getrocknet und die Phosphatteilchen zumindest teilweise kondensiert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zeolithe Aluminumsilikate der allgemeinen Formel



einsetzt, worin Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 und y eine Zahl von 0,8 bis 6 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zeolithe solche des Typs A einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sprühtrocknen bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C durchführt.

Claims

1. Process for the manufacture of mixtures of crystalline zeolite and sodium triphosphate by spray drying sodium phosphate-containing aqueous suspensions in a chamber which simultaneously receives the zeolites, which comprises using sodium orthophosphate solutions or suspensions in which, relative to the theoretical Na : P molar ratio of 1.66 for zeolite free sodium triphosphate, the Na : P molar ratio is reduced by 0.01 for every 10% portion by weight of zeolite in the end product, and introducing zeolites into the said chamber in the form of an aqueous suspension, the zeolite suspension being sprayed separately from the orthophosphate at a distance necessary for the spray cones of the two components, which come into contact with each other, to consist of superficially dry zeolite particles and at least partially condensed phosphate particles, respectively.

2. Process as claimed in claim 1, wherein the zeolites are aluminium silicates of the general formula



in which cat is a cation exchangeable for calcium and has the valency n, x is a number of 0.7 to 1.5 and y is a number of 0.8 to 6.

3. Process as claimed in claim 1 or 2, wherein the zeolites are type A zeolites.

4. Process as claimed in claims 1 to 3, wherein the spray drying is carried out at temperatures of between 350 and 500° C.

Revendications

1. Procédé de préparation de mélanges d'une zéolite cristalline et de triphosphate de sodium par atomisation de suspensions aqueuses contenant du phosphate de sodium dans une chambre dans laquelle on introduit simultanément les zéolites, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des solutions ou suspensions d'orthophosphate de sodium qui, partant du rapport molaire Na/P théorique de 1,66 pour le triphosphate de sodium dans le cas d'un produit exempt de zéolite, présentent un rapport molaire Na/P abaissé de 0,01 pour chaque fraction de 10% en poids de zéolite dans le produit final, et en ce qu'on introduit les zéolites à l'état de suspension aqueuse dans la même chambre par pulvérisation à une distance de l'orthophosphate telle que les billes d'atomisation des deux composants n'entrent en contact que lorsque les particules de zéolite sont déjà sèches en surface et les particules de phosphate condensées en partie au moins.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que zéolites des aluminosilicates de formule générale $(\text{Cat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y$ dans laquelle Cat représente un cation de valence n échangeable contre le calcium, x est un nombre allant de 0,7 à 1,5 et y un nombre allant de 0,8 à 6.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que zéolites des zéolites de type A.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'atomisation est effectuée à des températures de 350 à 500° C.

40

45

50

55

60

65

4

