



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 285 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 / 286 350 2* (22) 21.01.86 (44) 03.06.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Knop, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Käsebier, Klaus, Dipl.-Chem.; Buschbeck, Ursula, Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ueberschär, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Stabile, pumpfähige wäßrige Suspension wasserunlöslicher Alumosilikate**

(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.-% 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxy-ethyl)-1-methyl-imidazolium-methylsulfat.

Erfindungsanspruch:

1. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate der allgemeinen Formel

$$(M_2O)_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y \quad (I)$$
 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 10 und 45 Gew.-% an Verbindungen der Formel I, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxy-ethyl)-1-methyl-imidazolinium-methylsulfat enthalten.
2. Stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie 1 bis 5 Gew.-% 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxy-ethyl)-1-methyl-imidazolinium-methylsulfat enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate.

Charakter 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 zum 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/cm²;
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 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 (C₉₋₁₅-Alkyl) Olefinsulfonate, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten und -disulfonaten beschrieben. Sie werden z. B. aus C₁₂- bis C₁₈-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 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

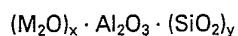
Ziel der Erfindung sind stabile, pumpfähige wäßrige Suspensionen wasserunlöslicher Alumosilikate, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxy-ethyl)-1-methylimidazolinium-methylsulfat zu Alumosilikatsuspensionen dispergierend und stabilisierend wirkt. Diese Verbindungen 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 1 und 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension. Bevorzugt sind Anteile des Stabilisators zwischen 1 und 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension.

Die stabilen Alumosilikatsuspensionen werden erhalten, indem man den Stabilisator 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.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

12,5 kg Wasserglas, enthaltend 27,1% SiO₂ und 8,6% Na₂O, und 3 l Wasser einerseits und 17,4 kg Natriumaluminat, enthaltend 19,5% Al₂O₃ und 19,5% Na₂O, 1,8 l Wasser und 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. Nach Absaugen eines Teils der flüssigen Phase wird die Suspension aufgerührt und in zwei gleiche Teile geteilt. In den einen Teil werden 1,5 kg einer Lösung von 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxy-ethyl)-1-methyl-imidazolium-methylsulfat (die Gewichtsmenge bezieht sich auf den Wirkstoff) eingebracht, 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 Höhenverhältnis Bodensatz zu überstehender flüssigen Phase gemessen; die Pumpfähigkeitsprüfung erfolgt mittels einer Dickstoffpumpe Typ KRD-1-40 (1966) des Pumpenwerkes Erfurt.

Absetzgrad nach 48 Stunden:

Suspension mit Stabilisator 1:1,4

Suspension ohne Stabilisator 1:2,0

Pumpfähigkeit:

Suspension mit Stabilisator:

Bodensatz vollständig an- und umpumpbar

Suspension ohne Stabilisator:

Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig.

Beispiel 2

1 kg Zeolith 4A wird in 3,5 l Wasser suspendiert und die Suspension mit 300 g 2-(C₁₅-C₁₇-Alkenyl)-1-(2-hydroxyethyl)-1-methyl-imidazolium-methylsulfat versetzt und umpumpt. Nach anschließendem 24stündigem Stehen erfolgt eine Testung analog Beispiel 1.

Parallel dazu erfolgt die Testung einer gleichartig hergestellten Suspension ohne Stabilisator.

Absetzgrad:

Suspension ohne Stabilisator 1:1,9

Suspension mit Stabilisator 1:1,1

Pumpfähigkeit:

Suspension ohne Stabilisator:

Bodensatz fest und thixotrop, nicht pumpfähig

Suspension mit Stabilisator:

Bodensatz an- und umpumpbar.