

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 062 843

A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82102754.7

51

Int. Cl.³: **C 10 L 1/32**
B 01 F 17/00

22

Anmeldetag: 01.04.82

30

Priorität: 09.04.81 DE 3114272

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

71

Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Bruchstrasse 219
D-4200 Oberhausen 13(DE)

72

Erfinder: Cornils, Boy, Dr. Dipl.-Chem.
Friedrich-Ebert-Strasse 45
D-4220 Dinslaken(DE)

72

Erfinder: Bahadir, Müfit, Dr. Dipl.-Chem.
Birkenweg 13
D-8050 Zolling(DE)

72

Erfinder: Hobes, John, Dr. Dipl.-Chem.
Theodor Storm-Strasse 4
D-4220 Dinslaken(DE)

72

Erfinder: Materne, Winfried, Dipl.-Ing.
Osterfeldstrasse 26
D-5802 Wetter 4(DE)

74

Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr.
m. Br. Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach
13 01 60
D-4200 Oberhausen 13(DE)

54

Wachsartige Polymerisate enthaltende Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen.

57

Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen als Brennstoffe, z.B. zum Antrieb von Dieselmotoren, zum Aufheizen von Dampfkesseln und zur Wärmeerzeugung, die zur Stabilisierung gegen Sedimentationen von Kohlepartikeln und damit zur Verbesserung ihrer Transportfähigkeit wachsartige Polymerisate als Stabilisatoren enthalten.

EP 0 062 843 A2

- 1 -

Oberhausen 13, 03.04.1981
PLD recht-eib - R 1907 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

Wachsartige Polymerisate enthaltende Kohle-
Dieselmkraftstoff-Suspensionen

Die vorliegende Erfindung betrifft Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen, die durch Zusatz von Copolymerisatwachsen stabilisiert sind.

- Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß Kohle-
- 5 Dieselmkraftstoff-Suspensionen aufgrund ihres hohen Wärmeinhaltes mit hohem thermischen Wirkungsgrad als Brennstoffe zum Antrieb von Dieselmotoren, zum Aufheizen von Dampfkesseln, zur Wärmeerzeugung in Hochöfen eingesetzt werden können. Knapp werdende Rohstoffe
- 10 wie das Mineralöl und seine Derivate können dabei durch Kohle, die weltweit verfügbar ist, gestreckt werden. Ein Nachteil derartiger Suspensionen ist, daß sie sich selbst wenn die Kohle feinst gemahlen ist, innerhalb kurzer Zeit in Folge Sedimentation der Kohlepartikel auftrennen. Hieraus resultieren Lagerungs- und
- 15 Transportprobleme, da die Teilchen zu einer Verstopfung der Transportleitung führen können. Diese Sedimentationserscheinungen gilt es durch geeignete Additive zu vermeiden.
- 20 Ein Hilfsmittel, das Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen stabilisieren soll, muß eine ganze Reihe verschiedener Voraussetzungen erfüllen. Von ihm wird nicht nur ge-

- fordert, daß es sich leicht in Dieselkraftstoff löst, es darf auch die in der Verbrennungskammer erzeugten Abscheidungen nicht wesentlich erhöhen, da sie das einwandfreie Funktionieren des sich hin- und herbewegenden Kolbens stören. Damit das Additiv für den Kraftstoff geeignet ist, muß es nicht nur die feinteilige Kohle in Dispersion halten, sondern darf auch selbst beim Eintritt in die Verbrennungskammer keine Ablagerungen bilden.
- 5
- 10 Es bestand daher die Aufgabe, Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen zu entwickeln, die durch Zusatz geeigneter Additive stabilisiert werden und daher problemlos gefördert werden können, die überdies das Verhalten des Motors nicht negativ beeinflussen.
- 15 Überraschenderweise wird diese Aufgabe gelöst durch Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen, die 10 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Suspension) Kohle in Form von Partikeln einer Größe von weniger als 100 μ und mindestens 0,2 Gew.-%, (bezogen auf die gesamte Suspension) eines wachsartigen Olefin-Homopolymerisates und/oder eines Ethylenmischpolymerisates enthalten.
- 20
- Unter Dieselmkraftstoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Benzinfraktionen eines Siedebereiches von etwa 80 bis 350°C, vorzugsweise 150 bis 250°C, verstanden.
- 25
- Zur Herstellung der Suspensionen sind Stein- und Braunkohlen der verschiedensten Herkunft geeignet, insbesondere aschearme Kohlen. Die Kohle muß zur Erzeugung stabiler Suspensionen und zur möglichst vollständigen
- 30

Ausnutzung ihres Kohlenstoffgehaltes sehr fein gemahlen werden. Die einzelnen Feststoffpartikel müssen daher eine Größe unterhalb 100 μ , insbesondere zwischen 20 bis 90 μ aufweisen. Die Mahlung erfolgt in Mühlen bekannter Bauart. Bewährt haben sich Stift-, Zahn- und Füllkörpermühlen. Die Kohle kann trocken gemahlen und anschließend mit dem Dieselkraftstoff vermischt werden. Nach einer anderen, bevorzugten Arbeitsweise zur Suspensionsbereitung mahlt man die Kohle in Gegenwart des Dieselkraftstoffes, wobei man das Verhältnis zwischen Kohle und Dieselkraftstoff so einstellen kann, wie es in der fertigen Suspension vorliegen soll. Die Suspensionen enthalten 5 bis 50 Gew.-% Kohle, bezogen auf die gesamte Suspension. Höhere Gehalte sind wegen der Beeinträchtigung des Fließverhaltens ungeeignet.

Um ein Absetzen der Feststoffpartikel zu verhindern, fügt man der Suspension erfindungsgemäß wachsartige Polymerisate in einer Menge von mindestens 0,2 Gew.-%, bezogen auf das System Feststoff/Kohlenwasserstoffgemisch, zu. Zunehmende Polymerisationskonzentrationen verbessern die Stabilität (gemessen durch die Absatzgeschwindigkeit) der Suspension bis zum Erreichen eines Grenzwertes, der bei gegebener Teilchengröße abhängig ist von der Art des Polymerisats und der Kohle. Dieser Grenzwert wird von der Feststoffkonzentration nur unwesentlich beeinflusst, d.h. die Absatzgeschwindigkeit ist nur in geringerem Maße abhängig von der Konzentration der Feststoffpartikel in der Suspension. Neben der Löslichkeit bestimmt dieser Grenzwert die aus wirtschaftlichen Gründen vertretbare Maximalkonzentration des wachsartigen Polymerisats. Sie beträgt z.B. bei einer

Feststoffkonzentration von 10 Gew.-% und einer Mahlfineinheit des Feststoffes von $< 32 \mu$ etwa 2 Gew.-%.

Die in den erfindungsgemäßen Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen eingesetzten wachsartigen Polymerisate
5 weisen Molekulargewichte zwischen 500 und 10 000 auf.
Steigendes Molekulargewicht vermindert die Löslichkeit des Polymerisats im Dieselmkraftstoff und erniedrigt die stabilisierende Wirkung.

Als wachsartige Polymerisate sind sowohl Olefin-Homopolymerisate als auch Ethylen-Mischpolymerisate geeignet. Besonders bewährt als Homopolymerisate haben
10 sich ataktische Polyolefine, z.B. Poly- α -buten, Poly- α -hexen, Poly- α -octen, Poly- α -decen und Poly- α -dodecen.

Die Ethylen-Mischpolymerisatwachse können neben Ethylen
15 noch eines oder mehrere folgender Comonomeren enthalten, wobei der Ethylenanteil im Copolymerisat mindestens 60 % beträgt: C_3 - C_8 -Alkene; Ester von C_3 - C_{12} -Alkencarbonsäuren sowie ferner beispielsweise Vinyl- und Alkenylester; Vinyl- und Alkenyläther; Vinyl- und Alkenylalkohole;
20 N-Vinyl- und N-Alkenylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, N-Vinylcaprolactam; Acryl- und Methacrylamide; Acryl- und Methacrylsäure; Acryl- und Methacrylnitrile; Alkenylhalogenide wie Vinylfluorid und Vinylidenfluorid; Vinyl- und Alkenylketone. Außer
25 äthylenisch ungesättigten Verbindungen können auch andere copolymerisierbare Stoffe, z.B. Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid mit einpolymerisiert werden.

Besonders bewährt haben sich Ethylen/Vinylacetat- sowie Ethylen/Acrylsäure-Copolymerwachse mit Comonomergehalten
30 von 2 bis 30 Gew.-% und Molgewichten zwischen 500 und 10 000.

Die Herstellung der Homo- und Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren z.B. durch Hochdruckpolymerisation bei 1900 bis 4000 bar und 150 bis 350°C in Gegenwart von radikalischen Initiatoren oder aber
5 durch Niederdruckpolymerisation in Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatoren.

In Tabelle 1 ist das Ergebnis von Sedimentationsversuchen zusammengestellt.

Die Versuche werden in 1500 ml-Meßzylindern durchgeführt. Gemahlene Kohle bestimmter Kornfeinheit wird
10 hierzu in einer von 180 bis 260°C siedenden Benzinfraktion suspendiert und der zeitliche Verlauf der Trennschicht zwischen klarer und trüber Phase gemessen. Zur Auswertung wird aus der Anfangsneigung der Ab-
15 setzkurven die Sedimentationsgeschwindigkeit berechnet.

Bei- spiel	Polymerwachs Art	Comono- mergehalt (%)	Mol- gewicht	Polymer- konz. (Gew.%)	Kohle- konz. (Gew.%)	Mahlfein- heit der Kohle ($\mu < 32 \mu$)	Sedimentations- geschwindigkeit (SG)		SG ohne Additiv SG mit Additiv
							mit Additiv	ohne Additiv	
1	Ethylen- Copolym.	30 % VAC ^{*)}	3000	1,0	10	54	0,14	2,78	20
2	"	3 % VAC ^{*)}	5000	1,0	10	100	0,64	1,48	2,3
3	"	5 % AS ^{**)}	3000	1,0	10	100	0,41	1,48	3,6
4	"	30 % VAC ^{*)}	2000	1,8	10	34	0,046	5,61	122
5	"	30 % VAC ^{*)}	3000	1,8	10	100	0,096	1,48	15
6	"	30 % VAC ^{*)}	3000	0,45	10	54	0,19	2,78	15
7	"	30 % VAC ^{*)}	3000	1,0	30	54	0,15	0,34	2,3
8	Polyhexen	-		0,5	10	54	0,20	2,78	14
9	"	-		1,0	10	54	0,14	2,78	20

*) VAC = Vinylacetat
 **) AS = Acrylsäure

Die Versuche zeigen, daß durch Zusatz von wachs-
artigen Olefin-Homopolymerisaten oder Ethylenmisch-
polymerisaten die Sedimentationsgeschwindigkeit von
Kohlepartikeln in einer hochsiedenden Benzinfraktion
5 erheblich herabgesetzt wird. Die Sedimentationsge-
schwindigkeit ist von der Mahlfeinheit der Kohle ab-
hängig, grobkörnige Kohle setzt sich erwartungsge-
mäß schneller ab als feinkörnige Kohle, jedoch wird
auch im Falle gröberer Kohlepartikel die Sedimentation
10 durch Zugabe von Polymerwachsen deutlich verzögert.
Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird weiterhin durch
die Wachskonzentration beeinflusst, höhere Konzentra-
tionen verringern die Sedimentationsgeschwindigkeit
stärker als niedrige Konzentrationen. Nach Erreichen
15 einer bestimmten Grenzkonzentration führt aber eine
weitere Erhöhung der Wachskonzentration nicht mehr
zu einer Beeinflussung der Sedimentationsgeschwindig-
keit.

Oberhausen 13, 03.04.1981
PLD recht-eib - R 1907 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

Patentansprüche

1. Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen, die 10 bis
30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Suspension)
Kohle in Form von Partikeln einer Größe von weniger
als 100 μ und mindestens 0,2 Gew.-% (bezogen auf
5 die gesamte Suspension) eines wachsartigen Homo-
bzw. Copolymerisats enthalten.
2. Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die wachsartigen Poly-
merisate ein Molekulargewicht zwischen 500 und
10 10 000 aufweisen.
3. Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen nach Anspruch
1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Homopoly-
merisate ataktische Poly- α -Olefine von C₄- bis C₁₂-
- α -Olefinen sind.
- 15 4. Kohle-Dieselmkraftstoff-Suspensionen nach Anspruch
1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copoly-
merisate Ethylen/Vinylacetat- oder Ethylen/Acryl-
säure-Copolymerwachse mit einem Comonomergehalt
von 2 bis 40 Gew.-% sind.