

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **85112061.8**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**

②② Anmeldetag: **24.09.85**

③① Priorität: **29.09.84 DE 3435945**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
D-Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Stork, Karl, Dr.**
Reutergarten 1
D-6840 Lampertheim(DE)

⑦② Erfinder: **Hovemann, Friedrich, Dr.**
Magdeburger Strasse 7
D-6832 Hockenheim(DE)

⑦② Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr.**
Mohnstrasse 37
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑥④ **Wässrige Kohledispersionen.**

⑥⑦ Die Erfindung betrifft wässrige, gegebenenfalls methanolhaltige pumpbare und fließfähige Kohledispersionen mit einem speziellen, ethoxylierten, geradkettigen, gesättigten Fettalkoholgemisch als nichtionischem Dispergiermittel sowie die Verwendung dieser Dispergiermittel in Kohle-Wasser-Dispersionen.

Wäßrige Kohledispersionen

Die Erfindung betrifft wäßrige, gegebenenfalls methanolhaltige pumpbare und fließfähige Kohledispersionen mit einem speziellen, ethoxylierten,
05 geradkettigen, gesättigten Fettalkoholgemisch als nichtionischem Dispergiermittel sowie die Verwendung dieser Dispergiermittel in Kohle-Wasser-Dispersionen.

Wäßrige Kohledispersionen haben in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung ge-
10 wonnen, insbesondere im Hinblick auf ihre günstigen Transportmöglichkeiten, z.B. in Pipelines.

Aus der US-PS 4 358 293 sind wäßrige Kohledispersionen bekannt, die als nichtionische oberflächenaktive Dispergiermittel höhermolekulare Polyalkylenoxide enthalten. U.a. werden Polyalkylenoxide von Alkylphenolen, wie
15 Nonylphenoxypolyethylenoxid mit mehr als hundert Ethylenoxideinheiten, beschrieben.

Die verschiedenen Tenside erweisen sich bei der Anwendung nicht in allen
20 Fällen als besonders gut geeignet, d.h. sie sind nicht für alle Kohlearten anwendbar. Weiterhin sind die bisher verwendeten Dispergiermittel teilweise schwierig zu handhaben, da sie u.U. in Wasser eine sehr langsame Lösungsgeschwindigkeit aufweisen und teilweise konzentrierte wäßrige Lösungen nicht herstellbar sind.

25 Aus den PCT-Anmeldungen WO 83/04044 und WO 83/04047 gehen in allgemeiner Form ethoxylierte aliphatische Alkohole mit 10 bis 24 C-Atomen und 40 bis 200 Ethylenoxid (EO)-Einheiten für die Herstellung von wäßrigen Kohledispersionen hervor. Dabei sind für die bevorzugten Alkohole mit 10 bis 24 C-
30 -Atomen 40 bis 100 EO-Einheiten oder ein Verhältnis von EO-Einheiten zur Zahl der C-Atome von 3,5 bis 6,0, d.h. etwa 150 EO-Einheiten, bevorzugt. Aber auch hier ist die beschriebene Lösung nicht immer für die Praxis ausreichend: nachteilig ist insbesondere die zu hohe Viskosität der damit hergestellten Kohledispersionen.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, neue Dispergiermittel für Kohledispersionen mit unterschiedlichen Kohletypen zur Verfügung zu stellen.

Es wurde gefunden, daß spezielle, ethoxylierte geradkettige, gesättigte
40 primäre Fettalkoholgemische hervorragend als Dispergiermittel für wäßrige Kohledispersionen geeignet sind.

D/HB

Demnach sind Gegenstand der Erfindung wäßrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, 65 bis 80 Gew.% gemahlene Kohle, 35 bis 20 Gew.% Wasser, von dem gegebenenfalls 1 bis 60 Gew.% durch Methanol ersetzt ist, und übliche Zusätze,
 05 dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion als nichtionisches Dispergiermittel 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, des Ethoxylierungsprodukts eines Gemisches von geradkettigen, gesättigten primären Fettalkoholen der Zusammensetzung

- 10 0,1 bis 2,0 Gew.% C₁₂-Alkohol,
 3,0 bis 6,0 Gew.% C₁₄-Alkohol,
 20,0 bis 35,0 Gew.% C₁₆-Alkohol,
 55,0 bis 75,0 Gew.% C₁₈-Alkohol und
 0,5 bis 3,0 Gew.% C₂₀-Alkohol

15 mit 180 bis 230 Ethylenoxideinheiten, bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Alkohole, enthält und die Verwendung dieser nichtionischen Dispergiermittel in wäßrigen Kohledispersionen.

20 Davon ist das Ethoxylierungsprodukt eines Gemisches von geradkettigen, gesättigten primären Fettalkoholen der Zusammensetzung 0,3 bis 0,7 Gew.% C₁₂-Alkohol, 3,0 bis 5,0 Gew.% C₁₄-Alkohol, 25 bis 35 Gew.% C₁₆-Alkohol, 65 bis 70 Gew.% C₁₈-Alkohol und 0,5 bis 3,0 Gew.% C₂₀-Alkohol mit 190 bis 220 Ethylenoxideinheiten bevorzugt.

25 In überraschender und nicht vorhersehbarer Weise wird durch die erfindungsgemäße Mischung gegenüber den als Einzelverbindungen ethoxylierten gesättigten Fettalkohole eine wesentlich bessere Wirkung im Hinblick auf eine Viskositätsreduzierung der damit hergestellten Kohledispersionen
 30 erreicht. Das gefundene Optimum hat in keiner Weise nahegelegen.

Die erfindungsgemäßen Kohledispersionen enthalten bevorzugt eine flo-
 tierte, gemahlene Kohle mit einer zweckmäßigen Korngrößenverteilung von
 kleiner 300 µ.

35 Eine beispielhafte und besonders zweckmäßige Verteilung bedeutet 100 % kleiner 300 µ, 80 % kleiner 200 µ und 50 % kleiner 50 µ.

Es ist selbstverständlich, daß Kohle mit einem hohen Aschegehalt in der
 40 Regel schwerer dispergiert werden kann als Kohle mit einem niederen Aschegehalt. Hoher Aschegehalt bedeutet ca. 8 bis 12 %, niederer Aschegehalt weniger als 4 % Asche. Der Schwefelgehalt der bevorzugt eingesetzten flo-
 tierten Kohle beträgt in der Regel weniger als 1 %.

0176920

Die Eigenschaften pumpbar und fließfähig betreffen die Viskosität der Kohledispersion. In der Regel ist eine Dispersion mit 2000 mPa.s gerade noch fließfähig. Für die Praxis, damit mit möglichst geringem Energieaufwand transportiert werden kann, liegen die gewünschten Werte bei

- 05 1000 mPa.s und darunter. Der optimal gewünschte Bereich kann mit kleiner 800 mPas angegeben werden. Er wird, wie in den Beispielen gezeigt, in den erfindungsgemäßen Kohledispersionen ohne weiteres erreicht.

Wie bereits erwähnt, können 1 bis 60 Gew.% des Wassers durch Methanol

- 10 ersetzt werden. Der Zusatz von Methanol dient zum Zwecke der Viskositäts-erniedrigung (Pumpbarkeit) der Kohledispersionen bei Temperaturen unter 0°C (z.B. bis -20°C).

Darüberhinaus enthalten die erfindungsgemäßen Kohledispersionen die dem

- 15 Fachmann an sich bekannten üblichen Zusätze:

Schaumdämpfer, an sich übliche Schaumdämpfer wie Fettsäurepolyalkoxylate, z.B. Stearylalkoholpropoxylat mit 10 bis 50 Propylenoxideinheiten oder Silikonöle, etc.; als Viskositätsregler lösliche anorganische Salze, z.B.

- 20 Ammoniumchlorid und -carbonat, sowie Alkali- und Erdalkalichloride und -carbonate, insbesondere des Natriums, Calciums und Magnesiums, wasserlösliche Phosphate und Silicate, wie Natrium-hexametaphosphat oder Natrium-metasilikat-9-hydrat; pH-Wert-Regulatoren, da für die praktische Anwendung ein pH-Wert von 8 bis 10 besonders zweckmäßig ist, wie Alkali- und
25 Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre und sekundäre Amine; Stabilisierhilfsmittel mit Schutzkolloid- und/oder Verdickerwirkung, hierfür kommen in Betracht Polyether (z.B. Polyethylenoxid, Copolymere von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid), Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polysaccharide (z.B. Alginate), Polyalkohole, Polyacrylate und
30 Copolymere davon; als übliche Zusätze seien auch Biocide genannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispergiermittel ist an sich bekannt und erfolgt nach beschriebenen Verfahren. Der Grad der Ethoxylierung wird auf das mittlere Molekulargewicht, das sich aus der
35 Hydroxylzahl des Gemisches ergibt, bezogen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Kohledispersionen erfolgt in üblicher Weise. In der Regel wird eine konzentrierte wäßrige Lösung, die 40 bis 70 Gew.% erfindungsgemäßes Dispergiermittel enthält und die
40 sich im Gegensatz zu manchen Dispergiermitteln des Standes der Technik leicht herstellen läßt, der Wassermenge zugegeben, der unter starkem Rühren die gemahlene Kohle und gegebenenfalls weitere Zusätze zugeführt werden.

0176920

Beispiele

A. Herstellung der erfindungsgemäßen Dispergiermittel

05 Das Alkoholgemisch wird mit 1 Gew.% Kaliumhydroxid versetzt und unter Rühren bei 120-130°C portionsweise mit Ethylenoxid umgesetzt, wobei der Druck 10 bar nicht übersteigt. Das zu ethoxylierende Ausgangsmaterial hat folgende Zusammensetzung:

- 10 0,5 Gew.% Laurylalkohol
4 Gew.% Myristinalkohol
28 Gew.% Cetylalkohol
66 Gew.% Stearylalkohol
1,5 Gew.% Eicosylalkohol

15

B. Anwendungsbeispiele

Zusammensetzung der Kohlen-Wasser-Dispersionen:

- 20 70 Gew.% polnische Importkohle (Steinkohle, flotiert, gemahlen)
0,5 Gew.% Dispergiermittel gemäß Tabelle I
29,5 Gew.% Wasser

Das Dispergiermittel wird in Wasser gelöst und die Kohle unter Rühren
25 unter Zuhilfenahme eines Technikumdissolvers bei ca. 1000 bis 3000 U/min innerhalb von 3 min zugegeben und anschließend bei 6500 U/min 20 min lang dispergiert.

Die Viskosität der Dispersion [mPas] wird mit einem Rotationsviskosimeter
30 bestimmt bei 20°C und einer Schergeschwindigkeit D von 220 s^{-1} .

Tabelle I

Beispiele		Dispergiermittel		Viskosität [mPas] Dispersion gemäß B
05	I Vergleich			
	1	Laurylalkohol	. 100 EO	nicht meßbar
	2	Myristinalkohol	. 100 EO	nicht meßbar
	3	Myristinalkohol	. 150 EO	nicht meßbar
	4	Cetylalkohol	. 100 EO	nicht meßbar
10	5	Cetylalkohol	. 150 EO	2000
	6	Stearylalkohol	. 100 EO	nicht meßbar
	7	Stearylalkohol	. 150 EO	> 2000
	8	Eicosylalkohol	. 100 EO	> 2000
	9	Eicosylalkohol	. 150 EO	> 2000
15	10	Laurylalkohol	. 200 EO	nicht meßbar
	11	Myristinalkohol	. 200 EO	nicht meßbar
	12	Cetylalkohol	. 200 EO	1930
	13	Stearylalkohol	. 200 EO	1150
	14	Eicosylalkohol	. 200 EO	1220
20	II erfindungsgemäß			
	15	Mischung gemäß A	. 180 EO	490
	16	Mischung gemäß A	. 200 EO	350
	17	Mischung gemäß A	. 210 EO	380
25	18	Mischung gemäß A	. 230 EO	520
	Vergleich			
	19	Mischung gemäß A	. 150 EO	980
	20	Mischung gemäß A	. 100 EO	> 2000
30	21	Mischung gemäß A	. 250 EO	1060
	22	Mischung gemäß A	. 300 EO	> 2000

In der Tabelle I bedeutet "nicht meßbar" eine Viskosität größer 20.000.

Die Vergleichsbeispiele 1 bis 14 entsprechen der PCT-Anmeldung WO-83-04044.

- 35 Sie sind für die praktische Anwendung nicht geeignet. Die erfindungsgemäßen Beispiele 15 bis 18 zeichnen sich durch überlegene Viskositäten aus. Die Beispiele 19 bis 22 belegen, daß eine Optimierung in dem erfindungsgemäßen Bereich vorliegt. Ein niederer oder höherer Ethoxylierungsgrad führt zu höheren Viskositätswerten.

Patentansprüche

1. Wäßrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen, enthaltend, je-
weils bezogen auf das Gesamtgewicht, 65 bis 80 Gew.% gemahlene Kohle,
05 35 bis 20 Gew.% Wasser, von denen gegebenenfalls 1 bis 60 Gew.% durch
Methanol ersetzt sind, und übliche Zusätze, dadurch gekennzeichnet,
daß die Dispersion als nichtionisches Dispergiermittel 0,1 bis
1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, des Ethoxylie-
rungsprodukts eines Gemisches von geradkettigen, gesättigten primären
10 Fettalkoholen der Zusammensetzung

0,1 bis 2,0 Gew.% C₁₂-Alkohol,
3,0 bis 6,0 Gew.% C₁₄-Alkohol,
20,0 bis 35,0 Gew.% C₁₆-Alkohol,
15 55,0 bis 75,0 Gew.% C₁₈-Alkohol und
0,5 bis 3,0 Gew.% C₂₀-Alkohol

mit 180 bis 230 Ethylenoxideinheiten, bezogen auf das mittlere Mole-
kulargewicht der Alkohole, enthält.
20
2. Wäßrige Kohledispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Dispersion als nichtionische Dispergiermittel das Ethoxylierungs-
produkt eines Gemisches von geradkettigen, gesättigten primären Fett-
alkoholen der Zusammensetzung 0,3 bis 0,7 Gew.% C₁₂-Alkohol, 3,0 bis
25 5,0 Gew.% C₁₄-Alkohol, 25 bis 35 Gew.% C₁₆-Alkohol, 65 bis 70 Gew.%
C₁₈-Alkohol und 0,5 bis 3,0 Gew.% C₂₀-Alkohol mit 190 bis 220 Ethylen-
oxideinheiten, bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Alko-
hole, enthält.
- 30 3. Wäßrige Kohledispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Dispersionen 0,2 bis 1 Gew.% des nichtionischen Dispergier-
mittels nach Anspruch 1 oder 2, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Mischung, enthalten.
- 35 4. Verwendung von nichtionischen Dispergiermitteln nach Anspruch 1 oder
2 in wäßrigen Kohledispersionen in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
5. Verfahren zur Herstellung wäßriger, pumpbarer und fließfähiger Kohle-
dispersionen enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, 65
40 bis 80 Gew.% gemahlene Kohle, 35 bis 20 Gew.% Wasser, von denen gege-

05 benenfalls 1 bis 60 Gew.% durch Methanol ersetzt sind, und übliche Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß man der Dispersion als nicht-ionisches Dispergiermittel 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, des Ethoxylierungsprodukts eines Gemisches von geradkettigen, gesättigten primären Fettalkoholen der Zusammensetzung

10 0,1 bis 2,0 Gew.% C₁₂-Alkohol,
3,0 bis 6,0 Gew.% C₁₄-Alkohol,
20,0 bis 35,0 Gew.% C₁₆-Alkohol,
55,0 bis 75,0 Gew.% C₁₈-Alkohol und
0,5 bis 3,0 Gew.% C₂₀-Alkohol

15 mit 180 bis 230 Ethylenoxideinheiten, bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Alkohole, zusetzt.

D