

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **86104630.8**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**
B 01 F 17/00

②② Anmeldetag: **04.04.86**

③⑩ Priorität: **12.04.85 DE 3513045**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.86 Patentblatt 86/42

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB SE

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **von Rybinski, Wolfgang, Dr.**
Johannes-Hesse-Strasse 31
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑦② Erfinder: **Kleiner, Erna, Dr.**
Barbarossa Strasse 21
D-6460 Glenhausen(DE)

⑤④ **Fließhilfsmittelgemische zur synergistischen Verstärkung der Fließfähigkeit stabiler, wässriger Kohlesuspensionen.**

⑤⑦ Beschrieben wird die Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen enthaltend

a) an sich bekannte anionische Viskositätsregler auf Basis von Naphthalin- und/oder Ligninsulfonaten und/oder

nichtionische Viskositätsregler auf Basis von Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren und

b) gewünschtenfalls an sich bekannte Stabilisatoren aus der Gruppe der Polysaccharide in Kombination mit

c) Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren mit Mischungsverhältnissen der Maleinsäure/Acrylsäure – bezogen auf Gewichtsteile – von 2 : 1 bis 1 : 2 und spezifischen Viskositäten (bestimmt in 1 %iger wässriger Lösung bei pH 8 und 25°C) zwischen 0,1 und 5 mPa.s

zur synergistischen Verstärkung der Fließfähigkeit stabiler wässriger Kohlesuspension mit Kohlegehalten von mindestens etwa 60 Gew.-%.

4000 Düsseldorf, den 3. April 1985
Henkelstraße 67

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Fa/Sr

5 P a t e n t a n m e l d u n g

D 7213

10 Fließhilfsmittelgemische zur synergistischen Verstärkung der
Fließfähigkeit stabiler, wäßriger Kohlesuspensionen

15 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Fließ-
hilfsmittelgemischen zur synergistischen Verstärkung der Fließ-
fähigkeit stabiler, wäßriger Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten
von mindestens etwa 60 Gew.-%.

20 Fließfähige, für den Pipeline-Transport von Kohle geeignete
wäßrige Kohlesuspensionen müssen einerseits Viskositäten un-
terhalb 1000 cP bei Schergeschwindigkeiten zwischen 10 und 200
Sec⁻¹ besitzen, andererseits erfordert der wirtschaftliche Einsatz
einen möglichst hohen Feststoffgehalt in der Suspension. Die
Kohlegehalte wäßriger additivfreier Kohlesuspensionen liegen - in
25 Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten Kohlearten
- bei max. 50 bis 55 Gew.-%, da höhere Kohleanteile zu Viskosi-
tätserhöhungen und schließlich zum Verlust der Fließfähigkeit
führen. Es ist bekannt, daß Zusätze, die Tenside und/oder Po-
lymere enthalten, eine Erniedrigung der Viskosität sowie eine
Verbesserung der Fließfähigkeit bewirken und somit höhere
30 Kohlegehalte in der Suspension ermöglichen. In der amerikani-
schen Patentschrift US 4 282 006 werden wäßrige Kohleslurries
mit Kohlegehalten von mindestens etwa 60 Gew.-% vorgestellt, die
eine Additivmischung enthalten, bestehend aus einem anionischen
Tensid (z. B. Naphthalinsulfonat) und einem Elektrolyten (z. B.
35 NaOH). Die Viskositäten der Suspensionen liegen bei 60 Umdre-
hungen pro Minute zwischen 300 und 4000 cP (wäßriger Black

. . .

Mesa mine coal slurry) und zwischen 200 und 2400 cP (wäßriger West Virginia mine coal slurry). Die JP 56/57-891 beschreibt wäßrige Kohleslurries mit Kohlegehalten von 60 Gew.-%, die als Additiv Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymere in einer Konzentration von 1 Gew.-% enthalten. Bei einem mittleren Molekulargewicht von 4000 des Copolymeren beträgt die Viskosität 1800 cP. In der europäischen Patentanmeldung EP 109740 werden wäßrige Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten zwischen 30 und 90 Gew.-% offenbart, die Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymer-Kondensate aliphatischer oder aromatischer Alkohole enthalten. Die polymerhaltigen Suspensionen besitzen - unabhängig von den Kohleeigenschaften - niedrigere Viskositäten als Suspensionen, in denen das Blockpolymer durch Natrium- oder Calcium-Ligninsulfonate ersetzt ist. In der JP 58/122991 A2 wird eine Mischung aus Glycerin-Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerether und Tensid (z. B. Natriumnaphthalinsulfonat) beschrieben, die wäßrigen Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten von 50 bis 80 Gew.-% zugesetzt wird. Die Stabilität der erhaltenen Suspensionen beträgt mehr als 4 Wochen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, stabile, wäßrige Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten von mindestens etwa 60 Gew.-% zur Verfügung zu stellen, deren Viskositäten - zur Erzielung einer ausreichenden Fließfähigkeit - unterhalb 1000 cP liegen.

Die Aufgabe wird gelöst durch Additivmischungen, die den Kohle-Wasser-Suspensionen zugesetzt werden. Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen enthaltend

a) an sich bekannte anionische Viskositätsregler auf Basis von Naphthalin- und/oder Ligninsulfonaten und/oder nichtionische Viskositätsregler auf Basis von Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren und

. . .

b) gewünschtenfalls an sich bekannte Stabilisatoren aus der Gruppe der Polysaccharide

in Kombination mit

5

c) Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren mit Mischungsverhältnissen der Maleinsäure/Acrylsäure - bezogen auf Gewichtsteile - von 2 : 1 bis 1 : 2 und spezifischen Viskositäten (bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung bei pH 8 und 25 °C) zwischen 0,1 und 5 mPa.s

10

zur synergistischen Verstärkung der Fließfähigkeit stabiler, wäßriger Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten von mindestens etwa 60 Gew.-%.

15

Die erfindungsgemäßen Fließhilfsmittelmischungen werden in wäßrigen Kohlesuspensionen in Konzentrationen von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 1,2 Gew.-% - jeweils bezogen auf die Kohlemenge - verwendet. Die Mengen der einzelnen Komponenten werden dabei so gewählt, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a und b zur Komponente c zwischen 2 : 1 und 1 : 2 liegt und vorzugsweise etwa 1 : 1 beträgt.

20

Die in den Fließhilfsmittelgemischen als nichtionische Viskositätsregler verwendeten Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere besitzen Molekulargewichte zwischen 1000 und 20 000, wobei solche mit Molekulargewichten zwischen 10 000 und 16 000 bevorzugt werden. Der Ethylenoxid-Gehalt beträgt wenigstens 50 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%. Der hydrophile Teil der Blockpolymeren besteht aus mindestens etwa 100 Ethylenoxid-Einheiten. Besonders geeignet ist ein Blockpolymer, das von Wyandotte Chemicals Corporation unter dem Namen Pluronic F 108 angeboten wird und das folgende charakteristische Daten besitzt: Molekulargewicht: 15 500; Ethylenoxidgehalt: 80 Gew.-%; der hydrophile Teil besteht aus etwa 290 Ethylenoxid-Einheiten.

30

35

...

Als anionische Viskositätsregler finden alle bekannten Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammonium-Salze von Naphthalin- und/oder Ligninsulfonsäuren Verwendung. Bevorzugt wird ein Ammonium-naphthalinsulfonat, das im Handel unter der Bezeichnung Lomar
5 D (Diamond Shamrock) erhältlich ist sowie ein Ammoniumlignin-sulfonat, das von der Lignin-Chemie unter der Bezeichnung Hansa AM vertrieben wird.

Die Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren des Fließhilfsmittel-
10 gemisches, die in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalze, vorzugsweise in Form ihrer Natriumsalze, eingesetzt werden, werden in an sich bekannter Weise durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Acrylsäure mit Maleinsäure oder deren inneren Anhydriden erhalten, wobei das Gewichtsver-
15 hältnis der Copolymere Maleinsäure/Acrylsäure zwischen 2 : 1 und 1 : 2, bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 2 liegt. Die Polymerisationstemperaturen liegen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C. Das mittlere Molekulargewicht der Copolymeren wird durch ihre Viskosität in wäßriger
20 Lösung charakterisiert. Die Natriumsalze der Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisate weisen in 1%iger wäßriger Lösung bei pH 8 und 25 °C spezifische Viskositäten zwischen 0,1 und 5, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5, und besonders bevorzugt zwischen 0,17 und 0,5 mPa.s auf. In der nachfolgenden Tabelle sind die
25 charakteristischen Daten der bevorzugten Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisate zusammengefaßt.

30

35

. . .

Tabelle 1: Natriumsalze von Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisaten

Maleinsäure/Acrylsäure- Copolymerisat	Maleinsäure : Acrylsäure (Gewichtsverhältnis)	Viskosität ¹⁾ (mPa.s)
M/A-Copolymer 11-1	1 : 1	0,178
M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	0,491
M/A-Copolymer 12-1	1 : 2	0,220
M/A-Copolymer 12-2	1 : 2	0,393

¹⁾ Die Viskosität wurde in 1%iger wäßriger Lösung bei pH 8 und 25 °C bestimmt.

Um ein Sedimentieren der wäßrigen Kohlesuspensionen während einer möglichen Lagerung zu verhindern, kann es vorteilhaft sein, den Suspensionen Polysaccharide wie Xanthan, Guar Gum und/oder Hydroxypropyl-Guar gum als Stabilisatoren in Konzen-
5 trationen bis zu 0,3 Gew.-% - bezogen auf Kohlegehalt - zuzu-
setzen.

Die Viskositäten der additivhaltigen, wäßrigen Kohlesuspensi-
onen, die durch Einrühren des Fließhilfsmittelgemisches in eine
10 Kohle/Wassermischung hergestellt wurden, wurden mit dem Rota-
tionsviskosimeter Rheomat 30 (zylinderförmiger Meßkörper) der
Firma Contraves bei einer Schergeschwindigkeit von 40 Sec^{-1}
oder mit dem Epprecht - Rotationsviskosimeter (ankerförmiger
Meßkörper) bei einer Schergeschwindigkeit von 200 Sec^{-1} ermit-
15 telt. Wie aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht, besitzen wäß-
rige Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten von wenigstens 64
Gew.-%, die anionische oder nichtionische Viskositätsregler
enthalten, im Falle von Naphthalin- und/oder Ligninsulfonaten
Viskositäten - ermittelt am Rheomat 30 - von wenigstens 800 cP
20 bzw. Viskositäten - ermittelt am Epprecht-Viskosimeter - von
wenigstens 2100 cP. Für das Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpo-
lymere wurde am Rheomat 30 eine Viskosität von 870 cP gemes-
sen. Werden die Viskositätsregler durch Maleinsäure/Acrylsäu-
re-Copolymerisate ersetzt, sind die wäßrigen Kohlesuspensionen
25 nicht mehr fließfähig.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Fließhilfsmittel-
gemische, enthaltend an sich bekannte, anionische Viskositäts-
regler auf Basis von Naphthalin- und /oder Ligninsulfonaten
30 und/oder nichtionische Viskositätsregler auf Basis von Ethylen-
oxid/Propylenoxid-Blockpolymeren und gewünschtenfalls an sich
bekannte Stabilisatoren aus der Gruppe der Polysaccharide in
Kombination mit Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisaten, eine
synergistische Verstärkung der Fließfähigkeit stabiler, wäßriger
35 Kohlesuspensionen bewirken. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, be-
sitzen Kohlesuspensionen mit einem Kohlegehalt von 64 Gew.-%,

die Ammoniumnaphthalinsulfonat (Lomar D) oder Ammoniumligninsulfonat (Hansa AM) in Kombination mit Natrium-Maleinsäure/-Acrylsäure-Copolymer in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 in einer Gesamtkonzentration von 1 Gew.-% - bezogen auf Kohle -
5 enthalten, Viskositäten zwischen 600 und 750 mPa.s. Kohlesuspensionen mit nur einer Komponente des Fließhilfsmittelgemisches weisen dagegen sehr viel höhere Viskositäten auf. Im Fall des Ammoniumnaphthalinsulfonats beträgt die Viskosität 800 mPa.s und im Fall des Ammoniumligninsulfonats 930 mPa.s; im Fall des
10 Copolymerisats ist die Suspension nicht mehr fließfähig. Am stärksten wird die Viskosität in Gegenwart von Fließhilfsmittelgemischen reduziert, die nichtionische Viskositätsregler in Kombination mit Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisaten enthalten.

15

Die synergistische Verstärkung der Fließfähigkeit, die eine Erhöhung des Kohlegehaltes in der Suspension ermöglicht und die Wirtschaftlichkeit beim Transport und der anschließenden direkten Verarbeitung der Kohle verbessert, wurde an mehreren
20 Kohletypen mit unterschiedlich guter Dispergierbarkeit beobachtet (siehe Tabellen 2 und 3). Die russische Kohle, die eine Teilchengröße kleiner 200 μm , einen Heizwert von 6500 bis 7000 kcal und einen Aschegehalt von etwa 10 % besitzt, weist sehr ungünstige Dispergiereigenschaften auf. Kohlearten mit geringerem
25 Aschegehalt, wie zum Beispiel die Ruhr-Fettkohle mit einem Aschegehalt von 6,8 % (Teilchengröße: 90 % größer 200 μm), besitzen günstigere Dispergiereigenschaften.

Unabhängig von den Eigenschaften der Kohlesorten fällt bei allen
30 Kohlesuspensionen der synergistische Effekt der Fließhilfsmittelgemische hinsichtlich der Viskositätsreduzierung auf. Kohleslurries mit Additivmischungen bestehend aus anionischen und/oder nichtionischen Viskositätsreglern in Kombination mit Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren im Gewichtsverhältnis von 2
35 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1, besitzen gegenüber

...

Kohleslurries mit nur einer Komponente - Viskositätsregler oder Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisat - eine um bis zu 50 % geringere Viskosität.

- 5 Kohlesuspensionen mit Fließhilfsmittelgemischen nach Anspruch 1 eignen sich besonders gut für den kontinuierlichen und kostengünstigen Kohletransport in Pipelines. Weiterhin erweist sich der Einsatz dieser Kohleslurries bei der direkten Verbrennung der Suspensionen ohne vorherige Entwässerung aufgrund geringerer
- 10 Schadstoffemissionen als vorteilhaft; bei der Kohlevergasung wäßriger Slurries werden Staubexplosionen, die durch trockene, feingemahlene Kohlepartikel hervorgerufen werden, vermieden.

15

20

25

30

35

Tabelle 2: Viskositäten wäßriger Kohlesuspensionen mit russischer Kohle, ermittelt am Rheomat 30 der Firma Contraves bei 25 °C (Schergeschwindigkeit: 40 Sec⁻¹)
Kohlegehalt: 64 Gew.-% - Additivkonzentration: 1 Gew.-%, bezogen auf Kohle

Additiv	Co-Additiv	Additiv/Co-Additiv (Gewichtsverhältnis)	Viskosität (mPa.s)	Viskositätsreduzierung gegenüber Additiv (%)
Lomar D			800	
Hansa AM			930	
Pluronic			870	
F 108				
	M/A-Copolymer 11-1		*	
	M/A-Copolymer 11-2		*	
	M/A-Copolymer 12-1		*	
	M/A-Copolymer 12-2		*	
Lomar D	M/A-Copolymer 11-1	1 : 1	750	6
Lomar D	M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	660	18,5
Hansa AM	M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	730	21,5
Hansa AM	M/A-Copolymer 12-1	1 : 1	600	35,5
Hansa AM	M/A-Copolymer 12-2	1 : 1	620	33
Hansa AM	M/A-Copolymer 12-2	1 : 2	650	30
Pluronic				
F 108	M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	430	50

* nicht fließfähig

Tabelle 3: Viskositäten wäßriger Kohlesuspensionen mit Ruhr-Fettkohle, ermittelt mit:
Epprecht-Viskosimeter (Schergeschwindigkeit: 200 Sec^{-1})
Additivkonzentration: 1 Gew.-%, bezogen auf Kohle

Additiv	Co-Additiv	Additiv/ Co-Additiv (Gewichts- verhältnis)	Kohlegehalt (Gew.-%)	Viskosität (mPa.s)	Viskositätsreduzierung gegenüber Additiv (%)
Lomar D			70	2100	
Lomar D			71	3000	
	M/A-Copolymer 11-1		70	*	
	M/A-Copolymer 11-2		70	*	
Lomar D	M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	70	1700	19
Lomar D	M/A-Copolymer 11-2	1 : 2	70	1950	7
Lomar D	M/A-Copolymer 11-1	1 : 1	70	1900	10
Lomar D	M/A-Copolymer 11-2	1 : 1	71	2200	27

* nicht fließfähig

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen enthaltend

a) an sich bekannte anionische Viskositätsregler auf Basis von Naphthalin- und/oder Ligninsulfonaten und/oder

nichtionische Viskositätsregler auf Basis von Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren

und

b) gewünschtenfalls an sich bekannte Stabilisatoren aus der Gruppe der Polysaccharide

in Kombination mit

c) Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren mit Mischungsverhältnissen der Maleinsäure/Acrylsäure - bezogen auf Gewichtsteile - von 2 : 1 bis 1 : 2 und spezifischen Viskositäten (bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung bei pH 8 und 25 °C) zwischen 0,1 und 5 mPa.s

zur synergistischen Verstärkung der Fließfähigkeit stabiler wäßriger Kohlesuspensionen mit Kohlegehalten von mindestens etwa 60 Gew.-%.

2. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fließhilfsmittelgemische - bezogen auf Kohlegehalt - in Konzentrationen von 0,1 - 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 - 1,2 Gew.-%, enthalten sind.

...

3. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten zu b) in Mengen von 0 bis 0,3 Gew.-% - bezogen auf Kohlegehalt - enthalten sind.
- 5 4. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a und b zur Komponente c zwischen 2 : 1 und 1 : 2 liegt und vorzugsweise etwa 1 : 1 beträgt.
- 10 5. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Viskositätsregler zu a) in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und/oder NH_4 -Salze, vorzugsweise in Form ihrer NH_4 -Salze, vorliegen.
- 15 6. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere zu a) mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 20 000, vorzugsweise zwischen 10 000 und 16 000, vorliegen.
- 20 7. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren zu a) - der Ethylenoxid-Anteil wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, beträgt und - der Ethylenoxid-Teil aus mindestens 100 Ethylenoxid-Einheiten besteht.
- 25 8. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als stabilisierende Komponenten zu b) Xanthan, Guar gum und/oder Hydroxypropyl-Guar gum verwendet werden.
- 30 9. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren zu c)
- 35

in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und/oder NH_4 -Salze, vorzugsweise in Form ihrer Na-Salze, vorliegen.

- 5 10. Verwendung von Fließhilfsmittelgemischen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Salzen der Copolymeren zu c) mit spezifischen Viskositäten von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise von 0,17 - 0,5 mPa.s, das Gewichtsverhältnis Maleinsäure/Acrylsäure zwischen 1 : 1 und 1 : 2 liegt.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35