



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75862
UTLÄGNINGSSKRIFT

C (45) *Patentti ryÖhänetty*
Patent mofikolat 08 00 1000

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 10 L 1/32

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	844890
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.12.84
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	14.11.83
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	11.12.84
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/SE83/00396
(32) (33) (31)	Pydyetty etuoikeus - Begärd prioritet	12.11.82
	04.02.83 WO PCT/EP82/00244, PCT/SE83/00039,	
	14.06.83 Ruotsi-Sverige(SE) 8303364-7	

- (71) Fluidcarbon International AB, Jägershillgatan 26, Malmö, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Lars Lennart Stigsson, Lund, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Hiili-vesi-dispersio - Kol/vattendisersion

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu dispersioon, joka sisältää vettä, jauhattua hiiltä ja lisäaineita ja joka on varastointia kestävä, pumputtava ja poltettavissa tavanomaisella tekniikalla juoksevia polttoaineita varten. Hiilipitoisuus nousee vähintään 55 paino-%:iin. Dispersio sisältää lisäaineina ionisesti pinta-aktiivista polymeeriä, jossa on vähintään yksi hydrofobinen, suuren affiniteetin hiilipintaan omaava osa ja vähintään yksi hydrofiilinen osa, joka perustuu etyleenioksidiin, jonka moolipaino on suurempi kuin 1 000. Varaukset polymeereillä ovat edullisesti amfoteerisiä tai kationisia.

(57) Sammandrag

Dispersion innehållande vatten, pulveriserat kol och additiver, som är lagringsstabil, pumpbar och brännbar med konventionell teknik för flytande bränslen. Kolhalten uppgår till minst 55 viktsprocent. Dispersionen innehåller såsom additiv en jonisk ytaktiv polymer med åtminstone en hydrofob del med stor affinitet till kolytan och minst en hydrofil del baserad på etylenoxid med molvikten överstigande 1000. Laddningen på polymeren är företrädesvis zwitterjonisk eller katjonisk.

Hiili-vesi-dispersio

Esillä oleva keksintö kohdistuu juoksevaan polttoaineeseen, joka sisältää nesteeseen dispergoitua hiilijauhetta ja jonka varastoitavuus on erittäin hyvä ja joka soveltuu siirrettäväksi ja energian tuottamiseen. Tarkemmin määriteltynä kohdistuu keksintö dispersioon, joka muodostuu ainakin osaksi vettä olevasta nesteestä, jauhetusta hiilestä ja lisäaineesta, jolloin hiilipitoisuus nousee vähintään 60 painoprosenttiin.

Hiilidispersio on huomattavasti ympäristöystävällisempi ja helpommin käsiteltävissä kuin kiinteässä muodossa oleva hiili ja sen avulla voidaan poistaa määrätyt hankaluudet kuljetuksissa ja varastoinnissa. Se on suositeltava myös taloudellisista näkökohdista.

Perusta hiilidispersioiden käyttöön on hiilen suunniteltu kasvava käyttö perusenergiälähteenä sekä suurissa että pienissä laitoksissa sähkön ja lämmön tuotantoa varten. Kiinteässä muodossa olevan hiilen käyttö on tällöin useista syistä hankalaa ja hiilen muuttamista juoksevaan muotoon pidetään tämän vuoksi yleisesti mielenkiintoisena menetelmänä. Hiilen muuttaminen kemiallisesti juoksevaksi tuotteeksi, ns. nesteytys, on edelleenkin kilpailukyvytön öljyn suhteen eikä sen katsota voivan vaikuttaa maailmanlaajuiseen energianhuoltoon kuin pelkästään rajoitetusti ennen vuotta 2 000. Hiilen kemiallinen muuttaminen kaasumaiseksi tuotteeksi, ns. kaasutus, näyttää olevan lupaavampi menetelmä hiilen käyttämiseksi hyödyksi. Kuitenkin myös tässä menetelmässä on huomattavia teknillisiä vaikeuksia huolimatta suuresta panostuksesta teknilliseen kehitykseen.

Fysikaalinen muuntaminen on toinen menetelmä hiilen muuttamiseksi juoksevaan muotoon ja keksintö kohdistuu tähän menetelmään. Tämä tapahtuu dispergoimalla nesteeseen, joka voi olla pelkästään vettä tai muodostua yhdistelmästä jonkin orgaanisen polttoaineen, kuten polttoöljyn, metanolin jne. kanssa.

Esillä oleva keksintö kohdistuu ensi sijassa hiili-
jauheen dispersioon vedessä.

Eräs vaikeus valmistettaessa hiili/vesi-polttoainetta
on, että poistettaessa epäpuhtauksia, usein kemiallisten li-
5 säaineiden avulla, muuttuu hiilen pintarakenne ja siten hii-
liosasten dispergointi voi seuraavissa menetelmävaiheissa
vaikeutua.

Stabiloitaessa hiili/vesi-dispersioita, jotka määri-
telmän mukaisesti ovat termodynaamisesti epästabiileja, alen-
10 netaan keksintöä sovellettaessa laskeutumis- ja kasaumien
muodostumisnopeuksia muodostamalla estokerros, joka vastus-
taa osasten välistä kiinnittymistä. Tämä torjuva vaikutus
voidaan saada kolmen pääperiaatteen avulla: sähköstaattinen
ja steerinen stabilointi sekä stabilointi hydraatiovoimien
15 avulla. Stabilointi muuttaa osasten energiaa ja/tai muodos-
taa voimakkaan estokerroksen niiden läheisyyteen. Näiden
periaatteiden lisäksi voidaan lisäämällä pieniä määriä or-
gaanisia lisäaineita stabiloida suuria hiiliosasten pitoi-
suuksia vesiliuoksessa.

20 Pyrkimys muodostaa uusia kolloidisia järjestelmiä
vaatii, että järjestelmään muodostetaan sellaisia ominai-
suuksia, jolloin osasten väliset vetovoimat minimoituvat ja
muodostetaan torjuva estokerros flokkulointia ja sitä seuraa-
vaa laskeutumista vastaan. Jokin steerisen stabiloinnin muo-
25 to hydrofiilisten polymeerien avulla antaa edulliset edelly-
tykset hiili/vesi-dispersioiden pitkäaikaiselle stabiloin-
nille.

Hiili/vesi-polttoaineen valmistusmenetelmään liittyy
usein jokin epäorgaanisten aineosien puhdistustapa.

30 Hiili jauhetaan ensin yhdessä tai useammassa mylly-
ssä polydisperssiin osaskokojakaumaan. Kaikki osaset ovat
pienempiä kuin noin 300 mikrometriä ja noin 35 % kokonais-
määrästä on pienempää kuin 40 mikrometriä.

Hiili/vesi-polttoaineen valmistus esillä olevan kek-
35 sinnön mukaan käsittää päämenetelmävaiheen hiilen vaahdo-
tusrikastuksen, jolloin selektiivisen hydrofobioinnin ja

varausten vaikutuksesta hiili eroaa epäpuhtauksista. Tällöin käytetään erityyppisiä reagensseja, jotka säännöllisesti muodostuvat alifaattisten alkoholien seoksista vaahdonmuodostajien kanssa. Muita hiilen vaahdotukseen soveltuvia reagensseja ovat amfoteerisiä ioneja sisältävät pinta-aktiiviset aineet ja veteen liukenemattomat öljyt yhdessä vaahdonmuodostajien ja alkyylisulfosukkinaattien hivenmäärien kanssa.

Vaahdotuskäsittelyn jälkeen poistetaan hiilestä vesi mekaanisesti esimerkiksi pyörivän tyhjiösuodattimen avulla. Pinta-aktiivisten aineiden käyttöä poistettaessa vesi hiilestä on tutkittu sekä laboratorio- että alkutuotantomittakaavassa. On löydetty kaksi pinta-aktiivisten aineiden päätyyppiä, jotka parantavat vedenpoistoastetta:

1) pinta-aktiiviset aineet, jotka muuttavat veden pintajännitystä,

2) hydrofobioivia ominaisuuksia omaavat aineet.

Ensimmäisestä päätyypistä ovat anioniset pinta-aktiiviset aineet osoittautuneet sopivimmiksi. Esimerkkejä käyttökelpoisista pinta-aktiivisista aineista ovat alkyylisulfonaatit ja alkyylisulfosukkinaatit.

Viimeisessä menetelmävaiheessa hiili/vesi-polttoainetta valmistettaessa lisätään dispergointiainetta ja mahdollisesti stabilisaattoria. Aikaisemmin tunnettujen dispergointiaineiden joukosta mainittakoon esimerkiksi anioniset polynaftaleenisulfonaatit, polykarboksyylihapot ja ei-ioniset etyleenioksidijohdannaiset.

On ennestään tunnettua, että dispergointiaineen kokonaismäärä laskettuna painoprosentteina koko dispersiosta on täysin riippuvainen dispersion fysikaalisista ominaisuuksista. Dispergointiaine muodostaa hiiltä lukuun ottamatta erään suurista kustannustekijöistä dispersioita valmistettaessa.

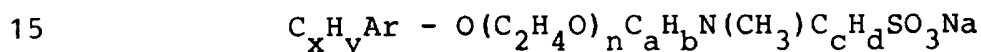
On myös osoittautunut, että eri hiilet vaativat erityyppisiä dispergointiaineita, minkä vuoksi esillä oleva keksintö esittää yhden tavan aikaansaada hiiliosasten dispergoituminen samaa perusyhdistetyyppiä käyttäen, mutta vaihtelevilla varauksilla. Erikoisen tehokas dispergointi-

aine muodostetaan hydrofobisen aromaattisen osan ja yhden tai useamman hydrofiilisen etyleenioksidiketjun ympärille.

Varaus molekyyलेissä voi olla anioninen, kationinen tai edullisesti amfoteerinen. Varaus molekyyलेillä vaihtelee
5 hiilen oman pintavarauksen mukaan.

Tämäntyyppisistä amfoteerisistä yhdisteistä valitaan sopivasti amfoteerinen alkyliaryylietoksilaatti, kuten esimerkiksi natriumnonyylifenetoksimetyylitauridi. Yhdiste valmistetaan yksinkertaisimmin nonyyliifenolietoksilaatin pääte-
10 hydroksidiryhmän ja sulfonyylikloridin välisen reaktion avulla, jolloin saadun halidin annetaan reagoida natriummetyylitauridin kanssa.

Yhdisteen yleinen kaava on



Muita amfoteerisiä yhdisteitä, jotka muodostavat erinomaisia dispergointiaineita määrätyleille hiilille, ovat etoksiloidut kvaternääriset typpisulfaatit. Tämäntyyppisiä
20 yhdisteitä myy kaupallisesti GAF tavaramerkillä PC-37.

Kationiset yhdisteet, jotka ovat keksinnön mukaan käyttökelpoisia, perustuvat ensi sijassa pyridiiniin ja kinoliiniin. Yhteistä näille kaikille on aromaattinen rengasrakenne, jossa on hydrofobisia ominaisuuksia. Pyridiini reagoi eetterien kanssa ja muodostaa alkoksimetyylipyridiini-
25 tyyppisiä yhdisteitä. Tunnusomaista näille kationisille dispergointiaineille on edelleen se, että ne sisältävät vähintään 50 etyleenioksidiyksikköä.

Anionisten dispergointiaineiden joukosta, joiden
30 käyttö mm. niiden korkean hinnan vuoksi on vähäisempää, voidaan kuitenkin mainita esimerkiksi alkyliaryylietoksilaatin suolat. Tämäntyyppisiä anionisia yhdisteitä käytetään eniten hydrofiilisiä hiililaatuja varten.

Kaikkien keksinnön mukaisten dispergointiaineiden
35 moolipaino on suurempi kuin 1 500 ja ne liukenevat veteen.

Keksintöä esitellään seuraavassa havaintoesimerkin avulla.

1) Misellejä muodostamatonta ja siten verrattain vaikealiukoista, amfoteeristä pinta-aktiivista ainetta, esimerkiksi lesitiiniä tai alkyylibetaaineita, emulgoidaan veteen juoksevaksi kiteiseksi faasiksi. Emulsio (0,03 paino-% hiilestä) lisätään polttoaineen valmistusmenetelmän jauhatusvaiheisiin. Yhteen jauhatusvaiheeseen välittömästi ennen vaahdotusvaihetta lisätään valmiste, joka sisältää lesitiiniä, heksadekaania ja metyyli-isobutyliketonia suhteessa 1:5:2. Kokonaislisäysmäärät ja koostumukset voivat vaihdella eri hiililaaduille (0,01 - 0,05 paino-% hiilestä). Vaahdotuskäsittelyn jälkeen lisätään pieni määrä alkyylisulfosukkinaattia (10-50 g/tonni hiiltä) vedenpoistoasteen parantamiseksi suodatuksessa. Suodatuskakku sisältää 15-22 % kosteutta.

2) Noin 90 g menetelmästä saatua kosteaa, puhdistettua hiilisuodatuskakku (22,2 %) homogenisoidaan ja sekoitetaan hyvin 0,25 g:n kanssa dispergointiainetta (liuotettuna veteen), joka muodostuu nonyyliifenoksi-polyetylenioksietanolin ammoniumsuolasta ja jonka moolipaino on noin 5 000.

Muuttamalla vesiliuoksen pitoisuutta dispergointiaineen suhteen säädetään saatu hiilipitoisuus seoksessa 70 %:ksi. Tällä tavalla saatujen dispersioiden ominaisuudet ovat erinomaista kuljetuksen ja suoran polton suhteen juoksevana polttoaineena.

Valmistettaessa hiili/vesi-polttoainetta käyttäen lähtömateriaalina hydrofobista hiiltä käytetään amfoteerisiä tai kationisia dispergointiaineita vastaavalla tavalla.

Varastointikeston ja stabiliteetin saavuttamiseksi yhteenkasvun ja laskeutumisen estämiseksi voidaan dispersioihin lisätä geelin muodostavia aineita. Geelityminen voi olla joko reversiibeli tai irreversiibeli. Palautumaton geelityminen voidaan aikaansaada esimerkiksi pienillä määrillä polysakkaridia, ksantaani-kumia, guar-kumia, alginaattia tai jollain modifioidulla tärkkelyksellä yhdessä jonkin metalli-

ionin, esimerkiksi alumiinin tai boorin kanssa. Palautuvaa geeliytymisprosessia voidaan ohjata muuttamalla lämpötilaa tai pH-arvoa.

5 Hiili/vesi-dispersion palautumaton geeliytys voidaan tehdä esimerkiksi eri savilaaduilla, bentoniitilla, kiinansavella jne. Saadun polttoainetuotteen reologia on nyt selvästi pseudoplastinen.

10 Hiili/vesi-polttoaine on osoittautunut erittäin hyväksi öljyn korvaajaksi sekä lämmön että vesihöyryn tuotannossa. Polttoaine on puhdistunut suureksi osaksi epäorgaanista epäpuhtauksista ja ympäristönäkökohtien ja käsittelysyyden vuoksi suositeltava tavanomaiseen hiilitekniikkaan verrattuna.

Patenttivaatimukset:

1. Dispersio, joka sisältää vettä, lisäaineita ja jauhettua hiiltä, jonka pinta on modifioitu amfoteeristen tai muiden hydrofobioivasti vaikuttavien aineiden avulla, jolloin hiilipitoisuus nousee vähintään 55 %:iin dispersion painosta, ainakin yksi dispersioon sisältyvistä lisäaineista on ionisesti pinta-aktiivinen polymeeri, joka sisältää ainakin yhden hydrofobisen osan, joka omaa affiniteetin hiilipintaan sekä ainakin yhden vesiliukoisen osan, joka perustuu etyleenioksidiin, jonka moolipaino on suurempi kuin 1 000, t u n n e t t u siitä, että lisäaine, jolla on amfoteerinen varaus, sisältää amfoteerisiä ryhmiä imidatsoliinijohdannaisesta, betaiinijohdannaisesta, amfoteerisestä aminohappojohdannaisesta tai lesitiinijohdannaisesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että lisäaine on etoksiloidun kvaternäärisen tyypiyhdisteen amfoteerinen suola tai amfoteerinen alkyliaryylietoksilaatti.

3. Dispersio, joka sisältää vettä, lisäaineita ja jauhettua hiiltä, jonka pinta on modifioitu amfoteeristen tai muiden hydrofobioivasti vaikuttavien aineiden adsorption avulla, jolloin hiilipitoisuus nousee vähintään 55 %:iin dispersion painosta, ainakin yksi dispersioon sisältyvistä lisäaineista on ionisesti pinta-aktiivinen polymeeri, joka sisältää ainakin yhden hydrofobisen osan, joka omaa affiniteetin hiilipintaan sekä ainakin yhden vesiliukoisen osan, joka perustuu etyleenioksidiin, jonka moolipaino on suurempi kuin 1 000, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen osa muodostuu yhdestä tai useammasta aromaattisesta ryhmästä ja lisäaine, jolla on kationinen varaus, on etoksiloitu syklinen alkyliammoniumyhdiste.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että lisäaine perustuu tyydyttymättömään, heterosykliseen yhdisteeseen, joka sisältää vähintään yhden ryhmistä pyridiini, kinoliini, isokinoliini, bentsindatsoli,

bentstiatsoli, bentstriatsoli, pyrrolidiini, imidatsoli tai näiden ryhmien johdannaisen.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen dispersio, t u n -
n e t t u siitä, että lisäaine perustuu tyydyttyneeseen
5 typpiyhdisteeseen, joka sisältää ainakin yhden ryhmistä pi-
peridiini, morfoliini tai niiden johdannaisen.

6. Dispersio, joka sisältää vettä, lisäaineita ja
jauhettua hiiltä, jonka pinta on modifioitu amfoteeristen
tai muiden hydrofobioivasti vaikuttavien aineiden adsorption
10 avulla, jolloin hiilipitoisuus nousee vähintään 55 %:iin,
ainakin yksi dispersioon sisältyvistä lisäaineista on ioni-
sesti pinta-aktiivinen polymeeri, joka sisältää ainakin yh-
den hydrofobisen osan, joka omaa affiniteetin hiilipintaan
sekä ainakin yhden vesiliukoisen osan, joka perustuu ety-
15 leenioksidiin, jonka moolipaino on suurempi kuin 1 000,
t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen osa muodostuu yh-
destä tai useammasta aromaattisesta ryhmästä ja että lisäai-
ne, jolla on anioninen varaus, on alkyliaryylioksietylenei-
oksialkoholin suola.

20 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen dispersio, t u n -
n e t t u siitä, että lisäaine on alkyylifenoksietylenei-
nioksietanolin ammoniumsuola.

Patentkrav

1. Dispersion innehållande vatten, additiv och pulveriserat kol, vars yta modifierats genom adsorption av
5 zwitterjoniska eller andra hydrofobierande substanser, varvid kolhalten uppgår till minst 55% av dispersionens vikt, åtminstone ett i dispersionen ingående additiv är en jonisk ytaktiv polymer innehållande åtminstone en hydrofob del med affinitet till kolytan samt åtminstone en hydrofob del med
10 affinitet till kolytan samt åtminstone en vattenlöslig del baserad på etylenoxid med molvikten överstigande 1000, k ä n n e t e c k n a d därav, att additivet, som har zwitterjonisk laddning, innehåller zwitterjoniska grupper av imidazolinederivat, betainderivat, zwitterjoniska aminosyra-
15 derivat eller lecitinderivat.

2. Dispersion enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att additivet är ett zwitterjoniskt salt av en etoxylerad kvartenär kväveförening eller ett zwitterjoniskt alkylaryletoxylat.

3. Dispersion innehållande vatten, additiv och pulveriserat kol, vars yta modifierats genom adsorption av zwitterjoniska eller andra hydrofobierande substanser, varvid kolhalten uppgår till minst 55% av dispersionens vikt, åtminstone ett i dispersionen ingående additiv är en jonisk ytaktiv
25 polymer innehållande åtminstone en hydrofob del med affinitet till kolytan samt åtminstone en vattenlöslig del baserad på etylenoxid med molvikten överstigande 1000, k ä n n e t e c k n a d därav, att den hydrofoba delen är uppbyggd av en eller flera aromatiska grupper och att additivet, som
30 har katjonisk laddning, är en etoxylerad cyklisk alkylammoniumförening.

4. Dispersion enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att additivet är baserat på en omättad heterocyklisk förening innehållande åtminstone en av grupperna pyridin, kinolin, isokinolin, benzindazol, benzthiazol,
35

benztriazol, pyrrolidin, imidazol eller derivat av dessa grupper.

5 5. Dispersion enligt patentkravet 3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att additivet är baserat på en mättad
kväveförening innehållande åtminstone en av grupperna piperi-
din, morfolin eller derivat därav.

10 6. Dispersion innehållande vatten, additiv och pulve-
riserat kol, vars yta modifierats genom adsorption av zwitter-
joniska eller andra hydrofobierande substanser, varvid kol-
halten uppgår till minst 55% av dispersionens vikt, åtminstone
ett i dispersionen ingående additiv är en jonisk ytaktiv poly-
mer innehållande åtminstone en hydrofob del med affinitet till
kolytan samt åtminstone en vattenlöslig del baserad på etylen-
oxid med molvikten överstigande 1000, k ä n n e t e c k n a d
15 därav, att den hydrofoba delen är uppbyggd på en eller flera
aromatiska grupper och att additivet, som har anjonisk ladd-
ning, är ett salt av en alkylaryloxyetylenoxyalkohol.

20 7. Dispersion enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att additivet är ett ammoniumsalt av en
alkylphenoxypolyetylenoxyetanol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-