

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
25.10.89

⑤① Int. Cl. 4: **C 10 L 1/32**

②① Anmeldenummer: 85108549.8

E R R A T U M

②② Anmeldetag: 10.07.85

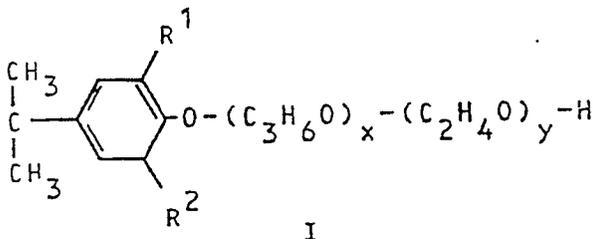
(SEITE, SPALTE, ZEILE)
(PAGE, COLUMN, LINE)
(PAGE, COLONNE, LIGNE)

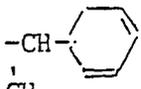
DIE TEXTSTELLE :
TEXT PUBLISHED :
LE PASSAGE SUIVANT :

LAUTET BERICHTIGT :
SHOULD READ :
DEVRAIT ETRE LU :

eines speziellen nicht-
ionischen Dispergiermittels

2



in der R¹ den Rest  und R² bis R⁴

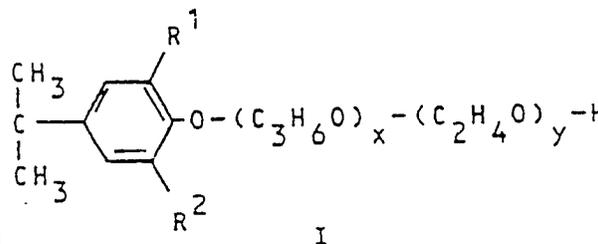
4

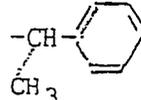
4/5

eines speziellen nicht-
ionischen Dispergiermittels

29/38

35/43



in der R¹ den Rest  und R² bis R⁴

45/48

Tag der Entscheidung über die Berichtigung)
 Date of decision on rectification:) **15.01.90**
 Date de décision portant sur modification:)

Ausgabe- und Veröffentlichungstag:)
 Issue and publication date:) **28.03.90**
 Date d'édition et de publication:)

Patbl.Nr.) **90/13**
 EPB no:.)
 Bull. no:.)

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
25.10.89

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**

②① Anmeldenummer: **85108549.8**

②② Anmeldetag: **10.07.85**

⑤④ **Wässrige Kohledispersionen.**

③⑩ Priorität: **18.07.84 DE 3426395**

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch- Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.86 Patentblatt 86/8

⑦② Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr., Otto- Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Stork, Karl, Dr., Reutersgarten 1, D-6840 Lampertheim (DE)**
Erfinder: **Hovemann, Friedrich, Dr., Magdeburger Strasse 7, D-6832 Hockenheim (DE)**
Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr., Mohnstrasse 37, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.10.89 Patentblatt 89/43

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 071 861
EP-A-0 108 302
DE-A-2 745 449

EP 0 171 602 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige, gegebenenfalls methanolhaltige pumpbare und fließfähige Kohledispersionen mit einem speziellen nichtionischen Dispergiermittel sowie die Verwendung eines speziellen nichtionischen Dispergiermittels in Kohle-Wasser-Dispersionen.

Wäßrige Kohledispersionen haben in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen, 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 Nonylphenoxypolyethylenoxid mit mehr als hundert Ethylenoxideinheiten, beschrieben.

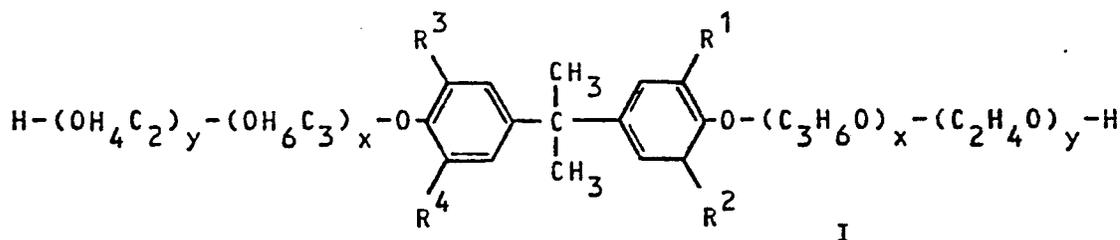
Die verschiedenen Tenside erweisen sich bei der Anwendung nicht in allen Fällen als besonders gut geeignet, d.h. sie sind nicht für alle Kohlearten anwendbar. Weiterhin sind die bisher verwendeten Dispergiermittel teilweise schwierig zu handhaben, da sie u.U. in Wasser eine sehr langsame Lösungsgeschwindigkeit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

Aus den DE-OS-2 745 449 und 2 751 519 gehen Polyalkylenoxidderivate von Bisphenol A-Derivaten, insbesondere in sulfatierter Form, als Dispergiermittel für Dispersionsfarbstoffe und für in Wasser schwer oder unlösliche optischen Aufhellern hervor. Dabei werden, bezogen auf die Menge der dispergierten Stoffe, 10 bis 200 Gew.-% der genannten Dispergiermittel verwendet. Eine solche Menge ist beispielsweise für wäßrige Kohledispersionen völlig indiskutabel.

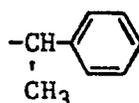
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Dispergiermittel für Kohledispersionen aus unterschiedlichen Kohletypen zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß nichtsulfatierte Polyalkylenoxid-Bisphenol A-Derivate hervorragend als Dispergiermittel für wäßrige Kohledispersionen geeignet sind.

Demnach sind Gegenstand der Erfindung wäßrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, 65 bis 80, bevorzugt 70 bis 75 Gew.-% gemahlene Kohle, 35 bis 20, bevorzugt 30 bis 25 Gew.-% Wasser, von dem gegebenenfalls 1 bis 60 Gew.-% durch Methanol ersetzt sind, und übliche Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eines nichtionischen Dispergiermittels der Formel I



in der R¹ den Rest



und R² bis R⁴ ein Wasserstoffatom oder den Rest R¹ bedeuten und x 0 oder eine Zahl von 5 bis 400, bevorzugt 50 bis 200, und für y eine Zahl von 80 bis 800, bevorzugt 100 bis 400, stehen, wobei die Propylenoxid-Ethylenoxid-Blöcke miteinander vertauscht oder Propylenoxid und Ethylenoxid in statistischer Verteilung vorhanden sein können, enthalten sowie die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Dispergiermittel in wäßrigen Kohledispersionen.

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

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 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 flotierten Kohle beträgt in der Regel weniger als 1 %.

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 1000 mPa.s und darunter. Der optimal gewünschte Bereich kann mit < 800 mPa.s 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 ersetzt werden. Der Zusatz von Methanol dient zum Zwecke der Viskositätserniedrigung, d.h. bessere Pumpbarkeit, der Kohledispersionen bei

EP 0 171 602 B1

Temperaturen unter 0° C beispielsweise bis zu -20° C.

Darüberhinaus enthalten die erfindungsgemäßen Kohledispersionen die dem Fachmann an sich bekannten üblichen Zusätze:

Schaumdämpfer, an sich übliche Schaumdämpfer wie Fettsäurepolyalkoxylate, z. B. Stearylalkoholpropoxy-
5 lat mit 10 bis 50 Propylenoxideinheiten oder Silikonöle etc.; als Viskositätsregler lösliche anorganische Salze, z.
B. Ammoniumchlorid und -carbonat, Alkali und Erdalkali-chloride und -carbonate, insbesondere des Natriums
sowie 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
10 bis 10 besonders zweckmäßig ist, wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre und sekundäre
Amine, Stabilisierungsmittel mit Schutzkolloid- und/oder Verdickerwirkung, hierfür kommen in Betracht
Polyether (z. B. Polyethylenoxid, Copolymere von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid), Carboxymethyl-
cellulose, Hydroxyethylcellulose, Polysaccharide (z. B. Alginate), Polyalkohole, Polyacrylate und Copolymere
davon; als übliche Zusätze seien auch Biocide genannt.

Die Dispergiermittel der Formel I sind an sich bekannt oder können nach den in den DE-OS-2 745 449 und 2
15 751 519 beschriebenen Verfahren in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

Besonders bevorzugte Dispergiermittel der Formel I sind solche, in denen x 0 und y 80 bis 400 und in denen x
50 bis 150 und y 200 bis 400 bedeuten.

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

25

Beispiele

I Herstellung von Dispergiermitteln der Formel I

a) 228 g (1 Mol) 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-dimethyl-methan, 104 g (1 Mol) Styrol und 1,66 g p-Toluolsulfonsäure
30 als Katalysator werden bei Raumtemperatur vermischt und anschließend erwärmt. Bei ca. 60° C erfolgt die
exotherme Reaktion und Temperaturanstieg auf 120 bis 130° C. Bei dieser Temperatur können gegebenenfalls
weitere 1 bis 3 Mol Styrol innerhalb von ca. 2 Stunden zugetropft werden. Es wird noch 1 Stunde zur
Vervollständigung der Reaktion bei 130° C nachgerührt. Es wird ein rotbraunes, viskoses Öl erhalten, die
Ausbeute ist quantitativ.

b) Das aus der Stufe a) erhaltene Produkt wird mit 1 Gew.-% Kaliumhydroxid versetzt und unter Rühren
35 werden bei 120 bis 130° C portionsweise Propylenoxid und Ethylenoxid, gegebenenfalls in umgekehrter
Reihenfolge, so aufgebracht, daß der Druck 8 bar nicht übersteigt.

II Anwendungsbeispiele

Zusammensetzung der Kohle-Wasser-Dispersionen:
40 70 Gew.-% polnische Importkohle (Steinkohle, flotiert, gemahlen)
0,5 Gew.-% Dispergiermittel der Formel I gemäß Tabelle 1
29,5 Gew.-% Wasser

Das Dispergiermittel wird im Wasser gelöst und die Kohle unter Rühren unter Zuhilfenahme eines
45 Technikumdisolvers bei ca. 1000 bis 2000 U/min innerhalb von 3 min zugegeben und anschließend bei 6500
U/min 20 min lang dispergiert.

Die Viskosität [mPa.s] wird mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt bei 20° C und einer Scherge-
schwindigkeit D von 220 s⁻¹.

50 Tabelle 1

	Dispergiermittel Formel I		Viskosität mPa.s (20° C, D 220 s ⁻¹)
	R ² - R ⁴	x y	
55	R ² - R ⁴ = H	- 100	410
		- 200	375
		- 400	390
		100 200	400
		100 400	360
60	R ¹ = R ²	- 100	400
	R ³ , R ⁴ = H	- 200	320
		- 400	425
		100 200	360
		100 400	390
65	R ² - R ⁴ = R ¹	- 100	385

EP 0 171 602 B1

	-	200		300
	-	400		430
	100	200		350
	100	400		330
5	100	600		420

Vergleich

- | | | |
|----|---|-----|
| | 1. Ethylendiamin mit 30 % Propylenoxid und 70 % Ethylenoxid MG 15 500 (Tetronic 1307) | 460 |
| 10 | 2. Blockpolymerisat aus 20 % Propylenoxid und 80 % Ethylenoxid, MG 8500 (Pluronic 6800) | 960 |
| | 3. i-Nonylphenol mit 200 Ethylenoxid | 710 |

15 Aus der Tabelle geht hervor, daß ein Vergleich mit Dispergiermitteln aus der US-PS-4 358 293 durchgeführt wurde:

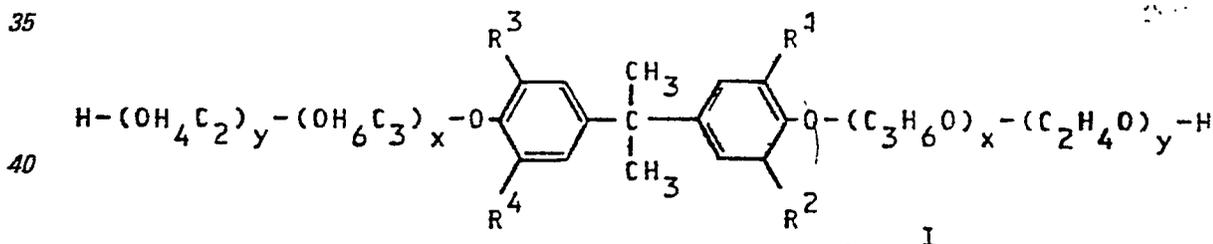
Der Vergleich zeigt, daß mit alkoxyliertem Ethylendiamin und Nonylphenol brauchbare Werte erreicht werden, die Dispergiermittel der Formel I jedoch stets günstiger liegen.

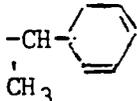
Die alkoxylierten Ethylendiamine lassen sich bekanntermaßen schlecht handhaben, nur 17 %-ige wäßrige Lösungen sind herstellbar.

20 Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel ergeben ohne Schwierigkeiten 50 bis 60 %-ige wäßrige Lösungen, was für die technische Handhabung einen wesentlichen Vorteil darstellt.

25 Patentansprüche

1. Wäßrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, 65 bis 80 Gew.-% gemahlene Kohle, 35 bis 20 Gew.-% Wasser, von denen gegebenenfalls 1 bis 60 Gew.-% durch Methanol ersetzt sind, und übliche Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eines nichtionischen Dispergiermittels der Formel I



45 in der R¹ den Rest  und R² bis R⁴ ein Wasserstoffatom oder

50

den Rest R¹ bedeuten und für x 0 oder eine Zahl von 5 bis 400 und für y eine Zahl von 80 bis 800 stehen, wobei die Propylenoxid-Ethylenoxid-Blöcke miteinander vertauscht oder Propylenoxid und Ethylenoxid in statistischer Verteilung vorhanden sein können.

- 55 2. Wäßrige Kohledispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Dispergiermittel der Formel I x 0 und y eine Zahl von 80 bis 400 oder x eine Zahl von 50 bis 150 und y eine Zahl von 200 bis 400 bedeuten.

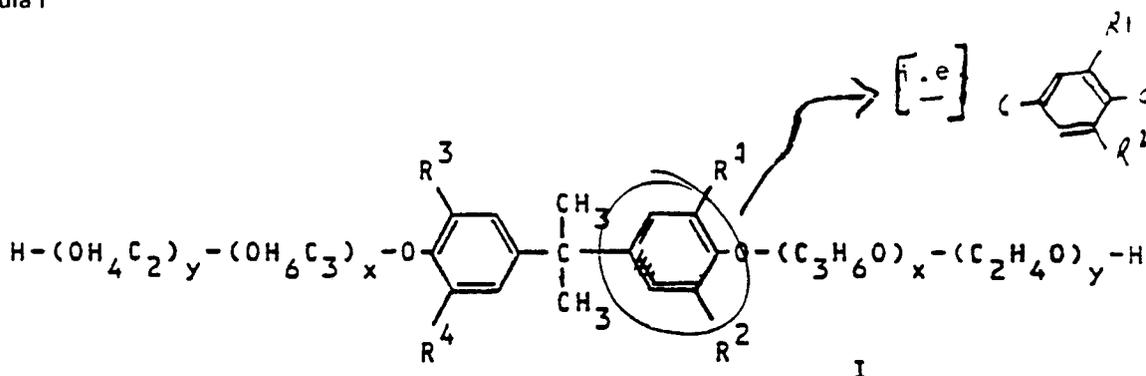
- 60 3. Wäßrige Kohledispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen 0, 2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eines nichtionischen Dispergiermittels der Formel I enthalten.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Dispergiermittel in wäßrigen Kohledispersionen in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

65

Claims

1. An aqueous pumpable free-flowing coal dispersion containing from 65 to 80 % by weight of ground coal, from 35 to 20 % by weight of water, from 1 to 60 % by weight of which may be replaced with methanol, and conventional additives, the percentages in each case being based on the total weight, wherein the dispersion contains from 0.1 to 1.5 % by weight, based on the total weight of the mixture, of a non-ionic dispersant of the formula I



25 where R¹ is , R², R³ and R⁴ and are each hydrogen

30 or R¹, x is 0 or from 5 to 400, and y is from 80 to 800, and the propylene oxide and ethylene oxide blocks may be interchanged, or propylene oxide and ethylene oxide may be present in random distribution.

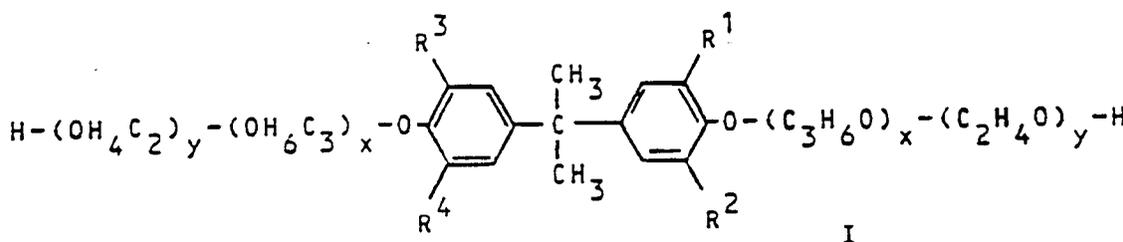
2. An aqueous coal dispersion as claimed in claim 1, wherein, in the dispersant of the formula I, x is 0 and y is from 80 to 400 or x is from 50 to 150 and y is from 200 to 400.

3. An aqueous coal dispersion as claimed in claim 1 or 2, which contains from 0.2 to 1 % by weight, based on the total weight of the mixture, of a non-ionic dispersant of the formula I.

35 4. Use of a compound of the formula I as a dispersant in an aqueous coal dispersion in an amount of from 0.1 to 1.5 % by weight, based on the total weight of the mixture.

40 Revendications

1. Dispersions aqueuses, pompables et fluides de charbon, contenant à chaque fois par rapport au poids total, de 65 à 80 % en poids de charbon broyé, 35 à 20 % en poids d'eau dont 1 à 60 % en poids sont éventuellement remplacés par du méthanol, et des additifs usuels, caractérisées en ce que la dispersion contient de 0,1 à 1,5 % en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un dispersant non ionique de formule I



60 dans laquelle R¹ est R² à R⁴ sont des atomes

d'hydrogène ou le reste R¹, x est mis pour 0 ou un nombre de 5 à 400 et y pour un nombre de 80 à 800, les séquences oxyde de propylène-oxyde d'éthylène pouvant être inversées ou l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène pouvant être présents selon une répartition statistique.

65 2. Dispersions aqueuses de charbon selon la revendication 1, caractérisées en ce que, dans le dispersant de

EP 0 171 602 B1

formule I, x est 0 et y un nombre de 80 à 400, ou x est un nombre de 50 à 150 et y un nombre de 200 à 400.

3. Dispersions aqueuses de charbon selon les revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que les dispersions contiennent de 0,2 à 1 % en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un dispersant non ionique de formule I.

5 4. Utilisation de composés de formule I comme dispersants dans des dispersions aqueuses de charbon à raison de 0,1 à 1,5 % en poids, par rapport au poids total du mélange.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65