



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 171 602
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85108549.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**

(22) Anmeldetag: 10.07.85

(30) Priorität: 18.07.84 DE 3426395

(71) Anmelder: 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)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(72) Erfinder: Stork, Karl, Dr.
Reutersgarten 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)

(54) Wässrige Kohledispersionen.

(57) Die Erfindung betrifft wässrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen mit einem speziellen nichtionischen Dispergiermittel, das ein Polyalkylenoxid-Bisphenol A-Derivat darstellt, sowie die Verwendung dieses speziellen nichtionischen Dispergiermittels in Kohle-Wasser-Dispersionen.

EP 0 171 602 A2

1

Wäßrige Kohledispersionen

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.

25 Aus den DE-OS 27 45 449 und 27 51 519 gehen Polyalkylenoxidderivate von Bisphenol A-Derivaten, insbesondere in sulfatierter Form, als Dispergiermittel für Dispersionsfarbstoffe und für in Wasser schwer oder unlöslichen optischen Aufhellern hervor. Dabei werden, bezogen auf die Menge der dispergierten Stoffe, 10 bis 200 Gew.% der genannten Dispergiermittel

30 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.

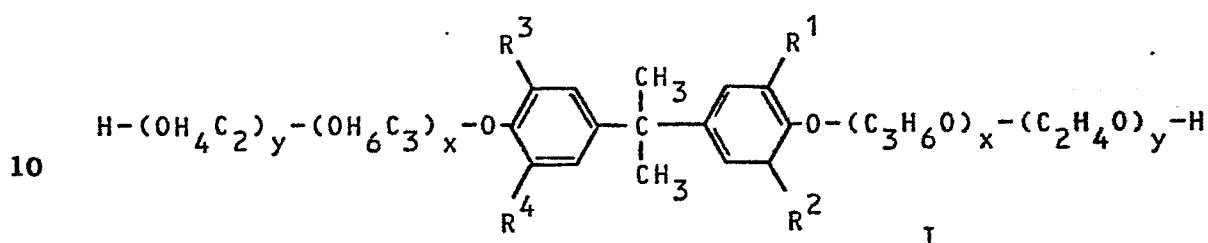
Es wurde nun gefunden, daß nichtsulfatierte Polyalkylenoxid-Bisphenol A-Derivate hervorragend als Dispergiermittel für wäßrige Kohledispersionen geeignet sind.

40 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

0171602

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

05 Formel I



15 in der R¹ den Rest -CH- und R² bis R⁴ ein Wasserstoffatom oder den
CH₃

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
20 Propylenoxid und Ethylenoxid in statistischer Verteilung vorhanden sein können, enthalten sowie die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Dispergiermittel in wässrigen Kohledispersionen.

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

30 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
35 weniger als 4 % Asche. Der Schwefelgehalt der bevorzugt eingesetzten flo-
tierten Kohle beträgt in der Regel weniger als 1 %.

40 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 Energieauf-
wand transportiert werden kann, liegen die gewünschten Werte bei 1000 mPa.s und darunter. Der optimal gewünschte Bereich kann mit < 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 ersetzt werden. Der Zusatz von Methanol dient zum Zwecke der Viskositätserniedrigung, d.h. bessere Pumpbarkeit, der Kohledispersionen bei Temperaturen unter 0°C beispielsweise bis zu -20°C.

05

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

Schaumämpfer, an sich übliche Schaumämpfer wie Fettsäurepolyalkoxylate,
10 z.B. Stearylalkoholpropoxylat 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-
15 -metasilikat-9-hydrat; pH-Wert-Regulatoren, da für die praktische Anwendung ein pH-Wert von 8 bis 10 besonders zweckmäßig ist, wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre und sekundäre Amine, Stabilisierhilfsmittel mit Schutzkolloid- und/oder Verdickerwirkung, hierfür kommen in Betracht Polyether (z.B. Polyethylenoxid, Copolymeren von Poly-
20 ethylenoxid und Polypropylenoxid), Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polysaccharide (z.B. Alginate), Polyalkohole, Polyacrylate und Copolymeren davon; als übliche Zusätze seien auch Biocide genannt.

Die Dispergiermittel der Formel I sind an sich bekannt oder können nach
25 den in den DE-OS 27 45 449 und 27 51 519 beschriebenen Verfahren in an sich üblicher Weise hergestellt worden.

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.
30

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 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.
35

40

Beispiele

I Herstellung von Dispergiermitteln der Formel I

- 05 a) 228 g (1 Mol) 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-dimethyl-methan, 104 g (1 Mol) Styrol und 1,66 g p-Toluolsulfonsäure 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
10 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.
- 15 b) Das aus der Stufe a) erhaltene Produkt wird mit 1 Gew.% Kaliumhydroxid versetzt und unter Rühren werden bei 120 bis 130°C portionsweise Propylenoxid und Ethylenoxid, gegebenenfalls in umgekehrter Reihenfolge, so aufgepreßt, daß der Druck 8 bar nicht übersteigt.

II Anwendungsbeispiele

20 Zusammensetzung der Kohle-Wasser-Dispersionen:

- 70 Gew.% polnische Importkohle (Steinkohle, flotiert, gemahlen)
0,5 Gew.% Dispergiermittel der Formel I gemäß Tabelle 1
25 29,5 Gew.% Wasser

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

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

Tabelle 1

Dispergiermittel Formel I			Viskosität mPa.s (20°C, D 220 s ⁻¹)	
	R ² -R ⁴	x	y	
05	R ² -R ⁴ =H	-	100	410
		-	200	375
		-	400	390
		100	200	400
10		100	400	360
15	$\begin{matrix} R^1=R^2 \\ R^3, R^4=H \end{matrix}$	-	100	400
		-	200	320
		-	400	425
20		100	200	360
		100	400	390
25	$R^2-R^4=R^1$	-	100	385
		-	200	300
		-	400	430
		100	200	350
		100	400	330
30		100	600	420
		Vergleich		
35	1. Ethylendiamin mit 30 % Propylenoxid und 70 % Ethylenoxid MG 15 500 (Tetronic 1307)		460	
		2. Blockpolymerisat aus 20 % Propylenoxid und 80 % Ethylenoxid, MG 8500 (Pluronic 6800)	960	
40	3. i-Nonylphenol mit 200 Ethylenoxid		710	

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

35

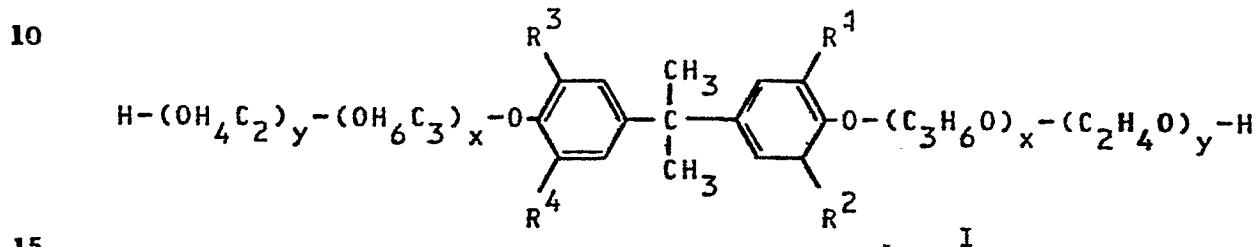
Der Vergleich zeigt, daß mit alkoxyliertem Ethylendiamin und Nonylphenol brauchbare Werte erreicht werden, die Dispergiermittel der Formel I jedoch stets günstiger liegen.

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

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

Patentansprüche

1. Wässrige, pumpbare und fließfähige Kohledispersionen, enthaltend, jeweils 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 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eines nichtionischen Dispergiermittels der Formel I



in der R^1 den Rest $-\text{CH}-$ und R^2 bis R^4 ein Wasserstoffatom oder
20 CH_3 den Rest R^1 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.

- 25** 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.
- 30** 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.
- 35** 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.