

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.86 Patentblatt 86/8

84 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-6700 Ludwigshafen(DE)

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.

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.

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 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.

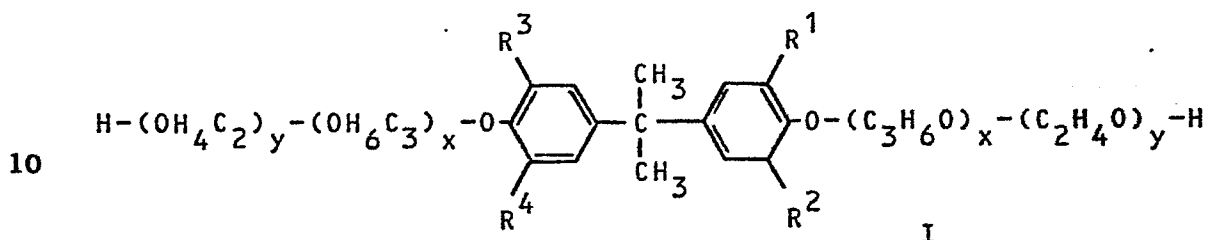
Es wurde nun gefunden, daß nichtsulfatierte Polyalkylenoxid-Bisphenol A-Derivate hervorragend als Dispergiermittel für wäßrige Kohledispersionen geeignet sind.

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

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 R^1 den Rest $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$ und R^2 bis R^4 ein Wasserstoffatom oder den

Rest R^1 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.

Die erfindungsgemäßen Kohledispersionen enthalten bevorzugt eine flo-

25 tierte, gemahlene Kohle mit einer zweckmäßigen Korngrößenverteilung von kleiner 300 μ .

Eine beispielhafte und besonders zweckmäßige Verteilung bedeutet 100 %

30 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 %.

Die Eigenschaften pumpbar und fließfähig betreffen die Viskosität der Kohledispersion. In der Regel ist eine Dispersion mit 2000 mPa.s gerade

40 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 Viskositäts-erniedrigung, 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:

- 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. Ammoniumchlorid und -carbonat, Alkali- and Erdalkali-chloride und -carbonate, insbesondere des Natriums sowie Calciums und Magnesiums, wasserlösliche Phosphate und Silicate, wie Natrium-hexametaphosphat oder Natrium-
 10 -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, Copolymere von Poly-
 15 ethylenoxid und Polypropylenoxid), Carboxymethylcellulose, 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
 25 den in den DE-OS 27 45 449 und 27 51 519 beschriebenen Verfahren in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

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

- 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
 35 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.

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.

35

Tabelle 1

	Dispergiermittel Formel I		Viskosität mPa.s (20°C, D 220 s ⁻¹)
	R^2-R^4	$x \quad y$	
05	$R^2-R^4=H$	- 100	410
		- 200	375
		- 400	390
		100 200	400
10		100 400	360
15	$R^1=R^2$ $R^3, R^4=H$	- 100	400
		- 200	320
		- 400	425
		100 200	360
		100 400	390
20	$R^2-R^4=R^1$	- 100	385
		- 200	300
		- 400	430
		100 200	350
		100 400	330
		100 600	420
25	Vergleich		
	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
30	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

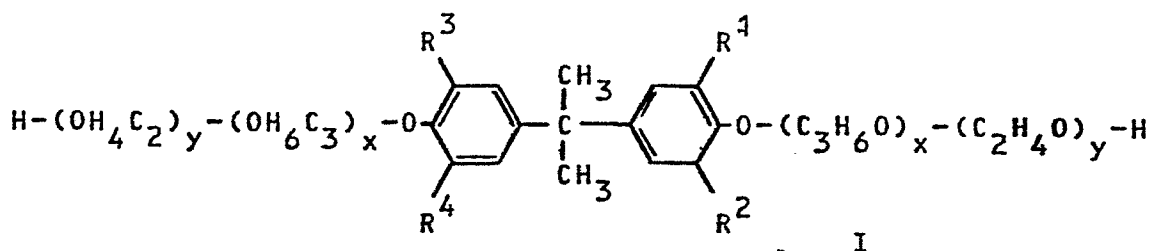
Der Vergleich zeigt, daß mit alkoxyliertem Ethylendiamin und Nonylphenol brauchbare Werte erreicht werden, die Dispergiermittel der Formel I jedoch stets günstiger liegen.

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, 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 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.

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.
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.