



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 12 24 (P. 257106)

Pierwszeństwo: 84 12 27 dla zastrz. 4, 7,
13—17, 22
85 11 12 dla zastrz. 1—3, 5, 6,
8—12, 18—21 Stany
Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 09

Opis patentowy opublikowano: 89.08.17

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C10L 1/32

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Henkel Corporation Minneapolis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Zawiesina węgla w cieczy

1

Przedmiotem wynalazku jest zawiesina węgla w cieczy, stabilizowana rozpuszczalnymi polimerami.

Z opisu patentowego St. Zj. Am. nr 4 242 098 znane jest stosowanie pewnych rozpuszczalnych w wodzie polimerów, np. żywicy ksantanowej, żywicy hydroksypropyloguarowej lub karboksymetylohydroksypropyloguarowej, w wodnych zawiesinach węgla, w celu ułatwienia wytłaczania, pompowania i transportowania wodnych zawiesin węgla o dużej zawartości substancji stałych.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 375 358 ujawniono stosowanie żywicy ksantanowej jako środka żelującego, w połączeniu z pewnymi pochodnymi celulozy lub skrobi, a w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 4 436 528 omówiono zawiesiny, wytworzone przy użyciu alginianów lub żywic poligalaktomannanowych albo ich pochodnych, mianowicie żywicy guarowej i żywicy z nasion grochodrzewia i ich pochodnych, takich jak omówione w wyżej podanym opisie patentowym nr 4 242 098.

W opisie patentowym St. Zj. Am. nr 4 441 889 podano przykłady trwałych mieszanin węgla z wodą, zawierających zarówno żywicę ksantanową jak i żywicę guarową, wraz z niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym. Przykłady te obejmują dwa różne stosunki żywicy ksantanowej do żywicy guarowej, a mianowicie 2 części ksan-

2

tanu na 1 część guaru oraz 10 części guaru na 1,4 części ksantanu.

W opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 748 201 ujawniono stosowanie mieszanek żywicy ksantanowej z eterami hydroksyalkilowymi żywicy guarowej w celu zagęszczania past drukarskich, zawiesin wybuchowych i mułów wiertniczych. Podobnie też, w innym opisie patentowym St. Zj. Am. omówiono zawiesinę wybuchową, zawierającą mieszaninę żywicy guarowej z żywicą ksantanową.

W publikacji W083/04047 Światowej Organizacji Własności Intelektualnej /WIPO/ podano, że trwałą zawiesinę wodną węgla można wytwarzać przez dodawanie środka powierzchniowo-czynnego, mającego hydrofilowy łańcuch złożony z od około 40 do około 200 jednostek tlenu etylenu. W publikacji tej podano, że zawiesiny ulegające odkształcaniu pseudoplastycznemu nie są odpowiednie do transportowania przewodami rurowymi. Wiadomo zaś, że zagęszczacze, takie jak żywica ksantanowa, dają wodne roztwory odkształkające się pseudoplastycznie.

Pożądane jest, aby zawiesina zawierająca węgiel i ciecz była trwała w warunkach dynamicznych, jakie mogą występować podczas jej pompowania i załadowywania na statek oraz w warunkach statycznych, podczas jej masowego przechowywania. Podczas transportowania takimi środkami jak

np. barki, tankowce morskie, cysterny kolejowe lub samochodowe, zawieszina może być narażona na różne naprężenia. Na przykład, przy przewożeniu statkiem, gdy odstęp pomiędzy kadłubem statku i dnem portu lub rzeki jest stosunkowo mały, nacisk fal wytwarzanych przez napęd statku powoduje silne wstrząsy. Natomiast podczas przewożenia na wodach otwartych występuje większe kołysanie boczne i pewne kołysanie wzdłużne, ale liczba i częstotliwość drgań jest stosunkowo mała. Zakres ruchu, jakiemu zawieszina jest poddawana podczas jakiegokolwiek transportowania, zależy od stopnia zamknięcia zawiesziny, a mianowicie, w zbiornikach pełnych ruch zawiesziny jest bardzo niewielki, zaś w zbiornikach częściowo pustych znacznie większy.

Jednym z problemów, które występują w przypadku znanych zawieszin węgla w wodzie, jest to, że zawiesziny te poddawane drganiom ulegają rozdzielaniu się, co ma bardzo szkodliwe skutki. Gdy taką zawieszinę pompuje się, stałe cząstki z zawiesziny osiadają na dnie przewodu rurowego, zmieniając zawartość substancji stałych oraz inne właściwości zawiesziny. Często powstaje twarda warstwa substancji stałej, którą trudno jest, a nawet i nie można, łatwo wprowadzić ponownie do zawiesziny.

Prawdopodobnie, przy poddawaniu zawieszin węgla w cieczy drganiom nie można uniknąć w pewnym stopniu osiadania, ale pożądane jest ograniczenie takiego zjawiska. Pożądane jest także opracowanie takiej zawiesziny, z której, nawet w przypadku występowania osiadania, tworzy się „osad miękki”, dający się łatwo rozprowadzać ponownie w zawieszinie, a nie tworzy się osad twardy. Mieszanie węgla z wodą stosuje się jako paliwa, gdyż można je rozpylać na drobne krople o wysokim stosunku powierzchni do objętości, co umożliwia ich sprawną konwersję i stabilny zapłon.

Zawieszina według wynalazku odpowiada tym wymaganiom. Jest to zawieszina węgla w cieczy zawierająca stabilizator, a cechą jej jest to, że jako stabilizator zawiera eter alkilowy poligalakto-mannanu, mieszaninę takiego eteru alkilowego z żywicą ksantanową, mieszaninę eteru hydroksyal- kilowego poligalakto-mannanu z żywicą ksantanową lub mieszaninę eteru alkilowego poligalakto-mannanu i eteru hydroksyal- kilowego poligalakto-mannanu z żywicą ksantanową.

Jeżeli stosuje się mieszaniny z żywicami ksantanowymi, to stosunek wagowy żywicy ksantanowej do eteru żywicy poligalakto-mannanowej w zawieszinie węgla wynosi korzystnie od około 20:80 do około 80:20, a najkorzystniej od około 40:60 do około 60:40.

Stosowane tu określenie „węgiel” obejmuje ogólnie stałe substancje węgliste, takie jak węgiel, koks, grafit itp. Przykładami takich węgli, które można korzystnie stosować w praktyce zgodnie z wynalazkiem, są bitumiczne węgle o małej zawartości substancji lotnych, pochodzące ze stanu West Virginia, bitumiczne węgle o dużej zawartości substancji lotnych, pochodzące ze stanów Kentucky, Ohio lub Arizona oraz podbitumiczne węgle ze

stanu Montana w St. Zj. Am. Zgodnie z wynalazkiem można też stosować antracyt, półantracyt, węgle bitumiczne o średniej lub wysokiej zawartości składników lotnych, a także węgle brunatne.

Zgodnie z wynalazkiem można stosować węgiel suchy lub mokry i miesza się go z cieczą, wytwarzając zawieszinę węgla w cieczy. W celu uzyskania produktu o drobnych cząstkach, korzystnie miele się węgiel w znany sposób na mokro, aby uniknąć powstawania pyłu i niebezpieczeństwa wybuchu. Na mokro można mleć węgiel i całkowitą ilością wody, albo po zmieleniu można go mieszać z dodatkową ilością wody tak, aby otrzymać zawieszinę, która daje się łatwo pompować przewodem rurowym i którą następnie miesza się z frakcją węgla grubszego, mniej rozdrobnionego, wytwarzając zawieszinę węgla-woda.

Korzystnie stosuje się węgiel zmielony na pył, to jest mający cząstki około 0,42 mm/40 mesh XO// patrz Handbook of Chemistry and Physics, wydanie S1, CRS Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1970—1971, strona F-199/.

Ze względu na sposób, w jaki węgiel ulega rozdrabnianiu podczas mielenia, cząstki węgla mają kształt nieregularny, ale kształt ten jest taki /największa grubość od boku do boku/, że cząstki mniejsze od przeswitu oczek sita przechodzą przez dolne sito przesiewacza o określonym numerze. Wielkość oddzielnych cząstek określa się tu w odniesieniu do ich kulistej średnicy i oznacza ją zgodnie ze stosowaną w St. Zj. Am. skalą sitową, przepuszczając próbkę węgla lub zawiesziny węgla w wodzie przez sita o oczkach średnicy od 1,18 mm /16 mesh/ do 0,038 mm /400 mesh/. W przypadku cząstek o średnicy mniejszej niż 0,074 mm /200 mesh/, wielkość cząstek w milimetrach można określać za pomocą sita lub sedymentometru albo skaningowego mikroskopu elektronowego. Zgodnie z wynalazkiem, stosuje się korzystnie węgiel, którego od około 85% do około 90% cząstek ma średnicę mniejszą niż 0,074 mm.

W zawieszinie według wynalazku można też stosować mieszaniny różnych rodzajów węgla. Na przykład, można stosować mieszaninę grubszej frakcji węglowej, zawierającej mniej niż około 30% wagowych lotnych węglowodorów, takiej jak np. antracyt lub bitumiczny węgiel chudy oraz silnie rozdrobnionej frakcji węglowej, zawierającej więcej niż około 35% wagowych lotnych węglowodorów, takiej jak np. lignit lub węgiel bitumiczny o dużej zawartości składników lotnych. Można stosować mieszaninę 2 lub większej liczby wspomnianych wyżej frakcji grubszych z 1 częścią wspomnianej frakcji drobnej, mieszaninę 1 części wspomnianej frakcji grubszej z 2 lub z większą liczbą frakcji drobnych, albo mieszaninę 2 lub większej liczby tych frakcji grubszych, z 2 lub z większą liczbą wspomnianych frakcji drobnych.

Zawieszina według wynalazku zawiera jedną lub większą liczbę cieczy. Stosowane tu określenie „ciecz” obejmuje wodę, alkohole mieszające się z wodą oraz ich mieszaniny. Ciecz stosowana w

zawiesinie według wynalazku spełnia korzystnie dwie funkcje, a mianowicie wypełnia pośrednie pory w stałej substancji węglistej i stanowi nośnik przy rozdzielaniu cząstek tej substancji, ograniczając zderzanie się jego cząstek. Zgodnie z tym, korzystnie stosuje się ciecz będącą ciekłym nośnikiem.

Zgodnie z wynalazkiem, jako ciecz będącą nośnikiem w zawiesinie stosuje się wodę. Stosowane tu określenie „woda unosząca” oznacza masę wolnej wody, zdyspergowanej pomiędzy cząstkami węgla i przylegającej do związanych warstw cząstek. Wodę tę należy odróżniać od wody związanej. Określenie „woda związana” oznacza tę wodę, która pozostaje w „warstwie wody związanej”, to jest w warstwie określonej i zilustrowanej w publikacji Kirka-Othmera. Encyclopedia of Chemical Technology, wydanie 2, tom 22, str. 90—97 /na str. 91/.

Jako wodę unoszącą w zawiesinach węgiel-woda według wynalazku można stosować dowolną wodę, taką jak woda kopalniana, źródłana, rzeczna, jeziorowa lub odsolona woda oceaniczna, przy czym zawartość soli mineralnych w takiej wodzie powinna być na tyle mała, aby można było kontrolować procesy elektrochemiczne na powierzchni stykania się warstwy wody związanej z wodą unoszącą i tym samym ograniczać do minimum i kontrolować korozję urządzeń do mielenia, przewodów rurowych oraz pieców.

Gdy do węglowego proszku, zawierającego silnie rozdrobnione cząstki, dodaje się wodę i gdy woda ta „zwilża” proszek, wówczas powierzchnia warstewka wody zostaje zaadsorbowana przez każdą z cząstek i jak wiadomo różni się strukturalnie od otaczającej, „wolnej” masy wody. Mianowicie, można ją określić jako „pół-sztwną” lub jako „warstewkę wody związanej”. Zależnie od zasadniczego potencjału elektrycznego na powierzchni, ta pół-sztwna lub związana warstewka wody może mieć grubość kilku cząsteczek.

Jak wspomniano wyżej, w zawiesinach według wynalazku jako ciecz można też stosować alkohol. Korzystnie stosuje się alkohole mieszające się z wodą całkowicie albo częściowo, np. metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, III-rzęd. butanol, glicerynę itp. Można też stosować mieszaniny 2 lub kilku cieczy, np. wody z alkoholem, np. z metanolem. Można stosować mieszaniny zawierające od około 1% do około 99% objętościowych alkoholu i od około 99% do około 1% objętościowego wody. Korzystnie stosuje się mieszaniny zawierające od około 1% do około 15% objętościowych alkoholu, a resztę stanowi zasadniczo woda. Korzystnie jest stosować alkohol ciekły i mieszający się z wodą, zawierający około 1—10 atomów węgla, np. metanol, etanol, izopropanol, III-rzęd. butanol, glicerynę itp.

Wodne zawiesiny węgla o dużej zawartości substancji stałych oraz sposoby transportowania takich, zawiesin przewodami rurowymi są znane. Za wodne zawiesiny węgla o dużej zawartości substancji stałych na ogół uważa się zawiesiny zawierające od około 50% do około 80% rozdrob-

nej, stałej substancji węglowej, w stosunku wagowym do całości zawiesiny. Zawiesiny według wynalazku mogą zawierać podane wyżej ilości rozdrobnionego węgla, ale korzystnie zawartość ta wynosi od około 65% do około 70% wagowych.

Jak podano wyżej, jeżeli zgodnie z wynalazkiem stosuje się w środku stabilizującym alkiloeteryfikowaną żywicę poligalaktomannanową, to można ją stosować samą lub w mieszaninie z żywicą ksantanową. Jeżeli zaś stosuje się etery hydroksyalkilowe, to zawsze tylko z domieszką żywicy ksantanowej. Żywicę ksantanową można stosować w mieszaninach z eterami alkilowymi i hydroksyalkilowymi żywicy poligalaktomannanowej. Alkiloeteryfikowane żywice poligalaktomannanowe, stosowane zgodnie z wynalazkiem, są polisacharydami poligalaktomannanowymi, które zostały zeteryfikowane na drodze reakcji wolnych grup hydroksylowych poligalaktomannanów za pomocą środków eteryfikujących, takich jak halogenki alkilowe lub siarczany dwualkilowe, a korzystnie halogenki alkilowe.

Ileokroć w dalszym opisie mówi się konkretnie o żywicy guarowej, to należy rozumieć, że określenie takie obejmuje ogólnie ściśle spokrewnione żywice poligalaktomannanowe, a w szczególności żywicę z nasion grochodrzewia. Określenie „halogenek alkilowy” obejmuje też halogenki alkenylo- we i halogenki aralkilowe, takie jak halogenki alilowe i halogenki benzylo- we. Korzystnymi halogenkami alkilowymi są chlorki i bromki alkilowe o 1 do około 20, a zwłaszcza o 1—4 atomach węgla np. chlorek, jodek i bromek metylu, chlorek i bromek pentylu, chlorek i bromek decylu oraz chlorek i bromek eikozylu.

Stosowane tu określenie „stopień podstawienia” oznacza średnią liczbę grup eterowych na jednostkę odwodnionego cukru w żywicach poligalaktomannanowych. W żywicy guarowej zasadniczą jednostką polimeru składa się z 2 jednostek mannozy z wiązaniem glikozydowym i z jednostki galaktozy, przyłączonej do grupy hydroksylowej jednej z jednostek mannozy. Średnio, każda z jednostek odwodnionego cukru zawiera 3 dostępne miejsca grup hydroksylowych. Stopień podstawienia 3 oznacza, że we wszystkich tych dostępnych miejscach utworzone zostały grupy eteru alkilowego.

Korzystnie stosuje się etery metylowe poligalaktomannanu, które wytwarzają się przez działanie na żywicę środkiem metylującym, w obecności związku zasadowego. Wytwarzanie takich estrów metylowych omówiono w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 4 169 798. Jak podano w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 4 169 798, jako związki zasadowe korzystnie stosuje się mocne zasady, takie jak wodorotlenki metali alkalicznych. Przykładami tych związków zasadowych są związki takie jak wodorotlenek sodowy, potasowy, wapniowy lub barowy, węglan sodowy, octan potasowy, metanolan sodowy i wodorotlenek czterometyloamoniowy. Na ogół wodorotlenki te stosuje się w ilości 1—3 moli na 1 mol halogenku alkilowego, znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej.

Halogenek alkilowy stosuje się w ilości zależnej od żadanego stopnia podstawienia. Przy wyższym stosunku wagowym ilości halogenku alkilowego do ilości żywicy galaktomannanowej otrzymuje się wyższy stopień podstawienia, wynoszący około 0,05—2,5. Zgodnie z wynalazkiem korzystnie jest stosować produkty o niższym stopniu podstawienia, mianowicie wynoszącym od około 0,1 do około 0,4 a zwłaszcza 0,13—0,31.

Jak podano w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 4 169 945, w celu zwiększenia wydajności procesu eteryfikowania, jako katalizator przenoszenia faz przeważnie stosuje się rozpuszczalny w wodzie lub mieszający się z wodą czwartorzędowy związek amoniowy. Związek taki stosuje się w ilości około 0,05—5%, a korzystnie około 0,103% wagowych w stosunku do ilości żywicy poligalaktomannanowej.

Stałą żywicę guarową lub inny poligalaktomanan do procesu eteryfikacji stosuje się w postaci odłamków bielma lub w postaci silnie rozdrobnionego proszku, otrzymanego z takich odłamków. Podczas procesu eteryfikowania grupami alkilowymi żywica poligalaktomannanowa pozostaje w środowisku reakcji w fazie stałej.

Proces eteryfikacji korzystnie prowadzi się w dwufazowym środowisku reakcyjnym, zawierającym wodny roztwór lub wodny roztwór rozpuszczalnika mieszającego się z wodą oraz stykającą się z nim stałą żywicą poligalaktomannanową. Jeżeli stosuje się środowisko w postaci rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, to korzystnie utrzymuje się w tym środowisku wodę w ilości około 10—60% wagowych, w zależności od stosowanego rozpuszczalnika. Gdy zawartość wody jest większa od zawartości optymalnej dla danego środowiska reakcji, wówczas żywica poligalaktomannanowa może pęknąć i przechodzić do roztworu, komplikując wyodrębnianie i oczyszczanie produktu.

Rozpuszczalnikami mieszającymi się z wodą, odpowiednimi dla wytwarzania zawiesiny żywicy poligalaktomannanowej w środowisku reakcyjnym, są alkanole, glikole, cykliczne i acykliczne etery alkilowe, alkanony, dwualkiloformamid itp., jak również ich mieszaniny. Przykładami takich rozpuszczalników są metanol, etanol, izopropanol, II-rzęd. butanol, II-rzęd. pentanol, glikol etylenowy, aceton, keton metyloetoetylowy, keton etyloowy, tetrahydrofuran, dioksan i dwumetyloformamid.

Jak podano w wyżej wymienionych opisach patentowych St. Zj. Am. nr nr 4 169 748 i 4 169 945, proces alkiloeteryfikowania żywicy poligalaktomannanowej prowadzi się w temperaturze od 0°C, a korzystnie od powyżej 10°C, do 100°C, a najkorzystniej w temperaturze około 20—60°C. Dogodnie proces prowadzi się w temperaturze pokojowej. W temperaturach niższych reakcja zachodzi wolniej, a w temperaturach wyższych prędkości reakcji jest wprawdzie większa, ale wzrasta ilość produktów ubocznych. Czas trwania reakcji może być różny i wynosi około 1—12 godzin.

Gdy w zawiesinach według wynalazku jako stabilizator stosuje się sam eter alkilowy żywicy po-

ligalaktomannanowej lub żywicę ksantanową w mieszaninie z żywicą eteryfikowaną, wówczas stabilizator ten stosuje się w ilości do 2%, korzystnie mniej niż 1%, a zwłaszcza 0,02 do około 0,2% w stosunku wagowym do ilości mieszaniny wody z węglem. Mieszaniny żywicy ksantanowej z żywicą eteryfikowaną zwykle dodaje się do zawiesiny węglowej już w postaci gotowych mieszanin, ale można też dodawać oba polimery oddzielnie.

Zawiesiny według wynalazku korzystnie zawierają także niejonowy środek powierzchniowo czynny. Na ogół, dodatek takich środków ogranicza reakcję pomiędzy powierzchnią, stałej substancji węglistej i polimerami polisacharydowymi, stosowanymi jako stabilizatory. Zahamowanie tej reakcji zapobiega nadmiernemu wytwarzaniu kłaczków, które zmniejsza trwałość węglowej zawiesiny.

Jako niejonowe środki powierzchniowoczynne stosuje się długołańcuchowe związki organiczne i/lub ich mieszaniny, mające wyraźne części hydrofilowe i hydrofobowe. Substancja taka, dodana do wodnych roztworów w ilości około 0,1% wagowego lub większej, daje wodne roztwory o napięciu powierzchniowym poniżej 50 mN/m. Przykładami odpowiednich, niejonowych środków powierzchniowo czynnych są długołańcuchowe alkohole tłuszczowe, produkty addycji tlenu etylenu i długołańcuchowych alkoholi tłuszczowych lub addukty tlenu etylenu i alkilowanych fenoli oraz blokowe kopolimery tlenu etylenu z wyższymi tlenkami alkilenowymi, takimi jak tlenek propylenu. Przykładami takich związków są produkty addycji tlenu etylenu i monglofenolu, wytwarzane przez firmę GAF pod nazwą handlową Igepal oraz blokowe kopolimery tlenu etylenu i tlenu propylenu, wytwarzane przez firmę BASF pod nazwą Pluranic.

Przy wytwarzaniu zawiesin według wynalazku korzystnie jest dodawać niejonowy środek powierzchniowo czynny do zawiesiny węgla przed dodaniem środka zagęszczającego, aby uniknąć reakcji, jaka może ewentualnie zachodzić pomiędzy powierzchnią węglistej substancji stałej i polimerami polisacharydowymi, użytymi jako stabilizatory.

Jak podano wyżej, eter alkilowy żywicy jako stabilizator może być stosowany sam lub z żywicą ksantanową. Jeżeli w mieszaninie stabilizującej znajduje się żywica ksantanowa zmieszana z alkiloguarem /metyloguarem/, to może ona zastąpić do około 80% metyloguaru, to jest może znajdować się w mieszaninie stabilizującej w stosunku wagowym do drugiego składnika wynoszącym do 80:20. Jeżeli stosuje się żywicę eteryfikowaną hydroksyalkilem, to zawsze stosuje się ją w mieszaninie z żywicą ksantanową. W mieszaninach takich wagowy stosunek żywicy ksantanowej do żywicy eteryfikowanej wynosi od 20:80 do 80:20, a korzystnie od 40:60 do 60:40.

Żywice ksantanowe są wytwarzane w skali przemysłowej. Żywica ksantanowa jest wielkocząsteczkowym, naturalnym polisacharydem, wytwarzanym na drodze fermentacji. Można ją wytwa-

zać przez fermentację węglowodanu przy udziale bakterii z rodzaju *Xanthomonas*. Przykładami takich bakterii są *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas phaseoli*, *Xanthomonas mulvacearum*, *Xanthomonas carotae*, *Xanthomonas translucens*, *Xanthomonas herderae* i *Xanthomonas papavericoli*. Zgodnie z wynalazkiem korzystnie stosuje się żywicę wytwarzaną przez bakterie *Xanthomonas campestris*. Proces fermentacji zwykle polega na zaszczipianiu brzośki nadającej się do fermentacji, zawierającej węglowodan, różne substancje mineralne i związek będący źródłem azotu. W praktyce stosowane są liczne modyfikacje procesu fermentacji i dalszej przeróbki. Ze względu na te różnice w postępowaniu, wytwarzane są żywice ksantanowe różniące się nieco rozpuszczalnością i o różnej lepkości. Jedną z takich metod jest podana w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 748 201.

Etery hydroksyalkilowe, które stosuje się w mieszaniu z żywicami ksantanowymi, są znanymi związkami, wytwarzanymi na skalę przemysłową. Sposób wytwarzania eterów hydroksyalkilowych żywicy guarowej jest podany w wyżej wymienionym opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 748 201. Sposób ten polega na tym, że żywicę guarową poddaje się reakcji z tlenkiem alkilenu, w obecności alkalicznego katalizatora. Tlenek alkilenu tworzy wiązanie eterowe z grupą hydroksylową żywicy guarowej. Jak wspomniano wyżej, w żywicy guarowej każdy pierścień sacharydowy ma przeciętnie 3 grupy hydroksylowe, które mogą reagować z tlenkiem alkilenu. W przypadku eterów hydroksyalkilowych, nowa grupa hydroksylowa powstaje w wyniku reakcji z tlenkiem alkilenu i dalsze jednostki tlenu alkilenu mogą reagować z tą wytworzoną grupą hydroksylową tak, że można otrzymywać produkt, w którym molowe podstawienie tlenkiem alkilem jest większe niż 3.

Korzystnymi żywicami zeteryfikowanymi hydroksyalkilem są hydroksyalkilowe żywice guarowe, np. żywica hydroksypropyloguarowa i hydroksyetyloguarowa. Wytwarza się je przeważnie na drodze katalizowanej zasadą reakcji żywicy guarowej z tlenkiem alkilenu, korzystnie mającym 2—4 atomy węgla, np. tlenkiem propylenu, tlenkiem butylenu lub tlenkiem etylenu. Obecność alkalicznego katalizatora jest podczas takiej reakcji konieczna. Jako takie katalizatory stosuje się zwykle wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, wspomniane wyżej przy omawianiu wytwarzania żywicy metyloguarowej. Można stosować bardzo małe ilości katalizatora, nawet takie jak 0,05% w stosunku wagowym do ilości żywicy guarowej, a na ogół nie większe niż 10%, choć większe ilości można też stosować. Zwykle stosuje się około 2—3% w stosunku wagowym do ilości żywicy.

Reakcję tę można prowadzić w temperaturze od około 17° do około 100°C i wprawdzie można stosować i wyższą temperaturę, ale nie daje to korzyści. Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym, w stanie wrzenia mieszaniny pod chłodnicą zwrotną lub też pod ciśnieniem wyższym, w zamkniętym reaktorze. Ciśnienie nie ma

tu decydującego znaczenia i aczkolwiek można stosować ciśnienia wyższe od atmosferycznego, to zwykle stosuje się także wyższe ciśnienie, jakie powstaje w wyniku reakcji. Nadciśnienie, powstające w toku reakcji, wynosi od około 206,8—961,8 kPa.

Reakcję można prowadzić zasadniczo w nieobecności wody lub rozpuszczalnika /bez dodawania wody/, ale można stosować też organiczne rozpuszczalniki mieszające się lub nie mieszające się z wodą, np. izopropanol /mieszający się z wodą/ lub heptan /nie mieszający się z wodą/.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których części i procenty są częściami lub procentami wagowymi, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykłady I—VIII. W przykładach tych względne ilości rozdrobnionego węgla, wody, środka przeciwpianowego, środka powierzchniowo czynnego oraz całkowite ilości polimeru są jednakowe i zmienia się tylko względne ilości każdego ze składników polimeru. Każdą mieszaninę przygotowuje się w ten sposób, że środek powierzchniowo czynny rozpuszcza się dokładnie w wodzie i otrzymany roztwór przelewa się do młyna prętowego, po czym dodaje się środek przeciwpianowy oraz rozdrobniony węgiel, zamyka młyn i miele w ciągu 2 godzin, powodując całkowite zdyspergowanie węgla. Do podwielokrotnych części wytworzonej mieszaniny węgla z wodą dodaje się polimer, to jest żywicę ksantonową i żywicę hydroksypropyloguarową, w postaci proszku, uruchamia mieszadło o 4 prętach i miesza przy 800 obrotach/minutę. Skład jakościowy i ilościowy poszczególnych zawiesin podano w tabeli 1. Mieszanie prowadzi się w ciągu 30 minut, po czym pozostawia się mieszaninę w spokoju na okres 16—24 godzin i następnie miesza ponownie w ciągu 30 minut, stosując mieszadło łopatkowe. Następnie określa się reologiczne właściwości każdej próbki zawiesiny, stosując reometr Fann 39B dla wysokich naprężeń ścinających /100s⁻¹/ oraz reometr Brookfield RVT o 4 wrzecionach, dla małych naprężeń ścinających /0,10s⁻¹ oraz 1,02s⁻¹/. Lepkość masy każdej z zawiesin przy podanych wyżej naprężeniach ścinających zamieszczono w tabeli 2.

Próbki poddano następnie procesowi starzenia się w spokoju, w temperaturze 25°C, w ciągu 4 tygodni, po czym oznaczano ich trwałość z punktu widzenia osadzania się cząstek i zawartość osadzonej warstwy oznaczano dwiema różnymi metodami. W odstępach 1 tygodnia od chwili wytworzenia zawiesin mierzono profile lepkościowe każdej zawiesiny, to jest lepkość jako funkcję głębokości pojemnika. Do pomiarów stosowano lepkościomierz Brookfield z przystawką Halipath. Po 4 tygodniach pomiary wykazały wzrost lepkości masy zawiesin we wszystkich próbkach w miarę upływu czasu, ale nie wykazały istotnego wzrostu lepkości jako funkcji głębokości w żadnej z próbek, co oznacza bardzo nieznaczne osadzanie się zawiesin.

Następnie określano odporność każdej zawiesiny na penetrację, stosując szklany pręt o średnicy 6,3

mm, obciążony dodatkowo 77 g. Pręt ten umieszczano pionowo w prowadnicy na powierzchni zawiesziny i pozwalano mu zanurzać się w zawieszynie. Odporność na penetrację podano w tabeli 3

w procentach penetracji, to jest za 100% przyjmowano stan, w którym pręt dotarł do dna naczynia, a za 0% — stan, w którym pręt nie zanurzył się pod powierzchnią zawiesziny.

Tabela 1

Numer przykładu	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Składniki /% wagowe/								
Rozdrobniony węgiel ¹	65	65	65	65	65	65	65	65
Woda ²	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80
Środek powierzchniowo-czynny ³	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Środek przeciwpieniący ⁴	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Żywica ksantanowa ⁵	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,00
Żywica hydroksypropyloguarowa ⁶	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,10
Aldehyd mrówkowy 37% ⁷	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

¹ Węgiel pokładowy z kopalni Lover Cedar Grove, zmielony tak, że w 90% przechodzi przez sita o oczkach 0,074 mm

² Woda dejonizowana

³ Igepal CO-990, GAF Corp., Nowy Jork

⁴ Colloid 691, Colloids Inc., Newark, St. Zj. Am.

⁵ Kelzan S, Kelco Inc., San Diego, St. Zj. Am.

⁶ GALACTASOL 416, Henkel Corp., Minneapolis, St. Zj. Am.

⁷ 37% aldehyd mrówkowy, Fischer Scientific.

Tabela 2

Numer przykładu	Lepkość /mPa·s/ przy naprężeniu ścinającym		
	0,10/s ⁻¹ /	1,02/s ⁻¹ /	100/s ⁻¹ /
I	75200	26000	2381
II	64400	25320	2400
III	70400	25600	2095
IV	62000	25680	2071
V	62000	24800	1943
VI	66800	24360	2095
VII	67200	25560	1928
VIII	84400	32560	2114

Dane w tabeli 2 wykazują, że zawiesziny zawierające mieszaniny ksantanu z żywicą hydroksypropyloguarową, za wyjątkiem zawiesziny z przykładu II, przy wysokim naprężeniu ścinającym, wykazują lepkość masy mniejszą od lepkości zawieszin zawierających samą tylko żywicę ksantanową albo hydroksypropyloguarową. Jest to wynik nieoczekiwany, jeżeli się uwzględni synergizm, którego normalnie należało oczekiwać w odniesieniu do ksantanu i żywicy hydroksypropyloguarowej. Dane w tabeli 3 świadczą o tym, że zawieszina zawierająca ksantan i żywicę hydroksypropyloguarową zmieszane w stosunku wagowym 50:50 ma największą trwałość, oznaczoną metodą penetracji pręta.

Przykład IX. Podstawową, nie stabilizowaną mieszaninę węgiel-woda, o dobrej płynności, przygotowano dyspergując sproszkowany węgiel w wodnym roztworze środka powierzchniowoczynnego, do którego dodano również środek przeciwpieniący, oparty na węglowodorze. Do mieszania stosowano cylindryczne naczynie z centrycznie umieszczonym mieszadłem o 4 łopatkach, osadzonych pod kątami 90° względem siebie. Kształt łopatek i mieszadła dobrano względem wymiarów naczynia cylindrycznego zgodnie ze zwykłymi zasadami, stosowanymi w inżynierii chemicznej, omówionymi w publikacji Transport Processes and Unit Operations, C.J. Geankoplis, Allyn and Bacon, Boston /1973/.

Liczba obrotów mieszadła wynosiła 1000/minutę i powoli wytwarzała się zawieszina sproszkowanego węgla w wodnym roztworze środka powierzchniowoczynnego. Po rozmieszaniu całej ilości węgla

Tabela 3

Numer przykładu	Ksantan/hydroksypropyloguar /procenty wagowe/	Penetracja pręta po 4 tygodniach /%o/
I	100/0	16,5
II	90/10	27,8
III	80/20	75,9
IV	70/30	22,8
V	60/40	53,2
VI	50/50	100
VII	40/60	59,5
VIII	0/100	34,2

mieszanie prowadzono dodatkowo w ciągu 30 minut. W celu zabezpieczenia przed ewentualnym biologicznym rozkładem użytych związków chemicznych, do wszystkich próbek dodano aldehyd mrówkowy. Skład podstawowej, nie stabilizowanej mieszaniny węgla z wodą, z której przygotowano próbki, podano w tabeli 4.

Tabela 4

Składniki	Stężenie w stosunku do ilości próbki /‰ wagowe/
1. Węgiel sproszkowany metodą rozpryskową, którego 80–85% wagowych przechodzi przez sito o oczkach 0,074 mm /a/	70,0‰
2. Środek powierzchniowoczynny /etoksylogowany nonylofenol/ Igepal CO-990 /b/	0,50‰
3. Środek przeciwpieniący Colloids 691 /c/	0,05‰
4. Aldehyd mrówkowy /d/	0,135‰
5. Woda /e/	29,315‰

- /a/ Produkt firmy United Coal Company, Bristol VA, St. Zj. Am.
 /b/ PRODUKT firmy GAF Corporation, Nowy Jork, St. Zj. Am.
 /c/ Środek przeciwpieniący oparty na węglowodorze, produkt firmy Colloids Inc., Newark NJ, St. Zj. Am.
 /d/ Aldehyd mrówkowy 37‰, produkt firmy Fischer Scientific.
 /e/ Woda destylowana.

Do podwielokrotnościowych próbek tej mieszaniny dodawano polimeryczne stabilizatory w ilościach podanych w tabeli 4. Polimer dodawano w postaci suchego proszku bezpośrednio do mieszaniny węgla z wodą, stosując umiarkowane mieszanie. W celu spowodowania całkowitego rozpuszczenia polimeru i jego równomiernego rozprowadzenia, prowadzono mieszanie łącznie w ciągu 30 minut. Następnie pozostawiono próbki w spokoju w ciągu nocy, po czym ponownie mieszano w ciągu 15 minut i w temperaturze 25°C mierzono lepkość. Do oceny reologicznych właściwości miesza-

nin stosowano przyrząd „Rotovisco” 12 firmy Haake, wyposażony w wirnik typu MV-II.

Po zmierzeniu lepkości, po 220 g każdej mieszaniny wlewano do szklanych słoików o pojemności 0,25 litra, przy czym, w celu uzyskania poziomej powierzchni wewnętrznej dna w każdym słoiku, dna te pokrywano od wewnątrz twardą żywicą. Probki przechowywano w spokoju, w temperaturze pokojowej, w ciągu 10 tygodni, po czym ilość osadu nagromadzonego na dnie określano zanurzając w zawiesinie małą łopatkę laboratoryjną o szerokości 6,4 mm, zwiększając siłę ciężkości przez bardzo słabe popychania ręką. Notowano głębokość zanurzenia, przy której stwierdzano wyraźny wzrost odporności na penetrację. Procent sedimentacji określano ze wzoru:

$$\frac{\text{Całkowita wysokość próbki}}{\text{Całkowita wysokość próbki}} \times \frac{\text{Głębokość zanurzenia się łopatki}}{\text{Całkowita wysokość próbki}} \times 100$$

/Całkowita wysokość próbki/

Lepkość pozorną mieszaniny przy naprężeniu ścinającym 57,6 s⁻¹ oraz procent sedimentacji, oznaczone po upływie 4, 8 i 10 tygodni starzenia się próbek w spokoju, podano w tabeli 5. Stężenie polimeru podano w tabeli w częściach wagowych na 100 części wagowych mieszaniny węgla z wodą, przy czym, w przypadku stosowania mieszanin polimerów, zawartości poszczególnych składników podano w stosunku wagowym, a stężenie polimeru odpowiada sumie zawartości polimerów.

Skróty, którymi w tabeli 5 oznaczono składniki polimerów, mają następujące znaczenie.

Guar /a/	G
35 Stopień podstawienia = 0,1 /b/	HPG-1
stopień podstawienia = 0,22	HPG-2
stopień podstawienia = 0,4	HPG-4
Metyloguar	
40 stopień podstawienia = 0,13	MG-1
stopień podstawienia = 0,31	MG-3
Biopolimer ksantanowy /c/	X

- /a/ Galactosol 211X — żywica guarowa produkcji firmy Henkel Corporation.
 45 /b/ Galactosol 416 — żywica hydroksypropyloguarowa produkcji firmy Henkel Corporation.
 /c/ Kenzan — biopolimer ksantanowy produkcji firmy Kelco Co.

Tabela 5

Skład polimeru	Lepkość pozorną /mPas/ przy stężeniu polimeru		Procent sedimentacji po upływie					
			4 tygodni przy stężeniu polimeru wynoszącym		8 tygodni przy stężeniu polimeru wynoszącym		10 tygodni przy stężeniu polimeru wynoszącym	
	0,060‰	0,075‰	0,060‰	0,075‰	0,060‰	0,075‰	0,060‰	0,075‰
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mieszanina podstawowa, bez polimeru	221		78		78			
G	1040	1370	29,3	2,4	57,3	30,1	75,6	80,8

ciąg dalszy tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	9
HPG-1	1580	1950	7,5	3,7	26,3	13,6	37,3	16,0
HPG-2	1630	1930	3,6	0	32,5	24,4	51,8	37,8
HPG-4	1310	1490	13,4	0	61,0	12,2	72,0	32,9
MG-1	1440	1770	9,9	2,5	23,4	13,8	30,9	17,5
MG-3	1490	1620	9,8	0	23,2	13,6	30,5	29,6
X	1240	1460	0	0	0	0	17,1	0
Mieszanki polimerów								
X/G 50/50	1250	1640	1,2	0	13,6	0	17,3	4,9
X/G 60/40	1300	1740	2,5	0	10,0	4,9	16,3	7,4
X/HPG-1								
50/50	1730	1970	2,5	0	13,6	0	14,8	11,1
X/HPG-1								
60/40	1580	1950	1,2	0	14,6	0	24,4	7,5
X/HPG-2								
50/50	1450	1870	10	0	8,5	0	20,7	0
X/HPG-2								
60/40	1550	1820	0	0	9,8	0	19,5	0
X/HPG-4								
50/50	1400	1850	0	0	14,6	0	35,4	0
X/HPG-4								
60/40	1380	1560	0	0	12,3	0	17,3	7,6
X/MG-1								
40/60	690	880	0	0	0	0	6,8	0
X/MG-1								
50/50	1400	1790	0	0	12,3	0	16,0	9,9
X/MG-1								
60/40	1500	1590	1,2	0	14,8	4,9	25,9	13,6
X/MG-3								
40/60	1660	—	1,2	0	14,8	2,5	24,7	8,6
X/MG-3								
50/50	1520	1800	0	0	12,5	7,4	21,3	14,8
X/MG-3								
60/40	420	450	2,4	0	13,4	6,2	22,0	13,6

Z danych zamieszczonych w tabeli 5 wynikają następujące wnioski:

1. W miarę zwiększania zawartości żywicy metyloguarowej w mieszaninie dodawanych żywic, wzrasta skuteczność takiej mieszaniny jako stabilizatora. To nieoczekiwane zjawisko występuje zwłaszcza w przypadku mieszanin X/MG o składzie 40/60.

2. Skuteczność działania żywicy metyloguarowej zależy od stopnia podstawienia lub zakresu metylowania.

3. Mieszanina żywicy metyloguarowej z ksantanem hamuje proces sedymentacji skuteczniej niż mieszanina ksantanu z żywicą guarową lub sam ksantan, sama żywica metyloguarowa, sama żywica hydroksypropyloguarowa lub sama żywica guarowa.

4. Przy stosowaniu pojedynczych żywic, żywica metyloguarowa działa skuteczniej niż żywica guarowa lub hydroksypropyloguarowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zawiesina węgla w cieczy, stabilizowana rozpuszczalnymi polimerami, **znamienna tym**, że jako stabilizator zawiera eter alkilowy poligalakto-

mannanu, mieszaninę takiego eteru alkilowego z żywicą ksantanową, mieszaninę eteru hydroksyalkilowego poligalaktomannanu z żywicą ksantanową lub mieszaninę eteru alkilowego poligalaktomannanu i eteru hydroksyalkilowego poligalaktomannanu z żywicą ksantanową.

2. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera stabilizator w ilości do 2% wagowych, w stosunku do całkowitej ilości zawiesiny.

3. Zawiesina według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera stabilizator w ilości mniejszej niż 1% wagowy.

4. Zawiesina według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera stabilizator w ilości od około 0,02 do 0,2% wagowego.

5. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako stabilizator zawiera etery alkilowe lub hydroksyalkilowe, w których grupa alkilowa ma 1—20 atomów węgla.

6. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako stabilizator zawiera etery alkilowe lub etery hydroksyalkilowe, w których grupa alkilowa ma 1—4 atomów węgla.

7. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako stabilizator zawiera metyloguar.

8. Zawiesina według zastrz. 7, **znamienna tym**,

że zawiera eter alkilowy żywicy poligalaktyman-
nanowej o stosunku podstawienia 0,05 do 2,5.

9. Zawiesina według zastrz. 8, **znamienna tym**,
że stosunek podstawienia wynosi od około 0,1 do
około 0,4.

10. Zawiesina według zastrz. 8, **znamienna tym**,
że stosunek podstawienia wynosi od około 0,13
do 0,31.

11. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że zawiera żywicę ksantanową w ilości do 85%
wagowych całkowitej ilości mieszaniny żywicy
ksantanowej z eterem żywicy poligalaktomannano-
wej.

12. Zawiesina według zastrz. 11, **znamienna tym**,
że zawiera żywicę ksantanową i eter poligalakta-
mannanu w stosunku wagowym od 20:80 do 80:
:20.

13. Zawiesina według zastrz. 11, **znamienna tym**,
że zawiera żywicę ksantanową i eter poligalakta-
mannanu w stosunku wagowym od 60:40 do 40:
:60.

14. Zawiesina według zastrz. 11, **znamienna tym**,
że jako eter poligalaktymannanu zawiera metylo-
guar.

15. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że jako eter hydroksyalkilowy poligalaktymannanu
zawiera hydroksyetyloguar.

16. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że jako eter hydroksyalkilowy poligalaktymannanu
zawiera hydroksypropyloguar.

17. Zawiesina według zastrz. 16, **znamienna tym**,
że zawiera hydroksypropyloguar o molowym sto-
sunku podstawienia wynoszącym od około 0,01 do
około 2.

18. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**,
że zawiera eter alkilowy żywicy poligalaktyman-
nanowej w ilości dostatecznej do ustabilizowania
tej zawiesiny.

19. Zawiesina według zastrz. 18, **znamienna tym**,
że jako eter alkilowy zawiera eter metylowy ży-
wicy guarowej.

20. Zawiesina według zastrz. 18, **znamienna tym**,
że jako eter alkilowy zawiera eter metylowy ży-
wicy z nasion grochodrzewia.

21. Zawiesina według zastrz. 18, **znamienna tym**,
że jako ciecz zawiera wodę i jako eter alkilowy
zawiera eter metylowy żywicy guarowej o stosun-
ku podstawienia od około 0,13 do około 0,31.

22. Zawiesina według zastrz. 21, **znamienna tym**,
że zawiera oprócz tego żywicę ksantanową, przy
czym stosunek wagowy żywicy ksantanowej do
metyloguaru wynosi od około 60:40 do około 40:
:60.