



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 208 627

Int.Cl.³ 3(51) C 10 B 57/08
C 09 K 3/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 10 B / 244 562 3
(31) 318,484

(22) 04.11.82
(32) 05.11.81

(44) 04.04.84
(33) US

(71) siehe (73)
(72) CARGLE, VIRGIL H.; BRIDGES, WILBUR L.; US;
(73) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, NEW JERSEY, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61613/12/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON KOHLETEILCHEN, DIE OBERFLÄCHENFEUCHTIGKEIT AUFWEISEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Kohleteilchen, die Oberflächenfeuchtigkeit aufweisen, zur Verringerung der Kohäsionsfestigkeit dieser Kohleteilchen, wenn sie gefroren sind. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen billigen und wirksamen Gefrierkonditionierungsmittels. Erfindungsgemäß werden die Kohleteilchen vor dem Gefrieren besprüht mit einer wirksamen Menge einer Flüssigkohlenwasserstofflösung eines Gemischs aus oberflächenaktiven Mitteln mit einem HLB größer als 12, das (A) ein wasserlösliches Salz einer Alkylarylsulfonsäure und (B) ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von A zu B von 10:1 bis 1:4 beträgt. Man verwendet als nichtionisches oberflächenaktives Mittel Dinonylphenol umgesetzt mit 9 Molen Ethylenoxid und als Salz Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

244562 3 - 3 -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Verfahren zur Behandlung von Kohleteilchen, die Oberflächenfeuchtigkeit aufweisen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Oberflächenbehandlung von teilchenförmigen Feststoffen, um zu verhindern, daß wassernasse Oberflächen bei Wassergefrieremperaturen zusammenfrieren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wenn die Oberflächenfeuchtigkeit auf teilchenförmigen Feststoffen gefriert, wirkt das Eis als starkes Haftmittel, das die Teilchen in einer Masse zusammenhält, so daß beispielsweise Kohle mit nur 4 % Feuchtigkeit, wenn sie gefriert, so fest aneinanderhaftet, daß eine besondere Behandlung erforderlich ist, die gefrorene Masse aufzubrechen. Es wird somit schwierig, Eisenbahnwaggons, Lastwagen und andere Beförderungsmittel, die zum Transport von Kohle, Mineralerzen und anderen feinverteilten Feststoffen verwendet werden, zu entladen oder auszukippen. Es erschwert außerdem das Wegschaffen von Kohle aus im Freien lagernden Kohlehaufen für Brennstoffzwecke oder andere Verwendungszwecke. Das Entladen von gefrorener Kohle aus Eisenbahnwaggons ist zeitraubend, kann in blockierten Kipprutschen resultieren und kann oft mindestens 30 bis 60 Tonnen Kohle im Waggon hinterlassen. Verschiedene Techniken wie Vibration, Dampfheizen, Feuer unter den Waggons, Infrarotheizung in Wärmeschuppen und selbst Dynamitanwendung wurden versucht, um gefrorene Waggons zu entladen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die an die Teilchenoberflächen angrenzende Umgebung chemisch zu modifizieren. Natriumchlorid und Calciumchlorid wurden während des Entladens der feuchten Kohle zugesetzt mit einem gewissen Erfolg gegenüber der Reduzierung des Gefrierproblems. Jedoch sind solche Salze für die

244562 3 - ²/₄ -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Korrosion aller Einrichtungen, mit denen die Feststoffe in Berührung kommen, verantwortlich und wirken sich schädlich auf das Verkokungsverfahren aus, wenn es bei zu verkokender Kohle verwendet wird. Um Kohle gefrierfest zu machen, wurde Öl verwendet mit fraglicher Wirksamkeit. Es wurden öllösliche oberflächenaktive Mittel dem Öl zugesetzt, jedoch ebenfalls mit fraglichen Ergebnissen. Ethylenglykol wurde zwar mit Erfolg verwendet, jedoch waren die Kosten einer solchen Behandlung sehr hoch.

In der US-PS 4 117 214 wird eine Zusammensetzung zur Reduzierung der Festigkeit von Eis beschrieben, die gekennzeichnet ist durch (1) eine wasserlösliche Polyhydroxyverbindung eines Monoalkylethers und (2) eine wasserlösliche organische nichtflüchtige Verbindung mit einer hydrophilen Gruppe wie Amin, Carboxyl oder Carboxylatgruppe in einer Menge, um eine wirksame Menge zur Verfügung zu stellen, beispielsweise in der Größenordnung von etwa 0,25 bis 5 Gew.-% von (1) plus (2), bezogen auf das Gewicht von Wasser.

US-PS 3 298 804 betrifft die Verhinderung des Zusammenfrierens von Kohleteilchen, was mit einer Zusammensetzung aus Kohlewasserstoff und einer bestimmten Klasse oberflächenaktiver Verbindungen erfolgt.

US-PS 3 794 472 behandelt Kohle mit einer Emulsion, um das Frieren von Kohle zu verhindern, und US-PS 4 225 317 behandelt die Kohle durch Besprühen von Kohleteilchen vor dem Gefrieren mit einer wirksamen Menge einer Flüssigkohlenwasserstofflösung eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels mit einem HLB zwischen 9,5 und 11,0.

244562 3 - 3 -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens für die Behandlung von Kohleteilchen, die Oberflächenfeuchtigkeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Gefrierkonditionierungsmittel für die Behandlung von Kohleteilchen zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Kohäsionsfestigkeit von Teilchen, wenn sie gefroren sind, verringert wird mit einem Verfahren zur Behandlung von teilchenförmigen Feststoffen wie Kohle, die Oberflächenfeuchtigkeit aufweisen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man solche Feststoffe mit einer geringen, jedoch mindestens wirksamen Menge einer Flüssigkohlewasserstofflösung eines Gemischs aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel wie einem wasserlöslichen Salz einer Alkylarylsulfonsäure und einem nichtionischen oberflächenaktiven Mittel besprüht, wobei das Gemisch ein HLB von mindestens 12 aufweist. Die Menge an anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln in dem Flüssigkohlenwasserstoff ist typischerweise 0,5 bis 50 Gew.%.
Während die Erfindung bei der Behandlung einer Vielzahl von teilchenförmigen Feststoffen mit feuchter Oberfläche Anwendung finden kann, um das Zusammenhaften aufgrund des Gefrierens zu verhindern, erwies sich ihre hauptsächliche Anwendungsmöglichkeit bei der Behandlung von Kohleteilchen während kalten Winterwetters.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, soll das Gemisch aus anionischem oberflächenaktivem Mittel und nichtionischem ober-

244562 3 - 4 -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

flächenaktivem Mittel ein HLB von mindestens 12 aufweisen. HLB betrifft das sogenannte Atlas-HLB-System, was in "The Atlas HLB System", 4th Printing, Published by Atlas Chemical Industries, 1963, beschrieben wird.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen oberflächenaktiven Gemische sind in der Mitte der HLB-Skala und neigen deshalb dazu, sowohl hydrophile als auch hydrophobe Eigenschaften aufzuweisen. Die oberflächenaktiven Mittel lassen sich weiterhin dadurch kennzeichnen, daß sie in der Lage sind, entweder Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen zu bilden in Abhängigkeit von dem bestimmten Verhältnis von Wasser zu Öl, das emulgiert werden soll. Wenn Wasser vorherrscht, wird sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion bilden, während wenn Öl vorherrscht, sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion bilden wird.

Die anionischen oberflächenaktiven Mittel des erfindungsgemäßen Gemischs lassen sich allgemein beschreiben als Salze einer Alkylarylsulfonsäure der allgemeinen Formel $(R)_n - Ar - SO_3M$, worin (R) 1 bis 5 Alkylgruppen, die gleich oder verschieden sein können und mindestens eine Alkylgruppe 8 bis 16 C-Atome enthält, n eine ganze Zahl von 1 bis 5, Ar eine Arylgruppe die weiter substituiert sein kann und M ein organisches oder anorganisches Kation bedeuten. M kann ein Alkalimetall sein wie Natrium oder Kalium oder eine stickstoffhaltige Base wie ein quaternäres Ammonium oder quaternäres Amino, das vorzugsweise ethoxyliert sein kann. Es wurde gefunden, daß ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden, wenn eine Alkylgruppe 10 bis 14, vorzugsweise etwa 12 Kohlenstoffatome enthält. Bevorzugt ist das Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Das nichtionische oberflächenaktive Mittel gehört allgemein zur Klasse der ethoxylierten Alkylphenole wie ethoxylierte

244562 3 - ⁵/₇ -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Octylphenole, ethoxylierte Nonylphenole und ethoxylierte Dinonylphenole. Das bevorzugte nichtionische oberflächenaktive Mittel ist Dinonylphenol, das mit 9 Mol Ethylenoxid umgesetzt worden ist.

Das Gewichtsverhältnis des Gefrierkonditionierungsmittels von anionischem oberflächenaktivem Mittel zu nichtionischem oberflächenaktivem Mittel liegt im allgemeinen zwischen 10 : 1 und 1 : 4. Vorzugsweise liegt der Bereich zwischen 3 : 1 und 1 : 2, und besonders bevorzugt beträgt er etwa 10 : 3.

Der Flüssigkohlenwasserstoff wirkt als Träger für das Gemisch aus oberflächenaktiven Mitteln, der die Herstellung einer flüssigen Formulierung gestattet. Er emulgiert außerdem mit dem Wasser, das die zu behandelnden Teilchen überzieht. Während jeder normale Flüssigkohlenwasserstoff verwendet werden kann, bevorzugt man die Verwendung eines vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstofföls wie Dieseltreiböl No. 2. Andere organische Flüssigkeiten, die verwendet werden können, sind Naphthas, Kerosine, reine Kohlenwasserstoffflüssigkeiten wie Weissöl und dergleichen.

In bestimmten Fällen ist es günstig, wenn 0,5 bis 10 Gew.-% Wasser dem Öl zugesetzt werden, das als Lösungsmittel für die oberflächenaktiven Mittel wirkt, wodurch sich ein größerer Anteil der oberflächenaktiven Mittel im Öl lösen kann. Eine typische erfindungsgemäße Zusammensetzung, Zusammensetzung X, besteht aus 6,4 Gew.-% Dinonylphenol umgesetzt mit 9 Mol Ethylenoxid, 19,9 Gew.-% des Monoethanolaminsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure und 73,7 Gew.-% Dieseltreiböl No. 2.

244562 3 - 8 -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Unter gewissen Umständen, insbesondere wenn das Gefrierkonditionierungsmittel niedrigen Temperaturen ausgesetzt wird, werden bis zu 10, allgemein 2 bis 4 Gew.-% des Colösungsmittels eingearbeitet, um ein Abscheiden des anionischen und/oder nichtionischen oberflächenaktiven Mittels bei niedriger Temperatur zu verhindern. Die Colösungsmittel gehören zur Klasse der Alkylenglykolmonoalkylether, C₂ bis C₅ Alkanole und Gemische davon. Zu den repräsentativen Colösungsmitteln gehören Ether wie Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylenglykol-n-butylether, Propylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykolmonomethylether und Tripropylenglykolmonomethylether und Alkohole, zu denen gerad- und verzweigt-kettige Glieder gehören, wie Ethanol, Propanol, Butanol und Pentanol, Von den Alkanolen wird Isopropylalkohol bevorzugt, und von den Ethern wird Ethylenglykolmonobutylether bevorzugt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Zur Bewertung der Erfindung wurde folgende Testmethode durchgeführt:

Kohle, die 15 bis 20 Gew.-% Gesamtfeuchtigkeit enthielt, wurde durch ein 1,27-cm-Sieb gegeben, um die großen Kohleteilchen zu entfernen. 4,54 kg dieser Kohle wurden in eine Schleudervorrichtung (Zementmischer) getan. Die zu tastenden Gefrierkonditionierungsmittel wurden auf die Kohle während des Schleuderns in einer Menge von 0,55 bis 3,3 l/907 kg gesprüht. Nach Beendigung des Mischens wurde die behandelte Kohle in Polyethylensäcke getan und fest verschlossen.

244562 3 - $\frac{7}{9}$ -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Zylindrische Proben der behandelten Kohle wurden dadurch hergestellt, daß man 150 g der behandelten Kohle in 5-cm-I.D.- (internationaler Durchmesser)-Abschnitte von Polyvinylchlorid (PVC)-Rohren tat und die Proben dadurch komprimierte, daß man beide Enden zusammendrückte (verschlossen mit einer schweren Plastikfolie und Gummistopfen No. 10). Diese Proben wurden dann in einen Gefrierschrank getan, der mindestens 20 Stunden auf $-17,8^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. Die gefrorene Kohle wurde dann aus jeder PVC-Form entfernt und weitere 24 Stunden bei $-17,8^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Druckfestigkeit jeder Probe der gefrorenen Kohle wurde gemessen unter Verwendung einer Instron-Testvorrichtung. Der Instron-Tester wurde modifiziert, um eine Umgebung von $-17,8^{\circ}\text{C}$ sicherzustellen während des Messens der Druckfestigkeit.

Beispiele 1 bis 5

Montereykohle No. 1 wurde der Frierkonditionierungsbehandlung unterworfen mit Hilfe von vier Formulierungen auf Kohlenwasserstoffbasis. Die Brauchbarkeit jedes Systems wurde bewertet nach dem vorstehenden Test bei einer Behandlungsgeschwindigkeit von $2,2 \text{ l/907 kg}$ mit nachstehenden Ergebnissen:

Beispiel	System auf der Basis von Kohlenwasserstoff	Zerkleinerungskraft bar (Durchschnitt von 6 Tests)
1	Dieseltreiböl No 2	$12 \pm 0,5$
2	6,4 % Dinonylphenol ethoxyliert mit 10 Mol Ethylenoxid, Rest Dieseltreiböl No. 2	$11 \pm 1,7$
3	26,6 % Dinonylphenol ethoxyliert mit 10 Mol	

244562 3 - ⁸/₁₀ -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Ethylenoxid, Rest

Dieseltreiböl No. 2

9,2 $\pm$ 1

<u>Beispiel</u>	<u>System auf der Basis von Kohlenwasserstoff</u>	<u>Zerkleinerungskraft bar (Durchschnitt von 6 Tests)</u>
4	20 Gew.-% Dodecylbenzol sulfonsäure-monoethanol- aminsalz-monoethanol- aminsalz, Rest Diesel- treiböl No. 2	
5	Zusammensetzung X	7,7 $\pm$ 0,9

Die Testergebnisse zeigen deutlich an, daß eine relativ niedrige Konzentration eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels in Treiböl die Festigkeit der gefrorenen Kohle im Verhältnis zu Kohle, die mit Treiböl allein behandelt worden ist, nicht merklich reduziert. Eine relativ hohe Konzentration eines anionischen oberflächenaktiven Mittels in Treiböl allein verringert die Festigkeit der gefrorenen Kohle nur gering, und überraschenderweise verringert die Kombination dieser geringen Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel und die hohe Konzentration eines anionischen oberflächenaktiven Mittels in Treiböl die Kohäsionsfestigkeit der gefrorenen Kohle beachtlich.

244562 3

-9-

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Behandlung von Kohleteilchen, die Oberflächenfeuchtigkeit aufweisen, zur Verringerung der Kohäsionsfestigkeit dieser Kohleteilchen, wenn sie gefroren sind, gekennzeichnet dadurch, daß man die Kohleteilchen vor dem Gefrieren besprüht mit einer wirksamen Menge einer Flüssigkohlenwasserstofflösung eines Gemisches aus oberflächenaktiven Mitteln mit einem HLB größer als 12, das (A) ein wasserlösliches Salz einer Alkylarylsulfonsäure und (B) ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von A zu B von 10 : 1 bis 1 : 4 beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als nichtionisches oberflächenaktives Mittel Dinonylphenol umgesetzt mit 9 Molen Ethylenoxid und als Salz Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Gewichtsverhältnis von A zu B von 5 : 1 bis 1 : 2 verwendet.
4. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Gewichtsverhältnis A zu B von etwa 10 : 3 und als Kohlenwasserstoff Dieseltreiböl verwendet.
5. Gefrierkonditionierungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkohlenwasserstofflösung eines Gemisches aus oberflächenaktiven Mitteln mit einem HLB größer als 12 enthält, das (A) ein wasserlösliches Salz einer Alkylarylsulfonsäure und (B) ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von A zu B von 10 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

244562-007112

244562 3 - ²/₁₀ -

22.4.1983

AP C 10 B/244 562

61 613/12

6. Gefrierkonditionierungsmittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das nichtionische oberflächenaktive Mittel Dinonylphenol umgesetzt mit 9 Molen Ethylenoxid und das Salz Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure ist.
7. Gefrierkonditionierungsmittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis von A zu B von 5 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
8. Gefrierkonditionierungsmittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis von A zu B etwa 10 : 3 beträgt und der Kohlenwasserstoff Dieseltreiböl ist.
9. Gefrierkonditionierungsmittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß es bis zu 10 Gewichtsprozent eines Lösungsmittels der Klasse der Alkylenglykolmonoalkylether, C₂ bis C₅ Alkanole und Gemische davon enthält.