



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 580 A3

4(51) C 10 L 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 L / 253 914 7

(22) 12.08.83

(45) 15.07.87

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg–Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD

(72) Neumann, Rainer; Jacobi, Gottfried, Dipl.-Agr.-Ing.; Rettig, Paul; Rödicker, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Radke, Norbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Kohlenanzünders

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Kohlenanzünders auf der Basis einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Aminoplast als verfestigte kontinuierliche Phase. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, einen Kohlenanzünder herzustellen, der auch bei ausschließlicher Einsatz von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen als Energieträger eine gute Entzündbarkeit und eine hohe Zündeffektivität für Kohlenbrennstoffe besitzt. Erfindungsgemäß wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion aus einem härtbaren Aminoplast-Präkondensat und den Kohlenwasserstoffen mit einem wäßrigen feindispersen Tensidschaum vermischt und das Gemisch homogenisiert.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenanzünders auf Basis einer fließbaren Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser aus einem säurehärtbaren Aminoplast-Präkondensat als kontinuierliche Phase und einem Kohlenwasserstoffgemisch als disperse Phase, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Emulsion mit einem wäßrigen, feindispersen Tensidschaum, dessen Gasgehalt 80–99 Vol.-% beträgt, vermischt und das Gemisch homogenisiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tenside Alkyl- oder Arylsulfonate, Alkyl- oder Arylsulfate, sulfatierte Fettsäuren, Fettalkoholpolyglykoether, oxethylierte Fettalkohole und Alkylphenole eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung des Tensidschaumes gasbildende Stoffe eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als gasbildende Stoffe Salze der Kohlensäure und/oder Metallpulver verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in die Emulsion bis zu 30 Ma.-% verbrennliche Füllstoffe eingebracht werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als verbrennliche Füllstoffe Holzmehl, Holzschliff, vermahlene Entrindungsabfälle Jungbraunkohle mit Holzstruktur, Torfe sowie zerkleinerte Alttextilien eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines aufgeschäumten Kohlenanzünders auf Basis einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Aminoplastharz als verfestigte kontinuierliche Phase und Kohlenwasserstoffen als disperse Phase.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Emulsionskohlenanzündern sind verschiedene Verfahren bekannt, wobei als Energieträger hauptsächlich niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, wie Benzine und Dieselöle, mit nur geringen Anteilen an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Paraffingatsch oder Schweröl, eingesetzt werden. Niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe bis zum Dieselöl erreichen die günstigsten Verbrennungsergebnisse und wurden deshalb bisher auch großtechnisch ausschließlich eingesetzt, da mit zunehmendem Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen infolge ansteigenden Anteils unvollständig verbrannter Spaltprodukte die energetische Ausbeute sinkt.

Aus DD-PS 122 688 ist ein Verfahren bekannt, bei dem zur Einsparung von Kohlenwasserstoff 5 bis 20 Vol.-% des Kohlenwasserstoffanteils an Luft während des Emulgierprozesses in die Emulsion eingearbeitet werden. Nach diesem Verfahren gelingt es jedoch nicht, den Luftgehalt gleichmäßig in der Emulsion zu verteilen, so daß keine optimale Energieausbeute der eingesetzten Kohlenwasserstoffe erreicht wird.

In der DD-PS 157 863 wird ein Kohlenanzünder aus 40 bis 75 Ma.-% Kohlenwasserstoffen, 21 bis 75 Ma.-% Wasser und 3 bis 20 Ma.-% Gerüstbildner beschrieben, der bis zu 25 Vol.-% Inertgas enthalten kann. Der verfahrensbedingt hohe Wassergehalt hat jedoch eine sehr schlechte Entzündbarkeit und eine verringerte Energieausbeute zur Folge.

Nach den bekannten Verfahren zur Herstellung von Emulsionskohlenanzündern sind zwar im Vergleich zum Dieselöl höhersiedende Kohlenwasserstoffe technisch einarbeitbar, jedoch neigen diese mit steigendem Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen zunehmend zum Abtropfen beim Brennprozeß und zu einer erhöhten Rußbildung. Zur Entzündbarkeit wird ein erheblicher Gehalt an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Benzin oder Dieselöl, benötigt und es ist somit bisher nicht möglich, hochsiedende Kohlenwasserstoffe als alleinige Energieträger einzusetzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen Emulsionskohlenanzünder unter Einsatz hochsiedender Kohlenwasserstoffe als Energieträger herzustellen, der leicht entzündbar ist, tropffrei abbrennt und eine hohe Zündeffektivität für Kohlenbrennstoffe besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Einarbeitung von > 25 bis 75 Vol.-% Gas in den Kohlenanzünder eine Verringerung der Energieträgerdichte in der Verbrennungszone und damit eine möglichst vollständige Verbrennung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine fließbare Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser aus einem säurehärtbaren Aminoplast-Präkondensat als kontinuierliche Phase und einem Kohlenwasserstoffgemisch als disperse Phase mit einem wäßrigen, feindispersen Tensidschaum, dessen Gasgehalt 80 bis 99 Vol.-% beträgt, vermischt und das Gemisch homogenisiert wird. Die Vorbildung des Tensidschaumes erfolgt nach üblichen Dispersionsverfahren durch Vermischung eines Gases mit der wäßrigen Tensidlösung, die zweckmäßigerweise zugleich den Härtungskatalysator enthält. Als Tenside werden

insbesondere Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylsulfate, sulfatierte Fettsäuren, Fettalkoholpolyglykolether, oxethylierte Fettalkohole und Alkylphenole eingesetzt. Die Emulsionsbildung erfolgt unter Vorlage des Aminoplast-Präkondensats, vorzugsweise Harnstoff-formaldehyd-Präkondensat, in welches das Kohlenwasserstoffgemisch in bekannter Weise mittels hochoberflächiger Emulgiermaschinen fein verteilt wird.

Der Emulsion können gegebenenfalls gasbildende Stoffe sowohl über die kontinuierliche Phase als auch über die disperse Phase zugemischt werden. Als gasbildende Stoffe eignen sich solche, die in Verbindung mit einer über die tensidhaltige wäßrige Lösung mitgeführten oder anderweitig eingebrachten Säure, die gleichzeitig als Härtungskatalysator dient, Gase bilden, wie z. B. Salze der Kohlensäure und/oder Metallpulver. Im allgemeinen ist die Verwendung gasbildender Stoffe als Treibmittel nicht erforderlich, da die Aufschäumung der tensidhaltigen Lösung nach dem Dispersionsverfahren völlig ausreichend ist, jedoch ist ein Gehalt an Metallpulver zur Verbesserung des Verbrennungsverhaltens des Kohlenanzünders vorteilhaft.

Die Homogenisierung des Tensidschaumes mit der Öl-in-Wasser-Emulsion wird unter Verwendung eines üblichen Mischaggregates vorgenommen. Zweckmäßigerweise schließt sich einer strömungsmechanischen Vormischung eine rührmechanische Intensivmischung an.

Gegebenenfalls können auch Füllstoffe in die Öl-in-Wasser-Emulsion über die disperse Phase und/oder die kontinuierliche Phase, vorzugsweise jedoch über die Phase, in der die Füllstoffe den geringsten Zähigkeitszuwachs verursachen, eingebracht werden. Als Füllstoff werden vorzugsweise solche verbrennlicher Art, wie Holzmehl, Holzschliff, Zelluloseabfälle, vermahlene Entrindungsabfälle, Jungbraunkohle mit Holzstruktur und Torfe sowie zerfaserte Alttextilien, eingesetzt.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Kohlenanzünder enthält > 25 bis 75 Vol.-% Gas und besteht zu 10 bis 20 Ma.-% aus fester Gerüstsubstanz, zu 30 bis 70 Ma.-% aus Kohlenwasserstoff und kann bis zu 30 Ma.-% Füllstoffe enthalten. Das Verfahren besitzt den Vorteil, daß der Prozeßwassergehalt des Kohlenanzünders auf 15 bis 20% gehalten werden kann. Dadurch ist es möglich, das Erzeugnis ohne zusätzliche Abtrocknung oder Zwischenlagerung sofort nach Extrusion und Erhärtung zu verpacken. Durch die homogene feindisperse Schaumstruktur wird eine Verringerung der Energieträgerdichte erreicht. Im Ergebnis dessen wird beim Verbrennungsprozeß eine höhere Energieausbeute erzielt, und zwar unabhängig vom eingesetzten Kohlenwasserstoff, wodurch es möglich ist, als Energieträger ausschließlich hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie paraffinische Heizöle oder Paraffingatsch, einzusetzen. Werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als Energieträger Dieselöl oder Benzine eingesetzt, so wird eine gegenüber herkömmlichen Kohlenanzündern deutlich verbesserte Zündeffektivität erreicht, so daß der Kohlenwasserstoffgehalt je Zündeinheit beträchtlich verringert werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In 4,8 Masse-Teile einer auf 55°C temperierten wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 1,2 Ma.-% Salpetersäure und 6,3 Ma.-% sekundärem Alkylsulfonat C₁₂ bis C₁₄ wird nach dem Dispersionsverfahren Luft eingearbeitet, so daß ein Flüssigkeitsschaum mit einem Gasgehalt von 91,5 Vol.-% entsteht.

Parallel dazu werden 25,3 Masse-Teile eines auf 45°C erwärmten säurehärtbaren Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Feststoffgehalt von 50 Ma.-% und 0,7 Ma.-% Alkylbenzolsulfonat kontinuierlich gemeinsam mit 69,9 Masse-Teilen eines auf 70°C temperierten Gemisches aus 86 Ma.-% Paraffin-Mischgatsch und 14 Ma.-% Holzmehl der Körnung bis 0,5 mm zu einer feindispersen Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser mittels einer Emulgiermaschine umgewandelt.

Anschließend werden Emulsion und Flüssigkeitsschaum miteinander vermischt und mechanisch homogenisiert. Es entsteht eine feinblasige Schaumemulsion mit einem Gasgehalt von 34 Vol.-%, die innerhalb von weniger als 2 Minuten nach Extrusion zu einem schnittfesten Gel erstarrt und nach weiteren 10 Minuten verpackt werden kann.

Nach erfolgter Aushärtung wird von einer würfelförmigen Probe von 20 g Masse in einem praktischen Bedingungen nachgestalteten Vergleichsprüfungsverfahren die Flammentemperaturentwicklung mittels Thermoelement mit einem Meßbereich bis 1000°C gemessen. In Vergleichsversuchen war ermittelt worden, daß ein würfelförmiger Kohlenanzünder zum schnellen Anzünden von Braunkohlenbriketts in einem herkömmlichen Ofen mindestens 12 Minuten lang brennen und über eine Zeit von > 7 Minuten eine Temperatur von > 450°C übertragen muß.

Die nach Beispiel 1 erhaltene Probe enthielt 12,6 Ma.-% Kohlenwasserstoff, brannte 18 Minuten und entwickelte eine Flammentemperatur bis zu 820°C über 8 Minuten, die nach 11 Minuten auf 530°C absank. Es tropfte keinerlei Öl ab und es verblieben Rückstände mit einer Masse von 0,5 g.

Beispiel 2

50 Vol.-Teile einer auf 50°C temperierten wäßrigen Lösung aus 2 Ma.-% Salpetersäure, 0,5 Ma.-% Orthophosphorsäure, 3,5 Ma.-% Alkylphenylpolyglykolether und 3,0 Ma.-% Alkylbenzolsulfonat werden mittels Druckluft zu einem feindispersen Schaum mit einem Gasgehalt von 95,24 Vol.-% aufgeschäumt. Gleichzeitig werden 245 Vol.-Teile eines auf 45°C temperierten 50%igen wäßrigen säurehärtbaren Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Gehalt von 0,8 Ma.-% Alkylsulfonat und 0,3 Ma.-% Alkylsulfat mit 795 Vol.-Teilen eines auf 45°C temperierten Gemisches aus 70 Ma.-% eines bei Raumtemperatur fließbaren Kohlenwasserstoffgemisches der Dicht 0,9 g/cm³, 5,0 Ma.-% Holzmehl der Körnung bis 0,5 mm, 5,0 Ma.-% vermahlene Entrindungsabfälle der Körnung bis 1,0 mm und 20 Ma.-% vermahlene trockene Jungbraunkohle mit Holzstruktur der Körnung bis 1,0 mm zu einer Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser umgewandelt.

Anschließend werden der Flüssigkeitsschaum und die Emulsion miteinander vereinigt und mechanisch ohne Volumendepression homogenisiert. Es entsteht eine Schaumemulsion mit einem Luftgehalt von 46 Vol.-%, die nach weniger als 2 Minuten zu einem schnittfesten Gel erstarrt und innerhalb von weiteren 10 Minuten verpackbar ist.

Bei der Verbrennungsprüfung gemäß Beispiel 1 brannte eine würfelförmige Probe von 20 g Masse und einem Kohlenwasserstoffgehalt von 10 g 19 Minuten lang und entwickelte eine Flammentemperatur von 630 bis 740°C über 8,5 Minuten, die nach 11 Minuten auf 450°C absank. Es tropfte keinerlei Öl ab und die Probe brannte vollständig aus.

Beispiel 3

Es werden 240 Vol.-Teile eines 50%igen säurehärtbaren Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Gehalt von 2,7 Ma.-% NaHCO₃ und 0,5 Ma.-% Alkylbenzolsulfonat und 8 Ma.-% Schleifstaub aus der Möbelfabrikation in eine erste Durchlaufemulgiermaschine eingespeist. Parallel dazu werden 800 Vol.-Teile eines vorbereiteten Gemisches aus 91,4 Ma.-%

eines Kohlenwasserstofföls der Dichte $0,9\text{g/cm}^3$, 7,5 Ma.-% Holzmehl der Körnung bis 0,5 mm, 0,5 Ma.-% Carboxymethylzellulosepulver und 0,6 Ma.-% Aluminiumschliff mit 40 Vol.-Teilen eines Gemisches aus 16,5 Ma.-% Salpetersäure, 10,7 Ma.-% Fettalkoholpolyglykoethersulfat und 72,8 Ma.-% Wasser mittels einer zweiten Durchlaufemulgiermaschine in eine Wasser-in-Öl-Emulsion umgewandelt und danach sofort der ersten Durchlaufemulgiermaschine zugeleitet, wo gemeinsam mit dem vorgelegten Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensat die Umwandlung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion erfolgt, die durch die Einwirkung der Säure auf die als Treibmittel verwendeten Substanzen aufschäumt. Die selbst erhärtende Emulsion hat einen Gasgehalt von 32 Vol.-%.

Bei der Verbrennungsprüfung gemäß Beispiel 1 brannte eine würfelförmige Probe von 20 g Masse mit einem Gehalt von 13 g Kohlenwasserstoff 17 Minuten lang und entwickelte eine Flammentemperatur von 620 bis 720°C über 9 Minuten, die nach 11 Minuten auf 450°C absank.

Ein Abtropfen von Öl wurde nicht beobachtet und es erfolgte ein vollständiges Abbrennen der Probe.

Beispiel 4

Es werden 42 Vol.-Teile einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 2,2 Ma.-% Salpetersäure und 4,5 Ma.-% Alkylsulfonat mittels Druckluft bei einer Temperatur von 40°C zu einem feindispersen Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von 2,2 Vol.-% aufgeschäumt.

Gleichzeitig werden 185 Vol.-Teile eines 50%igen säurehärtbaren Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Gehalt von 0,75 Ma.-% Alkylphenolpolyglykoether mit 600 Vol.-Teilen eines Kohlenwasserstofföls der Dichte $0,84\text{g/cm}^3$, bei einer Temperatur von 35°C mittels einer hochtourigen Durchlaufemulgiermaschine zu einer feindispersen Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser umgewandelt.

Die Emulsion und der Flüssigkeitsschaum werden anschließend zusammengeführt und homogenisiert, so daß eine gleichmäßige Schaumemulsion entsteht. Die Schaumemulsion erstarrt innerhalb von 3 Minuten zum formbeständigen Gel, das sich weiter zu einer harten, brechbaren Masse verfestigt. Es werden 2650 Vol.-Teile eines Emulsionsschaumes mit einem Gasgehalt um 70 Vol.-% erhalten.

Bei der Verbrennungsprüfung gemäß Beispiel 1 brannte eine würfelförmige Probe von 20 g Masse mit einem Kohlenwasserstoffgehalt von 13 g 16 Minuten lang und entwickelte eine Flammentemperatur von 690 bis 820°C über 8 Minuten, die nach 10 Minuten auf 450°C absank. Ein Abtropfen von Öl wurde nicht beobachtet und die Probe brannte vollständig aus.

Beispiel 5

30 Vol.-Teile einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 2,8 Ma.-% Salpetersäure und 7,5 Ma.-% eines Gemisches aus primären Alkylsulfonaten C_{14} bis C_{18} werden mittels Druckluft bei einer Temperatur von 50°C zu einem feindispersen Schaum mit einem Flüssigkeitsgehalt von 1 Vol.-% aufgeschäumt.

Gleichzeitig werden gesondert 190 Vol.-Teile eines 50%igen wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Gehalt von 1 Ma.-% eines Polypropylenglykolpolyglykoethers der mittleren Molmasse 1700 mit 30% Oxethylierungsgrad mit 600 Vol.-Teilen eines Kohlenwasserstofföls der Dichte $0,82\text{g/cm}^3$ bei einer Temperatur von 40°C mittels einer Durchlaufemulgiermaschine zu einer feindispersen Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser umgewandelt.

Die erhaltene Emulsion und der Flüssigkeitsschaum werden anschließend sofort miteinander vereinigt und mechanisch homogenisiert. Die Schaumemulsion erstarrt innerhalb von einer Minute zu einem formbeständigen Gel, das schnell weiter erhärtet. Es werden 3350 Vol.-Teile einer geschäumten verfestigten Emulsion mit einem Luftgehalt von 75 Vol.-% erhalten.

Bei einer Verbrennungsprüfung gemäß Beispiel 1 verbrannte eine würfelförmige Probe von 20 g Masse mit einem Kohlenwasserstoffgehalt von 13 g 13 Minuten lang und entwickelte eine Flammentemperatur von 680 bis 840°C über 7,5 Minuten, die nach 9 Minuten auf unter 500°C absank. Ein Abtropfen von Öl wurde nicht beobachtet und die Probe brannte ohne zu rußen vollständig aus.

Beispiel 6

100 Vol.-Teile einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 1,8 Ma.-% Salpetersäure, 0,2% Carboxymethylzellulose und 3,5 Ma.-% eines Gemisches aus 1 Masse-Teil eines sekundären Alkylsulfonates C_{12} bis C_{16} und 1 Masse-Teil eines Alkylsulfates C_{14} bis C_{16} werden bei einer Temperatur von 50°C mittels vorgewärmter Druckluft zu einem feindispersen Schaum mit einem Luftgehalt von 80 Vol.-% aufgeschäumt. Gleichzeitig werden gesondert 250 Vol.-Teile eines 50%igen wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensates mit einem Gehalt von 0,7 Ma.-% eines Polypropylenglykolpolyglykoethers der mittleren Molmasse 1700 mit 30% Oxethylierungsgrad mit 800 Vol.-Teilen eines auf 70°C temperierten Gemisches aus 70 Ma.-% Paraffingatsch und 30 Ma.-% eines Holzmehles der Körnung bis 0,5 mm und einem Feuchtigkeitsgehalt von 15 Ma.-% zu einer feindispersen Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser mittels einer Emulgiermaschine umgewandelt.

Anschließend werden die Emulsion und der wäßrige Tensidschaum miteinander vermischt und das Gemisch homogenisiert. Es bilden sich 1575 Vol.-Teile einer feindispersen Schaumemulsion mit einem Luftgehalt von 26 Vol.-%, die innerhalb von weniger als 1 Minute nach Extrusion zu einem schnittfesten Gel erstarrt und nach einer Abkühlzeit von 10 Minuten verpackt werden kann.

Nach erfolgter Aushärtung wurde eine Verbrennungsprüfung gemäß Beispiel 1 an einer würfelförmigen Probe von 20 g Masse durchgeführt. Die Probe entwickelte eine Flammentemperatur bis 840°C über 9,5 Minuten, die nach 12 Minuten auf unter 500°C absank. Die Verbrennung erfolgte ohne Rußbildung und ohne Abtropfen von Öl.