

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 473 536

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 00228**

(54) Procédé de fabrication de matières premières de haute qualité pour la préparation de noirs.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 C 1/48.

(22) Date de dépôt 8 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 10 janvier 1980, n° P 30 00 658.7.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : RUTGERSWERKE AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Helmut Köhler, Heinz-Gerhard Franck et Jürgen Stadelhofer.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé de fabrication de matières premières de haute qualité pour la préparation de noirs.

La présente invention a pour objet la fabrication d'une matière première de haute qualité pour la fabrication de noirs, notamment selon le procédé au four à partir d'huile. Le noir est une matière importante pour l'industrie du caoutchouc et des colorants.

Le procédé de loin le plus important pour la fabrication de noir est le procédé au four à partir d'une huile. Dans ce procédé, on décompose dans un four un mélange approprié d'hydrocarbures en noir et en hydrogène.

Il s'est avéré que tous les mélanges d'hydrocarbures ne conviennent pas également pour la fabrication de noir ; on a toutefois trouvé que des matières premières spécialement avantageuses étaient des mélanges d'hydrocarbures liquides ayant un degré d'aromaticité élevé. Aujourd'hui, on utilise de tels mélanges à base de produits provenant du charbon et du pétrole pour la fabrication de noirs. Comme matières premières provenant du pétrole, on se sert notamment des résidus du craquage catalytique (concentrats aromatiques) et d'huiles provenant du vapocraquage de l'essence ; comme produits provenant du charbon, on utilise des fractions appropriées obtenues dans le traitement du goudron de houille.

Des conditions importantes pour l'aptitude d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques de servir comme matière première pour des noirs sont le domaine d'ébullition, la densité (ou le Correlations-Index des Bureau of Mines, basé sur ces deux grandeurs), le rapport atomique C/H comme mesure de l'aromaticité ainsi qu'une teneur en soufre au maximum de 2 % (voir K. Zimmer, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochem. 22, 1969,

742). D'après ce mémoire, une matière première pour noir ayant un indice de corrélation > 120 est une bonne matière de départ pour la fabrication de noir.

Une classification correspondante de la qualité 5 des matières premières pour noirs est donnée dans la demande allemande publiée DE-OS 25 47 697 et peut être tirée du tableau I de cette demande.

Malheureusement, les matières premières de grande qualité désignées plus haut ne sont disponibles 10 qu'en quantité limitée. Ceci est vrai tant pour les matières premières à base de goudron de houille utilisées jusqu'ici qu'il faut considérer comme les meilleures matières premières pour noir en raison de leur aromaticité élevée que pour les matières premières 15 provenant du pétrole qui se forment sous forme de produit, de couplage dans la fabrication d'oléfines ou dans le procédé de craquage catalytique.

A cause de cette insuffisance, on a souvent tenté d'élargir la base en matière première pour des 20 produits de départ pour les noirs. Ainsi par exemple, la demande allemande publiée DE-OS 25 47 679 décrit un procédé dans lequel on mélange le brai de goudron de houille avec de l'huile de pyrolyse provenant de la décomposition de benzène dans des rapports appropriés 25 pour régler la viscosité nécessaire.

L'inconvénient de ce procédé réside toutefois dans le fait que le brai de goudron de houille n'est disponible dans ce but que de façon limitée, étant donné qu'on l'utilise comme matière première de haute 30 qualité pour la fabrication d'autres produits hydrocarbonés notamment comme liant. De plus, il faut séparer du mélange brai-huile de pyrolyse les produits en suspension nuisibles (cendres, etc) par des procédés nécessitant des dépenses mécaniques.

35 Cette situation provoque un besoin urgent de procédés permettant de fabriquer les matières premières

pour noir sur une base de matière première assurée.

La présente invention a donc pour but de développer une matière première pour noir qui repose en ce qui concerne la base de matière première surtout sur les ressources de charbon assurées pour longtemps.

Selon l'invention, on résout ce problème par le fait qu'à partir d'un produit intermédiaire carboné du type du brai pouvant être obtenu par désintégration de charbon broyé, et/ou d'autres matières premières semblables contenant du carbone, avec une teneur en matières volatiles plus ou moins élevée, par une combinaison de solvants aromatisés provenant du pétrole et du charbon avec une température d'ébullition moyenne > 350°C, en utilisant des conditions de température et de pression élevées, on éteint le cas échéant jusqu'à 5 % de constituants volatils jusqu'à une fin de distillation de 260°C et que l'on obtient à partir du résidu, par distillation, 10 à 40 % d'une fraction de point d'ébullition de 220 à 480°C, en tant que matière première pour noir.

On décrit dans les exemples 1 et 2 la préparation du produit carboné intermédiaire par désintégration à l'aide d'une combinaison de solvants provenant du pétrole et du charbon et les huiles pour noir que l'on peut obtenir à partir de ce produit intermédiaire par distillation. La fabrication des produits intermédiaires carbonés fortement aromatiques comme brai de départ fait l'objet de la demande de brevet antérieure P 29 35 039.8 de la demanderesse. Cette préparation est effectuée en désintégrant des charbons avec une teneur en matières volatiles élevée ou faible par des résidus aromatiques de la pyrolyse à la vapeur de fractions pétrolières en combinaison avec des mélanges aromatiques provenant du charbon ayant une température d'ébullition moyenne supérieure à 350°C comme solvant complémentaire, le cas échéant avec addition d'autres

solvants.

Pour obtenir les matières premières pour noir selon l'invention, on distille, à partir du résidu d'étage, un pourcentage de 10 - 40 %, de préférence 5 de 15 - 35 % d'une fraction de niveau de distillation 220 - 480°C, de préférence 250 - 450°C et on utilise cette fraction comme matière première pour noir.

Comme composant principal pour la fabrication de la matière première pour noir selon l'invention, 10 on utilise le charbon. Jusqu'à une époque récente, la structure du charbon, malgré des recherches approfondies, faisait plutôt largement l'objet de spéculations que de base scientifique exacte. On était surtout en désaccord sur le degré d'aromaticité du charbon, 15 c'est-à-dire sur la répartition en pourcentage entre le carbone aliphatique et aromatique. On a admis antérieurement que le charbon était surtout constitué par des amas hautement aromatiques. On obtient toutefois aujourd'hui une autre image par l'utilisation de la 20 spectroscopie de résonnance nucléaire du ¹³C de charbon solide. C'est ainsi qu'on a trouvé, pour des charbons convenant spécialement à la désintégration, une teneur en aromatiques de 60 - 65 % seulement (voir S.K. Chakrabartty, The Structure and Chemistry of 25 Coal, Conférence à l'occasion de la World Conference on Future Sources of Organic Raw Materials, Toronto, Canada, 10. - 13. Juil. 1978).

D'autres recherches ont montré en plus que dans le domaine des constituants de carbone volatils à bas 30 poids moléculaire, il faut compter avec une forte proportion en aliphatiques (M. Vahrman, Chem. in Britain, 1972, 8, 16).

Par l'utilisation d'un simple mélange de fractions hautement aromatiques provenant du goudron avec 35 des huiles de pyrolyse partiellement aromatiques et des constituants du charbon partiellement aromatiques

que l'on peut extraire par des solvants dans les rapports correspondants, on devrait s'attendre à obtenir une huile d'aromaticité et de densité moyennes et par suite avec un Correlation Index moyen.

5 Il s'est avéré maintenant de façon surprenante que les huiles des sources indiquées plus haut modifiées par le processus de désintégration du charbon, c'est-à-dire l'huile de pyrolyse, les huiles de goudron de houille et les constituants du charbon 10 trayables ont subi par désintégration une aromatisation importante de telle sorte que l'on peut obtenir une fraction d'huile avec un Correlation Index extraordinairement élevé.

EXEMPLE 1.

15 On désintègre 30 parties en poids de charbon de Westerholt (teneur en matières volatiles 37 - 38 %) par un mélange à partir de 15 % en poids de distillat de brai, 20 % en poids de distillat de brai à partir de brai de goudron d'huile traité par la chaleur et 20 la pression et de 35 % en poids d'huile de pyrolyse provenant du vapocraquage de benzène brut. Cette désintégration est effectuée à une température de 370°C et avec une durée réactionnelle de 3 heures. La pression réactionnelle maximale est de 25 bars. On obtient 25 à partir de ce produit carboné intermédiaire, après étêtage de 3 parties en poids de constituants volatils par distillation, un distillat ayant une température d'ébullition initiale de 255°C et un point d'ébullition (95 %) de 435°C. La part de ce distillat est de 30 28 %.

On étudie cette huile en ce qui concerne ses qualités comme matière première de noir selon les spécifications indiquées dans le tableau 2. Une comparaison avec les critères pris dans la demande de brevet 35 allemand publiée DE-OS 25 47 679 montre qu'il s'agit dans le cas de l'huile selon l'invention d'une matière

première pour noir excellente.

EXEMPLE 2.

On opère comme dans l'exemple 1, mais en utilisant pour la désintégration le solvant suivant : 15
5 parties en poids de distillat de brai, 20 parties en poids de distillat de brai provenant du traitement par la chaleur et la pression de brai de goudron de houille et 35 parties en poids de résidu de pyrolyse de la décomposition de gasoil. A partir du produit 10 intermédiaire carboné ainsi obtenu, on obtient, après étêtage par distillation du résidu, une fraction dans le domaine de température d'ébullition de 270 - 430°C, qui représente 31 % du produit intermédiaire carboné.

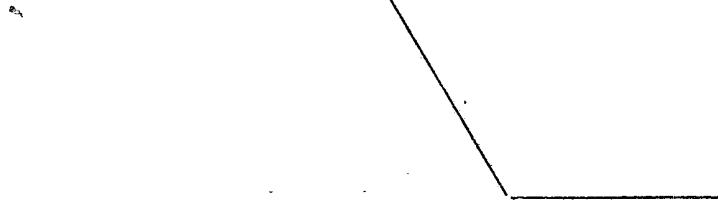
L'étude de cette fraction en ce qui concerne des 15 critères exigés pour une matière première pour noir pour le procédé au four montre qu'il s'agit d'une très bonne matière première pour noir.

20

25

30

35



T A B L E A U I

Densité, analyse élémentaire et rapport atomique C/H de matières premières pour noir avantageuses.

	Densité à 20°C (g/ml)	Analyse élémentaire en % en poids			Rapport atomique C/H
		C	H	S	
Concentrat aromatique (résidu de craquage catalytique)					
Huile légère de vapocraquage	0,976	87,2	9,2	1,8	0,79
Huile lourde de vapocraquage	1,035	91,1	8,4	0,1	0,91
Huile d'anthracène légère	1,070	92,1	7,0	0,1	1,10
Huile d'anthracène lourde	1,085	91,0	6,2	0,6	1,22
	1,136	91,4	5,8	0,7	1,31
					↓

T A B L E A U II

Densité à 20°C (g/ml)	Analyse élémentaire			Rapport atomique C/H	Corrélation Index
	C	H	S		
Matière première pour noir selon l'exemple 1, obtenue par distillation d'une ma- tière intermédiaire car- bonée.	1,136	91,40	6,19	0,46	1,23
Matière première pour noir selon l'exemple 2, obtenue par distillation d'une ma- tière intermédiaire car- bonée.	1,131	89,44	6,32	1,43	1,17
Huile pour noir provenant du goudron selon la de- mande DE-OS 25 47 679.	1,136	91,0	6,20	0,60	1,22