



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8502958

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤④ **Verbeterde werkwijze voor het winnen van naftaleen uit pyrolyseresidu-oliën.**
- ⑤① Int.Cl⁴: C07C 15/24, C07C 7/14// C10G 7/00.
- ⑦① Aanvrager: Rütgerswerke Aktiengesellschaft te Frankfurt a.d. Main, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦④ Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8502958.
- ②② Ingediend 30 oktober 1985.
- ③② Voorrang vanaf 20 november 1984.
- ③③ Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3442275 .
- ⑥② - -

-
- ④③ Ter inzage gelegd 16 juni 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Verbeterde werkwijze voor het winnen van naftaleen uit pyrolyse-residu-oliën.

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor het winnen van naftaleen uit residu-oliën van de pyrolyse van minerale oliefracties tot alkenen en andere onverzadigde koolwaterstoffen door destillatie, kristallisatie en extractie, waarbij de in de naftaleenfractie van de residu-olie aanwezige verbindingen, indeen en methylindeen, in een fractie worden geconcentreerd.

Bekend is uit pyrolyse-residu-oliën op soortgelijke wijze als uit steenkoolteer een naftaleen met een zuiverheid van circa 98% te winnen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vierde druk, deel 17, blz. 77-79). Uit de pyrolyse-residu-olie wordt daarbij destillatief een circa tussen 210 en 220°C kokende naftaleenfractie gewonnen, die naast naftaleen als kookbegeleider in wezen indaan, indeen, methylindaan, methylindeen en methylnaftaleen bevat. De destillatie van pyrolyse-residu-oliën voor het winnen van een naftaleenfractie is bijvoorbeeld beschreven in DE-PS 18 15 568.

Het opwerken van de naftaleenolie uit steenkoolteer vindt bijvoorbeeld plaats in een roerapparaat, waarbij de naftaleenolie door directe of indirecte koeling wordt uitgekristalliseerd. Het kristallisaat wordt door centrifugeren of door uit laten druppelen van de restolie (moederloog) gescheiden.

Na een tweestaps-extractie met methanol wordt een naftaleenzuiverheid gewonnen, die voor een reeks technische toepassingsgebieden voldoende is.

Voor naftaleenfracties afkomstig van steenkoolteer voldeed deze werkwijze. Bij het overdragen op de naftaleenwinning uit pyrolyse-residu-oliën is het gebleken, dat zelfs na driemaal extraheren met methanol een te hoog gehalte vooral aan indeen en methylindeen in het naftaleen achter bleef.

Er bestond derhalve de taak de werkwijze voor het winnen van naftaleen uit pyrolyse-residu-oliën door destillatieve afscheiding van een naftaleenfractie, kristalliseren van deze fractie voor het afscheiden van het naftaleenkris-

tallisaat van de restolie, waarbij de restolie tenminste ten dele in de kristallisatietrap kan worden teruggevoerd, en extractie van het kristallisaat met methanol in een of meer trappen zodanig te verbeteren, dat enerzijds een naftaleen met hogere zuiverheid en anderzijds een aan indeen en methyl- indeen rijke restolie kan worden gewonnen.

De taak wordt daardoor opgelost, dat het kristallisaat voor de extractie met methanol bovendien met een van kolen afkomstige aromatische olie, die tot 90 gew.% binnen een temperatuurstraject van 170-250°C onder normale druk kookt en een gehalte aan aromatische zuren van 5-35 gew.% heeft, wordt gewassen. Het wassen vindt plaats in een temperatuurstraject van 20-50°C, bij voorkeur 25-35°C.

Als van kolen afkomstige aromatische olie kan een fractie uit het opwerken van aromatenmengsels worden gebruikt, die bij de pyrolyse, hydrering of extractie van bruin- of steenkool ontstaat. Hierna wordt dit als carbo-olie aangeduid. Deze carbo-olie is in het genoemde temperatuurstraject normaliter vloeibaar. Deze kan echter ook bijvoegingen van tot 70 gew.% van een tenminste ten dele gekristalliseerde naftaleenfractie bevatten, zoals in voorbeeld III nader wordt toegelicht. Belangrijk is echter, dat in elk geval de niet kristalliserende olie van de pyrolyse-residufractie, de zogenaamde restolie, voor het wassen overwegend van het kristallisaat wordt afgescheiden.

De uitvinding wordt thans aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht zonder echter de uitvinding daartoe te beperken.

VOORBEELD I

Het werkwijzeverloop is in fig. 1 zonder de destillatieve winning van de naftaleenfractie geschetst. Uit een residu-olie van de benzinepyrolyse tot ethyleen wordt door gefractioneerde destillatie een naftaleenfractie met een stolpunt van 59°C en een naftaleengehalten van 70,2 gew.% gewonnen. Dit bevat als hoofdbegeleidingsstoffen in gew.%:

	onder 177°C kokende aromaten	2,0
	indaan	1,2
	methylindaan	2,5
	indeen	5,4
5	methylindeen	6,4
	methylnaftaleen	11,1

75 gew.delen van de vloeibare naftaleenfractie (1) werden met 25 gew.delen restolie (2) uit de voorgaande kristallisatie gemengd in een roerketel. Het mengsel had de volgende samenstelling in gew. %:

	onder 177°C kokende aromaten	2,3
	indaan	1,6
	methylindaan	4,3
	dureen	0,2
15	indeen	7,0
	tetraline	0,4
	methylindeen	8,5
	naftaleen	60,2
	methylnaftaleen	14,7

20 Het naftaleengehalte van het mengsel mag niet beneden 45 gew.% liggen en bij voorkeur dient dit gehalte 55-65 gew.% te bedragen. Door indirecte koeling wordt de temperatuur van het mengsel tot 25°C naar beneden gebracht. Daarbij ontstond een kristalsuspensie, waarvan in een filter (4) 25 50 gew.delen restolie door toepassing van druk werden afgescheiden. Het achtergebleven kristallisaat werd aansluitend met 36 gew.delen van een gefiltreerde naftaleenolie (5) met een kooktraject van 175-235°C, zoals deze bij de kristallisatie van naftaleenolie uit steenkoolteer neerslaat, bij 30 een temperatuur van 30°C gewassen.

De als carbo-olie gebruikte gefiltreerde naftaleenolie had de volgende samenstelling in gew. %:

	onder 177°C kokende aromaten	3,8
	indaan	5,7
35	indeen	1,9
	methylindeen	7,9

naftaleen	30,8
methylnaftaleen	18,8

Dit bevat 20,5% fenol en 3% stikstofbasen en kan tenminste ten dele opnieuw worden gebruikt voor het voor de 5 verdere verwerking uit het proces wordt verwijderd.

De wasfase wordt gevolgd door een tweestaps-extractie met methanol bij 40°C. Voor de eerste extractie werden 35 gew.-delen van een reeds met restolie verontreinigde methanol (6) uit de tweede extractiestap van het voorgaande proces met 10 een methanolgehalte (watervrij) van 89 gew.% gebruikt. Voor de tweede extractietrap werden 35 gew.delen van een zuivere methanol (7) met een watergehalte van 12 gew.% afkomstig van de destillatieve opwerking (8) van methanol uit de eerste extractietrap gebruikt. Het destillatieresidu (9) werd voor 15 verdere verwerking van de naftaleenfractie aan pyrolyseolie toegevoegd. Op deze wijze werd in een opbrengst van 78 gew.%, betrokken op het naftaleengehalte van de uitgangснаftaleenfractie een naftaleen (10) met een stolpunt van 79°C verkregen. De gaschromatografische analyse van naftaleen en de 20 restolie zijn in tabel A in gew.% weergegeven.

TABEL A

	Restolie	Naftaleen
onder 177°C kokende aromaten	2,6	}
indaan	2,6	
25 methylindaan	7,6	
dureen	2,3	
indeen	10,6	
tetraline	0,6	
methylindeen	13,0	}
30 naftaleen	24,0	
methylnaftaleen	22,1	
		98,1
		0,6

VOORBEELD II

Zoals in voorbeeld I werd een kristallisaat door afscheiden van de restolie uit een mengsel van 75 gew.delen

van een naftaleenfractie onder 25 gew.delen restolie bereid. Er werden daarbij dezelfde uitgangsstoffen als in voorbeeld I toegepast.

Voor het wassen werden 35 gew.delen van een tussen
5 180 en 250°C kokende fractie uit de destillatieve opwerking
van oliën uit de hydrering van steenkool met een gehalte aan
fenolen van 23,3 gew.% toegepast. Daar deze carbo-olie slechts
een zeer gering naftaleengehalte had, loste daarin een nafta-
leen zeer sterk op, zodat na de tweestaps-extractie met
10 methanol, zoals in voorbeeld I beschreven, slechts in een
opbrengst van 59,8 gew.% een naftaleen met een zuiverheid van
98,0% werd verkregen. Het naftaleen bevatte 1,4 gew.% lager
kokende verontreinigingen en 0,5 gew.% methylnaftaleen. Na
verzadiging van de koololiefractie met naftaleen kon de op-
15 brengst tot circa 76 gew.% worden opgevoerd bij circa ge-
lijkblijvende naftaleenkwaliteit.

VOORBEELD III

Het schema van dit werkwijzeverloop is in fig. 2
weergegeven. 70 gew.delen van een naftaleenolie uit steen-
20 koolteer (11) met een stolpunt van 59°C werd gemengd met
30 gew.delen van een gefiltreerde naftaleenolie (5), het een
en ander zoals in voorbeeld I, en in een roerketel (12) tot
circa 25°C afgekoeld. Het mengsel kookte in een temperatuurs-
traject van 175-240°C en bevatte 8,5 gew.% fenolen. Gelijk-
25 tijdig werden 75 gew.delen van een naftaleenfractie (1) uit
pyrolyseolie met een stolpunt van 60°C in het mengsel met
25 gew.delen restolie (2) in een roerketel tot circa 25°C
afgekoeld. De analysewaarden van het naftaleenmengsel zijn
in tabel B in gew.% weergegeven. Van de naftaleenkristal-
30 suspensie uit pyrolyseolie werden in de filtercentrifuge (13)
45 gew.delen restolie afgescheiden, die ten dele opnieuw in
het volgende proces werd gebruikt en ten dele als harsolie
verder werd verwerkt.

Aan het aldus gewonnen naftaleenkristallisaat werd
35 de van steenkool afkomstige kristalsuspensie in de centrifuge
afgelaten. Daarbij werd het kristallisaat uit de pyrolyseolie
van de van teer afkomstige naftaleenolie nagewassen, die voor
verdere opwerking werd verwijderd.

De daarop aansluitende tweestaps-extractie met methanol werd, zoals in voorbeeld I beschreven uitgevoerd. Daarbij werd een mengsel van steenkoolteer en van pyrolyseolie afkomstig naftaleen in een opbrengst van 78,9 gew.% 5 betrokken op het naftaleengehalte van de uitgangsnaf-taleenfractie, met een stolpunt van 79,1°C gewonnen. De analysewaarden van de restolie en het naftaleen zijn in tabel C in gew.% weergegeven.

Tabel B

	naftaleenolie- mengsel uit steenkoolteer	naftaleenolie- mengsel uit pyrolyseolie	
5			
	onder 177°C kokende		
	aromaten	1,5	2,2
	indaan	3,0	1,1
	methy lindaan	1,1	3,5
10	dureen	0,1	0,1
	indeen	0,7	5,7
	tetraline	0,2	0,4
	methylindeen	2,4	7,7
	naftaleen	68,6	64,9
15	thionafteen	1,0	-
	methylnaftaleen	10,8	14,0
	overige	10,6	0,3

Tabel C

	restolie	naftaleen
20		
	onder 177°C kokende	
	aromaten	2,8
25	indaan	2,8
	methylindaan	7,0
	dureen	0,6
	indeen	10,1
	tetraline	0,7
30	methylindeen	13,8
	naftaleen	25,7
	thionafteen	-
	methylnaftaleen	22,3

35

Voorbeeld IV (vergelijkingsvoorbeeld)

Zoals in voorbeeld I beschreven werden 75 gew. delen van een naftaleenfractie uit pyrolyseolie (1) en 25 gew.delen

restolie (2) gemengd en tot 25°C afgekoeld. Nadat uit de kristalsuspensie 43 gew.delen restolie zijn afgefiltreerd, werd het kristallisaat 3 keer met telkens 35 gew.delen zuivere methanol met een watergehalte van 12 gew.% bij 40°C 5 geëxtraheerd. Het zo in een opbrengst van 69 gew.% gewonnen naftaleen met een smeltpunt van 77,8°C bevatte naast andere begeleidingsstoffen nog 1,5 gew.% indeen en 0,8 gew.% methylindeen. De analysewaarden van het uitgangsmengsel en van het naftaleen zijn in de tabel D in gew.% weergegeven.

10

TABEL D

	uitgangsmengsel	naftaleen
onder 177°C kokende aromaten	1,1	} 2,4
indaan	0,8	
methylindaan	3,3	
15 dureen	0,2	
indeen	6,5	
tetraline	0,5	
methylindeen	12,4	
naftaleen	66,5	96,8
20 mathylnaftaleen	8,5	0,8

Zoals uit de vergelijking van de naftaleenanalyse blijkt, werd door wassen met gefiltreerde naftaleenolie voor- al het gehalte aan lager kokende verontreinigingen, zoals indeen en methylindeen, aanzienlijk verminderd. Dit verrassen- 25 de effect berust vermoedelijk op de in de gefiltreerde naftaleenolie aanwezige fenolen.

Teneinde dit onverwachte effect nader te onderzoeken werd de volgende proef uitgevoerd.

VOORBEELD V (vergelijkingsvoorbeeld)

30

Van 100 gew.delen van een kristalsuspensie met de volgende samenstelling in gew.%:

onder 177°C kokende aromaten	3,4
indaan	2,4
methylindaan	6,5

	dureen	0,3
	indeen	6,5
	tetraline	0,5
	methylindeen	8,2
5	naftaleen	51,4
	methylnaftaleen	13,5

werden zoals in proef I 63 gew.delen restolie in een filter afgescheiden. Het achtergebleven kristallisaat wordt met 36 gew.delen van de van fenol bevrijde gefiltreerde naftaleen-
10 olie met hetzelfde kooktraject als in voorbeeld I gewassen en daarna in drie stappen met telkens zuivere methanol gewassen. Het zo gewonnen naftaleen bevatte naast 95,3 gew.% naftaleen nog 2,5 gew.% lager kokende verontreinigingen en 1,9 gew.% methylnaftaleen. Bij een herhaling van voorbeeld I werd het
15 kristallisaat in twee stappen met zuivere methanol gewassen. De zuiverheid van het naftaleen kwam overeen met de in de tabel A weergegeven waarden. Ten gevolge van de verschillende uitgangsproducten zijn de resultaten niet direct vergelijkbaar. Vergelijkt men echter de analysewaarden van de methanoloplos-
20 singen na de extractiestappen met elkaar dan kan men vaststellen, dat de wasvloeistoffen met fenol bevattende oliën de selectiviteit van het methanol als oplosmiddel voor de kookbegeleiders van het naftaleen verbetert. Het in voorbeeld I gewonnen naftaleen bevatte nog 1,2 gew.% lager kokende be-
25 standdelen, waarvan het hoofdbestanddeel indeen was. Het methanol bevatte na de eerste keer wassen 8,1 gew.% en na twee keer wassen 1,1 gew.%. Het in voorbeeld V gewonnen naftaleen bevatte 1,1 gew.% indeen, het methanol na het eerste wassen 2,7 gew.%, dat na twee keer wassen 1,8 gew.% en dat
30 na drie keer wassen 0,6 gew.% indeen. Het naftaleen in voorbeeld I was met 0,6 gew.% 2-methylnaftaleen verontreinigd, het methanol na de eerste keer wassen met 5,2 gew.% en dat na de tweede keer wassen met 1,1 gew.%. Het naftaleen in voorbeeld V bevatte nog 1,5 gew.% methylnaftaleen, het methanol
35 na de eerste keer wassen 5,6 gew.% en na de tweede keer wassen 3,8 gew.% en na de derde keer wassen 2,0 gew.%. De naftaleenopname bij de eerste en de tweede methanolwassingen in voorbeeld I kwam met 14,8 respectievelijk 8,0 gew.% ongeveer

overeen met die van de tweede en derde methanolwassingen in voorbeeld V met 14,1 en 8,1 gew.%.

De voorgestelde werkwijze volgens de uitvinding laat zich in de praktijk goed uitvoeren, waarbij zowel carbo-
5 alsook van petroleum afkomstige naftaleenoliën worden opgewerkt. Het naftaleen in de wasmethanol kan tot circa 80% en uit de restolie tot circa 65% worden teruggewonnen. In voorbeeld I ontstaan in gezamenlijk proces bij volledige terugvoering van de gefiltreerde naftaleenolie (5) alsmede van het
10 in methanol opgeloste naftaleen en opwerking van de harsoliefractie circa 10% verliezen aan naftaleen. Bij de werkwijze volgens voorbeeld III zijn de verliezen vergelijkbaar met die van voorbeeld I.

Door het afzonderlijk affilteren van de restolie in
15 een hoeveelheid van 88-90 gew.%, betrokken op de theoretische hoeveelheid, wordt bovendien een hoogwaardige harsolie gewonnen, die zonder verdere verwerking aan de harsoliefractie uit de destillatieve opwerking van de pyrolyse-restolie kan worden toegevoegd. Dit betekent, dat aan de destillatieve
20 scheiding van harsolie en naftaleenolie geringere eisen kunnen worden gesteld. Een gemeenschappelijke opwerking van naftaleenfracties uit steenkoolteer en pyrolyse-restolie zou daarentegen vanwege het geringe indeen- en hydrindeengehalte in de van kolen afkomstige naftaleenolie de winning van een
25 harsoliefractie aanmerkelijk bemoeilijken.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het winnen van naftaleen uit pyrolyse-residu-oliën door destillatieve afscheiding van een naftaleen-fractie, kristalliseren van deze fractie voor het afscheiden van het kristallisaat van de restolie, waarbij de restolie
5 tenminste ten dele opnieuw in de kristallisatiestap kan worden teruggevoerd, en extraheren van het kristallisaat in een of meer stappen, m e t h e t k e n m e r k, dat het kristallisaat voor de extractie met methanol en daarnaast met van steenkoolteer afkomstige restolie (kresololie) uit de nafta-
10 leenkristallisatie wordt gewassen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de van steenkoolteer afkomstige restolie tenminste ten dele opnieuw in het proces wordt opgenomen.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de aromatische olie een steenkoolteerolie is.
15
4. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de aromatische olie een oliefractie uit de koolhydrering is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de aromatische olie tenminste ten dele opnieuw
20 in het proces wordt opgenomen.
6. Werkwijze volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de steenkoolteerolie in het mengsel met van steenkoolteer afkomstig naftaleenkristallisaat voor het was-
25 sen wordt gebruikt.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, m e t h e t k e n m e r k, dat het wassen wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 20-50°C, en bij voorkeur 25-35°C.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, m e t h e t k e n m e r k, dat het uitgangsprogramaat voor de kristallisatie
30 een naftaleengehalte heeft van bij voorkeur 50-65 gew.%.
een naftaleengehalte heeft van bij voorkeur 50-65 gew.%.
9. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de restolie van de pyrolyse-oliefractie als harsolie wordt gebruikt.

Fig.1

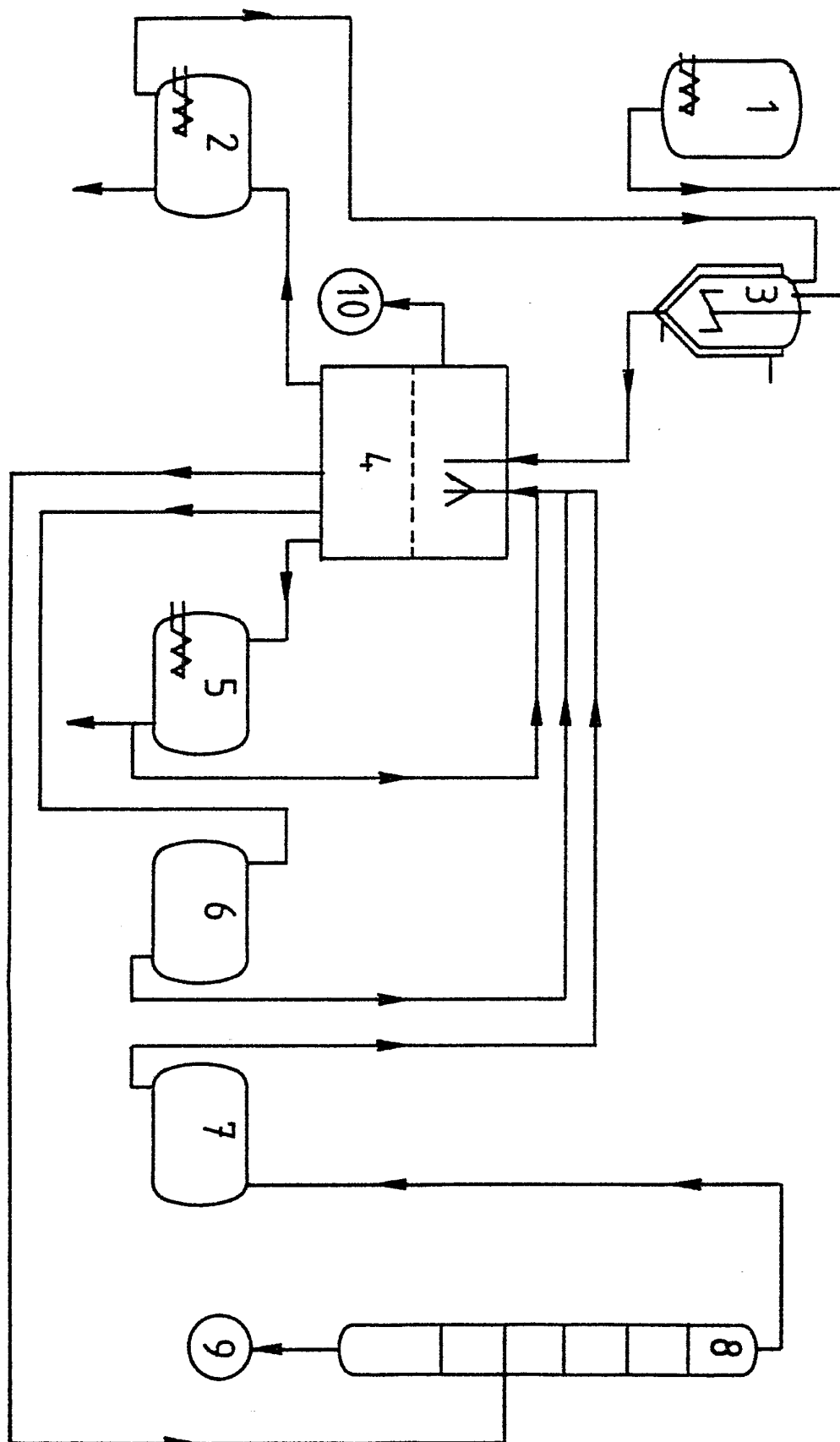


Fig.2

