
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8202306

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze ter bereiding van pek uit petroleumfrakties alsmede de aldus verkregen pek.**
- ⑤① Int.Cl³.: C10C 1/16, C10G 57/00.
- ⑦① Aanvrager: The British Petroleum Company p.l.c. te Londen.
- ⑦④ Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8202306.
- ②② Ingediend 8 juni 1982.
- ③② Voorrang vanaf 9 juni 1981.
- ③③ Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 8117657 .
- ⑥② - -

-
- ④③ Ter inzage gelegd 3 januari 1983.

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

Werkwijze ter bereiding van pek uit petroleumfrakties alsmede de aldus verkregen pek.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van pek en op de met deze werkwijze verkregen pek.

5 De pek verkregen volgens de werkwijze van de uitvinding kan geschikt zijn voor gebruik bij de produktie van koolvezels.

10 Het Franse octrooischrift 2.392.144 beschrijft een werkwijze ter vervaardiging van kool- of grafietvezels uit petroleumpek, waarbij het uitgangsmateriaal voor de vervaardiging van de vezels verkregen wordt in twee diskontinue trappen, namelijk een destillatie gevolgd door een thermische veroudering.

15 De uitvinding heeft betrekking op een continue werkwijze voor de produktie van petroleumpek geschikt voor de vervaardiging van koolvezels.

20 Volgens de uitvinding bestaat een werkwijze voor de bereiding van pek uit het onderwerpen van een residu, verkregen door kraken van een petroleumfraktie aan twee opeenvolgende thermische verouderingsbehandelingen, waarbij de eerste thermische verouderingsbehandeling wordt uitgevoerd in een eerste reaktor bij een druk boven atmosferische druk maar minder dan 15 kg/cm², terwijl men een temperatuurverschil tussen het hete onderste deel en het koelere bovenste deel van de eerste reaktor handhaaft en de tweede thermische verouderingsbehandeling uitvoert in een tweede reaktor bij een druk niet boven atmosferisch met stoom, die in de tweede reaktor wordt geïnjecteerd beneden het scheidingsvlak tussen gas en vloeistof, welke hoeveelheid stoom 0,3-3 volumina water per volume produktpek bedraagt.

30 De residus verkregen door kraken van een petroleumfraktie zijn de zware koolwaterstofmaterialen geprodu-

ceerd als bijprodukten in de stoomkraking, thermische kaking
of katalytische kaking van petroleumfrakties. Het kunnen
bijvoorbeeld residuen zijn verkregen uit de stoomkraking van
een lichte destillaatfractie (35-180°C), een lichte gasolie
5 of een zware gasolie, of residuen uit het thermische kraken
van atmosferische of vakuumdestillatieresiduen, of residuen
uit de katalytische kaking van vakuumdestillaten. De residu-
en verkregen door kraken van een petroleumfractie kunnen af-
zonderlijk worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uit-
10 vinding, of zij kunnen worden gebruikt gemengd met andere re-
siduen van gekraakte petroleumfrakties of met frakties ver-
kregen uit dergelijke residuen. Een produkt verkregen uit
de destillatie van een stoomgekraakt residu in een gepakte
kolom of kolom met platen is ook een geschikt uitgangsmate-
15 riaal voor de uitvinding.

De druk in de eerste reaktor is groter dan
atmosferische druk maar minder dan 15 kg/cm², bij voorkeur
minder dan 13 kg/cm².

20 De eerste thermische verouderingsbehandeling
wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 290-
420°C en liefst 300-410°C.

Het onderste deel van de reaktor, hierna
aangeduid als de verouderingszone, is op een temperatuur aan-
zienlijk hoger dan de temperatuur van het bovenste deel van
25 de reaktor, hierna aangeduid als de kop van de reaktor. Hand-
having van dit temperatuurverschil tussen de kop van de reak-
tor en de verouderingszone verzekert een gedeeltelijke terug-
vloei van de lichte frakties in de verouderingszone. Enkele
van de reaktieve molekulen van de lichte frakties worden dus
30 weer in de verouderingszone gebracht, waardoor de opbrengst
aan pek verbetert.

Het temperatuurverschil in de eerste reaktor,
tussen de kop van de reaktor en de verouderingszone, is bij
voorkeur 20-200°C en liefst 30-100°C.

35 Het temperatuurverschil tussen de kop van de

reaktor en de verouderingszone kan worden gehandhaafd op bekende methodes, bijvoorbeeld het regelen van de stroming van een koelfluidum door een kondensor of koelspiraal in de kop van de reaktor zoals beschreven in Frans octrooischrift 2.376.202 of door het gebruik van koude gekondenseerde vloeistof uit een terugvloeiapparaat.

De duur van de behandeling in elke reaktor, dat wil zeggen de verblijftijd t kan worden gedefinieerd door de volgende vergelijking:

$$t(\text{min}) = \frac{\text{Reaktorvolume (m}^3\text{)}}{\text{voedingsdoorvoer (m}^3\text{/min)}} \times \frac{100}{100\text{-gew\% produkten geelimineerd uit de reaktor}}$$

In de eerste reaktor is de verblijfduur bij voorkeur van 10 minuten tot 6 uur en liefst van 15 minuten tot 3 uur.

De tweede thermische verouderingsbehandeling kan worden uitgevoerd bij een temperatuur van 290-420°C en liefst 300-410°C.

De verblijfduur in de tweede reaktor kan zijn van 5 minuten tot 2 uur en liefst van 10 minuten tot 1 uur.

De druk kan liggen tussen 10 mm kwik en 1 atmosfeer, bij voorkeur tussen 100 mm kwik en 1 atmosfeer.

Oververhitte stoom wordt geïnjecteerd in de tweede reaktor beneden het grensvlak tussen vloeistof en gas. De injectiesnelheid van stoom in de tweede reaktor is van 0,3-3 volumina water per volume uiteindelijk verkregen pek. Deze procedure maakte het mogelijk een deel van de lichtere produkten af te strippen en kan ook een vacuüm induceren in de tweede reaktor. Bij gevolg kan het niet nodig zijn een temperatuurverschil te hebben tussen de top en de bodem van de reaktor en de temperatuur van de tweede reaktor kan mogelijk groter zijn, gelijk zijn aan of minder dan van de eerste reaktor.

tor, afhankelijk van het vereiste resultaat.

De uitvinding omvat de pek, verkregen volgens de werkwijze van de uitvinding. De pekken volgens de uitvinding hebben de volgende eigenschappen:

5	Kraemer Sarnow verwekingspunt (°C)	150-250
	β harsgehalte (gew%)	<35
	α harsgehalte (gew%)	<0,5

Pek bereid volgens de uitvinding kan geschikt zijn voor gebruik bij de produktie van kool- of grafietvezels. Zo kan bijvoorbeeld pek met een β -harsgehalte van minder dan 35 gew% en een Kraemer Sarnow verwekingspunt van 150-250°C gebruikt worden bij de werkwijze ter vervaardiging van kool- of grafietweefsels beschreven in de Britse octrooiaanvraag Case No 5188, die gelijktijdig werd ingediend met de onderhavige aanvraag en waarin de prioriteit wordt geclaimd van de Britse octrooiaanvraag 8.117.658 ingediend op 9 juni 1981.

Een uitvoeringsvorm van de inrichting ter bereiding van pek volgens de uitvinding wordt geïllustreerd aan de hand van bijgaande tekening, wat een stroomdiagram is van een geschikte rangschikking van de inrichting.

Een residu verkregen door kraken van een petroleumfractie, zoals boven gedefinieerd, wordt uit een bron (niet getoond) gepompt naar een eerste reaktor 1 via leiding 2. Alvorens reaktor 1 binnen te treden, wordt de voeding voorverhit tot de verouderingstemperatuur door middel van twee warmteuitwisselaars 3 en 4 en een buisoven 5, ingericht om de voeding geleidelijk te verwarmen, terwijl plaatselijke oververhitting wordt vermeden. De vloeistofvoeding in leiding 2 wordt geëxpandeerd tot de druk van de eerste reaktor door middel van een klep 6.

Indien de voedingssnelheid en de snelheid van verwijdering van de damp en gassen betrekkelijk konstant is, wordt de verblijfsduur van het materiaal in de reaktor 1 bepaald door de snelheid, waarmee het wordt onttrokken onder uit reaktor 1 via leiding 14. Geschikt kan de verblijfsduur

worden geregeld door besturing van het vloeistofniveau van het materiaal 8 in de reaktor door bediening van ventiel 9 in leiding 14.

5 De lichte destillaatdampen en gassen geproduceerd gedurende de thermische verouderingsbehandeling worden onttrokken aan de reaktor via leiding 10. De dampen en gassen worden gekoeld in een kondensor 11 en toegevoerd aan een terugvloeiketel 12. De gassen en gekondenseerde vloeistoffen worden gescheiden in de terugvloeiketel 12 en gassen
10 verwijderd via leiding 22. De gekondenseerde vloeistof kan worden verwijderd via leiding 23 en het vloeistofniveau in de terugvloeiketel 12 kan worden geregeld door bediening van ventiel 7 in leiding 23.

Men kan wat van de gekondenseerde vloeistof
15 uit de terugvloeiketel 12 gebruiken om een temperatuurverschil te handhaven tussen het bovenste deel van de reaktor, dat wil zeggen de kop, en het onderste deel van de reaktor, dat wil zeggen de verouderingszone. Een deel van de koele gekondenseerde vloeistof wordt teruggevoerd naar het bovenste deel
20 van de reaktor, waardoor de temperatuur in de kop van de reaktor wordt gereduceerd. Men handhaaft het temperatuurverschil door regeling van de hoeveelheid gekondenseerde vloeistof, die terugvloeit naar de reaktor door bediening van klep 13. Gekondenseerde vloeistof, die niet is teruggevloeid in de
25 reaktor 1, wordt verwijderd naar opslag (niet getoond) of voor verdere verwerking.

Anderzijds kan men het temperatuurverschil handhaven door regeling van de stroming van koelvloeistof door een koelspiraal in het bovenste deel van de reaktor,
30 zoals beschreven in Frans octrooi 2.376.202. Het gebruik van gerecirkuleerde gekondenseerde vloeistof verbeterd echter de opbrengst door weer inbrengen van een deel van de lichte koolwaterstoffen, verwijderd gedurende het verouderingsproces.

Het vloeibare materiaal, dat de bodem van
35 reaktor 1 verlaat via leiding 14, wordt geëxpandeerd tot de

druk van de tweede reaktor 15 door middel van ventiel 9.

De pek kan worden voorverhit tot de verouderingstemperatuur van de tweede reaktor 5 door middel van warmteuitwisselaar 27, indien gewenst.

5 De verblijfsduur van het materiaal in de tweede reaktor 15 wordt geregeld op een dergelijke wijze als bij de eerste reaktor 1, dat wil zeggen het niveau van het vloeibare materiaal 16 in de reaktor 15 wordt bepaald door verwijdering van vloeibaar produkt onder uit de reaktor door
10 bediening van klep 17 in leiding 24.

De produktpek onttrokken onder aan de tweede reaktor wordt gekoeld door middel van warmteuitwisselaar 4 en daarna verwijderd naar opslag (niet getoond) of naar verdere verwerking.

15 Oververhitte stoom wordt geïnjecteerd door middel van een klep 26 in leiding 25. Deze stoom kan worden gebruikt om de warmte toe te voeren aan de tweede reaktor, zodat verhitte 27 niet kan zijn vereist.

Elk temperatuurverschil in de reaktor 15
20 kan worden geregeld op dezelfde wijze als voor reaktor 1. De lichte destillaatgassen geproduceerd gedurende de thermische verouderingsbehandeling in de tweede reaktor 15 worden onttrokken via leiding 21. Zij worden gekoeld door hen door een warmteuitwisselaar 3 te voeren en de gassen en gekondenseerde
25 vloeistof te laten afscheiden in een terugvloei ketel 18. Het water geproduceerd door de stoom verzameld zich in een gootsteen 28 en wordt onttrokken door ventiel 29. Het vloeistofniveau in de terugvloei ketel 18 wordt geregeld door klep 20 en de hoeveelheid gekondenseerde vloeistof die terugvloeit
30 in reaktor 15 wordt geregeld door klep 19. De gekondenseerde vloeistof, die niet terugvloeit, wordt gekombineerd met de gekondenseerde vloeistof uit reaktor 1 en verwijderd naar opslag (niet getoond) of voor verdere verwerking. De gekondenseerde vloeistoffen kunnen worden afgescheiden door extraktie
35 of destillatieprocessen ter verkrijging bijvoorbeeld van naf-

taleen, styreen of 1- en 2-methylnaftaleen, of zij kunnen na destillatie worden opgenomen in benzine of brandstoffen. Het kan onder bepaalde omstandigheden de voorkeur verdienen de gekondenseerde vloeibare bijprodukten van de twee reaktoren
5 afzonderlijk te behandelen en hen niet te combineren. De gekondenseerde vloeistof uit de eerste reaktor 1 kan direkt worden gebruikt in benzine, terwijl het nodig kan zijn de gekondenseerde vloeistof uit de tweede reaktor 15 te destilleren alvorens haar op te nemen in benzine.

10 De volgende voorbeelden zijn bedoeld de uitvinding te illustreren zonder haar te beperken.

Voorbeelden I-III

Men onderwerpt een petroleumresidu verkregen
15 uit het stoomkraken van een naftafractie aan opeenvolgende thermische verouderingsbehandelingen volgens de uitvinding.

Het residu heeft de volgende eigenschappen:

	Soortelijk gewicht bij 25°C	1,0516 g/m ³
	Viskositeit bij 20°C	234 cSt
20	Gehalte aan in hexaan oplosbare stoffen	7,2 gew%
	Koolstofgehalte volgens Conradson	8,59%
	AFNOR ontvlambaarheid	96°C
25	Zwavel	0,11 gew%
	ASTM destillatie	
	IP	128°C
	5%	205°C
	10%	223°C
30	30%	253°C
	50%	292°C
	70%	321°C

Tabel A geeft de omstandigheden weer en de resultaten van de thermische verouderingsbehandelingen uitgevoerd op het bovenstaande residu ter verkrijging van pek ge-
35

schikt voor de vervaardiging van koolvezels.

De harsen aangeduid in de tabel hebben de volgende eigenschappen:

5 - de α -harsen zijn harsen onoplosbaar in chinoline,

 - de β -harsen zijn oplosbaar in chinoline en onoplosbaar in tolueen.

De termen gebruikt in de tabel hebben de volgende definities:

10 "Temperatuur van verouderingszone ($^{\circ}\text{C}$)" is de temperatuur op de bodem van de reaktor gemeten in $^{\circ}\text{C}$.

 "Druk (MPa)" is de nominale druk in MPa van de reaktor. De druk van de tweede reaktor wordt aangegeven als 0,1 MPa voor elk voorbeeld, dat wil zeggen juist minder dan 1 atmosfeer. De injectie van de stoom in de tweede reaktor zal echter het effect hebben de druk enigszins te reduceren beneden atmosferische druk.

20 "Verblijfsduur (min)" is de duur van de behandeling in de reaktor in minuten, berekend onder gebruikmaking van de bovengenoemde vergelijking.

 "% Destillaat" is het gew% lichte destillaten verwijderd uit de reaktor gedurende het thermische verouderingsproces.

25 "Stoominjectie" duidt op de verhouding van het geïnjecteerde volume water tot het volume aan pekprodukt.

 "Opbrengst (%)" is het gew% van het pekprodukt.

 "KS verwekingspunt ($^{\circ}\text{C}$)" is het Kraemers Sarnow verwekingspunt in $^{\circ}\text{C}$.

30 " $\alpha+\beta$ harsgehalte (%)" is het gewichtspersentage van de α - en β -harsen in de produktpek.

 " $(\alpha$ harsgehalte minder dan 0,5%)" geeft aan dat het α -harsgehalte van de produktpek minder bedraagt dan 0,5 gew% voor elk van de voorbeelden.

35

TABEL A

Voorbeeld No.	1	2	3
<u>Omstandigheden</u>			
<u>Reaktor 1</u>			
Temperatuur van verouderingszone (°C)	345	341	319
Druk (MPa)	0,21	0,15	0,145
Verblijfsduur (min)	87	93	73
% Destillaat	57	59,8	48,6
<u>Reaktor 2</u>			
Temperatuur van verouderingszone (°C)	360	360	361
Druk (MPa)	0,1	0,1	0,1
Verblijfsduur (min)	19	20	21
% Destillaat	15,7	12,2	25,7
Stoominjectie	1	2	2
<u>Produktpek</u>			
Opbrengst (%)	27	25,2	24,2
KS verwekingspunt (°C)	190	203	160
$\alpha + \beta$ harsgehalte	α harsgehalte <0,5%		

C O N C L U S I E S.

1. Werkwijze ter bereiding van pek,
met het kenmerk, dat men een residu verkregen door kraken van
een petroleumfractie onderwerpt aan twee opeenvolgende ther-
mische verouderingsbehandelingen, waarbij men de eerste ther-
5 mische verouderingsbehandeling uitvoert in een eerste reaktor
bij een druk boven atmosferische druk maar minder dan 15 kg/
cm², terwijl men een temperatuurverschil handhaaft tussen het
hete onderste deel en het koelere bovenste deel van de eerste
reaktor en de tweede thermische verouderingsbehandeling uit-
10 voert in een tweede reaktor bij een druk niet boven atmos-
ferische met stoom geïnjecteerd in de tweede reaktor beneden
het scheidingsvlak tussen gas en vloeistof, waarbij de hoe-
veelheid stoom 0,3-3 volumina water per volume pekprodukt be-
draagt.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat men de eerste thermische verouderings-
behandeling uitvoert bij een temperatuur van 290-420°C.
3. Werkwijze volgens conclusie 2,
met het kenmerk, dat men de eerste thermische verouderings-
20 behandeling uitvoert bij een temperatuur van 300-410°C.
4. Werkwijze volgens een der conclusie 1-3,
met het kenmerk, dat men een verblijfsduur toepast in de eer-
ste reaktor van 10 minuten tot 6 uur.
5. Werkwijze volgens conclusie 4,
25 met het kenmerk, dat men een verblijfsduur in de eerste reak-
tor toepast van 15 minuten tot 3 uur.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5,
met het kenmerk, dat men de tweede thermische verouderings-
behandeling uitvoert bij een temperatuur van 290-420°C.
- 30 7. Werkwijze volgens conclusie 6,
met het kenmerk, dat men de tweede thermische verouderings-
behandeling uitvoert bij een temperatuur van 300-410°C.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6,

met het kenmerk, dat men een verblijfsduur toepast in de tweede reaktor van 5 minuten tot 2 uur.

9. Werkwijze volgens conclusie 8,

5 met het kenmerk, dat men een verblijfsduur in de tweede reaktor toepast van 10 minuten tot 1 uur.

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9,

met het kenmerk, dat men een druk in de tweede reaktor toepast van 10 mm kwik tot 1 atmosfeer.

11. Werkwijze volgens conclusie 10,

10 met het kenmerk, dat men een druk in de tweede reaktor toepast van 100 mm kwik tot 1 atmosfeer.

12. Pek verkregen volgens de werkwijze van conclusie 1, met het kenmerk, dat de pek de volgende eigenschappen heeft:

15	Kraemer Sarnow verwekingspunt	150-250°C
	β harsgehalte	<35 gew%
	α harsgehalte	<0,5 gew%

20

8202306

