

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85200629.5

Int. Cl.⁴: **C 10 G 27/04**
C 10 G 27/12, C 10 C 3/04

Anmeldetag: 24.04.85

Priorität: 09.07.84 DE 3425216

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

Anmelder: Rütgerswerke Aktiengesellschaft
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

Erfinder: Haase, Jürgen, Dr.
Egelmeer 39
D-4355 Waltrop(DE)

Erfinder: Biadala, Günter
Freiheitsstrasse 14
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)

Erfinder: Momm, Gabriele
Suderwichstrasse 143
D-4350 Recklinghausen(DE)

Erfinder: Palm, Jürgen, Dr.
Beethovenstrasse 18a
D-4353 Oer-Erkenschwick(DE)

Erfinder: Talbiersky, Jörg, Dr.
Neckarstrasse 7
D-6806 Viernheim(DE)

Entfernung von primären Aminen aus Überwiegend aromatischen Ölen.

Entfernung von primären Aminen aus überwiegend aromatischen Ölen.

Öle mit überwiegend aromatischem Charakter aus der Hydrierung und der Pyrolyse von Kohle, Ölschiefer, Ölsanden, Mineralölfractionen und kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen enthalten häufig primäre Amine in der Größenordnung von weniger als 1000 ppm. Da es mit den üblichen Trennmethoden nicht möglich ist, die Amine aus dem Öl zu entfernen, wird vorgeschlagen, das Öl bei 50 bis 300°C 0,5 bis 48 h mit Luft oder festen Oxidationsmitteln zu behandeln.

1

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -913-R

P a t e n t a n m e l d u n g

15

Entfernung von primären Aminen aus überwiegend
aromatischen Ölen

20

Die Erfindung befaßt sich mit der Entfernung von
insbesondere primären Aminen aus überwiegend aro-
matischen Ölen, wie sie durch Hydrieren oder durch
Pyrolyse aus Kohle, Ülschiefer, Ülsanden, Mineralöl-
fraktionen und kohlenwasserstoffreichen Abfällen
gewonnen werden. Es ist bekannt, daß bei der Hydrierung
oder Pyrolyse dieser Stoffe primäre Amine entstehen,
25 von denen einige ein toxisches Potential besitzen.

30

Es sind analytische Methoden bekannt, aromatische
Amine aus derartigen Ölen abzutrennen. So wird bei-
spielsweise in der Analytica Chimica Acta,
134 (1982)301-311 die Isolierung von β -Naphthylamin
aus Ölen durch flüssigkeitschromatographische Methoden
beschrieben, bei denen 50 bis 80% des im ppm-Maßstab
vorhandenen Amins gewonnen werden konnten.

35

1 Auch gaschromatographische Trennmethode sind bekannt
(Analytical Chemistry, Vol. 54(1982), No.1, 119).
Diese Verfahren sind jedoch für eine technische
Anwendung ungeeignet. Andere physikalische Trennver-
fahren scheitern an der geringen Konzentration der
5 Amine in den Ölen.

Es ist weiterhin bekannt, Amine durch eine Wäsche mit
Schwefelsäure aus Ölen zu entfernen. Bei geringen
10 Amin-Konzentrationen ist dieses Verfahren jedoch nicht
geeignet.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfaches, effektives
chemisches Verfahren zur Entfernung von primären
15 Aminen aus diesen Ölen zu entwickeln. Die Aufgabe wird
dadurch gelöst, daß das aminhaltige Öl im Temperatur-
bereich von 50 bis 300°C 0,5 bis 48 h mit einem
Oxidationsmittel behandelt wird.

20 Die Amine werden unter diesen Bedingungen oxidiert
bzw. dehydriert und reagieren teilweise mit anderen
reaktiven Komponenten des Öls. Die Oxidation von
reinen primären und sekundären Aminen ist bekannt
(H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie,
25 Verlag Sauerländer, 1970, S. 649). Werden die Amine
jedoch mit einem reinen Lösungsmittel verdünnt, so
zeigt es sich bei starker Verdünnung in der Größen-
ordnung von 10 bis 1000 ppm, daß die Oxidation nur
noch sehr langsam verläuft. So wurde Mesitylen mit 325
30 ppm β -Naphthylamin bei 150°C über 6 h mit 10 l/h Luft
pro kg Öl begast. Dabei verringerte sich der

1 β -Naphthylamin-Gehalt nur auf 309 ppm. Überraschen-
derweise wurde nun gefunden, daß die Oxidation von
primären Aminen auch in starker Verdünnung möglich
5 ist, wenn die Amine in Ölen aus der Hydrierung oder
Pyrolyse von Kohle, Ülschiefer, Ülsanden, Mineral-
ölfraktionen oder kohlenwasserstoffreichen Abfällen
wie z.B. Altreifen gelöst sind. Die beobachteten
Amin-Oxidationsgeschwindigkeiten sind in den ver-
10 schiedenen Ölen bei gleicher Temperatur unterschied-
lich. Daraus wird geschlossen, daß Komponenten der Öle
in nicht geklärter Weise an der Oxidation beteiligt
sind.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise sauerstoff-
15 haltige Gase verwendet wie beispielsweise Luft. Der
Druck hat nur einen geringen Einfluß. Bei Oberdruck
erhöht sich die Löslichkeit des Sauerstoffs in den
Ölen, wodurch die Oxidationsgeschwindigkeit ansteigt.
Vorzugsweise wird die Oxidation der Amine jedoch unter
20 Normaldruck durchgeführt, um keine druckfesten Appa-
rate zu benötigen.

Für die Oxidation werden 1 bis 30 l/h Luft je kg Öl,
vorzugsweise etwa 10 l/h kg, benötigt, die in dem Öl
25 dispergiert werden. Hierzu eignen sich Mischsirene,
Intensivrührer und Vogelbuschdispergator, wie sie für
die Begasung von Flüssigkeiten üblich sind, ebenso wie
Venturiwäscher. Einfache Begasungsvorrichtungen wie
Sinterscheiben, Siebböden usw. sind weniger geeignet,
30 da meist höhere Luftmengen erforderlich sind, um eine
ausreichende Durchmischung zu erreichen. Die Reaktions-

1 temperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis
200°C. Wegen der Beladung der Abluft mit aromatischen
Kohlenwasserstoffen kann es sinnvoll sein, die Oxi-
5 dation mit flüssigen (z.B. Wasserstoffperoxid) oder
festen Oxidationsmitteln (z.B. Dibenzoylperoxid)
durchzuführen. Die Wahl des geeigneten Oxidations-
mittels richtet sich dabei u.a. nach der weiteren
Aufarbeitung der Öle. Der Abbau der primären Amine
wurde am Beispiel β -Naphthylamin bestimmt. Die
10 Absenkung der Amingehalte durch das beanspruchte
Verfahren gelingt bis in die Nachweisgrenze von 1 ppm
(Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit elektro-
chemischer Detektion). Die Begasungsversuche wurden in
einem 1 l -Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Rührer
15 und Rückflußkühler unter Normaldruck durchgeführt. In
den Kolben wurden jeweils 0,75 kg Öl eingefüllt.

Beispiele 1 bis 5

In den Beispielen 1 bis 7 wird β -Naphthylamin in
20 verschiedenen Ölen bei 150°C und einem Luftdurchsatz
von 10 l/h je kg Öl oxidiert. Als aromatisches Öl
werden verwendet:

- Kohlehydrieröl A, Siedebereich 188 - 320°C;
- Kohlehydrieröl B, Siedebereich 78 - 314°C;
- 25 Kohlehydrieröl C, Siedebereich 75 - 375°C;
- Pyrolyseöl aus Gasölspaltung,
Siedebereich 280 - 370°C
- Steinkohlenteeröl Siedebereich 300 - 450°C.

30

35

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tab. 1

Bei- spiel Nr.	Öl	Behandlungs- dauer	β-Naphthylaminkonz. ppm	
			im Einsatz	nach Oxidation
1	Kohlehydrieröl A	21	368	112
2	Kohlehydrieröl B	21	61	13
3	Kohlehydrieröl C	21	53	35
4	Pyrolyseöl	2	35	2
6	Steinkohlenteeröl	24	20	4

Beispiele 6 bis 8

In den Beispielen 6 bis 8 wird der Einfluß der angebotenen Luftmenge auf den Abbau einer definierten Menge des β-Naphthylamins in einem Syntheseöl dargelegt. Die Versuchsanordnung und Durchführung entspricht den Beispielen 1 bis 5. Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Begasungszeit sind in der Tabelle 2 wiedergegeben:

1 Tab.2: β -Naphthylamin-Konzentration (%) bezogen auf
Einsatzkonzentration

Beispiel Nr.	6	7	8
5 Luftmenge l/kg h	5	10	15
Behandlungsdauer(h)			
0	100	100	100
1	93,3	56,6	55,4
2	64,8	35,5	32,5
10 3	31,0	20,5	3,8
4	15,5	9,1	1
5	6,1	1	-

Beispiele 9 bis 12

15

In den Beispielen 9 bis 12 wird die Wirksamkeit fester Oxidationsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen und Rührzeiten bei der Oxidation von β -Naphthylamin dargelegt. Alle verwendeten Öle wurden vor Versuchsbeginn zwecks Verdeutlichung des Oxidationseffektes mit β -Naphthylamin dotiert.

20

Als Oxidationsmittel wird Dibenzoylperoxid verwendet. Die Versuche werden in einem 1 l-Rundkolben mit Rührer und Rückflußkühler durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.3 wiedergegeben.

25

30

35

Tab. 3

Versuch Nr.	Öl	Rührzeit h	Temp. °C	Oxidationsmittel	β-Naphthylamin-Konz. ppm im Einsatz *	nach Oxidation
9	Steinkohlenteeröl A	2	100	2,4 Gew.% Dibenzoylperoxid	600	13
10	Steinkohlenteeröl A	4	100	2,4 Gew.% Dibenzoylperoxid	600	11
11	Steinkohlenteeröl A	4	150	2,4 Gew.% Dibenzoylperoxid	600	15
12	Pyrolyseöl A	4	100	2,4 Gew.% Dibenzoylperoxid	600	10

* Die Einsatzprodukte sind zwecks Verdeutlichung der Oxidationseffekte mit β-Naphthylamin zusätzlich dotiert.

0168068

1

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP-913-R

15 P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Verfahren zur Entfernung von primären Aminen aus
überwiegend aromatischen Ölen, wie sie durch Hydrieren
oder durch Pyrolyse aus Kohle, Ölschiefer, Teersanden,
Mineralölfraktionen und kohlenwasserstoffreichen
20 Abfällen gewonnen werden, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß das aromatische Öl im Tempe-
raturbereich von 50 bis 300°C 0,5 bis 48 h mit einem
Oxidationsmittel behandelt wird.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die aromatischen Öle
primäre Amine im Bereich von 10 bis 1000 ppm ent-
halten.

30

35

1 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Oxidation unter
Normaldruck durchgeführt wird.

5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Oxidation mit 1
bis 30 l/h Luft je kg Öl vorzugsweise in einem Tempe-
raturbereich von 100 bis 200°C durchgeführt wird.

10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Oxidationsmittel
Dibenzoylperoxid verwendet wird.

15

20

25

30

35