

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
26.09.90

⑤① Int. Cl.⁶: **C10G 21/00**

②① Anmeldenummer: **87100269.7**

②② Anmeldetag: **12.01.87**

⑤④ **Verfahren zur Abtrennung von Phenolen und Basen aus Steinkohlenteerölen durch Extraktion.**

③⑩ Priorität: **27.03.86 DE 3610369**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.09.90 Patentblatt 90/39

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 017 876
DE-A- 3 539 432
DE-C- 920 078

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber: **RÜTGERSWERKE**
AKTIENGESELLSCHAFT, Mainzer Landstrasse 217,
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑦② Erfinder: **Peter, Siegfried, Prof. Dr., Lindenweg 3,**
D-8521 Uttenreuth-Weiher(DE)
Erfinder: **Seekamp, Marc,**
Gerhart-Hauptmann-Strasse 1, D-8520 Erlangen(DE)
Erfinder: **Beneke, Herbert, Dr., Wartburgstrasse 97,**
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)
Erfinder: **Stadelhofer, Jürgen, Dr., Falkenstrasse 85,**
D-6232 Bad Soden(DE)

EP 0 241 636 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Das zwischen 180 und 210 °C siedende, in einer Menge von 2 bis 3 % des Steinkohlenteers bei der Primärdestillation erhaltene Carbolöl enthält außer Benzolhomologen, Naphthalin und Basen bis zu 35 % Phenole, die aus einem Gemisch von Phenol, Kresolen und Xylenolen bestehen (Franck, Collin: Steinkohlenteer, Seite 74). Zur Gewinnung von Phenolen werden außerdem vor allem das bei der Naphthalin-Kristallisation anfallende filtrierte Naphthalinöl mit einem Phenolgehalt bis zu 25 % und das bis zu 10 % Phenole enthaltende Leichtöl herangezogen. Das bedeutendste Verfahren zur Phenolgewinnung aus diesen Steinkohlenteerölen ist die Natronlauge-Extraktion (Franck, Collin: Steinkohlenteer, Seiten 75 - 77). Das Verfahren beruht darauf, daß Phenole schwache Säuren sind und folglich mit Basen wasserlösliche Salze bilden und daß sie durch stärkere Säuren, z. B. der Kohlensäure, wieder ausgefällt werden können.

Das phenolhaltige Teeröl wird in 2 Stufen mit 8 - 12%iger Natronlauge von den Phenolen befreit. Die Phenole gehen dabei unter Phenolatbildung in die Natronlauge über. Das Verfahren wird meistens bei ca. 50 °C durchgeführt, um eine schnellere Trennung von Lauge und Öl zu erreichen.

Eine höher konzentrierte Lauge zu verwenden, ist nicht ratsam, weil mit zunehmendem Gehalt an Phenolen in der Phenolatlauge auch Neutralöle durch Lösungsvermittlung in der wäßrigen Phase gelöst werden.

Die gesättigte bzw. fast vollständig gesättigte Phenolatlauge wird durch Klardampfen von anhaftenden Neutralölen befreit. Anschließend werden die Phenole aus der klargedampften Phenolatlauge durch Einleiten von Kohlenoxid gefällt. Die dazu erforderliche Kohlensäure wird in einem Kalkofen erzeugt, der einen Anlageteil der Produktionseinheit darstellt.

Nach der Fällung scheidet sich das Rohphenol über der wäßrigen Sodatlösung ab und kann von dieser getrennt werden.

Die Sodatlösung wird mit Kalk, der beim Brennen von Kalkstein entsteht, kaustifiziert und das dabei anfallende Calciumcarbonat von der zurückgewonnenen Natronlauge abfiltriert. Die Lauge wird erneut auf 8 - 12 % Alkaligehalt eingestellt und kehrt in den Kreislauf wieder zurück.

Dieser Prozeß ist durch den Vorgang des Klardampfens sowie durch das Betreiben eines Kalkofens sehr energieaufwendig und enthält eine Reihe von Nachteilen:

1.) Nach der Extraktion des Carbolöls mit NaOH verbleibt ein wirtschaftlich nicht gewinnbarer Restphenolgehalt von 0,5 % im Öl.

2.) Durch den nachfolgenden Klardampfprozeß werden die ca. 0,5 % organischen, nicht phenolischen Bestandteile aus der Phenolatlauge entfernt. Dieses ist notwendig, um reine Phenolprodukte zu erhalten, die auch den strengen Lieferspezifikationen entsprechen. Der Wärmebedarf wird zwar durch Verwendung von mit Füllkörpern versehenen Austauschkolonnen und mehrstufige Verdamp-

fungssysteme vermindert, doch entstehen durch diesen Prozeß trotzdem noch erhebliche Kosten.

3.) Außerdem fällt als Destillat ein Gemisch aus Neutralöl, Teerbasen und Wasser an. Durch die Wasserdampfdestillation wird auch ein geringer Teil des in der Lauge gelösten Phenols mit abgetrieben, geht einerseits der Produktion verloren und verunreinigt zudem das Abwasser erheblich. Ein Teil der Basen geht ebenfalls verloren, obwohl das Destillatwasser mit Benzol oder einem ähnlichen Lösungsmittel extrahiert wird.

4.) Das Rohphenol enthält nach der Trennung von der Sodatlauge noch Sodatlösung, die durch nochmaliges Waschen mit Wasser weitgehend entfernt wird. Zum Schluß enthält das Rohphenol noch ca. 2 % Alkali bei 10 - 20 % Wasser.

Vor der Fraktionierung des Rohphenols muß dieses entwässert werden. Das dabei anfallende Destillatwasser wird aber wegen seines sehr hohen Phenolgehaltes nicht in das Abwasser gegeben, sondern kehrt in den Kreislauf zurück.

5.) Der beim Kaustifizieren der Sodatlauge anfallende Kalkschlamm ist sehr feinkörnig und enthält auch noch in stichfester Form ca. 50 % Wasser. Trotz mehrfachen Waschens mit Wasser auf dem Vakuumfilter verbleibt ein restlicher Alkaligehalt von 0,5 %.

6.) Die Rückgewinnung des Alkali beträgt maximal nur 95 %.

Der Gesamtchemikalienbedarf pro 1 t Rohphenol beträgt durchschnittlich

625 kg Kalkstein
68 kg Koks
65 kg Natriumhydroxid

Man hat versucht, den Verlust an Chemikalien oder die Phenolverluste durch den Fällkalk abzusinken bzw. den Fällkalk in Zementwerken o. ä. wieder zu verwenden, um die bei der Aufhuldung des Fällkalkes durch Regenauswaschung entstehende Umweltverunreinigung zu vermeiden.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu ändern und wenigstens den Betrieb des Kalkofens überflüssig zu machen.

So arbeitete das Metasolvan-Verfahren mit wäßrigem Methanol; es hat sich aber nicht durchsetzen können. Das Phenoraffin-Verfahren (Franck, Collin: Steinkohlenteer, Seiten 77 - 79) benutzt eine Natriumphenolatlösung zur Extraktion. Die übersättigte Phenolatlauge wird zur Entfernung von Basen und Neutralölen mit Benzin oder Toluol gewaschen. Die Gewinnung des Rohphenols aus der übersättigten Phenolatlauge erfolgt durch Extraktion mit Diisopropyläther. Auch dieses Verfahren hat sich nicht auf Dauer durchsetzen können.

Das zwischen 70 und 200 °C siedende, in einer Menge von 0,5 - 3 % des Rohteers bei der Primärdestillation anfallende Leichtöl enthält 2 - 7 % Basen (Franck, Collin: Steinkohlenteer, Seite 84). Zur Gewinnung von Basen wird außerdem Carbolöl eingesetzt.

Die in den Ölen enthaltenen Basen werden nach der Entphenolung durch Extrahieren mit 25 -

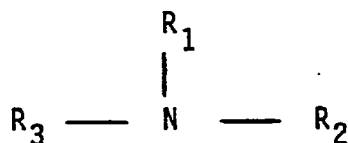
35%iger Schwefelsäure gewonnen. Mitgelöste Neutralöle werden durch Lösungsmittelwäsche entfernt. Danach werden die Basen durch Neutralisation der Basen-Schwefelsäure gefällt. Hierzu wird hauptsächlich Ammoniak verwendet. Die Basen werden abgezogen und die wäßrige Lösung durch Eindampfen auf Ammonsulfat aufgearbeitet (Franck, Collin: Steinkohlenteer, Seiten 84 - 85). Auch dieser Verfahrensgang ist sehr energieaufwendig und hat einen hohen Chemikalienbedarf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Gewinnung von Phenolen und Basen aus Teerölen einen hohen Wärmeenergiebedarf und einen starken Chemikalienverbrauch hat.

Es besteht daher die Aufgabe, ein Extraktionsverfahren zur Abtrennung von Phenolen und Basen aus Steinkohlenteerölen zu entwickeln, das die geschilderten Nachteile vermeidet und besonders energiesparend und umweltfreundlich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Teeröle mit einem überkritischen Extraktionsmittel unter Zusatz eines Schleppmittels in zwei Stufen extrahiert werden, wobei in der ersten Stufe die Neutralöle und in der zweiten Stufe die Basen von den Phenolen abgetrennt werden.

Nach dem Verfahren dieser Erfindung gelingt das durch Extraktion mit Hilfe überkritischer Extraktionsmittel, die aus einem überkritischen Stoff und einem unterkritischen Schleppmittel bestehen, in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird das Neutralöl abgetrennt; in der zweiten Stufe die Basen. Als überkritisches Extraktionsmittel ist CO₂ im Gemisch mit einem Kohlenwasserstoff mit einer Kettenlänge von 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit 5 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-%, bezogen auf CO₂, Propan oder Butan als Schleppmittel unter Bedingungen geeignet, bei denen Druck und Temperatur so gewählt werden, daß das binäre Gemisch überkritisch ist, das heißt, der Zustandspunkt des Systems liegt oberhalb der kritischen Kurve im Einphasengebiet. Als weiteres Schleppmittel kann zur Verbesserung der Selektivität in der ersten Extraktionsstufe eine Base oder ein Basengemisch in einer Menge von 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Teeröl, zugesetzt werden. Geeignete Basen sind Collidin, Pyridin, Alkylderivate des Pyridins oder Amine der allgemeinen Struktur



worin R₁, R₂ und R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein können.

Bei Drücken von 80 - 200 bar, vorzugsweise 100 - 120 bar, können im Temperaturbereich von 30 bis 100 °C, vorzugsweise von 40 - 60 °C, Beladungen der Extraktphase an Schwerflüchtigem bis zu 30 Gew.-% bei Trennfaktoren (α) zwischen 1,2 und 2 erhalten werden.

Der Trennfaktor (α) ist, wie folgt, definiert:

$$\alpha = \frac{X_{1\ddot{u}} / X_{2\ddot{u}}}{X_{1f} / X_{2f}}$$

wobei X₁ der Molanteil des zu extrahierenden Stoffes und X₂ der Molanteil des überwiegend im Extraktionsrückstand verbleibenden Stoffes ist, und die Indices "ü" und "f" die überkritische Phase bzw. die flüssige Phase kennzeichnen.

In einer Gegenstromkolonne mit teilweiser Produktrückführung wird in der ersten Stufe als Kopfprodukt ein Neutralöl erhalten, das keine Phenole und Basen enthält. Das Sumpfprodukt enthält die Phenole und Basen. Die Abtrennung der Neutralöle aus dem Gasstrom erfolgt durch Entspannen auf 30 - 90 bar, vorzugsweise 50 - 70 bar oder/und Erhitzen auf 60 - 120 °C, vorzugsweise 80 - 100 °C, im Abscheider.

In der zweiten Stufe wird das Gemisch aus Phenolen und Basen durch Extraktion mit einem Gemisch aus CO₂ und Propan als Schleppmittel in Basen und Phenolen zerlegt. Die zweite Extraktionsstufe wird zweckmäßigerweise bei einer um 10 - 50 K, vorzugsweise 20 - 40 K, höheren Temperatur als die erste Stufe durchgeführt. Bei der Abtrennung des Neutralöls ist eine Assoziation zwischen Phenolen und Basen wirksam. Bei höherer Temperatur wird die Assoziation schwächer und eine Trennung von Basen und Phenolen erleichtert. Während mit reinem CO₂ als überkritisches Extraktionsmittel keine für eine praktische Trennung geeignete Trennfaktoren erreichbar sind, können überraschenderweise durch die Zugabe des Schleppmittels Propan relativ hohe Trennfaktoren (α) von 1,2 - 1,5 je nach Druck, Temperatur und Phenolgehalt erhalten werden. Die Beladung beträgt 5 - 20 Gew.-%. Dabei gehen die Basen in das Kopfprodukt der Gegenstromextraktion und die Phenole in das Sumpfprodukt. Die Basen werden aus dem Gasstrom durch Entspannen auf 30 - 90 bar, vorzugsweise 50 - 70 bar, oder/und Erwärmen auf 60 - 120 °C, vorzugsweise 80 - 100 °C, im Abscheider abgetrennt.

Die als Kopfproduktion der zweiten Extraktionsstufe abgezogenen Basen können teilweise als Schleppmittel in die erste Extraktionsstufe zurückgeführt werden. Den im Eingangsprodukt vorhandenen Basenanteil entsprechend, wird ein weiterer Teil der Basen als Produkt entnommen. Die als Rückstand anfallenden Phenole sind frei von Neutralöl und Basen.

Eisenbach und Niemann (Erdöl und Kohle-Erdgas, Petrochemie, Bd. 34, (1981), 296 - 300) berichten über Versuche zur Aufbereitung von Braunkohlenteeren mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid, überkritischem Ethan und Propan. Danach werden bei 55 °C und 200 bar die Kreosote selektiv mit CO₂ und die Paraffine selektiv mit Ethan extrahiert.

Im Steinkohlenteeröl sind die Begleitstoffe der Phenole aber keine Aliphaten, sondern Benzol-Homolo-

ge, Naphthalin und Teerbasen. Die Benzol-Homologen mit Naphthalin ergeben das sogenannte Neutralöl. Wird z. B. Carbolöl mit überkritischem CO₂ oder Ethan extrahiert, so ist innerhalb der analytischen Fehlergrenze keine selektive Trennung von Neutralöl und Phenolen zu beobachten. Auch die Extraktion von entbastem Carbolöl mit Gemischen aus CO₂ und Propan läßt keine selektive Löslichkeit in Hinsicht auf eine Trennung der Neutralöle von den Phenolen erkennen. Erst die Zugabe eines Basengemisches als weiterem Schleppmittel führt zu einer merklichen Selektivität. Das Neutralöl wird dann bevorzugt gelöst. Die Menge an Basen sollte aber die zur Neutralisation notwendige stöchiometrische Menge nicht überschreiten. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn gerade soviel Basen zugesetzt werden, daß ihr Gehalt etwa dem halben Gehalt an Phenolen in dem jeweiligen Teeröl entspricht.

Die nachstehenden Beispiele sollen den Prozeß anhand der Fig. 1 näher erläutern, ohne die Erfindung darauf zu beschränken.

Beispiel 1:

100 Gew.-Teile Carbolöl mit 24,0 Gew.-% Phenolen, 3,2 Gew.-% Teerbasen und 72,8 Gew.-% Neutralölen aus Tank (1) werden mit 9,0 Gew.-Teilen Teerbasen aus Tank (2) in die Mitte der Gegenstromkolonne (3) eingespeist. Die Gegenstromkolonne (3) wird von unten nach oben von Kohlendioxid, das 30 Gew.-%, bezogen auf CO₂, Propan enthält, unter einem Druck von 110 bar bei einer Temperatur von 40 °C durchströmt. Als Packungsmaterial enthält die Kolonne eine Drahtgewebepackung (Sulzer). Die Beladung des Gemisches aus CO₂ und Propan mit schwerflüchtigen Verbindungen beträgt 20 Gew.-%.

Das die Kolonne am Kopf verlassende Extraktionsmittel enthält Neutralöl, in welchem nur noch Spuren von Basen und Phenolen vorhanden sind. In dem der Kolonne nachgeschalteten Abscheider (4) wird durch Entspannung des Extraktes auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C das gelöste Neutralöl praktisch vollständig abgetrennt. Ein Teil des Neutralöls wird auf den Kopf der Gegenstromkolonne (3) aufgegeben, um ein Rücklaufverhältnis von 3 einzustellen. Der Rest wird im Tank (10) zwischengelagert. Das den Abscheider (4) verlassende Gas wird im Kühler (5) gemeinsam mit dem Gas aus dem Abscheider (6) abgekühlt und mit dem Kompressor (7) in den Gaskreislauf nach Passieren eines Vorwärmers (8, 13) zurückgegeben.

Das die Phenole und Basen enthaltende Sumpfprodukt aus Kolonne (3) (36,2 Gew.-Teile) wird in den mittleren Teil der Gegenstromkolonne (9) der zweiten Stufe eingespeist. Hier findet bei 110 bar und 60 °C eine Gegenstromextraktion mit Kohlendioxid, das 30 Gew.-% Propan als Schleppmittel enthält, statt. Die erzielte Beladung des Extraktionsmittels beträgt 7 bis 8 Gew.-%. Bei einem Trennfaktor (α) von über 1,4 fallen als Kopfprodukt die Basen an. Als Sumpfprodukt werden die Phenole abgezogen und über den Tank (11) der Phenolaufbereitung zugeführt. Das die Basen enthaltende Extraktions-

mittel verläßt die Gegenstromkolonne (9) am Kopf und wird im Abscheider (6) von den gelösten Basen durch Entspannung auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C befreit.

Die abgetrennten Basen enthalten nur Spuren von Neutralölen und Phenolen. Ein Teil der Basen wird am Kopf der Kolonne (9) zur Einstellung eines Rücklaufverhältnisses von 4 aufgegeben. Der Rest wird im Tank (2) zwischengelagert, um der Basenaufarbeitung zugeführt zu werden oder als zusätzliches Schleppmittel für die erste Extraktionsstufe zu dienen.

Verluste an Extraktionsmitteln werden aus dem im Druckbehälter (12) befindlichen Gemische aus Kohlendioxid und Propan ergänzt.

Beispiel 2:

In die Gegenstromkolonne (3) werden Carbolöl und Collidin aus Tank (1) und Tank (2) etwa in der Mitte eingespeist. Dabei wird die Collidinmenge so bemessen, daß ein Gemisch mit einem Gehalt von etwa 10 % an Basen entsteht. Die Gegenstromkolonne (3) wird von unten nach oben von Kohlendioxid, das 63 Gew.-% Propan enthält, durchströmt. Der Druck in der Kolonne beträgt 110 bar, die Temperatur 40 °C. Als Packungsmaterial enthält die Kolonne ein Drahtgewebe (Sulzerpackung). Die Beladung des Gemisches aus CO₂ und Propan mit schwerflüchtigen Verbindungen beträgt 20 Gew.-%.

Das die Kolonne am Kopf verlassende Extraktionsmittel enthält Neutralöl, in welchem nur noch Spuren von Basen und Phenolen vorhanden sind. In dem der Kolonne nachgeschalteten Abscheider (4) wird durch Entspannung des Extraktes auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C das gelöste Neutralöl praktisch vollständig abgetrennt. Ein Teil des Neutralöls wird als Rücklauf auf den Kopf der Gegenstromkolonne aufgegeben. Das den Abscheider (4) verlassende Gas wird im Kühler (5) gemeinsam mit dem Gas aus dem Abscheider (6) abgekühlt und mit dem Kompressor (7) in den Gaskreislauf nach Passieren eines Vorwärmers (8, 13) zurückgegeben.

Das die Phenole und Basen enthaltende Sumpfprodukt aus Kolonne (3) wird in den mittleren Teil der Gegenstromkolonne (9) der zweiten Stufe als Zulauf eingespeist. Hier findet bei 110 bar und 40 °C eine Gegenstromextraktion mit Kohlendioxid, das 63 Gew.-% Propan als Schleppmittel enthält, statt. Die hier erzielte Beladung des Extraktionsmittels beträgt etwa 15 Gew.-%. Bei einem Trennfaktor $\alpha > 1,3$ fallen als Kopfprodukt die Basen an. Als Sumpfprodukt werden die Phenole abgezogen. Das die Basen enthaltende Extraktionsmittel verläßt die Gegenstromkolonne (9) am Kopf und wird im Abscheider (6) von den gelösten Basen durch Entspannung auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C befreit. Die abgetrennten Basen werden in drei Teilströme aufgeteilt, von denen der erste dem Carbolöl als Schleppmittel der ersten Stufe und der zweiten als Rücklauf der Extraktionskolonne (9) zugeführt werden, während der dritte als Produktstrom die mit dem Carbolöl zugeführten Basen abführt.

Beispiel 3:

In den mittleren Teil der Gegenstromkolonne (3) der ersten Verfahrensstufe werden Carbolöl und Diethylamin zugepumpt. Dabei wird die Menge an Diethylamin so bemessen, daß ein Gemisch mit einem Gehalt an Diethylamin von 10 Gew.-%, bezogen auf Carbolöl, entsteht. Die Gegenstromkolonne (3) wurde von unten nach oben von Kohlendioxid durchströmt. Der Druck in der Kolonne beträgt 135 bar, die Temperatur 40 °C. Als Packungsmaterial enthält die Kolonne ein Drahtgewebe (Sulzerpackung). Die Beladung des CO₂ mit schwerflüchtigen Verbindungen beträgt 20 Gew.-%.

Das die Kolonne (3) am Kopf verlassende Extraktionsmittel enthält Neutralöl, in welchem nur noch Spuren von Basen und Phenolen vorhanden sind. In dem der Kolonne nachgeschalteten Abscheider (4) wird durch Entspannung auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C das gelöste Neutralöl praktisch vollständig abgetrennt. Ein Teil des Neutralöls wird als Rücklauf auf den Kopf der Gegenstromkolonne (3) aufgegeben. Das den Abscheider (4) verlassende Gas wird im Kühler (5) gemeinsam mit dem Gas aus dem Abscheider (6) abgekühlt und mit dem Kompressor (7) in den Gaskreislauf nach Passieren eines Vorwärmers (8, 13) zurückgegeben.

Das die Phenole und Basen enthaltende Sumpfprodukt aus Kolonne (3) wird in den mittleren Teil der Gegenstromkolonne (9) der zweiten Verfahrensstufe als Zulauf eingespeist. Hier findet bei 135 bar und 70 °C eine Gegenstromextraktion mit Kohlendioxid statt. Die erzielte Beladung des Extraktionsmittels beträgt etwa 3 Gew.-%. Bei einem Trennfaktor von etwa 0,85 fallen als Kopfprodukt die Basen an. Als Sumpfprodukt werden die Phenole abgezogen. Das die Basen enthaltende Extraktionsmittel verläßt die Gegenstromkolonne (9) am Kopf und wird im Abscheider (6) von den gelösten Basen durch Entspannung auf 70 bar und Erwärmung auf 130 °C befreit. Die abgetrennten Basen werden in drei Teilströme aufgeteilt, von denen der erste dem Carbolöl als Schleppmittel der ersten Stufe, der zweite als Rücklauf der Extraktionskolonne (9) zugeführt und der dritte als Produktstrom abgezogen werden. Aus dem Basengemisch kann das Diethylamin durch Destillation zurückgewonnen werden.

Nach dem erfindungsgemäßen und umweltfreundlichen Verfahren ist eine quantitative Auftrennung von Phenolen, Basen und Neutralölen, wie sie in den Fraktionen des Steinkohlenteers vorhanden sind, bei geringem Energieverbrauch möglich, ohne daß dabei Rückstände entstehen.

Patentansprüche

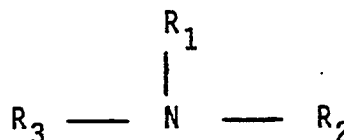
1.) Verfahren zur Abtrennung von Phenolen und Basen aus Steinkohlenteerölen durch Extraktion, dadurch gekennzeichnet, daß die Teeröle mit einem überkritischen Extraktionsmittel unter Zusatz eines Schleppmittels in zwei Stufen extrahiert werden, wobei in der ersten Stufe die Neutralöle und in der zweiten Stufe die Basen von den Phenolen abgetrennt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid als überkritische Komponente und als Schleppmittel ein Kohlenwasserstoff mit einer Kettenlänge von 3 bis 8 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid als überkritische Komponente und Propan als Schleppmittel mit Konzentrationen von 5 - 80 Gew.-%, vorzugsweise von 20 - 60 Gew.-%, bezogen auf CO₂, verwendet werden.

4.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe zur Abtrennung der Neutralöle als weiteres Schleppmittel Basen mit einer Konzentration von 2 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 20 Gew.-%, bezogen auf das Steinkohlenteeröl, zugesetzt werden.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als geeignete Basen Collidin, Pyridin, Alkylderivate des Pyridins oder Amine der Struktur



verwendet werden, worin R₁, R₂, R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen sein können.

6.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der in der zweiten Stufe als Kopfprodukt anfallenden Basen als Schleppmittel in den Zulauf der ersten Stufe als Schleppmittel zurückgeführt wird.

7.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck bei der Gegenstromextraktion 80 - 200 bar, vorzugsweise 100 - 120 bar, beträgt.

8.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Extraktion 30 - 100 °C, vorzugsweise 40 - 60 °C, beträgt.

9.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der in den Abscheidern (4, 6) anfallenden Extrakte als Rücklauf auf die jeweilige Kolonne (3, 9) gegeben wird.

10.) Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid als überkritische Komponente und Butan als Schleppmittel verwendet wird.

11.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die vollständige Abscheidung des Neutralöls aus dem Gasstrom nach der ersten Stufe durch Entspannung auf 30 - 90 bar, vorzugsweise 50 - 70 bar oder/und Erwärmung auf 60 - 120 °C, vorzugsweise 80 - 100 °C, im Abscheider erfolgt.

12.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die vollständige Abscheidung der Basen aus dem Gasstrom nach der zweiten Stufe durch Entspannen auf 30 - 90 bar, vorzugsweise auf 50 - 70 bar, oder/und Erwärmung

auf 60 - 120 °C, vorzugsweise 80 - 100 °C, im Abscheider erfolgt.

13.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Basen von den Phenolen in der zweiten Extraktionsstufe bei einer um 10 - 50 K, vorzugsweise 20 - 40 K, höheren Temperatur als die Extraktion des Neutralöls in der ersten Extraktionsstufe erfolgt.

Revendications

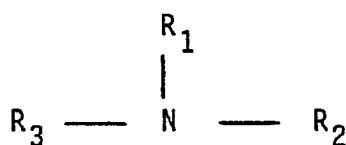
1. Procédé pour la séparation de phénols et de bases par extraction à partir d'huiles de goudron, caractérisé en ce que l'on extrait les huiles de goudron en deux étapes avec un agent d'extraction surcritique en ajoutant un agent d'entraînement, les huiles neutres étant séparées des phénols dans la première étape et les bases dans la deuxième étape.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise de l'anhydride carbonique en tant que composant surcritique et un hydrocarbure ayant une longueur de chaîne de 3 à 8 atomes de carbone en tant qu'agent d'entraînement.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise de l'anhydride carbonique en tant que composant surcritique et du propane en tant qu'agent d'entraînement avec des concentrations de 5 à 80% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids par rapport au CO₂.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la première étape pour la séparation des huiles neutres, on ajoute en tant qu'agent d'entraînement additionnel des bases à une concentration de 2 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids par rapport à l'huile de goudron de houille.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que bases appropriées la collidine, la pyridine, des dérivés alkylés de la pyridine ou des amines de structure



dans laquelle R₁, R₂ et R₃ peuvent être un atome d'hydrogène ou un reste alkyle avec 1 à 12 atomes de carbone.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une partie des bases produites en tant que produit de tête dans la seconde étape est recyclée en tant qu'agent d'entraînement à l'alimentation de la première étape.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la pression lors de l'extraction à contre-courant est de 80-200 bars, de préférence de 100-120 bars.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température lors de l'extraction est de 30-100°C, de préférence de 40-60°C.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caracté-

térisé en ce qu'une partie des extraits produits dans les séparateurs (4, 6) est recyclée sur la colonne correspondante (3, 9).

10. Procédé selon les revendications 1, 2 et 4 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise de l'anhydride carbonique en tant que composant surcritique et du butane en tant qu'agent d'entraînement.

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la séparation totale de l'huile neutre à partir du courant gazeux après la première étape s'effectue par détente à 30-90 bars, de préférence à 50-70 bars ou/et par chauffage à 60-120°C, de préférence à 80-100°C dans le séparateur.

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la séparation totale des bases à partir du courant gazeux après la deuxième étape s'effectue par détente à 30-90 bars, de préférence à 50-70 bars ou/et par chauffage à 60-120°C, de préférence à 80-100°C dans le séparateur.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la séparation des bases des phénols dans la deuxième étape d'extraction s'effectue à une température supérieure de 10 à 50 K, de préférence de 20 à 40 K à celle de l'extraction de l'huile neutre dans la première étape d'extraction.

Claims

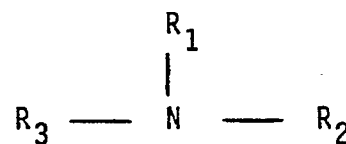
1. A process for the separation of phenols and bases from coal tar oils by extraction, characterized in that the tar oils are extracted in two stages with a supercritical extraction agent with the addition of an entrainer, the neutral oils being separated in the first stage, and the bases being separated in the second stage, from the phenols.

2. A process according to Claim 1, characterized in that carbon dioxide is used as the supercritical component and a hydrocarbon with a chain length of from 3 to 8 carbon atoms is used as the entrainer.

3. A process according to Claims 1 and 2, characterized in that carbon dioxide is used as the supercritical component and propane is used as the entrainer with concentrations of from 5 to 80% by weight, preferably from 20 to 60% by weight, relative to CO₂.

4. A process according to Claims 1 and 3, characterized in that bases with a concentration of from 2 to 30% by weight, preferably from 5 to 20% by weight, relative to the coal tar oil, are added as a further entrainer to separate the neutral oils in the first stage.

5. A process according to Claims 1 to 4, characterized in that as suitable bases collidine, pyridine, alkyl derivatives of pyridine or amines of the structure



in which R₁, R₂, R₃ may be a hydrogen atom or an alkyl radical with from 1 to 12 carbon atoms, are used.

6. A process according to Claims 1 to 5, characterized in that part of the bases produced as the top product in the second stage is returned as an entrainer to the feed of the first stage as an entrainer. 5
7. A process according to Claims 1 to 6, characterized in that the pressure during the counterflow extraction amounts to from 80 to 200 bar, preferably from 100 to 120 bar. 10
8. A process according to Claims 1 to 7, characterized in that the temperature during the extraction amounts to from 30 to 100°C, preferably from 40 to 60°C. 15
9. A process according to Claims 1 to 8, characterized in that part of the extracts produced in the separators (4, 6) is fed as reflux to the respective column (3, 9). 20
10. A process according to Claims 1, 2 and 4 to 9, characterized in that carbon dioxide is used as the supercritical component and butane is used as the entrainer. 25
11. A process according to Claims 1 to 10, characterized in that the complete separation of the neutral oil from the gas flow is carried out in the separator after the first stage by release of pressure to from 30 to 90 bar, preferably from 50 to 70 bar, and/or heating to from 60 to 120°C, preferably from 80 to 100°C. 30
12. A process according to Claims 1 to 11, characterized in that the complete separation of the bases from the gas flow is carried out in the separator after the second stage by a release of pressure to from 30 to 90 bar, preferably from 50 to 70 bar, and/or heating to from 60 to 120°C, preferably from 80 to 100°C. 35
13. A process according to Claims 1 to 12, characterized in that the separation of the bases from the phenols is carried out in the second extraction stage at a temperature higher by from 10 to 50 K, preferably from 20 to 40 K, than the extraction of the neutral oil in the first extraction stage. 40

45

50

55

60

65

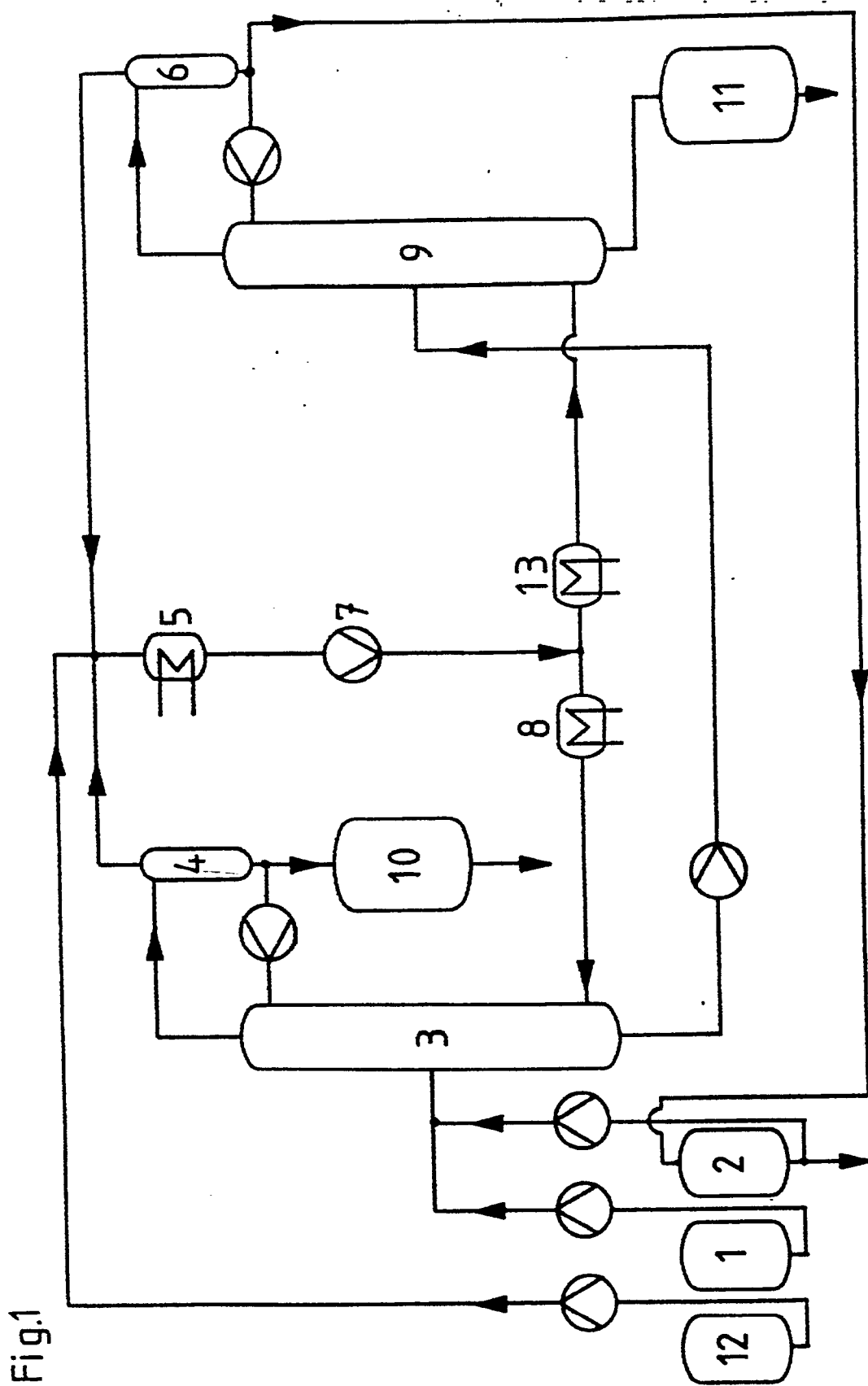


Fig.1