

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 265 598
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87110278.6

51

Int. Cl. 4: **C10C 1/00**

22

Anmeldetag: 16.07.87

30

Priorität: 28.10.86 DE 3636560

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.88 Patentblatt 88/18

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71

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

72

Erfinder: **Beneke, Herbert, Dr.
Wartburgstrasse 97
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)
Erfinder: Alscher, Arnold, Dr.
Zeissbogen 10
D-4300 Essen(DE)
Erfinder: Oberkobusch, Rudolf, Dr.
Am Botanischen Garten 3
D-4100 Duisburg 1(DE)
Erfinder: Peter, Siegfried, Prof. Dr.
Lindenweg 3
D-8525 Uttenreuth-Weiher(DE)
Erfinder: Jaumann, Wolfgang
Gerlestrasse 13
D-8500 Nürnberg 40(DE)**

54

Verfahren zur Entsalzung von Steinkohlenteeren und -pechen.

57 Steinkohlenteere und -peche lassen sich mit Wasser und einem Kohlendioxid enthaltenden Gas entsalzen, wenn das System im überkritischen Zustand vorliegt. Wird die Wäsche einstufig durchgeführt, so werden die Chloride nahezu vollständig und die Zinksalze zu mehr als 50 % entfernt. Dabei verbleiben alle Harze in den Teeren bzw. Pechen. Bei einem mehrstufigen Waschprozeß kann die Salzabscheidung noch verbessert werden.

EP 0 265 598 A1

Verfahren zur Entsalzung von Steinkohlenteeren und -pechen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Salzen, insbesondere von Natrium- und Ammoniumchlorid und Zinksulfid, aus Steinkohlenteeren und -pechen.

Das im Rohteer vorhandene Ammoniumchlorid verursacht bei der Teeraufarbeitung starke Korrosionsschäden in den Destillationskolonnen. Da das Salz wasserlöslich ist, wird das im Rohteer enthaltene Wasser mechanisch abgeschieden. Im Teer verbleiben jedoch noch etwa bis zu 2 % Wasser (Franck/Collin: Steinkohlenteer, S. 27). Durch eine zusätzliche Wasserwäsche kann der Gehalt an Ammoniumchlorid weiter gesenkt werden. Diese Maßnahme ist jedoch zu aufwendig, wenn der Chloridgehalt soweit vermindert werden soll, daß keine Chlorid-Korrosion mehr stattfindet. Daher wird üblicherweise das Chlorid an einer stärkeren Base gebunden, um zu vermeiden, daß das Ammoniumchlorid in die Gasphase übergeht. Dies geschieht im allgemeinen durch Zudosierung einer dem Chloridgehalt des Teeres angepaßten Menge einer wäßrigen NaOH- oder Na_2CO_3 -Lösung.

Die gebildeten Salze bleiben wie auch alle anderen Aschebildner bei der Teeraufarbeitung in dem jeweiligen Destillationsrückstand, also im Normalpech, Hartpech oder Pechkoks.

Insbesondere bei der Verwendung des Pechs als Bindemittel bzw. des Kokes als Kohlenstoffmaterial bei der Herstellung von Anoden für die Aluminiumelektrolyse sind metallische Verunreinigungen äußerst unerwünscht. Sie bilden nicht nur zusätzliche Schlacken, sondern erhöhen auch den Abbrand der Anoden. Dies gilt insbesondere für Natrium, das als Oxidationskatalysator wirkt (Light Metals, AIME 1981, 471-476).

Für die Entfernung unlöslicher Aschebildner gibt es zahlreiche Verfahren wie Filtrieren, Zentrifugieren und promotorbeschleunigtes Absitzenlassen, gegebenenfalls auch unter Verwendung überkritischer Lösungsmittel. All diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie nicht selektiv wirken, sondern alle nicht löslichen oder spezifisch schwereren Partikel abtrennen, wie beispielsweise rußartige Teerharze, die in Chinolin unlöslich sind. Diese sogenannten Alpha-Harze sind wichtige Bestandteile des Steinkohlenteerpechs für die genannten Anwendungsbeispiele, da sie die Koksausbeute und die Anodenfestigkeit entscheidend beeinflussen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Salze aus Steinkohlenteeren und -pechen selektiv entfernt werden können. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Steinkohlenteere oder -peche mit Wasser und einem Kohlendioxid enthaltenden Gas, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungs- oder/und Schleppmittels, in einem Druckbehälter bei einer Temperatur und einem Druck in der Nähe des kritischen Punktes des verwendeten Gases gewaschen und dekantiert werden, wobei die flüssig oder gelöst vorliegenden Teere oder Peche und das Wasser getrennt abgezogen und danach entspannt werden.

Durch den Zusatz von Lösungsmitteln kann die Temperatur des Waschprozesses und die Viskosität, insbesondere bei hochschmelzenden Pechen, gesenkt werden. Bei Teeren und Normalpechen ist dies nicht erforderlich, da sich das überkritische Kohlendioxid nicht nur im Wasser, sondern auch im Teer bzw. Pech gut löst. Zusätzliche Schleppmittel bieten die Möglichkeit, auch die Dichte der Phasen zu beeinflussen.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß das im Teer als unlösliches Zinksulfid vorliegende Zink sich zu einem erheblichen Teil in der wäßrigen Phase löst, nach dem Entspannen ausfällt und abfiltriert werden kann. So ist es möglich, das vom Zinksalz befreite Waschwasser im Kreislauf zu führen und den Gehalt an Natrium- bzw. Ammoniumchlorid soweit anzureichern, wie dies aus technischen Gründen sinnvoll ist. Danach muß das Waschwasser zumindest teilweise aufgearbeitet oder erneuert werden.

Während des Waschprozesses liegt das System Pech oder Teer, Wasser und CO_2 -haltiges Gas vorzugsweise im überkritischen Zustand vor. Werden zusätzliche Schlepp- oder Lösungsmittel verwendet, so können sie durch stufenweises Entspannen von dem Pech getrennt und wiederverwendet werden. Als Lösungsmittel kommen alle bekannten Pechlösungsmittel in Frage, also reine Aromaten, wie z. B. Toluol, oder aromatische Öle, wie z. B. Waschöl, oder auch Teerbasen, wie Pyridin und Chinolin, die teilweise auch als Schleppmittel verwendet werden können. Kohlendioxid enthaltende Gase sind neben reinem Kohlendioxid auch Mischungen vor allem mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Propan, Butan oder Flüssiggas.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

50

Beispiel 1

400 g Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 70 °C und einem Aschegehalt von 2600 ppm werden mit 500 g Wasser in einem Rührautoklaven gebracht, dieser verschlossen und auf 150 °C aufgeheizt.

Während des Aufdrückens des CO₂-Gases wird mit dem Durchmischen der beiden Phasen begonnen. Bis zur Beendigung des Versuchs nach 3 Stunden wird der CO₂-Druck auf 100 bar gehalten.

Die Phasen werden getrennt und abgelassen.

Proben des Einsatzpechs und des gewaschenen Peches werden nach DIN 51719 verascht und auf ZnO und NaCl untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1

	Asche ges.	ZnO	NaCl
Einsatzpech	2600 ppm	1095 ppm	455 ppm
gewaschenes Pech	1100 ppm	137 ppm	26 ppm
Abnahme	57,7 %	87,5 %	94,3 %

Beispiel 2

400 g Steinkohlenteer mit einem Gehalt an 653 ppm Zink und 1652 ppm Chlor (nach DIN 51577) werden mit 400 g Wasser in einem Autoklaven gegeben, auf 80 °C aufgeheizt und durch Aufdrücken von CO₂ auf einen Druck von 100 bar gebracht.

Man rührt 4 Stunden lang intensiv, danach werden durch Stehenlassen beide Phasen wieder getrennt.

Der Asche- und Zinkgehalt und das Chlor im Teer werden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

	Asche ges.	ZnO	Cl
Einsatzteer	3100 ppm	813 ppm	1652 ppm
gewaschener Teer	900 ppm	336 ppm	42 ppm
Abnahme	71 %	59 %	97,5 %

Wie die Analysen zeigen, werden das Chlor bzw. die Chloride bereits durch eine einstufige Wäsche nahezu vollständig entfernt. Der Gehalt an Zink und anderen Aschebildnern kann durch eine mehrstufige Wäsche mit intensiverer Durchmischung noch weiter abgesenkt werden. Dabei ist es vorteilhaft, das Waschwasser im Gegenstrom zu führen und die beim Entspannen anfallenden unlöslichen Salze abzufiltrieren.

5 Der entscheidende Vorteil dieses selektiven Verfahrens ist darin zu sehen, daß der Anteil der Harze in den Teeren und Pechen unverändert bleibt.

10 Ansprüche

10

1. Verfahren zur Entsalzung von Steinkohlenteeren und -pechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Steinkohlenteere oder -peche mit Wasser und einem Kohlendioxid enthaltenden Gas, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungs-oder/und Schleppmittels, in einem Druckbehälter bei einer Temperatur und einem Druck in der Nähe des kritischen Punktes des verwendeten Gases gewaschen und dekantiert werden, 15 wobei die flüssig oder gelöst vorliegenden Teere oder Pecher und das Wasser getrennt abgezogen und danach entspannt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Gas Kohlendioxid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Gas ein Gemisch aus Kohlendioxid und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoffe verwendet wird.

20

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem System Pech oder Teer, während des Waschprozesses das CO₂-haltige Gas im überkritischen Zustand vorliegt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschwasser nach dem Entspannen filtriert und im Kreislauf geführt wird.

25

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Teeren oder Pechen nach dem Waschen die Lösungs- und Schleppmittel durch stufenweises Entspannen zurückgewonnen werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in mehreren Stufen durchgeführt wird.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	FR-A-1 038 775 (F.J. COLLIN AG) * Insgesamt * ---	1-7	C 10 C 1/00
Y	DE-A-3 539 432 (INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ) * Ansprüche 1,2,6; Seite 6, Zeilen 22-32; Seite 7, Zeilen 16-32; Seiten 8-10; Beispiel 1 * ---	1-7	
Y	GB-A- 849 987 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * Seite 2, Zeilen 18-51,87-105; Ansprüche 1,3 * -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 10 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1988	Prüfer HILGENGA K.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			