

## Die Gewinnung von Naphthalin aus dem Steinkohlenteer\*

Von E. ZÜGER

Schweizerische Teerindustrie AG, Pratteln

*Professor August Guyer gewidmet*

### Summary

The extraction of naphthalene from coal-tar takes place in two stages. The first stage is combined with the crude distillation of the tar and results in an oil containing up to 75% of naphthalene. In the second stage this oil is cooled so that the naphthalene crystallizes and may be separated by means of centrifugation or hot pressing. The extracted product is of a purity of minimum 96% and serves as a raw product for the fabrication of phthalic anhydride. For other purposes a purity higher than 99% is required. This degree of purity may be obtained by treating the product with concentrated sulphuric acid and subsequent distillation, as well as by reaction with hydrogen under pressure or with metallic sodium.

Von den Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers findet Naphthalin in beachtlichem Ausmaß technische Verwendung. Rund 80% davon werden als 96prozentiges Produkt mit dem Erstarrungspunkt von mindestens 78° zu Herstellung von Phthalsäureanhydrid verbraucht; die übrigen 20% finden als raffinierte, rund 99prozentige Qualität, Erstarrungspunkt über 79,5°, zur Gewinnung von Insektiziden, Farbstoffen, Gerbstoffen, Detergentien u. a. m. Verwendung.

Seit einigen Jahren ist zwar auch die Erdölindustrie als bedeutender Rohstofflieferant für Phthalsäureanhydrid-Erzeuger auf den Plan getreten, weil *o*-Xylol ebensogut als Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann. Außerdem ist es gelungen, die in bestimmten Erdölfractionen reichlich vorhandenen Methylnaphthaline durch hydrierende Spaltung über Katalysatoren in Naphthalin umzuwandeln und dieses durch Rektifizierung in genügend reiner Form zu gewinnen. Die Vereinigten Staaten besaßen im verflossenen Jahr bereits Kapazitäten für 180 000 t Petronaphthalin neben solchen für 220 000 t Teernaphthalin. In Europa ist zur Zeit noch keine Anlage zur Gewinnung von Naphthalin aus Erdöl in Betrieb.

Trotz der Konkurrenz aus dem Erdölsektor besitzt der Steinkohlenteer als Naphthalinlieferant auch heute noch eine sehr große Bedeutung, denn das Steinkohlenteer-Naphthalin ist billiger, vorausgesetzt, daß zur Gewinnung neuere, dem Stand der Technik angepaßte Verfahren angewandt werden.

Der Naphthalingehalt des Steinkohlenteers schwankt im Bereich von 4 bis 11%. Er hängt insbesondere ab von der Natur der eingesetzten Steinkohle, von der Art des

Verkokungsverfahrens sowie von der Höhe der Verkokungstemperatur. Schließlich können auch noch bei der destillativen Aufarbeitung des Teers gewisse Veränderungen des Naphthalingehaltes eintreten.

Ähnlich wie bei der Rohdestillation des Erdöls wird der Teer zur Gewinnung seiner Inhaltsstoffe in Röhrenöfen erhitzt und in einem Brüdenraum entspannt. In der nachgeschalteten Bodenkolonne wird rektifiziert, und die Produkte werden als Seitenströme abgezogen. Die Hauptmenge des Naphthalins fällt dabei in einer als Naphthalinöl bezeichneten Mittelfraktion an. Heute ist man bestrebt, die Konzentration des Naphthalins in der Naphthalinölfraction möglichst hoch zu fahren, um die anschließenden Reinigungsstufen zu vereinfachen. Zu diesem Zweck werden Kolonnen mit über 100 Glockenböden eingesetzt, wobei allein für die Aufstärkung des Naphthalins rund 50 Böden reserviert sind. Einzelne Verfahren erreichen eine zusätzliche Konzentrierung des Naphthalins dank Erhöhung des Rücklaufverhältnisses, durch Ausdampfung des Kolonnenablaufes oder des Naphthalinöl-Seitenstromes. Teerdestillateure, welche derart konzipierte, moderne Anlagen nicht besaßen, haben sich insbesondere während des Naphthalinbooms zu Anfang der sechziger Jahre so geholfen, um die gleiche Konzentrierung zu erreichen, indem sie die naphthalinreiche Ölfraction in einer nachgeschalteten Anlage nochmals verdampften und erneut rektifizierten. Bei dieser Arbeitsweise wird aber zwangsläufig zusätzliche Energie verbraucht.

Die Naphthalinkonzentration im Naphthalinöl, welche auf destillativem Weg, sei es in der Primärdestillation des Teers oder in der nachgeschalteten Rektifizierung eines naphthalinhaltigen Mittelölschnittes, erreicht werden kann, liegt bei 65 bis 75%. Die naphthalinfremden Bestandteile in diesem Konzentrat sind:

- Teersäuren in der Größenordnung von 8 bis 15% des Naphthalinöls. Sie bilden mit dem Naphthalin azeotrope Bereiche, deren Zusammensetzung und Siedeverhalten in der Arbeit von SWIETOSLAWSKI<sup>1</sup> eingehend untersucht worden ist.
- Teerbasen 2 bis 4%, insbesondere Chinolin und seine Homologe.
- Thionaphthen 2 bis 4%, dessen Siedepunkt sehr nahe bei dem des Naphthalins liegt.

\* Eingegangen am 1. April 1967.

<sup>1</sup> W. SWIETOSLAWSKI, *Physikalische Chemie des Steinkohlenteers*, übersetzt von M. LENARTOWSKI, Verlag Hoffmann, Köln 1959.

- *Methylnaphthaline*, etwa 10%, deren Siedelage durch den Azeotropiemechanismus mit den Teersäuren gedrückt wird.
- Eine Vielzahl von *tiefer als Naphthalin siedenden Teer-inhaltsstoffen* geringer Konzentration, insbesondere Harzkörper, wie Methylinden, sowie Tri- und Tetramethylhomologe des Benzols.
- Ähnlich wie Naphthalin siedende oder mit diesem Azeotrope bildende, *aliphatische Kohlenwasserstoffe*. Hochtemperaturteere enthalten geringe Mengen solcher Aliphaten.

Mit dem Naphthalinöl werden normalerweise 80%, in günstigen Fällen bis 90% des ursprünglich im Teer vorhandenen Naphthalins abgezogen. 10 bis 15% des Naphthalins sind in den Nachbarfraktionen des Naphthalinöls, hauptsächlich im tiefer siedenden Carbolöl, gelöst. In der Regel können die Naphthalinanteile des Carbolöls als Beigabe der Zerlegung dieses Öls gewonnen werden. Die hochsiedenden Anthracenole und der Destillationsrückstand, das Pech, enthalten etwa 5% des Teernaphthalins.

Für die *Verarbeitung des Naphthalinöls* auf etwa 96-prozentiges Naphthalin mit dem Erstarrungspunkt von mindestens 78° (Rohstoff für Phthalsäureanhydrid) sind verschiedene Verfahren in Betrieb:

- *Destillative Verfahren*. Das Naphthalinöl wird vorerst durch Wäsche mit Natronlauge von den Teersäuren befreit und nach Bedarf mit verdünnter Schwefelsäure entbast. Damit sind die Azeotropbildner eliminiert, und die Gewinnung von 96-prozentigem Naphthalin durch Rektifizierung ist unter der Voraussetzung möglich, daß der Thionaphthengehalt tief liegt.
- *Warmpreßverfahren*. Bis in die vierziger Jahre wurde fast alles Naphthalin mit Handpressen aus dem warmen Naphthalinbrei gepreßt und als Warmpreßgut in Form von 20 bis 40 kg schweren Kuchen auf den Markt gebracht. Neuerdings hat das Preßverfahren durch Verwendung kontinuierlich arbeitender Schneckenpressen<sup>2</sup> eine Wiederbelebung erfahren. Die Qualität des Produktes kann mit der Temperatur des der Presse zulaufenden Naphthalinbreis variiert werden.
- *Kristallisationsverfahren*. Weitaus die meisten Naphthalinproduzenten gewinnen das Naphthalin durch Kristallisation aus dem Naphthalinöl, indem sie es in Rührkühler mit Mantelkühlung und Kratzarmen langsam auf 20 bis 25° kühlen, als Brei in Zentrifugen abziehen und schleudern. Das Schleudergut wird anschließend geschmolzen und mit Natronlauge gewaschen.

Um die Gewinnung von mindestens 96-prozentigem Naphthalin zu gewährleisten, sind einige Kunstgriffe erforderlich. Es ist darnach zu trachten, die Menge anhaftender Mutterlauge durch Erzeugung verhältnismäßig großer Kristalle gering zu halten. Dies geschieht, indem

<sup>2</sup> DP 1095 800 (1960), H. Koppers GmbH.

Übersättigungen durch dauerndes Rühren und langsames Abkühlen im Bereich von 1 bis 2°/Std. vermieden werden. Außerdem darf der Feststoffgehalt der ausgekühlten Mischung 50% nicht überschreiten, sonst ist der Brei nicht mehr rührbar. Deshalb müssen beim Auskühlen von Naphthalinöl mit über 65% Naphthalin Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Es liegt auf der Hand, für diesen Zweck das Ablauföl aus der Zentrifuge zu verwenden. Dieses Verfahren ist nicht in allen Fällen zweckmäßig, weil das Ablauföl mit Thionaphthen, das mit dem Naphthalin eutektische Gemische bildet, angereichert ist. Es sind daher andere Verdünnungsmittel versucht und patentrechtlich geschützt worden, so ein spezifisch schweres Anthracenöl<sup>3</sup>, das den Auftrieb der Naphthalinkristalle im Kühler steigert, oder ein Carbolöl, dessen niedrige Viskosität die Menge anhaftender Mutterlauge verringert.

Durch Waschen des Filterkuchens auf der Zentrifuge läßt sich die Qualität des Naphthalins nochmals verbessern. Als Waschmittel werden Natronlauge, heißes Wasser oder aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet<sup>4</sup>.

Wenn man mehrere mit Wasser gekühlte Kratzkühler hintereinanderschaltet und den Zyklus der Schälzentrifuge automatisiert, kann das Kristallisierverfahren kontinuierlich betrieben werden<sup>5</sup>.

Die Ausbeute an 96-prozentigem Naphthalin beträgt beim Kristallisierverfahren 80 bis 90%, bezogen auf das Naphthalin im Naphthalinöl. Sie ist einerseits von der Temperatur (Tabelle 1), andererseits von der Menge des Ablauföls abhängig. Es ist üblich, das Ablauföl nach der Entfernung der Teersäuren nochmals auszukühlen.

Tabelle 1

Temperatur des Ablauföls °C	Naphthalin- und Teersäuregehalt in % bei 0° und 50°	
	Naphthalin	Teersäuren im Öl
0	21	19
10	24	22
20	28	25
30	33	31
40	40	38

In der Regel ist das nach den geschilderten Verfahren gewonnene Naphthalin genügend rein für die Weiterverarbeitung zu Phthalsäureanhydrid. Naphthalin für andere Verwendungszwecke, wie Herstellung von Farbstoffen, Hydrierung zu Dekalin und Tetralin, Nitrierung, Chlorierung oder Oxydation zu Naphthochinon, muß raffiniert werden.

*Der Raffinationsprozeß* bezweckt die Eliminierung von Verunreinigungen verschiedenster Art, insbesondere Harzbildner, Teersäuren, Teerbasen und Thionaphthen. Das einfachste Verfahren ist die *Wäsche mit Schwefelsäure*

<sup>3</sup> DP 1054 440 (1959), Gesellschaft für Teerverwertung.

<sup>4</sup> DP 1022 573 (1958), Gesellschaft für Teerverwertung.

<sup>5</sup> Chem. Eng. 66 (1959) 80.

bei 90 bis 100°; mit 40prozentiger Säure zur Entfernung der Säuren und Basen und mit konzentrierter Säure zur Verharzung der Indene und zur Sulfonierung des Thionaphthens. Anschließend wird neutralisiert und rektifiziert. Dabei fällt ein weißes, mindestens 99prozentiges Naphthalin an.

Bei der Schwefelsäurewäsche müssen je nach der Natur der Verunreinigungen 6 bis 10% des Naphthalin-gewichtes an Schwefelsäure angewandt werden. Thionaphthen braucht ausgesprochen viel, weil mit der Sulfonierung des Thionaphthens gleichzeitig eine solche des Naphthalins zu  $\alpha$ -Naphthalin-Sulfonsäure stattfindet. Man rechnet, daß 6- bis 7mal mehr Naphthalin sulfoniert wird als Thionaphthen. Aus Gründen des Schwefelsäureverbrauches, des Naphthalinverlustes und nicht zuletzt wegen den Problemen, welche die Vernichtung der abgetrennten Säureteere verursachen, wurden in den letzten Jahren andere Reinigungswege gesucht. Unter den vielen Vorschlägen, welche in diesem Zusammenhang patentiert worden sind, besitzen jene Bedeutung, welche ein Zusatz von Formaldehyd in irgendeiner Form postulieren<sup>6</sup>. Mit etwa 2% des Naphthalin-gewichtes an Paraformaldehyd erreicht man eine Verringerung des Schwefelsäureverbrauches auf 2 bis 4% des Naphthalin-gewichtes, gleichzeitig fällt der Naphthalinverlust von 5 auf 2% des Ansatzes.

<sup>6</sup> BP 760054 (1956), Yorkshire Tar Distillers.  
AP 2955144 (1960), American Cyanamid Company.

Neben der klassischen Säureraffination kennt man eine Reihe von *Druckhydrierungsverfahren*, bei denen organisch gebundener Schwefel mit Wasserstoff in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren ist gewährleistet, wenn billiger Wasserstoff unter mindestens 10 atü Druck zur Verfügung steht.

Soll der Schwefelgehalt des raffinierten Naphthalins 0,02% nicht übersteigen, so wird die Raffination mit metallischem Natrium durchgeführt<sup>7</sup> oder neuerdings nach dem *OD-Verfahren mit Natriumoxid*<sup>8</sup>. Letzteres besitzt den Vorteil, daß die beim Arbeiten mit Natrium üblichen Risiken wegfallen. Mit beiden Verfahren können organische Schwefelverbindungen bis auf einen Reinheitsgrad von 5 bis 10 p. p. m. Schwefel entfernt werden.

Betrachtet man *zusammenfassend* das Ergebnis des Überblickes, so lassen sich bezüglich Verbesserung der Methoden zur Gewinnung von Naphthalin drei Tendenzen feststellen. Es sind dies die Bestrebungen zur möglichst quantitativen Ausbringung des Naphthalins aus dem Teer in Form eines Naphthalinöls mit hohem Naphthalin-gehalt, zum andern ein erhöhter technischer Aufwand zur arbeitsextensiven Gewinnung von Naphthalin für Phthalsäureanhydrid aus Naphthalinöl und zum dritten die Bemühungen, neue Raffinationsverfahren zu entwickeln, die zu hochreinem Naphthalin führen.

<sup>7</sup> AP 2990435 (1961), United Steel Corporation.  
<sup>8</sup> W. РОТНЕ, *Erdöl u. Kohle* 17 (1964) 352.