ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 254

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 7/14
C 07 C 15/27

(21) PV 3261-88.H
(22) Přihlášeno 16 05 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(75)
Autor vynálezu VYMĚTAL JAN ing. CSc.,
CHVÁTAL IVAN ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54) Způsob izolace acenaftenu

(57) Řešení se týká způsobu izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu. Jeho podstatou je, že se 10 hmotnostních dílů pracího oleje smísí s 0,5 až 5 hmotnostními díly aromatického rozpouštědla. Směs se za míchání ochladí až na konečnou teplotu, která je o 2 až 20 °C nižší, než je teplota počátku tvorby krystalů výchozího pracího oleje. Směs se za této teploty míchá po dobu 0,5 až 6 hodin, následně se odloučený krystalický podíl oddělí filtrací nebo odstředěním a promyje se 5 až 15 % hmotnostními aromatického rozpouštědla, vztaženo na odloučený krystalický podíl.

CS 269254 B1

Vynález se týká způsobu izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu.

Podle dosavadních znalostí se acenaften izoluje z acenaftenové frakce, získané destilačním dělením pracího oleje. Prací olej, jako frakce černouhelného dehtu, jímaná obvykle v teplotním rozmezí 230 až 290 °C, se destiluje na zařízení o účinnosti 20 až 40 teoretických pater. Jednou ze získaných frakcí je frakce acenaftenová, jímaná v teplotním rozmezí 270 až 285 °C (respektive 275 až 280 °C), do které se koncentruje 60 až 75 % acenaftenu z výchozího oleje. Acenaftenová frakce obsahuje v průměru 60 až 70 % hmot. acenaftenu, 12 % hmot. homologů bifenylu, 6 % hmot. izomerních dimethylnaftalenů, 8 % hmot. dibenzo (b,d)furanu a 4 % hmot. ostatních složek. Pro izolaci acenaftenu z acenaftenové frakce je popsána řada postupů. Většina z nich je založena na krystalizaci acenaftenové frakce z alkoholů, benzinu, aromatických uhlovodíků C_6 až C_8, parafinických uhlovodíků C_5 až C_{10}, naftenických uhlovodíků C_5 až C_{10}, směsí alkoholů s vodou a podobně. V některých případech se používá i ochlazení acenaftenové frakce, její odstředění a eventuální následná rekrystalizace, s výhodou z etylalkoholu. V posledním období popsala japonská firma Nippon Steel Chemical Co. novou ekonomickou variantu izolace acenaftenu, založenou na destilaci pracího oleje a následné krystalizaci acenaftenové frakce v koloně. (Kiyoshi Sakuma a spol.: Aromatics č. 5-6, 71-79/1985.). Japonský patent 61-76427 popisuje frakční krystalizaci 40 % acenaftenové frakce z parafinických nebo naftenických uhlovodíků. Získá se tak v prvém stupni 97% acenaften a po promytí se získá produkt vysoké čistoty se sníženým zabarvením. Jiný japonský patent 82-98219 popisuje kontinuální protiproudou krystalizaci ze suroviny obsahující 58% acenaftenu a 15,8% dibenzo(b,d)-furanu. Ze dna krystalizační kolony byl získán 99,9 % acenaften ve výtěžku 6,1 % na obsah v surovině. Také další japonský patent 75-26539 popisuje krystalizaci acenaftenové frakce z C_6 až C_8 aromatických uhlovodíků, přičemž se získá 97% acenaften ve výtěžku 65 až 75 %. Krystalizací acenaftenové frakce z methanolu lze získat 82% acenaften ve výtěžku 18,4 % (japonský patent 60-132923). Japonské práce uvádějí výtěžky acenaftenu z acenaftenové frakce. Vzhledem k tomu, že výtěžnost acenaftenu do acenaftenové frakce při destilaci pracího oleje bývá v průměru 60 až 75%, vychází u japonských postupů výtěžnost acenaftenu z pracího oleje v rozmezí 34 až 53%. Firma SULZER vyvinula aparaturní zařízení na krystalizaci z taveniny, jehož předností je zejména vysoký stupeň čistoty produktu, vysoké výtěžky, velké prosazení a kompaktnost zařízení. Firma doporučuje uvedené zařízení i postup pro izolaci acenaftenu z acenaftenové frakce (O. Fischer: Chem. Ind., č. 1,36-37/1986). Krystalizace se používá i k rafinaci technického acenaftenu, jako rozpouštědla se používá směsi methanolu s vodou. Z ostatních postupů byla pro získání acenaftenu z acenaftenové frakce použita rektifikace, publikované práce však poskytují protichůdné výsledky. Dále byla pro izolaci acenaftenu využita i extrakce acenaftenové frakce diethylenglykolem, isopropyletherem a alifatickým uhlovodíkem. I když se uvedenými postupy podařilo technicky schůdnou cestou získat čistý acenaften, jsou tyto postupy vesměs energeticky značně náročné, vyžadují dvě různé technologické operace, a to destilační přípravu acenaftenové frakce a z ní krystelizační přípravu acenaftenu, v některých případech používají hygienicky závadných látek i pomocných látek, které se běžně v dehtochemii nepoužívají, čímž dochází ke komplikacím v oblasti exhalací, čištění odpadních vod a podobně, spočívajícím zejména ve zvýšení investiční náročnosti na rozšíření vodního hospodářství, ve výstavbě individuálních segregačních jímek podle různých typů odpadních vod i v separátním předčištění odpadních vod.

Některé z uvedených nevýhod odstraňuje způsob izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se 10 hmot. dílů. pracího oleje smísí s 0,5 až 5 hmot. díly, s výhodou 2 až 3 hmot. díly, aromatického rozpouštědla, kterým může být benzen, toluen, jednotlivé isomery xylenu, vyšší homology benzenu nebo směsi jmenovaných uhlovodíků. Směs se za míchání ochladí až na konečnou teplotu, která je o 2 až 20 °C nižší, s výhodou o 4 až 8 °C nižší, než je teplota počátku tvorby krystalů výchozího pracího oleje. Směs se za této teploty míchá po dobu 0,5 až 6 hodin, s výhodou po dobu 2 až 3 hodiny. Následně se odloučený krystalický podíl oddělí filtrací nebo odstředěním a promyje

se 5 až 15 % hmot. aromatického rozpouštědla, vztaženo na odloučený krystalický podíl. Výhodné je, naočkuje-li se chlazená směs po dosažení teplotního rozmezí +5 až -5 °C přídavkem 0,5 až 10% hmot. s výhodou 1 až 2% hmot. acenaftenu s obsahem účinné složky nejméně 90% hmot.

Za hlavní přednost nového způsobu izolace acenaftenu lze považovat především skutečnost, že technický acenaften lze získat krystalizací pracího oleje, což je po technologické, energetické i časové stránce podstatně výhodnější postup, než rektifikace pracího oleje za jímání acenaftenové frakce s následnou krystalizací, protože teplota varu acenaftenu je 285 °C. Je-li ze získaného technického acenaftenu připraven obvyklým postupem čistý acenaften, potom jeho výtěžnost je zcela srovnatelná s kombinací destilační přípravy acenaftenové frakce a přípravy čistého acenaftenu z ní, protože postup podle vynálezu umožňuje získat acenaften s obsahem účinné složky 85 až 95 % hmot. ve výtěžku 50 až 70 %, vztaženo na jeho obsah ve výchozím pracím oleji. Další výhodou nového způsobu izolace je používání menšího množství aromatických rozpouštědel, která jsou dehtárenského původu. V technické praxi se nepoužívá benzen, ale zejména toluen nebo vyšší homology benzenu, které jsou mimo podezření z karcinogenity. Tím jsou eliminovány komplikace s čištěním odpadních vod, které nastávají při používání látek nedehtárenského původu (alkoholy, glykoly, alifatické uhlovodíky a podobně). Také následné využití pracího oleje po izolaci acenaftenu se prakticky neliší od nastávajících možností, včetně jeho využití jako vypíracího oleje surového benzolu z koksárenského plynu.

Konkrétní případy použití nového způsobu izolace acenaftenu popisují následující příklady.

Příklad 1

100 g pracího oleje o složení 16,7% hmot. naftalenu, 7,3% hmot. 1-methylnaftalenu, 17,3 % hmot. 2-methylnaftalenu, 13,7 % hmot. acenaftenu, 8,8 % hmot. dibenzo(b,d)furanu, 6,5 % hmot. fluorenu, 5,2 % hmot. bifenylu, 5,9 % hmot. zásad, 1,5 % hmot. fenolů, 7,1 % hmot. ostatních látek a teplotě počátku vzniku krystalů -8 °C bylo smícháno s 10 g benzenu, směs byla za míchání chlazena na -11 °C a po dosažení této teploty byla při ní míchána 2 hodiny. Po zfiltrování směsi na předchlazeném filtračním zařízení byly krystaly promyty 5 g benzenu. Benzen byl potom ve vakuu odpařen, a tak bylo získáno 8,1 g krystalů o teplotě krystalizace 86,5 °C, obsahujících 94,5 % hmot. acenaftenu, celková výtěžnost acenaftenu z pracího oleje je tedy 55,9 %.

Příklad 2

100 g pracího oleje z příkladu 1 bylo smíseno s 50 g směsi isomerů xylenu, směs byla za míchání chlazena na -19 °C, přičemž při -5°C byl ke směsi přidán 1 g acenaftenu o obsahu 94 % hmot. účinné složky a po dosažení konečné teploty, byla směs míchána ještě jednu hodinu. Po odstředění směsi na předchlazené odstředivce byly krystaly promyty 15 g ochlazeného toluenu a potom profukovány 50 °C teplým vzduchem. Získáno bylo 9,4 g krystalů o teplotě krystalizace 83,4 °C, obsahující 88,8 % hmot. acenaftenu podle analyzy plynovou chromatografií, celková výtěžnost acenaftenu z pracího oleje je tedy 60,9 %.

Příklad 3

100 g pracího oleje z příkladu 1 bylo smíseno s 30 g toluenu a postupně za míchání chlazeno na teplotu -13 °C. Při dosažení teploty kolem 0 °C byly do chlazené směsi přidány 2 g acenaftenu s obsahem 97 % hmot. účinné složky. Po dosažení teploty -13 °C byla směs při této teplotě míchána ještě 3 hodiny. Potom byla směs zfiltrována na předchlazeném filtračním zařízení a krystalický podíl byl promyt 10 g vychlazeného toluenu. Po odpaření toluenu bylo získáno 12,2 g krystalů o teplotě krystalizace 85,4 °C, obsahujících podle analyzy plynovou chromatografií 91,5 % hmot. acenaftenu. Celková výtěžnost acenaftenu z prací-

ho oleje s odečtením acenaftenu, použitého k očkování, činí 49, 7 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu, vyznačující se tím, že se 10 hmot. dílů pracího oleje smísí s 0,5 až 5 hmot. díly aromatického rozpouštědla, směs se ochladí za míchání na konečnou teplotu, která je o 2 až 20 °C nižší, než je teplota počátku tvorby krystalů výchozího pracího oleje, směs se při této teplotě míchá po dobu 0,5 až 6 hodin, potom se odloučený krystalický podíl oddělí filtrací nebo odstředěním a promyje se 5 až 15 % hmot. aromatického rozpouštědla, vztaženo na odloučený krystalický podíl.

2. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se s výhodou použijí 2 až 3 hmotnostní díly aromatického rozpouštědla.

3. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, popřípadě podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako aromatického rozpouštědla použije benzen, toluen, jednotlivé isomery xylenu, vyšší homology benzenu nebo směsi těchto uhlovodíků, s výhodou toluen.

4. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, popřípadě podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že se směs ochladí s výhodou na konečnou teplotu, která je o 4 až 8 °C nižší, než je teplota počátku tvorby krystalů výchozího pracího oleje.

5. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, popřípadě podle bodů 2, 3 a 4 vyznačující se tím, že se na konečné teplotě chlazení udržuje směs při míchání s výhodou po dobu 2 až 3 hodiny.

6. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, popřípadě podle bodů 2, 3, 4 a 5, vyznačující se tím, že se při chlazení směsi po dosažení teplotního rozmezí +5 až -5 °C přidá k této směsi 0,5 až 10 % hmot. s výhodou 1 až 2 % hmot. acenaftenu s obsahem nejméně 90 % hmot. účinné složky.