

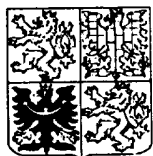
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 414

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **8215-88**

(22) Přihlášeno: 13. 12. 88

(40) Zveřejněno: 13. 09. 95

(47) Uděleno: 22. 11. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 01. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 39/08

(73) Majitel patentu:
CHEMOPETROL GROUP, a.s., Litvínov, CZ;

(72) Původce vynálezu:
Jonáš Josef RNDr., Most, CZ;
Černý Jaroslav ing., Litvínov, CZ;
Kopecký Ivan ing., Litvínov, CZ;
Šlechta Karel ing., Litvínov, CZ;
Svoboda Karel ing., Litvínov, CZ;

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy pyrokatecholového
koncentrátu z fenolových směsí**

(57) Anotace:
Je popsán způsob přípravy pyrokatecholového koncentrátu z fenolových směsí extraktů procesních vod ze zplyňování nebo karbonizace hnědého uhlí kombinací rektifikace a azeotropické destilace s uhlovodíkovou frakcí, který spočívá v tom, že se ze suroviny nejprve oddělí prostou rektifikací za sníženého tlaku jednosytné fenoly s teplotou varu do 230 °C včetně 3,4-xylenolu, načež se ke zbylé směsi přidá v množství do 30 % hmotn. na hmotnost směsi uhlovodíková frakce C₉ až C₁₄, vroucí v rozmezí teplot 150 až 250 °C, s obsahem aromatických uhlovodíků 15 až 50 % hmotn. a destiluje se za tlaku 2,6 až 100 kPa, destilující páry se ochladí na teplotu 95 až 200 °C, kondenzát se po ochlazení na tuto teplotu samovolně dělí na dvě fáze, z nichž horní uhlovodíková se vrací do destilace a spodní se odebírá jako produkt. Spodní pyrokatecholová fáze se může podrobit další rektifikaci, jejímž produktem je koncentrát pyrokatecholu.

CZ 280 414 B6

Způsob přípravy pyrokatecholového koncentráту z fenolových směsí

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy pyrokatecholového koncentrátu z fenolových směsí, získaných z extraktů procesních vod ze zplyňování a karbonizace hnědého uhlí, kombinací rektifikace a azeotropické destilace s uhlovodíkovou frakcí.

Dosavadní stav techniky

Extrakty fenolových vod jsou pestrá směsí organických látek, ve které převažují jednak homology fenolu, dále pak pyrokatechol a jeho homology. Složení těchto extraktů je uvedeno např. v Chem. Tech. 39, 1987, č. 12, st. 522-525. Extrakty jsou surovinou pro výrobu fenolu, kresolů a xylenolů. Ve výševroucích frakcích extraktů obsažený pyrokatechol se izoloval a čistil prostou opakovanou rektifikací a následnou krystalizací z chlorovaných nebo aromatických uhlovodíků. O problematice izolace pyrokatecholu z extraktů fenolových vod pojednává např. Chem. Tech. 38, 1986 č. 8, s. 332-5. Uvedený způsob izolace vyžaduje, aby byla při rektifikaci získána destilační frakce, obsahující minimálně 60 % pyrokatecholu. Tak bohaté frakce pyrokatecholu se v mnoha případech nedá dosáhnout. Kromě prosté, většinou vakuové rektifikace byly doporučovány další metody koncentrování pyrokatecholu. V patentovém spise NDR 236 087 byla použita extrakce, podle čs. patentového spisu 83 691 lze využít tvorby solí pyrokatecholu s vápníkem.

Je známa také metoda koncentrování pyrokatecholu z fenolových směsí pomocí azeotropické destilace. Způsob popisují čs. AO 159 097, čs. AO 221 373 a čs. AO 128 367. Pro izolaci pyrokatecholu se využívá destilační frakce uhlovodíků C_{11} - C_{12} o rozmezí teploty varu 180 až 220 °C, přičemž se pyrokatechol z destilátu azeotropické destilace odděluje krystalizací. Tento způsob má některé nevýhody. Především krystalizace vyžaduje další nákladné zařízení. Uhlovodíky z krystalizace nelze bezprostředně vrátet zpět do azeotropické destilace a jejich potřeba v technologickém okruhu se zvyšuje.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy pyrokatecholového koncentrátu z fenolových směsí, získaných z extraktů procesních vod ze zplyňování a karbonizace hnědého uhlí, kombinací rektifikace a azeotropické destilace s uhlovodíkovou frakcí podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se ze suroviny nejprve oddělí prostou rektifikací za tlaku 2 až 4 kPa jednosytné fenoly s teplotou varu do 230 °C včetně 3,4-dimetylfenolu, načež se ke zbylé směsi přidá v množství do 30 % hmotn. na hmotnost směsi uhlovodíková frakce C_9 až C_{14} , vroucí v rozmezí teplot 150 až 250 °C, s obsahem aromatických uhlovodíků 15 až 50 % hmotn. a destiluje se za tlaku 2,6 až 100 kPa. Destilující páry se chladí na teplotu 95 až 200 °C. Vznikající kondenzát se po ochlazení na tuto teplotu dělí na dvě kapalně fáze, z nichž horní, uhlovodíková, se vrací do destilace a spodní, pyrokatecholová, se ode-

bírá jako produkt s obsahem pyrokatecholu 85 až 92 % hmotn. Další rektifikací spodní, pyrokatecholové vrstvy se oddestilují obsažené uhlovodíky a získá se koncentrát pyrokatecholu s obsahem kolem 98 % hmotn. pyrokatecholu. Tímto způsobem lze vystačit s množstvím uhlovodíkové frakce do 30 % hmotn. na směs fenolů. Proces azeotropické destilace s oddělováním pyrokatecholu jako těžší kapalně fáze destilátu lze provádět kontinuálně, i šaržovým způsobem. Postup je demonstrován v následujících příkladech.

Příklady

Příklad 1

Extrakt fenolových vod byl rektifikován, tj. destilován na destilační koloně s refluxem a odběrem frakcí za tlaku v hlavě kolony 3,8 kPa a tak rozdělen na frakce:

1. Frakce v rozmezí teploty varu 80 až 120 °C při tlaku 3,8 kPa (frakce fenol-kresoly-nížeovroucí xyleneoly). Výtěžek 23,9 % hmotn.
2. Frakce v rozmezí teploty varu 120 až 140 °C při tlaku 3,8 kPa (přechodová frakce). Výtěžek 8,7 % hmotn.
3. Frakce v rozmezí teploty varu 140 až 160 °C při tlaku 3,8 kPa (destilační zbytek). Výtěžek 14,1 % hmotn.
Třetí frakce obsahovala fenoly podle tabulky 1. a).

Příklad 2

Snížením začátku teploty varu třetí frakce (tzv. difenové) na 135 °C se získalo složení podle tabulky 1. b). Zvýšil se obsah pyrokatecholu a současně i jednosytných fenolů, vroucích při teplotě do 245 °C za atmosférického tlaku 101 kPa.

Příklad 3

Dalším snížením začátku bodu varu třetí frakce na 130 °C bylo složení 3. frakce podle tabulky 1. c).

Příklad 4

662 g pyrokatecholové frakce o složení a) v tabulce 1. a 246 uhlovodíků destilačního rozmezí 200 až 210 °C při tlaku 101 kPa (C_{11} - C_{12} hydrogenačně rafinované frakce západosibiřské ropy s obsahem aromatických uhlovodíků 18 % bylo podrobena azeotropické destilaci za tlaku 15,9 kPa na laboratorní destilační koloně o cca 20 teoretických patrech. Páry v hlavě kolony se chladily na teplotu 105 až 110 °C. Kondenzát stékal do děličky, ohříváné rovněž na teplotu 105 až 110 °C. V děličce se kondenzát samovolně dělil na dvě kapalně fáze. Horní, převážně uhlovodíková vrstva se vracela do hlavy kolony jako reflux a spodní vrstva se odebírala

jako produkt. Prvních 130 g spodní vrstvy mělo složení g1) podle tabulky 1., dalších 61 g spodní vrstvy mělo složení g2). Výtěžek pyrokatecholu ve frakcích 1 + 2 byl 87 % hmotn., počítáno na pyrokatechol, obsažený v násadě.

Příklad 5

755 g pyrokatecholové frakce o složení b) v tabulce 1. a 145 g frakce uhlovodíků C_{12} - C_{13} destilačního rozmezí 210 až 220 °C při tlaku 101 kPa, původu jako u příkladu 4., bylo rektifikováno za tlaku 15,9 kPa v aparatuře jako v příkladu 4. Celá uhlovodíková frakce destilátu se po oddělení do horní vrstvy vracela do hlavy kolony jako reflux a ze spodní vrstvy se vracela jako reflux cca 1/2. Druhá polovina spodní vrstvy se odebírala jako produkt. Po získání 415 g produktu jeho složení bylo jako h) v tabulce 1.

Příklad 6

Podobně jako v příkladu 5 se podrobilo rektifikaci 700 g suroviny, destilační frakce o složení c) spolu se 145 g uhlovodíkové frakce převážně uhlovodíků C_{13} o dest. rozmezí 220 až 230 °C při tlaku 101 kPa, původu jako v příkladu 4. Destilát, ochlazený na teplotu 105 až 110 °C, se nedělil na dvě kapalně fáze, izolace pyrokatecholu podle vynálezu nemohla být provedena.

Příklad 7

Rektifikací pyrokatecholové vrstvy složení g1) z tabulky 1. na kolonce o cca 10 teoretických patrech za tlaku 15,9 kPa za účelem odstranění uhlovodíků se získaly dvě frakce: uhlovodíky s malým obsahem pyrokatecholu a pyrokatechol 98% o teplotě krystalizace 103,5 °C.

Tabulka 1

Složení násad a destilátů šaržové azeotropické destilace k příkladům 1 až 7 podle plynové chromatografie na náplňové koloně, plněné Porapakem P a 3 % Carbowaxu 20 M při teplotě 215 °C.

% hmotn.										
složení destilačních frakcí a násad k destilaci	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g1)	g2)	h)	ch)
látky s teplotou varu do 130 °C při 3,8 kPa	3,8	4,5	12,25	2,8	3,8	9,8	st.	0,5	4	kapalné fáze se nedělí
látky s teplotou varu od 130 °C při 3,8 kPa	2,3	4,6	8,9	1,1	3,9	1,1	st.	st.	st.	
pyrokatechol	29,6	39,9	46,0	21,6	33,5	36,8	92	86	84,3	
3-metylpYROKATECHOL	34,2	26,5	16,3	24,9	22,2	13,0	st.	4	1	
4-metylpYROKATECHOL	30,0	24,4	16,6	21,9	20,5	13,3	st.	st.	st.	
uhlovodíky pomocné destilační frakce				27,1	16,1	20,0	8	9,5	10,1	

st. v tabulce značí stopové množství

Průmyslová využitelnost

Způsob přípravy pyrokatecholového koncentráту z fenolových směsí je využitelný v chemickém průmyslu, zabývající se zpracováním vod, vznikajících při tepelné přeměně hnědého uhlí. Je snadno proveditelný v běžném rektifikačním zařízení a jeho produktem je cenná látka - pyrokatechol, která je výchozí sloučeninou pro syntézu dalších chemických produktů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy pyrokatecholového koncentráту z fenolových směsí extraktů procesních vod ze zplyňování nebo karbonizace hnědého uhlí kombinací rektifikace a azeotropické destilace s uhlovodíkovou frakcí, v y z n a č e n ý t í m, že se ze suroviny nejprve oddělí prostou rektifikací za tlaku 2 až 4 kPa jednosytné fenoly s teplotou varu do 230 °C včetně 3,4-xylenolu, načež se ke zbylé směsi přidá v množství do 30 % hmotn. na hmotnost směsi uhlovodíková frakce C₉ až C₁₄, vroucí v rozmezí teplot 150 až 250 °C, s obsahem aromatických uhlovodíků 15 až 50 % hmotn. a destiluje se za tlaku 2,6 až 100 kPa, destilující páry se ochladí na teplotu 95 až 200 °C kondenzát se po ochlazení na tuto teplotu samovolně dělí na dvě kapalně fáze, z nichž horní uhlovodíková se vrací do destilace a spodní pyrokatecholová se odebírá jako produkt.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že spodní pyrokatecholová fáze se podrobí další rektifikaci, jejímž produktem je koncentrát pyrokatecholu.

Konec dokumentu
