



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221373

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 08 12 81

(21) (PV 9094-81)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 02 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 39/08

[75]

Autor vynálezu

KVAPIL ZDENĚK, ČERNÝ JAROSLAV ing., KUBIČKA RUDOLF doc. ing.
CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy pyrokatechinu a jeho homologů izolací z fenolových směsí z produktů zplyňování a karbonizace uhlí, zejména z koncentráту dvoj-
mocných fenolů z fenosolvánových extrudátů, při němž se pyrokatechin a jeho homology oddělují ze směsi fenolů destilací pomocí uhlovodíků vroucích v rozmezí 150 až 280 °C, přičemž při izolaci pyrokatechinu se pracuje s výhodou s uhlovodíkovou frakcí, vroucí v rozmezí 180 až 220 °C a při izolaci homologů pyrokatechinu s uhlovodíkovou frakcí vroucí v rozmezí 220 až 250 °C.

Vynález se týká přípravy pyrokatechinu a jeho homologů izolací z fenolových směsí, které se získají z produktů zplyňování a karbonizace uhlí.

Při zplyňování a karbonizaci uhlí se získává kromě hlavního produktu generátorového plynu, který se po úpravě zhodnocuje zejména jako topný plyn, nízkoteplotní dehet a odpadní fenolová voda.

V odpadajícím dehtu a fenolové vodě jsou obsaženy jednomocné a dvojmocné fenoly a další kyslíkaté sloučeniny.

O jednomocné a dvojmocné fenoly je obchodní zájem, a proto se tyto podíly získávají.

Důležitou surovinou pro přípravu dvojmocných fenolů jsou fenosolvánové extrakty, které se získávají při odfenolování vod odpadajících při zplynění a karbonizaci uhlí a při dalším zhodnocování nízkoteplotního dehtu. Fenosolvánové extrakty získávané na jednotlivých plynárnách či karbonizačních závodech se obvykle zpracovávají centrálně. Z fenosolvánového extraktu, respektive jeho směsí se nejprve oddestiluje směs fenolů a kresolů a ze získaného destilačního zbytku se pak vydestiluje koncentrát dvojmocných fenolů, obsahující zejména pyrokatechin a jeho homology. Tento koncentrát je vhodnou surovinou pro izolaci pyrokatechinu a jeho homologů.

Při izolaci pyrokatechinu se využívá toho, že se pyrokatechin z koncentráту dvojmocných fenolů vylučuje v krystalické formě; vyloučené krystaly pyrokatechinu se oddělují filtrací, nebo odstředěním. Při izolaci pyrokatechinu z této suroviny se postupuje tak, že se koncentrát pyrokatechinu smísí s rozpouštědlem, například v poměru 1:1 a tato směs se zahřeje na 70 až 80 °C. Získaný roztok se postupně ochlazuje na teplotu 5 až 25 °C, přičemž se vylučují krystaly pyrokatechinu, které se odstředí.

Jako rozpouštědlo byly provozně používány tyto látky:

benzen, toluen, xyleny, uhlovodíkové

Přidaný uhlovodík	Teplota varu azeotropické směsi °C	Obsah pyrokatechinu v azeotropické směsi °C
naftalen	217,4	11,5
1-methylnaftalen	235,1	40
2-methylnaftalen	233,25	37
1,3,5-trimethylbenzen	214,7	8,9
tridekan	229,7	30

Pro provozní praxi je výhodnější pracovat se směsí uhlovodíků. Jak bylo zjištěno, lze s výhodou použít k izolaci pyrokatechinu frakci uhlovodíků 140 až 280 °C, vydestilovanou z ropy, anebo ještě užší frakce, například 180 až 190 °C, 190 až 200 °C. Jak již bylo uvedeno, při izolaci homologů pyrokatechinu je výhodnější pracovat s výševroucími frakcemi. Výhodou použití těchto

frakce 90 až 110 °C obsahující asi 70 % aromátů, trichloretylén, etylbenzen a voda. Získaný pyrokatechin měl obvykle bod tuhnutí 102 °C a vyhovoval pro většinu použití.

Výtěžek pyrokatechinu značně ovlivňuje obsah pyrokatechinu ve vstupní surovině. Při obsahu pyrokatechinu ve vstupním koncentráту 40 až 60 % se krystalický pyrokatechin získával obvykle ve výtěžku 25 až 45 %.

Nyní bylo zjištěno, že lze pyrokatechin získávat ve vysokém výtěžku, obvykle z více než 75 %, z koncentráту dvojmocných fenolů vydestilovaného z fenosolvánového extraktu destilačním způsobem. Při tomto novém destilačním způsobu se koncentrát dvojmocných fenolů destiluje s uhlovodíkovými frakcemi vroucími obvykle v destilačním rozmezí 150 až 280 °C, a přitom se využívá toho, že pyrokatechin přechází spolu s uhlovodíky do destilátu.

Ze získaného destilátu se pyrokatechin odděluje buď tak, že se z ochlazeného destilátu vyloučené krystaly oddělí odstředěním, anebo tak, že se pyrokatechin z destilátu vypere vodou a oddělí se jako vodný roztok pyrokatechinu.

Podobně lze zakoncentrovat destilačně i 4-methylpyrokatechin a 3-methylpyrokatechin a v případě potřeby i další homology pyrokatechinu. Při účelové izolaci těchto homologů pyrokatechinu je výhodné k destilačnímu zakoncentrování použít uhlovodíkovou frakci 200 až 230, případně i frakce 220 až 250 °C.

Při izolaci pyrokatechinu z fenolové směsi lze použít jak jednotlivé uhlovodíky, tak také směsi uhlovodíků. Při práci s čistými uhlovodíky bylo zjištěno, že pyrokatechin a jeho homology tvoří azeotropické směsi, které umožňují jeho destilační oddělení ze směsí. Tak např. pyrokatechin, vroucí za atmosférického tlaku při 245,9 °C tvoří např. tyto azeotropické směsi:

ropných frakcí je, že jsou podstatně levnější a dostupnější, než čisté uhlovodíky. Také regenerace a recirkulace směsí je snazší a jednodušší.

Při pokusech izolace pyrokatechinu a jeho homologů z koncentráту dvojmocných fenolů se pracovalo s ropnou frakcí, která se provozně vyrábí z ropy tzv. tryskový petrolej o této charakteristice:

hustota při 20 °C	0,770
začátek teploty varu °C	175
10 % předestilovalo	190 °C
50 % předestilovalo	200
konec teploty varu	245 °C

Složení uhlovodíků získané metodou FIA a hmotnostní spektroskopii v % hmot.

alkany	41,8
nekondenzované cyklo-alkany	21,8
kondenzované cyklo-alkany	14,0
alkylbenzeny	12,0
indany a tetraliny	6,7
alkylnaftaleny	1,9
benzothiofeny	1,3
aromáty podle FIA metody	18,6

Při izolaci pyrokatechinu a jeho homologů lze pracovat s celou ropnou frakcí 175 až 245 °C, anebo s užší frakcí, například 170 až 190 °C.

Podobně lze izolaci provádět i s provozně vyráběnou nonan-dekanovou frakcí 145 až 180 °C, respektive její frakcí 160 až 180 stupňů Celsia, obsahující kolem 95 % alkanů.

Při destilační izolaci pyrokatechinu lze dosáhnout vysokých výtěžků pyrokatechinu i s koncentrátem dvojmocných fenolů, který obsahuje i nižší obsah pyrokatechinu, například 15 až 25 %.

Při pokusech, které jsou uvedeny v příkladech 1 až 3 se pracovalo s koncentrátem dvojmocných fenolů o tomto složení:

(podle chromatografického rozboru v % hmot).

voda	2,7
neutrální oleje	1,8
fenol	1,7
o-kresol	0,2
m-p-kresol	2,4
2,4 + 2,5 xylenol	0,7
2,3 + 3,5 xylenol	4,6
3,4 xylenol + + naftalen + + 2,3,6-trimethylfenol 2,3,5-trimethylfenol	3,4
pyrokatechin	2,2
3-methylpyrokatechin	35,5
4-methylpyrokatechin	15,3
hydrochinon + + resorcin + + výševroucí podíly	20,6
	8,9

Příklad 1

Pyrokatechin se z fenolické suroviny odštěloval pomocí ropné frakce 170 až 190 °C jako uhlovodíkového separačního činidla na diskontinuální destilační koloně o 10 teoretických patrech. Destilovalo se při refluxním poměru 1:5 za atmosférického tla-

ku a při teplotě na hlavě kolony do max. 190 °C.

Ze získaného destilátu byl po ochlazení odstředěn krystalický pyrokatechin; destilát byl ochlazen na 20 až 25 °C.

Uhlovodíková frakce po odstředění pyrokatechinu a uhlovodíková frakce oddělená od destilačního zbytku byly smíseny a použity při další šarži.

Bilanční údaje v kg:

Vstup do destilace:

fenolická surovina	100
ropná frakce 170 až 190 °C	700

Výstup z destilace:

hlavový produkt, z kterého vykristalovalo 29 kg pyrokatechinu	592
destilační zbytek obsahující fenolické suroviny a ropné frakce	62,53 145,47

Bylo získáno 28,71 kg odstředěného krystalického pyrokatechinu. Výtěžek pyrokatechinu byl 80,87 % hmot.

Získaný krystalický pyrokatechin měl podle chromatografického rozboru tuto charakteristiku v % hmot.:

neutrální oleje + uhlovodíky	0,4
fenoly jednomocné	0,04
pyrokatechin	99,0
3-methylpyrokatechin	0,36
4-methylpyrokatechin	0,1
hydrochinon, resorcin a další podíly	0,1

Příklad 2

Pyrokatechin se z fenolické suroviny odštěloval pomocí ropné frakce 180 až 190 °C jako uhlovodíkového separačního činidla za podmínek uvedených v příkladu č. 1.

Krystalický pyrokatechin byl získán ve výtěžku 92,25 % hmot.

Jeho kvalita byla následující:

neutrální oleje + uhlovodíky	0,7 % hmot.
fenoly jednomocné	0,3
pyrokatechin	97,7
3-methylpyrokatechin	0,5
4-methylpyrokatechin	0,3
hydrochinon, resorcin a další podíly	0,5

Příklad 3

Pyrokatechin se z fenolické suroviny odštěloval pomocí uhlovodíkové frakce 160 až 180 °C, získané po oddestilování lehčích podílů z provozně vyráběné nonan-dekanové frakce o hustotě při 20 °C 0,749 na diskontinuální koloně o 10 teoretických patrech

při refluxním poměru 1 : 5. Destilace se prováděla za atmosférického tlaku a teplotě na hlavě do max. 185 °C.

Bilanční údaje v kg:

Vstup do destilace:

fenolická surovina	100
ropná frakce 160 až 180 °C	700

Výstup z destilace:

hlavový produkt, z kterého vykrystalovalo 27,05 kg pyrokatechinu	572
---	-----

destilační zbytek obsahující fenolické suroviny	63,72
a ropné frakce	164,28

Výtěžek pyrokatechinu byl 76,2 %. Jeho kvalita byla následující:

neutrální oleje + uhlovodíky	1,2 % hmot.
fenoly jednomocné	0,5
pyrokatechin	97,3
3-methylpyrokatechin	0,5
4-methylpyrokatechin	0,3
hydrochinon + resorcin + další podíly	0,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí, získaných z produktů zplyňování a karbonizace uhlí, vyznačený tím, že se pyrokatechin a jeho homology oddělují ze směsi fenolů destilací s uhlovodíky vřoucími v rozmezí 150 až 280

stupňů Celsia, přičemž se při izolaci pyrokatechinu pracuje s výhodou s uhlovodíkovou frakcí v rozmezí 180 až 220 °C a při izolaci homologů pyrokatechinu s uhlovodíkovou frakcí vřoucí v rozmezí 220 až 250 stupňů Celsia.