



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

217970

(11)

(E2)

{51} Int. Cl.³
C 10 C 3/02

{22} Přihlášeno 09 03 79

{21} {PV 1593-79}

{32} {31} {33} Právo přednosti od 10 03 78
(P 28 10 332.4)

Německá spolková republika

{40} Zveřejněno 26 03 82

{45} Vydáno 15 01 85

(72)

Autor vynálezu

STADELHOFFER JÜRGEN dr., DORTMUND, COLLIN GERD dr., DUISBURG
(NSR)

(73)

Majitel patentu

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/MAIN (NSR)

(54) Způsob oddělování složek, nerozpustných v chinolinu, ze smoly z
černouhelného dehtu

1

2

Je popsán způsob oddělování složek, nerozpustných v chinolinu, ze smoly z černouhelného dehtu působením organického rozpouštědla na smolu a oddělením nerozpustných složek, který spočívá v tom, že se na smolu z černouhelného dehtu o teplotě měknutí podle Kraemera-Sarnowa vyšší než 60 °C působí při teplotě v rozmezí 200 až 270 °C směsí rozpouštědel, se začátkem teploty varu nad 80 °C, sestávající alespoň z jednoho rozpouštědla s parafinickými vlastnostmi a alespoň jednoho dehtového rozpouštědla.

Vynález se týká způsobu oddělování složek, nerozpustných v chinolinu, ze smoly z černouhelného dehtu.

Při destilaci černouhelného dehtu, jedné z nejdůležitějších chemických surovin, se získá smola z černouhelného dehtu v množství 50 až 55 % hmotnostních. Smola z černouhelného dehtu má rozmanité možnosti použití. Pro určité oblasti, například k výrobě jakostních produktů ze smoly, jako jsou uhlíková vlákna nebo jehličkový koks, musí mít smola určité vlastnosti. Zejména se přitom požaduje velmi nízký obsah tak zvaných α -pryskyřic, to je složek smoly, nerozpustných v chinolinu.

Ke snížení obsahu složek, nerozpustných v chinolinu, ve smole byly vyvinuty různé dělicí postupy, jako například mechanické oddělování filtrací nebo odstředěním, nebo destilační postupy. Při mechanických dělicích postupech se smola rozpustí výhodně v dehtovém rozpouštědle za zvýšené teploty a nerozpustné složky se oddělí mechanicky.

Tyto známé způsoby jsou však velmi nákladné, poruchové a, zejména v případě destilačního oddělování, spojeny se značnými ztrátami.

Úkolem vynálezu bylo, nalézt způsob oddělování složek, nerozpustných v chinolinu, zpracováním smoly organickým rozpouštědlem a oddělením nerozpustných složek, který by neměl nevýhody známých způsobů a kromě toho by umožňoval velmi selektivní oddělování složek, nerozpustných v chinolinu. Tento úkol řeší způsob podle vynálezu, který se vyznačuje tím, že se na smolu z černouhelného dehtu o teplotě měknutí nad 60 °C (podle Kraemera-Sarnowa) působí při teplotě v rozmezí 200 až 270 °C směsí rozpouštědel se začátkem teploty varu nad 80 °C, sestávající z alespoň jednoho rozpouštědla s parafinickými vlastnostmi a alespoň jednoho dehtového rozpouštědla.

Rozpouštědlem používaným při způsobu podle vynálezu, s parafinickými vlastnostmi, se rozumí takové rozpouštědlo, jehož charakterizační faktor podle Watsona (tzv. K-faktor), který představuje měřítko vlastností aromatických a parafinických rozpouštědel, je velmi vysoký, přičemž se obzvláště dobrých výsledků dosáhne při K-faktoru vyšším než 10,5.

Vhodnými rozpouštědly jsou zejména alifatické a cykloalifatické uhlovodíky, které se vyznačují malou hustotou (0,66 až 0,89) při poměrně vysoké teplotě varu (s výhodou až asi 260 °C), jako například dekalín, petrolej o teplotě varu v rozmezí 210 až 260 °C, hexadekan nebo ceten.

Dehtovým rozpouštědlem se rozumí takéové rozpouštědlo, u něhož převažují vlastnosti aromatického rozpouštědla. Používá se proto s výhodou aromatických rozpouštědel, zejména takových, jež lze získat z černouhelného dehtu nebo ropných frakcí. Takovými rozpouštědly jsou například anthracen, naftalen a jejich methylové homology,

avšak též zbytkové oleje, bohaté aromáty, z krakovacích reakcí ropných frakcí, nebo zejména destiláty černouhelného dehtu, jako je například prací olej, naftalenový olej, anthracenový olej, lehký olej zbavený zásad a fenolů, nebo frakce z nich sestavené.

Směs rozpouštědel, používaná při způsobu podle vynálezu, může sestávat vždy z alespoň jednoho rozpouštědla každého z uvedených druhů. Mísicí poměr obou druhů rozpouštědel lze měnit v širokých mezích; s výhodou je poměr množství parafinického rozpouštědla k množství dehtového rozpouštědla v rozmezí od 0,2:1 do 3,0:1, a zejména v rozmezí od 1:2 do 2:1. Při způsobu podle vynálezu může být též účelné — například ke znovuzískávání a opětovnému použití rozpouštědel nebo i pro zvýšení koku — používat pro směs rozpouštědel s dostatečně odlišným destilačním rozmezím.

Poměr množství použité smoly k množství rozpouštědla je obvykle v rozmezí od 1:5 do 3:1, s výhodou v rozmezí od 1:2 do 2:1. Přitom se tento poměr účelně volí tak, že k dosažení dobrých výsledků je zapotřebí co nejméně rozpouštědla. Je též určován zejména mísicím poměrem obou složek rozpouštědla.

Na smolu se směsí rozpouštědel působí při teplotě v rozmezí 200 až 270 °C. Toto zpracování se provádí za normálního tlaku nebo za malého přetlaku (až asi 1 MPa). Výhodně se zpracovávání provádí několika-hodinovým, například jednohodinovým až tříhodinovým dobrým promícháváním složek, například míchadly nebo v třepacím autoklávu.

Smolou z černouhelného dehtu o teplotě měknutí nad 60 °C (podle Kraemera-Sarnowa) je střední nebo tvrdá smola, například smola o teplotě měknutí 75 °C.

Oddělení složek, nerozpustných v chinolinu, se může provádět jedním ze známých mechanických dělicích postupů nepřetržitě nebo vsázkách, například odstředěním, od-filtrováním, urychleným gravitačním usazováním se separátory, nebo s výhodou jednoduchým gravitačním usazováním. Oddělování se účelně provádí při nižší teplotě, například s výhodou o 20 až 70 °C nižší než je teplota zpracování, tedy s výhodou například při teplotě v rozmezí 160 až 200 °C.

Smola se může přidat přímo do směsi rozpouštědel. Je však ale možno postupovat i tak, že se na smolu při zvýšené teplotě působí nejprve dehtovým rozpouštědlem a parafinické rozpouštědlo se přidá až před oddělením složek, nerozpustných v chinolinu.

Ukázalo se, že je způsobem podle vynálezu možno získat ve vysokých výtěžcích (přibližně 75 až 90%) smoly, z nichž jsou ve značné míře (obsah složek, nerozpustných v chinolinu je nižší než 0,3 % hmotnostních) selektivně odstraněny α -pryskyřice, aniž by byl — přes vysoký obsah složek, nerozpustných v toluenu, ve výchozích smo-

lách — současně nadměrně snížen i obsah β -pryskyřic (tj. obsah složek, nerozpustných v toluenu avšak rozpustných v chinolinu). Způsob podle vynálezu se rovněž vyznačuje, výhodou, že je možno dosáhnout velice selektivního oddělení α -pryskyřic s dobrými výsledky, zejména pokud jde o potřebnou dobu a selektivitu, poměrně málo nákladným postupem již jednoduchým gravitačním usazováním. Způsobem podle vynálezu je tedy možné, získat jednoduchým a rychlým způsobem smolu s v podstatě nezměněným obsahem β -pryskyřic a velmi malým podílem α -pryskyřic (složky nerozpustné v chinolinu), jak je to žádoucí pro mnohé účely, například k výrobě jehličkového koksu.

Jak ukazuje dále uvedený srovnávací příklad, nelze těchto výsledků, dosažitelných způsobem podle vynálezu, dosáhnout při použití až dosud obvyklého dehtového rozpouštědla za jinak stejných podmínek ani při mnohem delší době oddělování.

Pokud není jinak uvedeno, vztahují se výše i dále uvedené údaje, týkající se poměrů a procent, na hmotnostní díly, popřípadě na hmotnostní procenta, teploty jsou vyjádřeny ve stupních Celsia a údaje o teplotách varu se vztahují na tlak 0,1 MPa. Obsah β -pryskyřic se rovná obsahu složek, nerozpustných v toluenu, zmenšenému o obsah složek, nerozpustných v chinolinu.

Příklad 1

Použitá smola má obsah složek, nerozpustných v chinolinu, 5,1 % hmotnostních, obsah složek, nerozpustných v toluenu, 21,7 % hmotnostních, obsah β -pryskyřic 16,6 % hmotnostních, teplotu měknutí (podle Kraemera-Sarnowa) 75 °C.

Na 200 g smoly se 3 hodiny působí při teplotě 250 ± 3 °C v třepacím autoklávu směsí 90 g petroleje a 90 g methylnaftalenové frakce, s nízkým obsahem naftalenu (teplota varu 235 až 245 °C).

V autoklávu se ustaví tlak 0,21 MPa. Po jednohodinovém usazování při teplotě 180 °C se z autoklávu odtáhne směs se sníženým obsahem složek nerozpustných v chinolinu, která se v autoklávu nachází nad frakcí nade dnem. Aby se získal tekutý zbytek, odtahuje se pouze 80 % hmotnostních celkového materiálu. Zbytek v autoklávu tvoří přibližně 20 % hmotnostních. Použitá rozpouštědla je možno destilací vzhledem k

velkému rozdílu teplot varu smoly a rozpouštědel získat zpět.

Výtěžek smoly činí 150 g, tj. 75 % hmotnostních původně použité smoly. Směs rozpouštědel se získá zpět v množství 85 % hmotnostních, přitom se neuvažuje případné opětné získání rozpouštědla ze zbytku, obohaceného složkami nerozpustnými v chinolinu). Takto získaná smola o teplotě měknutí (podle Kraemera-Sarnowa) 64 °C má obsah složek nerozpustných v chinolinu 0,08 proc. hmotnostních, obsah složek nerozpustných v toluenu 14,7 % hmotnostních a obsah β -pryskyřic 14,6 % hmotnostních.

Příklad 2

Použitá smola má obsah složek nerozpustných v chinolinu 3,5 % hmotnostních, obsah složek nerozpustných v toluenu 19,8 procenta hmotnost. obsah β -pryskyřic 16,3 % hmotnostních a teplotu měknutí (podle Kraemera-Sarnowa) 75 °C.

Postupuje se jako v příkladu 1, přičemž se použije směsí petroleje a těžkého benzenu (destilační rozmezí 190 až 210 °C). Použije se 200 g smoly z černouhelného dehtu, 83 g petroleje a 83 g těžkého benzenu (1 : 0,415 : 0,415).

Výtěžek smoly činí 90 % hmotnostních, vztaženo na celkově použité množství smoly. Petrolej a těžký benzen se získají zpětně v množství 85 % hmotnostních jako směs.

Takto získaná smola se vyznačuje těmito parametry: teplota měknutí (podle Kraemera-Sarnowa) 56 °C, obsah složek nerozpustných v chinolinu 0,1 % hmotnostních, obsah složek nerozpustných v toluenu 13,0 procent hmotnostních, obsah β -pryskyřic 12,9 % hmotnostních.

Příklad 3

(Srovnávací příklad)

Postupuje se jako v příkladu 1, avšak bez přídavku petroleje. Použije se 200 g smoly a 180 g methylnaftalenové frakce s nízkým obsahem naftalenu.

Ani po době usazování 3 až 4 hodiny nevzniká žádná usazenina na dně. Po oddělení horní části směsi (80 % hmotnostních celkového množství), se získá smola s obsahem látek nerozpustných v chinolinu 3,2 % hmotnostních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob oddělování složek, nerozpustných v chinolinu, ze smoly z černouhelného dehtu působením organického rozpouštědla na smolu a oddělením nerozpustných složek, vyznačující se tím, že se na smolu z černouhelného dehtu o teplotě měknutí podle Kraemera-Sarnowa vyšší než 60 °C působí při teplotě v rozmezí 200 až 270 °C směsí rozpouštědel se začátkem teploty varu nad 80 °C, sestávající alespoň z jednoho rozpouštědla s parafinickými vlastnostmi a alespoň jednoho dehtového rozpouštědla.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije směsi rozpouštědel, u níž je poměr parafinického rozpouštědla k dehtovému rozpouštědlu v rozmezí od 0,2 : 1 do 3,0 : 1, s výhodou v rozmezí od 1 : 2 do 2 : 1.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se použije smoly a rozpouštědla v hmotnostním poměru 1 : 5 až 3 : 1, s výhodou 1 : 2 až 2 : 1.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se složky smoly, nerozpustné v chinolinu oddělí pouhým gravitačním usazováním.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se oddělování složek smoly, nerozpustných v chinolinu, provádí při nižší teplotě, než je teplota, při níž se působí na smolu směsí rozpouštědel.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se oddělování složek smoly, nerozpustných v chinolinu, provádí při teplotě v rozmezí 160 až 200 °C.