



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 366

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 7/14,
C 07 C 15/27

(21) PV 4485 - 88.I

(22) Přihlášeno 27 06 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 16 01 91

(75) Autor vynálezu

ČERMÁK VLADIMÍR ing., ROŽNOV POD RADHOŠTĚM,
NOVROČÍKOVÁ MARTA ing.,
LIŠKOVÁ MARIE, VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54)

Způsob izolace acenaftenu

(57)

Vynález řeší způsob izolace acenaftenu z pracovního oleje černouhelného původu dvoustupňovou krystalizací. V prvním stupni se pracovní olej postupně ochlazuje na teplotu o 2 až 15° C nižší, než je jeho bod krystalizace. Následuje postupný ohřev na teplotu 25 až 50° C za současného volného odtěkání tvořících se kapalných podílů. Jako krystalický podíl zbývající v krystalizátoru se získá acenaftenová frakce. Ve druhém stupni se v krystalizátoru postupně ochlazuje směs acenaftenové frakce a aromatického rozpouštědla na teplotu, která je o 5 až 30° C nižší, než je bod krystalizace ochlazované směsi a následně se postupně naplní krystalizátoru ohřívá na teplotu 91 až 96° C při současném volném odtoku tvořících se kapalných podílů. Acenaften předem zvolené čistoty se poté získá separátním vytavením krystalického zbytku z krystalizátoru.

Vynález řeší způsob izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu dvoustupňovou krystalizací.

Podle dosud známých postupů se acenaften izoluje z acenaftenové frakce získané frakční destilací pracího oleje o bodu varu 230 až 320 °C nebo jiné užší frakce z destilace černouhelného dehtu. Acenaftenová frakce představuje směs o bodu varu 270 až 285 °C, případně jen 275 až 280 °C, která obsahuje 60 až 70 % hmotnostního acenaftenu, dále v pořadí velikosti zastoupení homology bifenyly, dimethylnaftaleny, dibenzo/b,d/furan, homology indolu a další složky již v nevýznamném množství. Izolace acenaftenu z acenaftenové frakce je popsána jako redestilace acenaftenové frakce /japonský patent č. 8 298 219/, jako redestilace tuhého podílu vyloučeného z acenaftenové frakce za určité teploty, extrakce diethynglykolem, isopropyltherem, alifáty, ale především jako řada různých způsobů krystalizace. Acenaften je získáván krystalizací většinou ze směsi acenaftenové frakce s rozpouštědly. K tomuto účelu jsou užívány alkoholy C₁ až C₃, aromatické uhlovodíky C₆ až C₈ /japonský patent č. 7 526 593/, parafinické uhlovodíky C₅ až C₁₀ naftenické uhlovodíky C₅ až C₁₀ /japonský patent č. 6 176 427/, methanol /japonský patent č. 60 132 923/ a také ethanol ve směsi s vodou. K přípravě acenaftenu se využívá i krystalizace samotné acenaftenové frakce, získané destilací pracího oleje nebo destilací pracího oleje ve směsi s matečným louhem z předchozí krystalizace podle USA patentu č. 2 953 504, britského patentu č. 768 267 nebo podle způsobu citovaného v Kiyoshi Sokuma a spol. : Aromatics 5 až 6, 71 až 79 /1985/. Postupy vycházející z kombinace frakční destilace a frakční krystalizace přinášejí sice poměrně vysoký výtěžek acenaftenu, ale za cenu neúměrných nákladů provozních, zejména energetických, ale i značných nákladů investičních. Technický acenaften se rafinuje také především krystalizací, jako rozpouštědlo se používá ethanol nebo methanol s vodou. Všechny tyto známé postupy mají tu nevýhodu, že v prvním stupni je třeba destilací vyrobit acenaftenovou frakci. Pokud nenásleduje opětovná destilace, pak je nutno přidávat rozpouštědla, která v mnoha případech komplikují technologii vzhledem k vznikajícím toxickým exhalacím, k nutnosti odstraňovat rozpouštědla, která se v dethochemii nepoužívají, a čistit další odpadní vody.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob izolace acenaftenu podle vynálezu. Jeho podstatou je dvoustupňová krystalizace pracího oleje. V prvním stupni se prací olej postupně ochlazuje v krystalizátoru na teplotu o 2 až 15 °C nižší, než je teplota jeho krystalizace. Následuje postupný ohřev na teplotu 25 až 50 °C za současného volného odtékání tvořících se kapalných podílů. Jako krystalický podíl zbývající v krystalizátoru se získá acenaftenová frakce, která se následně smíchá s aromatickým rozpouštědlem v poměru 10 : 0,5 až 3. Tímto rozpouštědlem může být benzen a jeho alkylhomology, idan a jeho alkylhomology či různé směsi těchto aromatických látek. Po homogenizaci se směs ve druhém stupni postupně ochlazuje do teploty, která je o 5 až 30 °C nižší, než je teplota krystalizace ochlazované směsi, následně se postupně náplň krystalizátoru ohřívá na teplotu 91 až 96 °C při současném volném odtoku tvořících se kapalných podílů. Výsledný produkt, tj. acenaften předem zvolené čistoty, se potom získá separátním vytavením krystalického zbytku z krystalizátoru. Postupné ochlazování i postupný ohřev v prvním i druhém krystalizačním stupni se provede trvalým udržováním teplotní difference mezi rafinovanou substancí a teplotnosným médiem v rozmezí 1 až 5 °C. Izolaci je možno provést rovněž tak, že se po provedení krystalizace v prvním stupni ponechá v krystalizátoru izolovaná acenaftenová frakce, krystalizátor se doplní čerstvým pracím olejem a krystalizace prvního stupně se opakuje. Tímto způsobem je možno bez dalších meziprocedur vyrobit potřebné množství acenaftenové frakce, které po smíchání s aromatickým uhlovodíkem a homogenizací čerpadlem přímo v krystalizátoru lze přímo podrobit krystalizaci ve druhém stupni.

Výhodou uvedeného způsobu izolace acenaftenu je jednoduchá technologie, nenáročná svým zařízením, množstvím energie i pomocných surovin. Likvidace zbytků použitých aromatických rozpouštědel je v dehtochemii běžnou záležitostí, prací olej, zbavený v prvním krystalizačním stupni částečně acenaftenu, lze plně použít k vypírání benzolu z koksárenského plynu. Postupem podle vynálezu lze bez potíží získat acenaften s obsahem až 99 % hmotnostních účinné složky. Výtěžnost acenaftenu, vztažená na obsah této látky ve výchozím pracím oleji, je sice nižší než u postupů vycházejících z kombinace frakční destilace a frakční krystalizace, předčí však všechny známé postupy jednoduchostí a energetickou nenáročností.

Konkrétní provedení izolace acenaftenu je zřejmé z následujících příkladů.

Příklad 1

1 000 pracího oleje o složení 12,3 % hmotnostních naftalenu, 20,7 % hmotnostních methyl-naftalenů, 7,1 % hmotnostních dimethylnaftalenů, 12,3 % hmotnostních bifenyly a methylbifenyly, 16,1 % hmotnostních acenaftenu, 10,3 % hmotnostních dibenzo/b,d/furanu, 7,7 % hmotnostních fluorenu, 5,6 % hmotnostních bazických složek a 7,9 % hmotnostních zbývajících složek, tj. fenolů a jiných složek v malých množstvích, a s teplotou krystalizace $-4,5^{\circ}\text{C}$ bylo ochlazeno při teplotním rozdílu mezi temperovaným a temperujícím médiem 4°C z -3°C na -9°C . Kapalný podíl byl během zvyšování teploty do 35°C ponechán odtékat. Zbytek v krystalizátoru o hmotnosti 146,5 g obsahoval 44,5 % hmotnostních acenaftenu. 100 g acenaftenové frakce získané výše uvedeným způsobem bylo smícháno při teplotě asi 60°C s 15 g rozpouštědla obsahujícího o-, m-, p-xylen v hmotnostním poměru 1,5 : 1,5 : 1. Směs s teplotou krystalizace 51°C byla zchlazena na 40°C a zahřívána na 94°C . Během zahřívání odtékal z krystalizátoru kapalný podíl s nežádoucími složkami. Teplotní rozdíl obou médií byl stále 3°C . Z krystalizátoru bylo po ukončení krystalizační rafinace vytaveno 18,5 g acenaftenu s obsahem 98 % hmotnostních sledované látky, takže celková výtěžnost acenaftenu vztažená na obsah této látky ve výchozím pracím oleji činila 18,3 %.

Příklad 2

1 000 g pracího oleje stejného složení jako v příkladu 1 bylo ochlazeno na -7°C a stejným způsobem bylo při teplotním rozdílu 2°C získáno při 42°C 162,5 g acenaftenové frakce s obsahem acenaftenu 50,5 % hmotnostních. 100 g acenaftenové frakce získané výše uvedeným způsobem bylo smícháno při teplotě asi 60°C a 15 g toluenu a směs s teplotou krystalizace 52°C chlazena od 53°C do 40°C a pak postupně zahřívána do 94°C při stálém teplotním rozdílu obou médií 1°C . Při zahřívání odtékaly nežádoucí kapalně složky a z krystalizátoru bylo po ukončení krystalizační rafinace vytaveno 22,5 g acenaftenu s obsahem 99 % hmotnostních sledované látky, takže celková výtěžnost acenaftenu vztažená na obsah této látky ve výchozím pracím oleji činila 22,5 %.

Příklad 3

1 000 g pracího oleje o složení 13,4 % hmotnostních naftalenu, 18,7 % hmotnostních methyl-naftalenů, 7,9 % hmotnostních dimethylnaftalenů, 6,7 % hmotnostních bifenyly a methylbifenyly, 15,2 % hmotnostních acenaftenu, 10,5 % hmotnostních dibenzo/b,d/furanu, 8,8 % hmotnostních fluorenu, 5,3 % hmotnostních bazických složek a 13,5 % ostatních složek, tj. fenolů a složek obsažených v malých množstvích, a s teplotou krystalizace -6°C bylo chlazeno z -5°C na -15°C . Kapalný podíl byl ponechán vytékat během zvyšování teploty do 50°C . Teplotní rozdíl během popsaných dějů mezi temperovaným a temperujícím médiem byl stále 3°C . Acenaftenová frakce o hmotnosti 106,2 g, která zůstala v krystalizátoru, obsahovala 58 % hmotnostních acenaftenu. 100 g acenaftenové frakce získané výše uvedeným způsobem bylo smícháno při teplotě asi 60°C s 30 g rozpouštědla obsahujícího indan, xyleny a trimethylbenzeny v hmotnostním poměru 5 : 2 : 3. Směs s teplotou krystalizace 54°C byla chlazena na 24°C . Kapalný podíl vytekl z krystalizátoru během zahřívání na 93°C . Při popsaných dějích byl stálý teplotní rozdíl mezi temperovaným a

a temperujícím médiem 2°C . Z krystalizátoru bylo po ukončení krystalizační rafinace vytaveno 28,6 g acenaftenu o čistotě 96,5 % hmotnostních, takže celková výtěžnost acenaftenu vztahená na obsah této látky ve výchozím pracím oleji činila 27,6 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace acenaftenu z pracího oleje černouhelného původu dvoustupňovou krystalizací, vyznačující se tím, v prvním stupni se prací olej postupně v krystalizátoru ochlazuje na teplotu o 2 až 15°C nižší, než je teplota jeho krystalizace, načež se nechají volně z krystalizátoru odtékat kapalně podíly při postupném ohřívání na teplotu 25 až 50°C , přičemž jako krystalický podíl zbývající v krystalizátoru se získá acenaftenová k níž se dále přidá aromatické rozpouštědlo v poměru 10 ku 0,5 až 3, homogenizuje se a postupně se v krystalizátoru ochlazuje na teplotu o 5 až 30°C nižší, než je teplota její krystalizace, načež se nechají volně z krystalizátoru odtékat kapalně podíly při postupném ohřívání na teplotu 91 až 96°C , přičemž acenaften požadované čistoty se získá následným separátním vytavením krystalického zbytku z krystalizátoru s tím, že postupné ohřívání v prvním i druhém krystalizačním stupni se provede trvalým udržováním teplotní difference mezi rafinovanou substancí a teplonosným médiem v rozmezí 1 až 5°C .

2. Způsob izolace acenaftenu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako aromatické rozpouštědlo pro krystalizaci ve druhém stupni použije benzen a/nebo toluen a/nebo isomery xylenu a/nebo idan a/nebo jejich alkylhomology.

3. Způsob izolace acenaftenu podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se do krystalizátoru, ve kterém zůstala acenaftenová frakce z předchozí krystalizace prvního stupně, doplní prací olej a provede se opakovaně krystalizace prvního stupně.