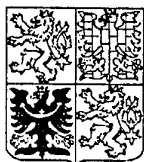


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **6692-90**

(22) Přihlášeno: 27. 12. 90

(40) Zveřejněno: 15. 07. 92

(47) Uděleno: 15. 02. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12. 04. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 10 C 1/20

C 07 C 39/07

(73) Majitel patentu:

Chemopetrol a.s., Litvínov, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Jonáš Josef RNDr. CSc., Most, CZ;

Šlechta Karel ing., Litvínov, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy frakcí dehtových fenolů
se sníženým obsahem methoxyfenolů,
zejména guajakolu**

(57) Anotace:

Fenolové frakce, pocházející z hnědouhelného dehtu a obsahující nad 1,5 % hmot. methoxyfenolů se při teplotě 290 až 390°C uvádí do styku s pevným aktivním oxidem hlinitým, načež se po ochlazení z reakční směsi oddělí destilací jako předkové frakce neutrální oleje a jako destilační zbytek pyrokatechin.

Způsob přípravy frakcí dehtových fenolů se sníženým obsahem methoxyfenolů, zejména guajakolu

Oblast techniky

Vynález se týká čištění destilačních frakcí m-kresolu, p-kresolu a xylenolů, pocházejících z hnědouhelného dehtu. Čištěním se odstraňuje methoxylová skupina $-O-CH_3$ vícemocných fenolů, zejména guajakol /ortho-methoxy-fenol, 2-methoxy-fenol/.

Dosavadní stav techniky

Významným zdrojem fenolů a vícemocných fenolů jsou dosud stále dehty, pocházející z teplotního zpracování fosilních paliv, zejména hnědého uhlí. Zpracování dehtů pro získání frakcí fenolů a jejich čištění mnohdy probíhá tak, že dehty se nezpracovávají na místě svého vzniku, ale shromažďují se z různých míst k hromadnému zpracování s cílem zvýšit efektivnost získávání fenolů. Jak bylo zjištěno, dehty různé provenience však mohou mít různé složení a to i při zachování stejných technologických podmínek, za nichž vznikají. Je to dáno složením a konfigurací samotného hnědého uhlí a to do té míry, že ani technologickými úpravami podmínek zpracování nelze složení dehtové suroviny zcela ovlivnit. V některých plynárnách a karbonizačních závodech vznikají dehty a extrakty se zvýšeným obsahem methoxyfenolů, zvláště guajakolu, což jakost fenolu, která je závazně stanovena, značně zhoršuje.

Z některých plynáren a karbonizačních závodů přichází ke zpracování dehty a extrakty se zvýšeným obsahem fenolů s methoxylovou skupinou, hlavně se zvýšeným obsahem guajakolu. Guajakol má vedle methoxylové skupiny kyselou OH skupinu a bod varu $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ při tlaku $101,3\text{ kPa}$. Guajakol je ve frakcích kresolů a xylenolů nežádoucí, toleruje se množství do $1,5\text{ }\%$ hmot. Při běžně používaném způsobu izolace fenolů pomocí louhové extrakce a destilace se guajakol hromadí ve frakci m-kresolu a částečně v xylenolech. Obsah guajakolu dosahuje v některých případech až $10\text{ }\%$ hmot. Pokud se vyskytuje vyšší obsah guajakolu, řeší se požadavek na obsah do $1,5\text{ }\%$ hmot. zatím jen přimícháním suroviny nebo produktu s minimálním obsahem guajakolu, v kterém však nebývají vždy k dispozici v dostatečném množství.

Podstata vynálezu

Podle vynálezu je odstranění methoxyfenolů, zvláště guajakolu, řešeno vyvinutím katalytického procesu. Destilační frakce dehtových fenolů, obsahující více než $1,5\text{ }\%$ hmot. methoxyfenolů, se při teplotě $290\text{ až }390\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodně $310\text{ až }360\text{ }^{\circ}\text{C}$, uvádí ve styk s pevným aktivním oxidem hlinitým /aluminou/. Methoxylová skupina reaguje s přítomnými fenoly za vzniku methylhomologů fenolů. Z m-kresolu a p-kresolu vzniká směs xylenolů, z guajakolu pyrokatechin nebo vnitřní methyloci 3-methyl-pyrokatechin. Vedlejší reakcí vzniká malé množství methylanisolů, které mají povahu neutrálních olejů.

Po ochlazení reakční směsi se reakční produkty rozdělí destilací s vodní párou nebo frakční vakuovou destilací. Jako předkové frakce se oddělí neutrální oleje a jako zbytek pyrokatechin.

Příklad provedení vynálezu

Společným zpracováním dehtového benzínu s různým obsahem guajakolu se po extrakci louhem a destilacích vyrobil "m/p-kresol" (jde o směs obou isomerů, ve které mírně převládá m-kresol, v množství 10 až 30 % hmot., jsou obsaženy xylenoly), obsahující 4,5 % hmot. guajakolu, podrobné složení je v tabulce 1 ve sloupci - surovina.

Katalyzátorem deguajakolizace byl aktivní oxid hlinitý - alumina. Zrnění katalyzátoru bylo upraveno drcením na 1 až 3 m. Použitý reaktor byl laboratorní trubkový, integrální, přibližně izotermní. Kapalná surovina, "m/p-kresol", byl dávkovacím čerpadlem podáván do přehřívací části reaktoru, kde se za přibližně atmosférického tlaku vypařil a přehřál na teplotu 320 °C. Páry pak postupovaly přes pevně uloženou vrstvu katalyzátoru, ohřátou rovněž na 320 °C, do chladiče. Bylo použito 80 ml katalyzátoru a čerpadlem se podávalo do reaktoru 40 ml kapalné suroviny za hodinu. Průměrné složení produktu z období 0 až 500 hodin použití čerstvého katalyzátoru je v tabulce 1 ve sloupci produkt. Z produktu byly destilací s vodní párou odehnány těkavé nečistoty, hlavně methylanisoly. K 1 kg produktu bylo přidáno 0,5 kg vody a směs byla destilována za atmosférického tlaku až teplota v destilační baňce dosáhla 190 °C. Bylo získáno 530 g destilátu, který se po ochlazení rozdělil na horní, vodnou vrstvu 490 g a spodní organickou vrstvu 40 g. Složení organické vrstvy je v tabulce ve sloupci - destilát s vodní párou. Destilační zbytek byl pak destilován za tlaku 8,6 kPa. Byly odebrány frakce v % hmot.: Předkap 10,9 %, frakce vyčištěného "m/p-kresolu" 77,4 %, destilační zbytek 11,2 %. Destilační ztráty činily 0,5 %. Složení vyčištěné frakce "m/p-kresolu" je v tabulce ve sloupci - rafinovaný m/p-kresol. Z destilačního zbytku po ochlazení vykryštoval pyrokatechin, který byl identifikován po překryštalizaci ze směsi uhlovodíků bodem tání a dále plynovou chromatografií.

Tabulka 1

Chromatografická analýza. Plynová chromatografie na kapilární koloně, smočené silikonovým olejem, teplota 140 °C.

	surovina [% hmot.]	produkt [% hmot.]	destilát s vodní párkou [% hmot.]	rafinovaný m-kresol [% hmot.]
fenol	-	0,1	0,2	0,1
methyl-anisol	-	0,6	13,1	-
o-kresol	0,1	0,1	0,3	0,1
m/p-kresoly	86,4	81,5	46,1	87,7
guajakol	4,5	0,5	0,5	0,2
2,6-xylenol	0,8	1,6	9,6	0,7
2-ethyl-fenol	5,3	5,4	14,4	5,2
2,4/2,5-xylenoly	3,7	8,6	13,1	5,9
2,3-xylenol	-	0,2	0,2	-
neidentifikované složky	0,3	1,4	2,5	0,3

Chromatografická analýza, zaměřená na pyrokatechin.
Náplňová kolona plněná sorbentem, smočeným apiezonem, teplota 195 °C

	surovina [% hmot.]	produkt [% hmot.]	destilát s vodní párkou [% hmot.]	destilační zbytek z vakuové destil. [% hmot.]
methylanisoly	-	1,0	14,4	-
pyrokatechin	-	3,5	-	27,2
ostatní složky	100	95,5	85,6	72,8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob přípravy frakcí dehtových fenolů se sníženým obsahem methoxyfenolů, zejména guajakolu, v y z n a č e n ý t í m, že fenolové frakce, obsahující nad 1,5 % hmot. methoxyfenolů se při teplotě 290 až 390 °C, výhodně 310 až 390 °C, uvádí do styku s pevným aktivním oxidem hlinitým, načež se po ochlazení reakční směsi oddělí destilací jako předkové frakce neutrální oleje a jako destilační zbytek pyrokatechin.

Konec dokumentu