



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234023

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 10 G 19/04

- (22) Přihlášeno 27 10 80
(21) (PV 7268-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 25 10 79
(P-219199) od 02 11 79 (P-219399)
od 29 08 80 (P-226474) od 06 09 80
(P-226615) Polská lidová republika
(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 15 09 86

(72) Autor vynálezu

POLACZEK JERZY dr. ing., VARŠAVA, TECZA TERESA dipl. ing., RASZYN,
LISICKI ZYGMUNT prof. dr., VARŠAVA, NOWICKI BOLESŁAW dipl. chem.,
KEDZIERZYN-KOŹLE, JAMRÓZ MALGORZATA dipl. ing.,
OBŁOJ JÓZEF prof. dr. ing., VARŠAVA, MAZUR ADAM dipl. ing.,
KEDZIERZYN-KOŹLE, MROCHEŃ EDWARD dipl. ing., OPOLE,
KUCHAR ANDRZEJ dipl. ing., KEDZIERZYN, SZEN ALICJA dipl. ing.,
ZABRZE, DRZAZGA MIECZYSLAW dipl. ing., WOLNIEWICZ ZBIGNIEW dipl. ing.,
KEDZIERZYN-KOŹLE, BOGUCKI JÓZEF dr. ing., ZABRZE.
CIECIERSKA-STOKŁOSA DANUTA dr., UTMNIK ANNA dipl. chem.,
BEDNARZ ELŻBIETA dipl. ing., VARŠAVA (PLR)

(73) Majitel patentu

INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ. VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob oddělování a čištění anthracenu z anthracenového oleje

Předmětem vynálezu je způsob oddělování a čištění anthracenu z kamenouhelného dehtu-anthracenového oleje krystalizací a extrakcí rozpouštědly. Charakteristickým známen vynálezu je, že se krystalizace anthracenu provádí v přítomnosti metylalkoholu jako zředovacího prostředku a že se vykrystalovaný a oddělený anthracen podrobuje extrakci rozpouštědlem pomocí N-metylpyrrolidonu. V krystalizačním procesu se metylalkohol k anthracenovému oleji přidává v množství 5 až 20 hmot. %, načež se krystalizace provádí 1 až 5 hodin, výhodně 1 až 2 hodiny při teplotě 40 až 70 °C. Extrakce vykrystalovaného anthracenu se provádí při teplotě 10 až 60 °C, přičemž se N-metylpyrrolidon přivádí v množství 50 až 200 hmot. %, počítáno na čištěný anthracen.

Vynález řeší způsob oddělování a čištění antracenu z antracenového oleje krystalizací a extrakcí rozpouštějily.

Při dosud známých průmyslových způsobech se antracen s obsahem čistého antracenu 20 až 40 hmot. %, odděluje pomalým ochlazováním antracenového oleje. Chlazení obvykle trvá 24 až 36 hodin v zařízeních, která pracují jak diskontinuálně tak také nepřetržitě a chladí se až na teploty 20 až 30 °C. Surový antracen získaný tímto způsobem je pevný, zbarvený žlutozeleně, přes hnědé zbarvení až do černa, někdy mazlavé konsistence, kdy nastávají potíže při oddělování sedliny od oleje.

Výtěžek antracenu získaného tímto způsobem závisí na konečné teplotě chlazení. Při tom sedlina získaná při nižší teplotě a s vyšším výtěžkem obsahuje méně antracenu a více olejovitých součástí. Tímto způsobem je možné získat surový antracen s obsahem čistého antracenu něco přes 40 % hmotnostních, ale výtěžek není velký a způsob je ve velkoproduktu málo rentabilní. Za účelem dalšího obohacení surového antracenu a zejména za účelem oddělení olejovitých substancí v něm obsažených, se obvykle podrobuje opětované, jedno-
stupňové nebo více-
stupňové krystalizaci za použití řady známých rozpouštědel, jako pyridinových bazí, solventneftí, lehkých olejů z destilace koksárenského dehtu, benzenu, a acetonu.

Stupeň oddělování surového antracenu známým způsobem je malý a pouze v ojedinělých případech se dosáhne 60 % hmotnostních. Jako vedlejší produkt se při známém způsobu výroby surového antracenu obdrží kamenouhelné karbolineum, které ještě obsahuje velký podíl krystalujících substancí, které zhoršují jeho kvalitu a snižují rozsah jeho potenciálních použití. Za účelem získání kamenouhelného karbolines žádané kvality a zejména s nízkou teplotou krystalizace je nezbytná přídavná, obtížná krystalizace a oddělování vyloučených krystalů opětovou dekantací nebo odstřeďováním.

Znamé způsoby čištění antracenu spočívají buď na oddělování úzké antracenové frakce destilací s dalším čištěním této frakce pomocí krystalizačního postupu, nebo na oddělování fenantrenu a karbezolu postupem extrakce-krystalizace, nebo také na chemickém odstraňování nečistot, které antracen provázejí v technické výrobě, kyselinovou rafinací, louhovým tavením a pod.

Chemické postupy čištění antracenu se již dlouho v průmyslu nepoužívají kvůli nízkým výtěžkům, technologické komplikovanosti a vzniku nepříjemných odpadních produktů.

Znamým způsobem se surový antracen podrobuje destilaci v rektifikační koloně o 20 patrech se zpětným chladičem 10:1, za tlaku 26,660 až 33,331 kPa. Antracenová frakce má teplotu tuhnutí 170 až 200 °C a karbezolová frakce 185 až 200 °C. Technický antracen získaný tímto způsobem obsahuje asi 65 % hmotnostních antracenu a zbytek tvoří převážně fenantren, který má rozpustnost lepší než antracen a odstraňuje se krystalizací z pyridinových bazí.

Potom se získá antracen o stupni čistoty 95 % hmotnostních s výtěžkem 60 až 65 % hmot. Výše popsaný způsob je značně nepohodlný tím, že vysokou teplotou tuhnutí získaného destilátu a tendencí ucpávat chladič a potrubí, působí nemožnost úspěšného provedení destilace. Proto se také nemohou destilační postupy čištění antracenu zpravidla provádět za sníženého tlaku a vyžadují vysoká destilační zařízení, co má za následek velkou spotřebu energie a zhoršení rentability způsobu.

Nada nevýhod tohoto způsobu čištění antracenu se odstraní, když se destilační proces provádí v proudu přehřátých par inertního rozpouštědla. Je známé čištění antracenu destilací za použití rozpouštědel s teplotami varu pod 180 °C, jako je například směs xylenu nebo trimetylbenzenů (solventnafta). Tato rozpouštědla se do destilační kolony přivádějí v množství 0,5 až 1 na uváděný surový antracen. Páry antracenu a rozpouštědla

se po kondenzaci ve formě kapaliny přivádějí do krystalizační nádoby a suspenze krystalů se odštěďuje. Stupeň čistoty antracenu získaného tímto způsobem nepřekračuje však 90 % hmotnostních, což značně omezuje používání tohoto způsobu. Současně se značně snižuje výkon destilačního systému, což má za následek zvýšení základních nákladů pro stavbu zařízení. Z výše uvedených důvodů se destilační způsoby čištění antracenu ve velkoproduktu v širším rozsahu nepoužívají.

Dalšího rozšíření došly způsoby čištění antracenu spočívající na krystalizaci a/nebo extrakci. Podle známého způsobu se antracen čistí krystalizací z acetonu, který obsahuje 10 až 20 % hmotnostních vody, aby se selektivita dělení a výtěžek způsobu zlepšily. Podle tohoto způsobu se rozpouštědlo přidává do míchačky, do které se pak uvádí surový antracen v takovém množství, aby poměr množství rozpouštědla k množství antracenu se pohyboval v hranicích 4:1 až 8:1. Obsah míchačky se pak přenesení do autoklávu, ve kterém se směs při konstantním objemu zahřívá až do úplného rozpuštění pevných součástí.

Tlak v systému dosahuje hodnoty 0,4 až 0,9 MPa. Získaný roztok se pak uvádí do krystalizačních nádob a do odstředivek. Aby se získal antracen se stupněm čistoty přes 95 % hmotnostních, má se celý postup alespoň dvakrát opakovat. Výtěžek, počítaný na 100% antracen, činí 58 až 78 % hmotnostních. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu je nutnost používat tlakovou aparaturu jakož i vysoké teploty a velká spotřeba rozpouštědla, které se vzduchem snadno tvoří výbušné směsi.

Použití jiných rozpouštědel sice umožňuje snížení krystalizační teploty, ale čistota konečného produktu se současně zhoršuje. Tak například je známo, že při použití takových rozpouštědel, jako benzen, frakce benzen-xylen-toluen z koksárenského benzenu a solent-nafty se může získat antracen se stupněm čistoty 80 až 95 % hmotnostních, když se extrakce nečistot provádí při teplotách varu použitých rozpouštědel.

Podobná kvalita konečného produktu se získá při použití nízkovroucích pyridinových bází jako rozpouštědla. Taková čistota však není dostatečná pro další zpracování antracenu, zejména pro katalytickou oxidaci na antrachinon.

Předmětem vynálezu je nový způsob oddělování surového antracenu z antracenového oleje a způsob čištění odděleného surového antracenu až do čistoty nejméně 95 % hmotnostních. Tento způsob zvyšuje stupeň oddělení antracenu z oleje, zkracuje dobu trvání procesu a zlepšuje kvalitu konečného produktu.

Podstata řešení podle vynálezu spočívá v tom, že krystalizací antracenového oleje v přítomnosti metylalkoholu a extrakcí vyloučeného surového antracenu N-metylpyrrolidonem se získá antracen o čistotě nejméně 95 % hmotnostních, který je vhodný k dalšímu zpracování na antrachinon. Na antracenový olej o teplotě v rozmezí 30 až 90 °C a nejlépe o teplotě 60 až 80 °C, se působí metylalkoholem v množství 5 až 20 hmotnostních %, počítáno na použitý antracenový olej a pak se v jednom stupni nebo ve dvou stupních ochladí až na teplotu 20 až 60 °C, načež se vzniklé krystaly surového antracenu oddělí odfiltrováním, odstředěním nebo jiným známým způsobem.

Ochlazení směsi antracenového oleje a metylalkoholu se provádí 1 až 5 hodin, nejlépe 1 až 2 hodiny ve směšovací nádobě, v krystalizačním zařízení, nebo v jiných známých zařízeních. V případě jednostupňové krystalizace způsobu podle vynálezu se získají krystaly surového antracenu s obsahem 35 až 50 % hmotnostních čistého antracenu a v případě dvoustupňové krystalizace se v prvním stupni získá surový antracen o čistotě 40 až 50 % hmot. a v druhém stupni surový antracen o čistotě 15 až 25 % hmotnostních. Oddělené krystaly surového antracenu se mohou ještě promýt malým množstvím metylalkoholu (20 až 50 % hmot., počítáno na oddělené krystaly) aby se úplně odstranily olejovité substance. Metylalkohol po promytí krystalů se může bez dodatečného čištění přímo vrátit do krystalizačního procesu, naproti tomu metylalkohol obzežený v matečném louhu se oddělí a také se vrací do procesu.

Způsob zvyšuje stupeň čistoty atracenu a zkracuje dobu trvání procesu. V průběhu dalších pokusů bylo zjištěno, že se stupeň oddělení atracenu z antracenových olejů I a II může značně zvýšit, když se k antracenovému oleji I při teplotě mezi 40 a 120 °C a s výhodou při teplotě mezi 80 a 120 °C, přidá alespoň 10 % hmot. chudého antracenu s obsahem čistého antracenu 10 až 20 hmot. % a tímto způsobem upravený olej se pak podrobí krystalizaci v přítomnosti metylalkoholu jako zředovacího prostředku. Toto zjištění bylo neočekávatelné, poněvadž přidání chudého antracenu k antracenovému oleji, který byl podroben krystalizaci bez zředovacího prostředku, nemělo na výtěžek krystalizačního procesu žádný pozorovatelný vliv a umožňovalo pouze získání produktů s vyšší čistotou, když se použily teploty přes 60 °C. Mimo to bylo zjištěno, že podobný vliv má i použití chudého antracenu odděleného z antracenového oleje II, ve kterém je obsažen v množství 1 až 4 % hmotnostních a ze kterého se jednoduchým způsobem ve formě obohaceného antracenu (přes 40 % antracenu) nemůže oddělit.

Chudý antracen, který však obohacuje nejméně 10 % hmotnostních čistého antracenu, se smíchá s antracenovým olejem I v množství nepřesahujícím 50 hmot. % a směs připravená tímto způsobem se při teplotě mezi 40 a 70 °C, v přítomnosti zředovacího prostředku, zejména prostředku jako je metylalkohol, který se používá v množství 5 až 25 % hmot. počítáno na použitý antracenový olej I, podrobí krystalizaci. Jako chudý surový antracen slouží buď surový antracen získaný buď krystalizací antracenového oleje II s obsahem 1 až 4 hmot. % antracenu (chrysenový olej) nebo z metečných louhů, které jsou vedlejším produktem oddělování antracenu způsobem podle vynálezu, nebo surový antracen oddělený krystalizací ze směsi antracenového oleje II s metečnými louhy tvořícími vedlejší produkt způsobu podle vynálezu. Oddělování chudého surového antracenu ze všech výše jmenovaných surovin se provádí krystalizací při teplotách mezi 20 a 50 °C, přičemž se přiměřeně získají kamenouhelné karbolineum, oleje s nízkým obsahem antracenu.

Oddělené, dobře vypěstěné krystaly surového antracenu jsou žlutozelené a neobsahují žádné olejovité substance. Tyto krystaly se 1 až 3 hodiny míchají s N-metylpyrrolidonem při teplotě mezi 20 a 60 °C, který se používá v množství 50 až 200 hmot. %, počítáno na surový antracen a pevná fáze se pak oddělí odstředěním, filtrací nebo jiným známým způsobem. Oddělené krystaly antracenu se pak za účelem odstranění N-metylpyrrolidonu s povrchu promyjí malým množstvím prchavého, polárního rozpouštědla, jako vodou, metylalkoholem, etylalkoholem, acetonem nebo etylacetátem, pak se analyzují a berou se k dalšímu zpracování na antrachinon.

Na N-metylpyrrolidonový extrakt se působí vodou o teplotě 20 až 50 °C, v množství 20 až 100 hmot. %, počítáno na zpracovávaný extrakt, jemně krystalická sraženina obsahující především fenantren a karbazol se oddělí a filtrát se regeneruje. Regenerace spočívá v oddestilování vody ve vakuu, která je obsažena v N-metylpyrrolidonu. Tento N-metylpyrrolidon se pak může bez další redestilace vrátit do procesu. Tato extrakce se také může provádět dvoustupňově, přičemž se provádí první stupeň extrakce při teplotě 10 až 30 °C s N-metylpyrrolidonem v množství 50 až 150 % hmot., počítáno na surový antracen a druhý stupeň extrakce při teplotě mezi 40 a 60 °C s N-metylpyrrolidonem v množství 100 až 200 % hmot. počítáno na obohacený antracen jako meziprodukt. Čistý antracen, který se získá s výtěžkem 70 až 90 % hmotnostních, obsahuje obvykle asi 97 % hmotnostních antracenu, 3 % hmotností fenanteru jakož i stopy karbazolu a je plně vhodný k dalšímu zpracování na antrachinon.

V průběhu dalších pokusů bylo také zjištěno, že se selektivita extrakčního postupu snížením rozpustnosti antracenu v extraktu zlepší, když se jako rozpouštědlo použije roztok komplexu N-metylpyrrolidonu s karbazolem. Surový antracen s obsahem 20 až 50 % hmot. čistého antracenu se během 1 až 3 hodin, při teplotě 10 až 30 °C, výhodně při teplotě 25 °C, smíchá s roztokem komplexu N-metylpyrrolidonu s karbazolem, který se přivádí z druhého stupně extrakce antracenu. Množství extrakčního prostředku činí 50 až 150 hmot. %, nejlépe 100 % hmot. počítáno na surový antracen. Pak se sraženina

z extraktu oddělí odstředěním nebo filtrací. Sraženina se v druhém stupni extrakce 1 až 3 hodiny, při teplotě 40 až 60 °C, nejlépe při teplotě 45 °C, míchá s N-metylpyrrolidonom v množství 20 až 100 % hmot., nejlépe 30 až 60 % hmot. počítáno na surový antracen. Za těchto podmínek rozpouští N-metylpyrrolidon zbytky fenantrenu v antracenové sraženině a s karbazolem tvoří kapalný mezimolekulární komplex. Vyčištěný antracen zůstává ve formě sraženiny suspendované v extraktu. Antracenová sraženina se od kapalného extraktu oddělí filtrací nebo odstředěním, pak se promývá vodou k odstranění zbytků N-metylpyrrolidonu a suší se. K extraktu s N-metylpyrrolidonom z prvního stupně extrakce se přidá voda v množství 20 až 100 % hmotnostních, nejlépe 60 % hmot. počítáno na extrakt. Vyloučená, jemně krystalická sraženina, která obsahuje hlavně fenantren a karbazol se oddělí a filtrát se podrobí destilaci za účelem odvodnění N-metylpyrrolidonu. Extrakt z druhého stupně extrakce se celý vrací do prvního stupně extrakce surového antracenu.

Jako výsledek použití způsobu podle vynálezu čištění antracenu se získá produkt s obsahem antracenu přes 95 hmot. % s výtěžkem přes 90 % hmotnostních.

Způsob podle vynálezu předčí z technického hlediska známé způsoby oddělování surového antracenu z antracenového oleje. Přídavek metylalkoholu snižuje hustotu a viskozitu výchozího oleje, což umožňuje značné zrychlení krystalizačního postupu, výrobu lépe vypěstovaných krystalů, jakož i úplné odstranění matečných louchů z oddělené hmoty krystalů. Zavedení sraženiny chudého antracenu s obsahem antracenu přes 10 % hmot. do antracenového oleje I nepůsobí jen zvýšení koncentrace antracenu v antracenovém oleji I, tedy v surovině k oddělování obohaceného antracenu, ale i změnu rovnovážného stavu kapalina-pevné těleso, zejména v systémech, které obsahují takové zředovadlo jako metylalkohol.

Zvýšení koncentrace a přítomnost krystalizačních zárodků, které pocházejí ze sraženiny přidávané k oleji, mají za následek značné zvýšení rychlosti krystalizace a tím také další zkrácení trvání způsobu jakož i zvýšení stupně oddělování antracenu z oleje a zvýšení výtěžku produktu na objemovou jednotku krystalizátoru. Způsob podle vynálezu se může používat i v případě použití jiných polárních rozpouštědel, jako například etylalkoholu.

Surový antracen oddělený způsobem podle vynálezu je všude vhodný pro další zpracování a čištění. Přídavek metylalkoholu snižuje současně rozpustnost antracenu ve výchozím oleji, co umožňuje zvýšení stupně oddělování antracenu ze suroviny na více než 70 % hmotnostních. Ve dvoustupňovém postupu je možné dosáhnout i úplného oddělení antracenu, při tom se současně snižuje krystalizační teplota, což také značně zlepšuje kvalitu kamenouhelného karbolíne. Toto karbolíneum je vedlejším produktem způsobu. Urychlení krystalizačního procesu ovlivňuje příznivě stupeň využití obsahu zařízení, co umožňuje zmenšení rozměrů zařízení a snížení stavebních nákladů. Regenerace metylalkoholu použitého jako zředovací prostředek se může provádět destilací a nepřináší sebou žádné technické potíže díky velké diferenci v tenzi páry metylalkoholu a antracenového oleje.

Způsob extrakce surového antracenu N-metylpyrrolidonom se provádí při nízkých teplotách, při kterých je rozpustnost antracenu v N-metylpyrrolidonu velmi malá. Proto je výtěžek extrakce vysoký i v případě použití chudého surového antracenu. Rozpouštědlo je netoxické, nepůsobí korozi zařízení a má nízkou tenzi par při teplotě extrakce, co má za následek malé ztráty rozpouštědla. Díky snášenlivosti rozpouštědla s vodou je možná jednoduchá regenerace rozpouštědla vysrážením v něm obsaženého podílu surového antracenu vodou. Vznik mezimolekulárního komplexu karbazolu s N-metylpyrrolidonom umožňuje prakticky úplné odstranění karbazolu, co však je velmi těžko dosažitelné známými způsoby. Díky použití dvoustupňové extrakce s recirkulací komplexu N-metylpyrrolidonu ze druhého stupně extrakce do prvního stupně extrakce surového antracenu se snižuje rozpustnost antracenu v extraktu, výtěžek antracenu se zvyšuje až přes 90 % hmotnostních,

dosahuje se vyššího stupně čistoty s menším množstvím spotřebovaného N-metylpyrrolidono-
vého rozpouštědla, koncentrace substancí rozpuštěných v extraktu se zvyšuje a tím se
zlepšuje výtěžek sraženiny na objem extraktu. Vysoká čistota konečného produktu se
také získá díky velmi velké rozpustnosti fenantrenu v N-metylpyrrolidonu.

Antracen získaný způsobem podle vynálezu obsahuje 96 až 98 % hmot. antracenu, 2 až
3 % hmot. fenantrenu a pouze stopy karbazolu a je proto zvlášť vhodnou surovinou pro
další zpracování na entrechinon.

Praktické použití způsobu podle vynálezu je znázorněno dále uvedenými příklady.

P ř í k l a d I

K 1 000 g antracenového oleje s obsahem 6,7 hmot. % antracenu a 29,8 hmot. % fenan-
trenu se při teplotě místnosti přidá 200 g metylalkoholu a za stálého míchání pod zpět-
ným chladičem se zehřívá až na teplotu 82 °C, při které se kapalná fáze nacházející se
v systému úplně rozpustí. Získaný roztok se pak ochladí až na teplotu 55 °C a při této
teplotě se 2 hodiny pomalu míchá. Vzniklá tmavě žlutá krystalická sraženina se horká a za
sníženého tlaku odfiltruje a získá se tím 146 g surového antracenu. Chromatografická ana-
lyza tohoto surového antracenu udává, že obsahuje 43,0 hmot. % antracenu, 15,7 hmot. %
karbazolu a 15,5 hmot. % fenantrenu.

Vypočtený stupeň oddělení antracenu z antracenového oleje obnáší 81 % hmotnostních.
Při srovnávacím pokusu se stejným olejem, který byl proveden za stejných podmínek, ale
bez přídavku metylalkoholu, se získá 36 g mazlevé, hnědé, těžko filtrovatelné sraže-
niny, která obsahuje 25 % hmot. antracenu, 21 % hmot. karbazolu a 43 % hmot. fenantrenu.
100 g surového antracenu se při teplotě 50 °C 2 hodiny míchá se 100 g N-metylpyrrolidonu.
Sraženina antracenu se ze čištění při teplotě 50 °C odfiltruje, promyje se metylalkoholem,
suší se a podrobí se chromatografické analýze, k N-metylpyrrolidonovému filtrátu se
přidá voda a zbývající, ve filtrátu rozpuštěné součásti surového antracenu se vysráží.
Při tom se získá 29 g čistého antracenu s obsahem 96,1 hmot. % antracenu a 66 g fenantren-
ové frakce s obsahem 23,2 hmot. % antracenu.

P ř í k l a d II

V baňce se zpětným chladičem se předehřeje 100 hmotnostních dílů antracenového oleje
s teplotou tání krystalů 82 °C a teplotou varu v rozmezí 330 až 345 °C až na teplotu
90 °C, pak se ochladí až na 70 °C a přidá se 10 hmotnostních dílů metylalkoholu přivedených
rychle ode dna baňky. Pak se celý systém pomalu ochladí až na teplotu 50 °C. Krystaly
surového antracenu vysrážené po 1,5 hodinovém míchání při teplotě 50 °C se za sníženého
tlaku odfiltrují, filtrát se za účelem odstranění metylalkoholu podrobí destilaci a
sraženina se na filtru promyje 10 hmotnostními díly metylalkoholu. Při tom se získá
15 hmotnostních dílů surového antracenu s obsahem 44 % hmot. antracenu, 10 % hmot. kar-
bazolu a 26 % hmot. fenantrenu.

Při použití stejného oleje jakož i množství metylalkoholu uvedených v níže uvedené
tabulce a konečných teplotách krystalizace se získá surový antracen se složeními a
výtěžky, které jsou také uvedené v téže tabulce. Stanovení obsahu antracenu, karbazolu
a fenantrenu bylo provedeno polarograficky.

Příklad č.	Množství metylalko- holu ve hmot. %	Konečná teplota krystali- zace °C	Výtěžek surového antracenu hmot. %	Složení surového antracenu, hmot. %		
				antracen	karbazol	fenantren
III	5	45	18,8	38,2	11	34
IV	5	50	17,8	40,1	10	33
V	10	35	19,4	38,6	10,9	34
VI	10	45	19,1	40,0	10,2	31
VII	10	50	18,3	41,5	9,2	29
VIII	10 ^{x/}	35	17,6	44,2	10,2	26
IX	10 ^{x/}	45	15,3	49,1	9,8	25
X	20	35	18,1	44,0	10	31
XI	20	45	17,3	45,1	9,2	30
XII	20	50	15,8	48,0	9,0	26

P ř í k l a d III

100 hmotnostních dílů antracenového oleje odtěženého ze zařízení pro kontinuální destilaci kamenouhelného dehtu se ochladí až na teplotu 80 až 90 °C a potom se v kovovém krystalizátoru opatrně přidá 20 hmotnostních dílů metylalkoholu, který se přivede přívodnou trubicí pod hladinu kapaliny. Získaná směs se dále pomalu chladí až na teplotu 55 °C, při této teplotě se udržuje 1 hodinu, pak se na zahřáté vakuové nálevce odfiltruje. Oddělené zelené krystaly surového antracenu I se na nálevce promyjí malým množstvím metylalkoholu (asi 20 g), pak se suší na vzduchu, analyzuje se a předá se k dalšímu čištění.

Matečné louhy po oddělení krystalů surového antracenu I se ochladí až na teplotu asi 20 °C, a po hodinovém míchání se znovu filtrují, přičemž se získají krystaly surového antracenu II. Filtrát se dá do destilační baňky, ze které byl oddestilován dříve přivedený metylalkohol, v množství 48 g. Destilační zbytek tvoří kamenouhelné karbolineum, které odpovídá požadavkům polských norem pro tento produkt. Bilance způsobu je uvedena v tabulce.

Název produktu	Množství ve hmot. dílech	Složení ve hmot. % ^{x/}		
		Antracen	Karbazol	Fenantren
Antracenový olej	100	6,32	2,2	25,8
Surový antracen I	9,8	44,3	8,9	28
Surový antracen II	30	6,6	4,4	57
Kamenouhelné karbolineum	60,2	0	0	10,2

^{x/} Stanoveno chromatograficky

Příklad IV

100 g technického surového antracenu o složení 38,0 hmot. % antracenu, 14,8 % hmot. karbazolu a 30 hmot. % fenantrenu se 2 hodiny, při teplotě 25 °C míchá se 100 g N-methylpyrrolidonu. Sraženina se odfiltruje a znovu se hodinu míchá s 55 g N-methylpyrrolidonu při teplotě 45 °C. Sraženina antracenu za čištění se za použití zahřáté nálevky odfiltruje při teplotě 45 °C, promyje se 100 ml destilované vody a suší se. Získá se 36,5 g čistého antracenu s obsahem 96,5 % hmotnostních antracenu. K N-methylpyrrolidonovému filtrátu po studeném louhování se přidá 100 ml destilované vody a získá se 44,5 g fenantrenové frakce následujícího složení: 4,5 hmot. % antracenu, 11,2 hmot. % karbazolu, a 36,2 % hmot. fenantrenu.

N-methylpyrrolidonový extrakt po louhování při 45 °C se smíchá s vodou z praní čistého antracenu. Vypadlá sraženina se odfiltruje a získá se 15,5 g antracenové frakce se složením: 32 % hmot. antracenu, 20 hmot. % karbazolu a 35,1 hmot. % fenantrenu. Antracenová frakce získaná jako vedlejší produkt se vrací za čištění do nejbližšího podílu surového antracenu. Za použití této suroviny a analogického postupu se získají výsledky znázorněné v níže uvedené tabulce.

Příklad č.	Teplota extrakce °C		Množství surového antracenu, g	Čistý antracen		
	I. stupeň	II. stupeň		Množství g	Čistota hmot. %	Stupeň oddělení, % hmot- nostní
XV	20	50	100	32,2	95,7	81
XVI	25	50	100	30,8	96,1	78
XVII	30	45	100	30,4	96,3	77
XVIII	30	40	100	30,0	96,0	76

Příklad V

250 g antracenového oleje II (chrysenový olej) s obsahem 3,1 hmot. % antracenu se za míchání zahřeje na teplotu 80 °C. Po dosažení této teploty se olej ochladí až na teplotu místnosti a míchá se další 2 hodiny. Vzniklé krystaly se odfiltrují při sníženém tlaku a získá se 43 g sraženiny chudého antracenu s obsahem 16,5 hmot. % čistého antracenu jakož i 207 g filtrátu, který při teplotě místnosti nekrystaluje. Získaná sraženina chudého antracenu se přidá k 250 g antracenového oleje I, který obsahuje 9,8 hmot. % antracenu. K téměř antracenovému oleji I bylo předtím přidáno 40 g sraženiny s obsahem 14,5 hmot. % antracenu, která byla získána ze II. stupně krystalizace matečného louhu po oddělení 40% surového antracenu.

Potom se do tímto způsobem obohaceného antracenového oleje přivede 40 g metylalkoholu a získaná směs se za míchání, pod zpětným chladičem zahřeje na teplotu 80 °C. Vzniklý roztok se ochladí až na teplotu 45 °C a hodinu se míchá. Vypadlé krystaly se odfiltrují, horké a při sníženém tlaku, přičemž se získá 65,5 g surového antracenu s obsahem 42 % hmot. čistého antracenu a 300 g matečného louhu. Získaný matečný louh se ochladí na teplotu 25 °C a za sníženého tlaku se odfiltruje 40 g 14,5% antracenu. Tento antracen se vrátí do antracenového oleje I a získá se 260 g směsi kamenouhelného karbolína a metylalkoholu.

Potom se 50 g vysráženého surového antracenu při teplotě 25 °C 2 hodiny míchá s 50 g kapalného komplexu N-metylpyrrolidonu s karbazolem, kterýžto komplex je N-metylpyrrolidonový extrakt z II. stupně extrakce. Sraženina se odfiltruje a podrobí se II. stupni extrakce mícháním s 35 g N-metylpyrrolidonu při teplotě 45 °C po dobu 1 hodiny. Díl po II. stupni extrakce se odfiltruje vakuovou nálevkou udržovanou na teplotě 40 °C a promyje se 30 ml destilované vody přehřáté na 80 °C k odstranění N-metylpyrrolidonu. Získá se 19,0 g vyčištěného antracenu následujícího složení: 97,1 hmot. % antracenu, 2,4 hmot. % fenantrenu a 0,3 hmot. % karbazolu, stanoveno chromatograficky.

K filtrátu z I. stupně extrakce se přidá 30 ml vody z promývání sraženiny čištěného antracenu a získá se 30 g frakce fenantren-karbazol s následujícím složením: 35 % hmot. antracenu, 59 % hmot. fenantrenu a 23,2 % hmot. karbazolu, jakož i 62,5 g vodného roztoku N-metylpyrrolidonu, který se pak podrobí regeneraci. N-metylpyrrolidonový extrakt ze II. stupně extrakce se vrací do I. stupně extrakce surového antracenu.

P ř í k l a d VI

Ke 100 hmotnostním dílům antracenového oleje II (chrysenový olej) s obsahem 2,8 % hmot. antracenu se přidá 5 hmotnostních dílů metylelkoholu a směs se zahřeje na teplotu 82 °C. Pak se směs ochladí na teplotu místnosti a šedožlutá sraženina chudého antracenu se odfiltruje, přičemž se získá 10,5 hmotnostních dílů sraženiny s obsahem čistého antracenu 20,8 % hmot. Tato sraženina se přidá ke 100 hmotnostním dílům antracenového oleje I s obsahem 7,8 % hmot. antracenu. Obsah antracenu v obohaceném antracenovém oleji se zvýší až na 9,05 % hmot. Přitom se k získanému oleji přidá 10 hmot. dílů metylelkoholu a vše se pod zpětným chladičem zahřeje na teplotu 80 °C, aby se dosáhlo rozpuštění pevné fáze. Získaný roztok se ochladí na teplotu 40 °C a při této teplotě se hodinu udržuje. Vzniklá sraženina se odstředí od kapalně fáze, přičemž se získá 23 hmotnostních dílů sraženiny surového antracenu, který, zjištěno chromatograficky, obsahuje 41,5 % hmot. antracenu, 15 % hmot. karbazolu a 32 % hmot. fenantrenu, jakož i 87,5 hmotnostních dílů směsi kamouhelného karbolína s metylelkoholem.

Filtrát po oddělování chudého antracenu se spojí s filtrátem po oddělování obohaceného antracenu a vede se k regeneraci metylelkoholu. Po odehnání metylelkoholu zůstává surovina k výrobě koptu. Získaný surový antracen se smíchá s N-metylpyrrolidonovým extraktem ze II. stupně extrakce a za použití pracovního postupu z příkladu XIX. se získá 8,5 hmot. dílů antracenu se stupněm čistoty 97,6 % hmotnostních.

P ř í k l a d VII

Do reaktoru se zavede 18 hmotnostních dílů chudého antracenu následujícího složení: 15,6 % hmot. antracenu, 47 % hmot. fenantrenu a 2,0 % hmot. karbazolu jakož i 100 hmot. dílů antracenového oleje I následujícího složení: 7,62 % hmot. antracenu, 16,6 % hmot. fenantrenu a 1,52 % hmot. karbazolu. Obsah reaktoru se zahřeje na teplotu 90 °C, což má za následek rozpuštění sraženiny. Potom se pod hladinu kapaliny, při teplotě 80 °C zavede 15 hmotnostních dílů metylelkoholu. Po dokonalém rozmíchání metylelkoholu s olejem se směs ochladí na teplotu 50 °C a při této teplotě se udržuje hodinu ke krystalizaci. Získané suspenze krystalů surového antracenu v matečném louhu se dá do odstředivky a získá se 17 hmotnostních dílů surového antracenu, který po chromatografické analýze obsahuje 43 % hmot. antracenu, 25,5 % hmot. fenantrenu a 12,5 % hmot. karbazolu, jakož i 115 hmot. dílů matečného louhu s obsahem 2,6 hmot. % antracenu.

Získaný matečný louh se ochladí na teplotu 20 °C, při které vykřystaluje chudý antracen. Navíc se při tom získá 18 hmotnostních dílů sraženiny, která po chromatografické analýze obsahuje 15,6 % hmot. antracenu, 47 % hmot. fenantrenu a 2 % hmot. karbazolu, jakož i 97 hmotnostních dílů filtrátu s obsahem 0,3 hmot. % antracenu. Sraženina chudého antracenu

se vrátí do antracenového oleje I a z filtrátu se oddestiluje metylalkohol, přičemž se získá 82 hmotnostních dílů kamenouhelného karbolína. Získaný surový antracen se způsobem stejným jako v příkladu XIX zpracuje, přičemž se získá 7,4 hmotnostních dílů antracenu s čistotou 96,4 % hmot.

P ř í k l a d VIII

Ke 100 g N-metylpyrrolidonu se přidá 7,5 g 94% karbazolu a vše se 15 minut míchá při teplotě 50 až 55 °C. K získanému hnědému roztoku se pak přidá 100 g surového antracenu o složení uvedeném v příkladu IV a vše se 3 hodiny intenzivně míchá při teplotě 45 až 50 °C. Nerozpuštěná, jemně krystalická sraženina se odfiltruje a promyje se metylalkoholem, přičemž se získá 36 g obohaceného antracenu s čistotou 91,4 % hmotnostních. Získaný produkt se podrobí dalšímu čištění extrakcí čistým N-metylpyrrolidonom při teplotě 40 °C a k filtrátu se přidá voda z promývání sraženiny, čímž se vysráží směs fenantrenu s karbazolem nacházející se ve filtrátu. Získaný surový produkt má čistotu 97,4 % hmot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob oddělování a čištění antracenu z antracenového oleje krystalizací, vyznačený tím, že se antracenový olej podrobí krystalizaci v přítomnosti metylalkoholu jako zředovacího prostředku, načež se surový antracen oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se surový antracen podrobí extrakci rozpouštědlem pomocí N-metylpyrrolidonu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k antracenovému oleji přidá 5 až 20 % hmot. metylalkoholu a krystalizace se provádí při teplotě 20 až 90 °C, výhodně při 40 až 70 °C, během 1 až 5 hodin, výhodně během 1 až 2 hodin, načež se krystaly surového antracenu oddělí.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k antracenovému oleji přidá 5 až 20 % hmot. metylalkoholu a provede se dvoustupňová krystalizace, přičemž se provádí I. stupeň krystalizace při teplotě 40 až 70 °C a II. stupeň při teplotě 20 až 50 °C.

5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se oddělené krystaly surového antracenu promyje metylalkoholem.

6. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se extrakce provádí při teplotě 10 až 60 °C a N-metylpyrrolidon se použije v množství 50 až 200 % hmot., počítáno na surový antracen.

7. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se extrakce provede dvoustupňově, přičemž se I. stupeň extrakce provede při teplotě 10 až 30 °C při použití N-metylpyrrolidonu v množství 50 až 150 % hmot., počítáno na surový antracen a II. stupeň extrakce se provede při teplotě 40 až 60 °C při použití N-metylpyrrolidonu v množství 100 až 200 % hmot., počítáno na obohacený antracen jako meziprodukt.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se chudý surový antracen s obsahem čistého antracenu nejméně 10 % hmotnostních smíchá s antracenovým olejem a tato směs se podrobí krystalizaci při teplotě 40 až 70 °C v přítomnosti metylalkoholu jako zředovacího prostředku.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako chudý antracen s obsahem čistého antracenu nejméně 10 % hmotnostních použije buď surový antracen oddělený krystalizací z antracenového oleje, nebo surový antracen oddělený krystalizací z matečných louhů, které jsou vedlejším produktem při oddělování obohaceného antracenu, nebo také antracen oddělený

krystalizací ze směsí antracenového oleje s matečnými louhy, které jsou vedlejším produktem způsobu.

10. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se v I. stupni extrakce jako rozpouštědlo použije kapalný komplex N-metylpyrrolidonu s karbazolem.

11. Způsob podle bodu 10, vyznačený tím, že se jako komplex N-metylpyrrolidonu s karbazolem použije N-metylpyrrolidonový extrakt ze II. stupně extrakce.