



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232316

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 10 C 1/10

(22) Přihlášeno 15 10 82
(21) (PV 7350-82)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

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

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

Způsob izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí. Vynález se týká izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí, získaných z produktů zplynování a karbonizace uhlí, při němž se pyrokatechin a jeho homolog odštěpují ze směsi fenolů destilací za pomoci uhlovodíkových ropných frakcí vroucích v rozmezí 150 až 280 °C destilací při atmosférickém tlaku nebo tlaku 13,3 až 60 kPa, případně za přídavku přímé vodní páry. Po oddestilování 70 až 90 % přítomného pyrokatechinu se bez přídavku ropné frakce vydestiluje koncentrát homologů dvojmocných fenolů. Použitá ropná frakce se recirkuluje.

Vynález se týká způsobu izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí, které se získávají 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 fenoly je zájem a proto se provozně získávají. Důležitou surovinou pro přípravu dvojmocných fenolů jsou fenosolvanové extrakty, které se získávají při odfenolování vod, odpadajících při zplynění a karbonizaci uhlí a při dalším zhodnocení nízkoteplotního dehtu.

Fenosolvanové extrakty, získávané na jednotlivých plynárnách či karbonizačních závodech, se obvykle zpracovávají centrálně. Z fenosolvanového extraktu, resp. jeho směsí, se nejprve vydestilují směs fenolu 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 pak oddělují filtrací nebo odstředěním. Při izolaci pyrokatechinu se postupuje tak, že se koncentrát dvojmocných fenolů smísí s rozpouštědlem, např. v poměru 1:1, a tato směs se zahřeje na 70 až 80 °C, kdy se získá čirý roztok.

Tento roztok se postupně ochlazuje na teplotu 5 až 25 °C, přičemž se vylučují krystaly pyrokatechinu, které se odstředí. Jako rozpouštědlo byly používány různé látky, např. benzen, toluen, xyleny, uhlovodíková frakce 90 až 110 °C obsahující asi 70 % aromátů, trichlorethylen, etylbenzen, 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 získat ve vysokém výtěžku, obvykle 70 až 90 % z koncentráту dvojmocných fenolů vydestilovaného z fenosolvanového extraktu.

Způsob izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí, získaných z produktů zplyňování a karbonizace uhlí, při němž se pyrokatechin a jeho homology oddělují ze směsi fenolů destilací za pomoci uhlovodíků vroucích v rozmezí 150 až 280 °C, spočívá podle vynálezu v tom, že destilace za přídavku ropné frakce vroucí v rozmezí 150 až 280 °C, případně užších ropných frakcí vroucích v tomto rozmezí, probíhá za atmosférického tlaku nebo za tlaku sníženého na 13,3 až 60 kPa, případně za přídavku přímé vodní páry, přičemž se oddestiluje 70 až 90 % přítomného pyrokatechinu, načež se bez přídavku ropné frakce vydestiluje koncentrát dvojmocných fenolů, zejména 3- a 4-metylpyrokatechin.

Při tomto destilačním způsobu lze s výhodou využít ropných frakcí vroucích v rozmezí 170 až 190 °C, 180 až 190 °C, 180 až 200 °C a 190 až 220 °C a při tom využít poznatku, že nejprve přechází do destilátu spolu s uhlovodíky pyrokatechin a při vyšší destilační teplotě pak homology pyrokatechinu. Při izolaci pyrokatechinu a jeho homologů lze použít také čisté uhlovodíky, jako např. trihekan, dodecen, 1- a 2-metylnaftalen. Pro provozní praxi je pak výhodnější pracovat s ropnými frakcemi; jsou snadno dostupné a levné.

Při izolaci pyrokatechinu a jeho homologů společnou destilací s uhlovodíkovou frakcí lze pracovat za atmosférického nebo sníženého tlaku, s výhodou při tlaku v rozmezí 13,3 kPa až 60 kPa. Dále bylo zjištěno, že lze izolaci pyrokatechinu z technologického hlediska usnadnit tím, že se do destilačního zařízení uvádí přímá pára, a to v takovém množství, že se při kondenzaci získá koncentrovaný roztok pyrokatechinu ve vodě, např. 30%.

Výhodou tohoto přídavku páry je, že se v horní části destilační kolony, zejména v kondenzačním systému a refluxní nádrží, zamezí vylučování krystalického pyrokatechinu, což by mohlo způsobit provozní manipulační potíže.

Izolace pyrokatechinu z koncentráту dvojmocných fenolů je žádoucí provádět tak, že se nejprve získá obsežený pyrokatechin destilací s přídanou ropnou frakcí, obvykle ve výtěžku 70 až 90 % a pak se v dalším stupni bez přídavku ropné frakce vydestiluje koncentrát dvojmocných fenolů. Tento koncentrát dvojmocných fenolů, obsahující jako hlavní složku 3- a 4-metylpyrokatechiny, vedle menšího množství pyrokatechinu, je vhodnou surovinou pro výrobu tříslovin.

Při destilační izolaci pyrokatechinu pomocí ropné frakce vroucí např. v rozmezí 170 až 190 °C lze, jak bylo experimentálně ověřeno, tuto frakci bez začlenění speciální úpravy nebo čištění recirkulovat. Postačí oddestilovanou směs ochladit na např. 20 až 35 °C, oddělit vydestilované fenoly s uhlovodíkovou frakcí znovu použít. Bližší údaje jsou uvedeny v příkladech č. 1 až 4. Pro lepší posouzení destilace koncentráту dvojmocných fenolů s ropnou frakcí 89 až 227 °C jsou uvedeny i analytické údaje o složení uhlovodíků jednotlivých vydestilovaných frakcí.

Příklad 1

Do varného kotle bylo naplněno 100 dílů koncentráту dvojmocných fenolů o složení v % hmotnosti:

neutrální oleje	4,5
fenol	1,7
kresoly+xylenoly+	
vyšší alkylfenoly	13,5
pyrokatechin	35,5
3-metylpyrokatechin	15,3
4-metylpyrokatechin	20,6
hydrochinon+resorcin+	
vyšší	8,9

a 700 dílů ropné frakce vroucí v rozmezí 170 až 190 °C o hustotě 0,749 a tato směs byla šaržovitě destilována na koloně o 10 teoretických patrech. Destilace se prováděla při tlaku 39,9 kPa a při refluxu 1:3, příp. 1:5.

Současně byla do kolony přidávána přímá vodní pára v množství 74,5 dílů. Přídavek vodní páry umožnil, aby vydestilovaný pyrokatechin byl získán jako vodný roztok a aby teplota v kondenzačním systému mohla být udržována na teplotě asi 80 °C, aniž by se vylučoval krystalický pyrokatechin. Destilace byla ukončena po dosažení teploty 160 °C na vrchu kolony. Získaný vodný roztok obsahoval 32 dílů pyrokatechinu, to odpovídá výtěžku 90,1 % počítáno na pyrokatechin obsežený v surovině.

Získaný roztok pyrokatechinu měl toto složení v % hmotnosti:

voda	69,5
uhlovodíky	stopy
fenoly jednomocné	0,2
pyrokatechin	29,8
metylpyrokatechiny	0,4
hydrochinon+resorcin+	
vyšší	0,1

Příklad 2

Do varného kotle bylo naplněno 100 kg koncentráту dvojmocných fenolů a 700 kg ropné frakce vroucí v rozmeru 170 až 190 °C. Po oddestilování pyrokatechinu při 39,9 kPa a při teplotě na vrchu kolony 160 °C se získal destilační zbytek, který byl podroben další destilaci bez přídavku uhlovodíkové frakce. Byl získán destilát v množství 47,6 kg o tomto složení v % hmotnosti:

neutrální oleje	0,6
jednomocné fenoly	15
pyrokatechin	7,2
3-metylpyrokatechin	29,3
4-metylpyrokatechin	37,3
hydrochinon+resorcin+ vyšší	10,6

Tento destilát je vhodnou surovinou pro výrobu tříslovin. V případě potřeby je možné při destilaci dále snížit obsah jednomocných fenolů.

Příklad 3

Při izolaci pyrokatechinu z koncentrátu dvojmocných fenolů lze používanou uhlovodíkovou frakci bez úpravy recirkulovat. Při zkouškách bylo zjištěno, že odloučená ropná frakce 170 až 190 °C po ochlazení na 25 až 35 °C obsahovala obvykle kolem 1,2 % hmotnosti rozpustných fenolů. Výtěžek pyrokatechinu se i při opakovaném použití neměnil. Při izolaci pyrokatechinu za podmínek podle příkladu č. 1 bez přídavku H₂O páry byly výtěžky pyrokatechinu a jeho kvalita při 10x opakované izolaci prakticky stejné:

Výtěžek pyrokatechinu na pyrokatechin v surovině % hmotnosti	počet recirkulací frakce 170 až 190 °C		
	1	5	10
	86,2	83,9	86,8

Složení vydestilovaného
pyrokatechinu %

pyrokatechin	98,3	97,1	97,6
neutr. oleje	0,3	0,5	0,4
jednomocné fenoly	0,2	1,2	0,9
homology pyrokatechinu	1,2	1,2	1,1

Příklad 4

Pro lepší poznání destilace koncentrátu dvojmocných fenolů s uhlovodíkovou frakcí bylo frakcionováno 150 dílů koncentrátu dvojmocných fenolů s 1 050 díly ropné frakce o destilačním rozmezí 98 až 227 °C a hustotě 839 kg/m³. Destilace byla provedena za atmosférického tlaku. Získané frakce byly odfenolovány a zjištěno složení uhlovodíků.

Složení vydestilovaných odloučených fenolů (% hmotnosti)

Frakce (°C)	Obsah uhl. (% hmotnosti)	Obsah fenolů (% hmotnosti)	Voda	Uhl.	Fenoly jednomoc.	Pyrokatechin 3- + 4-metyl pyrokatechin	Hydrochinon + resorcin + vyšší	Výtěžek frakce (hmot. díly)
do 160	97,5	2,5	20,1	stopy	22,0	57,9	-	178
160 až 170	96,4	3,6	1,9	stopy	stopy	97,8	0,2	110,2
170 až 180	93,9	6,1	2,6	0,3	0,2	96,5	0,3	144,4
180 až 190	89,3	10,7	2,3	0,5	0,5	96,0	0,4	167,4
190 až 200	85,8	14,2	3,8	stopy	1,6	93,9	0,3	153,0
200 až 210	82,7	17,3	4,9	13,4	17,4	39,4	6,5	117,0
210 až 220	81,0	19,0	4,2	14,8	11,5	22,1	17,1	109,0
220 až 230	73,0	27,0	5,2	14,2	13,9	21,0	21,7	80,0
230 až 240	66,7	33,3	5,6	7,5	14,0	17,0	31,9	39,0
zbytek								63,0
ztráty								39,0

Přítomné alkeny a jejich obsah v jednotlivých frakcích

Frakce (°C)	Přítomné n-alkeny a jejich přibližný obsah (% hmotnosti)						
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
do 160	4,7	17,6	1,5	-	-	-	-
160 až 170	-	5,1	16,1	-	-	-	-
170 až 180	-	-	24,6	2,9	-	-	-
180 až 190	-	-	4,2	22,4	-	-	-
190 až 200	-	-	-	32,8	3,9	-	-
200 až 210	-	-	-	-	25,7	-	-
210 až 220	-	-	-	-	26,9	6,2	-
220 až 230	-	-	-	-	1,5	29,7	-
230 až 240	-	-	-	-	-	18,3	7,4

Složení jednotlivých frakcí podle skupinového hmotově spektrometrického rozboru (% kmol)

Skupina	• Frakce °C								
	do 160	160-170	170-180	180-190	190-200	200-210	210-220	220-230	230-240
alkeny	47,8	44,9	45,0	42,2	41,9	38,1	39,0	37,1	33,4
nekondenzované cykly	39,9	35,5	31,4	30,8	27,8	25,9	26,8	25,5	25,4
kondenzované cykloalkeny	2,8	6,9	11,3	13,0	14,6	17,0	17,4	18,2	19,0
alkylbenzeny	9,5	12,4	11,5	12,4	13,0	14,4	10,6	8,8	8,6
indany + tetraliny	-	0,3	0,8	1,6	2,7	4,7	5,9	7,5	11,1
alkylnefteleny	-	-	-	-	-	-	0,3	2,3	2,4
acenafteny + difenyly	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace pyrokatechinu a jeho homologů z fenolových směsí, získaných z produktů zplyňování a karbonizace uhlí, při němž se pyrokatechin a jeho homology oddělují ze směsi fenolů destilací za pomoci uhlovodíků vroucích v rozmezí 150 až 280 °C, vyznačený tím, že destilace za přídavku ropné frakce vroucí v rozmezí 150 až 280 °C, případně užších ropných frakcí vroucích v tomto rozmezí, probíhá za atmosférického tlaku nebo za tlaku sníženého na 13,3 až 60 kPa, případně za přídavku přímé vodní páry, přičemž se oddestiluje 70 až 90 % přítomného pyrokatechinu, načež se bez přídavku ropné frakce vydestiluje koncentrát homologů dvojmocných fenolů, zejména 3- a 4- metylpyrokatechinu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že použitá ropná frakce recirkuluje.