ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATÍVNA REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNY ÚRAD PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 829

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[5]
B 01 D 53/14

(21) PV 3530-88.I
(22) Prihlásené 25 05 88

(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 04 07 91

(75) Autor vynálezu
PETRO PAVOL ing., HUMENNÉ,
ZLACKÝ ALOJZ ing. CSc., MICHALOVCE,
HYŠKA KAREL ing., HUMENNÉ,
NEMEC LADISLAV ing., VRANOV NAD TOPĽOU,
PAVLOVČÍK MILAN ing., HUMENNÉ

(54) Spôsob čistenia odpadného plynu z výroby zmesných triarylfosfátov

(57) Účelom riešenia je čistenie odpadného plynu obsahujúceho zvyškové kyslé zložky, hlavne chlorovodík, do takého stupňa, aby ho bolo možné vypúšťať do atmosféry bez negatívneho vplyvu na životné prostredie. Uvedený účel sa dosiahne tak, že odpadný plyn po ochladení a absorpcii zbavený hlavného podielu nezreagovaných látok a chlorovodíka sa pri teplote 10 až 80 °C absorbuje vodným roztokom NaOH alebo KOH o koncentrácii lúhu 0,1 až 5 % hmot. vedeným z vodno - alkalickej extrakcie.

CS 270829 B1

Vynález sa týka spôsobu čistenia odpadného plynu z esterifikácie fenolu a alkylfenolov s oxichloridom fosforečným pri výrobe zmesných triarylfosfátov.

Zmesné triarylfosfáty sa používajú ako účinné zmäkčovadlá a retardéry horenia pre plastické látky a pre výrobu hydraulických kvapalín so zníženou horľavosťou. Pri ich príprave sa podľa známych postupov, napr. Brit. pat. 763 311, U.S. pat. 3 059 016, Poľ. pat. 96 041 vychádza z krezylxylenovej frakcie zo suchej destilácie uhlia alebo zo syntetických zmesí alkylfenolov pripravených alkyláciou fenolu vhodným alkylačným činidlom.

Technológia výroby je založená na reakcii zmesi fenolov s $POCl_3$ pri mólovom pomere fenolov ku $POCl_3$ zvyčajne 3,05 až 3,5 : 1. Reakčná teplota sa udržuje v rozsahu 100 až 240 °C, $POCl_3$ sa môže pridať naraz pri teplote nižšej ako je reakčná alebo sa pridáva do reakčnej zmesi postupne. Pri reakcii sa uvoľňuje plynný chlorovodík, ktorý z reakčnej zmesi vynáša pary nezreagovaného $POCl_3$, chlorderiváty fosfátov a pary fenolov. Rýchlosť vzniku plynného chlorovodíka je daná reakčnou teplotou a rýchlosťou pridávania $POCl_3$. Rôzne modifikácie tohto postupu sú predmetom viacerých ochranných dokumentov, napr. U.S. pat. 3 576 923, NSR pat. 2 833 342, NSR pat. 2 314 083, ČS AO 150 938.

Ak sa pripraví reakčná zmes za studena môže byť vývin chlorovodíka nerovnomerný a závislý na spôsobe ohrievania. Pred skončením reakcie sa reakčná zmes stripuje dusíkom za účelom zníženia obsahu rozpusteného chlorovodíka vo vyrobenom fosfáte. Stripovací dusík po prechode kondenzátorom a chladičom, v ktorom vykondenzuje podstatná časť pár, sa vedie na absorpciu chlorovodíka do vody.

Vyrobený fosfát sa zbaví nezreagovaných alkylfenolov a fenolu destiláciou a vedie sa na vodno - alkalickú extrakciu. Na alkalickú extrakciu sa zvyčajne používa zriedený vodný roztok lúhu, ktorým býva spravidla NaOH alebo KOH.
Lúhový roztok obsahuje po extrakcii 1 - 3 g/l fenolov, rozpustené sodné alebo draselné soli a neoddelené zvyšky triarylfosfátov.

Pri absorpcii chlorovodíka samotného resp. pri jeho absorpcii zo zmesi so stripovacím dusíkom v dôsledku nerovnomernosti jeho vývinu a radu ďalších faktorov dochádza k úniku časti nezachyteného chlorovodíka v odpadnom plyne do atmosféry. Tento chlorovodík spolu so stopami ďalších kyslých zložiek predstavuje zdroj znečistenia pre okolie. Je to spôsobené hlavne tým, že technologický režim na absorpcii nie je schopný dostatočne rýchlo zachytiť zmeny na vstupe ako je napr. zmena zloženia a množstva vstupujúceho plynu. Rovnako, ak je cieľom súčasne vyrobiť kyselinu chlorovodíkovú s vyššou koncentráciou, napr. okolo 30 % hmot., je v odpadnom plyne v dôsledku rovnováhy zvýšená koncentrácia HCl.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podľa vynálezu. Podstata tohto spôsobu čistenia odpadného plynu z výroby zmesných triarylfosfátov na báze fenolu a alkylfenolov odpadujúceho z esterifikácie fenolov s oxichloridom fosforečným ochladením a absorpciou zbaveného hlavného podielu nezreagovaných látok a reakciou vzniklého chlorovodíka podľa vynálezu spočíva v tom, že zvyškové kyslé zložky sa pri teplote 10 až 80 °C absorbujú vodným roztokom NaOH alebo KOH o koncentrácii lúhu 0,1 až 5 % hmot. vedeným z vodno - alkalickej extrakcie.

Výhody tohto spôsobu spočívajú v tom, že hydroxid sodný alebo draselný, ktorý nezreagoval pri extrakcii triarylfosfátov sa využije na neutralizáciu neabsorbovaných kyslých zložiek v odpadnom plyne. Takto vyčistený odplyn sa stáva ekologicky nezávadným odpadom.

Uvedený spôsob čistenia odplynu rovnako účinne zabráni preniknutiu odpadných látok do atmosféry pri odchýlkach v technologickom režime pri esterifikácii ako i pri výpadku absorpcie vodou. Ďalšou výhodou postupu podľa vynálezu je zníženie alkality odpadnej vody z vodno - alkalickej extrakcie, ktorej pH sa pohybuje v rozsahu 13 až 14.

Postup podľa vynálezu je ilustrovaný v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1 (porovnávací)

Do reaktora o objeme 6300 litrov opatrenom miešadlom, termoforovým ohrevom, teplomerom a spätným chladičom sa predloží 1000 kg (7,31 kmol) izopropylfenolov a 10 kg bezvodého $MgCl_2$. Z odmerky sa začne dávkovať rýchlosťou 200 - 250 kg/h 2112 kg $POCl_3$, pričom sa udržiava reakčná teplota 150 °C. Po vydávkovaní $POCl_3$ sa reakčná zmes mieša 2 hodiny, pričom sa zvýši teplota na 170 °C. Potom sa začne dávkovať fenol rýchlosťou 400 až 450 kg/h. Reakcia sa ukončí 1 - hodinovým stripovaním reakčnej zmesi 300 kg dusíka pri 170 °C. Od začiatku pridávania $POCl_3$ sa začína uvoľňovať HCl, ktorý sa v kondenzátore chladenou vodou o teplote 40 °C zbavuje časti $POCl_3$, monochlór a dichlorfosfátov. Odplyn je ďalej vedený do dvoch paralelne pracujúcich vymrazovákov, ktoré sú chladené vodou o teplote 4 °C, v ktorých sa zbavuje časti $POCl_3$ a fenolov. Takto ochladený odplyn o teplote 40 °C je vedený na absorpciu vodou. Zariadenie tvoria dva súprudne za sebou pracujúce absorbéry, cirkulačné čerpadlo a zásobník na kyselinu chlorovodíkovú. Do zásobníka sa predloží 3000 l vody a čerpadlom sa cez prietokomer dávkuje asi 300 l/h do prvého absorbéra, kde je privádzaný aj odplyn. Po absorpcii v prvom absorbéri postupuje odplyn aj kvapalina rovnakým spôsobom do druhého. Po absorpcii v druhom absorbéri je odplyn vypúšťaný do ovzdušia a kvapalina steká do zásobníka na kyselinu. Oba absorbéry sú chladené vodou o teplote 20 °C. Obsah zásobníka sa cirkuluje dovtedy, až sa dosiahne koncentrácia HCl 30 % hmot.

Príklad 2

Odplyn z esterifikácie popísanej v príklade 1 je vedený na absorpciu vodou na zariadení a postupom zhodným ako v príklade 1. Po absorpcii odplyn obsahuje ešte HCl v koncentrácii 0,05 - 0,2 % obj., nárazove až 0,5 % obj. Je vedený do spodnej časti sklenenej kolóny JS 300 mm, výšky 3,5 m s výplňou. Odplyn je protiprúdne skrápaný 500 l/h 0,8 % - ným roztokom NaOH, ktorý odchádza z kontinuálnej extrakcie fosfátu. Pri adiabatickej absorpcii je odplyn po prechode kolónou vedený do kondenzátora vodných pár a vypúšťaný do atmosféry. Absorpčný roztok je vypúšťaný na biologickú čistiacu stanicu odpadných vôd.

Obsah kyslých zložiek vo vyčistenom odplyne je nižší než 1 ppm.

Príklad 3

Esterifikácia sa uskutočňuje v kaskáde miešaných reaktorov. Zmes izopropylfenolov, chloridu horečnatého a oxichloridu fosforečného sa pri teplote 120 °C dávkuje do prvého člena kaskády reaktorov.
Do ďalšieho člena sa dávkuje fenol a posledný člen je stripovaný dusíkom. V jednotlivých členoch sa udržiava teplota v rozmedzí 120 až 190 °C. Odplyn z každého člena je vedený do kondenzátora umiestnenom pod každým reaktorom. Spoločný odplyn vytvorený z jednotlivých prúdov sa po prechode vymrazovákom vedie na absorpciu vodou, pričom obsahuje cca 53,8 obj. % HCl, 45,8 obj. % N_2 a nevykondenzované podiely $POCl_3$ a fenolov. Je vedený do spodnej časti náplňovej adiabatickej absorpčnej kolóny JS 300 mm a s výškou náplne 4 m. Odplyn je protiprúdne absorbovaný vodou. Vytekajúca kyselina chlorovodíková sa po ochladení zhromažďuje v zásobníku, pričom jej koncentrácia sa pohybuje v rozmedzí 30 až 31 % hmot. Z hornej časti kolóny vystupuje odplyn, ktorý obsahuje 0,6 % obj. HCl a je vedený do spodnej časti ďalšej kolóny rovnakých parametrov ako má prvá sklenená kolóna. Z vodno - alkalickej extrakcie je privádzaný roztok NaOH o koncentrácii v rozmedzí 0,4 až 0,6 % hmot. Ďalej obsahuje fenoly o koncentrácii 1500 mg/l a asi 2 % hmot. neoddelených zvyškov triarylfosfátu.
Roztokom lúhu sa protiprúdne skrápa odplyn. Po absorpcii je roztok vedený na biologic-

kú čističku odpadných vôd pričom alkalita sa pohybuje v rozsahu hodnôt pH 9 až 10. Vyčistený odplyn je vypúšťaný do atmosféry.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob čistenia odpadného plynu z výroby zmesných triarylfosfátov na báze fenolu a alkylfenolov odpadajúceho z esterifikácie fenolov s oxichloridom fosforečným a ochladením a absorpciou zbaveného hlavného podielu nezreagovaných látok a reakciou vzniklého chlorovodíka, vyznačujúci sa tým, že zvyškové kyslé zložky v odpadnom plyne sa pri teplote 10 až 80 °C absorbujú vodným roztokom NaOH alebo KOH o koncentrácii lúhu 0,1 až 5 % hmot. vedeným z vodno - alkalickej extrakcie.