



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 06 84
(21) PV 4784-84

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 01 07 87

240 085

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.

C 07 C 15/24

(75)
Autor vynálezu

PLACHÝ JOSEF ing.;
RŮŽEK JOSEF ing., VALAŠSKÉ MEZIRŮČÍ

(54)

Způsob úpravy surového naftalenového oleje

Způsob úpravy surového naftalenového oleje pro výrobu aldehydu kyseliny fta-
lové selektivní katalytickou oxidací.
Jeho podstatou je, že surový naftalenový
olej o teplotě tuhnutí 71 až 73 °C nej-
prve podrobí vícestupňovému odfenolování
hydroxidem sodným. Pro první a druhý
stupeň se použije 8 až 15 % vodného roz-
toku hydroxidu sodného, a pro poslední
stupeň 35 až 45 % vodného roztoku hydro-
xidu sodného. Následně se z odfenolova-
ného naftalenového oleje izoluje frakce
obsahující 87 až 95 % hmotnostních naf-
talenu.

Vynález řeší způsob úpravy surového naftalenového oleje pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové selektivní katalytickou oxidací.

Spotřeba surovin pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové se neustále zvyšuje. Jako suroviny pro tuto výrobu, vycházející z koksochemické báze, se dosud výlučně používá technického naftalenu o teplotě bodu tuhnutí nejméně 78,9 °C a s obsahem naftalenu nad 97 % hmotnostních. Výchozím polotovarem při dosavadní výrobě technického naftalenu je surový naftalenový olej o teplotě bodu tuhnutí cca 72 °C a s obsahem naftalenu kolem 84 % hmotnostních, který se získává při frakcionaci černouhelného dehtu. Tento surový naftalenový olej se jednostupňově či dvoustupňově odfenoluje hydroxidem sodným, načež se tento odfenolovaný olej dále zpracovává čtyřstupňovou krystalizační rafinací. Její princip je ten, že naftalenová frakce, přiváděná do rafinerů příslušného rafinačního stupně, se za sebou následující krystalizací pozvolným vytavováním a rychlým vytavováním rozdělí na frakci naftalenem chudší, která je přidávána k náсадě do nižšího rafinačního stupně, na mezifrakci, t.j. frakci se stejným obsahem naftalenu jako v původní naftalenové frakci, která se vrací do násadě pro stejný rafinační stupeň, a na frakci naftalenem bohatší, která se přidává k náсадě do vyššího rafinačního stupně. Vstupující odfenolovaný naftalenový olej se přidává k náсадě do druhého rafinačního stupně, z prvního, t.j. nejvyššího rafinačního stupně, se jako frakce naftalenem nejbohatší odtahuje jako finální produkt rafinace technický naftalen, ze čtvrtého, t.j. nejnižšího rafinačního stupně, se naopak jako frakce naftalenem nejchudší odtahuje t.zv. odkapaný olej obsahující kolem 33 % hmotnostních naftalenu. Nevýhodou dosavadního způsobu úpravy naftalenového oleje jako suroviny pro výrobu an-

anhydridu kyseliny ftalové je značná energetická náročnost popsaného postupu. Rovněž ztráty naftalenu, obsaženého v odkapaném oleji, jsou značné.

Uvedené nedostatky lze významnou měrou zmírnit využitím způsobu úpravy surového naftalenového oleje podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se surový naftalenový olej o teplotě bodu tuhnutí 71 až 73 °C nejprve podrobí vícestupňovému odfenolování hydroxidem sodným. Pro první a druhý stupeň se použije 8 až 15 % vodného roztoku hydroxidu sodného a pro poslední stupeň 35 až 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Následně se z odfenolovaného naftalenového oleje izoluje frakce obsahující 87 až 95 % hmotnostních naftalenu. Tato izolace se provede buďto tak, že se odfenolovaný naftalenový olej podrobí frakční destilaci a jako surovina pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové se odtahuje frakce s rozmezím teplot bodu tuhnutí 74 až 78 °C, s výhodou o teplotě bodu tuhnutí 75 °C, nebo se surovina pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové s obdobnými vlastnostmi získá třístupňovou krystalizační rafinací odfenolovaného naftalenového oleje jako frakce naftalenum bohatší z prvního rafinačního stupně. Pro odfenolování surového naftalenového oleje v prvním a druhém stupni lze s výhodou použít směsi roztoku fenolátu sodného a roztoku hydroxidu sodného, získaného z posledního stupně odfenolování, po zředění vodou na koncentraci odpovídající 8 až 15 % roztoku hydroxidu sodného, nejlépe 12 % roztoku hydroxidu sodného.

Způsob úpravy surového naftalenového oleje podle vynálezu vychází ze zjištění, že přítomnost přiměřeného množství těžších alkylhomologů benzenu, zejména však metyl-naftalenů, nejen že není na závadu v surovině pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové, ale naopak přináší zvýšení selektivity oxidační reakce naftalenu v žádoucím směru. Využitím vynálezu se sníží energetická náročnost přípravy suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové. Současně se rozšiřuje surovinová základna pro tuto výrobu, protože se při rafinaci surového naftalenového oleje způsobem podle vynálezu značně snižují ztráty naftalenu. Vzniká totiž značně menší množství odpadní frakce než při dosavadním způsobu, navíc lze tímto způsobem ještě zbytkový obsah naftalenu snížit.

Zatímco výtěžnost technického naftalenu ze surového naftalenového oleje nepřesahuje 80 %, lze zvýšit úpravou naftalenového oleje podle vynálezu výtěžnost suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové ze surového naftalenového oleje na 90 až 95 %.

Praktické provedení způsobu úpravy surového naftalenového oleje podle vynálezu vyplývá z následujících příkladů, přičemž první etapu úpravy, t.j. vícenásobné odfenolování je třeba vést tak, aby jednak obsah fenolů v odfenolovaném naftalenovém oleji nepřesáhl 0,1 % hmotnostních a jednak aby ztráty neutrálních olejů přechodem do roztoku fenolátu sodného byly minimální. Je známo, že se vzrůstající koncentrací použitého roztoku hydroxidu sodného se zvyšuje účinnost odfenolování, ale současně stoupá rozpustnost neutrálních olejů, t.j. zejména naftalenu, ve vznikajícím fenolátu sodném. Aby se dosáhlo žádoucího stupně odfenolování a obsah neutrálních olejů se snížil pod 1 % hmotnostní, je vhodné v posledním stupni odfenolování použít běžně vyráběný roztok hydroxidu sodného o koncentraci cca 40 % s tím, že se získaný roztok fenolátu sodného ze třetího stupně, obsahující zbytkový hydroxid sodný zředí tak, aby koncentrace odpovídala cca 12 % roztoku hydroxidu sodného a tímto médiem se provede odfenolování v prvním a ve druhém stupni odfenolování.

Další zpracování odfenolovaného naftalenového oleje je možno provést buďto frakční destilací, nebo třístupňovou krystalizační rafinací.

Příklad 1

Příprava suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové frakční destilací spočívá v tom, že se odfenolovaný naftalenový olej nastříkuje čerpadlem přes výměník, kde se předejde odtahovanou koncentrovanou naftalenovou frakcí na teplotu cca 150 °C, a přes ohřívák, kde se nepřímě ohřívá kapalným teplotnosným médiem na teplotu 210 až 220 °C, na nástřikové patro frakční kolony. Tato kolona je vybavena 60 skutečnými patry a pracuje za atmosferického tlaku. Teplo potřebné pro rektifikaci je dodáváno kapalným teplotnosným médiem, které cirkuluje přes vařáky kolony a ohřívá se na potřebnou teplotu v trubkové peči. V konkrétním případě

bylo použito jako teplotonosného média směsi 73,5 % hmotnostních difenyloxydu a 26,5 % hmotnostních difenylu, jehož prostřednictvím se v patě kolony udržovala teplota cca 250 °C, za účelem potlačení přechodu teplotonosného média do plynné fáze se topný okruh udržuje inertním plynem pod tlakem 0,6 MPa. Hlavní frakcí odebíranou z odtahového patra kolony je koncentrovaná naftalenová frakce, s rozmezím teplot bodu tuhnutí 74 až 78 °C, s výhodou 75 °C. Odtahované množství této frakce se řídí úměrně k nastříkovanému množství odfenolovaného oleje do kolony a podle požadavku na koncentraci naftalenu v této frakci. Zbytkové teplo této hlavní frakce se využívá k předehřevu nastříkovaného odfenolovaného oleje ve výměníku, poté se koncentrovaná naftalenová frakce ochladí v chladiči pod teplotu 100 °C a shromažďuje se ve skladovacím zásobníku. Mimo hlavní frakci se odtahuje dále z kolony menší množství vedlejších frakcí. Z paty kolony se odtahuje metylnaftalenový zbytek, jehož množství se řídí podle kvality tak, aby se zabránilo shromažďování vysokovroucích podílů se sklonem ke koksování v patě kolony a případnému následnému zanášení vařáků kolony a zhoršenému přestupu tepla v patě kolony. Ze čtvrtého patra nad patou kolony se podle potřeby odtahuje metylnaftalenová frakce. Hlavu kolony opouštějí páry lehkých podílů, ty parciálně kondenzují ve výparných kondenzátorech, sloužících jako vyvíječe páry o tlaku 0,6 MPa, kondenzát stéká jako zpětný tok do kolony a nejlehčí, ve výparných kondenzátorech nezkondenzované podíly, jsou svedeny k chladiči, kde zkondenzují a jsou shromažďovány v zásobníku těžkého benzolu. Množství zpětného toku, vracejícího se z výparných kondenzátorů zpět do kolony, je možno regulovat, potřebnou část odtahovat přes chladič rovněž do zásobníků surového benzolu a udržovat tak na hlavě kolony konstantní teplotu.

Příklad 2

Pokud se používá pro přípravu suroviny k výrobě anhydridu kyseliny ftalové krystalizační rafinace, postupuje se cestou třístupňové rafinace. Do rafiněru prvního rafinačního stupně se zavádí odfenolovaný naftalenový olej s teplotou bodu tuhnutí cca 72 °C. Po naplnění rafiněru se celá náplň ochladí na stanovenou teplotu. Poté se začne náplň rafiněru řízeně zahřívat s regulovaným

teplotním spádem mezi teplotou náplně a cirkulačního temperujícího média. Otavené podíly s rozmezím teplot bodu tuhnutí 62 až 64 °C se odvádějí samospádem z rafiněru do předlohy, odkud se odčerpávají do příslušného zásobníku. Následně se odebírá frakce o teplotě bodu tuhnutí kolem 72 °C, která se vrací k násadě do prvního rafinačního stupně. Po ukončení řízeného otavování se vyřadí regulátor teplotního spádu a maximálním příkonem vyhřívacího média se vytaví z rafiněru koncentrovaná naftalenová frakce s rozmezím teplot bodu tuhnutí 74 až 78 °C podle požadavků výroby anhydridu kyseliny ftalové, s výhodou s teplotou bodu tuhnutí kolem 75 °C. Násada pro druhý rafinační stupeň je frakce o rozmezí teplot bodu tuhnutí 62 až 64 °C, ta se obdobným způsobem rozdělí na frakci naftalenem chudou s rozmezím teplot bodu tuhnutí 50 až 54 °C, na mezifrakci s rozmezím teplot bodu tuhnutí 62 až 64 °C, která se vrací k násadě do tohoto rafinačního stupně a na frakci naftalenem bohatší s teplotou bodu tuhnutí kolem 72 °C, která se přidává k násadě do prvního rafinačního stupně. Ve třetím stupni se násada s rozmezím teplot bodu tuhnutí 50 až 54 °C vychladí pod 30 °C, odpustí se naftalenem nejchudší frakce v podobě vedlejšího výrobku rafinace, t.zv. odkapaného oleje s teplotou bodu tuhnutí kolem 30 °C, dále se získá střední frakce s rozmezím teplot bodu tuhnutí 50 až 54 °C, vracející se k násadě do tohoto stupně, a konečně frakce naftalenem obohacená s rozmezím teplot bodu tuhnutí 62 až 64 °C, která se přidává k násadě do druhého rafinačního stupně.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

240 085

1. Způsob úpravy surového naftalenového oleje pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové selektivní katalytickou oxidací, vyznačující se tím, že se surový naftalenový olej o teplotě bodu tuhnutí 71 až 73 °C podrobí vícestupňovému odfenolování hydroxidem sodným, přičemž v prvním a ve druhém stupni se použije 8 až 15 % vodného roztoku hydroxidu sodného a v posledním stupni 35 až 45 % vodného roztoku hydroxidu sodného, načež se z odfenolovaného naftalenového oleje izoluje frakce, obsahující 87 až 95 % hmotnostních naftalenu.

2. Způsob úpravy surového naftalenového oleje podle bodu 1, vyznačující se tím, že se odfenolovaný naftalenový olej podrobí frakční destilaci a jako surovina pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové se odtahuje frakce o rozmezí teplot bodu tuhnutí 74 až 78 °C, s výhodou o teplotě bodu tuhnutí 75 °C.

3. Způsob úpravy surového naftalenového oleje podle bodu 1, vyznačující se tím, že se odfenolovaný naftalenový olej podrobí třístupňové krystalizační rafinaci a jako surovina pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové se odtahuje frakce nejbohatší naftalénem z prvního stupně této krystalizační rafinace o rozmezí teplot bodu tuhnutí 74 až 78 °C, s výhodou o teplotě bodu tuhnutí 75 °C.

4. Způsob úpravy surového naftalenového oleje podle bodů 1 a 2, respektive 3, vyznačující se tím, že se pro první a druhý stupeň odfenolování surového naftalenového oleje použije směs roztoku fenolátu sodného a hydroxidu sodného, získaná z posledního stupně odfenolování, po zředění vodou na koncentraci, odpovídající 8 až 15 % roztoku hydroxidu sodného, s výhodou 12 % roztoku hydroxidu sodného.