



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210 578

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 04 80
(21) PV 3000-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 37/71
C 07 C 39/02

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 01 1 82

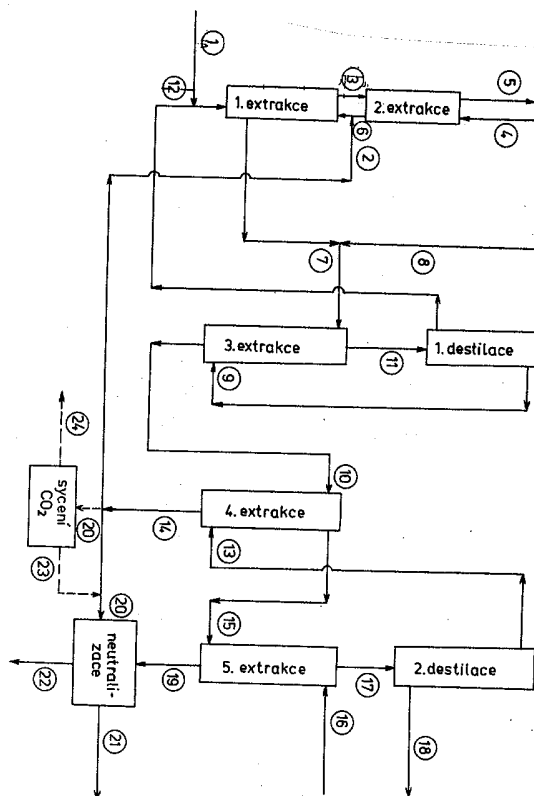
(75) HEYBERGER ALEŠ ing., PRAHA, HORÁČEK JAN prom.chem., PRAHA, PROCHÁZKA JAROSLAV doc.ing. CSc., PRAHA, GOPOLDOVÁ MILUŠE ing., TŘEBENICE, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV, KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV

(54) Způsob získávání fenolů z dehtů

Předmětem vynálezu je způsob získávání fenolů z dehtů a surového karbol-kresolu po fenosolvánové extrakci fenolových vod a zabránění znečišťování vod fenoly z odpadů dosud používané technologie.

Fenolový řez dehtu se podrobí po sobě dvěma protiproudým extrakcím nasyceným fenolátovým louhem a malým množstvím vodného roztoku hydroxidu sodného. Získaný přesycený fenolátový loup se dále přesytí přídatkem surového karbol-kresolu z fenosolvánové extrakce fenolových odpadních vod a získaný loup se podrobí dvěma protiproudým extrakcím, malým množstvím parafinického rozpustidla nebo směsí parafinických a aromatických uhlovodíků a potom toluenem, metylisobutylketonem nebo směsí obou rozpustidel. Roztok fenolů v organickém rozpustidle se zbaví dusíkatých zásad protiproudou extrakcí zředěnou kyselinou sírovou a po oddestilování rozpustidla se získá směs čistých fenolů. Všechny extrakce se provádějí s použitím vibrací.

Vynález lze využít ve výrobě paliv a v petrochemii.



Vynález se týká způsobu získávání fenolů z plynárenských a koksárenských dehtů extrakcí vodným roztokem fenolátu sodného za pomoci vibračního pohybu. Navržený způsob umožňuje úspěšně zpracovávat i suroviny bohaté xylenoly, stejně tak jako suroviny s vyšším obsahem dusíkatých zásad.

Plynárenské a koksárenské dehty, respektive jejich fenolový destilační řez, jsou významným zdrojem fenolů. Dalším zdrojem fenolů jsou plynárenské a koksárenské fenolové vody. V obou těchto zdrojích jsou fenoly doprovázeny látkami buď neutrální, nebo zásadité povahy, které jsou fenolům blízké bodem varu a nelze je proto snadno oddělit rektifikací. Způsob podle vynálezu umožňuje získat z těchto zdrojů jednomocné fenoly o vysoké čistotě a s vysokým výtěžkem. Přitom je na minimum snížena spotřeba chemikálií a nevznikají hygienicky závadné odpady nebo exhalace.

Dosavadní v praxi nejrozšířenější způsob získávání fenolů z dehtů spočívá v tom, že se dehty extrahují vodným roztokem hydroxidu sodného, kterého se používá takové množství, aby vznikl nasycený roztok fenolátu, t.j. roztok obsahující ekvimolární koncentraci hydroxidu sodného vzhledem ke koncentraci a sytnosti fenolických látek. V dalším stupni se fenoly uvolní syčením fenolátu kyslíčnickem uhličitým a vzniklý roztok uhličitanu se kaustifikuje vápnem. Z procesu tak odpadá kal uhličitanu vápenatého, který zadržuje určité množství fenolů a při jeho ukládání na skládkách dochází k znečištění povrchových a spodních vod fenoly. Nicméně fenoly takto získané jsou velmi čisté. Fenoly z plynárenských a koksárenských vod se pak získávají tak, že se vody extrahují např. butylacetátem. Z oddělených jednomocných fenolů se odstraňují tzv. neutrální oleje extrakcí uhlovodíky, a/nebo se fenoly extrahují vodným roztokem hydroxidu sodného. Získaný nasycený fenolátový louh (t.j. roztok fenolátů sodných se stechiometrickým poměrem fenolů a hydroxidu) se pak zpracovává společně s fenolátem získaným při extrakci dehtu.

V novější době byl navržen způsob, jehož cílem bylo odstranit hlavní nedostatky způsobu dosavadního. Podle tohoto způsobu se fenolový řez extrahuje nasyceným fenolátovým louhem, neboť tento roztok je schopen dále rozpouštět fenoly. Současně však se v přesyceném fenolátovém louhu rozpouštějí částečně i neutrální látky obsažené v dehtu a i jisté množství dusíkatých zásad. Proto bylo navrženo odstranit tyto nečistoty extrakcí malým množstvím toluenu. Takto rafinovaný přesycený fenolátový louh se pak propařuje vodní parou (odstranění zbývajících neutrálních látek), zbývajících nečistoty se oxidují, načež se extrahuje diisopropyletherem a zbylý nasycený fenolátový louh se vrací do procesu. Na tento způsob navazuje získávání fenolů z plynárenských a koksárenských vod extrakcí účinnými rozpustidly, jako je butylacetát, po jejichž oddestilování vznikne surový karbol-kresol, který se přidává k fenolovému řezu dehtu. Tento způsob má několik nevýhod: Především se nedaří získat současně vysoký výtěžek fenolů převedených do přesyceného fenolátového louhu i jeho vysoké přesycení. Při stoupajícím přesycení roste obsah neutrálních látek a dusíkatých zásad ve fenolátovém louhu. Při rafinaci přesyceného fenolátového louhu toluenem je nutno použít poměrně vysokého poměru průtoků toluenu k vodné fázi, jelikož jinak při vyšším přesycení louhu dochází k úplné vzájemné mísitelnosti fází. Tuto situaci zhoršuje zejména vyšší podíl xylenolů v surovině. Avšak i při zajištění omezené vzájemné rozpustnosti fází přechází do toluenu značný podíl fenolů, které

se po oddestilování rozpustidla přidávají k surovině, takže vzniká neúnosně vysoká balastní cirkulace fenolů mezi extrakcí a rafinací. Použití velmi těkavého diisopropyletheru pro re-extrakci fenolů vede k ztrátám tohoto rozpustidla a skrývá nebezpečí výbuchu. Přidáváním karbol-kresolu k surovině se zvyšují ztráty fenolů. Současný stav techniky je obsažen v NSR patentech 1 094 758, 1 068 724, 1 101 435 a v brit. pat. 674 754.

Vynálezem se podařilo odstranit hlavní nedostatky dosavadních způsobů. Zejména lze tímto způsobem zajistit bezodpadový charakter technologie, zabránit ztrátám fenolů i jejich nadměrnému oběhu a dosáhnout vysoké čistoty produktu. Dále je zajištěno odstraňování uhličitánových a hydrouhličitánových iontů, dusíkatých zásad a dalších nečistot z oběhajícího fenolátového louhu. Způsob získávání fenolů z dehtů podle vynálezu spočívá v tom, že se fenolový řez dehtu podrobí po sobě dvěma protiproudým extrakcím, zprvu nasyceným fenolátovým louhem a potom malým množstvím vodného roztoku hydroxidu sodného. Získaný přesycený fenolátový louh se případně ještě více přesytí přidavkem karbol-kresolu z fenosolvanové extrakce. Přesycený fenolátový louh se podrobí postupně dvěma protiproudým extrakcím, napřed malým množstvím parafinického rozpustidla nebo směsí tohoto rozpouštědla a lehkých aromatických uhlovodíků, čímž se zbaví neutrálních olejů a části dusíkatých zásad, a potom toluenem, metylisobutylketonem, případně směsí obou rozpustidel, čímž přesycený fenolátový louh přejde v nasycený a uvolněné fenoly přejdou do organického rozpustidla. Nakonec se roztok fenolů v organickém rozpustidle podrobí protiproudé extrakci zředěnou kyselinou sírovou, čímž se zbaví úplně dusíkatých zásad. Všechny zmíněné protiproudé extrakce jsou podle vynálezu prováděny za pomoci vibračního pohybu, který umožňuje dosažení intenzivního vzájemného styku fází a tím vysokých výtěžků v jednotlivých stupních procesu.

Oddestilováním rozpustidla z proudu po extrakci zředěnou kyselinou sírovou se získají rafinované fenoly jako produkt. Jelikož při extrakčním odstraňování neutrálních olejů se rozpouští v parafinickém nebo směsném rozpustidle i určitý podíl fenolů, vrací se podle vynálezu po oddestilování rozpustidla zbytek do procesu a přidává se k fenolovému řezu uváděnému do prvního extrakčního stupně. Čerstvý vodný roztok hydroxidu sodného, kterým se doplňuje oběhající fenolátový louh, slouží současně v druhém extrakčním stupni k dosažení vysokého výtěžku fenolů. Volbou jeho množství lze také dosáhnout částečného oddělení xylenolů od ostatních fenolů tak, že xylenoly odcházejí v dehtu zbaveném ostatních fenolů. Odpovídající množství nasyceného fenolátového louhu se z oběhu odebírá, aby nedocházelo k hromadění nečistot. Tohoto louhu se podle vynálezu může použít k neutralizaci kyseliny sírové po extrakci dusíkatých zásad. Po neutralizaci se oddělí směs fenolů a nečistot. Zbýlý vodný roztok síranu sodného je možno vypustit do vedení fenolových odpadních vod. Pokud je odtahovaného fenolátového louhu přebytek, je vhodné provést napřed jeho nasycení kyslíčnickem uhličitým, uvolněné fenoly oddělit a zbylým roztokem uhličitánu sodného neutralizovat vodný roztok kyseliny sírové.

Pro znázornění způsobu podle vynálezu je na obrázku proudové schema způsobu získávání fenolů z dehtů podle vynálezu. Do 1. extrakce vstupuje fenolový řez 1 smísený se zbytkem z 1. destilace 12 a dále nasycený fenolátový louh 2 smísený s extraktem z 2. extrakce 6. Vstupuje z ní částečně odfenolovaný dehet 3, který se v 2. extrakci zbavuje čerstvým louhem sodným 4 zbylých fenolů a vystupuje jako odfenolovaný dehet 5. Přesycený fenolátový louh z 1. extrakce

7 se smísí s karbol-kresolem 8 z fenosolvánové extrakce a vstupuje do 3. extrakce, kde se rozpustidlem 9 zbavuje neutrálních olejů a části dusíkatých zásad. Z extraktu 11 se v 1. destilaci oddělí rozpustidlo 9 a zbytek 12 se vrací do 1. extrakce. Přesycený fenolátový louh z 3. extrakce 10 vstupuje do 4. extrakce, kde se z něj extrahují fenoly rozpouštědlem 13. Nasycený fenolátový louh 14 vystupující z 4. extrakce se dělí na dva proudy. Malá část 20 se vede do neutralizace, většina 2 se vrací do 1. extrakce. Extrakt ze 4. extrakce 15 se v 5. extrakci zbavuje dusíkatých zásad zředěnou kyselinou sírovou 16, která se po výstupu z 5. extrakce vede jako proud 19 do neutralizace. Roztok fenolů vystupující z 5. extrakce 17 vstupuje do 2. destilace, kde se oddělí rozpustidlo 13 a zbytek 18 jsou fenoly zbavené neutrálních olejů i dusíkatých zásad. V neutralizaci se oddělí fenoly znečištěné dusíkatými zásadami a pryskyřicemi 21 a odtéká vodný roztok síranu sodného 22. Alternativně se proud 20 vede na sycení kyslíčnickem uhličitým, oddělí se fenoly 24 a vodný roztok 23 se vede do neutralizace.

V dalším uvádíme příklady provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Byla provedena extrakce řezu koksárenského dehtu, v rozmezí bodu varu 140 až 220 °C, o složení 8,0 % fenolu, 4,0 % o-kresolu, 11,0 % m+p kresolu a 9,0 % hm. xylenolů, nasyceným fenolátem sodným připraveným z 10 % vodného roztoku NaOH o složení 14,5 % hm. fenolu, 0,5 % o-kresolu, 3,7 % m+p kresolu a 0,3 % xylenolů na vibračním patrovém protiproudém extraktoru. Zařízení mělo vnitřní průměr 50 mm a účinnou délku 4000 mm, v něm bylo umístěno 39 teflonových děrovaných pater. Nástřík 45,4 kg/hod fenolátu byl umístěn do vzdálenosti 600 mm pod horní usazovací nádobu, čistý 10 % hm. roztok NaOH 4,3 kg/hod byl dávkován do horní usazovací nádoby a fenolový řez 31,8 kg/hod do spodní usazovací nádoby. Konečná koncentrace fenolů v dehtu byla 0,06 % hm. fenolu a 0,80 % hm. xylenolů.

Příklad 2

V zařízení stejném jako v příkladě 1 byla provedena rafinace konečného fenolátu, dosyceného extraktem z fenosolvánové extrakce odpadních fenolových plynárenských vod na sycení 205 %, směsným rozpustidlem toluen : hexan = 1 : 3. Nátok fenolátu do horní usazovací nádoby byl 72 kg/hod a extrakčního činidla do spodní usazovací nádoby 7,2 kg/hod. Vstupní koncentrace neutrálních olejů byla 2 % hm. a pyridinových basí 0,24 % hm. Konečná koncentrace neutrálních olejů v přesyceném fenolátu je nulová a pyridinových basí 0,1 % hm.

Příklad 3

V zařízení stejném jako v příkladě 1 byla provedena extrakce fenolů z přesyceného fenolátu na 190 % čistým toluenem. Nátok fenolátu i toluenu byl stejný, a to 51 kg/hod. Po provedené extrakci se sycení fenolátu snížilo na 99 %.

Příklad 4

V zařízení stejném jako v příkladu 1 byla provedena extrakce pyridinových basí z feno-

210 578

lového roztoku toluenu, získaného v příkladě 3, 2 % hm. vodným roztokem kyseliny sírové. Ná-
tok roztoku toluenu byl 81 kg/hod a vodného roztoku 5,4 kg/hod. Obsah pyridinových basí
v rafinátu se snížil z 0,2 % hm. na 0,004 % hm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob získávání fenolů z dehtů extrakcí nasyceným fenolátovým louhem vyznačený tím, že dehet částečně zbavený fenolů se extrahuje protiproudě vodným roztokem hydroxidu sodného, obsahujícím 5 až 20 % hm. hydroxidu sodného, při poměru hmotových průtoků uvedeného vodného roztoku a dehtu 1:10 až 1:50, s výhodou 1:15 až 1:30, načež se tento vodný roztok smísí s nasyceným fenolátovým louhem, že poměr hmotových průtoků dehtu a nasyceného fenolátu sodného je 1:1 až 1:2, že přesycený fenolátový loup získaný extrakcí dehtů nasyceným fenolátovým louhem se protiproudě extrahuje rozpustidlem, které je směsí nízkovroucích parafinických, nebo parafinických a aromatických uhlovodíků, v poměru hmotových průtoků přesyceného fenolátového louhu a rozpustidla 1:5 až 1:15, poté že se fenoly z přesyceného fenolátového louhu extrahují protiproudě toluenem, metylisobutylketonem nebo směsí obou rozpustidel při poměru hmotových průtoků zmíněného rozpustidla a nebo směsí rozpustidel a přesyceného louhu 1:1,3 až 1:0,5, načež se roztok fenolů ve zmíněném rozpustidle nebo směsi rozpustidel rafinuje protiproudou extrakcí vodnou kyselinou sírovou o koncentraci 1,5 až 3,0 % hm. při poměru hmotových průtoků vodného roztoku kyseliny sírové a roztoku fenolů ve zmíněném rozpustidle nebo směsi rozpustidel 1:10 až 1:12, načež se fenoly zbaví rozpustidla nebo směsi rozpustidel destilací, přičemž všechny zmíněné protiproudé extrakce probíhají za použití vibračního pohybu.

1 výkres

