



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 589

(21) PV 4032-88.X
(22) Prihlásené 10 06 88

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 29 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 15/24

(75) Autor vynálezu

JAROŠEK KAROL ing. NOVÁKY,
POGORIELOV KONSTANTÍN ing.,
NIEDERLAND KAMIL ing.,
GREMAN MIROSLAV ing., PRIEVIDZA,
PAULŤURA RUDOLF, DIVIACKA NOVÁ VES

(54)

Spôsob získavania naftalénu

(57) Vynález rieši spôsob získavania naftalénu z ťažkého aromatického oleja z vysokoteplotnej pyrolýzy benzínu. Podstata spočíva v tom, že aromatický ťažký olej sa ohrieva na teplotu 80 až 160 °C, pričom unikajúce pary sú zachytávané v uhlíkovodíkovej frakcii o obsahu 10 až 100 % benzénu alebo iných aromatických uhlíkovodíkov s bodom varu pod 250 °C pri teplote 10 až 60 °C, z ktorej časť je vedená na separáciu naftalénu. Spôsob sa dá použiť v petrochemickom priemysle.

Vynález rieši spôsob získavania naftalénu z ťažkého aromatického oleja, ktorý vzniká ako vedľajší produkt pri vysokoteplotnej pyrolýze benzínu.

Naftalén ako jedna zo surovín chemického priemyslu sa všeobecne vyrába z dvoch základných zdrojov: z dechtov z plynárenského alebo koksárenského spracovania uhlia alebo z petrochemických surovín. Kameňouhoľný decht zvyčajne obsahuje 5 až 11 % naftalénu. Frakčnou destiláciou z dechtu sa získava stredná olejová vrstva 200 až 250 °C o obsahu 35 až 40 % hmot. naftalénu. Z tejto sa naftalén získava kryštalizáciou alebo destiláciou.

Od polovice šesťdesiatych rokov sa naftalén získava aj petrochemickou cestou. Koncom sedemdesiatych rokov sa podiel petrochemického naftalénu pohyboval v USA okolo 40 %. Najdôležitejšou surovinou petrochemického naftalénu sú vysokovrúce podiely z reformingu, katalytického štiepenia alebo pyrolýzy, ktoré obsahujú značné množstvá alkylovaných naftalénov. Naftalén sa z nich získava katalytickou alebo termickou hydrodealkyláciou. V súčasnosti sa používa viac procesov, ktoré najmä v USA dopĺňujú bilanciю potreby naftalénu z dechtov.

Najstarším postupom na získavanie petrochemického naftalénu hydrodealkyláciou je postup HYDEAL (Chem. Eng. Progr. 55/4 47-52 1962), kde naftalén je vedľajším výrobkom popri BTX frakcii. Neskoršie bol postup modifikovaný pre cirkulačný olej z katalytického krakingu. Ďalšie postupy, napr. postup Edeleanu (Hydrocarbon Proc. 45 No. 9 p. 225). American Cyanamid (AP 2489042), Texaco (Hydrocarbon Proc. 45 No. 9 p. 231) využívajú extrakčné postupy a následnú dealkyláciu. V zásade možno uviesť, že každý potenciálny zdroj naftalénu si vyžaduje osobitný postup, závislý na zložení a vlastnostiach východnej suroviny.

Menej obvyklým zdrojom naftalénu sú ťažké oleje z pyrolýznych jednotiek. Zvlášť výhodným je ťažký aromatický olej z vysokoteplotnej pyrolýzy benzínu alebo jeho frakcie v zmesi s ľahkým aromatickým olejom. Vysokoteplotná pyrolýza benzínu podľa postupu firmy Hoechst (HTP proces) v jednotlivých cirkulačných okruhoch obsahuje nasledovné oleje:

- ľahký olej kvenčovací (KL - olej)
- ľahký olej z koncového chladenia (L - olej)
- ľahký olej z frakcionácie (FL - olej)
- ťažký olej z frakcionácie (FS - olej)
- ťažký olej kvenčovací (S - olej).

Obsah aromatických v týchto olejoch je nasledovný:

druh oleja	KL	L	FL	FS	S
zložka % hmot.					
nearomáty	14,6	6,8	4,1	0,4	-
benzén	80,1	75,4	13,6	0,8	0,1
toluén	5,1	16,9	40,2	3,7	0,6
iné alkylované benzény	0,1	0,5	9,9	3,3	1,9
naftalén			11,3	51,6	12,7
metyl-naftalény	0,1	0,4	0,7	3,9	1,8
vyššie aromáty			22,4	36,3	2,5
neurčené	-	-	4,4	3,3	33,5
straty	-	-	-	-	46,9
neoddeliteľný zvyšok	-	-	-	-	

V prípade S-oleja chemická analýza si vyžaduje destiláciu za zníženého tlaku. Pri tlaku 3 kPa predstavuje oddestilovateľný podiel cca 35 %, pričom ide takmer výlučne o vyššie polykondenzované aromatické uhľovodíky.

Oproti iným aromatickým olejom oleje z HTP - procesu obsahujú relatívne málo alkylnaftalénov oproti samotnému naftalénu, čo umožňuje vylúčiť hydrodealkylačný proces z postupu izolácie.

Z HTP - procesu sa odťahujú ako vedľajšie výrobky ľahký a ťažký olej (L a S olej). Ostatné cirkulujú vnútri systému a ich zloženie je závislé od rovnovážnych podmienok vo frakcionácii a v pyrolýze. Izolácia naftalénu je možná z niektorých olejov bežnými postupmi, napr. destiláciou alebo extrakciou. Vzhľadom na relatívne malé množstvá týchto olejov sa použitie takýchto postupov javí málo ekonomické pre značnú zložitosť aparatury a nároky na energiu.

V súvislosti s predmetom vynálezu sa zistilo, že vysoký obsah polymérnych živíc, ktoré tvoria hlavný podiel neoddestilovateľného zvyšku v ťažkom oleji, má vplyv na fyzikálne vlastnosti oleja. Vysoká viskozita oleja vyžaduje pri manipulácii ohrev na viac ako 80 °C. Pri vyššej teplote však dochádza k prchaniu nižšie vrúcich podielov z ťažkého oleja a k zvyšovaniu jeho viskozity.

Pri analýze prchajúcich podielov sa zistilo, že ide predovšetkým o BTX - frakciu a naftalén. Tento poznatok umožňuje využívať aromatický ťažký olej z vysokoteplotnej pyrolýzy ako výhodný zdroj naftalénu, pretože je možné využiť jednoduchý oostup získavania v zmysle predmetu vynálezu. Navyše získavanie naftalénu z ťažkého oleja neovplyvňuje pomery vo frakcionácii, nakoľko sa využije ako zdroj naftalénu olej, odchádzajúci zo systému. Z ťažkého oleja sa takto získa ako osobitná frakcia naftalénový olej s obsahom naftalénu do 30 %, s ktorým je možné pracovať bez nutnosti ohrevu.

Naftalénový olej je možné získavať jednak v zariadení konštruovanom osobitne na tento účel, alebo priamo z vyhrievaných zásobníkov inštaláciou zachytávacieho systému postupom podľa vynálezu, ktorý spočíva v tom, že aromatický ťažký olej s obsahom 30 až 50 % hmot. podielu neoddestilovateľného do 200 °C pri 3 kPa, z toho naftalénu 10 až 20 % hmot. sa ohrieva na teplotu 80 až 160 °C, s výhodou 120 až 130 °C, pričom unikajúce pary sa vedú do spodnej časti deliaceho priestoru, kde sú skrápané uhlíkovodíkovou frakciou o obsahu 10 až 100 % hmot. benzénu a/alebo iných aromatických uhlíkovodíkov s bodom varu pod 230 °C o teplote 10 až 60 °C, ktorá cirkuluje a nasycuje sa naftalénom až na obsah 5 až 30 % hmot. naftalénu, s výhodou 10 až 25 % hmot. v pomere 1 objemový diel kvapaliny na 20 až 30 objemových dielov unikajúcich pár.

Z cirkulačnej zmesi sa ďalej oddeľuje naftalén známymi spôsobmi.

Podstatu vynálezu bližšie osvetľujú príklady provedenia a obr. č. 1, na ktorom je schematicky popísaný proces vlastného získavania naftalénového koncentráту.

Ťažký olej je privádzaný vedením 1 do zásobníka 2, ohrievaného parou privádzanou vedením 3. Odtiaľ odchádza ťažký olej vedením 5 a parná fáza vedením 4, táto sa privádza do spodnej časti skrápacej veže 6, kvapalina sa z veže odvádza vedením 7 k čerpadlám 8 a ďalej vedením 9 do chladiča 12. Z chladiča 12 sa cirkulačná kvapalina vedením 13 dostáva na hlavu veže 6. Časť cirkulačnej kvapaliny sa odťahuje z výtlaku čerpadiel 8 vedením 10.

Príklad 1

Ťažký aromatický olej z vysokoteplotnej pyrolýzy benzínu o zložení 0,7 % hmot. BTX - frakcie, 12,7 % naftalénu, 1,8 % alkylovaných naftalénov, 19,7 % ostatných vyšších aromatických uhlíkovodíkov a 65,1 neoddestilovateľných podielov (živíc) sa ohrieva na teplotu 125 °C v zásobníku s parným ohrevom. Parná fáza zo zásobníka je vedená do skrápacej veže, vyplnenej Raschigovými krúžkami. Veža je skrápaná cirkulačnou kvapalinou o zložení 75,4 % hmot. benzénu, 16,9 % toluénu, 0,9 % xylénov a vyšších aromatov, 6,8 alifatických a naftenických uhlíkovodíkov C₅ až C₉. Cirkulačná kvapalina sa udržiava na teplote 50 °C, jej množstvo sa reguluje podľa množstva parnej fázy v pomere 1 m³ kvapaliny na 25 m³ parnej fázy. V hornej časti kolóny je chladiaca časť na zamedzenie strát benzénu.

Kvapalina sa postupne obohacuje naftalénom. Pri koncentrácii 20 až 22 % hmot. sa kvapalina odčerpá na izoláciu naftalénu a do cirkulácie sa doplní nová kvapalina. Izoláciou naftalénu známymi extrakčnými postupmi sa získava čistý naftalén. Výťažky naftalénu, vzhľadom na obsah naftalénu v arómatovom ťažkom oleji, sa pohybujú od 30 do 50 %.

Príklad 2

Podľa postupu ako v príklade 1 sa cirkulačná kvapalina udržiava na konštantnom zložení 67,8 % hmot. benzénu, 15,2 % hmot. toluénu, 10,0 % hmot. naftalénu, 0,8 % hmot. xylénov, 6,2 % hmot. alifatických a naftenických uhľovodíkov kontinuálnym odťahom a doplnovacím čerstvou kvapalinou o zložení podľa príkladu 1. Objem odťahovanej kvapaliny činí 87 l na 1 m³ parnej fázy. Pri takomto postupe sú výťažky o 10 až 15 % nižšie, výhodou je kontinualizácia prevádzky.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob získavania naftalénu z arómatového ťažkého oleja z vysokoteplotnej pyrolýzy benzínu vyznačujúci sa tým, že arómatový ťažký olej s obsahom 30 až 50 % hmot. podielu oddestilovateľného do 200 °C pri 3 kPa, z toho naftalénu 10 až 20 % hmot. sa ohrieva na teplotu 80 až 160 °C, s výhodou 120 až 130 °C, pričom unikajúce pary sa vedú do spodnej časti deliaceho priestoru, kde sú skrápané uhľovodíkovou frakciou o obsahu 10 až 100 % hmot. benzénu a/alebo iných aromatických uhľovodíkov s bodom varu pod 230 °C o teplote 10 až 60 °C, ktorá cirkuluje a nasycuje sa naftalénom až na obsah 5 až 30 % hmot. naftalénu, s výhodou 10 až 25 % hmot. v pomere 1 objemový diel kvapaliny na 20 až 30 objemových dielov unikajúcich pár.

1 výkres

