

## CHEMICKÝ PRŮMYSL

ZVYŠOVÁNÍ ÚČINNOSTI  
ODFENOLOVÁNÍ NAFTALENOVÉHO  
OLEJEQUIDO SMEJKAL<sup>a</sup>, MARTIN ZGABAJ<sup>b</sup>  
a JAROSLAV OBERMAJER<sup>b</sup><sup>a</sup> QUIDO-Engineering Berlin, Wassermannstr. 52, D-12489 Berlin, Německo, <sup>b</sup> DEZA, a.s., Masarykova 753, 757 28 Valašské Meziříčí  
info@quido-engineering.com

Došlo 20.3.08, přijato 12.9.08.

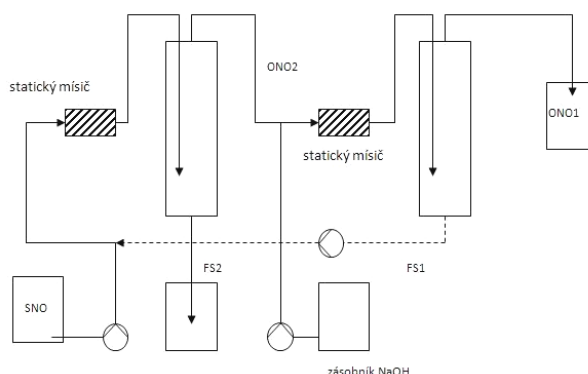
Klíčová slova: fenol, dehet, naftalen

## Úvod

Podnik Deza, a.s. je tradičním zpracovatelem černouhelného dehtu a surového benzolu, které ve svém výrobním zařízení separuje na jednotlivé olejové frakce sloužící dále k výrobě čistých aromatických chemikálií. Jednou z izolovaných olejových frakcí z destilace dehtu je naftalenový olej, ze kterého je destilací a následnou krystalizací získáván naftalen. Před těmito operacemi jsou oddělovány fenoly a zásady (odfenolování) s cílem zvýšit koncentraci naftalenu, odstranit složky způsobující nemožnost rektifikačního koncentrování naftalenu tvorbou azeotropických směsí a částečně oddělit látky, které mají teplotu varu blízkou naftalenu.

V provozních podmínkách výroby DEZA, a.s. probíhá odfenolování surového naftalenového oleje (SNO) protiproudě ve dvou stupních pomocí vodného roztoku NaOH. Surový naftalenový olej je přímo odebírán z kontinuální destilace dehtu a přiváděn na jednotku výroby naftalenu. V prvním stupni odfenolování probíhá částečné odfenolování pomocí parciálně nasyceného fenolátu sodného (FS1) z druhého stupně. Do druhého stupně je pak přidáván čerstvý roztok hydroxidu sodného a surovina je hlouběji odfenolována. Surový naftalenový olej (SNO) obsahuje podle zpracovávané suroviny až 4 % kyselých fenolických olejů (KO). Blokové schéma odfenolování je znázorněno na obr. 1.

Při běžném odfenolování dosahuje koncentrace zbytkových KO asi 0,6 %. Přitom je prokázáno, že je při příznivých podmínkách a optimálním nástřiku možno v odcházejícím odfenolovaném naftalenovém oleji 1 (ONO1)



Obr. 1. Zjednodušené blokové schéma odfenolování surového naftalenového oleje; FS – fenolát sodný

dosáhnout podstatně nižšího obsahu fenolů. Z důvodu zvýšené potřeby produkce je v zařízení zpracováno výrazně více suroviny, než bylo při návrhu technologie původně uvažováno. Předimenzovaný nástřik spolu s mimořádně jednoduchou konstrukcí děliček (bez zarážek, koalescenčních zón apod.) vede k problémům při oddělování vodné fáze (VF) z ONO1 a ke tvorbě emulze. Jako důsledek nekvantitativního oddělení VF jsou kapénky vodné fáze strhávány do ONO1. Následně dochází v přehříváči ONO1 před destilací k prudkému odpaření vody z kapének a k usazování anorganických úsad na stěnách zařízení. Mechanismus usazování anorganických solí, který však není předmětem této studie, je přitom velmi komplikovaný. Bilance naznačují, že na teplosměnné ploše se skokově mění v důsledku prudkého vypaření vody pH, které ještě podporuje vytváření vrstvy solí. Tvorba úsad vede následně k výraznému snížení koeficientu přestupu tepla na výměňkových trubkách a zařízení musí být nákladně čištěno.

## Cíle projektu

Jednou z prvních řešených otázek byla proto rychlost sedimentace v kontinuálním a diskontinuálním uspořádání. Řešení problému je komplikováno faktem, že zpracovávaná surovina je neprůhledná a není jednoduché, i při laboratorních testech např. rozeznat tvorbu kapének/koalescátů vodné fáze při jejím odsazování z organické fáze. Dalším cílem projektu bylo posoudit možnosti technologických změn stávajícího odfenolování a navrhnout úpravy, které by vedly jak ke snížení koncentrace fenolů v ONO1, tak k nižšímu zanášení teplosměnných ploch v navazujících výměňcích.

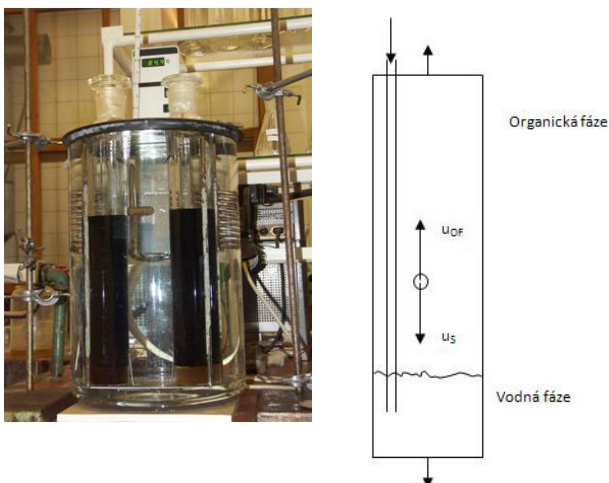
## Výsledky a diskuse

### Bilance sedimentační rychlosti

Cílenými laboratorními experimenty byly stanoveny sedimentační rychlosti kapének vodné fáze v naftalenovém oleji na  $5,2 \cdot 10^{-4} - 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  v závislosti na rychlosti proudění. Dále byla z bilancí provozních údajů a z údajů o geometrii zařízení vypočítána rychlost únosu vodné fáze ve studované děličce. Byla odhadnuta hodnota  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ . Bylo zjištěno, že rychlost únosu vodné fáze je srovnatelná s rychlostí sedimentace a zákonitě tedy musí docházet k strhávání vodné fáze do hlavního proudu oleje. Řešením problému mohlo proto být buď zvýšení rychlosti sedimentace vodné fáze nebo snížení rychlosti toku naftalenového oleje v popisovaném separačním systému. Průběh sedimentačního experimentu je dokumentován v obr. 2, kde je navíc znázorněna bilance sedimentační rychlosti kapénky VF v naftalenovém oleji.

Systém odfenolování SNO je mimořádně komplexní a jednotlivé kroky jsou mezi sebou úzce svázané. Proto bylo nutné uvažovat nejen o možnostech úprav samotné děličky, ale i o modifikacích ostatních aparátů, které by vedly ke zlepšení odsolování či k lepšímu odsazení vodné fáze z ONO1. Po hlubší analýze byly zvoleny dvě možnosti technologických úprav, které budou nyní v detailu prodiskutovány:

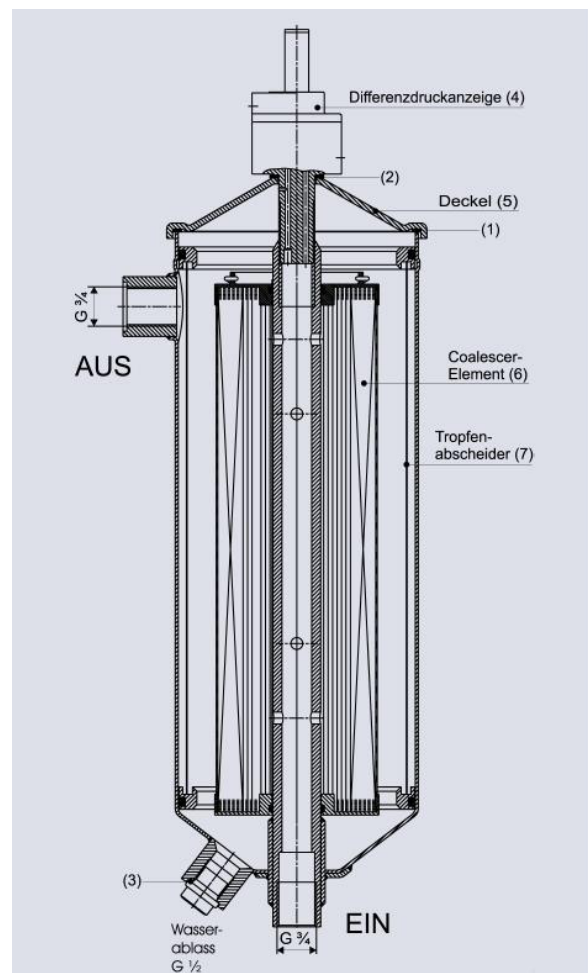
- použití orientované struktury podporující koalescenci kapének vodné fáze,
- kontinuální odběr vodné fáze ze zásobníku odfenolovaného naftalenového oleje.



Obr. 2. Sedimentační test v laboratorním měřítku a bilance rychlostí sedimentace,  $u_{OF} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ,  $u_S = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  až  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$

### Orientovaná struktura náplně děličky

Instalace orientované výplně v celém průřezu děličky by byla velmi složitá, pracná a nákladná procedura s nejistým výsledkem. Z tohoto důvodu byla zvolena varianta externího koalesceru, který pracuje jako samostatný segment. Vlastní aparát tvoří ocelový válec, ve kterém je ukotvena orientovaná náplň napomáhající koalescenci kapének vodné fáze. Na orientovaném elementu jsou zachycovány přednostně kapénky vodné fáze, které se shlukují do kapének velikosti řádově několik milimetrů a dále přecházejí společně s olejem na speciální hydrofobní tkaninu. Tam dochází k oddělení oleje a vodná fáze se hromadí ve sběrné komoře, ze které je podle potřeby vypouštěna. Obr. 3 dokumentuje konstrukci použitého koalesceru pro oddělení kapének vodné fáze.



Obr. 3. Schéma koalesceru pro oddělení vodné fáze z naftalenového oleje

*Poloprovodní ověření.* K provedení poloprovodních testů bylo odvětvováno 0,3–1 m<sup>3</sup> hod<sup>-1</sup> suroviny (ONO1). Pro zhodnocení účinnosti koalesceru byl analyzován obsah vody na odkalovacím ventilu, vstupu a výstupu z koalesceru. V provedených testech nebylo dosaženo na výstupu z koalesceru významného snížení obsahu vodné fáze oproti vstupní surovině. Stanovené hodnoty se měnily kolem 0,1 hm.%, na výstupu z odkalovacího ventilu bylo v ustáleném stavu detegováno pouze 0,2 hm.% vody.

Příčinu neuspokojivých výsledků je možno spatřovat ve velmi malém rozdílu hustot v kombinaci s nízkou koncentrací vody, která může být z části také rozpuštěna v naftalenovém oleji. Všechny uvedené skutečnosti vedou pravděpodobně k vytvoření velmi malé hnací síly procesu usazování. Použití orientovaných výplní není vhodné pro systémy kapalin s blízkými hustotami. Z tohoto důvodu nebyly provedeny žádné další kroky v tomto technologickém směru.

#### Kontinuální odtah vodné fáze

Základní problém celé technologie, tj. vytváření vrstvy anorganických solí na teplosměnné ploše výměníku před rektifikací je způsoben tím, že je část vodné fáze (VF) z děličky strhávána do proudu ONO1. Mezi děličkou a výměníkem je ještě zařazen mezizásobník. Jeho funkcí je akumulovat ONO1 při najíždění jednotky po odstávce. V těchto případech je možné právě v tomto tanku selektivně odebrat nahromaděnou část vodné fáze VF, která bývá normálně odčerpána spolu s proudem ONO1 do dalšího zpracování. V praxi je před spuštěním destilace s předřazeným výměníkem tepla jednoduše odčerpána část suroviny ze dna mezizásobníku (tzv. odstřík) jako odpad zpět do technologie odfenolování. Velmi důležitý je přídatný efekt stavu tohoto technologického zařízení. Složení ONO1 z mezizásobníku bylo totiž po odstříku testováno na obsah vody s cílem bilancovat množství strhávané vodné fáze do ONO1. Právě obsah vodné fáze před výměníkem je zodpovědný za tvorbu anorganických úsad. Bylo zjištěno, že tato koncentrace je mimořádně nízká. Stanovení vodné fáze v ONO1 je však zatíženo velkou experimentální chybou, a proto bylo nutné tuto bilanci upřesnit. To bylo možné díky realizaci kontinuálního odběru spodní vodné frakce ze zásobníku, která byla jímána a analyzována. Další výhodou kontinuálního odtahu vodné fáze VF je potom přesně definovaný odběr spodní frakce z mezizásobníku, a tím také výrazně jednodušší provoz (bez složitého rozehrívání potrubí před odstříkem apod.) této části technologie.

Po dokončení stavebních úprav a převzetí zařízení byla provedena celá sada provozních experimentů v různých provozních režimech. Při dostatečně dlouhé době zdržení se jednoznačně potvrdil pozitivní vliv kontinuálního odtahu VF na sníženou tvorbu anorganických úsad při předehřevu ONO1.

Požadovaná kapacita (rychlost) produkce neumožňuje zajistit v existujícím zařízení potřebnou dobu zdržení ma-

teriálu v zásobníku. Potřebný čas k odsazení vodné fáze by mohl být zajištěn pomocí dvou dostatečně velkých zásobníků s kontinuálním odtahem vodné fáze pracujících v periodickém režimu. Inženýrský návrh tohoto řešení bude založen na spojení matematických modelů obou zásobníků.

#### Závěry

Zvýšení výrobní kapacity přimělo technické pracovníky Deza, a.s. se detailněji zabývat intenzifikací oddělení vodné fáze VF od odfenolovaného naftalenového oleje ze stupně ONO1 s cílem snížit rychlost tvorby úsad na stěnách výměníků. Ve spolupráci s firmou QUIDO-Engineering Berlin byly proměřeny a vypočítány rychlosti odsazování vodné fáze VF z odfenolovaného naftalenového oleje ONO1, celý systém byl bilancován a na základě získaných poznatků byla navržena možná technologická řešení.

Bylo zjištěno, že použití orientovaných struktur na systémy s blízkými hustotami a nízkou koncentrací jedné z fází není vhodné z důvodu vytvoření velmi malé hnací síly procesu.

Jedno z možných řešení uvedeného problému spočívá v zajištění dostatečné doby zdržení materiálu ve dvou periodicky pracujících zásobnících.

*Autoři tohoto příspěvku děkují provozu naftalen pod vedením pana Sedláře za systematickou podporu při řešení problematiky, stejně jako vedení firmy DEZA, a.s. za profesionální záštitu celé problematiky.*

#### Seznam zkratk

KO	kyselé fenolové oleje
SNO	surový naftalenový olej
FS1	parciálně nasycený fenolát sodný
ONO1	odfenolovaný naftalenový olej ze stupně 1
VF	vodná fáze

**Q. Smejkal<sup>a</sup>, M. Zgabaj<sup>b</sup>, J. Obermajer<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> QUIDO-Engineering, Berlin, Germany, <sup>b</sup> DEZA Co., Valašské Meziříčí, Czech Republic): **Improving Effectiveness of Separation of Phenols from the Naphthalene Fraction**

The regime of the unit for separation of phenols from the naphthalene oil fraction was analysed. It was found that the critical problem of the unit is a solid deposition on the heat transfer surface. The solid formation is due to a low sedimentation rate of water from naphthalene oil due to a high flow rate in the equipment. To solve the problem, installation of two additional sedimentation tanks was proposed.