



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 235

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 12 81
(21) PV 9021-81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 15/24

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 02 86

(75)
Autor vynálezu

VÍTOVEC JAROSLAV ing. CSc.,
ČERMÁK JAN ing. CSc.,
SMOLÍK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob kontinuální rafinace naftalenu

Vynález se týká způsobu kontinuální rafinace naftalenu na stupeň čistoty minimálně 98,7 %, s minimálním bodem tání 79,6°C, zpracováním technického naftalenu případně odfenolovaného naftalenového oleje.

Katalytickou oxidací naftalenu vzduchem se vyrábí ve velkých množstvích ftalanhydrid. Technický naftalen, který přichází v úvahu jako surovina pro výrobu ftalanhydridu obsahuje méně než 3 % příměsí a má bod tání 78,0 až 78,9°C. Ten se připravuje z odfenolovaného naftalenového oleje, obsahujícího pouze 88 % naftalenu.

Pro rafinaci naftalenu jsou v literatuře popsány a řadou patentů jsou chráněny postupy, při nichž se chemickou reakcí odstraňují nežádoucí nečistoty a naftalen se izoluje následnou krystalizací z roztoků např. podle patentu U.S. č. 2 913 503, nebo destilací podle DOS č. 2 403 664, případně sublimací podle Jap. pat. 7217,740. Dále jsou to postupy rafinace naftalenu extraktivní a azeotropickou destilací U.S. 4 075 890, nebo krystalizací a následnou rektifikací (Novikov V.N. a kol.: Koks. Chim. 4, 38 (1973)) nebo samotnou krystalizací Jap. pat. č. 7245,742. Nevýhodou těchto metod je obvykle několik na sebe navazujících procesů, což vyžaduje řadu aparátů a proces rafinace většinou není kontinuální. Dále jsou metody krystalizace z tavenin např.: Cogleva T.Ja. a kol.: Koks. Chim. 10, 36 (1968). Nejčastěji se naftalen rafinuje sublimací, tak např. podle pat. SSSR č. 419 111 se naftalen vypařuje probubláváním nosného plynu taveninou naftalenu a desublimace se provádí chlazením chladným nosným plynem v protiproudém uspořádání. Pro zabránění kondenzace par naftalenu na stěnách zařízení jsou obvykle tyto udržovány na teplotě desublimace. Nejstarší sublimační metody používají desublimaci na chlazeném povrchu nebo na částicích v otočných bubnech např.

Brit. pat. č. 1 007 307. Protože při desublimaci činí většinou potíže nežádoucí kondenzace par sublimované látky na stěnách zařízení, z nichž se pak nános odstraňuje mechanicky nebo se odtavuje, byly vyvinuty metody desublimace na částicích ve fluidní vrstvě, např. Nazarov V.G. a kol.: Voprosy techn. ulavlivaniya. pererab. prod. koksovaniya 2, 65 (1974), dále Jap. pat. 6066(63), podle kterého se desublimace naftalenu provádí ve fluidní vrstvě částic z umělé hmoty a po dosažení určité tloušťky se vrstva oddělí od fluidačního plynu v cyklonu a naftalen se z částic odtaví. Nevýhodou všech doposud patentovaných postupů je nutnost odstraňování zkondenzovaného naftalenu ze stěn nebo částic, většinou odtavováním, takže proces rafinace není kontinuální a navíc je spojen se ztrátou energie při periodicky opakovaném ohřívání a chlazení kondenzačních ploch nebo částic.

Dosavadní nedostatky odstraňuje nový, kontinuální způsob rafinace technického naftalenu nebo odfenolovaného naftalenového oleje podle předloženého vynálezu. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při němž se technický naftalen nebo odfenolovaný naftalenový olej (dále "surovina") kontinuálně sublimuje při teplotě 100 až 150°C do proudu vzduchu a vzniklá paro-plynná směs par vypařené suroviny a vzduchu se pak ochlazuje vypařováním jemné dispergované vody kontinuálně rozptylované ve směsi v krystalizátoru. Jeho plynopropustnými stěnami se současně přivádí vzduch, rovnoměrně rozdělený po celé obvodové ploše, s teplotou klesající postupně z 80 až 150°C a rychlostí 8 až 0,5 cm/s v místě vstupu jmenované směsi do krystalizátoru na teplotu 20 až 50°C a rychlost 0,5 až 0,02 cm/s v místě výstupu směsi. Naftalen vykrystalovaný v hlavním proudu paro-plynné směsi se odděluje kontinuálně od nezkondenzované části paro-plynné směsi filtrací nebo v cyklonu a při jeho transportu z krystalizačního zařízení se profukuje malým množstvím suchého vzduchu k odstranění zbytků nezkondenzované směsi. Teplota plynné směsi vystupující z krystalizátoru se řídí koncentrací příměsí v surovině a vlhkostí, způsobenou vypařováním chladicí vody a pohybuje se obvykle v rozmezí 30 až 70°C. Musí být vyšší než teplota rosného bodu vody v plynné směsi, aby voda nezkondenzovala a nezvlhčovala produkt.

Při rafinaci technického naftalenu, při vstupní koncentraci jeho par v paro-plynné směsi do 4 obj. % (asi 230 g naftalenu v 1 m³ vzduchu) bývá celková koncentrace příměsí v rafinovaném

naftalenu menší než 1,25 hmot. % a ~~teplota~~ tání vyšší než $79,6^{\circ}\text{C}$. Při vyšších vstupních koncentracích par naftalenu bývá obsah příměsí v rafinovaném produktu vyšší a proto se produkt znovu sublimuje do proudu vzduchu a částečnou krystalizací z parní fáze se izoluje popsáním způsobem již čistý produkt s minimálním obsahem 98,7 % naftalenu a ~~teplotou~~ tání $79,6^{\circ}\text{C}$.

Při rafinaci odfenolovaného naftalenového oleje lze dvěma stupni sublimace a částečné krystalizace uvedeným postupem připravit technický naftalen a třetím stupněm pak čistý naftalen.

Popsaným způsobem lze tedy kontinuálně připravovat jedním stupněm sublimace a částečné krystalizace technického naftalenu, nebo třemi stupni sublimace a částečné krystalizace odfenolované - ho naftalenového oleje čistý produkt, obsahující minimálně 98,7 % naftalenu, s ~~teplotou~~ tání $79,6^{\circ}\text{C}$.

Příklad 1

Technický naftalen, obsahující 1,1 hmot. % thionaftenu, 0,7 % 2-metylnaftalenu, 0,3 % 1-metylnaftalenu a po 0,1 % fenolů, chinolinu a indenu byl sublimován rychlostí $3,2 \text{ kg/h}$ do $14 \text{ m}^3/\text{h}$ vzduchu (standartní podmínky - teplota 20°C a atmosférický tlak) ve fluidním sublimátoru s inertní fluidní vrstvou. Vzniklá paro-plynná směs s teplotou 130°C , obsahující 4 obj. % naftalenu byla přiváděna do krystalizátoru spolu s 1,4 l vody za hodinu jemně dispergované tryskou, umístěnou v hlavě krystalizátoru. Tryska byla zevně ofukována 2 m^3 vzduchu za hodinu, s teplotou 130°C . Současně byl přiváděn plynopropustnými stěnami do krystalizátoru vzduch s teplotou snižovanou postupně ze 130°C a rychlostí $0,5 \text{ cm/s}$ v místě vstupu paro-plynné směsi do krystalizátoru na teplotu 20°C a rychlost $0,02 \text{ cm/s}$ při jejím výstupu z krystalizátoru. Vyloučený tuhý produkt, oddělený od zbytku směsi ve filtru s hustě tkanou skleněnou tkaninou byl před transportem ze zařízení profukován 1 m^3 vzduchu za hodinu při teplotě 40°C . Teplota nezkondenzované části paro-plynné směsi vystupující z filtru byla 40°C . Za 4 hodiny bylo získáno 12 kg produktu, tj. 94 hmot. % z dávkovaného množství, tj. 96 hmot. % teoreticky získatelného množství. Produkt obsahoval 1 hmot. % thionaftenu, 0,2 % neidentifikovaných příměsí a 0,5 % vody. Jeho ~~teplota~~ tání byla $79,6^{\circ}\text{C}$. Na stěnách krystalizátoru nebyl po ukončení pokusu žádný tuhý nános a ulpělé shluky krystalů odpadly lehkým poklepem. Filtr byl

v půlhodinových intervalech profukován zpětným proudem vzduchu.

Příklad 2

Stejným postupem jako v příkladu 1 bylo sublimováno 6,4 kg technického naftalenu do 14 m³ vzduchu za hod. při teplotě 150°C. Vzniklá paro-plynná směs byla ochlazována 2 l jemně dispergované vody a současně byl přiváděn plynopropustnými stěnami vzduch s teplotou snižovanou postupně ze 140°C a rychlosti 8 cm/s v místě vstupu směsi do krystalizátoru na teplotu 30°C a rychlost 0,1 cm/s při jejím výstupu z krystalizátoru. Vyloučený tuhý produkt, profukovaný 1 m³/h vzduchu při teplotě 40°C obsahoval 1,4 % příměsí a měl ~~teplotu~~ tání 79,5°C. Protože tento produkt nesplňoval požadavky kladené na čistotu, byl za stejných podmínek znovu sublimován do proudu vzduchu a paro-plynná směs ochlazována stejným způsobem v krystalizátoru. Vykrytalovaný tuhý produkt obsahoval 1,00 % příměsí a měl ~~teplotu~~ tání 79,7°C. Bylo získáno 93 hmot. % produktu, tj. 94 % teoreticky získatelného množství. Obsah vody v konečném produktu byl 0,7 % při výstupní teplotě plynné směsi z filtru 40°C.

Příklad 3

Stejným postupem jako v příkladu 1 byl sublimován odfeňovaný naftalenový olej, obsahující 1,3 % thionaftenu; 1,2 % fenolů; 3,8 % 2-metylnaftalenu; 1,4 % 1-metylnaftalenu; 0,6 % chinolinu; 0,5 % indenu; 0,3 % difenylu a 3 % neidentifikovaných příměsí, rychlostí 5,3 kg/h do 14 m³ vzduchu za hod. při teplotě 140°C. Vzniklá paro-plynná směs obsahující asi 6 obj. % naftalenu byla ochlazována v krystalizátoru 1,7 l vodní disperze za hod. Tryska byla ofukována 2 m³/h vzduchu při teplotě 140°C. Plynopropustnými stěnami byl přiváděn vzduch s teplotou postupně snižovanou ze 130°C a rychlostí 5,5 cm/s v místě vstupu paro-plynné směsi do krystalizátoru na teplotu 30°C a rychlost 0,05 cm/s při jejím výstupu z krystalizátoru. Vyloučený tuhý produkt při teplotě vystupující nezkondenzované směsi 40°C obsahoval 4 % příměsí a měl ~~teplotu~~ tání 78,2°C. Protože čistota produktu je nižší než čistota technického naftalenu (z původních 88 % stoupl obsah naftalenu na 96 %) byl za stejných podmínek znovu sublimován popsáním způsobem. Produkt ze druhého stupně sublimace obsahoval 2,3 % příměsí a měl ~~teplotu~~ tání 79,1°C, takže zhruba odpovídal kvalitě tech-

nického naftalenu. Proto byl znovu sublimován za stejných podmínek a produkt třetí sublimace obsahoval již pouze 1,2 % nečistot a ~~teplota~~ tání byla 79,6°C. Z původní suroviny bylo získáno 92,2 % teoreticky možného množství naftalenu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

226 235

1. Způsob kontinuální rafinace naftalenu na stupeň čistoty minimálně 98,7 % s ~~teplotou~~ tání minimálně 79,6°C zpracováním suroviny, obzvláště technického naftalenu nebo odfenolovaného naftalenového oleje, vyznačený tím, že se naftalen spolu s příměsí obsaženými v surovině kontinuálně sublimuje při teplotě 100 až 150°C do proudu vzduchu a vzniklá paro-plynná směs se ochlazuje vypařováním vody kontinuálně rozptylované ve jmenované směsi v krystalizátoru, jehož plynopropustnými stěnami se současně přivádí vzduch s teplotou klesající postupně z 80 až 150°C a rychlostí 8 až 0,5 cm/s v místě vstupu směsi do krystalizátoru na teplotu 20 až 50°C a rychlost 0,5 až 0,02 cm/s v místě výstupu a vykrytalovaný naftalen se kontinuálně odděluje od nezkondenzované části plynné směsi při teplotě 30 až 70°C a při transportu z krystalizačního zařízení se profukuje suchým vzduchem.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pro snížení koncentrace příměsí pod 1,3 % se proces sublimace a částečné krystalizace naftalenu opakuje jednou nebo dvakrát.