

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 768

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

B 01 D 9/00

C 07 B 63/04

C 07 C 51/43

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996-3503**
(22) Přihlášeno: **29.11.1996**
(30) Právo přednosti: **01.12.1995 JP 1995/338139**
(40) Zveřejněno: **11.06.1997**
(Věstník č. 06/1997)
(47) Uděleno: **24.05.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.07.2004**
(Věstník č. 7/2004)

(73) Majitel patentu:

JGC CORPORATION, Tokyo, JP
MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, Tokyo,
JP

(72) Původce:

Umino Hiroshi, Yokohama-shi, JP
Shibuya Hiromitsu, Yokohama-shi, JP
Chikamatsu Nobuyasu, Yokohama-shi, JP
Kikuchi Kazuo, Yokohama-shi, JP
Yamagishi Masahiko, Yokkaichi-shi, JP
Takahashi Kiyoshi, Yokkaichi-shi, JP

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Způsob krystalizace

(57) Anotace:

Předložené řešení se týká způsobu krystalizace, ve kterém se, po ochlazení kapalné směsi obsahující krystalizující komponent pro vytvoření krystalů z tohoto komponentu, a po oddělení krystalů od nekrystalizované zbytkové kapalné směsi, oddělené krystaly taví a odebírají jako tavenina za účelem čištění tohoto komponentu, který zahrnuje kroky: přidání inhibitoru polymerace do taveniny krystalizujícího komponentu, získanou vyčištěnou kapalnou směsí před vlastním krystalizačním procesem, přičemž čistota taveniny, obsahující inhibitor polymerace, je v podstatě stejná jako čistota oddělených krystalů; zahřátí taveniny, obsahující inhibitor polymerace, na teplotu vyšší, než je teplota tuhnutí krystalů; přivedení zahřáté taveniny ke krystalům tak, aby se krystaly tavily; a odebrání roztavených krystalů společně se zahřátou taveninou, obsahující inhibitor polymerace, čímž se vyloučí polymerace roztavených krystalů při jejich odebrání.

CZ 293768 B6

Způsob krystalizace

Oblast techniky

- 5 Předkládaný vynález se týká způsobu krystalizace, ve kterém se, po ochlazení kapalné směsi obsahující krystalizací komponent pro vytvoření krystalů z tohoto komponentu, a po oddělení krystalů od nekrytalizované zbytkové kapalné směsi, oddělené krystaly taví a odebírají jako tavenina za účelem čištění tohoto komponentu. vynález se přitom zejména týká způsobu krystalizace, vhodného pro hromadné a mnoháfázové čištění kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové.

Dosavadní stav techniky

- 15 Tak například komerčně vyráběná kyselina akrylová obsahuje obvykle příměsové komponenty nebo nečistoty, jako je kyselina octová a kyselina propionová. Koncentrace těchto nečistot se pohybují kolem 0,1 % celkem. V důsledku nedávného rozšíření použití jsou, ovšem nyní požadovány velmi čisté kyseliny akrylové s koncentracemi nečistot řádově kolem několika desítek až stovek gramů na tunu, to jest tisícín až setin procent hmotnostních, například, pro papírové pleny.
- 20 Obecně jsou nečistoty odstraňovány destilací. je ale velmi obtížné odstranit takové nečistoty, jako je kyselina octová a kyselina propionová, destilací, protože tyto komponenty nečistot mají teploty varu v blízkosti teploty varu kyseliny akrylové. Za těchto podmínek již bylo navrženo odstranění těchto nečistot prostřednictvím krystalizace.
- 25 Jsou dostupné dva typické krystalizační postupy; přičemž jeden spočívá v tom, že krystalové zárodky jsou vloženy do kapalné směsi obsahující krystalizující komponent tak, aby tvořily zárodky a rostly krystaly v suspendovaném stavu v kapalině; a druhý spočívá v tom, že krystaly se tvoří na chlazených površích. V případě procesů hromadného zpracování, zejména při výrobě velkého množství adhezivních krystalů, jako jsou krystaly kyseliny akrylové je vhodný druhý postup, zatímco prvně jmenovaný postup vhodný není. Technika použití druhého postupu pro kyselinu akrylovou a kyselinu methakrylovou je popsána, například, v prvním zveřejnění (neproveden průzkum) japonského patentového spisu JP 07-48311 a v prvním zveřejnění (neproveden průzkum) japonského patentového spisu JP 07-163802.
- 35 První uvedené zveřejnění popisuje techniku, ve které jsou dynamický krystalizační přístroj a statický krystalizační přístroj zapojeny tak, že se provádí mnoháfázová krystalizace. V dynamickém krystalizačním přístroji je kyselina akrylová obsahující nečistoty (přiváděná kapalná směs) vedena, aby proudila dolů na vnitřním povrchu vertikální trubky, přičemž prostřednictvím ochlazování povrchu se na tomto vnitřním povrchu vytvářejí krystaly. Na druhé straně ve statickém krystalizačním přístroji je matečná kapalina získaná v dynamickém krystalizačním přístroji přiváděna do nádrže opatřené chladicími cívkami a krystaly se tvoří na površích těchto chladicích cívek.
- 40 Posledně uváděné zveřejnění popisuje techniku, ve které se provádí mnoháfázová krystalizace použitím krystalizátoru, který má vertikální desky a nádrže. Přesněji je kapalná směs vedena tak, aby proudila dolů na jednom povrchu desky, přičemž, prostřednictvím ochlazování této desky z opačné strany, se na tomto povrchu desky vytvářejí krystaly. Navíc jsou matečná kapalina, vycezená kapalina a tavenina, které jsou získány krystalizací s použitím kapalné směsi jako přívodu do jedné z nádrží, přiváděny do dalších nádrží a získaná tavenina je dále krystalizována.
- 50 Na druhé straně je možné, aby polymerující substance, jako je kyselina akrylová nebo kyselina methakrylová, byly podrobeny polymeraci v důsledku, například, teplotních růstu nebo kontaminace substancemi, jako je železná rez, která může započít polymeraci. navíc teplo vytvářené polymerací případně způsobuje bouřlivou reakci nebo explozi. Z tohoto důvodu je před

krystalizací do polymerující přiváděné kapaliny přidáván inhibitor polymerace. Inhibitor polymerace je rovněž přidáván do finální vyčištěné kapaliny (produktu).

5 Experimenty prováděné předkladateli vynálezu ukázaly, že inhibitor polymerace není obsažen v krystalech v průběhu krystalizace, ale že se koncentruje do matečné kapaliny. tedy, jestliže jsou krystaly v podstatě neobsahující inhibitor polymerace taveny, nastává případně polymerace při tavení krystalů, při převodu taveniny nebo v průběhu uskladnění taveniny v nádrži, což tvoří mnohofázový krystalizační systém.

10

Podstata vynálezu

Cílem předkládaného vynálezu je tedy navrhnout zlepšený způsob krystalizace.

15 Podle jednoho aspektu předkládaného vynálezu je navržen způsob krystalizace, ve kterém se, po ochlazení kapalně směsi obsahující krystalizující komponent pro vytvoření krystalů z tohoto komponentu, a po oddělení krystalů od nekrystalizované zbytkové kapalně směsi, oddělené krystaly taví a odebírají jako tavenina za účelem čištění tohoto komponentu, přičemž tento způsob zahrnuje kroky: přidání inhibitoru polymerace do taveniny krystalizujícího komponentu, získanou vyčištěním kapalně směsi před vlastním krystalizačním procesem, přičemž čistota
20 taveniny, obsahující inhibitor polymerace, je v podstatě stejná jako čistota oddělených krystalů; zahřátí taveniny, obsahující inhibitor polymerace, na teplotu vyšší, než je teplota tuhnutí krystalů; přivedení zahřáté taveniny ke krystalům tak, aby se krystaly tavily; a odebrání roztavených krystalů společně se zahřátou taveninou, obsahující inhibitor polymerace, čímž se vyloučí
25 polymerace roztavených krystalů při jejich odebrání.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se krystalizační a tavicí krok provádějí mnohofázovým způsobem, aby se dosáhlo mnohofázové krystalizace tak, aby se postupně zvyšovala čistota krystalizujícího komponentu, přičemž v krystalizačním kroku v konečné čistící
30 fázi mnohofázové krystalizace se použije kapalná směs obsahující inhibitor polymerace a v kroku tavení v konečné čistící fázi mnohofázové krystalizace se do taveniny, získané předtím v tavicím kroku ve finální čistící fázi, přidá inhibitor polymerace, a tato tavenina se zahřeje a přivede na oddělené krystaly tak, aby se roztavily všechny tyto oddělené krystaly, přičemž tyto roztavené krystaly se odeberou společně s taveninou, obsahující inhibitor polymerace.

35

Výhodně se inhibitor polymerace přidává do vyčištěné taveniny tak, že koncentrace tohoto inhibitoru polymerace v celku roztavených krystalů a vyčištěné taveniny je vyšší než 0,001 % hmotnostního.

40 Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se použije krystalizační systém, mající krystalizátor vybavený chladicími prostředky pro ochlazení kapalně směsi obsahující krystalizující komponent a tavicími a odebíracími prostředky pro tavení oddělených krystalů a odebrání taveniny krystalů, a dále majícího první až N-tou skladovací nádrž, kde $3 \leq N$, v tomto krystalizačním systému se provede krystalizace kapalně směsi v K-té skladovací nádrži, kde
45 $K < N$, tak, aby se skladovala zbytková kapalina v (K-1) skladovací nádrži, a dále aby se skladovala tavenina krystalů v (K+1) skladovací nádrži, přičemž tavenina v (K+1) skladovací nádrži se zahřeje a přivede na krystaly v průběhu kroku tavení oddělených krystalů kapalně směsi v K-té skladovací nádrži, a provede se (N-1) fáze krystalizace pro dosažení kroků zpracování kapalných směsí v první až (N-1) skladovací nádrži, přičemž tento způsob dále zahrnuje kroky:
50 přivedení inhibitoru polymerace pouze do (N-1) skladovací nádrže a N-té skladovací nádrže, pokud se přívodní kapalná směs přivádí do jedné z první až (N-2) skladovací nádrže z vnějšku krystalizačního systému, a přivedení inhibitoru polymerace pouze do N-té skladovací nádrže, pokud se přívodní kapalná směs přivádí do (N-1) skladovací nádrže z vnějšku krystalizačního systému.

55

Po oddělení krystalů kapalně směsi v K-té skladovací nádrži, se výhodně provede částečné roztavení krystalů před roztavením všech oddělených krystalů, a tavenina krystalů, získaná částečným roztavením, se uskladní v K-té skladovací nádrži.

- 5 Předkládaný vynález bude možno lépe pochopit z následujícího podrobného popisu příkladných provedení, uvedeného ve spojení s připojenými výkresy.

Přehled obrázků na výkresech

- 10
Obr. 1A je bokorys krystalizátoru, který má být použit v prvním až třetím výhodném provedení předkládaného vynálezu;
Obr. 1B je nárys krystalizátoru, který má být použit v prvním až třetím výhodném provedení předkládaného vynálezu;
15 Obr. 2 je schéma znázorňující krystalizační systém pro provádění způsobu krystalizace podle prvního výhodného provedení předkládaného vynálezu;
Obr. 3 je schéma znázorňující krystalizační systém pro provádění způsobu krystalizace podle druhého výhodného provedení předkládaného vynálezu;
Obr. 4 je schéma znázorňující proudění kapalin v krystalizačním systému, znázorněném na
20 obr. 3;
Obr. 5 je schéma znázorňující proudění kapalin v krystalizačním systému, znázorněném na obr. 3;
Obr. 6 je schéma znázorňující krystalizační systém pro provádění způsobu krystalizace podle třetího výhodného provedení předkládaného vynálezu.

25

Příklady provedení vynálezu

- 30 První výhodné provedení předkládaného vynálezu bude nyní popsáno níže s jednotlivými odkazy na obr. 1A, obr. 1B a obr. 2.

Obr. 1A a obr. B znázorňují jeden příklad krystalizátoru 1, který má být použit v předcházejícím popisu popsaném krystalizačním systému u tohoto výhodného provedení. Jak je z předcházejícího popisu zřejmé, může být tento krystalizátor 1 použit v každém z krystalizačních systémů
35 ve všech vhodných provedeních. Na obrázcích krystalizátor 1 zahrnuje plochou desku 11, na které se tvoří krystaly. V tomto výhodném provedení je deska 11 vyrobena z nerezové oceli a má velikost 2 m (délka) x 1 m (šířka) x 1 mm (tloušťka). Plochá deska 11 je uložena vertikálně s je ohnuta tak, že ve své horní části vytváří šikmý povrch 10. Krystalizační oblast ploché desky 11 je rozdělena do, například pěti podoblastí v příčném směru prostřednictvím přepážkových desek
40 11a, 11b, 11c a 11d. U horní strany ploché desky 11 je upraven rozvaděč 14 kapaliny, pracující jako přírodní kapalinový prostředek, pro přivádění kapalně směsi L na šikmý povrch 10 přímo nebo přes vertikální povrch kontinuálně s horním koncem šikmého povrchu 10, takže tato kapalná směs L proudí jako film dolů na jednom vertikálním povrchu 12 ploché desky 11.

45 Na druhou stranu je na opačné straně vertikálního povrchu 13 ploché desky 11 upravena přírodní trubka 15 chladicího média, pracující jako přírodní prostředek chladicího média, pro přivádění chladicího média C o teplotě nižší než je teplota tuhnutí kapalně směsi L, takže chladicí médium C proudí dolů jako film na protilehlém vertikálním povrchu 13. Přírodní trubka 15 chladicího média pracuje rovněž jako přírodní trubka ohřívacího média, pracující jako přírodní prostředek
50 ohřívacího média, pro přivádění ohřívacího média H o teplotě vyšší než je teplota tuhnutí kapalně směsi L na protilehlém vertikálním povrchu 13 ploché desky 11. Symboly P1 a P2 představují čerpadla. kapalná směs L, která proudí dolů na vertikálním povrchu 12, je poháněna k rozvaděči 14 kapaliny prostřednictvím čerpadla P1, zatímco chladicí médium C, které proudí dolů na

protilehlém vertikálním povrchu 13, je poháněno k přívodní trubce 15 chladicího média prostřednictvím čerpadla P2 a chladiče 16. Chladicí médium a ohřívací médium mohou být upravena odděleně, nebo může být použito stejné médium jako chladicí i jako ohřívací médium, to znamená, že může být použito jedno médium tepelné výměny (HTM) jako chladicí médium při ochlazování a jako ohřívací médium při ohřevu. v průběhu kroku tavení je médium tepelné výměny ohřáto na předem stanovenou teplotu s použitím ohříváče 17. Na vertikálním povrchu 12 ploché desky 11 je vertikálně v řadě s nepravidelnými intervaly upevněno množství pomocných prvků 18 pro zabránění krystalům v odlupování desky 11 a v odpadávání dolů.

V takto konstruovaném krystalizátoru 1 kapalná směs, obsahující kyselinu akrylovou jako krystalizující komponent a nečistoty, vedena tak, aby proudila dolů jako film na vertikálním povrchu 12, zatímco chladicí médium, o teplotě nižší než je teplota tuhnutí kapalně směsi, je přiváděno a proudí dolů jako film na protilehlém vertikálním povrchu 13. Aby se tvořily jednotné tloušťky filmů kapalně směsi, nejsou přívodní průtokové rychlosti kapalně směsi, přestože je to rovněž závislé na fyzikálních vlastnostech kapalně směsi, zejména na jejím povrchovém pnutí, výhodně menší než 0,1 t/h (0,1 tuny za hodnu) na 1 metr šířky ploché desky 11, a zvláště výhodně nejsou tyto rychlosti menší 0,25 t/h na 1 metr šířky desky. Horní hranice přívodních průtokových rychlostí není nutné definovat, pokud kapalná směs proudí jako film. Protože koeficient přestupu tepla se zvyšuje se zvyšováním průtokové rychlosti, je žádoucí co největší možná průtoková rychlost. teploty kapalně směsi se pohybují výhodně v rozsahu +5 °C, zvláště výhodně +1 °C nad teplotou tuhnutí kapalně směsi.

Chladicí médium se získá ochlazením média tepelné výměny, kterým je například vodný roztok etanolu, prostřednictvím chladiče 16. Teploty chladicího média nejsou jmenovitě omezeny, pokud jsou nižší než teplota tuhnutí kapalně směsi. Na druhou stranu v počáteční fázi krystalizace, ve které krystalizace začíná, snižuje rychlá krystalizace čistotu krystalů, proto jsou výhodně teploty chladicího média v rozsahu mezi teplotou tuhnutí kapalně směsi bez 20 °C a teplotou tuhnutí kapalně směsi. Ochlazování kyseliny akrylové tímto způsobem se na vertikálním povrchu 12 ploché desky 11 tvoří krystaly kyseliny akrylové. Poté, co tloušťka vrstev krystalů dosáhne předem stanovené velikosti je odvedena matečná tekutina, to jest zbytek kapalně směsi. Je třeba uvést, že pokud je tloušťka vrstvy krystalů příliš tenká, mají nečistoty sklon být zachycovány do vrstev krystalů, čímž snižují jejich čistotu. Na druhé straně, pokud je tato tloušťka příliš silná, sniží se vodivý tepelný tok vrstvou krystalů, což prodlužuje dobu krystalizace. Z těchto důvodů se tloušťky vrstev krystalů pohybují výhodně mezi 5 mm až 20 mm, a zvláště výhodně mezi 7 mm až 15 mm.

Poté je médium tepelné výměny ohřáto prostřednictvím ohříváče 17 na teplotu vyšší než je teplota tuhnutí krystalů kyseliny akrylové, aby bylo vytvořeno ohřívací médium, které je potom vedeno tak, aby proudilo dolů na protilehlém vertikálním povrchu 13 ploché desky 11. Současně je tavenina krystalů kyseliny akrylové (vyčištěná tavenina), získaná dříve, ohřáta a vedena tak, aby proudila dolů na vertikálním povrchu 12 ploché desky 11. Výsledkem je, že vrstva krystalů je ohřívána z obou stran a tudíž se taví v krátkém časovém intervalu.

Přestože je předtím do přiváděné kapalně směsi přidáván inhibitor polymerace z vnějšku shora popsaného krystalizačního systému, je tento inhibitor polymerace stěží obsažen v krystalech kyseliny akrylové a, dokonce i když je obsažen, jeho koncentrace je příliš nízká, aby zabránila polymeraci.

U tohoto výhodného provedení je, po ochlazení kapalně směsi obsahující krystalizující komponent, vytvoření krystalů tohoto komponentu a oddělení krystalů, vyčištěná tavenina, s čistotou v podstatě stejnou jako je čistota oddělených krystalů a opatřená inhibitorem polymerace a ohřátá na předem stanovenou teplotu, vedena tak, aby proudila dolů na vertikálním povrchu 12 ploché desky 11. Oddělené krystaly přilnuté k vertikálnímu povrchu 12 se tedy rychle taví působením ohřáté vyčištěné taveniny a navíc, protože tyto oddělené krystaly se taví za přítomnosti inhibitoru polymerace, může být zabráněno polymeraci. Dále tedy je inhibitor polymerace obsažen v taveni-

ně proudící dolů z ploché desky 11 (to znamená, že ve směsi ohřáté vyčištěné taveniny a roztavených krystalů na ploché desce 11). Polymerace tedy nikdy neprobíhá při tavení krystalů kyseliny akrylové, při převodu vyčištěné taveniny nebo při uskladnění vyčištěné taveniny ve skladovací nádrži.

5

Jak bylo uvedeno výše, má vyčištěná tavenina obsahující inhibitor polymerace čistotu v podstatě stejnou jako je čistota krystalů, které mají být současně taveny. Zejména je výhodné použít vyčištěnou taveninu ve stejné fázi čištění mnohofázového krystalizačního procesu, ale může být rovněž použita tavenina získaná jinak.

10

Při provádění shora uvedeného krystalizačního procesu je výhodné provést vycezení před roztavením všech krystalů. Vycezení se provádí částečným tavením vrstev krystalů pro odstranění vysokých koncentrací nečistot zachycených v krystalech nebo přilnutých k povrchům tak, aby se dále snížila koncentrace nečistot krystalů. Přesněji, před roztavením všech krystalů je ohřívací médium, jehož teplota je v rozsahu ± 5 °C kolem teploty tavení krystalů, přiváděno jako film na protilehlý vertikální povrch 13 tak, aby částečně roztavilo vrstvy krystalů. To znamená, že při provádění vycezení je médium tepelné výměny ohřáto prostřednictvím ohříváče 17 na teplotu nižší než je teplota použitá pro kompletní proces tavení.

15

Obr. 2 znázorňuje jednofázový krystalizační systém obsahující shora popsany krystalizátor 1 pro provádění jednofázového krystalizačního procesu. Na obrázku označují vztahové značky 2, 3 a 4 první až třetí skladovací nádrž a vztahová značka 5 označuje oběhovou nádrž. V tomto krystalizačním systému je kapalná směs kyseliny akrylové, obsahující nečistoty, jako je kyselina octová nebo kyselina propionová, a inhibitoru polymerace přiváděna do druhé skladovací nádrže 3. Tato přivedená kapalná směs je vedena do oběhové nádrže 5 a potom je vedena do krystalizátoru 1, kde se tvoří krystaly kyseliny akrylové.

25

Zbytek kapalné směsi (matečná tekutina), získaný v tomto procesu, je z oběhové nádrže 5 přiveden do první skladovací nádrže 2. Následně je na krystalech kyseliny akrylové v krystalizátoru 1 provedeno vycezení (částečné tavení), jak je popsáno výše, a vycezená kapalina získaná vycezením je přivedena do druhé skladovací nádrže 3. Potom je vyčištěná tavenina ve třetí skladovací nádrži 4 vedena do oběhové nádrže 5 a pak je zahřívána prostřednictvím tepelného výměníku 51 na teplotu vyšší než je teplota tuhnutí kyseliny akrylové. Ohřátá vyčištěná tavenina je potom vedena do krystalizátoru 1 tak, aby tavila krystaly kyseliny akrylové ve spolupráci se současným oběhem ohřívacího média, jak bylo popsáno výše.

35

Do vyčištěné taveniny ve třetí skladovací nádrži 4 je přidán inhibitor polymerace prostřednictvím přírodní trubky inhibitoru, upravené ve třetí skladovací nádrži 4. Upravením míchadla ve třetí skladovací nádrži lze dosáhnout jednotné koncentrace inhibitoru polymerace ve vyčištěné tavenině.

40

Vyčištěná tavenina ve třetí skladovací nádrži 4 je získána prostřednictvím vyčištění kapalné směsi ve druhé skladovací nádrži 3 v procesu předcházejícím současnému krystalizačnímu procesu a tudíž má čistotu v podstatě stejnou jako je čistota krystalů právě vytvořených v krystalizátoru 1.

45

Prostřednictvím předcházejícího uspořádání nikdy nenastane polymerace kyseliny akrylové, nejen v průběhu skladování, převodu a ohřívání vyčištěné taveniny, ale rovněž při tavení krystalů, které v podstatě neobsahují inhibitor polymerace. Namísto vytvoření přírodní trubky inhibitoru ke třetí skladovací nádrži 4, může být přírodní trubka inhibitoru upravena k oběhové nádrži 5, kde jsou vyčištěná tavenina a inhibitor polymerace potom míchány. Alternativně je samostatně upravena míchací nádrž, ve které je inhibitor polymerace přidáván do vyčištěné taveniny, aby se vytvořil roztok inhibitoru polymerace, který je potom přiváděn do třetí skladovací nádrže 4.

50

V následujícím popisu bude popsáno druhé výhodné provedení předkládaného vynálezu s jednotlivými odkazy na obr. 3 a obr. 5.

Obr. 3 znázorňuje mnohafázový krystalizační systém obsahující shora popsaný krystalizátor 1 pro provádění třífázového krystalizačního procesu. Na obrázku V-1 až V-4 označují první až čtvrtou skladovací nádrž. Čtvrtá skladovací nádrž V-4 je skladovací nádrž produktu pro dočasné uskladnění vyrobené kyseliny akrylové. Symbol V-5 označuje na obrázku oběhovou nádrž, jejíž obsah je veden do krystalizátoru 1. V-0 označuje skladovací nádrž matečné tekutiny, ve které je jako odpadní tekutina dočasně skladována matečná tekutina získaná v průběhu krystalizace s použitím kapalně směsi s nejnižší čistotou, to jest kapalně směsi v první skladovací nádrži V-1.

V tomto mnohafázovém krystalizačním systému je z vnějšku systému kyselina akrylová, obsahující nečistoty, jako je kyselina octová nebo kyselina propionová, a inhibitor polymerace, nejprve přivedena do druhé skladovací nádrže V-2. Kapalně směs ve druhé skladovací nádrži V-2 je vedena do oběhové nádrže V-5 a potom je vedena do krystalizátoru 1, kde se vytvoří krystaly kyseliny akrylové. Matečná tekutina získaná tímto procesem je z oběhové nádrže V-5 přivedena do první skladovací nádrže V-1. Následně jsou krystaly kyseliny akrylové částečně taveny nebo vycezeny a vycezená kapalina je z oběhové nádrže V-5 přivedena do druhé skladovací nádrže V-2.

Potom je kapalina ve třetí skladovací nádrži V-3 přivedena do oběhové nádrže V-5 a pak je zahřáta na teplotu vyšší než je teplota tuhnutí krystalů. Zahřátá kapalina je vedena do krystalizátoru 1, aby tavila krystaly. Kapalinou ve třetí skladovací nádrži V-3 je vyčištěná tavenina získaná vyčištěním kapalně směsi ve druhé skladovací nádrži V-2 procesem předcházejícím současněmu krystalizačnímu procesu. Ke třetí skladovací nádrži V-3 je přivedena přívodní trubka inhibitoru polymerace, takže vyčištěná tavenina ve třetí skladovací nádrži V-3 je předtím smíchána s inhibitorem polymerace. Provádí se tedy tavení krystalů za přítomnosti inhibitoru polymerace, takže tavenina těchto krystalů rovněž obsahuje inhibitor polymerace. Takto získaná tavenina, to jest směs roztavených současných krystalů a taveniny přivedené ze třetí skladovací nádrže V-3 je z oběhové nádrže V-5 přivedena do třetí skladovací nádrže V-3. Obr. 4 je vysvětlující schéma, které znázorňuje toky kapalin ve shora popsaném krystalizačním procesu.

Následně se provede krystalizace taveniny ve třetí skladovací nádrži V-3. Tento krystalizační proces je stejný jako krystalizační proces kapalně směsi ve druhé skladovací nádrži V-2 až na to, že skladovací nádrže, do kterých jsou přivedeny zpět matečná tekutina, vycezená kapalina vyčištěná tavenina, jsou posunuty o jednu fázi. Přesněji je tavenina ve třetí skladovací nádrži V-3 přivedena do oběhové nádrže V-5 a potom do krystalizátoru 1, kde se provede krystalizace. Potom je matečná tekutina přivedena do druhé skladovací nádrže V-2 a vycezená kapalina je přivedena do třetí skladovací nádrže V-3. Dále je tavenina ve čtvrté skladovací nádrži V-4 ohřáta a vedena do krystalizátoru 1 pro tavení krystalů a roztavené krystaly společně s taveninou, použitou pro urychlení tavení, jsou přivedeny zpět do čtvrté skladovací nádrže V-4.

Jak bylo uvedeno, tavenina ve čtvrté skladovací nádrži V-4, použitá pro tavení krystalů, je získána vyčištěním taveniny ve třetí skladovací nádrži V-3 v procesu předcházejícím současněmu krystalizačnímu procesu. přívodní trubka inhibitoru polymerace je rovněž vytvořena ke čtvrté skladovací nádrži V-4, takže tavenina ve čtvrté skladovací nádrži V-4 je předtím smíchána s inhibitorem polymerace. tavení krystalů se tedy provádí za přítomnosti inhibitoru polymerace, takže tavenina ze současných krystalů rovněž obsahuje inhibitor polymerace. takto získaná tavenina je vyrobenou kyselinou akrylovou a je přivedena do velké skladovací nádrže pro produkt (není znázorněna), umístěné vně krystalizačního systému. Obr. 5 je vysvětlující schéma, které znázorňuje toky ve shora popsaném krystalizačním procesu.

Následně po krystalizaci taveniny ve třetí skladovací nádrži V-3 se provede krystalizace kapalně směsi v první skladovací nádrži V-1 (to jest matečná tekutina získaná krystalizací taveniny ve

druhé skladovací nádrži V-2). Tento krystalizační proces je stejný jako předcházející krystalizační proces a získaná matečná tekutina je přivedena do skladovací nádrže V-0 matečné tekutiny vně krystalizačního systému, zatímco vycezená kapalina je přivedena do první skladovací nádrže V-1. V procesu tavení krystalů se zahřeje kapalná směs ve druhé skladovací nádrži V-2, aby tavila krystaly, a získaná tavenina je uskladněna ve druhé skladovací nádrži V-2.

Následně po krystalizaci kapalné směsi v první skladovací nádrži V-1 se provede krystalizace kapalné směsi ve druhé skladovací nádrži V-2, takže se dokončí jeden cyklus krystalizačního procesu. Přesněji tedy se, u tohoto výhodného provedení vynálezu, kapalná směs nejprve přivede z vnějšku systému do druhé skladovací nádrže V-2, provede se krystalizace této kapalné směsi ve druhé skladovací nádrži V-2 a potom se postupně provede krystalizace kapalin ve třetí skladovací nádrži V-3, v první skladovací nádrži V-1 a ve druhé skladovací nádrži V-2. Po tomto jednom cyklu krystalizace se provede další cyklus krystalizace.

Krystalizace je provedena dvakrát pro kapalinu ve druhé skladovací nádrži V-2, protože kapalná směs je přiváděna do druhé skladovací nádrže V-2 z vnějšku systému. Jeden cyklus procesu je tedy složen z třífázové krystalizace včetně druhé fáze krystalizace → třetí fáze krystalizace → první fáze krystalizace → druhé fáze krystalizace.

V následujícím popisu bude popsáno třetí výhodné provedení předkládaného vynálezu s jednotlivými odkazy na obr. 6.

Obr. 6 znázorňuje mnohofázový krystalizační systém obsahující výše popsaný krystalizátor 1 pro provádění pětifázového krystalizačního procesu. Na obrázku symbol V-0' označuje skladovací nádrž matečné tekutiny pro dočasné skladování matečné tekutiny, symboly V-1' až V-5' označují první až pátou skladovací nádrž pro jednotlivé kapalně směsi první až páté fáze krystalizace. Symbol V-6' označuje skladovací nádrž produktu pro dočasné uskladnění produktu a symbol V-7' označuje oběhovou nádrž. Kapalná směs kyseliny akrylové je přivedena do čtvrté skladovací nádrže V-4'. Aby se v podstatě vyrovnala množství kapalných směsí množství vycezených kapalin a množství krystalů v příslušných fázích jako u třífázové krystalizace, provádí se krystalizace v pořadí

2 → 3 → 4 → 5 → 3 → 4 → 5 → 4 → 2 → 3 → 4 → 5 → 3 → 4 → 5 → 4 → 1 →, přičemž symboly V-n' jsou zjednodušeny na n.

Je třeba uvést, že skladovací nádrž, do které je kapalná směs přivedena z vnějšku systému, je stanovena na základně cílové čistoty a výtěžnosti produktu. To znamená, že v případě třífázové krystalizace to může být také první skladovací nádrž V-1 nebo třetí skladovací nádrž V-3, a v případě pětifázové krystalizace to může být jiná než čtvrtá skladovací nádrž V-4. Navíc může být počet krystalizačních fází nastaven stejný nebo dokonce větší než šest.

Při mnohofázové krystalizaci, ve které je kapalná směs, obsahující inhibitor polymerace, přiváděna do skladovací nádrže jiné než je nádrž konečné fáze, není nutné přivádět inhibitor polymerace z vnějšku, protože inhibitor polymerace je přiváděn do kapalně směsi určené k čištění v konečné fázi, to jest kapalně směsi ve třetí skladovací nádrži V-3 v případě třífázové krystalizace nebo kapalně směsi v páté skladovací nádrži v případě pětifázové krystalizace. Například v případě pětifázové krystalizace, jestliže je inhibitor polymerace přiveden do páté skladovací nádrže, je tento inhibitor polymerace nezbytně obsažen rovněž ve čtvrté skladovací nádrži, protože matečná tekutina z pětifázové krystalizace je vedena do čtvrté skladovací nádrže a, podobně, je inhibitor polymerace obsažen ve skladovacích nádržích třetí fáze, druhé fáze a pevné fáze. Navíc v krystalizaci v nižších fázích, kdy je čistota nižší než čistota v konečné fázi, je v procesu tavení krystalů použita tavenina z vyšší fáze, takže tavenina krystalů obsahuje inhibitor polymerace dokonce i když tento inhibitor polymerace v podstatě není obsažen v těchto krystalech.

V krystalizaci v konečné fázi se tavení krystalů provádí s použitím vyrobené kyseliny akrylové, protože je vyrobená kyselina akrylová smíchána s inhibitor polymerace (inhibitor polymerace je přiveden do čtvrté skladovací nádrže V-4 v případě třífázové krystalizace a do šesté skladovací nádrže tedy do skladovací nádrže V-6 produktu v případě pětifázové krystalizace), tavenina nezbytně obsahuje tento inhibitor polymerace.

Na druhou stranu v případě přivádění kapalně směsi obsahující inhibitor polymerace do skladovací nádrže konečné fáze, jestliže je inhibitor polymerace přiváděn pouze do skladovací nádrže produktu (čtvrtá skladovací nádrž V-4 v případě třífázové krystalizace a skladovací nádrž V-6 v případě pětifázové krystalizace), je inhibitor polymerace obsažen ve skladovací nádrži každé fáze.

Jak je zcela zřejmé z předcházejícího popisu, prostřednictvím přidání inhibitoru polymerace do kapalně směsi pro krystalizaci v konečné fázi a do vyrobené kyseliny akrylové, nikdy nenastane polymerace kyseliny akrylové při tavení krystalů, při převodu vyčištění taveniny nebo při skladování vyčištění taveniny. Tak, například, dokonce i při výskytu poruchy při řízení ohřívací teploty taveniny může být zabráněno nehodě, jako je exploze v důsledku překotné polymerace. Navíc není nutné přivádění inhibitoru polymerace do skladovací nádrže každé krystalizační fáze. To znamená, že zařízení a jeho činnost mohou být zjednodušeny, doba krystalizace může být zkrácena a přiváděné množství inhibitoru polymerace může být sníženo.

Na druhou stranu, pokud je inhibitor polymerace jednoduše přiváděn do každé krystalizační fáze, stává se proces složitým a přiváděné množství inhibitoru polymerace se zvyšuje, takže v matečné tekutině, odváděné v nejnižší fázi ven ze systému, je obsaženo velké množství inhibitoru polymerace. Navíc, protože koncentrace inhibitoru polymerace obsaženého v kapalně směsi v nejnižší fázi, je větší, značně se snižuje teplota tuhnutí, takže je potom nutné snížit teplotu krystalizace nebo prodloužit dobu krystalizace.

Jako inhibitoru polymerace mohou být použity nejrůznější sloučeniny, například, fenoly, jako je hydrochinon, p-metoxyfenol, krezol, fenol a t-butylpyrokatechin, aminy, jako je difenylamin, fenothiazin a metylová modř, sloučeniny mědi a sloučeniny manganu. Navíc je výhodné použít tyto inhibitoru polymerace v atmosféře plynu obsahujícího molekulární kyslík.

Pro přivádění inhibitoru polymerace do skladovací nádrže produktu a do skladovací nádrže konečné fáze může být upravena míchací nádrž pro přípravu roztoku inhibitoru. Přesněji je potom finální produkt (vysoce čistá kyselina akrylová) částečně odebrán a inhibitor polymerace (tuhý stav) je v něm rozpuštěn tak, aby se v míchací nádrži vytvořil vysoce koncentrovaný roztok inhibitoru. Tento vysoce koncentrovaný roztok je převáděn prostřednictvím dávkovacího čerpadla. Inhibitor polymerace je přiváděn do skladovací nádrže finální fáze poté, co je tavenina odvedena, aby tavila krystaly a získaná kapalina tavením krystalů je vedena z oběhové nádrže do skladovací nádrže konečné fáze. Tím je zabráněno snížení koncentrace inhibitoru polymerace v důsledku přidání koncentrace inhibitoru polymerace v důsledku přidání roztavených krystalů.

Protože produkt může být skladová dlouhou dobu, je koncentrace inhibitoru polymerace v produktu výhodně vyšší než 0,001 % hmotnostních, zvláště výhodně je tato koncentrace vyšší než 0,005 % hmotnostních. Na druhou stranu, protože kapalina v prostředí skladovací nádrži je skladována po relativně krátkou dobu, je dostačující, když koncentrace inhibitoru polymerace je vyšší než 0,001 % hmotnostních při tavení krystalů. Koncentrace inhibitoru polymerace je řízena prostřednictvím nepřetržitého on-line monitorování koncentrací inhibitoru polymerace ve skladovací nádrži produktu a ve skladovací nádrži konečné fáze (V-1 a V-5 v případě pětifázové krystalizace) nebo periodickým vzorkováním kapalin a měřením koncentrací inhibitoru, a potom nastavením přiváděného množství vysoce koncentrovaného roztoku inhibitoru polymerace ze shora popsané míchací nádrže. Ovšem v současných průmyslových provozech jsou množství přiváděné kapalně směsi, výtěžnosti produktu, konečná matečná tekutina a materiálové poměry přiváděné kapalně směsi, matečná tekutina, vycezená kapalina a krystaly v každé fázi přesně

vypočítány a řízeny, takže přiváděné množství inhibitoru polymerace může být nastaveno předem tak, aby byly splněny shora uváděné koncentrace.

Výsledky některých provedených experimentů budou nyní popsány níže.

Příklad 1

Byl použit krystalizační systém znázorněný na obr. 3 a byla provedena třífázová krystalizace s použitím kyseliny akrylové, obsahující nečistoty, jako přiváděné kapalné směsi. Jako krystalizátoru bylo použito krystalizátoru typu s vertikální deskou, který je znázorněn na obr. 1. Velikost desky krystalizátoru byla 200 mm na šířku a 600 mm na výšku. Na přední straně krystalizátoru byla upravena průhledná polyvinylchloridová deska pro vizuální sledování. Jako média tepelné výměny bylo použito 30% vodného roztoku etanolu. V první až třetí skladovací nádrži V-1 až V-3 byly uskladněny kapaliny získané v předtím provedeném krystalizačním procesu, vycezo-
vání a v tavicím procesu. Jako inhibitoru polymerace byl do kyseliny akrylové uložené ve skladovací nádrži V-3 přidán 4-metoxifenol (metylhydrochinon) tak, aby jeho koncentrace byla 0,01 % hmotnostních. Navíc byl stejný inhibitor polymerace přidán do přiváděné kyseliny akrylové a vyrobené kyseliny akrylové ve skladovací nádrži V-4 tak, aby jeho koncentrace byla 0,01 % hmotnostních.

Přiváděná kyselina akrylová, obsahující nečistoty, byla vedena do druhé skladovací nádrže V-2. V druhé fázi krystalizace bylo 766 g matečné tekutiny ze třetí fáze krystalizace, 754 g taveniny z první fáze krystalizace, 168 g vycezené kapaliny z druhé fáze krystalizace a 1 520 g přiváděné kyseliny akrylové smícháno pro vytvoření 3208 g kapalné směsi. Tato kapalná směs byla rozdělena na dvě poloviny, aby byla krystalizována dvakrát. v jedné operaci druhé fáze krystalizace bylo použito 1604 g kapalné směsi a bylo získáno 763 g matečné tekutiny, 84 g vycezené kapaliny a 757 g taveniny. Při tavení krystalů bylo 200 g kapaliny v třetí skladovací nádrži V-3 přivedeno do oběhové nádrže V-5 a potom bylo vedeno do krystalizátoru 1, aby roztavilo všechny krystaly. Výsledkem bylo, že ve dvou operacích v druhé fázi krystalizace bylo získáno 1526 g matečné tekutiny a toto množství bylo odvedeno do první skladovací nádrže V-1, 168 g vycezené kapaliny a toto množství bylo odvedeno do druhé skladovací nádrže V-2 a 1514 g taveniny a toto množství bylo odvedeno do třetí skladovací nádrže V-3.

Ve třetí fázi krystalizace bylo smícháno 1514 g taveniny z druhé fáze krystalizace a 84 g vycezené kapaliny ze třetí fáze krystalizace, aby se vytvořilo 1598 g kapalné směsi, a bylo získáno 760 g matečné tekutiny, 84 g vycezené kapaliny a 754 g taveniny. Matečná tekutina byla odvedena do druhé skladovací nádrže V-2, vycezená kapalina byla odvedena do třetí skladovací nádrže V-3 a tavenina byla odvedena do čtvrté skladovací nádrže V-4 pro uskladnění produktu. Podobně jako v druhé fázi krystalizace byla kapalina ve čtvrté skladovací nádrži V-4 vedena tak, aby roztavila krystaly.

Podobně bylo v první fázi krystalizace smícháno 1526 g matečné tekutiny z druhé fáze krystalizace a 84 g vycezené kapaliny, aby se vytvořilo 1610 g kapalné směsi, a bylo získáno 766 g matečné tekutiny, 84 g vycezené kapaliny a 760 g taveniny. Tavení krystalů bylo provedeno oběhem kapaliny v druhé skladovací nádrži V-2. Matečná tekutina byla odvedena do skladovací nádrže V-0 matečné tekutiny pro dočasné uskladnění konečné matečné tekutiny, vycezená kapalina byla odvedena do první skladovací nádrže V-1 a tavenina byla odvedena do druhé skladovací nádrže V-2. Tímto způsobem byl dokončen jeden krystalizační cyklus, prostřednictvím provedení první fáze krystalizace jednou, druhé fáze krystalizace dvakrát a třetí bylo získáno 754 g produktu a 766 g konečné matečné tekutiny. Ve všech fázích krystalizace byly teploty média tepelné výměny řízeny tak, aby byly 2 °C, 15 °C a 25 °C v průběhu krystalizace, vycezo-
vání a tavení. Shora popsané činnosti byly prováděny po dobu 5 dnů a nenastala žádná polymerace.

Srovnávací příklad 1

Byl proveden experiment stejným způsobem jako v Příkladu 1 až na to, že do třetí skladovací nádrže V-3 nebyl přiveden inhibitor polymerace. kyselina akrylová ve skladovacích nádržích V-2 a V-3 polymerovala překotně. Podle analýzy před polymerací byla koncentrace inhibitoru polymerace ve skladovací nádrži V-2 0,0005 % hmotnostních a ve skladovací nádrži V-3 0,0001 % hmotnostních. na druhou stranu byla v Příkladu 1 koncentrace inhibitoru polymerace ve skladovací nádrži V-2 0,008 % hmotnostních a ve skladovací nádrži V-3 0,003 % hmotnostních bezprostředně po roztavení krystalů.

Příklad 2

Jako krystalizátoru byly použity dvě skleněné trubky s vnitřním průměrem 40 mm vnitřní trubky, vnějším průměrem 70 mm vnější trubky a délkou 800 mm. Krystalizace byla provedena vedením kyseliny akrylové jako filmu na vnitřním povrchu vnitřní trubky a vedením chladicího média mezi vnitřní a vnější trubkou. Jako přiváděné kapalně směsi bylo použito 900 g přiváděné kyseliny akrylové. Bylo získáno 600 g krystalů a matečná tekutina byla odvedena. Potom bylo do oběhové nádrže přivedeno 200 g vyčištěné kyseliny akrylové, obsahující 0,02 % hmotnostních 4-metoxymetolu jako inhibitoru polymerace, a krystaly byly taveny jejím přivedením na krystaly.

Následně bylo 800 g získané taveniny použito jako přiváděná kapalná směs a bylo tak získáno 600 g krystalů. Potom bylo do oběhové nádrže přivedeno 200 g vyčištěné kyseliny akrylové, obsahující 0,02 % hmotnostních inhibitoru polymerace. Přivedení této kyseliny na krystaly bylo provedeno tavení krystalů. Získaná tavenina by mohla být uchována po dlouhou dobu při teplotě 15 °C.

Srovnávací příklad 2

Použitím stejného krystalizátoru jako v Příkladu 2 bylo z 1000 g přivedené kyseliny akrylové odděleno 800 g krystalů. Potom byly tyto krystaly taveny zvýšením teploty média tepelné výměny na 25 °C bez oběhu taveniny. Dále bylo použitím této taveniny krystalů jako přiváděné kapalně směsi odděleno 600 g krystalů, které potom byly taveny stejným způsobem. při uchovávání této kapaliny probíhala velmi překotná polymerace. Podle analýzy před polymerací byla překotná polymerace. Podle analýzy před polymerací byla koncentrace inhibitoru polymerace v tavenině 0,0006 %

Příklad 3

Použitím krystalizačního systému znázorněného na obr. 6 byla provedena pětifázová krystalizace. Přiváděná kyselina akrylová byla vedena do čtvrté skladovací nádrže V-4'.

Aby se v podstatě vyrovnala množství kapalných směsí, vycezených kapalin a krystalů v odpovídajících fázích jako v Příkladu 1, bylo shledáno výhodným provádět krystalizaci v pořadí 2 → 3 → 4 → 5 → 3 → 4 → 5 → 4 → 2 → 3 → 4 → 5 → 3 → 4 → 5 → 4 → 1 →.

V tomto příkladu byl předem přidán inhibitor polymerace (4-metoxymetol) do kyseliny akrylové ve čtvrté skladovací nádrži V-4' a vyrobené kyseliny akrylové ve skladovací nádrži V-6' produktu tak, aby jeho koncentrace byla 0,01 % hmotnostních. Navíc byl tento inhibitor polymerace přidán do páté skladovací nádrže V-5' tak, aby jeho koncentrace byla 0,01 % hmotnostních, zatímco žádný inhibitor koncentrace nebyl přidán do skladovacích nádrží V-0' až V-3'. Za těchto

podmínek byl pětikrát opakován shora uvedený 17 fázový proces. Nenastala žádná polymerace a všechny operace každé fáze byly úspěšně provedeny.

- 5 Jak je zřejmé z předcházejícího popisu není krystalizátor omezen na deskový typ krystalizátoru a, například, může být rovněž použit trubkový typ krystalizátoru jako v Příkladu 2. Mohou rovněž použity i jiné typy krystalizátorů. Jako přiváděné kapalně směsi neumí být použita pouze kyselina akrylová, ale může být rovněž použito jiných polymerujících sloučenin, jako je kyselina methakrylová.
- 10 Přestože byl nyní předkládán vynález popsán ve spojení s výhodnými provedením, není vynález omezen na tato provedení, ale může být proveden různými způsoby bez opuštění základního principu vynálezu, který je definován v připojených nárocích.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

- 20 1. Způsob krystalizace, ve kterém se, po ochlazení kapalně směsi obsahující krystalizující komponent pro vytvoření krystalů z tohoto komponentu, a po oddělení krystalů od nekrystalizované zbytkové kapalně směsi, oddělené krystaly taví a odebírají jako tavenina za účelem čištění tohoto komponentu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje kroky:
- 25 přidání inhibitoru polymerace do taveniny krystalizujícího komponentu, získanou vyčištěním kapalně směsi před vlastním krystalizačním procesem, přičemž čistota taveniny obsahující inhibitor polymerace je v podstatě stejná jako čistota oddělených krystalů;
- zahřátí taveniny obsahující inhibitor polymerace na teplotu vyšší, než je teplota tuhnutí krystalů;
- přivedení zahřáté taveniny ke krystalům tak, aby se krystaly tavily; a
- odebrání roztavených krystalů společně se zahřátou taveninou obsahující inhibitor polymerace,
- 30 čímž se vyloučí polymerace roztavených krystalů při jejich odebrání.
2. Způsob krystalizace podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že:
- krystalizační a tavicí krok se provádějí mnohofázovým způsobem, aby se dosáhlo mnohofázové krystalizace tak, aby se postupně zvyšovala čistota krystalujícího komponentu, přičemž
- 35 v krystalizačním kroku v konečné čistící fázi mnohofázové krystalizace se použije kapalná směs obsahující inhibitor polymerace, a
- v kroku tavení v konečné čistící fázi mnohofázové krystalizace se do taveniny, získané předtím v tavicím kroku ve finální čistící fázi, přidá inhibitor polymerace, a tato tavenina se zahřeje a přivede na oddělené krystaly tak, aby se roztavily všechny tyto oddělené krystaly, přičemž tyto
- 40 roztavené krystaly se odeberou společně s taveninou obsahující inhibitor polymerace.
3. Způsob krystalizace podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že inhibitor polymerace se přidává do vyčištěné taveniny tak, že koncentrace tohoto inhibitoru polymerace v celku roztavených krystalů a vyčištěné taveniny je vyšší než 0,001 % hmotnostního.
- 45 4. Způsob krystalizace podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije krystalizační systém, mající krystalizátor vybavený chladicími prostředky pro ochlazení kapalně směsi obsahující krystalující komponent a tavicími a odebíracími prostředky pro tavení oddělených krystalů a odebrání taveniny krystalů, a dále majícího první až N-tou skladovací nádrž, kde
- 50 $3 \leq N$, v tomto krystalizačním systému se provede krystalizace kapalně směsi v K-té skladovací nádrži, kde $K < N$, tak, aby se skladovala zbytková kapalina v (K-1) skladovací nádrži, a dále aby se skladovala tavenina krystalů v (K+1) skladovací nádrži, přičemž tavenina v (K+1) skladovací nádrži se zahřeje a přivede na krystaly v průběhu kroku tavení oddělených

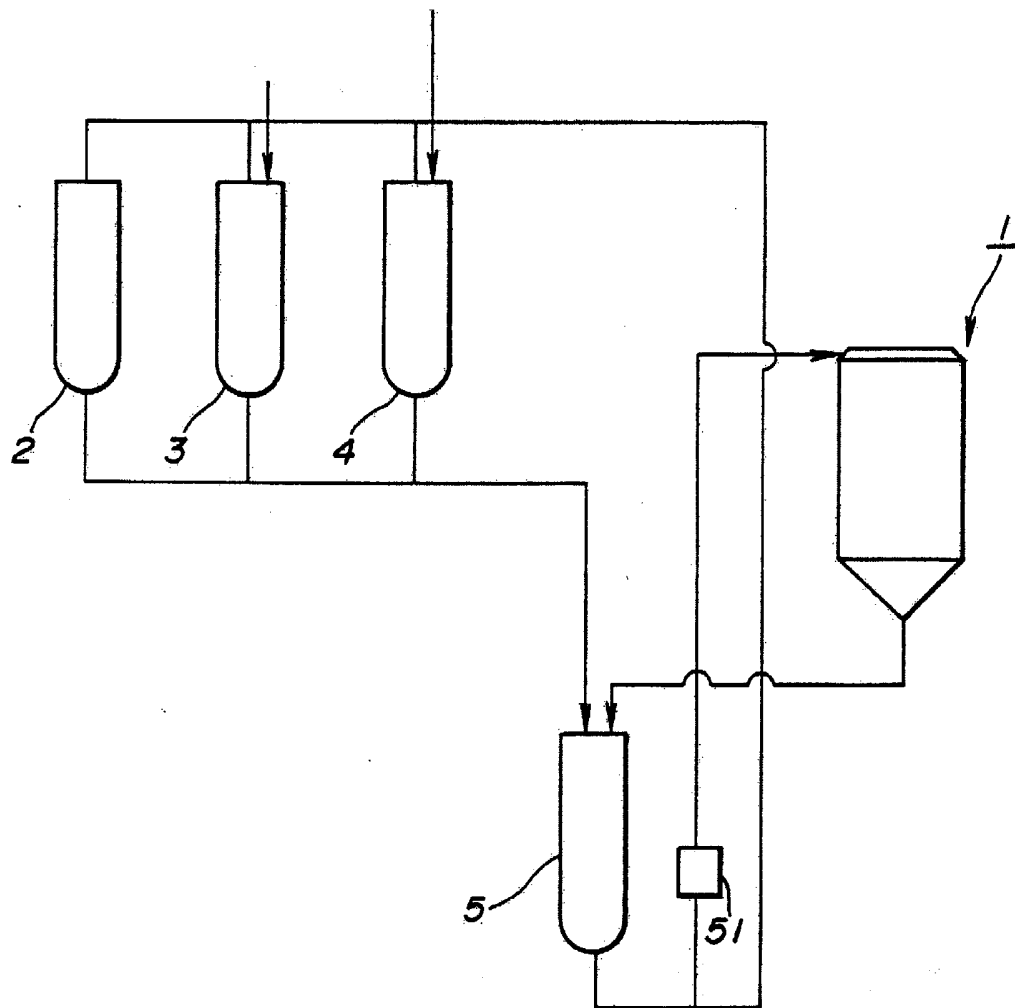
krystalů kapalné směsi v K-té skladovací nádrži, a provede se (N-1) fáze krystalizace pro dosažení kroků zpracování kapalných směsí v první až (N-1) skladovací nádrži, přičemž tento způsob dále zahrnuje kroky:

- 5 přivedení inhibitoru polymerace pouze do (N-1) skladovací nádrže a N-té skladovací nádrže, pokud se přívodní kapalná směs přivádí do jedné z první až (N-2) skladovací nádrže z vnějšku krystalizačního systému, a přivedení inhibitoru polymerace pouze do N-té skladovací nádrže, pokud se přívodní kapalná směs přivádí do (N-1) skladovací nádrže z vnějšku krystalizačního systému.
- 10 5. Způsob krystalizace podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po oddělení krystalů kapalné směsi v K-té skladovací nádrži, se provede částečné roztavení krystalů před roztavením všech oddělených krystalů, a že tavenina krystalů, získaná částečným roztavením, se uskladní v K-té skladovací nádrži.

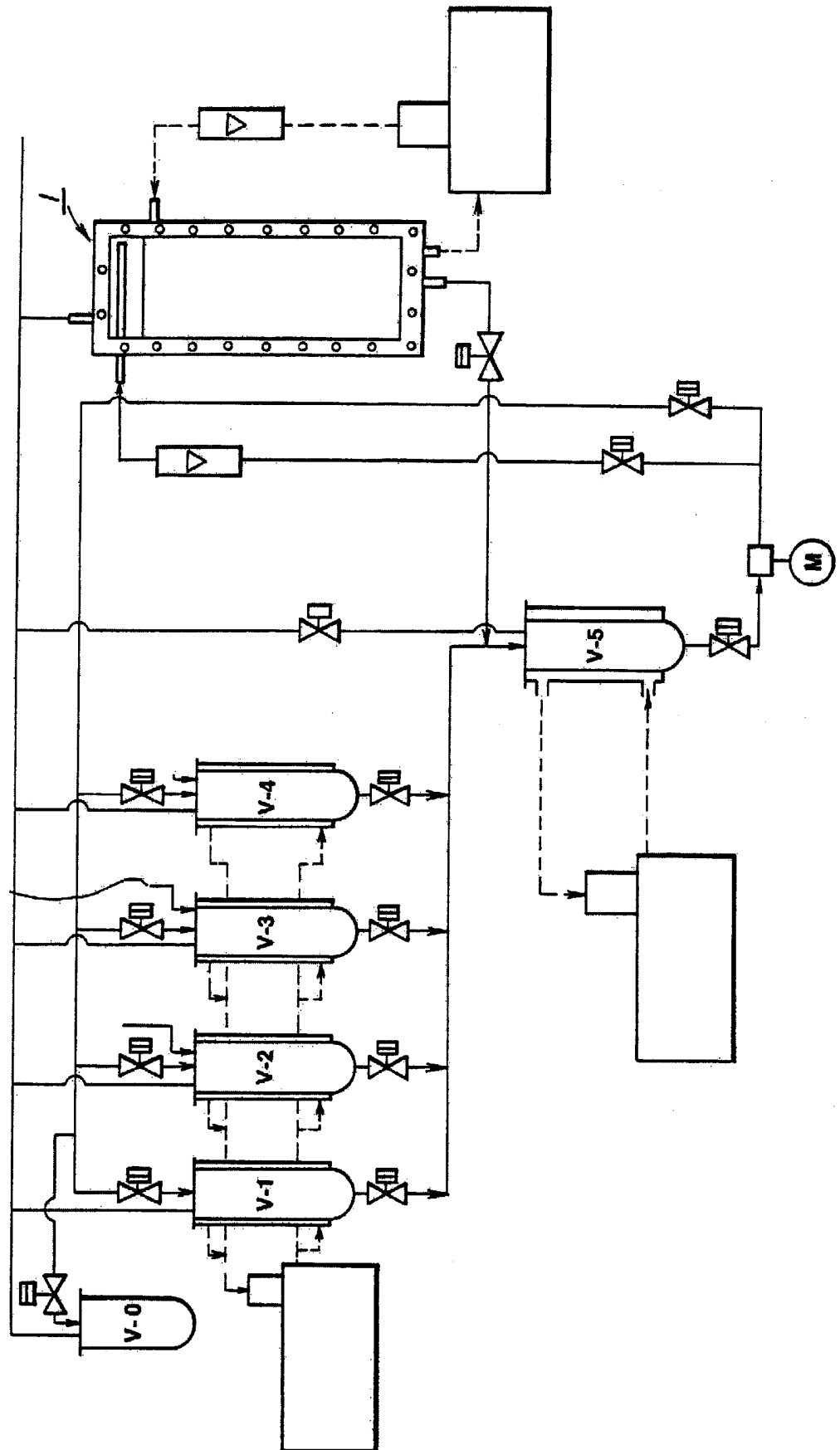
15

6 výkresů

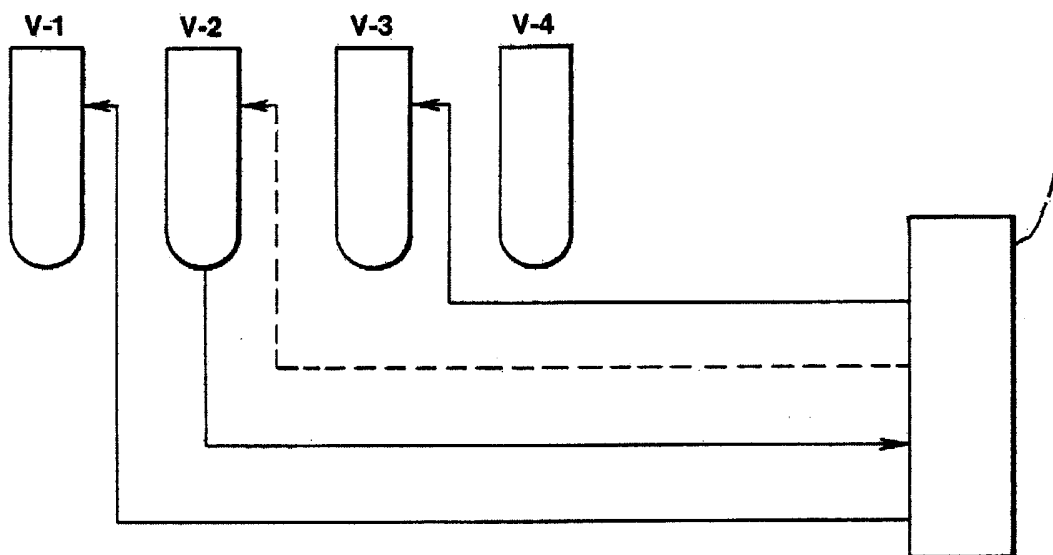
Obr. 2



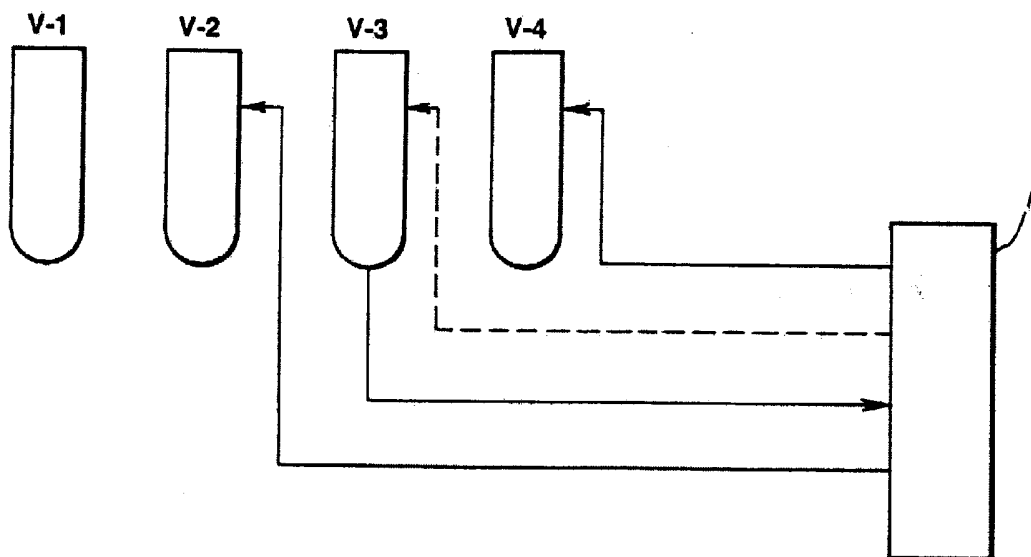
Obr. 3



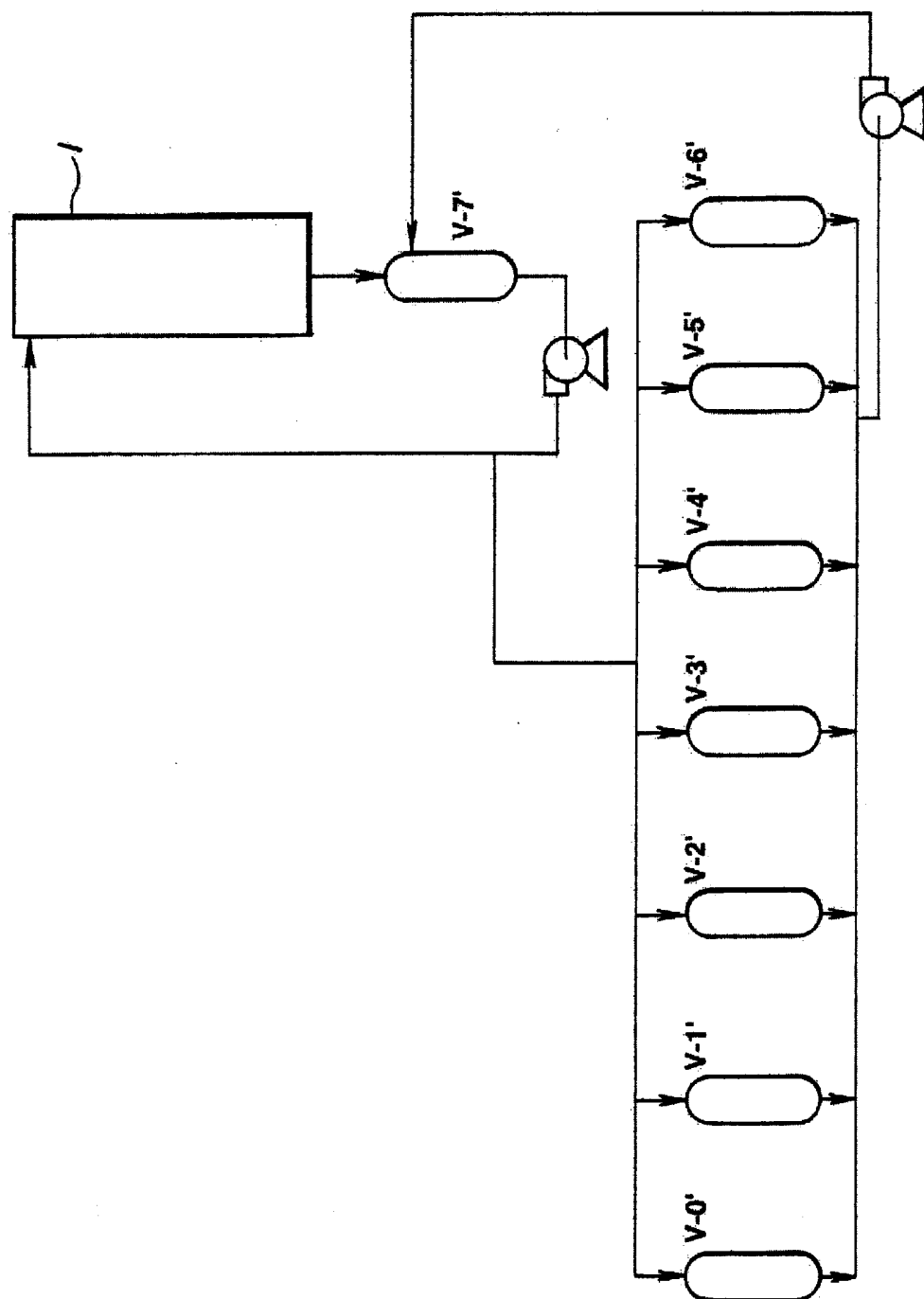
Obr.4



Obr. 5



Obr. 6



Konec dokumentu
