



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259743
(11) (B1)

(51) Int. CL⁴
C 07 C 50/18

(22) Přihlášeno 19. 05. 86
(21) (PV 3614-86.A)

(40) Zveřejněno 15. 03. 88

(45) Vydáno 15. 03. 89

(75)

Autor vynálezu

MALÍK MILOŠ ing., VYMĚTAL JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

(54) Způsob rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu

1

2

Způsob rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu z reakčních plynů katalytické oxidace antracenu. Jeho podstata spočívá v tom, že reakční plyn o teplotě 200 až 280 °C se opírá organickou kapalinou, jejíž teplota varu je 150 až 300 °C, přidávanou v hmotnostním poměru 1:1 až 1:100, vztaženo na podíl organických látek obsažených v reakčním plynu, a to teplotě -10 °C až 90 °C. Zbytkový plyn ochlazený na teplotu 0 až 100 °C a zbavený organických podílů se vypouští do atmosféry. Doprovodné organické sloučeniny se rozpouštějí ve vypírací organické kapalině, zatímco desublimovaný 9,10-antrachinon tvoří s vypírací organickou kapalinou suspenzi, která se při teplotě 20 až 120 °C odtahuje a 9,10-antrachinon se z ní oddělí filtrací či odstředěním a následným vysušením.

Vynález se týká způsobu rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu z reakčních plynů katalytické oxidace antracenu.

Podle dosud známých postupů se 9,10-antrachinon odděluje z reakčních plynů oxidace antracenu třemi principiálně odlišnými postupy spočívajícími v desublimaci z plynné fáze frakční kondenzací, v desublimaci z plynné fáze na granulovaném antrachinonu a ve vypírání suspenzi antrachinonu ve vodě. Frakční kondenzace je nejstarším způsobem oddělování 9,10-antrachinonu od ostatních reakčních zplodin. Postupným ochlazováním reakčních plynů v systému kondenzačních věží a komor je získáván produkt o čistotě 99,9 % hmotnostních z hlavních částí systému a produkt o čistotě 96,5 % hmotnostních z koncového stupně. Desublimaci 9,10-antrachinonu uvádí např. NSR patent 2 334 471 a britský patent 1 415 750. Proces probíhá ve fluidním loži granulovaného antrachinonu při teplotě 140 °C, kdy dochází k zachycování antrachinonu na povrchu granulí i k jeho postupnému odlučování. Vypírání reakčních plynů z katalytické oxidace antracenu směsí suspendovaného 9,10-antrachinonu ve vodě popisuje např. NSR patent 2 232 453. Reakční plyny o teplotě nad 200 °C jsou vedeny do desublimační jámy spolu s vodnou suspenzí 9,10-antrachinonu o teplotě pod 100 °C za normálního tlaku. V japonském patentu č. 73-42 626 je popisováno sprchování reakčních plynů o teplotě 400 °C vodnou suspenzí antrachinonu o teplotě 60 °C. V britském patentu č. 1 425 333 je popsána kontinuálizace celého procesu. Švýcarský patent č. 346 207 využívá ke chlazení reakčních plynů výparného tepla vodní mlhy a uvádí, že při dobrém seřízení dochází téměř ke kvantitativní desublimaci 9,10-antrachinonu ve formě mikrokrystallických světlých a suchých částic. Podobného principu krystalizace sublimovatelných látek z reakčního plynu chlazeného odpařováním mastíkované vody využívají československé vynálezy č. 157 883 a 161 565. Všechny dosud známé postupy řeší prostou kondenzací 9,10-antrachinonu z reakčního plynu. V současné době je však požadován stále více produkt obsahující nad 99 % hmotnostních účinné složky při maximální variabilitě kondenzačního a rafinačního systému. Proto v řadě případů je nutno primárně zkondenzovaný 9,10-antrachinon rafinovat, a to buď rozpouštědlem či extrakční rafinací, parciální krystalizací, oxidací nečistot, sublimací, zonálním tavením a podobně.

Způsob rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu podle vynálezu spojuje oba technologické stupně a má proti dosavadním postupům řadu předností. Jeho podstata spočívá v tom, že reakční plyn o teplotě 200 až 280 °C se vypírá organickou kapalinou, jejíž teplota varu je 150 až 300 °C, přidávanou v hmotnostním poměru 1 : 3 až

1 : 10, vztaženo na podíl organických látek obsažených v reakčním plynu, a o teplotě -10 °C až 90 °C, s výhodou o teplotě 10 až 30 °C. Zbytkový plyn ochlazený na teplotu 0 až 100 °C a zbavený organických podílů se vypouští do atmosféry. Doprovodné organické sloučeniny se rozpouštějí ve vypírací organické kapalině, zatímco desublimovaný 9,10-antrachinon tvoří s vypírací organickou kapalinou suspenzi, která se při teplotě 20 až 120 °C, s výhodou při teplotě 30 až 70 °C, odtahuje a 9,10-antrachinon se z ní oddělí filtrací či odstředěním a následným vysušením. Jako vypírací organické kapaliny se používají aromatické, hydrogenované nebo heterocyklické sloučeniny, s výhodou směs izomerních trimetylbenzenů, indan, solventní nafta, hydrogenované deriváty naftalenu, dusíkaté heterocyklické zásady, nebo koncentráty či technické směsi uvedených látek. S výhodou lze způsob podle vynálezu provádět tak, že se část vypírací organické kapaliny kontinuálně regeneruje, nejčastěji destilací, a vrací se zpět do systému rafinační kondenzace.

Použitím uvedeného způsobu rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu se z reakčních plynů katalytické oxidace antracenu dosáhne vysokého výtěžku antrachinonu při současném zvýšení jeho čistoty nad 99,0 až 99,5 % hmotnostních. Výhodným je také spojení kondenzace a rafinace 9,10-antrachinonu do jednoho technologického stupně. Oproti dosavadním kondenzačním i rafinačním postupům se postup dle vynálezu vyznačuje značnou variabilitou technologických podmínek, jimiž lze snadno kompenzovat výkyvy v kvalitě suroviny, výkyvy v selektivitě i aktivitě katalyzátoru, výkyvy ve složení reakčního plynu a oxidačních podmínek. Mezi hlavní proměnné faktory patří teplota vstupujícího reakčního plynu, teplota vstupující vypírací kapaliny, teplota vystupujícího reakčního plynu a vystupující suspenze 9,10-antrachinonu ve vypírací kapalině, poměr organického podílu reakčního plynu i vypírací kapaliny, a stupeň destilační regenerace vypírací kapaliny.

Konkrétní provedení způsobu rafinační kondenzace podle vynálezu je zřejmé z následujících příkladů.

Příklad 1

Reakční plyn z katalytické oxidace antracenu, jehož organický podíl obsahoval 97 % hmotnostních 9,10-antrachinonu, 0,5 % hmotnostních 1,4-antrachinonu, 1 % hmotnostní ftalanhydridu, 0,5 % hmotnostních antracenu a 1 % hmotnostní ostatních organických sloučenin, byl ochlazen z teploty 240 °C na 60 °C vypíráním solventní naftou II (95 % indan). Hmotnostní poměr organického podílu reakčního plynu a solventní nafty II byl 1 : 5, výchozí teplota solvent-

ní nafty II byla 25 °C. Ze suspenze 9,10-antrachinonu v solventní naftě II byla při 60 °C odfiltrována pevná fáze a po jejím vysušení proudem vzduchem bylo získáno 98 % hmotnostních 9,10-antrachinonu, vztaženo na jeho obsah v reakčním plynu, přičemž obsah 9,10-antrachinonu v pevné fázi byl 99,7 % hmotnostních.

Příklad 2

Reakční plyn popsáný v příkladě 1 byl ochlazen z teploty 220 °C na 40 °C vypírací kapalinou obsahující 80 % hmotnostních 1,2,3,4-tetrahydronaftalenu, přičemž hmotnostní poměr organického podílu plynu a vypírací kapaliny byl 1:9 a výchozí teplota vypírací kapaliny byla 30 °C. Ze vzniklé suspenze 9,10-antrachinonu ve vypírací kapalině byla při teplotě 30 °C odstředěna pevná fáze, která po vysušení poskytla 96,5 procent hmotnostních výrobku, vztaženo na obsah antrachinonu v reakčním plynu, přičemž obsah 9,10-antrachinonu v něm byl 99,3 % hmotnostních.

Příklad 3

Reakční plyn popsáný v příkladě 1 byl ochlazen z teploty 260 °C na 70 °C vypírá-

ním surovými chinolinovými zásadami z pracího oleje. Hmotnostní poměr organického podílu plynu a vypírací kapaliny byl 1:4, výchozí teplota vypírací kapaliny byla -5 °C. Ze vzniklé suspenze 9,10-antrachinonu ve vypírací kapalině byla při teplotě 25 °C odfiltrována pevná fáze, která po vysušení poskytla 95 % hmotnostních výrobku, vztaženo na obsah 9,10-antrachinonu v reakčním plynu, s obsahem 99,8 % hmotnostních hlavní složky.

Příklad 4

Reakční plyn popsáný v příkladě 1 byl ochlazen z teploty 240 °C na 60 °C vypíráním solventní naftou I (směs izomerních trimetylbenzenů). Hmotnostní poměr organického podílu reakčního plynu a solventní nafty I byl 1:7, přičemž solventní nafta I sestávala z 85 % objemových filtrátů z předchozí vypírky a z 15 % objemových čerstvé solventní nafty. Výchozí teplota vypírací kapaliny byla 27 °C. Ze vzniklé suspenze 9,10-antrachinonu v solventní naftě I byla při teplotě 25 °C odstředěna pevná fáze, která po vysušení poskytla 98 % hmotnostních výrobku, vztaženo na obsah antrachinonu v reakčním plynu, s obsahem 99,7 procent hmotnostních 9,10-antrachinonu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob rafinační kondenzace 9,10-antrachinonu z reakčních plynů katalytické oxidace antracenu, vyznačující se tím, že se reakční plyn o teplotě 220 až 280 °C vypírá organickou kapalinou, jejíž teplota varu je 150 až 300 °C, přidávanou v hmotnostním poměru 1:1 až 1:100, vztaženo na podíl organických látek obsažených v reakčním plynu, s teplotou -10 °C až 90 °C, zbytkový plyn ochlazený na teplotu 0 až 100 °C a zbavený organických podílů se vypouští do atmosféry, přičemž doprovodné organické sloučeniny se rozpouštějí ve vypírací organické kapalině, zatímco dublímovaný 9,10-antrachinon tvoří s vypírací organickou kapalinou suspenzi, která se odtahuje při teplotě 20 až 120 °C s tím, že 9,10-antrachinon se izoluje filtrací či odstředěním a následně se vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako vypírací organické kapaliny použijí aromatické, hydrogenované aroma-

tické nebo heterocyklické sloučeniny, s výhodou směs izomerních trimetylbenzenů, indan, solventní nafta, hydrogenované deriváty naftalenu, dusíkaté heterocyklické zásady, nebo koncentráty či technické směsi uvedených látek.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že výhodný hmotnostní podíl organických látek obsažených v reakčním plynu a vypírací organické kapaliny je 1:3 až 1:10.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že vstupní teplota vypírací organické kapaliny je 10 až 30 °C a teplota vystupující suspenze 9,10-antrachinonu s vypírací organickou kapalinou je 30 až 70 °C.

5. Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačující se tím, že se část vypírací organické kapaliny kontinuálně regeneruje, s výhodou destilací, a vrací se zpět do systému rafinační kondenzace.