

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101549

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

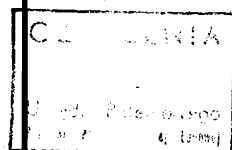
Zgłoszono: 26.06.76 (P. 190752)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

**Int. Cl.² C08F 20/06
C08F 6/10
C08F 6/12**



Twórcy wynalazku: Zdzisław Maciejewski, Jerzy Wojciechowski, Jerzy Miszka,
Janusz Bereś, Stanisław Sabina, Stefan Puńko
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób usuwania wody z polimerów lub kopolimerów kwasu akrylowego oraz urządzenie do usuwania wody z polimerów lub kopolimerów kwasu akrylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania wody z polimerów lub kopolimerów, zwłaszcza z polimerów poliakrylowych, poliakryloamidowych lub kopolimerów kwasu akrylowego względnie jego soli z akryloamidami, przez destylację azeotropową prowadzoną w specjalnym urządzeniu.

Polimery lub kopolimery pochodzące z procesów polimeryzacji lub kopolimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego otrzymywanych w wyniku reakcji polimeryzacji monomerów w środowisku wodnym zawierają do 80% wody i posiadają postać gąbczastą lub żelu.

Z opisu patentowego St.Zjedn.Am nr 3507840 znany jest sposób usuwania wody z polimerów i kopolimerów kwasu akrylowego na drodze destylacji azeotropowej za pomocą rozpuszczalnika organicznego, prowadzony z dodatkiem soli w roli czynnika poprawiającego rozdział.

W opisie patentowym polskim nr 62436 podany jest sposób granulacji i suszenia kopolimerów akrylonitrylo-wo-butadienowo-styrenowych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu. Sposób polega na filtrowaniu zawiesiny koagulatu do ściśle określonej zawartości wilgoci oraz wytłaczaniu pasty na wytłaczarkach przecierających wyposażonych w ruszt. Filtrowanie według wynalazku prowadzi się na wielosekcyjnym filtrze obrotowym na którym regulując próżnię w poszczególnych sekcjach oraz przedmuch powietrza, nadaje się paście zawartość wilgoci w granicach 66–75% w stosunku do masy mokrego polimeru.

Tak sporządzoną pastę podaje się do wytłaczarki przecierającej, zaopatrzonej w ruszt granulacyjny, skonstruowany dla nadania formy jednorodnego granulatu przetłaczanej paście. Ruszt posiada liczne otwory o przekroju regularnego wielokąta o wymiarach jednostkowego oczka 6 X 6 mm, wysokości ściany 6 mm, które rozmieszczone są na płycie o wymiarach 180 X 180 mm.

Granulat z odwodnionej pasty na wytłaczarce suszy się w pierwszym okresie w temperaturze około 20°C a następnie w temperaturze zeszklenia rzędu 93–120°C w zależności od składu i ciężaru cząsteczkowego kopolimeru.

Istotą wynalazku jest sposób usuwania wody z polimerów lub kopolimerów kwasu akrylowego zawierających do 90% wody na drodze destylacji heteroazeotropowej wody z rozpuszczalnikiem z uformowanych za pomocą wytłaczarki nitek polimerów lub kopolimerów gąbczastych. Po azeotropowym odwodnieniu produkt w postaci granulek suszy się i usuwa z aparatu do pojemników lub worków.

Sposobem według wynalazku polimery lub kopolimery kwasu akrylowego, względnie sole z akryloamidami zawierające do 90% wody o strukturze gąbczastej lub żelu, formuje się za pomocą wytłaczarki do postaci nitek, które bezpośrednio wchodzi do przestrzeni wrzącego rozpuszczalnika organicznego, znajdującego się w zbiorniku pod ciśnieniem rzędu 50–760 mm Hg. Jako rozpuszczalniki stosuje się rozpuszczalniki organiczne tworzące z wodą heteroazeotrop, korzystnie ksylen lub toluen. Nitki wychodzące z wytłaczarki ślimakowej o średnicy 1,5–3,0 mm przechodząc przez warstwę czynnika azeotropującego z góry w dół nie ulegają rozdrobnieniu natomiast sukcesywnie tracą wodę która z rozpuszczalnikiem tworzy heteroazeotrop. Następnie odwodnione nitki produktu nasycone rozpuszczalnikiem przechodzą przez sito o średnicy oczek 10–20 mm. Nad sitem i pod nim znajdują się noże które osadzone na wale obrotowym pracują z sitem na styk i podczas obracania się ścinają przechodzące przez sito nitki produktu do postaci granulek.

Zgranulowany produkt opada na dno aparatu gdzie się gromadzi do określonej ilości.

Urządzenie do usuwania wody z polimerów lub kopolimerów, zwłaszcza produktów polimeryzacji lub kopolimeryzacji z kwasem akrylowym przedstawione jest na załączonym rysunku.

Urządzenie składa się z aparatu odwadniającego 3, wytłaczarki ślimakowej 2, kondensatora 9 i 11, rozdzielacza fazowego 10, zbiornika wydestylowanej wody 12, zbiornika rozpuszczalnika 7, odbieralnika suchego polimeru 8 oraz pomp do przetłaczania roztworów 13, 14 i 15. Uwodniony polimer kwasu akrylowego wprowadza się do leja 1 wytłaczarki 2 najlepiej w postaci uformowanych kęsów lub kawałków, wytłacza się go przez otwory w obudowie wytłaczarki gdzie zostaje uformowany w postaci cienkich nitek o średnicy od 1–3 mm. Nitki te opadają do wrzącego rozpuszczalnika znajdującego się w aparacie 3. Woda zawarta w polimerze dyfunduje do rozpuszczalnika skąd odparowywuje wraz z rozpuszczalnikiem o składzie zbliżonym do heteroazeotropu i w postaci parowej króćcem 19 kierowana jest do kondensatora 9. Skropliny kierowane są do rozdzielacza 10 skąd rozpuszczalnik zawraca się do aparatu odwadniającego 3, a wodę kieruje się wpływem barometrycznym do zbiornika 12, skąd pompą 13 usuwana jest do ścieków technologicznych. Opadające nitki polimeru przez kąpiel rozpuszczalnika ulegają odwodnieniu, stają się nielepiające i kruche. W środkowej części aparatu odwadniającego 3 zamontowane jest sito 4 o oczkach 10–20 mm pod i nad którym na styk obracają się noże 21 zamocowane na wale 5. W wyniku ruchu obrotowego noży nitki wysuszonego polimeru ulegają rozdrobnieniu na granulki które opadają przez otwory sita do dolnej części aparatu odwadniającego 3 w którym zbierają się do określonej ilości.

Po wdozowaniu odpowiedniej ilości polimeru aby nie przepełnić aparatu suchym polimerem zatrzymuje się wytłaczarkę 2 i prowadzi proces odwadniania do zaniku wody w kondensacie z kondensatora 9. Po wyłączeniu pary grzejnej zasilającej aparat 3, i otwarciu zaworu 16 rozpuszczalnik z aparatu 3 zlewa się do zbiornika stożkowego 7. Przed porywaniem rozdrobnionego polimeru chroni umieszczony filtr siatkowy 6 w króćcu 17.

Polimer suszy się w aparacie odwadniającym 3 przez ogrzewanie aparatu parą grzejną i lekkim przedmuchu azotem lub gazowym CO₂ wprowadzając go króćcem 18. Odwodniony i suchy zgranulowany polimer usuwa się do zasobników lub worków 8 periodically króćcem 17. Po opróżnieniu aparatu 3 i zmontowaniu układu jak wyżej napełnia się aparat odwadniający 3 rozpuszczalnikiem i ponownie uruchamia wytłaczarkę 2. Pompa 14 służy do zawrotu rozpuszczalnika z wydzielonego destylatu wodnego do zbiornika rozpuszczalnika 7. Kondensator 11 chroni przed stratami rozpuszczalnika w przypadku pracy układu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Aparat odwadniający 3 przedstawiono na rys. 2. Składa się on z kotła stalowego wyposażonego w płaszcz grzejny zasilany parą ciśnieniową. W górnej części aparatu po cięciwie wprowadzona jest wytłaczarka 2 do wytłaczania polimeru w postaci nitek przez otworki 24. Wytłaczarka zbudowana jest ze ślimaka w obudowie 28 wyposażonej w prowadnicę 22 przeciwnie do zwojów ślimaka.

W górnej części aparatu zamocowany jest wał 5 napędzający noże skrawające nitki polimeru na sicie 4. Wał uszczelniony jest w dławicy. Króciec 19 i 20 służą do odprowadzania oparów i zawrotu skroplonego rozpuszczalnika. Wał 5 chroniony jest stacjonarną rurą 27 by ruch wirowy wału nie powodował nawiązania nań nitek polimeru. Sito 4 stanowi ruszt lub blachę perforowaną o otworach od 10–20 mm zaś noże skrawające 21 ślizgają się obrotowo po powierzchni dolnej i górnej sita. Dolna część aparatu 3 stanowi komorę zbiorczą odwodnionego polimeru.

W dolnej części aparatu znajduje się króciec 17 z pakietem filtracyjnym 6. Króćce 17 i 18 służą także do rozładunku. Aparat wyposażony jest w płaszcz grzewczy 26.

Przykład I. Polimer kwasu akrylowego o konsystencji napęczniałej żelatyny, zawierający 80% do 90% wag. wody rozdrobniono wstępnie na gilotynie poddano wytłaczaniu na wytłaczarce ślimakowej o średnicy 50 mm i długości 550 mm, wewnątrz której zamontowano ciasno ślimak o skoku 40 mm, zaś na obudowie ślimaka usytuowane były przeciwskrętnie do zwojów ślimaka prowadnice w postaci rowków o szerokości 6 mm i głębokości 3 mm i skoku 80 mm. W dolnej połowie obudowy nawiercono otwory o średnicy 2 mm w ilości 25 szt.

Polimer w tego typu wytłaczarce jest zabierany z zasypu przez ślimak bez czopowania i zaklejania zwojów oraz dzięki uzyskanemu sprężowi wytłaczany przez otworki obudowy w postaci nitek. Przy obrotach ślimaka 30 na minutę wytłoczono w postaci nitek 3 kg/godz polimeru.

Pobraną próbkę 200 g uformowanych nitek umieszczono w 1000 ml kolbie szklanej wypełnionej 500 ml ksylenu. Kolbę wyposażono w nasadkę estryfikacyjną oraz chłodnicę. Układ przystosowany był do pracy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przy ciśnieniu 50 mm Hg destylowano odbierając z destylatu wodę zaś ksylen zawracano do kolby. Destylację przerwano kiedy odebrano bilansową ilość wody, około 175 g wody a destylat z chłodnicy spływał klarowny bez zmętnienia.

Po wystudzeniu kolby zlano ksylen, zaś granulki polimeru w postaci pokruszonych nitek o konsystencji porowatego pumeksu odcisnięto na bibule i wysuszono w 50°C w suszarce. Polimer w badaniach aplikacyjnych nie stracił w trakcie wyżej opisanego sposobu suszenia nic ze swoich właściwości, nie uległ depolimeryzacji oraz nie stracił właściwości flokulacyjnych.

Przykład II. Polimer jak w przykładzie 1 wytłaczano wytłaczarką opisaną wyżej zamontowaną do metalowego autoklawu o objętości 50 l. W autoklawie umieszczono 30 l ksylenu.

Autoklaw ogrzewano parą 6 atn przy pomocy płaszcza parowego. Opary z autoklawu kierowano do kondensatora płaszczowo-rurkowego, skąd kondensat kierowano do rozdzielacza o działaniu ciągłym. Wodę odprowadzono na zewnątrz zaś ksylen wracał do autoklawu. Proces prowadzono pod normalnym ciśnieniem.

Wdodzowano 10 kg polimeru przy równoczesnym prowadzeniu destylacji w ciągu 3,5 godz., następnie zatrzymano dozowanie polimeru a destylację prowadzono jeszcze dalej w ciągu 1 godz. Następnie wyłączono parę grzejną i po ochłodzeniu się autoklawu do 80°C zlano spustem dolnym do metalowej beczki ksylenu. Następnie przy minimalnym dopływie pary grzejnej do płaszcza pozostawiono polimer na około 2 godz. w autoklawie pod koniec przedmuchując od dołu azotem.

Po rozmontowaniu dolnej pokrywy autoklawu wydobyto polimer w postaci skłębionych kruchych nitek do rozdrobnienia mechanicznego na proszek lub granulki.

Przykład III. W autoklawie jak w przykładzie II zamontowano ruszt w postaci perforowanej blachy o otworach 15 mm, po którym ślizgał się na styk nóż w postaci przylegającego płaskownika obracanego wałem wyprowadzonym przez dławik w górnej pokrywie autoklawu. W związku z czym wytłaczarkę usytuowano nie po średnicy lecz po cięciwie obok wału napędzającego nóż. Aby wał nie nawijał w górnej swej części nitek lepkiego jeszcze polimeru osłonięty był stacjonarną rurą przymocowaną do pokrywy.

Sposób suszenia był analogiczny, jedynie zmieniono rozpuszczalnik z ksylenu na toluen. Proces odwadniania przebiegał nieco dłużej bo 4 godz lecz w niższej temperaturze tj. nie w 141°C jak w końcowym etapie suszenia ksylenu a 114°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania wody z polimerów lub kopolimerów kwasu akrylowego zawierających do 90% wody, na drodze destylacji azeotropowej, z n a m i e n n y t y m, że gąbczaste zawodnione polimery lub kopolimery formuje się za pomocą wytłaczarki do postaci nitek, które bezpośrednio wprowadza się do środowiska wrzącego pod ciśnieniem rzędu 50 do 760 mm Hg, organicznego rozpuszczalnika, zwłaszcza toluenu lub ksylenu, tworzącego z wodą heteroazeotrop, przy czym produkt w postaci nitek po przejściu przez strefę odwodniania rozdrabnia się do formy granulek, które zbiera się w dolnej części aparatu odwadniającego a następnie suszy.

2. Urządzenie do usuwania wody z polimerów lub kopolimerów, z n a m i e n n e t y m, że składa się z aparatu odwadniającego 3, wytłaczarki ślimakowej 2, transportera polimeru uwodnionego 1 kondensatorów 9 i 11, rozdzielacza 10, zbiornika wody 12 oraz zbiornika rozpuszczalnika 7, zasobnika polimeru suchego 8, oraz pomp 13, 14 i 15 przy czym wewnątrz aparatu 3 zamontowano w jego górnej części po cięciwie wytłaczarkę ślimakową 2 oraz wał 5 w obudowie stacjonarnej napędzający noże skrawające 21, nitki polimeru na sicie 4, zaś na zewnątrz aparatu przymocowany jest płaszcz grzewczy 26 a w dole króciec 17 z pakietem filtracyjnym

siatkowym 6 o oczkach poniżej 1 mm oraz z boku króciec 18 do przedmuchu aparatu gazem obojętnym, króciec 18 i 17 służą także do rozładunku aparatu z wysuszonego polimeru, zaś wytłaczarka 2 składa się ze ślimaka osadzonego ciasno w obudowie 28 na której są spiralne prowadnice 22 w postaci rowków lub występów usytuowanych przeciwnie do zwojów ślimaka 23 przy czym na dolnej połowie obudowy ślimaka znajdują się otworki 24.

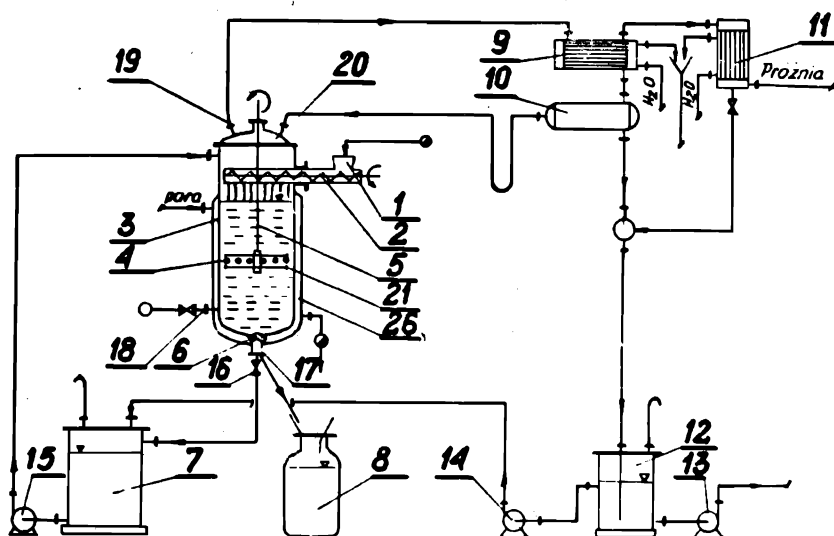


Fig 1

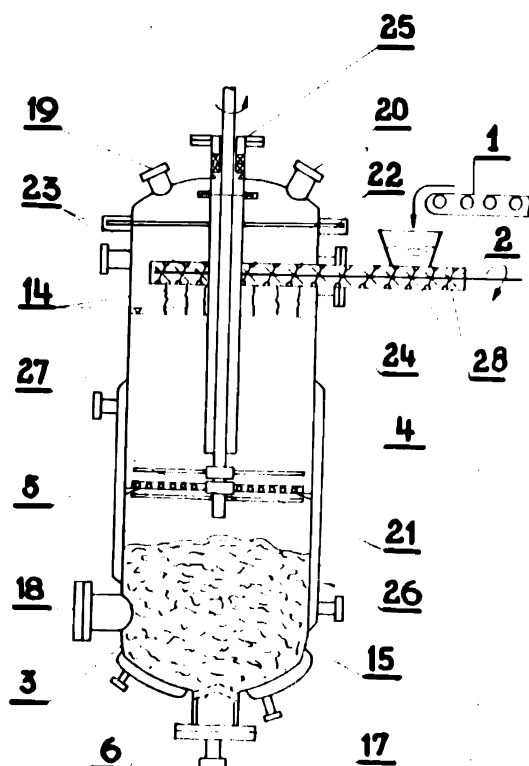


Fig. 2