



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 893

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 05 80
(21) PV 3312-80

(51) Int. Cl. C 01 B 17/90

(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu KODÝTEK VILÉM, ÚSTÍ NAD LABEM

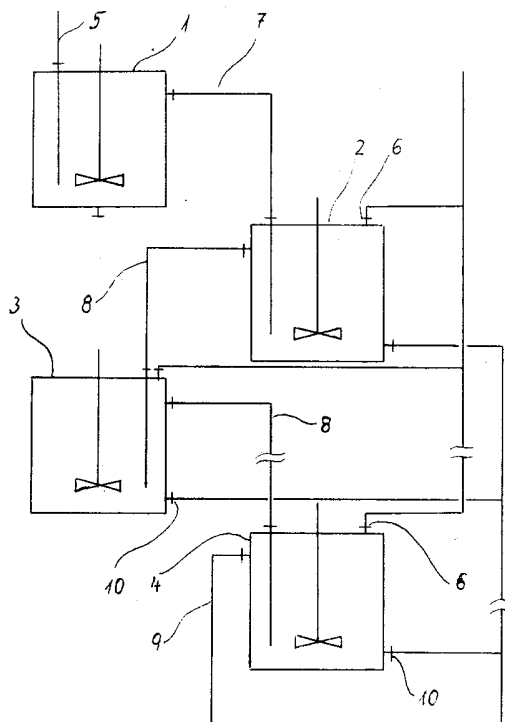
(54) Způsob odstraňování kyseliny sírové ze suspenzí obsahujících kyselinu sírovou a sulfonované katexy

212 893

Vynález se týká oboru výroby měničů iontů, speciálně hydratace katexu vyrobeného sulfonací kopolymeru styren-divinylbenzenového typu.

Cílem vynálezu je nalezení postupu hydratace a odstraňování kyseliny sírové, při němž nedochází k snížení pevnosti katexových perli a při němž se získá koncentrovaná kyselina sírová.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosahuje v kaskádě promíchávaných praček s vhodným zapojením proudů kyseliny sírové nebo katexu.



Vynález se týká způsobu odstraňování kyseliny sírové ze suspenzí, obsahujících kyselinu sírovou a sulfonované katexy přidáváním kyseliny sírové v koncentraci klesající s časem do těchto suspenzí.

Silně kyselé katexy nesoucí sulfonové skupiny se dnes vesměs vyrábějí sulfonací prostorově zesíťovaných polymerních skeletů na bázi vinylaromatických uhlovodíků kyselinou chlorsulfonovou kyselinou sírovou a oleem. Ve významnějším měřítku se používají zejména kopolymery styrenu s divinylbenzenem, přičemž obsah divinylbenzenu, s výjimkou makroporézních ionexů, nepřesahuje 10 % hmotnosti směsi monomerů. Sulfonační činidlo se užívá v 3 až 9 molovém přebytku vzhledem k aromatickým jádrům kopolymeru, proto je další fází výroby katexu odstraňování přebytku kyseliny a hydratace katexu. Ačkoli je v patentové literatuře popsán příklad, při němž se odstranění kyseliny a hydratace provádějí ve dvou oddělených krocích, není ve skutečnosti takový postup schůdný a oba pochody se uskutečňují vesměs současně. Katex, obsahující v pórech kyselinu sírovou, se při tom uvádí do styku s vodou nebo kapalinou obsahující vodu. Triviálním způsobem hydratace je odstranění kapalně fáze suspenze a zalití katexu vodou. Jiným triviálním postupem je uvádění proudu vody do promíchávané suspenze katexu v kyselině sírové. Při těchto postupech však dochází k rozbití struktury kopolymeru.

Styrendivinylbenzenový katex přijme do svých pórů zhruba stejnou hmotnost kyseliny sírové a vody. Například u katexu na bázi kopolymeru styrenu s 8 % hmot. divinylbenzenu obsahuje katex solvatovaný kyselinou sírovou nebo vodou zhruba 50 % hmot. kapalně fáze. S ohledem na rozdílnou hustotu kyseliny sírové a vody, vzroste objem katexové perle během hydratace asi o 30 %. Při nešetrné hydrataci vznikají v hmotě katexu prudké teplotní a zejména koncentrační gradienty, jejichž následkem je enormní vnitřní pnutí, vedoucí k poškození struktury perlí. Jednoduchou kontrolou stability struktury hydratovaného katexu je zjištění podílu prasklých a rozpadlých perlí. Mechanické a osmotické vlastnosti katexu při vstupu do hydratace jsou dány průběhem polymerace a sulfonace a při hydrataci je nelze již zlepšit. Dochází však při ní k jejich zhoršení.

Je známa řada postupů, jimiž se minimalizuje poškození struktury katexu při hydrataci. Podle patentu USA č. 2 466 675 se po odstranění kapalně fáze ze suspenze po sulfonaci uvede solvatovaný katex do vodného roztoku anorganického elektrolytu, netvořícího s kyselinou sírovou nerozpustné soli, a koncentrace elektrolytu v suspenzi se postupně sníží přidáváním vody. Při tom je botnání katexových perlí pozvolnější a podíl porušených perlí činí jen asi 10 až 30 %. Nevýhodou tohoto postupu je znehodnocení kyseliny sírové obsažené v perlích katexu. Nejšetrnější z dosud známých postupů hydratace je postup podle čs. patentu č. 94280, podle něhož se do posulfonační suspenze připouští po dobu 9 až 14 h kyselina sírová, jejíž koncentrace s časem spojitě klesá od 80 do 2 % hmot., a současně se ze suspenze odvádí odpovídající množství kyseliny sírové. Rychlost změny koncentrace je při tom dostatečně malá a botnání perlí probíhá pozvolna a rovnoměrně. K rozpadu perlí dochází, především vlivem mechanického promíchávání suspenze, jen tehdy, byly-li již narušeny v předchozích operacích.

Stabilita perlí není jediným kritériem hydratace katexu a odstraňování kyseliny sírové. Podstatnou nevýhodou právě uvedeného postupu je znehodnocení přebytku kyseliny sírové přílišným zředěním (pod 20 % hmot.). Zředěná kyselina se nedá přímo využít nebo přepravovat a je nezbytné ji před dalším zpracováním nákladně zahušťovat. Další práce se proto týkají především tohoto problému. Podle čs. autorského osvědčení č. 159867 se nejprve odstředěním nebo filtrací odstraní kapalně fáze suspenze a na to se, za současného odstředování, vrstva perlí obsahujících kyselinu sírovou skrápí jemně rozprášenou vodou, popřípadě zředěnou kyselinou sírovou. Koncentrace kyseliny v perlích podél vrstvy je téměř konstantní a dopadající kapky pronikají prakticky do celého objemu vrstvy. V místech dopadu kapek se tvoří koncentrační gradienty a dochází k porušení struktury perle zejména v její povrchové slupce. Další nevýhodou tohoto postupu je použití odstředivky, neboť v odstředivce nelze zpracovat naráz celé provozní vsádky v množství několika set až tisíc kilogramů. Nesnáž působí i jemné rozprašování technických kapalin, které prakticky znemožňuje použít odpadající kyselinu v první fázi skrápění.

Výhodou je získání kyseliny sírové v koncentraci nad 75 % hmot. Kyselina sírová této koncentrace se získá rovněž postupem podle čs. autorského osvědčení č. 172618, podle něhož se vrstva katexu skrání vodou, zředěnou kyselinou sírovou nebo roztoky solí, vypírací kapalina zvolna prostupuje vrstvou, koncentruje se a dole se odebírá. Při tomto postupu dochází k narušení struktury perlí v povrchové části vrstvy. Oba postupy snižují mechanickou pevnost katexových perlí. Jsou rovněž popsány postupy, užívající k vypírání kyseliny sírové z katexu směsí vody a organických rozpouštědel. Použití organických rozpouštědel však vyžaduje jejich nákladnou regeneraci a odstraňování jejich zbytků z katexu. Snižuje se jím sice rychlost hydratace perle, nicméně se neodstraňuje možnost vzniku koncentračních gradientů zejména v povrchové slupce perlí. Všeobecně lze říci, že je vyřešeno odstraňování kyseliny sírové z katexů, které nesnižuje stabilitu perlí a stejně tak existují i postupy, umožňující získat kyselinu sírovou v koncentrované formě. Dosud však nebyl nalezen postup, který by se vyznačoval oběma těmito výhodami.

Tuto nevýhodu odstraňuje vynález, kterým je způsob odstraňování kyseliny sírové ze suspenzí, obsahujících sulfonované silně kyselé katexy a kyselinu sírovou, získaných sulfonací perlových prostorově zesíťovaných kopolymerů na bázi vinylaromatických sloučenin kyselinou sírovou anebo oleem, přidáváním kyseliny sírové s časem klesající koncentrace do těchto suspenzí a odebíráním odpovídajícího množství kyseliny sírové z těchto suspenzí. Tento způsob spočívá v tom, že se odstraňování kyseliny sírové provádí nejméně ve dvou za sebou zapojených stupních, přičemž do prvního stupně se přivádí voda anebo kyselina sírová o koncentraci klesající s časem o počáteční koncentraci do 80 % hmot. anebo 5 až 20 % (hmotnostně) vodný roztok soli anorganické kyseliny a alkalického kovu jako síranu nebo chloridu sodného a do každého dalšího stupně se přivádí kapalná fáze odebíraná z předešlého stupně, přičemž z posledního stupně se odebírá kyselina sírová.

Hydratace při postupu podle vynálezu probíhá prakticky stejně šetrně jako při postupu podle čs. patentu č. 94280. Už při zapojení dvou stupňů je výsledná koncentrace získané kyseliny sírové 50 až 60 %, v případě tří stupňů přesáhne 75 %. Vynález tedy v sobě spojuje výhody dosud známých postupů odstraňování kyseliny sírové z katexů.

Podle vynálezu lze pracovat tak, že se suspenze po sulfonaci rozdělí rovnoměrně do všech stupňů, do prvního stupně se začne přivádět vypírací kapalina a z posledního stupně se začne odvádět kyselina sírová. Proces se ukončí až koncentrace kyseliny sírové v posledním stupni poklesne do rozmezí 2 až 10 % hmot. Při větším počtu stupňů není nutné, aby vypírací proud byl veden všemi stupni po celou dobu trvání pochodu. Je výhodnější, jestliže se při poklesu koncentrace v prvním stupni do rozmezí 2 až 10 % hmot. tento stupeň odpojí a vypírací kapalina se vede přímo do druhého stupně, přičemž se tento postup zopakuje při poklesu koncentrace kyseliny v dalších stupních do rozmezí 2 až 10 % hmot. Před dokončením hydratace v posledním stupni lze pak předložit čerstvou suspenzi postupně do předchozích stupňů. Lepší využití aparatury a dosažení vysoké koncentrace kyseliny sírové s malým počtem stupňů se dosáhne tak, že suspenze postupuje s klesající koncentrací od stupně ke stupni, přičemž z prvního stupně se odebírá a do posledního stupně se vždy předkládá nová suspenze. Lze při tom buď přemísťovat suspenzi z aparátu do aparátu při nezměněném zapojení proudů, nebo ponechat suspenzi po celou dobu v jednom aparátu a postupně přepojovat proudy mezi jednotlivými aparáty. Při tomto postupu postačují 2 až 4 stupně k dosažení vysoké koncentrace odpadající kyseliny a šetrné hydratace katexu. Při použití dvou stupňů je k dosažení dobré stability perlí při použití vody jako vypírací kapaliny vhodné pracovat při teplotách nad 80 ° C. Při nižších teplotách lze bezpečně pracovat, jestliže se do prvního stupně uvádí postupně se zředující kyselina sírová, odebraná jako podíl s nižší koncentrací z předchozích vsádek, čímž se zároveň dále zvýší koncentrace kyseliny, odebírané mimo proces. Při práci s třemi nebo čtyřmi stupni lze již bez obav pracovat při teplotách kolem 30 ° C. Při použití většího počtu stupňů je možno odpadající kyselinu z větší části vracet do sulfonace. S ohledem na to, že se v této kyselině při opětovném použití koncentruje nízkomolekulární sulfonovaný polyaromát, je nejvhodnější vracet do sulfonace jen část kyseliny, například podíl oddělený od suspenze před začátkem ředění kapalně fáze, a z větší části použít k sulfonaci čerstvou

kyselinu sírovou.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je tvořeno kaskádou promíchávaných nádob. V případě, že se během pochodu suspenze přemísťuje z nádoby do nádoby, je jistou nevýhodou, že pohyb suspenze je opačný než pohyb vypírací kapaliny. V zásadě lze sice umístit stupně pod sebou, přičemž poslední stupeň (s čerstvou suspenzí) se zařadí dospodu, předpokládá to však častý pneumatický transport suspenze do výše položených nádob. Proto je vhodnější pohyb suspenze směrem dolů, při kterém je nutno k transportu vypíracích fází použít čerpadel. Toto uspořádání má výhodu v tom, že každá z nádob je korozivně namáhána kyselinou s úzkým rozmezím koncentrací a lze snadno volit vhodný konstrukční materiál. Jednodušší je však uspořádání, při němž suspenze setrvává v jedné nádobě a přepojují se proudy vypíracích fází mezi nádobami. K transportu vypíracích fází lze použít přetlaku nebo podtlaku (střídavě v jednotlivých nádobách), čerpadel, případně opatřených maloobsahovou předlohou apod. Aparáty je při tomto zapojení nejvhodnější umístit v jedné výšce. Výhodou tohoto uspořádání je, že při poruše některého aparátu (například při čtyřstupňovém pochodu) lze během opravy pracovat bez tohoto aparátu (třístupňově), aniž to naruší průběh procesu. Jako členy aparatury se použijí promíchávané nádoby, opatřené filtrem k odběru kapalně fáze ze suspenze, například podle čs. patentu č. 94879 nebo s filtrem ve spodní části nádoby, ponornou nučí apod. V posledních dvou případech je nezbytná regulace hladiny v nádobě.

Příklady k provádění způsobu podle vynálezu jsou znázorněny na přiložených výkresech, kde na obr. 1 je trojstupňová aparatura, u níž vypírací proud prochází postupně jednotlivými stupni, zařazenými za sebou, v nichž suspenze zůstává po celou dobu pochodu, na obr. 2 jsou dva stupně kaskády, v níž se během pochodu transportuje suspenze, a na obr. 3 je dvoustupňová aparatura, u níž suspenze setrvává po celou dobu pochodu v jednom stupni a vypírací proudy mezi stupni se přepojují. Zařízení na obr. 1 je tvořeno promíchávanou nádobou 1 pro přípravu vypírací kapaliny, opatřenou hrdlem 2 pro přívod vypírací kapaliny nebo její složky a přepadem 7, promíchávanými nádobami 2, 3, 4m tvořícími stupně kaskády, opatřeny hrdly 6 pro přívod suspenze, potrubím 8 pro vedení kapalně fáze mezi stupni, resp. potrubím 9 pro odvod kyseliny sírové a výpustními hrdly 10. Fragment kaskády na obr. 2 je tvořen promíchávanými nádobami 2 a 3, tvořícími stupně kaskády, předlohou 11, pro kapalnou fázi odváděnou z promíchávané nádoby 3 ponornou nučí 13 a čerpadlem 12 pro transport kapalně fáze. Dvoustupňová aparatura na obr. 3 je tvořena stupni 2 a 3, v nichž filtr 14 slouží k oddělení kapalně fáze a žlabovitou nádobkou 15, z níž se kapalně fáze transportuje do druhé nádoby pomocí přetlaku. Úlohy nádob 2 a 3 se střídají vždy po předložení čerstvé suspenze do jedné z nich.

Příklad 1

Suspenze katexu v kyselině sírové se připraví sulfonací kopolymeru styrenu s 8 % hmot. divinylbenzenu o středním průměru perlí 0,52 mm, předbotnaného v dichlorethanu, 98 % kyselinou sírovou v molárním poměru k aromatickým jádrům kopolymeru 6 : 1 při teplotách 80 až 120°C. Výsledný katex má výměnnou kapacitu 5,12 mol/kg.

Aby bylo lze objektivně zhodnotit účinek postupu podle vynálezu, zpracuje se stejná suspenze postupem podle čs. patentu č. 94280 (označení B), skrápěním mlhou v odstředivce (označení C), a skrápěním vrstvy katexu po předchozím odstranění přebytečné kyseliny (označení D). Zjišťuje se střední koncentrace odpadající kyseliny sírové x, podíl porušených perlí y a relativní pevnost perlí z. Mechanická pevnost perlí se měří zjištěním úbytku frakce perlí o průměru 0,6 až 0,8 mm (v nabotnalém stavu) po 10 h třepání perlí se stejným množstvím skleněných kuliček ve vodě a vyjadřuje se v procentech vzhledem k hodnotě získané postupem podle čs. patentu č. 94280. Výsledky dosažené postupem podle vynálezu nejsou označení A. Podmínky pokusů A, B, C, D jsou, pokud to umožňuje charakter jednotlivých postupů, stejné (koncentrace vypírací kapaliny, teplota, doba trvání pochodu). Při práci na odstředivce bylo nutno rozdělit dobu pochodu na čtyři samostatné úseky, neboť v provozním měřítku nelze takto zpracovat najednou celou násadu v množství několika set až tisíc kg.

212 883

Při vlastním provádění postupu podle vynálezu se použije aparatury na obr.1 s šesti členy kaskády. Do nádoby 1 se předloží $8,5 \text{ dm}^3$ 75 % kyseliny sírové o teplotě 22°C . Do každého členu kaskády se předloží $12,25 \text{ dm}^3$ (20,5 kg) suspenze katexu v 95 % kyselině sírové o teplotě 58°C , která obsahuje 25,5 % hmot. katexu. Objemový poměr kapalně fáze k pevné činí 0,87 a neupravuje se.

Doba ředění je 14 h, nátok vody do nádoby 1 je $10 \text{ dm}^3/\text{h}$. Získá se 123 kg 75,2 % kyseliny sírové, ztráty na kyselině sírové činí 5,2 % hmot. ; vztaženo na přebytek sulfonární kyseliny. Porovnání jednotlivých postupů je uvedeno v tabulce 1, kde symboly mají výše uvedený význam.

Tabulka 1

postup	x (% hm.)	y (%)	z (%)
A	75,2	6,4	98,3
B	14,6	5,8	100,0
C	78,5	19,2	48,5
D	77,0	15,0	42,9
po sulfonaci	-	4,8	-

Příklad 2

Pracuje se v šestičlenné kaskádě stejným postupem jako v příkladu 1, pouze do nádoby 1 se předloží 30 % kyselina sírová. Získá se 3,5 kg kyseliny sírové ve formě $11,7 \text{ dm}^3$ 30 % kyseliny sírové, která se použije v další vsádce jako vypírací kapalina, a 90,8 kg kyseliny sírové ve formě 65 dm^3 80,7% kyseliny sírové. Ztráty na kyselině sírové činí 3,4 %. Katex obsahuje 7,2 % porušených perlí a má relativní pevnost 96,7 %.

Příklad 3

K zpracování suspenze vyrobené postupem uvedeným v příkladu 1 se použije čtyřčlenná aparatura podle obr.2. Suspenze se po každém dokončení hydratace v nejspodnějším stupni spustí o stupeň níže. Do prvního (nejspodnějšího) stupně se uvádí 8 % vodný roztok chloridu sodného průtokem $2,5 \text{ dm}^3/\text{h}$, do čtvrtého (nejvýše položeného) aparátu se předkládá vždy $12,25 \text{ l}$ čerstvé suspenze o teplotě 60°C . Koncentrace kyseliny sírové v jednotlivých stupních se pohybují v mezích uvedených v tabulce 2.

Tabulka 2

stupeň	počáteční koncentrace (%)	konečná koncentrace (%)
1	20 až 23	6
2	43 až 46	20 až 23
3	68 až 72	43 až 46
4	95	68 až 72

Střední koncentrace získané kyseliny sírové je 81,4 % hmot., ztráty jsou nižší než 4 %. Katex obsahuje 6,8 % porušených perlí a má relativní pevnost 100,3 %. Sodíkové ionty v odpadající kyselině nebyly zjištěny. Jeden cyklus trvá 3 h.

Příklad 4

V dvojčlenné aparatuře na obr. 3 se zpracovává suspenze vyrobená postupem uvedeným v příkladě 1. Jako vypírací kapalina se použije kyselina sírová získaná v předešlé vsádce. Průběh pochodu je uveden v tabulce 3, kde t je čas, C je koncentrace kyseliny v nádobě 1, C_1 , resp. C_2 , je koncentrace kyseliny v prvním, resp. druhém stupni, V je nátok vody do nádoby 1.

Tabulka 3

t (h)	C_0 (% hmot.)	C_1 (% hmot.)	C_2 (% hmot.)	V (dm^3/h)
0	24	54	94	2,25
1	17	45	83	
2	12	37	73	
3	9	30	64	
4	6	24	54	2,25
5	3	14	odstaven	4,5
6	1	8		4,5

Do aparátů se předkládá $12,25 \text{ dm}^3$ suspenze, získá se 20,5 kg 71 % kyseliny sírové a 8,4 kg 17 % kyseliny sírové, která se 2,5 kg 71% kyseliny upraví na koncentraci kolem 25 hmot. a použije jako skrápěcí kapalina v následující vsádce. Ztráty na kyselině sírové činí 8,7 %. Katex obsahuje 7,4 % porušených perlí a má relativní pevnost 95,0 %.

Příklad 5

Posulfonační suspenze z příkladu 1 se zpracovává v čtyřčlenné aparatuře typu podle obr.3 (s přepínáním proudů). Kapalná fáze se transportuje hadičkovými čerpadly, před nimiž jsou zapojeny předlohy, v nichž se udržuje objem $0,5 \text{ dm}^3$. Do aparátů se předkládá $12,25 \text{ dm}^3$ suspenze. Vypírací kapalinou je voda o teplotě 80°C a průtoku $2 \text{ dm}^3/\text{h}$. V druhém až čtvrtém stupni se pracuje při teplotách 100 až 140°C , v prvním stupni klesá teplota z počátečních asi 115°C . Jeden cyklus trvá 4 h, získá se kyselina sírová o koncentraci 76 % hmot. a katex obsahující 5,8 % porušených perlí, jehož relativní pevnost činí 103,0 %.

Příklad 6

Kopolymer styrenu s 10 % hmot. divinylbenzenu se sulfonuje 90 % kyselinou sírovou v molárním poměru 8 : 1.

Výsledný katex má výměnnou kapacitu $5,08 \text{ mol/kg}$. Ze sulfonátoru, kde je celkem 17 dm^3 suspenze, se ponornou nučí odsaje 5 dm^3 kyseliny sírové a objemový poměr pevné a kapalně fáze se tím upraví na 1 : 1. Zbýlých 12 dm^3 se předloží do posledního stupně čtyřstupňové kaskády z příkladu 4. Získá se ještě $13,2 \text{ dm}^3$ 70 % kyseliny sírové, která s odsátou kyselinou dá 76 % kyselinu. Ztráty na kyselině činí 2,5 %. Katex obsahuje 8,0 % porušených perlí a má relativní pevnost 100 %.

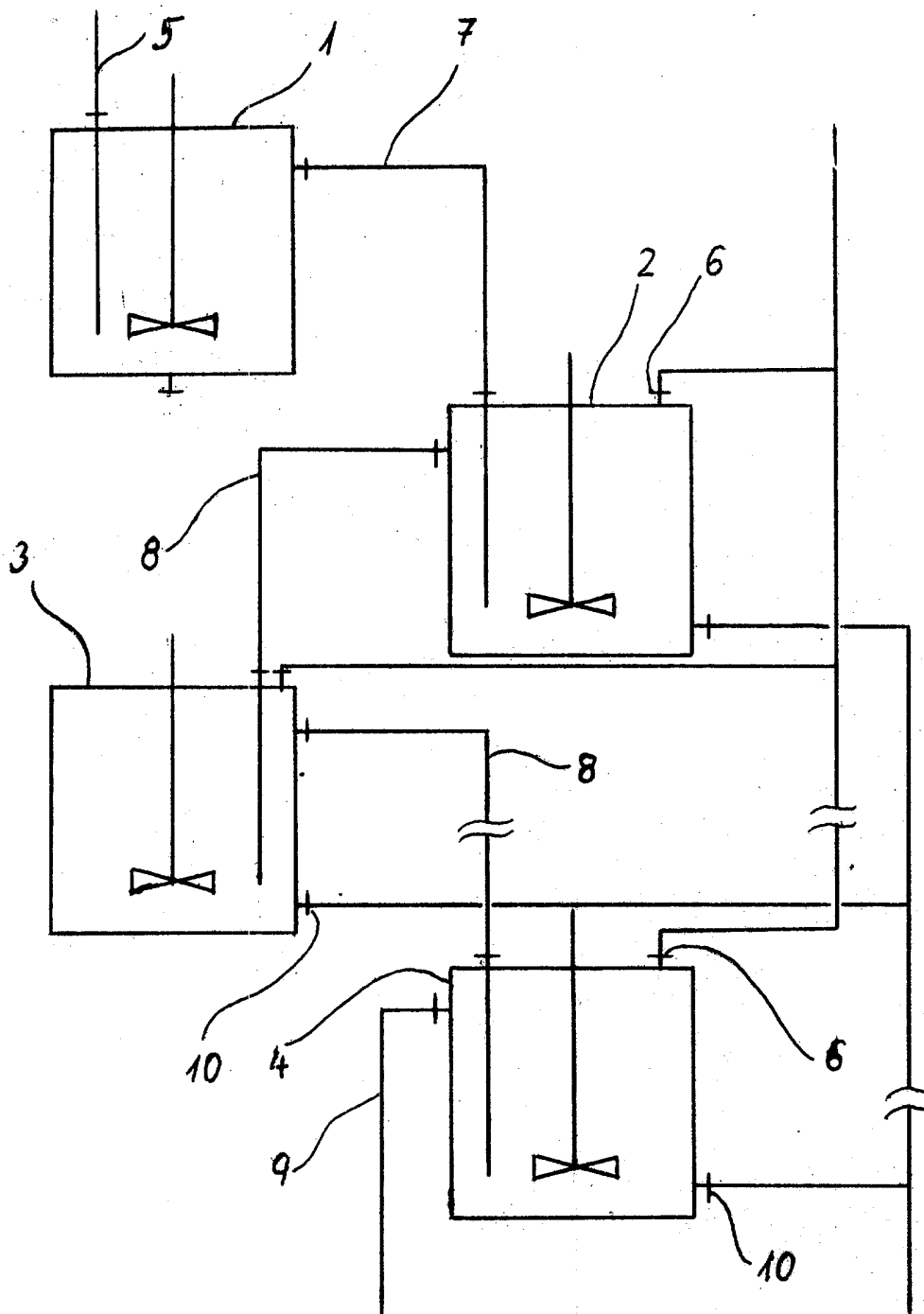
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstraňování kyseliny sírové ze suspenzí, obsahujících sulfonované silně kyselé katexy a kyselinu sírovou, získaných sulfonací perlových prostorově zesíťovaných kopolymerů na bázi vinylaromatických sloučenin kyselinou sírovou anebo oleem nebo kyselinou chlor-sulfonovou, přidáváním kyseliny sírové o koncentraci klesající s časem do těchto suspenzí a odebíráním odpovídajícího množství kyseliny sírové z těchto suspenzí, vyznačený tím, že se provádí nejméně ve dvou za sebou zapojených stupních, přičemž do prvního stupně se při-

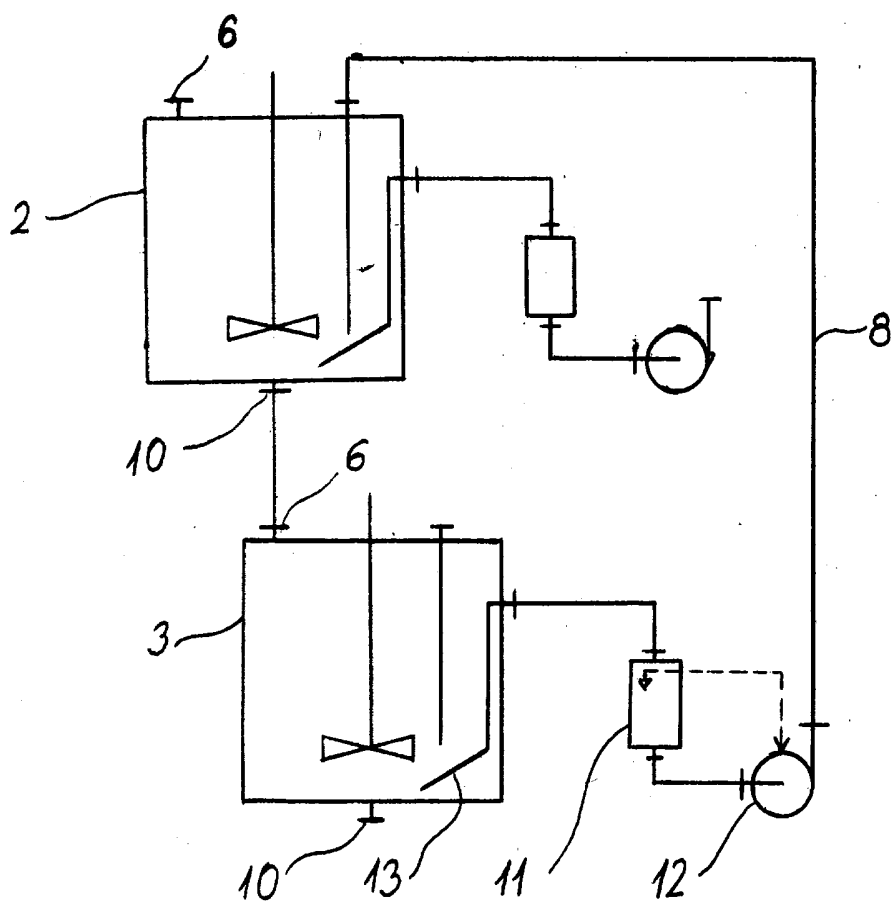
212 893

vádí voda anebo kyselina sírová o koncentraci klesající s časem, o počáteční koncentraci do 80 % hmot. anebo 5 až 20 % (hmotnostně) vodný roztok soli anorganické kyseliny a alkalického kovu jako síranu nebo chloridu sodného a do každého dalšího stupně se přivádí kapalná fáze odebíraná z předešlého stupně, přičemž z posledního stupně se odebírá kyselina sírová.

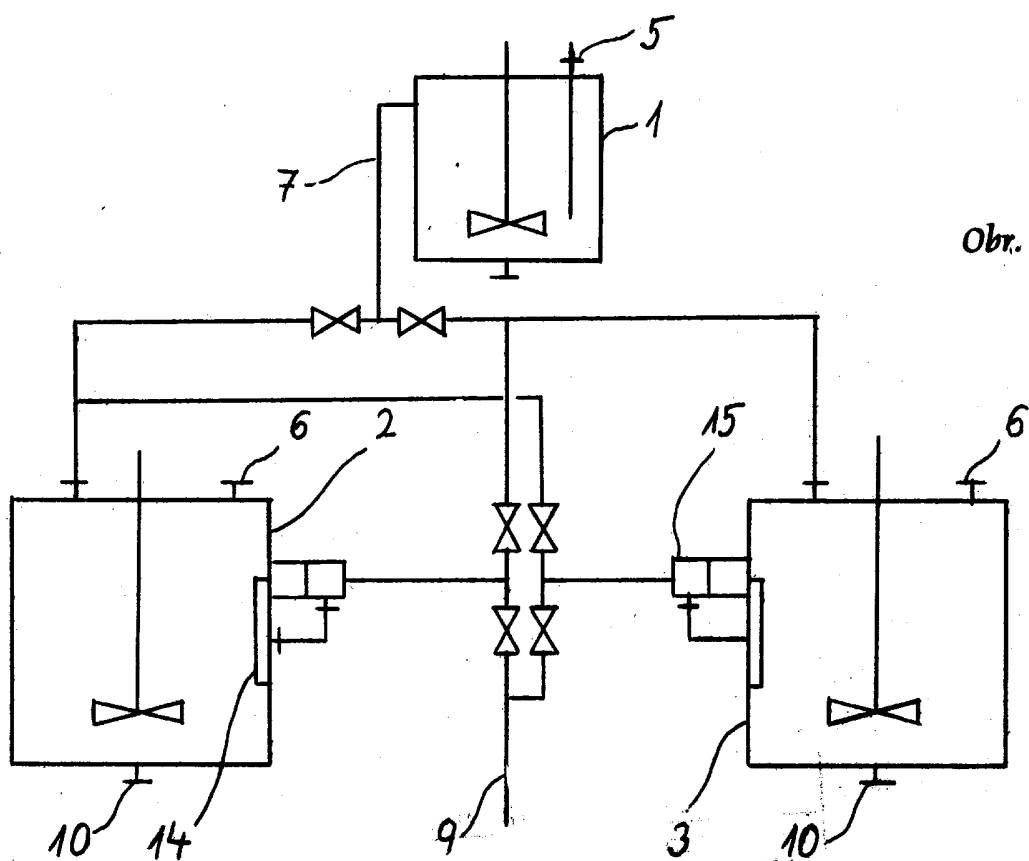
2.výkresy.



Обр. 1



Obr. 2



Obr. 3