



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.75 (P. 179418)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

MKP B01d 7/00

Int. Cl.²
B01D 7/00



Twórcy wynalazku: Stanisław Wroński, Ryszard Pohorecki, Andrzej Wolny, Andrzej Mróz, Władysław Moniuk

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób desublimacji par związków chemicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób desublimacji par związków chemicznych.

Znany sposób kondensacji fluidalnej polega na tym, że pary związków chemicznych wprowadzone do złoża fluidalnego, chłodzonego przeponowo lub bezprzeponowo za pomocą zimnego gazu ulegają desublimacji na cząstkach tego złoża oraz na ściankach aparatu. Cząstkami złoża może być drobnokrystaliczny materiał kondensujący lub inny materiał spełniający rolę obojętnego nośnika. Produkt odbierany jest albo w postaci pyłu unoszonego z gazami odlotowymi do cyklonu, albo w formie gruboziarnistych cząstek odprowadzanych ze złoża. Czynnik chłodzący doprowadzany jest do płaszcza otaczającego złoże fluidalne lub do elementów chłodnicy zanurzonej w złożu. Regeneracja powierzchni chłodzącej, na której zbiera się warstwa kondensatu, polega na przepuszczaniu czynnika grzejącego przewodami, którymi uprzednio płynął czynnik chłodzący. W celu zabezpieczenia ciągłej pracy kondensatora, elementy chłodniczo-grzejne mogą być podzielone na sekcje pracujące na zmianę.

Pewną odmianą kondensacji fluidalnej jest kondensacja chemiczna, polegająca na doprowadzeniu substratów reakcji do złoża fluidalnego. Produkt reakcji kondensuje w postaci stałej na cząstkach złoża.

Znany sposób desublimacji fluidalnej przedstawiony w polskich opisach patentowych nr 76138

2

i 89029 polega na tym, że kondensacja odbywa się w cylindrycznym aparacie fluidalnym z nachylnym dnem porowatym, z ładunkiem fluidalnym w postaci cząstek z materiału desublimującego. Ładunek ulega fluidyzacji za pomocą gazu obojętnego, doprowadzanego pod porowate dno aparatu. Gazy zawierające pary sublimatu doprowadzone są powyżej dna porowatego przez ścianę boczną aparatu. Gazy te krążą częściowo w obiegu zamkniętym. Element chłodniczy w kształcie rur ożebrowanych zanurzony jest w złożu, przy czym jako czynnik chłodzący zastosowano wodę. Cząstki złoża, które osiągną odpowiednią wielkość, odprowadzane są z najniższej położonej części złoża. W celu ułatwienia wyodrębnienia produktu porowate dno aparatu nachylone jest pod pewnym kątem do poziomu.

Podobny sposób zastosowano w opisach patentowych japońskich nr 5825 i 1875, z tym, że zastosowano porowate dno o stożkowym kształcie. W tym rozwiązaniu produkt jest również odbierany specjalnym przewodem umieszczonym w najniższej części złoża.

Inna metoda kondensacji opisana jest w Chim. Farm. Żurn. VII, No 7, 19, (1973). Zastosowano do kondensacji sublimacyjnej złoże fluidalne złożone z cząstek materiału obojętnego (kulki szklane lub metalowe). Jako gaz fluidyzujący użyto gaz obojętny, który mieszany z oparami substancji sublimującej, ogrzany do temperatury wyższej od

temperatury kondensacji wprowadzany jest do zło-
ża przez porowate dno aparatu. Zarastaniu dna po-
rowatego sublimatem zapobiegało mieszkadło
umieszczone nad powierzchnią dna porowatego.
Produkt kondensował na cząstkach zło-
ża, ulegał ściieraniu i jako drobny pył unoszony z gazami
odlotowymi, odbierany był w cyklonie.

Zastosowano złoże fluidalne również do konden-
sacji chemicznej (Izv. Vuzov. Chim. i Chim. Techn.,
11 No 2, (232/1968). Złoże fluidalne stanowiły
cząstki chlorku amonu, które fluidyzowały za po-
mocą powietrza. Substraty reakcji wprowadzono
nad porowatym dnem aparatu. Produkt reakcji
kondensował na cząstkach zło-
ża i powodował ich wzrost. Cząstki o odpowiednich rozmiarach odpro-
wadzano z aparatu przewodem umieszczonym w
najniższej części ładunku.

Należy podkreślić, że stosowany we wszystkich
opisanych sposobach desublimacji, proces fluidy-
zacji obok wielu zalet ma również poważne wady,
które często ograniczają a niekiedy wręcz unie-
możliwiają wykorzystanie go do kondensacji su-
blimacyjnej. Fluidyzacja może istnieć przy pew-
nym określonym zakresie prędkości przepływu
gazu. Prędkości te często są dalekie od optymal-
nych dla szeregu procesów. Ponadto fluidyzacja
wymaga dosyć wąskiego zakresu granulacji czą-
stek a przygotowanie wstępne odpowiedniego zło-
ża wymaga dość znacznych nakładów. W przypad-
ku drobnoziarnistych materiałów których cząstki
wykazują zdolność do elektryzacji często w ogóle
nie można uzyskać stanu fluidalnego. Nawet przy
zastosowaniu wszelkich wymagań fluidyzacji gazo-
wej nie można uzyskać zło-
ża jednorodnego —
tworzą się przestrzennie martwe, gaz przepływa w
postaci pęcherzy co powoduje, iż pewna część
substancji kondensującej nie zetknie się z po-
wierzchniami chłodzącymi. Aby zapobiec tworze-
niu się spieków nad dnem sitowym stosuje się
mieszadła mechaniczne umieszczone wewnątrz zło-
ża. Zna-
ne jest również stosowanie pulsacji gazu
fluidyzującego w suszarniach fluidalnych lub ultra-
dźwięków.

Celem wynalazku jest uniknięcie wspomnianych
trudności przy prowadzeniu procesu kondensacji
w zło-
żu fluidalnym, a zwłaszcza procesu desubli-
macji par związków chemicznych.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się jeżeli złoże
fluidalne poddaje się drganiom o amplitudzie 0,1—
—30 mm i częstotliwości 1—100 Hz.

Sposób według wynalazku polega więc na za-
stąpieniu kondensacji w zło-
żu fluidalnym, kon-
densacją w zło-
żu wibrofluidalnym. Złoże wibro-
fluidalne było stosowane przy innych procesach
jak przykładowo suszenie wibrofluidalne, ale nie
było stosowane do procesu kondensacji sublima-
cyjnej.

Dzięki stosowaniu zło-
ża wibrofluidalnego oka-
zało się, że prędkość gazu obojętnego może być
stosunkowo niewielka, co korzystnie wpływa na
proces kondensacji, a nawet prędkość ta może być
niższa od prędkości krytycznej fluidyzacji. Wibra-
cje zło-
ża fluidalnego zwiększają jednorodność zło-
ża i eliminują powstawanie martwych przestrzeni
w pobliżu elementów chłodnicy wewnętrznej.

Zwiększenie jednorodności zło-
ża eliminuje unosze-
nie aerozolu kondensatu w pęcherzach gazu co
podwyższa wydajność i sprawność procesu kon-
densacji.

Ponadto zastosowanie wibracji powoduje wzrost
sił ścinających na granicy zło-
że—ścianka chłod-
nicy co korzystnie wpływa na oczyszczenie po-
wierzchni wymiany ciepła z warstwy kondensatu
(powoduje to wzrost wartości współczynnika wni-
kania ciepła między zło-
żem a ścianką chłodnicy).
W warstwie wibrofluidalnej następuje częściowe
rozdrobienie ziarn a tym samym samorzutne od-
nawianie zło-
ża fluidalnego co eliminuje koniecz-
ność dostarczania nowych zarodków kondensacji.
Wibracje zmniejszają możliwość powstawania
spieków i aglomeratów w zło-
żu, a więc zastępują
tu inne urządzenia mechaniczne (np. mieszadło).

Zastosowanie wibracji zło-
ża fluidalnego zmniej-
sza elektryzację ładunku fluidalnego, powodując
zmianę elektryzacji w kierunku bezpieczniejszych
ładunków ujemnych.

Sposób według wynalazku zapewnia wysoką wy-
dajność procesu z jednostki powierzchni chłodzą-
cej i umożliwia łatwą segregację gotowego pro-
duktu kondensacji.

Kondensacja wibrofluidalna może być przykła-
dowo prowadzona w urządzeniu, które stanowi po-
łączenie znanych kolumn fluidalnych do procesów
desublimacji z wibratorem mechanicznym lub
elektromagnetycznym wibrującym porowatym
dnem kolumny.

Przykład I. W celu porównania sposobu kon-
densacji w ładunku wibrofluidalnym z kondensa-
cją w ładunku fluidalnym przeprowadzono dwie
10 godzinne próby z wykorzystaniem jednego
i drugiego sposobu oraz z zachowaniem identycz-
nych parametrów gazów doprowadzanych do ko-
lumn i takich samych warunków chłodzenia zło-
ża. Próby przeprowadzono w urządzeniu przedsta-
wionym schematycznie na fig. 1, gdzie oznaczono:
kolumna fluidalna 1, jej dno 2, przegroda sitowa
3, przewody 4, 5, 6, cyklon 7, przewód 8. Do zło-
ża fluidalnego o wysokości 50 cm, składającego
się z ziaren bezwodnika ftalowego o granulacji
0—6÷1,2 mm wdmuchiwało z boku przewodem 5
z szybkością 4,5 Nm³/h, 15 cm powyżej dna po-
rowatego, powietrze ogrzane do temperatury 130°C
i zawierające 27,5 g/Nm³ bezwodnika ftalowego
w postaci pary. Dodatkowo przez dno porowate 3
wprowadzono (z szybkością 4Nm³/h) powietrze o
temperaturze 20°C. Obniżenie temperatury ładun-
ku uzyskiwano przez chłodzenie bocznej powier-
zchni kolumny fluidalnej wodą o temperaturze
15°C. Powierzchnia chłodząca wynosiła 0,0537 m²,
ziarno bezwodnika ftalowego odprowadzono ze
szczytu zło-
ża przewodem przelewowym 8. Pył
krystaliczny bezwodnika ftalowego wywiany z ła-
dunku fluidalnego wyodrębniano w cyklonie 7.

W czasie próby ze zło-
żem wibrofluidalnym dno
porowate 3 było połączone z wibratorem dającym
drgania o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 15
mm. Po dziesięciu godzinach ciągłej próby stwier-
dzono, że średnia wartość współczynnika wnikania
ciepła między powierzchnią chłodzącą i ładunkiem
fluidalnym jest wyższa w przypadku zło-
ża wibro-

fluidalnego o 80%. Wartość tego współczynnika ustaliła się już po pierwszej godzinie procesu na stałym wysokim poziomie w przypadku próby z zastosowaniem wibracji. W przypadku zastosowania złoża fluidalnego wartość współczynnika obniżała się w trakcie próby. Po rozmontowaniu urządzenia stwierdzono, że ścianki chłodnicy były czyste w przypadku próby z wibracją zaś pokryte warstwą kondensatu bezwodnika ftalowego w przypadku próby z ładunkiem fluidalnym. Analiza sitowa materiału złoża po przeprowadzeniu prób wykazała, że złoże wibrofluidalne rozdrabniając się regenerowało zarodki kondensacji. W materiale złoża wibrofluidalnego nie zauważono spieków i aglomeratów powstających podczas kondensacji w złożu fluidalnym. Pył grubokrystaliczny unoszony ze złoża wibrofluidalnego do cyklonu był łatwiejszy do wyodrębnienia niż pył drobnokrystaliczny powstający podczas próby ze złożem fluidalnym.

Przykład II. W celu sprawdzenia przydatności metody do kondensacji par chlorku glinowego przeprowadzono dwie 6-godzinne próby w kolumnie fluidalnej i kolumnie wibrofluidalnej. W obu przypadkach użyto kolumny o średnicy 80 mm przedstawionej schematycznie na fig. 1. W celu oceny efektywności procesu wibrofluidalnego zachowano identyczne parametry gazów doprowadzonych do kolumny, warunki chłodzenia i granulację materiału złoża. Jako ładunku fluidalnego użyto ziaren chlorku glinowego o granulacji $0,075 \div 0,49$ mm. Do złoża fluidalnego o wysokości 50 cm wdmuchiowano z boku przewodem 5 (z szybkością $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$) 15 cm powyżej dna porowatego, powietrze o temperaturze 160°C zawierające $0,70 \text{ kg/Nm}^3$ par chlorku glinowego. Przez dno porowate 3 wprowadzono (z szybkością $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$) powietrze o temperaturze 20°C . Boczna powierzchnia kolumny fluidalnej była chłodzona wodą o temperaturze 17°C . Powierzchnia chłodząca wynosiła $0,0537 \text{ m}^2$. Ziarno chlorku glinowego odbierane było ze szczytu złoża przewodem prze-

lewowym 8. Pył wywiewany z ładunku fluidalnego wyodrębniono w cyklonie 7. W czasie próby kondensacji na złożu wibrofluidalnym dno porowate 3 było połączone z wibratorem dającym drgania o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 15 mm.

Na podstawie przeprowadzonego bilansu cieplnego stwierdzono, że zastosowanie złoża wibrofluidalnego spowodowało podwyższenie średniej wartości współczynnika wnikania ciepła o 55%. Wartość tego współczynnika utrzymywała się na stałym poziomie już od dziesiątej minuty próby z zastosowaniem wibracji zaś malała w sposób ciągły w czasie próby kondensacji w złożu fluidalnym. Temperatura złoża wibrofluidalnego utrzymywała się na stałym poziomie ok. 50°C w czasie całej próby zaś temperatura złoża fluidalnego rosła w sposób ciągły. Stwierdzono całkowitą czystość powierzchni chłodzącej po próbie z zastosowaniem wibracji. Po próbie kondensacji fluidalnej powierzchnia chłodząca była pokryta warstwą kondensatu.

Na podstawie analizy sitowej materiału złoża przed i po próbie stwierdzono regenerację zarodków kondensacji w wyniku częściowego rozdrobnienia złoża wibrofluidalnego. Ilość pyłu unoszonego ze złoża wibrofluidalnego do cyklonu 7 była niższa w przypadku stosowania wibracji, zaś wyodrębnianie tego pyłu w cyklonie było łatwiejsze ze względu na jego grubokrystaliczność. Podczas próby kondensacji w ładunku fluidalnym wyodrębniono w cyklonie pył drobnokrystaliczny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób desublimacji par związków chemicznych za pomocą chłodzenia tych par w złożu fluidalnym, znamienny tym, że pary związków chemicznych, korzystnie bezwodnika ftalowego, chlorku glinowego, wprowadza się do złoża wibrofluidalnego wprowadzonego w drgania o amplitudzie $0,1 - 30$ mm i częstotliwości $1 - 100$ Hz.

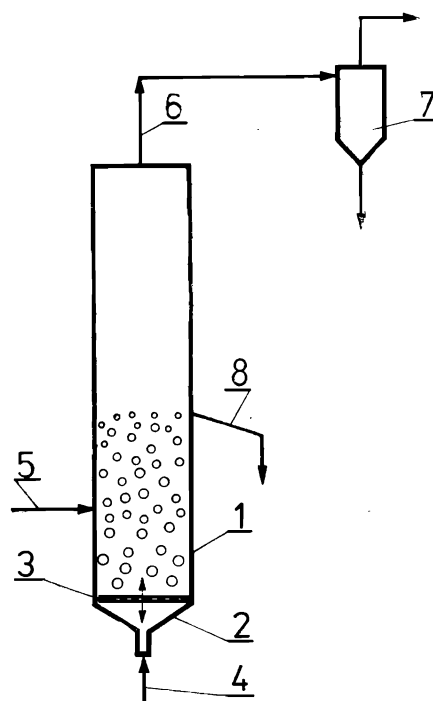


Fig. 1.