

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

250035
(11) (B1)

(22) Prihlášené 13 11 85
(21) (PV 8141-85)

(40) Zverejnené 18 09 86

(45) Vydané 15 05 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 6/24
C 08 F 14/06

(75)

Autor vynálezu

GLOS JÁN ing., PRIEVIDZA, ZELENÍK JÚLIUS, BYSTRICĀNY,
DAŇO JÁN, KUŠKA VLADISLAV, NOVÁKY, SELLYEI LADISLAV,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob demonomerizácie suspenzných polymérov alebo kopolymérov
vinylchloridu a zariadenie k jeho uskutočňovaniu

1

2

Vynález sa týka spôsobu a zariadenia pre demonomerizáciu suspenzných polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu. Demonomerizácia sa uskutočňuje v zariadení kolónového typu fluidizáciou suspenzie vodnou parou, pričom za účelom zlepšenia prevádzkyschopnosti zariadenia sa spodné strany mechanických deliacich prepážok trvale homogénne ostrekujú vodou v množstve 50 až 300 kg/h. Homogénne ostrekovanie zabezpečuje aspoň jedna vhodne umiestnená tryska.

Vynález rieši spôsob a zariadenie, ktoré zabezpečuje dlhodobé kontinuálne odstraňovanie monomérov z vodných suspenzií homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu.

Je známe, že dlhodobé vystavenie ľudského organizmu koncentráciám niekoľko desiatok ppm vinylchloridu v ovzduší má karcinogénny účinok. Dôsledkom toho je, že pri výrobe polyvinylchloridu a kopolymérov vinylchloridu narastajú požiadavky na odstraňovanie zvyškového vinylchloridu z týchto polymérov a napríklad hygienické predpisy pre priamy styk s požívatinami udávajú ako povolenú hranicu 1 ppm monomérneho vinylchloridu v polyvinylchloride. Navyše opätovné získanie vinylchloridu z polymérov predstavuje i významný ekonomický prínos, keď obsah monoméru v disperzii polyméru býva 2 až 4 % hmot. (počítané na suchý produkt).

Z literatúry je známych niekoľko postupov odstraňovania zvyškového vinylchloridového monoméru z polymérnych systémov a najefektívnejšie sa ukázala demonomerizácia na kolónových zariadeniach.

V poslednom období sa objavilo viacero patentových prihlášok, ktoré riešia demonomerizáciu polyvinylchloridových suspenzií v desorpčných zariadeniach kolónového typu. Demonomerizačná kolóna podľa NSR č. 2 441 304 obsahuje vo vnútri sériu tanierovitých povrchov so sklonom 45 až 80 % od vertikály. Spracovávaná suspenzia sa privádza na hlavu kolóny a v protiprúde pary prechádza po zostavbe vo vrstve hrubej 0,5 až 5 mm. Kontakt suspenzie s vodnou parou u tohto typu kolóny je relatívne malý a na dosiahnutie požadovanej účinnosti je potrebná značne vysoká kolóna.

Dokonalejší styk sa dosiahne v roštovej kolóne (NSR č. 2 714 438), kde para vstupujúca do spodku kolóny prebubláva cez zvrchu stekajúcu suspenziu polyvinylchloridu. Podľa príkladu v 25. etážovej kolóne sa dosiahne 200 až 400 ppm vinylchloridového monoméru v demonomerizovanej suspenzii, čo je nedostatočná účinnosť vzhľadom k tomu, že na dosiahnutie hodnoty 1 ppm vinylchloridového monoméru vo výslednom produkte je potrebné predĺžovať sušiaci stupeň, čo najmä v kontinuálnych prevádzkach môže narážať na značné problémy.

Lepšie výsledky v účinnosti (~ 100 až 200 ppm) uvádza NSR č. 2 714 685, kde kolóna pozostáva z valcovitej nádoby vybavenej sitovými dnami s medzerovitosťou 5 až 15 % a veľkosťou otvorov 4 až 30 mm, na povrchu ktorej je odlučovač kvapiek cyklónového typu. Tok suspenzie je zabezpečený presakovaním cez otvory a medzeru medzi vnútornou stenou kolóny a sitovou etážou.

K veľmi účinným doteraz známym demonomerizačným zariadeniam patrí sitová kolóna fy Höchst AG (NSR č. 2 550 023) a

(NSR č. 2 640 546). Jedná sa o sitovú kolónu, ktorá podľa príkladov má 14 až 17 etáží so sitami (medzerovitosť ~ 6 %, Ø otvorov 2 mm) opatrenými 1 až 3 prepádovými rúrkami s výškou prepádov 12 cm. Množstvo zvyškového monomérneho vinylchloridu v suspenzii spracovanej v uvedenej kolóne je okolo 10 ppm.

Veľmi dobrý účinok sa dosahuje postupom a na zariadení podľa čs. autorského osvedčenia č. 204 533, avšak určitým nedostatkom je, že postupom času dochádza k zanášaniu sitových prepážok demonomerizovanou suspenziou. Dôsledkom toho je zníženie fondu pracovnej doby vplyvom odstávky a čistenia, pričom čistenie je relatívne prácne. Tieto nedostatky odstraňuje riešenie podľa predkládaného vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje demonomerizácia suspenzných polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu fluidizáciou prúdením prehriatej alebo nasýtenej vodnej pary v množstve 30 až 100 kg pary na 1 m³ privádzanej suspenzie tak, že mechanická deliaca prepážka, nad ktorou sa suspenzia fluidizuje, sa zospodu odstrekuje vodou o teplote 5 až 85 °C, s výhodou homogénne po celej ploche, v množstve 50 až 500 kg/h s výhodou 100 až 250 kg/h na 1 m² mechanicky deliacej prepážky.

Zariadenie pre uskutočňovanie tohto spôsobu je vytvorené z viacetážovej sitovej kolóny s výškou prepádov 150 až 600 mm, pričom pod etážovým sitom vo vzdialenosti 100 až 400 mm je umiestnená aspoň jedna odstrekovacia tryska o svetlosti otvorov 0,3 až 1,5 mm, pričom os ostrekovacej trysky zvisla s osou sitovej kolóny ostrý uhol.

Medzi najväčšie výhody riešenia podľa tohto vynálezu patrí skutočnosť, že pri relatívne nízkych prevádzkových a investičných nákladoch sa dosahuje vysokej účinnosti demonomerizácie, keď vo finálnom produkte obsah voľného monoméru je v oblasti 1 ppm i pre kompaktné, ťažko demonomerizovateľné typy suspenzných polymérov. Prevádzkový režim demonomerizácie je ľahko zvládateľný a vykazuje trvale vysokú konštantnú účinnosť a prevádzkyschopnosť.

Postup a zariadenie podľa vynálezu zabezpečujú vysoký fond využitia pracovnej doby, čo sa veľmi priaznivo premietá i do ekonomiky procesu. Vysoká účinnosť demonomerizácie je veľmi významná i z ekologického a hygienického hľadiska.

Postupom a zariadením podľa vynálezu je možno spracovať všetky typy suspenzného polyvinylchloridu a suspenzne vyrábaných typov kopolymérov vinylchloridu. Ako príklad možno uviesť kopolyméry vinylchloridu s vinylacetátom, olefinmi, kyselinou akrylovou a/alebo ich esterami, ďalej tiež suspenzie chlórovaného polyvinylchloridu, ako aj suspenzie húževnatého polyvinylchloridu. Obsah sušiny v spracovávaných suspenziách

sa spravidla pohybuje v rozmedzí 10 až 50 percent hmot. Je výhodné, keď sa suspenzia nastrekovaná do demonomerizačnej kolóny predohreje na teplotu blízku bodu varu suspenzie (pri danom tlaku).

Predohriata suspenzia sa nastrekuje na hlavu viacetážovej sitovej kolóny, kde je fluidizovaná prúdmi nasýtenej, resp. predohriatej vodnej pary. Vďaka intenzívnemu turbulentnému režimu, ktorý sa pri fluidizácii dosahuje, prebieha desorpčný proces uvoľňovania monomérneho vinylchloridu z častíc veľmi účinne.

Suspenzia v kolóne postupne prepadáva z etáže na etáž, až nakoniec zdemonomerizovaná suspenzia obsahujúca cca 1 ppm monomérneho vinylchloridu opúšťa kolónu a vedie sa na ďalšie spracovanie. Pod pojmom demonomerizačná kolóna sa rozumie zariadenie pozostávajúce aspoň z dvoch etáží. Každá etáž demonomerizačného zariadenia je tvorená mechanickou deliacou prepážkou, ktorá predstavuje sitové dno, o medzerovitosti 0,1 až 4 %, s výhodou 0,5 až 2 %, cez ktoré prechádza aspoň jeden prepad, pričom celková plocha prierezu prepádov je 2 až 10 %, s výhodou 4 až 7 % plochy prierezu kolóny.

Lineárna rýchlosť nasýtenej, resp. predohriatej pary v otvoroch sita je 15 až 35 m/s, s výhodou 20 až 30 m/s. Výška prepádov nad sitovou prepážkou je 150 až 600 mm, čím sa zabezpečuje požadovaný kontaktný čas fluidizovanej suspenzie s parou v rozmedzí 40 až 300 s, s výhodou 60 až 150 s. Prepady sú konštruované tak, že hrana prepadu zasahuje 40 až 100 mm nad sitovú prepážku nižšej etáže, plocha pod prepadom je nevrtaná a je rovná alebo väčšia, než plocha samotného prepadu.

Pod sitovou prepážkou je umiestnená aspoň jedna tryska s otvormi 0,3 až 1,5 mm, ktorej os zvierá s osou sitovej kolóny ostrý uhol. Ústie trysky je vzdialené od sitovej prepážky 100 až 400 mm.

Uvedená tryska, príp. trysky, slúžia k odstrekovaniu spodnej strany sitovej prepážky, na ktorej prebieha fluidizácia suspenzie, vodou o teplote 5 až 85 °C, s výhodou homogénne po celej ploche, v množstve 50 až 500 kg/h na 1 m² mechanickej deliacej prepážky. Trvalým ostrekovaním spodnej časti sitovej prepážky sa zamedzí usadzovaniu polymérnych častíc na spodnej časti sitovej prepážky a predĺži sa a zrovnomení chod demonomerizačnej kolóny ako aj celej demonomerizačnej linky.

Príklad 1

Suspenzia porézneho typu polyvinylchloridu s obsahom cca 30 % sušiny a cca 18 000 ppm zvyškového vinylchloridu (na sušinu) sa vedie v množstve 8 m³/h cez tepelný výmenník a dohrievač (injektor pary) pri teplote 96 °C na hlavu demonomerizačnej kolóny následovných parametrov:

priemer kolóny	900 mm
počet etáží	8
vzdialenosť medzi sitovými priehradkami	1 000 mm
výška prepádov	400 mm
medzerovitosť	1 %
priemer otvorov	1,9 mm

Povrch sitových priehradiek je leštený, celé zariadenie je z nehrdzavejúcej ocele. Pod každou etážou je namontovaná hlavica s piatimi tryskami s priemerom otvorov 0,4 mm rozmiestnenými na hlavici tak, že tieto zvierajú s osou kolóny taký ostrý uhol, aby sa dosiahlo rovnomerné ostrekovanie spodných plôch sitovej prepážky. Ústia trysiek sú vo vzdialenosti 200 mm od spodného povrchu sitovej prepážky. Celkové množstvo vody privádzané do trysiek pri teplote 10 °C pod každú etáž je 100 kg/h na 1 m² sitovej prepážky.

Pod spodnú etáž sa privádza nasýtená vodná para (0,5 MPa) v množstve 450 kg/h. Protiprúdom oboch médií nastáva dokonalá desorpcia monomérneho vinylchloridu z častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98 °C, teplota na dne kolóny 103 stupňov C. Suspenzia odchádzajúca z demonomerizačnej kolóny obsahuje menej ako 1 ppm zvyškového vinylchloridu. Uvoľnený monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou odchádza z hlavy kolóny do kondenzátora, kde vodná para v prevažnej miere skondenzuje a odplyn obohatený vinylchloridom sa vedie na regeneráciu.

Demonomerizačná kolóna v takomto usporiadaní pracovala rovnomerne 3 mesiace bez čistenia, zatiaľ čo bez použitia ostrekovacích trysiek to bolo iba 1 týždeň.

Príklad 2

Použila sa demonomerizačná kolóna ako v príklade 1, s tým rozdielom, že výška prepádov sa zvýšila na 500 mm.

Na hlavu kolóny sa nastrekovala predohriata suspenzia kompaktného fažko demonomerizovateľného typu polyvinylchloridu v množstve 6 m³/h. Obsah sušiny bol cca 32 %, obsah zvyškového vinylchloridu cca 22 000 ppm. Množstvo nasýtenej pary (0,5 MPa) privádzaný pod spodnú sitovú etáž bolo 350 kg/h, teplota na hlave kolóny bola 99 °C, na spodnej etáži 106 °C. Odstrekovanie spodných častí sitových priehradiek zabezpečovala jediná tryska s priemerom otvoru 1,2 mm umiestnená excentricky 250 milimetrov pod sitovou prepážkou, ktorej os zvierala s osou kolóny taký ostrý uhol, že celá spodná plocha sita bola rovnomerne odstrekovaná. Voda o teplote 45 °C sa privádzala do trysky v množstve 250 kg/h na 1 m² sitovej prepážky.

Zdemonomerizovaná suspenzia odchádzajúca z kolóny obsahovala 1,8 ppm zvyškového vinylchloridu. Uvoľnený monomérny

vinylchlorid sa spracoval ako v príklade 1.

Demonomerizačná kolóna za použitia ostrekovania sitových prepážok vodou pracovala bez čistenia 2,5 mesiaca. V prípade, že sa ostrekovanie nepoužilo sa kolóna upchala v priebehu 3 až 4 dní.

Príklad 3

K demonomerizácii suspenzne vyrobeného húževnatého PVC sa použila demonomerizačná kolóna ako v príklade 2. Predohriata suspenzia húževnatého PVC s obsahom sušiny cca 24 % a obsahom zvyškového vinylchloridu cca 30 000 ppm sa nastrekovala na hlavu demonomerizačnej kolóny v množstve 6,5 m³/h. Množstvo pary privádzanej pod spodnú etáž bolo 400 kg/h. Teplota na

hlave kolóny bola 90 °C, teplota na spodnej etáži 97 °C. Ostrekovacia voda s teplotou 30 °C sa v množstve 200 kg/h na 1 m² sitovej priehradky vedie do trojice trysiek s priemerom otvoru 0,5 mm umiestnených tak, že tieto zvierajú k osi kolóny ostrý uhol a zabezpečujú dokonalé ostrekovanie spodnej časti sitovej prepážky.

Suspenzia opúšťajúca demonomerizačnú kolónu obsahuje 1 ppm zvyškového monoméreného vinylchloridu. Uvoľnený vinylchlorid z hlavy kolóny sa v ďalšom spracuje ako v príklade 1.

S použitím uvedeného usporiadania ostrekovacích trysiek kolóna spoľahlivo pracovala 2,5 mesiaca bez čistenia; bez použitia ostrekovacích trysiek sa musela kolóna čistiť až po 2 dňoch chodu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob demonomerizácie suspenzných polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu fluidizáciou prúdením prehriatej alebo nasýtenej vodnej pary v množstve 30 až 100 kilogramov pary na 1 m³ privádzanej suspenzie, vyznačujúci sa tým, že mechanická deliaca prepážka, nad ktorou sa suspenzia fluidizuje, sa zospodu ostrekuje vodou o teplote 5 až 85 °C, s výhodou homogénne po celej ploche, v množstve 50 až 500 kg/h s výhodou 100 až 250 kg/h, na 1 m² mechanickej deliacej prepážky.

2. Zariadenie na uskutočňovanie spôsobu podľa bodu 1, vytvorené z viacetážovej sitovej kolóny s výškou prepádov 150 až 600 mm vyznačujúce sa tým, že pod etážovým sitom vo vzdialenosti 100 až 400 mm je umiestnená aspoň jedna ostrekovacia tryska o svetlosti otvorov 0,3 až 1,5 mm, pričom os ostrekovacej trysky zvierá s osou sitovej kolóny ostrý uhol.