



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210175

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 53/20

(22) Přihlášeno 18 10 79
(21) (PV 7078-79)

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 15 06 83

(75)
Autor vynálezu

KŘIVSKÝ ZDENĚK ing. CSc., STERNAD MIROSLAV, ÚSTÍ nad Labem,
LINEK VÁCLAV ing. CSc., BENEŠ PETR ing. CSc., ŠULC JIŘÍ ing.
a STOY ARTUR doc. ing., PRAHA

(54) Způsob výroby povrchově hydrofilizovaných výplní pro zařízení k výměně hmoty a/nebo tepla mezi fázemi

1

Vynález se týká způsobu výroby povrchově hydrofilizovaných výplní pro zařízení k výměně hmoty a/nebo tepla mezi fázemi působením kysličníku sirového v plynné fázi, například vodou smáčivých výplní absorpčních, extrakčních kolon, chladicích věží a podobných zařízení.

Z čs. autorského osvědčení č. 169 054 jsou známy výplně zařízení pro výměnu hmoty a tepla, vyrobené z plastických hmot v podstatě hydrofobního typu, jako je polyetylén, polypropylen, polyvinylchlorid a podobně, jejichž povrch je pokryt souvislou vrstvičkou jiného, ve vodě bobtnavého polymeru.

U takových výplní dochází k lepšímu využití povrchu výplně jednak proto, že větší část jejich povrchu je pokryta stékajícím filmem vodné kapalně fáze než je tomu u obvyklých výplní z hydrofobních plastů, jednak proto, že se zlepší hydrodynamické podmínky pro tok tohoto filmu. Výsledkem toho je, že ve srovnání s geometricky podobnými výplněmi z hydrofobních plastů se efektivní mezifázová plocha, na níž dochází k výměně hmoty a/nebo tepla, přibližně zdvojnásobí, anebo se výška převodové jednotky zmenší při stejném výkonu přibližně na polovinu.

Příprava plastových výplní s hydrofilní povrchovou vrstvou se výhodně provádí tak, že se povrchová vrstva výplně z hydrofobního plastu podrobí vhodné chemické reakci, například sulfonaci nebo oxidaci. Reakce a její podmínky se musí volit tak, aby vznikla souvislá, odolná vrstva hydrofilního, ve vodě bobtnavého, ale nerozpustného polymeru.

Protože většina hydrofilizačních reakcí vede nad určitý stupeň konverze až k produktům rozpustným ve vodě, a protože mezi nezbotnalou hydrofobní a zbotnalou hydrofilní vrstvou

210175

vzniká tečné napětí, které může vést k odlupování hydrofilní vrstvy, nacházejí se vhodné reakční podmínky ve značně úzkém rozmezí. Zpravidla je třeba doplnit hydrofilizační reakci současným zesíťněním hydrofilní vrstvy a podporovat difúzi reagentu do hydrofobního polymeru, aby mezi oběma vrstvami vznikl gradient bodnavosti a tak se snížilo tečné napětí na rozhraní. Další omezení výběru vhodné reakce plynou z požadavků na cenu výplně vzhledem k výrobním nákladům hydrofilizační úpravy.

Nejčastěji používanými plasty jsou polyolefiny, zejména polyetylén a izotaktický polypropylen. Zvláště vhodný z hlediska měrné hmotnosti a termomechanických vlastností je izotaktický polypropylen, který je také levný.

Jeho nevýhodou je, že je silně krystalický, takže nízkomolekulární reagenty do něho difundují velmi pomalu, přičemž hydrofilizační reakce probíhá značnou rychlostí. Proto při různých reakcích jako například při povrchové oxidaci kyselinou chromovou dochází k leptání, vznikající povrchová vrstvička hydrofilní se ihned po svém vzniku rozpouští a odplavuje, čímž se stále odhaluje hydrofobní povrch.

Proto nelze u polypropylenu použít některých technologicky vhodných postupů použitelných u polyetylénu, například oxidace v kapalně fázi. Jedinou prakticky schůdnou cestou byla dosud sulfonace oleem za chladu, která je oxidací provázena jen v malé míře.

Sulfonace kapalným oleem má ovšem různé nevýhody plynoucí hlavně z toho, že sulfonovaný povrch výplně se oleem dobře smáčí a proto ho zadržuje po skončení reakce značné množství. Práce s velkými dávkami olea a likvidace jeho zbytků ulpělých na výplni je nepohodlná a náročná na bezpečnostní a hygienická opatření.

Je zřejmé, že právě pro ulpívání značného množství kapalného reagentu by bylo všeobecně výhodnější provádět reakci v plynné fázi. U polypropylenu nelze však použít, vzhledem ke tvaru tělísek výplní, metody používané u polypropylenových fólií, jako je oxidace iniciovaná koronovým výbojem a podobně. U těchto způsobů by byl ostatně stupeň hydrofilizace pro výplně nedostačující, protože byly vyvinuty jen proto, aby se umožnilo potiskování obalových materiálů, kde jsou nároky na hydrofilitu nesrovnatelně menší.

Sulfonace kyslíčnickem sírovým v plynné fázi dosud narážela na velké obtíže. Při vyšších koncentracích kyslíčnicku sírového vznikají puchýřky nebo ostrůvky v oblastech proreagovaných do vysokého stupně, a v těchto místech se hydrofilizovaná vrstva po ztuhnutí odlupuje. Při ředění kyslíčnicku sírového vzduchem pak dochází k indukované oxidaci kyslíkem vedoucí ke vzniku tmavě zbarvených dehtovitých zplodin, rozpustných ve vodě a hlavně v alkalických roztocích.

Hlavní potíž pramení z toho, že reakce je autoakcelerační, zvláště je-li provázena oxidací, a má vysokou aktivační energii. Kombinace těchto vlivů způsobuje, že reakce probíhá určitou dobu beze změny hydrofility povrchu (indukční fáze), načež proběhne značnou rychlostí až do vysokého stupně konverze. Takto probíhající reakci je velmi obtížné kontrolovat, protože vznikají podstatné rozdíly ve stupni proreagování v těch místech povrchu, která se dostanou první do styku s plynným reagentem, kde působí o něco déle a při vyšší koncentraci a v místech, kam se dostane reagent jen o málo později a při poněkud nižší koncentraci, což je důsledek jednak vlastní reakce, jednak sorpce kyslíčnicku sírového ve zreagované vrstvě a na jejím povrchu.

Při obvyklém provedení reakce, například když jsou páry kyslíčnicku sírového přiváděny do reaktoru nebo kolony, v níž je polypropylenová výplň, je výsledek velmi nepříznivý, protože u vstupu je povrch výplně již "spálený", to je jednak sulfonovaný do přílišné hloubky a konverze a jednak zaoxidovaný, kdežto na výstupu plynu je povrch polypropylenových tělísek dosud prakticky hydrofobní.

Volí-li se doba reakce při dané teplotě a koncentraci SO_2 tak, aby byla konverze v hlavní části, to je ve středu reaktoru dostatečná a optimální, pak ta část výplně, která reagovala u vstupu jen o málo delší dobu a při jen o málo vyšší koncentraci, proreaguje již do nežadující podstatně vyšší konverze, kdežto v blízkosti odtahu výplň, která se dostala do styku s reagentem jen o málo později a při jen o málo nižší koncentraci kysličníku sírového je dosud v oblasti indukční periody a proto zjevně nezreagovaná, prakticky hydrofobní.

Tato situace je schematicky znázorněna na připojeném obrázku, kde křivka α přísluší reakci při vstupu plynu H_2 ve středu vsázky a α_c při výstupu plynu, t_a , t_b , t_c jsou příslušné reakční doby, α_a , α_b , α_c jsou příslušné stupně konverze.

Ze schématu je názorně vidět, že i nepatrné, zdánlivě bezvýznamné rozdíly v době kontaktu výplně s reagentem mohou mít za následek značné rozdíly v dosaženém stupni konverze.

Tyto rozdíly se dále zvětšují, je-li plyn teplejší než výplň nebo je-li v plynu obsažen kyslík v takové koncentraci, že nastává ve významné míře exotermní indukovaná oxidace, takže navíc dochází uvnitř výplně ke vzniku teplotního gradientu. Tyto nepříznivé vlivy se mohou kombinovat. Výsledek je velmi výrazný i když celková doba kontaktu je řádově v desítkách sekund nebo v minutách a postupná rychlost plynu taková, že rozdíl v počátku kontaktu je nejvýš v sekundách, výplň pro reakci vypadá jako ožehnutá plamenem.

Části u vstupu, vnější okraje, hrany a výstupky tělísek výplně jsou "spálené", tmavě zbarvené, kde vnitřní části povrchu, části odvrácené od proudu plynu nebo vzdálenější od vstupu jsou prakticky nezreagované. Z toho je zřejmé, že tato jinak výhodná reakce v obvyklém provedení, při němž je předložená výplň vystavena proudu plynu obsahujícího kysličník sírový je prakticky nepoužitelná.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob výroby povrchově hydrofilizovaných výplní pro zařízení k výměně hmoty a/nebo tepla mezi fázemi působením kysličníku sírového v plynné fázi podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že polypropylenové výplně v nádobě se přivedou do styku s plynem obsahujícím 0,5 až 10 % obj., s výhodou 1,5 až 5 % obj. kysličníku sírového a méně než 5 % obj. volného kyslíku při teplotě výplně 10 až 50 °C, přičemž teplota plynu je nejvýš o 10 °C vyšší nebo nejvýš o 35 °C nižší než teplota výplně, načež se přerušením kontaktu výplně s plynem obsahujícím kysličník sírový výplň přivede do styku s plynným nebo kapalným médiem obsahujícím látku reagující s kysličníkem sírovým.

Podle výhodného provedení postupu podle vynálezu se jako látka reagující s kysličníkem sírovým, použije alespoň jedna ze skupiny látek zahrnujících vodu, amoniak, uhličitán nebo hydrouhličitán alkalický, hydroxid alkalický nebo hydroxid kovu alkalické zeminy. V průběhu reakce je možno intenzívně měnit polohu jednotlivých kusů výplně jak vzhledem k nádobě, tak i vzájemně. Reakci je možno provádět v rotující nádobě.

Podle dalšího provedení postupu podle vynálezu se jako plyn obsahující kysličník sírový použije kontaktní plyn z výroby kyseliny sírové, výhodně plyn prošlý alespoň jedním absorbérem.

Účinek vynálezu spočívá v eliminaci nepříznivých vlivů zjištěných při studiu procesu. Dosahuje se jím zprůměrování reakčních dob jednotlivých tělísek i jejich částí povrchu tak, že časové a koncentrační fluktuace v jednotlivých částech reagující plochy jsou s ohledem na praktické požadavky na homogenitu hydrofilizace zanedbatelné. Toto opatření lze v praxi zajistit několika způsoby: buďto výplň míchat, nebo udržovat ve vlnosu reagujícím plynem, nebo reakci provádět v nádobě rotující kolem vodorovné nebo šikmé osy, přičemž vnitřní stěna nádoby může být známým způsobem opatřena výstupky nebo žebry usnadňujícími promíchávání. Poslední způsob je z uvedených prakticky nejschůdnější a technologicky nejvýhodnější, proto-

že ho lze provádět v běžných nebo jen nepodstatně upravených zařízeních jako jsou rotační sušárny, míchačky, granulátory a podobně a intenzita promíchávání výplně nezávisí ani na postupné rychlosti plynu, ani na tvaru a velikosti tělísek.

Je výhodné provádět způsob podle vynálezu kontinuálně, hlavně proto, že produkt je homogennější a proto, že reakční prostor je stále naplněn reagujícím plynem. Pak nedochází ke korozi, kterou by způsobovala kyselina sírová vznikající reakcí kyslíčnicku sírového se vzdušnou vlhkostí a reaktor může být případně vyroben i z neúspěšných materiálů jako je železo.

Výplň procházející kontinuálně šikmým rotujícím reaktorem se odvaluje po stěnách ve šroubovici a vystavuje proudy plynu postupně všechny části svého povrchu. Přitom může být plyn, obsahující kyslíčnicku sírový, přiváděn libovolným způsobem, souprůdně nebo protiprůdně, nebo také centrální děrovanou trubicí upravenou tak, že koncentrace kyslíčnicku sírového je v každém místě reaktoru stejná. V takovém zařízení lze reakci provádět i diskontinuálně, například je-li k dispozici plyn s nízkým obsahem kyslíčnicku sírového, vyžadující delší reakční dobu.

Je výhodné, je-li plyn obsahující kyslíčnicku sírový na vstupu do reakčního prostoru chladnější než předložená výplň, protože pak ty části, které reagují při vyšší koncentraci kyslíčnicku sírového a po delší dobu reagují při nižší teplotě. To vede k částečnému vyrovnání průběhu křivek *a*, *b*, *c* na připojeném obrázku a působí tedy příznivě na homogenitu produktu. Optimální rozdíl teplot závisí na ostatních parametrech, nemá však překročit 35 °C, nejčastěji asi 10 °C.

K ředění kyslíčnicku sírového nebo plynu, obsahujícího jej v příliš vysoké koncentraci, lze použít libovolný inertní plyn s nízkým obsahem volného kyslíku, například dusík, kyslíčnicku uhličitý nebo ochlazené a filtrované nebo jinak vyčištěné kouřové plyny s nízkým obsahem kyslíku.

Po skončené reakci je v povrchové vrstvě sorbován kyslíčnicku sírový, takže by reakce mohla pokračovat i když výplň není v bezprostředním kontaktu s plynným reagentem. Dostane-li se nyní výplň do suchého vzduchu, kde kyslíčnicku sírový není ihned likvidován vzdušnou vlhkostí, může dojít k nežádoucí indukované oxidaci a ztmavnutí produktu. Proto je nedílnou součástí postupu přerušení sulfonace tím, že po přerušení styku výplně s plynem obsahujícím kyslíčnicku sírový se výplň přivede do kontaktu s kapalným nebo plynným médiem obsahujícím potřebné množství látek schopných reagovat s kyslíčnickem sírovým na sloučeniny neškodné pro zamýšlený účel. Tímto médiem může být například vlhký vzduch, voda nebo vodní pára, kapalný nebo plynný amoniak, výhodně zředěný, vodné roztoky alkalicky reagujících látek jako jsou uhličitany nebo hydrouhličitany alkalických kovů, hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a podobně.

Vodné roztoky alkálií mají tu výhodu, že převedou sulfonové, sulfátové i karboxylové skupiny povrchové vrstvičky do neutralizované a tedy více hydrofilní ionizované formy.

Kromě toho jsou tmavě zbarvené oxidační zplodiny v alkalických roztocích rozpustné, takže výplň ztratí případnou tmavou barvu a zmizí i místní malé rozdíly ve zbarvení, které nejsou funkčně na závalu, ale z komerčního hlediska jsou zpravidla nežádoucí.

Výhodou neutralizace ulpělého kyslíčnicku sírového plynným amoniakem je především to, že celý proces se technologicky zjednoduší, protože není třeba výplň sušit a přerušování reakce lze provést při kontinuálním postupu v oddělených sekcích za vlastním reaktorem, nebo při diskontinuálním postupu přímo v reaktoru v cyklu: reakce, propláchnutí suchým inertním plynem, neutralizace amoniakem, propláchnutí vzduchem. Výplň pak sice obsahuje na povrchu malé množství pevného síranu amonného, to však při většině použití nevadí. Pokud by to bylo nutné, lze síran amonný kdykoli snadno vyprat.

Prakticky nejvhodnějším, nejlevnějším a nejsnadně dostupným plynným reagentem je kontaktní plyn při výrobě kyseliny sirové, který je k dispozici ve velkém množství a podle místa odběru ve výrobě lze volit jeho složení a vlastnosti. Výhodné je použít plynu za prvním nebo druhým absorberem. Plyn z prvního absorberu odpovídá svým složením rovnováze s oleem a je již chladnější než před vstupem na první absorber.

Před přivedením do reaktoru s polypropylénovou výplní je třeba plyn ochladit, výhodně na teplotu nižší, než má předložená výplň. Je však možné použít i koncových plynů z absorpce, které sice obsahují už jen málo kyslíčnicku sírového, jsou však již chladné a za cenu delší reakční doby lze jimi dosáhnout větší homogenity výrobku.

Kromě toho jsou koncové plyny odpadem, a proto zdarma. Je tedy výhodné provádět hydrofilizaci podle vynálezu ve výrobě kontaktní kyseliny sirové, kde je nadto obvykle k dispozici i amoniak, určený pro výrobu hnojiv.

Postup je ilustrován dalšími několika příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Výplně válcovitého tvaru (Raschigovy kroužky) z polypropylénu, byly při teplotě 25 °C naplněny do rotující skleněné válcové nádoby se sklonem 45° od svislé osy. Do nádoby byl uváděn 20 °C teplý plyn obsahující 4 % obj. kyslíčnicku sírového a 96 % obj. dusíku, připravený probubláváním suchého dusíku oleem. Po 5 minutách byla nádoba vypláchnuta čistým dusíkem za stálé rotace a náplň vysypána do 5% vodného roztoku hydrouhličitánu sodného.

Po vyprání vodou byly kroužky vysušeny při 60 °C. Byly prakticky bezbarvé, dokonale smáčlivé vodou a vodnými roztoky, které po nich rychle stékají v tenkém filmu. Ve srovnání se stejnou výplní nehydrofilizovanou se účinný mezifázový povrch více než zdvojnásobil, takže lze výšku absorpční nebo chladicí věže při stejném výkonu zmenšit na méně než polovinu nebo výkon při stejných rozměrech více než dvojnásobně zvýšit.

P ř í k l a d 2

Tento příklad ukazuje negativní výsledek, když reakční podmínky uvedené nahoře nebyly dodrženy.

Polypropylenové výplně sedlovitého tvaru byly hydrofilizovány při 23 °C v nehybné skleněné nádobě válcového tvaru kontaktním plynem obsahujícím 8,0 % obj. SO₃, 7,5 % obj. O₂, 1 % SO₂ a 83,5 % obj. N₂, ochlazeným na 40 °C po dobu 5 minut. Po vypláchnutí suchým vzduchem a vyprání vodou byla výplň na vstupu plynu tmavě zbarvena a měla sklon k odlupování povrchové hydrofilní vrstvičky. Na výstupu plynů byla výplň místy neúplně hydrofilizována.

P ř í k l a d 3

Výplně sedlovitého tvaru byly naplněny do válcového reaktoru z nerezavějící oceli, rotující kolem horizontální osy při 25 °C. Reaktor byl naplněn plynem obsahujícím 7 % obj. SO₃, 2,2 % O₂ a 90,8 % N₂, rovněž 25 °C teplým. Reakční doba 10 minut při 40 ot/min.

Po vytěsnění plynu suchým dusíkem byl reaktor naplněn směsí 9 obj. dílů suchého dusíku s 1 obj. dílem amoniaku. Po vyprání vodou byla polypropylenová výplň na povrchu hydrofilizována a vykazovala podobné vlastnosti a účinek jako náplň podle příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Pallovy kroužky z polypropylenu byly v míchačce na betón, otáčející se 30 ot/min při teplotě 30 °C vystaveny proudu koncových plynů z výroby kyseliny sírové, obsahujících kolem 1 % SO₃ a přibližně stejné množství kyslíku, ochlazených na 22 °C. Míchačka byla opatřena plynotěsným příívodem a odvodem plynu. Doba působení 20 minut. Potom byla míchačka propláchnuta napřed suchým dusíkem, potom suchým dusíkem obsahujícím 10 % obj. amoniaku a nakonec vzduchem. Kroužky byly na povrchu hydrofilizovány podobně jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 5

Raschigovy kroužky z izotaktického polypropylenu průměru a výšky 15 mm byly hydrofilizovány bez míchání v koloně při teplotě 20 °C plynem téže teploty, obsahujícím 0,5 % obj. kyslíčnicku sírového a 99,5 % dusíku po dobu 70 minut. Potom byla kolona propláchnuta směsí 9 dílů dusíku a 1 dílu amoniaku, a nakonec vzduchem. Výplň byla povrchově hydrofilizována mnohem stejnoměrněji než při postupu podle příkladu 2.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby povrchově hydrofilizovaných výplní pro zařízení k výměně hmoty a/nebo tepla mezi fázemi působením kyslíčnicku sírového v plynné fázi, vyznačený tím, že polypropylenové výplně v nádobě se přivedou do styku s plynem obsahujícím 0,5 až 10 % obj. s výhodou 1,5 až 5 % obj. kyslíčnicku sírového a méně než 5 % obj. volného kyslíku při teplotě výplně 10 až 50 °C, přičemž teplota plynu je nejvýš o 10 °C vyšší nebo nejvýš o 35 °C nižší než teplota výplně, načež se po přerušení kontaktu výplně s plynem obsahujícím kyslíčnick sírový výplň přivede do styku s plynným nebo kapalným médiem, obsahujícím látku reagující s kyslíčnickem sírovým.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako látka reagující s kyslíčnickem sírovým, použije alespoň jedna ze skupiny látek zahrnujících vodu, amoniak, uhličitán nebo hydrourličitán alkalický, hydroxid alkalický nebo hydroxid kovu alkalické zeminy.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se v průběhu reakce intenzívně mění poloha jednotlivých kusů výplně jak vzhledem k nádobě, tak i vzájemně.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se reakce provádí v rotující nádobě.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se jako plyn obsahující kyslíčnick sírový použije kontaktní plyn z výroby kyseliny sírové, výhodně plyn prošlý alespoň jedním absorberem.

1 list výkresů

210175

