

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50485

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.XII.1960 (P 95 310)

Pierwszeństwo: 14.XII.1959 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 5.I.1966

Kl.

48d.2 1/24

MKP C 23 g 5/02

UKD 621.794.424

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
PRL

Właściciel patentu: VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck”
Rudolstadt Thür (Niemiecka Republika Demokra-
tyczna)

Sposób oczyszczania przyrządów i aparatów lub ich części zanieczyszczonych stopionymi poliamidami i urządzenie do stosowania tego sposobu

1 Dysze przedziałnicze, pompy przedziałnicze i inne
części aparatury stosowane do wyrobu kształtek
z poliamidów, zanieczyszczone stopionym tworzy-
wem oczyszcza się przeważnie przez wypalanie
w temperaturze czerwonego żaru. Inne metody
oczyszczania polegają na traktowaniu kwasem azo-
towym albo stopioną solą. Sposoby te wykazują
jednak tę wadę, że są przyczyną powstawania usz-
kodzeń metalowej aparatury. Działaniem wody pod
ciśnieniem usuwa się stopioną masę z zanieczysz-
czonych części w sposób niewystarczający tak, że
pozostaje lepki film, który trzeba usunąć przez
wypalenie albo przy pomocy kwasu azotowego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania
przyrządów i aparatów względnie ich części,
zanieczyszczonych stopionymi poliamidami bez wy-
wołania korozji i zendry na metalu. Wynalazek
wykorzystuje stwierdzenie, że poliamidy w obec-
ności alkoholi ulegają przy wyższych temperatu-
rach depolimeryzacji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że
oczyszczane części traktuje się w temperaturze po-
wyżej 250°C najlepiej w temperaturze od 250 do
300°C i powyżej jedno lub wielowodorotlenowymi
alkoholami pod ciśnieniem ich par panującym
w danej temperaturze, względnie, jeśli alkohole
wykazują odpowiednio wysokie temperatury wrze-
nia, przy ciśnieniu normalnym, tak długo, aż za-
równy czysty, jak i skrakowany poliamid rozłożo-
ny zostanie do produktów, które pod normalnym

2 ciśnieniem rozpuszczają się w zastosowanym alko-
holu względnie wodzie, po czym po ochłodzeniu
przemywa się oczyszczone elementy wodą, lub roz-
cieńczonym kwasem mineralnym i następnie wodą
lub alkoholem.

Działanie depolimeryzacyjne alkoholi w wyż-
szych temperaturach pod ciśnieniem wykorzysty-
wano już do depolimeryzacji odpadków poliamido-
wych w temperaturach między 160—300°C pod
ciśnieniem w obecności wody lub alkoholi, zwłasz-
cza alkoholi jednowodorotlenowych, aż do upłyn-
nienia materiału.

Depolimeryzowany produkt polimeryzowano na-
stępnie ponownie w znany sposób. Tą znaną me-
todą powodowano wprowadzić upłynnienie poliami-
du przez częściową depolimeryzację, przy czym
ciężar cząsteczkowy osiągnano niższy od ciężaru
cząsteczkowego produktu wyjściowego, nie stoso-
wano natomiast odbudowy poliamidów do mono-
meru albo niższych polimerów. Nie opisano rów-
nież sposobu, w którym poddawano by odbudowie
do monomeru nie tylko czysty poliamid, ale rów-
nież poliamid krakowany.

Znane jest ogrzewanie odpadów poliamidowych
z rozpuszczalnikami, między innymi alkoholami,
zwłaszcza jednowodorotlenowymi, które w normal-
nej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem nie
rozpuszczają poliamidów, w zamkniętym zaś na-
czyniu w temperaturach do 220°C rozpuszczają te
poliamidy. Zachodzi przy tym już po krótkim cza-

sie traktowania czysto fizyczny proces rozpuszczania. Z uzyskanego roztworu poliamid wytrąca się bowiem po oziębieniu jako ziarnista masa, wysokocząsteczkowa, którą po rozdrobnieniu można stosować do odlewu wtryskowego.

Znany jest również fakt, że poliamid rozpuszcza się w gorącym glikolu etylenowym. Klarowny roztwór występuje tylko na gorąco. Z chwilą ochłodzenia, proces rozpuszczania ustaje. Następuje zmętnienie i zalepienie poliamidem aparatury i części urządzeń. Przepłukanie wodą nie daje spodziewanego efektu. Również w tym przypadku mamy do czynienia z procesem fizycznego rozpuszczania poliamidu, przy czym tylko nieznaczne jego ilości przechodzą do roztworu.

W przeciwieństwie do tego, w sposobie według wynalazku następuje między poliamidem i alkoholem chemiczna reakcja, podczas której następuje odbudowa poliamidu, a wytworzone monomery albo niższe polimery znajdują się w stanie rozpuszczonym w alkoholu. Pozostają one nadal w stanie rozpuszczonym nawet po ochłodzeniu roztworu i dlatego można je z łatwością wypłukać wodą.

Dzięki bardzo dużej rozpuszczalności w alkoholu częściowo ciekłych produktów reakcji odbudowy efekt oczyszczania jest nadzwyczaj korzystny. Otrzymane związki nie wytrącają się po ochłodzeniu roztworu w postaci stałych cząstek lecz pozostają w roztworze. Przez przepłukanie można je z oczyszczonych części łatwo usunąć.

Możliwość stosowania sposobu według wynalazku do oczyszczania aparatury i przyrządów względnie ich części z resztek stopionego poliamidu bez uszkodzenia aparatury była nieoczekiwana, ponieważ zanieczyszczenia nie stanowią wyłącznie chemicznie czystych poliamidów, lecz składają się z produktów w dużym stopniu zmienionych przez kraking. Nie można było w żaden sposób przewidzieć, że powyższe zanieczyszczenia będą się zachowywać przy proponowanym traktowaniu w sposób identyczny jak czysty poliamid.

W ciągu 20 lat wytwarzania i stosowania poliamidów nie znaleziono dotychczas sposobu oczyszczania aparatury nadającego się do stosowania na skalę techniczną, któryby przebiegał bez korozji i wytwarzania zendry, ewentualnie bez ciepłego oddziaływania na metal wywołującego szkodliwą zmianę jego struktury. Nawet przy najnowocześniejszych sposobach oczyszczania urządzeń przy pomocy stopów soli, nie unikają się korozji. Ten ostatni sposób nastrocza również inne trudności i nie zawsze jest niezawodny, bowiem reakcja może przebiegać wybuchowo i nie jest tak łatwa do opanowania, jak na przykład manipulacja z autoklawem.

W sposobie według wynalazku mogą być stosowane w zasadzie zarówno alkohole pierwszorzędowe, jak drugo i trzeciorzędowe, jedno lub wielowodorotlenowe w postaci czystej albo zmieszane z wodą, albo mieszaniny tych alkoholi, na przykład metanol, etanol, propanole, butanole, glikol, propandiole, butandiole, pentandiole, heksandiole, pinakole itd., gliceryna i związki pochodne, erytryty, pentyty, heksyty, cykliczne alkohole, jak

mono- i polihydroksycykloheksan, jak również pochodne wymienionych związków zawierające grupy alkilowe, aryłowe, chlorowe, grupy aminomerkapto, grupy okso, grupy alkoksyłowe, aryloksyłowe i karboksylowe, aromatyczne alkohole, jak fenole, krezole i pochodne tych związków, alkohole aromatyczno-alifatyczne.

Alkohole o niższej temperaturze wrzenia mają z uwagi na ciśnienia par powstających w warunkach wymaganych temperatur mniejsze znaczenie praktyczne. Korzystne wyniki osiąga się stosując glikol (1,2-dwuhydroksyetan) dzięki stosunkowo niskiej prężności par i nieograniczonej zdolności mieszania z wodą.

Czas potrzebny do oczyszczania zależy z jednej strony od stopnia zanieczyszczenia oraz od tego w jakim stopniu dostępne są dla alkoholu zabrudzone części, z drugiej strony od wysokości użytej temperatury. W temperaturach leżących poniżej 300°C działanie trwa od 1—4 godzin zależnie od stopnia zanieczyszczenia i od tego w jakim stopniu dostępne są części oczyszczane, podczas gdy w temperaturach powyżej 300°C czas zostaje znacznie skrócony na przykład do 20 minut, a nawet wystarcza w tych temperaturach zwyczajne zagrzanie i natychmiastowe wyłączenie, aby otrzymać prawidłowe oczyszczone części aparatury.

Przez dodanie odpowiednich katalizatorów na przykład kwasów mineralnych, chlorku amonu w małych ilościach, można w sposobie według wynalazku skrócić czas oczyszczania i ewentualnie obniżyć temperaturę dzięki przyspieszeniu reakcji.

Jako środek do przepłukiwania w rachubę wchodzi, ze względów ekonomicznych, w pierwszej kolejności woda; można również płukać rozcieńczonym kwasem mineralnym i następnie wodą, lub pod koniec płukać alkoholem.

Alkohol może być po wielokrotnym użyciu oczyszczony przez destylację i ponownie stosowany. Część alkoholu, która podczas reakcji z polimerem ulega estryfikacji może być przed destylacją przeprowadzona ponownie w alkohol przez hydrolizę estru znanymi metodami, jak przy pomocy kwasu mineralnego, ługu albo odczynnika Twitchell'a.

Przykład I. Przeznaczone do oczyszczenia elementy umieszcza się w autoklawie. Elementy te ustawia się skośnie na podstawkach, zaopatrzonych w szczeliny względnie otwarki i całość w postaci statywu umieszcza się w autoklawie. Następnie napełnia się autoklaw glikolem tak, aby elementy przeznaczone do czyszczenia były zanurzone. Po zamknięciu autoklawu ogrzewa się przez 1—2 godzin do 280°C (ciśnienie 8 atm). Po ostudzeniu wyjmuje się elementy, przemycza wodą i suszy. W wyniku tego otrzymuje się czysty błyszczący materiał. Otwory dysz przedziałniczych oraz wnętrza pompki przedziałniczej są całkowicie oczyszczone. Otwory dysz nie wymagają przekłucia igłami, jak to konieczne jest przy metodzie wypalania. Wprowadzony glikol pozostawia się w autoklawie; po 5—10 krotnym użyciu oczyszcza się go i regeneruje przez destylację.

Przykład II. Przeznaczone do czyszczenia elementy umieszcza się w autoklawie. Autoklaw napełnia się propanolem aż do przykrycia oczysz-

czanych elementów. Po zamknięciu autoklawu ogrzewa się go przez 10—14 godzin do temperatury 220—230°C (ciśnienie około 25—33 atm.). Po ostygnięciu otwiera się autoklaw, wyjmując materiał i przemycza wodą i suszy.

Przykład III. Oczyszczane elementy ogrzewa się z butandiolem 1,4 (temperatura wrzenia 230°C) w zamkniętym autoklawie przez 1—2 godzin do 250°C (ciśnienie około 1—2 atm.). Po ochłodzeniu i otwarciu autoklawu, wyjmując materiał i przemycza wodą, a wreszcie suszy.

Przykład IV. —Oczyszczane elementy ogrzewa się przez 1—2 godzin w zamkniętym autoklawie z alkoholem fenyloetylowym (temperatura wrzenia 220°C przy ciśnieniu 750 mm/Hg) do temperatury 270°C (ciśnienie około 2—3 atm.) i następnie przemycza wodą i suszy.

Przykład V. Oczyszczane elementy zadaje się w naczyniu reakcyjnym, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, gliceryną albo glikolem trójetylenowym. Ogrzewa do wrzenia (temperatura wrzenia gliceryny względnie glikolu trójetylenowego wynosi 290°C) i gotuje przez 1—2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu roztworu wyjmując materiał i przemycza wodą albo rozcieńczonym kwasem siarkowym, następnie wodą i w końcu suszy.

Sposób według wynalazku nadaje się doskonale do czyszczenia wszelkiego rodzaju urządzeń i aparatów względnie ich części, zanieczyszczonych poliamidami. Sposób według wynalazku działa nawet wówczas, gdy zanieczyszczenie jest bardzo silne, a polimer tworzy czarne narosty. W porównaniu do metod wypalania w czerwonym żarze z dostępem powietrza w piecu elektrycznym oszczędza się znaczne ilości energii (na piec 8—10 KW). Części metalowe otrzymuje się w postaci czystej i błyszczącej bez możliwości występowania korozji lub zendry. Sposób według wynalazku nie ogranicza się tylko do czyszczenia aparatów i części aparatury z metalu; nadaje się on również do oczyszczania wszelkiego rodzaju przyrządów i części zanieczyszczonych poliamidem, o ile tworzywo jest odporne na działanie stosowanego alkoholu.

Przy czyszczeniu dysz przedziałniczych osiąga się doskonałe wyniki również przy dyszach z otworami podłużnymi o małych wymiarach. Oczyszczając można na przykład dysze przedziałnicze, pompki przedziałnicze, korpusy pomp, naczynia reakcyjne, autoklawy, ruszty przedziałnicze, przyrządy pomiarowe itd.

Do oczyszczania okresowego wystarcza autoklaw lub inne naczynie reakcyjne, przy czym oczyszczanie wykonuje się sposobami podanymi w przykładach. Jeśli oczyszczanie ma odbywać się sposobem ciągłym, wówczas konieczne jest stosowanie aparatury pozwalającej na szybkie ochłodzenie oczyszczonego materiału po obróbce pod ciśnieniem bez poważniejszego obniżenia temperatury urządzenia grzejnego autoklawu tak, aby w krótkich odstępach czasu można było prowadzić proces oczyszczania w tym samym naczyniu.

W najkorzystniejszej postaci wykonania aparatura tego rodzaju składa się z jednego lub kilku

autoklawów na ciecz, na przykład ogrzewanych parami dwufenylu, w których znajdują się węzownice chłodzące, połączone z rozdzielaczem wody chłodzącej, przy czym między wylotem wody chłodzącej z autoklawu a odpływem włącza się komorę rozprężania. Autoklaw posiada na przykład cylindryczny płaszcz wewnętrzny, wykonany z nierdzewnej stali. Do ogrzewania autoklawu służy pochylony kocioł do ogrzewania cieczy z wymiennymi elementami grzejnymi.

Niezależnie od systemu rur do ogrzewania i chłodzenia, opisanych agregatów, przewidziany jest zbiornik do przemycania materiałów po traktowaniu ich w autoklawie. Zbiornik ten stanowi, na przykład wannę z dnem sitowym, pod którym umieszcza się węzownicę parową do wprowadzania żywej pary. Skroplona para z tego samego przewodu służy do napełniania wanny.

Do umieszczania materiału, przeznaczonego do czyszczenia w poszczególnych naczyniach reakcyjnych, stosuje się statywy składające się z kilku dziurkowanych talerzy, które można na szynie prowadzić od zbiornika do zbiornika. W zbiornikach przewidziane są urządzenia do przyjmowania statywów.

Na rysunku przedstawiono w sposób schematyczny urządzenie według wynalazku, w wykonaniu przewidującym stosowanie dwóch autoklawów 1 i 1'. Autoklaw 1 przedstawiony jest w przekroju. W przekroju uwidocznił się płaszcz grzejny 2 i węzownica chłodząca 3. W dolnej części autoklawu znajduje się oparcie dla statywu talerzowego 4. Pokrywa 5 autoklawu jest osadzona wychylnie i posiada przeciwwagę 6. W górnej części płaszcza zewnętrznego przyspawany jest króciec 7 z urządzeniem do napełniania i przyrządami pomiarowymi dla pary cieczy. W dolnej części płaszcza znajduje się króciec wylotowy 8 na kondensaty. W górnej części płaszcza wewnętrznego znajduje się króciec do przyrządów pomiarowych 9 i odpowietrzania 10.

Kocioł ogrzewający ciecz 11 posiada grzejniki 12. W górnej pokrywie umieszczone są króćce 13 dla wytworzonej pary grzejnej. Króciec 14 w dolnym dnie naczynia służy do odpuszczania cieczy grzejnej. Króciec grzejny dla systemu grzejnego 12 jest w dolnej części zbiornika skierowany ku górze. Dzięki temu można przy awariach wymienić system grzejny bez odpuszczania gorącej cieczy grzejnej i usunąć prędko przeszkody, bez oddziaływania na przebieg procesu. W tym samym celu kocioł ustawiony jest też pod ostrym kątem, na przykład 30°. Płynowskaz 15, termometr 16 i manometr 17 oraz króciec odpowietrzający 18 są uzupełnieniem aparatury. Przewód 19 służy do odpowietrzania cieczy grzejnej. Przewodem 20 prowadzi się ciecz grzejną do płaszcza zewnętrznego 2 autoklawu 1 względnie 1'.

W dolnej części naczynia 22 włączonej między króćcem wylotowym 8 i odpływem wody chłodzącej 21 znajduje się rura przelewowa 23, która stanowi zamknięcie wodne. Naczynie rozprężające otwarte jest na górze. W górnej części znajduje się króciec do wtryskiwania wody chłodzącej płynącej z przewodu 24.

Korzystne jest włączenie naczynia rozprężającego, ponieważ na początku procesu chłodzenia wychodzi woda chłodząca z węzownicy w postaci pary. Do tej pary wtryskuje się tak długo wodę, aż z przewodu przelewowego 23 zacznie wychodzić ciepła woda.

W zbiorniku do spłukiwania 25 znajduje się dno z siatki 26, pod którym znajduje się węzownica parowa 27 dla pary doprowadzanej z przewodu 28. Wodę w tym zbiorniku ogrzewa się przy pomocy pary z belkotki do temperatury 60—70°C. W górnym końcu krawędzi zbiornika znajduje się przelew do wody 29. Statyw składający się z talerzy 30', 30" itd., przeznaczony do umieszczenia przedmiotów oczyszczanych jest połączony przy pomocy urządzenia zawieszającego 31 z szyną 32. Wodę chłodzącą doprowadza się do węzownic chłodniczych 3 z rozdzielacza wody 33 poprzez króciec 34.

Do autoklawu wprowadza się tyle cieczy oczyszczającej, aby wszystkie przedmioty przeznaczone do oczyszczania zanurzone były w cieczy. Następnie ogrzewa się autoklaw. Sterowanie i regulacja ogrzewania są automatyczne. Po ukończeniu procesu gotowania, ochładza się ciecz oczyszczającą do temperatury 100°C przy pomocy wody chłodzącej. Płaszcz zewnętrzny nie chłodzi się. Po odpowietrzeniu autoklawu można wyjąć statyw razem z oczyszczonymi przedmiotami. Statyw ochładza się, następnie w zbiorniku spłukującym. Następnie oczyszczone elementy suszy się przy pomocy sprężonego powietrza.

Zaletą aparatury według wynalazku polega na tym, że można utrzymać wysoką temperaturę płaszcza zewnętrznego autoklawu mimo ochłodzenia jego wnętrza. W ten sposób oszczędza się energię i czas przy ogrzewaniu wstępnym, bowiem można natychmiast umieścić dalszy wsad z zanieczyszczonymi przedmiotami. Normalnie potrzeba do oczyszczenia elementów wraz z zagrzaniem

autoklawu czasu około 3,5—4,0 godzin. Nie chłodząc płaszcza grzejnego autoklawu podczas wyjmowania oczyszczonych elementów proces oczyszczania skrócony zostaje do 2,5 godzin. Dzięki temu można stosować naczynia o mniejszych wymiarach, co również pozwala na oszczędność energii cieplnej i czasu. Opisany sposób postępowania jest dla dużej produkcji bardzo rentowny, bowiem przeznaczone do oczyszczania elementy nie otrzymuje się od razu, lecz w pewnych odstępach czasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania przyrządów i aparatów lub ich części, zanieczyszczonych stopionymi poliamidami, przez traktowanie alkoholami w wyższych temperaturach, **znamienny tym**, że przeznaczone do oczyszczenia elementy traktuje się tak długo w temperaturach leżących powyżej 220°C, najlepiej w granicach od 250 do 300°C i powyżej, alkoholami jedno lub wielowodorotlenowymi, pod ciśnieniem każdorazowo odpowiadającym tej temperaturze, lub w przypadku stosowania alkoholu o wysokiej temperaturze wrzenia pod ciśnieniem normalnym, aż zarówno czysty, jak i skrakowany polimer odbudowany zostanie do produktów, które rozpuszczają się pod normalnym ciśnieniem w użytym alkoholu lub wodzie, po czym po ochłodzeniu spłukuje się oczyszczane elementy wodą lub rozcieńczonym kwasem mineralnym i następnie wodą lub alkoholem.
2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że posiada jeden lub kilka autoklawów ogrzewanych parą cieczy, w których wnętrzu znajdują się węzownice chłodzące, połączone z rozdzielaczem wody chłodzącej, przy czym między wylotem wody chłodzącej z autoklawu i odpływem, umieszczone są ewentualnie komory rozprężenia.

