

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

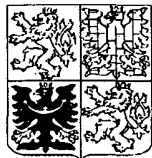
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 324-96

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02. 02. 96**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 01. 97**  
(Věstník č. 1/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**B 01 J 20/30**

(71) Přihlášovatel:

Vysoká škola chemicko-technologická,  
Praha, CZ;

(72) Původce:

Linek Václav Doc. Ing. CSc., Praha, CZ;  
Šulc Jiří Ing., Newport Beach, CA, US;  
Stoy Artur Doc. Ing., Praha, CZ;

(74) Zástupce:

Kubíčková Květoslava Ing., Doubravčická  
2201, Praha 10, 10000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob hydrofilizace výplní z plastů pro  
výměníky hmoty**

(57) Anotace:

Způsob hydrofilizace výplní z plastů pro výměníky hmoty oxidem sírovým v plynné fázi spočívá v tom, že se působí suchým sulfonačním plynem na suché výplně za subatmosférického tlaku při teplotě, při které je oxid sírový v plynném stavu, potom se neutralizuje suchým, amoniak obsahujícím plynem rovněž za subatmosférického tlaku, tlak se vyrovná na atmosférický suchým inertním plynem, načechá se výplně mimo prostor, v němž byla provedena sulfonace a neutralizace, opláchne vodnou kapalinou a vysuší.

CZ 324-96 A3

Způsob hydrofilizace výplní z plastů pro výměníky hmoty

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu povrchové hydrofilizace výplní z plastů, jako Raschigových nebo Pallových kroužků a podobně, pro výměníky hmoty oxidem sírovým v plynné fázi.

Dosavadní stav techniky

Povrchová hydrofilizace výplní z hydrofóbních plastů pro absorpční kolony a jiné kolony za účelem zvýšení účinnosti procesů výměny hmoty je známa z čsl. AO 210 175. Provádí se zředěným oxidem sírovým v plynné fázi. Tento způsob má četné výhody proti dřívějšímu způsobu sulfonací v oleu, popsannému v čsl. AO 169 054 a je mnohem ekonomičtější, ale dosud měl podobnou ekologickou nevýhodu jako sulfonace oleem nebo kyselinou chlorsulfonovou, to je znečišťování ovzduší silně agresivními, zdraví škodlivými látkami. Vzhledem k vysoké reakční rychlosti oxidu sírového se suchými polymery bylo také obtížné dosáhnout, i při mechanickém míchání vsádky, stejnoměrné sulfonace na celém povrchu. Bylo třeba použít přebytku oxidu sírového, jehož značné množství se spotřebovalo v okolí vstupního otvoru pro sulfonační plyn, kdežto na vzdálenějších místech mohla být sulfonace a tím i hydrofilizace neúplná. Pokud nebyla při neutralizaci vyloučena vlhkost, nebylo možné neutralizovat vsádku amoniakem v plynné fázi, protože se přitom vyvinulo velké množství neutralizačního tepla. Neutralizace se proto musela provádět odděleně vodnými roztoky alkálií a tento další stupeň před oplachováním a sušením komplikoval výrobní proces. Příliš prudká sulfonace způsobovala ztmavnutí výlisků, hlavně v okolí přívodu sulfonačního plynu a někdy i sklon k odlupování vrchní vrstvy za mokra.

### Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob hydrofilizace výplní výměníků hmoty z hydrofóbních plastů oxidem sírovým v plynné fázi podle vynálezu, který spočívá v tom, že se působí suchým sulfonačním plynem na suché výplně za subatmosferického tlaku při teplotách, při kterých oxid sírový zůstává v plynné fázi, tj při nichž se ochlazením v důsledku expanze plynu netvoří aerosol oxidu sírového, potom se neutralizuje suchým, amoniak obsahujícím plynem rovněž za subatmosferického tlaku, potom se tlak vyrovná napuštěním suchého inertního plynu na atmosferický, načež se výplně mimo prostor, vněmž byla provedena sulfonace a neutralizace, opláchne vodnou kapalinou a vysuší.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z plynotěsného podtlakového reaktoru, do něhož je zaústěn, popřípadě přes komoru, první ventil spojující reaktor se vzdušným čerpadlem, druhý ventil pro přívod sulfonačního plynu opatřený ohřívacím zařízením, třetí ventil pro přívod suchého amoniaku a čtvrtý ventil pro přívod suchého vzduchu nebo dusíku. Komora může být opatřena vyhřívacím zařízením.

Z plynotěsného reaktoru, naplněného výlisky z hydrofóbních plastů, se vyčerpá vzduch, například na 20 až 100 Torr a napustí se suchý sulfonační plyn složený výhodně z cca 1 až 30 % obj. oxidu sírového a 70 až 99 % obj. suchého inertního plynu, výhodně dusíku. Sulfonační plyn se zahřívá na teplotu, při níž nevzniká expanzí do reaktoru aerosol oxidu sírového. Načež se napustí suchý neutralizační plyn, obsahující 1 až 100 % obj. amoniaku a 0 až 99 % obj. dusíku, tlak se vyrovná, pokud ještě zbývá po neutralizaci v reaktoru podtlak, na tlak atmosferický napuštěním suchého vzduchu nebo dusíku, načež se už mimo reaktor vsázka opláchne vodou a vysuší.

Nový způsob má ve srovnání s dřívějšími způsoby výhodu, že se počáteční evakuací reaktoru na 20 až 100 Torr odstraní veškerá zbytková vlhkost, která by mohla rušit průběh sulfonace. Dále se úplně zabrání znečišťování ovzduší agresivním a zdraví velmi škodlivým kysličníkem sírovým. Při správné volbě složení a množ-

ství napouštěných plynů je i množství amoniaku, které může při vypouštění neutralizované vsázky uniknout, zanedbatelné. Při použití suchých plynů vzniká reakcí oxidu sirového a amoniaku adukt, přičemž se vybaví jen malé množství tepla a zároveň se zčásti zabrání vzniku pevných usazenin na stěnách reaktoru. Teprve při následujícím opláchnutí vsázky mimo reaktor vzniká síran amonný za vybavení hlavního podílu neutralizačního tepla. Toto teplo jen usnadní rozpuštění síranu amonného a očištění výlisků. Další výhodou je, že sulfonační plyn vstupuje do prostoru se sníženým tlakem velkou rychlostí, takže zasáhne i nejvzdálenější části vsázky ve zlomku sekundy. Zároveň se prudkostí vstupujícího plynu vsázka lehce pohne, takže oxid sirový a amoniak zasáhnou i místa, kde se výlisky vzájemně dotýkají, i když zařízení není opatřeno prostředky pro míchání vsázky. Tím je zajištěna stajnoměrná hydrofilizace celého povrchu vsázky. Neutralizace amoniakem má i další výhodu, že odstraní jakékoli zbarvení povrchu, které by bylo způsobeno sulfonací. Odpadající zředěný roztok síranu amonného se dá použít při výrobě umělých hnojiv, takže technologie je bezodpadová. Pokud by bylo účelné získávat koncentrovanější roztoky síranu amonného, lze oplachování řady vsázek vést protiproudě, tj oplachování provádět v několika stupních, přičemž se zprvu použije oplachovací voda z jedné nebo několika předcházejících vsázek a teprve nakonec čistá voda.

Jakékoli jiné uspořádání postupu, například tak, že by se neutralizace prováděla mimo reaktor jinými prostředky než suchým amoniakem, by bylo méně výhodné než provádění sulfonace i neutralizace amoniakem v bezvodém prostředí. Zabránit úniku oxidu sirového do atmosféry by bylo mnohem obtížnější a méně spolehlivé: z reaktoru nemůže při subatmosferickém tlaku plyn uniknout.

#### Obrázek na výkrese

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je schematicky znázorněno na obr.1. Sestává z plynotěsného reaktoru 1, s vyhřívanou komorou 2 obsahující první ventil 3 spojující reaktor se vzdušným čerpadlem, druhý ventil 4 pro přívod sulfonačního plynu

opatřený ohřívacím zařízením, třetí ventil 5 pro přívod suchého, obvykle dusíkem zředěného amoniaku a čtvrtý ventil 6 pro přívod suchého vzduchu nebo dusíku k vyrovnání tlaku v reaktoru na hodnotu okolní atmosféry.

Pro jednoduchost nejsou na výkresu znázorněny plnicí resp. vyprazdňovací otvory s plynotěsnými uzávěry, manometr a teploměr. Stejně není vyznačena případná automatizace, protože tyto věci nesouvisí přímo s předmětem patentu a mohou být libovolného druhu.

Reaktor může případně být v podobě dostatečně tlustostěnného pytle například z polyetylenu, který může být zcela uzavřený a spojený s komorou 2 společným přívodem, zapíchnutým do pytle a vhodně utěsněným, například kotoučkem velmi měkké pryže. Opláchnutí a vysušení se pak provede dodatečně.

Koncentrace oxidu sírového v sulfonačním plynu se volí, výhodně v rozmezí 1 - 30 % obj., stejně jako objem a koncentrace napouštěného neutralizačního plynu, s ohledem na povrch zpracovávaného množství výlisků.

### Příklady provedení

#### **Příklad 1**

Do reaktoru 1 byly vloženy Raschigovy kroužky průměru 25 mm z izotaktického polypropylenu, byly uzavřeny všechny ventily kromě prvního ventilu 3, kterým byl vzduch z reaktoru odsát na hodnotu 75 Torr. Po uzavření prvního ventilu 3 byl otevřen druhý ventil 4 a při teplotě 125°C spojovací trubice mezi směšovačem 2 a reaktorem 1 byla napuštěna směs 95 % obj. suchého dusíku a 5 % obj. SO<sub>3</sub> až do tlaku 150 Torr. Po 5 minutách při teplotě uvnitř reaktoru 48 až 52°C byl druhý ventil 4 uzavřen a po dalších 2 minutách otevřen třetí ventil 5 a napuštěna směs suchého dusíku a amoniaku v poměru 1:1 až k dosažení vnitřního tlaku 250 Torr. Po 2 až 3 minutách byl uzavřen třetí ventil 5 a otevřen čtvrtý ventil 6 až do vyrovnání vnitřního tlaku na tlak atmosférický přívodem vnějšího suchého vzduchu. Kroužky byly pak vysypány do kádě s vodou, kde byly za míchání opláchnuty, po vyjmutí ponechány odkapat a převedeny do sušárny, v níž byly usušeny ve

vznosu proudem 60°C teplého vzduchu. Kroužky byly na celém povrchu stejnoměrně vysoce hydrofilní, takže vodné kapaliny po nich stékaly v tenkém spojitým filmu.

### Příklad 2

Týž reaktor jako v příkladu 1 byl do tří čtvrtin naplněn sedlovitými výlisky z nízkotlakého polyetylenu. Reaktor byl potom evakuován prvním ventilem 3 na 50 Torr po dobu 10 minut, čímž byly odstraněny poslední zbytky adsorbované vlhkosti z povrchu výlisků. Pak byl první ventil 3 uzavřen a druhým ventilem 4 byla napuštěna směs 96 % obj. suchého dusíku a 4 % obj. SO<sub>3</sub> teploty cca 50°C při zapnutém topení na společném vstupním potrubí ve směšovači 2. Vnitřní tlak na konci sulfonace byl 110 Torr při teplotě 45°C. Po 3 až 5 minutách byl druhý ventil 4 uzavřen a otevřen třetí ventil 5, kterým byla napuštěna suchá směs 50 % obj. dusíku a 50 % obj. amoniaku do tlaku cca 220 Torr. Po 3 minutách byl třetí ventil 5 uzavřen a otevřením čtvrtého ventilu 6 byl přívodem suchého dusíku vyrovnán tlak na hodnotu tlaku vnější atmosféry. Další postup byl jako v příkladu 1.

### Příklad 3

Pallovy kroužky vylišované z polyvinylidenfluoridu byly zpracovány způsobem popsáním v příkladu 1 s tím rozdílem, že sulfonační plyn obsahoval 8 % obj. oxidu sírového a 92 % obj. suchého dusíku, evakuace před sulfonací trvala 15 minut při 50 Torr, sulfonace trvala 4 minuty při 120 Torr a neutralizace směsí 60 % obj. suchého dusíku a 40 % obj. suchého amoniaku trvala 3 minuty při tlaku 280 Torr. Výsledek byl stejný jako v příkladu 1.

Při aplikaci postupu na výlisky z jiných polymerů se vychází z nižších koncentrací oxidu sírového, které se postupně zvyšují. Množství par oxidu sírového je dáno velikostí reaktoru a teplotou, jejich přebytek se udržuje co nejnižší, jen aby bylo zajištěno hydrofilizování celého povrchu vsádky. Se snižující se koncentrací oxidu sírového se prodlužuje doba sulfonace a zvyšuje konečný tlak v sulfonačním stupni. Podmínky se rovněž přizpůsobí reaktivitě polymeru, odchylky v tomto směru však jsou zpravidla

malé. Výsledkem má být hladký sulfonací nezbarvený povrch, který se vodou a vodnými roztoky dokonale smáčí a nemá tendenci k oddělování.

Obvykle se podmínky pohybují v rozmezí: Evakuace cca 20 až 100 Torr, sulfonace při koncentraci oxidu sírového v sulfonačním plynu cca 1 až 10 % při teplotě cca 50°C, tlak cca 100 až 200 Torr, neutralizace plynem, obsahujícím kromě suchého dusíku nebo vzduchu 1 až 100 % amoniaku za tlaku cca 200 až 300 Torr, teplota přívodu sulfonačního plynu v komoře 2 cca 100 až 150 °C, čímž se zabrání vzniku aerosolu oxidu sírového v důsledku expanze plynu do reaktoru. Tyto podmínky nejsou příliš kritické a dají se obvyklým způsobem ve vzájemné závislosti měnit i mimo uvedené optimální meze.

Pod pojmem "vodná kapalina" se rozumí voda nebo zředěné vodní roztoky. Plynem, zředujícím oxid sírový v sulfonačním plynu může být na příklad dusík, při nižších koncentracích oxidu sírového - obvykle pod 10 % obj. - to může být i suchý vzduch.

V neutralizačním plynu to může být stejně suchý vzduch jako dusík nebo jiný inertní plyn. Ohřev sulfonačního plynu za účelem kompenzace ochlazení v důsledku expanze se může provést jakýmkoli vhodným způsobem, tedy nejen přímým ohřevem přívodní trubice, ale i na příklad vhodnou úpravou horní části reaktoru za využití zářivého tepla apod. Komora 2 znázorněná schematicky na výkresu může být upravena buďto jako směšovací, ale také jako tepelně izolační obal přívodů plynů, které mohou ústít do reaktoru i odděleně, aby nedocházelo k jejich ucpávání reakčními zplodinami.

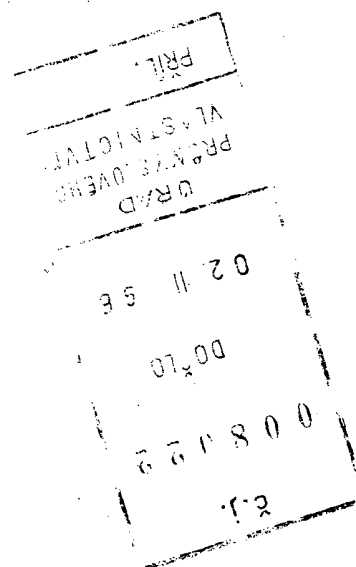
#### Průmyslová využitelnost

Hydrofilní výplně výměníků hmoty, na příklad absorpčních a jiných kolon, lze použít k intenzifikaci přenosu hmoty mezi plyny a polárními kapalnými fázemi.

K hydrofilizaci kysličníkem sírovým podle vynálezu se hodí polymery obsahující atomy vodíku na uhlíkovém řetězci nebo na skupinách k němu připojených.

## P a t e n t o v é   n á r o k y

Způsob hydrofilizace výplní z plastů pro výměníky hmoty oxidem sírovým v plynné fázi, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se působí suchým sulfonačním plynem na suché výplně za subatmosferického tlaku při teplotě, při které je oxid sírový v plynném stavu, potom se neutralizuje suchým, amoniak obsahujícím plynem rovněž za subatmosferického tlaku, potom se tlak vyrovná na atmosferický suchým inertním plynem, načež se výplně mimo prostor, v němž byla provedena sulfonace a neutralizace, opláchnou vodnou kapalinou a vysuší.



DV 324-96

Obr. 1

PRIL.  
PRÉMIJSKÝ VEŘEJNÝ  
URAD  
02. 11. 96  
00310  
008022  
2.1.

