



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204 533

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 13 02 79

(21) PV 953-79

(51) Int. Cl. ³ C 08 F 6/10

// C 08 F 14/06

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)	GLOS JÁN ing., PRIEVIDZA	MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY
Autor vynálezu	PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA	ŠOVČÍKOVÁ MARIANNA ing.,
	KABÍČEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA	MICKA MILOŇ ing. a
	DOBROTKA JOZEF dipl. tech., BOJNICE	ILČÍK ŠTEFAN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob demonomerizácie suspenzií polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu

Vynález o názve "Spôsob demonomerizácie suspenzií polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu" sa týka spôsobu kontinuálneho odstraňovania monomérov z vodných disperzií homo-, resp. kopolymérov vinylchloridu, ako aj zariadenia pre tento účel.

Demonomerizácia sa uskutočňuje tak, že suspenzia sa fluidizuje prúdmi nasýtenej vodnej pary o tlaku 0,15 až 0,5 MPa, pričom priemer jednotlivých prúdov je 0,5 až 4 mm na 0,1 až 4 % spodnej plochy vrstvy, lineárna rýchlosť pary na vstupe prúdov je 20 až 35 m/s a kontaktný čas pary s fluidizovanou suspenziou je 40 až 250 s, pričom množstvo privádzanej pary je 30 až 100 kg na 1 m³ suspenzie a fluidizovaná suspenzia sa odvádza do ďalšieho stupňa a po dosiahnutí požadovanej koncentrácie monomérov sa vedie na ďalšie spracovanie.

Vynález sa týka spôsobu kontinuálneho odstraňovania monomérov z vodných disperzií polymérov, najmä odstraňovania monomérneho vinylchloridu z vodných disperzií homo-, resp. kopolymérov vinylchloridu, ako aj zariadenia pre tento účel.

Bolo zistené, že monomérny vinylchlorid je karcinogénna látka, ktorá pri dlhodobom vystavení organizmu koncentráciám niekoľko desiatok ppm vo vzduchu môže vyvolať u ľudí rakovinový proces. Výroba polyvinylchloridu, ako jednej z najdôležitejších plastických látok, z roka na rok neustále stúpa a nachádza veľmi široké uplatnenie v najrôznejších oblastiach nášho života. Súčasne s tým však rastie i rozsah ohrozenia ľudského zdravia monomérnym vinylchloridom. Aby sa zabránilo škodlivému pôsobeniu monomérneho vinylchloridu na organizmus, je nevyhnutne potrebné odstrániť zvyškový monomérny vinylchlorid z polyvinylchloridu ešte pred jeho spracovaním na minimálnu možnú mieru. Hygienické predpisy pre priamy styk s požívatinami udávajú povolenú hranicu 1 ppm vinylchloridového monoméru. Vzhľadom k tomu, že obsah monoméru v disperzii polyméru býva 2 až 4 % hmot. (na suchý produkt), predstavuje regenerácia zvyškového monoméru i ekonomický prínos.

K odstraňovaniu zvyškového vinylchloridu z homo- alebo kopolymérov vinylchloridu sa používa veľké množstvo rozličných postupov, ktoré možno rozlíšiť od seba charakterom východiskovej spracovávanej suroviny.

K najčastejšie užívaným postupom znižovania obsahu vinylchloridového monoméru v polyméroch na báze vinylchloridu patrí tepelné spracovanie polymérnych suspenzií priamo v autokláve (NSR 2 500 765) alebo v samostatnom prídavnom zariadení (NSR 2 546 265) zahrievaním suspenzie na 70 až 90 °C po dobu niekoľkých hodín. Suspenziu možno tepelne demonomerizovať aj tak (NSR 2 429 777 a NSR 2 439 203), že v desorbčnom zariadení sa nastaví tlak na takú hodnotu, aby suspenzia pri 70 až 90 °C vrela. Výhodou týchto postupov je relatívne dobrá manipulovateľnosť so spracovávanými suspenziami, konštrukčná nenáročnosť desorbčných zariadení a pomerne dobrá účinnosť desorpcie. Nevýhodou je najmä vysoká spotreba energie.

Vysokoučinným postupom odstraňovania zvyškového monoméru je tepelné spracovanie odstredeného polymérneho koláča. Na vlhký koláč sa pôsobí nasýtenou alebo prehriatou vodnou parou (NSR 2 541 809 a NSR 2 534 794), ktorá pôsobí ako teplonosné médium i ako prenášač hmoty (vinylchloridu). K ohrevu odstredeného koláča možno použiť aj dielektrický vysokofrekvenčný ohrev (NSR 2 556 435). Napriek vysokej účinnosti sa tieto postupy prakticky neuplatňujú, pretože zhoršená manipulovateľnosť kladie veľmi vysoké nároky na konštrukciu (najmä kontinuálnych) zariadení. U týchto postupov sa tiež prejavuje väčšia pravdepodobnosť degradácie polyméru následkom lokálnych prehriatí polyméru na styku s horúcou stenou zariadenia.

Tepelné spracovanie prášku, resp. granulátu pomocou vyhriatych plynov a pár vo fluidnej vrstve uvádza NSR 2 451 988. Nevýhodou sú najmä vysoké konštrukčné a energetické nároky.

Sú známe aj postupy, pri ktorých sa do vyhriatej suspenzie vedie prúd inertného

204 533

plynu (N_2 , vzduch, CO_2 , CH_4 , zemný plyn a i.), ktorý so sebou strháva uvoľnený vinylchlorid (Belg. 839 320, Jap. Kokai 76 052 486). Tieto postupy majú oproti vyššie uvedeným nevýhodu najmä v podstatne nižšej účinnosti.

V poslednom období sa objavilo viacero patentových prihlášok, ktoré riešia demonomerizáciu polyvinylchloridových suspenzií v desorpčných zariadeniach kolónového typu. Demonomerizačná kolóna podľa NSR 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 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 2 714 685, kde kolóna pozostáva z valcoovitej 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 najúčinnnejším doteraz známym demonomerizačným zariadeniam patrí sitová kolóna firmy Hocht AG (NSR 2 550 023 a NSR 2 640 546). Jedná sa o sitovú kolónu, ktorá podľa príkladov má 14 až 17 etáží so sitami (medzerovitosť ~ 6 %, ϕ otvorov 2 mm) opatrenými 1 až 3 prepádovými rúrkami s výškou prepádov 12 cm. Množstvo zvyškového monoméru vinylchloridu v suspenzii spracovanej v uvedenej kolóne je okolo 10 ppm.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob demonomerizácie suspenzií polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu pôsobením plynov a/alebo pár pri zvýšenej teplote uskutočňuje tak, že suspenzia sa fluidizuje prúdmi nasýtenej vodnej pary o tlaku 0,15 až 0,5 MPa, s výhodou 0,3 až 0,5 MPa, pričom priemer jednotlivých prúdov je 0,5 až 4 mm, s výhodou 1,5 až 2,5 mm na 0,1 až 4 %, s výhodou 0,5 až 2 % spodnej plochy vrstvy, lineárna rýchlosť pary na vstupe prúdov je od 20 do 35 m/s, s výhodou 25 až 30 m/s a kontaktný čas pary s fluidizovanou suspenziou je od 40 do 250 s, s výhodou od 60 do 120 s. Množstvo privádzanej pary je 30 až 100 kg, s výhodou 40 až 70 kg na 1 m³ suspenzie a fluidizovaná suspenzia sa odvádza do ďalšieho stupňa a po dosiahnutí požadovanej koncentrácie monomérov sa vedie na ďalšie spracovanie.

Medzi hlavné výhody postupu podľa vynálezu možno zaradiť predovšetkým tú skutočnosť, že postup umožňuje spracovávať suspenzie s vysokým obsahom monoméru (okolo 20 000 až

30 000 ppm), pričom v suspenzii opúťajúcej kolónu sa dosahuje požadovaná koncentrácia monomérneho vinylchloridu (napr. 3 až 25 ppm). Dosahovaný stupeň oddelenia monomérov sa ľahko riadi voľbou účinnosti kolóny (počtom etáží). Postup umožňuje lepšie využitie priestoru kolóny, keď v 1 m³ kolóny za hodinu možno demonomerizovať 30 až 60 m³ suspenzie. Aj pri takomto zaťažení pri dodržaní podmienok podľa vynálezu je chod kolóny stály so stabilnou účinnosťou a v dôsledku vysokej turbulencie dosahuje sa na jednu etáž vysoká účinnosť demonomerizácie. Postup sa javí priaznivo aj po stránke energetickej, keď spotreba pary na 1 kg finálneho produktu je 0,15 až 0,3 kg pary.

Postupom a zariadením podľa vynálezu možno spracovávať všetky typy suspenzného polyvinylchloridu a kopolymérov vinylchloridu s vinylacetátom alebo nižšími olefinmi, ako aj suspenzie húževnatého polyvinylchloridu, chlórovaného polyvinylchloridu a tiež suspenzie kopolymérov vinylchloridu s kyselinou akrylovou a/alebo metakrylovou a/alebo jej esterami. Spracovávané suspenzie spravidla obsahujú od 10 do 50 % hmot. sušiny; uvedené hodnoty nie sú však limitujúce. Pred vstupom do kolóny sa suspenzia vyhrieva priamym, resp. nepriamym ohrevom na teplotu blízku bodu varu (za daných tlakových podmienok).

Vyhriata suspenzia sa nastrekuje na hlavu viacetážovej sitovej kolóny, pričom pod pojmom viacetážová sitová kolóna sa predpokladá aspoň dvojetážová sitová kolóna. Etáže sú osobitne upravené tak, že každá etáž je tvorená sitovým dnom o medzerovitosti 0,1 až 4 %, s výhodou 0,5 až 2 %, cez ktoré prechádza jeden alebo viac prepádov (obvykle prepádových rúrok), pričom celková plocha prierezov prepádov je 2 až 10 %, s výhodou 4 až 7 % z plochy prierezu kolóny.

Suspenzia sa vo fluidizovanom stave udržiava na sitovej etáži pôsobením nasýtenej, resp. prehriatej vodnej pary, ktorá prechádza otvormi sita. Lineárna rýchlosť pary v otvoroch sita je 20 až 35, s výhodou 25 až 30 m/s. Výškou prepádov sa zabezpečuje požadovaný kontaktný čas pary s fluidizovanou suspenziou v rozmedzí 40 až 250 s, s výhodou v rozmedzí 60 až 120 s. Výška prepádov nad sitom je obvykle v rozmedzí 200 až 500 mm. Prepádmi odohádza suspenzia z vyššej etáže na nižšiu, resp. ak koncentrácia monoméru dosahuje požadovanú hodnotu, odvádza sa suspenzia na ďalšie spracovanie. Prepádová rúrka zasahuje do výšky 40 až 100 mm nad sito nižšej etáže, pričom na vytvorenie hydraulických a hydrostatických pomerov nevrtaná plocha sita pod prepádovou rúrkou sa rovná alebo je väčšia než plocha prierezu prepádu.

Celková účinnosť postupu sa zvyšuje, ak suspenzia obsahuje 0,0001 až 0,5 % hmot. alkalického alebo amónneho persíranu a súčasne ak sa zabezpečí, aby obsah kyslíka alebo inertného plynu obsahujúceho kyslík v privádzanej pare bol v intervale 0,1 až 10 %, s výhodou 1 až 5 %.

Príklad 1

Suspenzia obsahujúca cca 25 % sušiny a cca 23 000 ppm zvyškového vinylchloridu

204 533

(počítané na sušinu) sa vedie v množstve oca $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ do predhrievača (injektor pary), kde sa kontinuálne ohrieva na teplotu 98°C . Predhriata suspenzia sa potom nastrekuje na hlavu sitovej kolóny nasledovných parametrov:

priemer kolóny	325 mm
počet etáží	4
vzdialenosť medzi sitami	750 mm
výška prepádov	200 mm
medzerovitosť	2 %
pomer plochy prepádov a plochy	
prierezu kolóny	0,024
priemer otvorov	1,9 mm

Vnútorňý povrch kolóny (predovšetkým sit) je vysokoleštený. Celé zariadenie je vyrobené z nehrdzavejúcej ocele.

Pod spodnú etáž sa privádza nasýtená vodná para ($0,5 \text{ MPa}$) v množstve 80 kg/h . Protiprúdom oboch médií nastáva dokonalý kontakt a úplná desorpcia zvyškového vinylchloridu z polymérnych častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98°C , na spodku kolóny je 100°C . Tlakový spád na kolóne je 70 cm vodného stĺpca. Suspenzia odohádzajúca z kolóny obsahuje ešte 30 ppm vinylchloridu (počítané na suchý produkt). Monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou sa odvádza z hlavy kolóny cez odlučovač do chladiča.

Príklad 2

Suspenzia polyvinylchloridu (približne 25 % sušiny) s obsahom okolo $23\,500 \text{ ppm}$ zvyškového vinylchloridu sa vedie do predhrievača (injektor pary v množstve asi $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, kde sa vyhreje na teplotu 98°C . Predhriata suspenzia sa vedie na hlavu sitovej kolóny týchto konštrukčných parametrov:

Ø kolóny	325 mm
počet etáží	4
vzdialenosť medzi sitami	750 mm
výška prepádu	400 mm
medzerovitosť	2 %
pomer plochy prepádov k ploche	
prierezu kolóny	0,024
priemer otvorov	1,9 mm

Vnútorňý povrch kolóny (predovšetkým sit) je vysokoleštený. Celé zariadenie je vyrobené z nehrdzavejúcej ocele.

Pod spodnú etáž sa privádza nasýtená vodná para ($0,5 \text{ MPa}$) v množstve 80 kg/h . Protiprúdny tokom oboch médií t.j. suspenzie a vodnej pary nastáva dokonalý kontakt a desorpcia zvyškového vinylchloridu z polymérnych častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave

kolóny je 99 °C, na spodku kolóny 102 °C. Tlakový spád na kolóne je 130 cm vodného stĺpca. Suspenzia odohádzajúca z kolóny obsahuje ešte 20 ppm zvyškového vinylchloridu (počítané na suchý prášok). Monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou sa odvádza z hlavy kolóny do chladiča.

Príklad 3

Vyhriata suspenzia polyvinylchloridu rovnakej kvality ako v príklade 2 a v tom istom množstve sa nastrekuje na hlavu sitovej kolóny týchto konštrukčných parametrov:

Ø kolóny	325 mm
počet etáží	4
vzdialenosť medzi sitami	750 mm
výška prepádov	400 mm
medzerovitosť	1 %
pomer plochy prepádov k ploche prierezu	0,024
priemer otvorov	1,9 mm

Vnútorňý povrch kolóny je vysokoleštený. Celé zariadenie je vyrobené z nehrdzavejúcej ocele.

Pod spodnú etáž sa privádza nízkotlaková nasýtená para (0,4 MPa) v množstve 50 kg/h. Protiprúdny tokom oboch médií t.j. suspenzie a vodnej pary nastáva dokonalá desorpcia monomérneho zvyškového vinylchloridu z polymérnych častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98 °C, na spodku kolóny 101 °C. Tlakový spád na kolóne je 120 cm. Suspenzia odohádzajúca z kolóny obsahuje ešte 25 ppm zvyškového vinylchloridu. Monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou sa odvádza z hlavy kolóny cez odlučovač do chladiča.

Príklad 4

Suspenzia s obsahom sušiny cca 25 % a obsahom zvyškového vinylchloridu okolo 20 000 ppm monomérneho vinylchloridu sa vedie do predhrievača (injektor pary) v množstve asi 1,5 m³/h. Tu sa vyhreje na teplotu 99 °C. Predhriata suspenzia sa potom nastrekuje na hlavu sitovej kolóny týchto parametrov:

Ø kolóny	325 mm
počet etáží	8
vzdialenosť medzi sitami	750 mm
výška prepádu	200 mm
medzernitosť	1 %
pomer plochy prepádu k ploche prierezu kolóny	0,046

204 533

priemer otvorov

1,9 mm

Vnútorný povrch kolóny je vysokoleštený. Celé zariadenie je vyrobené z nehrdzavejúcej ocele.

Pod spodnú etáž sa privádza nízkotlaková nasýtená para (0,4 MPa) v množstve 60 kg/h. Protiprúdny tokom nastáva intenzívny kontakt suspenzie s parou a dokonalá desorpcia zvyškového vinylchloridu z polymérnych častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98 °C, na spodku kolóny 102 °C. Tlakový spád na kolóne je 150 cm vodného stĺpca. Suspenzia odchádzajúca z kolóny obsahuje ešte 10 ppm zvyškového vinylchloridu. Monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou sa odvádza z hlavy kolóny do chladiča.

Príklad 5

Suspenzia polyvinylchloridu obsahujúca na 25 % sušiny s obsahom 20 000 ppm monomérneho vinylchloridu sa v množstve 1,2 m³/h vedie kontinuálne cez predhrievač (injektor pary) na hlavu sitovej kolóny týchto parametrov:

Ø kolóny	325 mm
počet etáží	8
vzdialenosť medzi sitami	750 mm
výška prepadu	400 mm
medzerovitosť	1 %
pomer plochy prepadu k ploche	
prierezu kolóny	0,046
Ø otvorov	1,9 mm

Predhriata suspenzia (98 °C) prechádza postupne kolónou v protiprúde nízkotlakovej pary (0,4 MPa) v množstve 50 kg/h, ktorá sa privádza pod spodnú etáž. Vnútorný povrch kolóny je vysokoleštený. Protiprúdny tokom sa dosiahne dokonalý styk fáz a tým sa zaručí dokonalá desorpcia zvyškového monomérneho vinylchloridu z polymérnych častíc polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98 °C a na spodku kolóny 105 °C. Tlakový spád je 240 cm vodného stĺpca. Suspenzia odchádzajúca z kolóny obsahuje 2 ppm monomérneho vinylchloridu (počítané na suchý prášok). Monomérny vinylchlorid spolu s vodnou parou odchádza z hlavy kolóny do chladiča.

Príklad 6

Suspenzia ako v predohádzajúcich príkladoch sa v množstve 1,9 m³/h vedie do predhrievača (parný injektor), kde sa vyhreje na teplotu 98 °C. Vyhriata suspenzia vstupuje na hlavu sitovej kolóny týchto parametrov:

Ø kolóny	325 mm
počet etáží	8
vzdialenosť medzi sitami	750 mm

výška prepadu	200 mm
medzerovitost'	1 %
pomer plochy prepadu k ploche	
prierezu kolóny	0,046
Ø otvorov	1,9 mm

Vnútný povrch kolóny je vysokoleštený. Do spodku kolóny sa privádza nízkotlaková para (0,45 MPa) v množstve 70 kg/h. Protiprúdny pohyb oboch médií sa zaručí dokonalý kontakt a dosiahne sa vysoká desorpcia voľného monomérneho vinylchloridu z častí polyvinylchloridu. Teplota na hlave kolóny je 98 °C a na spodku kolóny 102 °C. Tlakový spád v kolóne je 130 cm vodného stĺpca. Zo spodku kolóny odchádza suspenzia obsahujúca 20 ppm zvyškového monomérneho vinylchloridu, zatiaľ čo z hlavy kolóny sa plynná zmes pozostávajúca z desorbovaného vinylchloridu a vodnej pary odvádza do chladiča.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob demonomerizácie suspenzií polymérov alebo kopolymérov vinylchloridu pôsobením plynov a/alebo pár pri zvýšenej teplote, vyznačujúci sa tým, že suspenzia sa fluidizuje prúdmi nasýtenej vodnej pary o tlaku 0,15 až 0,5 MPa, s výhodou 0,3 až 0,5 MPa, pričom priemer jednotlivých prúdov je 0,5 až 4 mm, s výhodou 1,5 až 2,5 mm na 0,1 až 4 %, s výhodou 0,5 až 2 % spodnej plochy vrstvy, lineárna rýchlosť pary na vstupe prúdov je od 20 do 35 m/s, s výhodou 25 až 30 m/s a kontaktný čas pary s fluidizovanou suspenziou je od 40 do 250 s, s výhodou od 60 do 120 s, pričom množstvo privádzanej pary je 30 až 100 kg, s výhodou 40 až 70 kg na 1 m³ suspenzie a fluidizovaná suspenzia sa odvádza do ďalšieho stupňa a po dosiahnutí požadovanej koncentrácie monomérov sa vedie na ďalšie spracovanie.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že privádzaná para obsahuje 0,1 až 10, s výhodou 1 až 5 % kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík a privádzaná suspenzia obsahuje 0,0001 až 0,5 % hmot. persíranu.

3. Viacetážová sitová kolóna na uskutočňovanie spôsobu podľa bodu 1 a 2, vyznačujúca sa tým, že etážové sitá majú medzernitosť 0,1 až 4 %, s výhodou 0,5 až 2 %, výška prepádov je 200 až 500 mm a pomer celkovej plochy prierezov prepádov k ploche prierezu kolóny je 0,02 až 0,1, s výhodou 0,04 až 0,07.