

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	444.909	

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑯ FECHA	⑰ PAIS
⑮ NUMERO		
P 25 04 659.7-44	5.2.1.975	ALEMANIA

⑱ FECHA DE PUBLICIDAD	⑲ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

㉑ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA REFRIGERACION DE UN REACTOR DE POLIMERIZACION CON SU APARATO REALIZADOR".

㉒ SOLICITANTE (ES)

CHEMISCHE MERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT

10 ABR. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4370 M.RL (ALEMANIA) Kreis Recklinghansen

㉓ INVENTOR (ES)

KARL HEINE REINERMANN - EBERHARD SISTIG

㉔ TITULAR (ES)

CHEMISCHE MERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT

㉕ REPRESENTANTE

J. Isern Cuyás, Abogado-Agente de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El presente invento tiene por objeto un procedimiento para la refrigeración de un reactor de polimerización con su aparato realizador, efectuándose la refrigeración mediante la evaporación de uno o varios líquidos contenidos en la dispersión o solución, respectivamente, condensación de los vapores en un refrigerador de retorno y retroceso de los vapores condensados al reactor, así como refrigeración del mismo por medio de un circuito de refrigerantes regulables.
- 5.ª
10. Es sabida en la técnica de polimerización la posibilidad de derivar el calor de reacción que se produce, por ejemplo por medio de estructuras internas caloríferas en el reactor o a través de las paredes del mismo. La refrigeración se puede efectuar también mediante un refrigerador de retorno, pudiéndose emplear este por si solo o junto con otros dispositivos de refrigeración.
15. Sin embargo las medidas de refrigeración arriba indicadas todavía no permiten compensar, en todos los casos y en una forma suficiente, las oscilaciones de temperatura que pueden producirse durante la polimerización en el reactor.
20. Es sabido además un procedimiento (DT - AS 1495 145), que sirve para mantener constante, mediante la regulación de la velocidad de condensación en el refrigerador de retorno, la temperatura de polimerización en el reactor, en cuyo caso se lleva a cabo el cambio de las condiciones de condensación mediante una regulación accionada por la temperatura de polimerización en el reactor. Por lo tanto, se utiliza en este caso la temperatura interior del reactor como magnitud reguladora, preferentemente por ejemplo para un circuito del medio refrigerante del refrigerador de retorno.
- 25.
30. Es una desventaja de este procedimiento el que la regulación

- a menudo no permite una corrección lo suficientemente rápida del valor efectivo al valor nominal de la temperatura interior del reactor, especialmente en los casos en los que existen grandes preparaciones de polimerización, es decir, cuando se trabaja con reactores de aproximadamente 40 m^3 hasta 300 m^3 . Uno de los motivos de esto consiste en el hecho de que el gran volumen del medio refrigerante en el refrigerador de reflujo representa desde el punto de vista de la técnica de regulación, un sistema inerte.
- 5.
10. Se ha planteado el problema de encontrar para estos efectos una regulación que funcione prácticamente sin retardo.
- Se encontro un procedimiento para la refrigeración de una reacción de polimerización de uniones en dispersión o solución respectivamente, llevándose a cabo la refrigeración mediante la evaporación de uno o varios líquidos contenidos en la dispersión o solución respectivamente, condensación de los vapores en un refrigerante de retorno y realimentación de los vapores condensados al reactor, así como refrigeración del mismo por medio de un caudal regulable de medio refrigerante, caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la cantidad termica producida durante la condensación se utiliza como magnitud reguladora para la regulación de la alimentación del medio refrigerante para la refrigeración de retorno.
- 15.
- 20.
25. La cantidad termica producida, el calor de condensación, es ta correlacionada con la temperatura del medio refrigerante en el refrigerador de retorno. Por lo tanto se presta la temperatura del medio refrigerante como magnitud reguladora, utilizando-se preferentemente esta clase de registro.
30. El procedimiento con arreglo al presente invento se puede utilizar, de un modo general, en reactores de polimerización

con refrigeración de retorno. Preferentemente, y en la refrigeración, hay que proceder de tal forma que se emplee el procedimiento de acuerdo con el presente invento conjuntamente con - aquel publicado en la DT-AS 1.495.145.

5. La alta flexibilidad del procedimiento según el presente invento estriba esencialmente en el hecho de que se mide la temperatura del medio refrigerante directamente en la camisa del refrigerador de retorno, pudiéndose alimentar por lo tanto a la regulación, prácticamente sin retardo, todo cambio de temperatura del medio refrigerante producido por el calor de condensación.

10. La aplicación del procedimiento según el presente invento permite regular, dentro de un mínimo de tiempo, de aproximadamente 1 a 2 minutos, prácticamente la capacidad refrigeradora máxima o mínima respectivamente del refrigerador de retorno, compensando por consiguiente las oscilaciones de la temperatura interior del reactor durante el transcurso de la polimerización y manteniéndose prácticamente constante el valor nominal. Por regla general las desviaciones se elevan como mínimo a 0.2 °C y como máximo a 0.5 °C.

15. Se puede sacar el medio refrigerante para el refrigerador de retorno del circuito del medio refrigerante de la refrigeración de la camisa del reactor (ver esquema). Sin embargo se puede alimentar también en forma abierta. La regulación se lleva a cabo preferentemente mediante la estrangulación o ensachamiento del perfil de admisión.

20. El presente invento se refiere a un reactor de polimerización, en el que se elimina el calor de reacción por refrigeración combinada de la camisa y ebullición, y que lleve por lo menos un detector de temperatura en el refrigerante en el interior del refrigerador del reflujo, por medio de cuyo valor de

25. 30.

medición y a través de un regulador se puede regular la capacidad de refrigeración del refrigerador de reflujo. El refrigerante en el refrigerador del reflujo sirve para la refrigeración de los vapores ascendentes a condensar en el recinto de condensación

5. del refrigerador de reflujo. Parece ser de suma importancia el hecho de que el principio de la medición de temperatura en el refrigerante del refrigerador de retorno puede ser ampliado en el sentido de que existen, en la dirección de caudal del refrigerante, y en el interior del refrigerador del reflujo, varios detectores de temperatura dispuestos el uno detrás del otro y cuyos valores medidos pueden determinarse, promediarse y alimentarse a un regulador.
- 10.

La determinación del número de los lugares de medición y de los valores medios de medición dependen de muchos factores. Por ejemplo, puede ser decisiva la conformación y capacidad del refrigerador del reflujo para saber si han de valorarse más altos los valores de medición de los lugares de medición que se encuentran en la entrada de los gases calurosos que los lugares de medición que se encuentran por encima de dichos lugares de medición.

- 15.
20. Para la determinación de un valor medio de temperatura T_m ha dado resultados especialmente favorables al empleo de los valores medios de resistencia R_{t_3} , R_{t_4} , R_{t_5} , R_{t_6} , medidos por cuatro pirómetros de resistencia (por ejemplo pt. 100) (ver también Figura 2) según la fórmula:

25.

$$R_{t_m} = \frac{(R_{t_3} + R_{t_5}) \cdot (R_{t_4} + R_{t_6})}{R_{t_3} + R_{t_4} + R_{t_5} + R_{t_6}}$$

La temperatura media puede ser corregida también por una conexión adecuada de tal forma que esté corregido el valor efectivo

30. T_m corr, alimentado al regulador, estando en gran extensión

directamente proporcional a la capacidad refrigeradora del refrigerador de retorno.

Además se pueden modificar también los factores de determinación de los diferentes valores de medición durante la misma. Por ejemplo, puede ser importante si con ascendente temperatura se puede observar otro comportamiento de condensación del refrigerador de reflujo.

Para hacer más comprensible el presente invento se explica a continuación sin limitarse a esta forma de ejecución en sus principios básicos y con referencia a un dibujo. Se puede apreciar:

En la Figura 1, un esquema de regulación de un reactor de PVC de 100 m^3 .

En la Figura 2, un esquema de conexión para averiguar un valor medio de temperatura T_m .

El reactor 1 reproducido en el esquema es, en este ejemplo una caldera de polimerización de PVC, cuyas camisa 2 va conectada con un circuito de refrigerante 3. Al comenzar la polimerización se regula por ejemplo, el valor nominal T_S del regulador 4 para la temperatura del reactor T_1 de 50°C a observar durante la polimerización. Además se mide una temperatura T_2 en la alimentación del agua de refrigeración de la camisa. En forma ya por sí conocida se ajusta, por medio de una regulación en cascada, que dispone de un regulador piloto y un servorregulador 4,5, la alimentación de vapor y agua mediante las válvulas 6,7. Los detalles de la regulación son los siguientes: si en el regulador piloto y para la temperatura de camisa, la temperatura efectiva T_1 se diferencia de la temperatura nominal T_S , se da previamente al servorregulador una nueva temperatura nominal, que se compara con la temperatura efectiva T_2 . Debido al hecho de que se utiliza

- como magnitud de referencia también la temperatura de camisa del agua de refrigeración T_2 , se puede llevar a cabo una regulación más rápida y más exacta que en el caso de que se introduzca como magnitud de medición únicamente la temperatura del reactor T_1 . La capacidad refrigerante de la camisa se ha diseñado de tal forma que, a plena reacción en el reactor siga ascendiendo su temperatura. Al sobrepasar determinado límite de temperatura, previamente regulado, que se encuentra por ejemplo a 51°C , el circuito regulador del refrigerador de reflujo se hará cargo de la regulación de la capacidad refrigeradora adicionalmente necesaria.

- La temperatura T_1 , medida en el reactor, se introduce en otro regulador piloto 8 para el refrigerador de reflujo, que se impulsa al mismo tiempo con la temperatura T_S más 1°C - (ejemplo: 51°C) como magnitud nominal. Si el valor efectivo T_1 se diferencia del valor nominal del regulador piloto 8, se reajusta en un servorregulador 9 el valor nominal. El valor efectivo T_m alimentado al servorregulador 9, pasa por una conexión de corrección 10, en la que se asegura una amplia proporcionalidad entre la modificación del valor efectivo T_m y la capacidad producida por el refrigerador de reflujo. El valor generado en el servorregulador, acciona las válvulas 11,- 12 y por consiguiente también el paso de agua de refrigeración 13, que actúa sobre la camisa 15 de un refrigerador de reflujo 14.
- En este ejemplo se saca la cantidad del agua de refrigeración para el refrigerador de reflujo, del agua de refrigeración para la camisa de refrigeración del reactor. Como quiera que ésta tiene más o menos una temperatura constante de por ejemplo 25°C , y además está disponible en grandes cantidades, se puede modificar rápidamente por medio de dicha agua la temperatura

de camisa para el refrigerador de reflujo, sin embargo, el paso 13 del circuito del agua de refrigeración puede accionarse también independientemente del circuito de camisa a saber como sistema abierto y cerrado.

5. Sin embargo, la circulación en la camisa 2 sigue siendo casi constante, influyéndose únicamente por medio de la resistencia adicional a la corriente del refrigerador de reflujo. El agua de refrigeración sobrante sale del circuito de refrigeración por el conducto -16-.

10. Es una característica de las más importantes del presente invento, el que se determina el valor de temperatura T_m midiendo la temperatura del refrigerante en la camisa 15. Para esos efectos se puede determinar en un solo lugar la temperatura, equiparándose a T_m . Sin embargo, T_m puede ser determinado también como temperatura media de varios lugares de medición.

15. Por ejemplo, en caso de una disposición de cuatro lugares de medición con valores de temperatura T_3, T_4, T_5, T_6 (lugares de medición en orden y disposición ascendente, igual que en la Figura 1), se obtiene una "matriz" de cuatro valores de temperatura,

20. que se pueden determinar de distintas formas. Si han de introducirse por ejemplo los dos lugares de medición inferiores especialmente en el circuito de regulación, y los otros dos superiores en menor extensión, se puede calcular un valor medio según la siguiente fórmula:

25.

$$T_m = \frac{1}{6} (2T_3 + 2T_4 + T_5 + T_6)$$

Como valor medio especialmente favorable para la regulación, ha dado muy buenos resultados también el valor a averiguar,

30. según la figura 2, de la resistencia de temperatura R_{T_m} de a-

cuerdo con la siguiente fórmula:

$$R_{T_m} = \frac{(R_{T_3} + R_{T_5}) \cdot (R_{T_4} + R_{T_6})}{R_{T_3} + R_{T_4} + R_{T_5} + R_{T_6}}$$

5.

Este valor medio puede obtenerse llevándose a cabo una conexión en paralelo de sendas resistencias de medición de temperatura.

10. En principio se puede modificar, mediante la calidad de regulación del circuito de regulación con los dispositivos reguladores 8,9,10,11 y 12 y por medio de la cantidad de agua fría que siempre existe, el valor de temperatura del reactor en caso de necesidad y dentro de un tiempo muy corto modificando la capacidad refrigeradora del refrigerador de reflujo. El recalentamiento del refrigerador de reflujo se lleva a cabo en forma suficientemente rápida mediante el calor de condensación del vapor. En este caso se regula la cantidad del agua de refrigeración de acuerdo con la cantidad de calor generado durante la polimerización.
15. Para esos efectos no se precisará ningún agua caliente o vapor en caso de una disminución de la capacidad refrigerante, con objeto de elevar el refrigerador a una temperatura más alta, porque la capacidad refrigeradora disminuye con suficiente rapidez como consecuencia del calor de condensación.
20. Se puede variar en gran extensión el número de los lugares de medición en el refrigerador de reflujo. Los valores de medición averiguados pueden modificarse durante la medición, pudiéndose conectar y desconectar los puntos de medición de tal forma que es posible corregir la temperatura T_m determinada por medio de una conexión adecuada de tal forma que el valor efectivo
- 25.
- 30.

T_m corr alimentado al regulador sea en gran extensión directamente proporcional a la capacidad refrigerante del refrigerador de reflujo.

5. En caso de un ensayo con el refrigerador de reflujo de un reactor de 200 m^3 se reguló abruptamente el valor nominal del reactor en $0,5^\circ\text{C}$ más bajo. La consecuencia fue una modificación de la capacidad refrigerante del refrigerador de reflujo dentro de 2 minutos hasta la capacidad refrigerante casi máxima, regulándose a continuación después de alcanzarse la nueva temperatura nominal
10. la capacidad refrigerante existente más o menos antes de la modificación del valor nominal. Al aumentarse la temperatura nominal en $0,5^\circ\text{C}$, se redujo en gran extensión la capacidad refrigerante dentro de dos minutos, alcanzando un valor muy cerca de cero después del recalentamiento del agua refrigerante existente en el refrigerador de reflujo. Al acercarse la temperatura de reactor a la temperatura nominal regulada, volvió a adaptarse la capacidad refrigerante a la reacción en el reactor.

- Además los ensayos han demostrado que es posible regular la masa de polimerización en calderas de polimerización de 200 m^3
20. hasta $\pm 0,5^\circ\text{C}$, en relación al lugar del pirómetro. Por consiguiente es posible asegurar una calidad de regulación extremadamente elevada, sobre todo para los grandes reactores. Finalmente, esta clase de conexión es especialmente segura, porque en caso de un fallo del agua refrigerante alimentada desde fuera al circuito
25. de refrigeración, el agua existente en la camisa del reactor, asegura una alimentación durante poco tiempo del refrigerador de reflujo. En caso de peligro se pueda alimentar, prácticamente sin retraso, al refrigerador de reflujo una gran cantidad de agua fría.

30.

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud alemana nº P 25 04 659.7-44, depositada el 5 de Febrero de 1.975, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Procedimiento para la refrigeración de un reactor de polimerización, con su aparato realizador, en relación con reacciones de polimerización de uniones en dispersión o solución respectivamente, llevándose a cabo la refrigeración mediante la evaporación de uno o varios líquidos contenidos en la dispersión o solución respectivamente, condensación de los vapores en un refrigerador de reflujo y realimentación de los vapores condensados al condensador de reflujo, así como refrigeración del mismo
15. por medio de un caudal del medio refrigerante, regulable, caracterizado por el hecho de que la cantidad de calor producida durante la condensación se utiliza como magnitud de regulación - para la regulación de la afluencia del medio refrigerante para
20. la refrigeración de reflujo.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza la temperatura de refrigerante en el refrigerador de reflujo como magnitud de regulación.

25. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se procede a eliminar el calor de reacción mediante refrigeración combinada de camisa y ebullición, de modo que para la refrigeración de los vapores ascendentes, a condensar en el recinto de condensación del refrigerador de reflujo, el refrigerante del interior del refrigerador de
30. reflujo contiene por lo menos un detector de temperatura, con

cuyo valor de medición se puede ajustar mediante un regulador, la capacidad refrigerante del refrigerador de reflujo.

5. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se han previsto varios detectores de temperatura dispuestos el uno detrás del otro en la dirección de flujo del refrigerante en el interior del refrigerador de reflujo, y cuyos valores medios se determinan, se promedian y se alimentan al regulador 9.

10. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se han previsto cuatro detectores de temperatura, dispuestos en la dirección del reflujo del refrigerante en el interior del refrigerador de reflujo.

15. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la determinación de los vapores medios de medición T_3, T_4, T_5, T_6 , (dispuestos desde la entrada del refrigerante en la dirección de flujo del refrigerante) por medio de los valores de resistencia $R_{T_3}, R_{T_4}, R_{T_5}, R_{T_6}$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

20.
$$R_{T_m} = \frac{(R_{T_3} + R_{T_5}) \cdot (R_{T_4} + R_{T_6})}{R_{T_3} + R_{T_4} + R_{T_5} + R_{T_6}}$$

25. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que son variables los factores de determinación para los diferentes valores de medición a determinar durante la medición.

8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3 ó 7, caracterizado por el hecho de que se pueden desconectar algunos detectores y/o conectarse adicionalmente otros.

30. 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4 a 8, caracte-

rizado por el hecho de que el valor de temperatura T_{III} medio, alimentado al servorregulador, como consecuencia de una conexión adicional, es directamente proporcional a la capacidad refrigerante del refrigerador de reflujo.

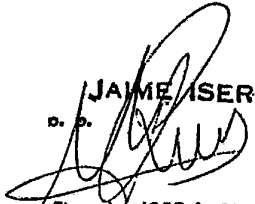
10.- Procedimiento para la refrigeración de un reactor de polimerización, con su aparato realizador.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por una so la cara y de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 4 de Febrero de 1.976.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT

P.a.

JAME ISERN
D. P.

Firmado: JOSE L. MORA

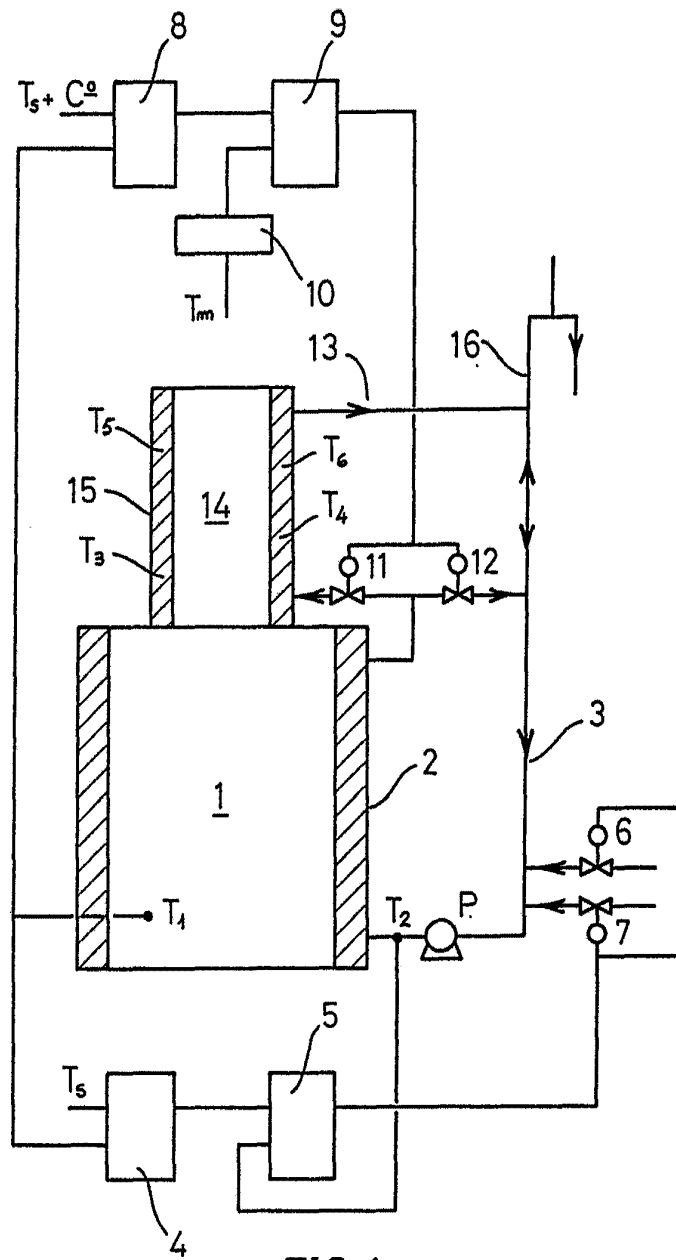


FIG. 1

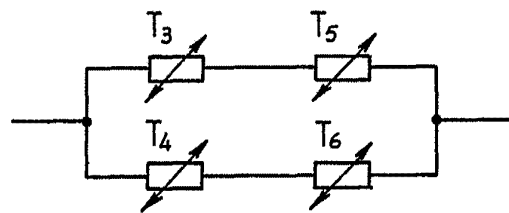


FIG. 2

JAIMÉ IBERN
 Firmado: JOSÉ L. MORÁN

Madrid, 4 FEB. 1976