



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253005

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 06 85
(21) PV 4612-85

(51) Int. Cl.⁴
G 01 K 17/08

(40) Zveřejněno 12 03 87

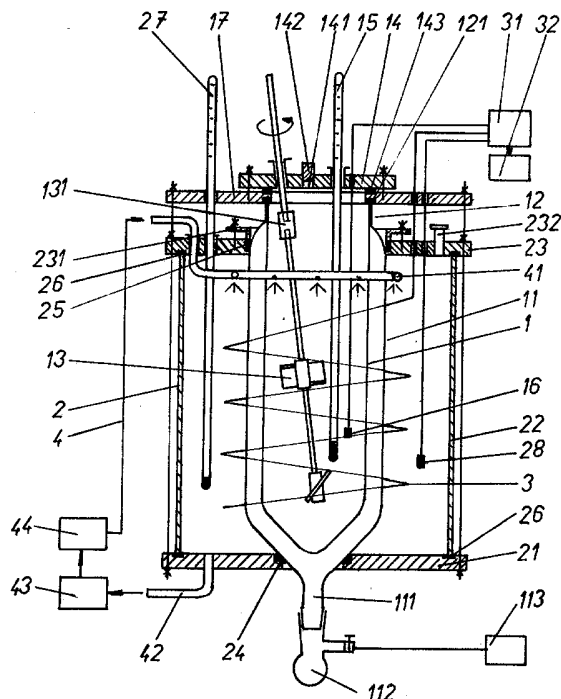
(45) Vydáno 16 05 88

(75)
Autor vynálezu

BALCAR MIROSLAV ing. CSc., SEZEMICE, KUDRNA MILAN,
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., FORMAN LUBOŠ, PARDUBICE,
ŠÍMSA VLADIMÍR ing., HERMANŮV MĚSTEC, ŠÍMA MILAN ing.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., MATĚJČEK ALOIS ing. CSc., PARDUBICE

(54) Zařízení pro měření množství tepla uvolněného při průběhu
exotermních pochodů

Řešení se týká zařízení pro měření uvolněného tepla z teplotně-časového průběhu exotermních pochodů, zejména chemických polyreakcí, které modeluje zařízení výrobní. Zařízení podle řešení sestává ze skleněného válcového reaktoru s evakuovatelným duplikátorem, který je umístěn ve vnitřním prostoru rozebíratelného pláště tak, že hrdlo reaktoru ústí vně pláště. Ve vnitřním prostoru pláště je podél duplikátoru instalováno topné těleso, v horní části skrápěcí distributor napojený na vnější okruh temperačního média a dále vnější teplotní ovládací prvky, které jsou spolu s vnitřními ovládacími teplotními prvky umístěnými uvnitř reaktoru napojeny na teplotní regulátor. Do reaktoru je zavedeno míchadlo spojené s pohonnou jednotkou pomocí tepelné zdi ze z tepelně nevodivé hmoty.



Vynález se týká zařízení pro měření uvolněného tepla z teplotně-časového průběhu exothermních pochodů, zejména homogenních systémů kapalina-kapalina i heterogenních systémů kapalina-kapalina, kapalina-plyn, kapalina-tuhá fáze, modelujícího výrobní zařízení.

Teplota uvolněná při chemických reakcích, a to především polyreakcích souvisejících s přípravou epoxidů, polyesterů, epoxysterů, fenoplastů apod., je jednou z veličin, které v praxi určují optimální volbu chemicko-technologického zařízení, slouží především jako nezbytný údaj pro návrh chladicího systému reaktoru, v němž probíhá exothermní děj. Tepelná zabarvení reakcí lze určovat jednak teoreticky, tj. výpočtem, a jednak experimentálním měřením. Běžně lze reakční tepla počítat ze známých slučovacíh tepel, z vazebných energií, případně lze určit reakční teplo ze závislosti rovnovážné konstanty reakce na teplotě. Tyto metody narážejí však především v oblasti makromolekulární chemie na problémy, jako je např. neznalost slučovacího tepla vzniklého polymeru, neznalost distribuce molekulové hmotnosti polymeru, neznalost přesné struktury polymeru, případně neznalost kinetiky reakce. Při výpočtu reakčních tepel na základě spalných tepel produktů a výchozích látek mohou chyby v měření spalných tepel v desetinách procenta nebo za přítomnosti vody či jiných těkavých složek vést k velkým chybám ve hledané veličině. Proto je v podobných případech přímé experimentální měření exotermie jedinou schůdnou metodou pro měření tepelného zabarvení reakce.

Při převádění polyreakcí z laboratorního do poloprovozního, resp. provozního měřítka je důležité znát i časové rozložení uvolněného tepla, resp. tepelné zabarvení jednotlivých dílčích stupňů reakce. Je třeba znát nejen teplo reakční, ale obecně uvolněné teplo, které je souhrnem všech tepelných efektů daného procesu.

Pro určení tepelných efektů reakcí pomocí kalorimetrických metod platí, že konstrukce používaných kalorimetrů se značně liší podle charakteru studované reakce, podle délky jejího trvání, podle velikosti předpokládané exotermie apod.

Přímé měření uvolněného tepla při některých reakcích vedoucích ke tvorbě makromolekul řeší různé návrhy kalorimetrů. Jedná se vesměs o izotermické i jiné typy kalorimetrů, které v řadě případů nejsou vhodné pro přímé měření exotermie u polyreakcí. Je to hlavně proto, že nezachovávají ani přibližně hydromechanickou podobnost s provozním reaktorem, chybí často míchání reakční směsi, která bývá heterogenním systémem kapalina-kapalina nebo kapalina-tuhá fáze, mají omezený teplotní rozsah a časový interval měření, konstrukční materiál kalorimetrů není odolný vůči kyselému nebo alkalickému prostředí, nelze v nich sledovat vizuálně průběh reakce, při vzniku z reakčních složek je nutno kalorimetr buď úplně, nebo zčásti vyřadit a rovněž mají omezený objem zabírající provedení heterogenní reakce při zachování správné stechiometrie.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, který se týká zařízení pro měření množství tepla uvolněného při průběhu exothermních pochodů. Podstata zařízení spočívá v tom, že sestává ze svíslého skleněného válcového reaktoru s evakuovatelným duplikátorem opatřeného míchadlem, který je umístěn ve vnitřním prostoru rozebíratelného pláště, s výhodou sestávajícího ze dna, obvodového pláště a uzavírací příruby, a to tak, že hrdlo reaktoru, uzavíratelné víkem, ústí vně pláště, přičemž v prostoru vymezeném duplikátorem a pláštěm je podél obvodu duplikátoru instalováno topné těleso a v horní části tohoto prostoru skrápěcí distributor teplotního média.

Dno pláště je opatřeno výtokovou trubicí a otvorem pro evakuační trubicí duplikátoru. Uzavírací příruba pláště je opatřena otvorem pro hrdlo reaktoru, odvědušňovacím ventilem a průchodkami pro vstup teplotního média do skrápěcího distributoru a pro napojení topného tělesa na vnější zdroj a pro zavedení teplotních měřících a regulačních prvků do vnitřního prostoru pláště. Dále je víko opatřeno uzavíratelným plnicím otvorem a průchodkami pro hřídel míchadla a pro zavedení teplotních měřících a regulačních prvků do reaktoru. Míchadlo je s pohonnou jednotkou mechanicky spojeno pomocí tepelné zdiře.

z tepelně nevodivé hmoty. Reaktor s duplikátorem je ve vnitřním prostoru pláště utěsněn těsnícím kroužkem v otvoru dna a ucpávkou v otvoru uzavírací příruby.

Základní předností měřicího zařízení podle uvedeného vynálezu je to, že dobře modeluje podmínky tepelného režimu u reakcí prováděných na velkých reaktorech, především při reakcích, kdy se do reaktoru navažují všechny reakční složky najednou a kdy od určité reakční teploty nabíhá výrazně exotermní reakce, přesahující okamžitou chladicí kapacitu reaktoru. Při nezvládnutí takové reakce pak může dojít k vytvoření gelu v celém objemu provozní násadě, což zpravidla vyřadí celou jednotku na delší dobu z provozu, nehledě na přímou ztrátu surovin. Tím, že v měřicím zařízení podle vynálezu lze sledovat i opticky změny viskozity reakčního media, lze určit i stav, kdy dochází k přechodu reakčního media z kapalné do polotuhé, většinou viskoelastické, resp. tuhé fáze.

V měřicím zařízení lze doplňovat reakční směs v případě potřeby i vhodným ředidlem během reakce, takže je pak možné i doporučit podmínky, jak předejít havarijním stavům ve vlastním výrobním zařízení. Další přednost zařízení podle vynálezu spočívá v tom, že v případě vzniku gelu ve vnitřním reaktoru projevujícího se např. Weissenbergovým efektem lze zařízení snadno vyčistit a znovu použít, aniž by bylo třeba provádět rekaliibraci vlastní tepelné kapacity reaktoru. V případě, že se nepodaří reaktor vyčistit nebo při jeho poškození je možno vlastní reakční nádobu vyměnit za náhradní, u níž je pak třeba provést kalibrační měření. Reakce v uvedeném zařízení lze provádět i za přítomnosti temperovaného interního plynu.

Jedno z možných konkrétních provedení zařízení podle vynálezu je znázorněno na přiloženém výkresu.

Hlavní součástí tohoto zařízení je reaktor 1 s duplikátorem 11, zakončených na spodu evakuační trubicí 111 napojenou přes jímač kapek 112 na zdroj vakua 113. Do reaktoru 1 zasahuje míchadlo 13, které je mechanicky spojeno s pohonnou jednotkou pomocí tepelné nádrže 131, dále vnitřní teploměr 15 a vnitřní teplotní čidlo 16. Reaktor 1 s duplikátorem 11 je umístěn v rozebíratelném plášti 2, sestávajícím ze dna 21 s výtokovou trubicí 42, obvodového pláště 22 a uzavírací příruby 23 s odvětrávacím ventilem 232, a to tak, že hrdlo 12 reaktoru 1 ústí otvorem v uzavírací přírubě 23 vně pláště 2, přičemž je ve vnitřním prostoru pláště 2 utěsněn jednak těsnícím kroužkem 24 v otvoru dna 21, na který dosedá tlakem utěšňovací příruby 17 s těsněním hrdla 121 na hrdlo 12, a jednak ucpávkou 25 s ucpávkovou přírubou 231 v otvoru uzavírací příruby 23. Dokonalé utěsnění spoju jednotlivých částí pláště 2 je zajištěno těsněním 26 mezi dnem 21 a obvodovým pláštěm 22 a mezi obvodovým pláštěm 22 a uzavírací přírubou 23. Hrdlo 12 reaktoru 1 je uzavíratelné víkem 14 dosedajícím na těsnění víka 143 v otvoru utěšňovací příruby 17 a opatřeným plnicím otvorem 141 s uzávěrem 142 a průchodkami pro hřídel míchadla 13, vnitřní teploměr 15 a vnitřní teplotní čidlo 16. Do vnitřního prostoru vymezeného pláštěm 2 a duplikátorem 11 jsou průchodkami v uzavírací přírubě 23 a utěšňovací přírubě 17 zavedeny vnější teploměr 27 a vnější teplotní čidlo 28. V tomto prostoru se dále nachází elektrické topné těleso 3, umístěné podél obvodu duplikátoru 11 a napojené spolu s vnitřním teplotním čidlem 16 a vnějším teplotním čidlem 28 na regulátor 31 s dvouliniovým zapisovačem 32 a v horní části pod uzavírací přírubou 23 kruhový skrápěcí distributor 41, napojený na okruh temperačního media 4 zahrnující ještě výtokovou trubicí 42 ve dně 21, Dewarovu nádobu 43 a čerpadlo 44.

Konkrétní měření na zařízení podle tohoto vynálezu se provádí následovně:

Do reaktoru 1 se naváží přesně 300 g surovin a reaktor se uzavře víkem 14. Obsah reaktoru se všemi reakčními komponentami včetně katalyzátoru se za míchání vyhřeje na počáteční (startovací) teplotu reakce temperačním mediem cirkulujícím okruhem temperačního media 4, čímž dojde k zahájení reakce. Tu je možno zahájit také tak (z důvodů urychlení měření), že se reakční směs zahřeje na teplotu o 1 až 2 °C nižší než je startovací teplota reakce v jiné nádobě a pak se vpraví do reaktoru vyhřátého na startovací teplotu.

253005

tu, případně tak, že do reaktoru s reakční směsí vyhřátou na počáteční teplotu reakce se přidá potřebné množství některé z reakčních komponent, popřípadě iniciátor nebo katalyzátor. Rychlost ohřevu lze ručně regulovat nastavením potenciometru. Z důvodů rychlejšího prostupu tepla je v této fázi i duplikátor 11 naplněn vhodným teplotonosným médiem. Cirkulace temperačního média, které je vyhříváno topným tělesem 3 umístěným v plášti 2 reaktoru 1, je zajištěna čerpadlem 44 s možností plynulé změny množství čerpané kapaliny, umístěným v Dewarově nádobě 43. Z důvodů uchování stacionárního teplotního pole v celém vnitřním objemu pláště 2 je topné těleso 3 vytvarováno tak, aby co nejrovnoměrněji vyhřívalo celý objem média v plášti 2. Temperační medium se čerpá okruhem temperačního média 4 do skrápěcího distributoru 41 umístěného v horní části pláště 2, který rozděljuje temperační medium rovnoměrně po celém obvodu pláště 2.

Skrápěcí distributor 41 je v podstatě trubice kruhově stočená po obvodu pláště 2. V trubici jsou vyvrtány otvory za účelem rovnoměrného rozdělení média po celém obvodu pláště 2. Volná konvence zapříčiněná různou teplotou média v závislosti na vzdálenosti od topného tělesa 3 je kompenzována nucenou cirkulací média ve směru proti působení volné konvence. Vyhřáté medium cirkuluje výtokovou trubicí 42 a krátkým izolovaným potrubím zpět do Dewarovy nádoby 43. Rychlost cirkulace média pláštěm 2 lze regulovat např. pomocí redukčního ventilu zapojeného na trase tlakového vzduchu pro pneumatický pohon čerpadla 44.

Teplota reakční směsi i temperačního média se měří rtuťovým vnitřním teploměrem 12 a vnějším teploměrem 27. Vedle těchto kontrolních teploměrů je pro měření teploty instalováno ještě vnitřní teplotní čidlo 16 a vnější teplotní čidlo 28 (termočlánky Fe-KO).

Při dosažení startovací reakční teploty uvnitř reaktoru 1 se na regulátoru 31 přepne ruční regulace příkonu do topného tělesa 3 na regulaci automatickou, která zaručuje, že teplota média v plášti 2 přesně sleduje teplotu reakční směsi v reaktoru 1. Teplotonosič v duplikátoru 11 se vypustí vypouštěcím uzavěrem do podsunuté nádoby a vypouštěcí uzavěr duplikátoru 11 se nahradí jímáčem kepek 112, pomocí něhož je duplikátor připojen přes pojistnou nádobku a vakuometr ke zdroji 113 (např. olejová vývěva). V této fázi za předpokladu exotermického tepelného zabarvení uvnitř reaktoru 1 se teplota média v plášti 2 adiabatického reaktoru 1 reguluje v závislosti na teplotě reakční směsi. Napětí z termočlánků je zesilováno a vedeno na dvouliniový zapisovač 32, na němž se sleduje průběh nárůstu teplot. Zároveň jsou tato napětí vedena přes proporcionálně-derivační a zesilovací členy na trikový regulátor 31. Tento regulátor změnou na topné spirále reguluje teplotu pláště 2 reaktoru 1. Řídící veličinou je teplota reakční směsi uvnitř reaktoru.

Uvolňné množství tepla je možno spočítat z naměřeného vzrůstu teploty uvnitř reaktoru. K tomu je třeba znát tepelné kapacity výchozích látek i produktů, které lze stanovit např. DSC-kalorimetrií. Množství uvolněného tepla je však možné nejsnadněji vypočítat z adiabatického vzrůstu teploty na základě stanovení dodaného množství tepla kalibračními topnými elementy na začátku a na konci pokusu. Záznam závislosti teplota-čas při adiabatickém režimu reakce umožňuje změřit rychlost uvolňování tepla při procesu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Zařízení pro měření množství tepla uvolněného při průběhu exotermních pochodů, zejména chemických polyreakcí, vyznačující se tím, že sestává ze svislého skleněného válcového reaktoru (1), s evakuovatelným duplikátorem (11) opatřeného míchadlem (13), který je umístěn ve vnitřním prostoru rozebíratelného pláště (2), sestávajícího ze dna (21), obvodového pláště (22) a uzavírací příruby (23), a to tak, že hrdlo (12) reaktoru (1), uzavíratelné víkem (14) ústí vně pláště (2), přičemž v prostoru vymezeném dupli-

kátorem (11) a pláštěm (2) je podél obvodu duplikátoru (11) instalováno topné těleso (3) a v horní části tohoto prostoru skrápěcí distributor (4) temperačního média.

2. Zařízení podle bodu 1, vyznačující se tím, že dno (21) pláště (2) je opatřeno výtokovou trubicí (42) a otvorem pro evakuační trubicí (111) duplikátoru (11).

3. Zařízení podle bodu 1, vyznačující se tím, že uzavírací příruba (23) pláště (2) je opatřena otvorem pro hrdlo (12) reaktoru (1), odvzdušňovacím ventilem (232) a průchodkami pro vstup temperačního média do skrápěcího distributoru (41), pro napojení měřicích a regulačních prvků do vnitřního prostoru pláště (2).

4. Zařízení podle bodu 1, vyznačující se tím, že víko (14) je opatřeno uzavíratelným plnicím otvorem (141) a průchodkami pro hřídel míchadla (13) a pro zavedení teplotních měřicích a regulačních prvků do reaktoru (1).

5. Zařízení podle bodu 1, vyznačující se tím, že míchadlo (13) je s pohonnou jednotkou mechanicky spojeno pomocí tepelné zdrže (131) z tepelně nevodivé hmoty.

6. Zařízení podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že reaktor (1) s duplikátorem (11) je ve vnitřním prostoru pláště (2) utěsněn těsnícím kroužkem (24) v otvoru dna (21) a ucpávkou (25) v otvoru uzavírací příruby (23).

1 výkres

253005

