



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00044**

(22) Data de depozit: **22/01/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2020** BOPI nr. **12/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2015 BOPI nr. **10/2015**

(73) Titular:
• **FITI ALEXANDRU,**
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **FITI ALEXANDRU,**
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **DRAGOESCU MARIUS,** *STR. STICLARI*
NR. 23BIS, BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO;
• **DUMITRU NICOLAE,**
STR. RODUL PĂMÂNTULUI NR. 2, BL. P1,
SC. C, AP. 45, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **PEREBICEANU ADRIAN,**
STR. ARGEȘULUI NR. 82, OLTENIȚA, CL,
RO;
• **AXINTE SORIN MIRCEA,**
BD. ION MIHALACHE NR. 40, BL. 33B,
AP. 10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2011/0052456 A1; US 4786477; M.
KOMOROWSKA-DUEKA Ș.A., "NOVEL
MICROWAVE REACTOR EQUIPMENT
USING INTERNAL TRANSMISSION LINE
(INTLI) FOR EFFICIENT LIQUID PHASE
CHEMISTRIES: A STUDY-CASE OF
POLYESTER PREPARATION", CHEMICAL
ENGINEERING AND PROCESSING,
VOL. 69, PP. 83-89, 2013

(54) **REACTOR INDUSTRIAL CU ÎNCĂLZIRE MIXTĂ ÎN CÂMP
DE MICROUND**



Invenția de față se referă la un reactor chimic industrial cu încălzire mixtă bazată atât pe încălzirea prin iradierea cu microunde cât și încălzirea conductivă, la temperaturi înalte, operat în mod discontinuu pentru diferite procese de solvoliză a materialelor plastice precum și a unor reacții de polimerizare la presiuni mici.

Este cunoscut faptul că procesele chimice industriale actuale sunt în general energofage. În cazul încălzirii convenționale utilizând încălzirea cu abur, cu ulei sau electrică, încălzirea masei de reacție presupune transferul termic de la peretele încălzit al reactorului către întreaga masă.

Dezavantajele pe care le prezintă încălzirea convențională sunt:

- încălzirea se face de la exterior către interior conducând la apariția unor gradienti termici care pot conduce la degradări ale constituenților sau la obținerea unor produși de reacție diferiți;

- durata ridicată a sintezelor chimice, de la câteva ore la 1...2 zile;

- sunt necesare mai multe echipamente în procesul tehnologic.

Dezavantajele proceselor industriale actuale pot fi rezolvate prin realizarea unui reactor de capacitate industrială încălzit prin iradiere cu microunde, care prezintă următoarele avantaje:

- încălzirea masei de reacție se produce rapid în întregul volum;

- este necesar un singur echipament;

- consumurile energetice sunt reduse (15...20%);

- încălzirea este rapidă și ușor de controlat;

- se reduce durata de sinteză în medie cu 1 până la 2 ordine de mărime;

- randamentul reacției este mai ridicat, bazat pe prezența microundelor în masa de reacție;

- reduce apariția reacțiilor secundare.

Utilizarea încălzirii cu microunde în sinteza organică este prezentă încă din anul 1986. La nivel de reactor cu microunde pentru cercetare în laborator, volumele amestecului de reacție erau între 1...5 ml, lucrând cu echipamente în modul monomod. După anul 2003 are loc o creștere a volumelor de reacție la 50 până la 2000 ml, echipamentele putând lucra fie în mod monomod fie în mod multimod. Din perspectiva volumului vasului de reacție (camera de reacție), este cunoscut faptul că dezvoltarea tehnologiei microundelor pentru aplicații industriale necesită o proiectare adecvată în funcție de regimul procesului, continuu sau discontinuu.

Cercetările în domeniu au arătat că trecerea de la nivel de laborator la nivel industrial privind proiectarea și execuția unor camere de reacție de dimensiuni industriale prezintă o serie de inconveniente dintre care, principalele sunt:

- creșterea pierderii de căldură;

- adâncimea de penetrare limitată a microundelor în material (doar câțiva cm pentru frecvența de 2,45 GHz);

- costuri asociate construirii aplicatoarelor.

Studiile efectuate au arătat posibilitatea aplicării directe a sintezelor asistate de microunde în procesele discontinue la scară industrială, efectuate în vase de reacție deschise sau închise. Factorul limitativ din considerente de siguranță îl constituie presiunea de vapori generată de solventul supraîncălzit, datorită formării punctelor fierbinți în masa de reacție. Pentru utilizarea unor reactoare de dimensiuni industriale, este necesară identificarea și proiectarea unor de sisteme de siguranță mai complexe și de expertiză tehnică precum și de un proces mai avansat.

RO 130617 B1

Sunt cunoscute reactoare chimice la nivel de laborator cu încălzire în câmp de microunde la temperaturi înalte și diferite presiuni, operate continuu sau discontinuu.	1
Brevetul CN 103599742 descrie un reactor cu microunde care funcționează la presiuni și temperaturi ridicate, iradierea cu microunde făcându-se în aplicator (incinta reactorului) folosind surse de microunde montate radial în peretele camerei de reacție.	3
Brevetul US 8383053 B2 se referă la un reactor cu microunde în care iradierea cu microunde se face din interiorul aplicatorului, echipat cu sistem de răcire care poate fi montat în interiorul său în exteriorul reactorului. Injecția de microunde se face direct în amestecul de reacție, cu ajutorul unui ghid de undă special.	5
Brevetul US 8263917 B2 prezintă un sistem de încălzire al unui fluid având în componență un generator de microunde și un ghid prin care se propagă energia, trecerea substanței de încălzit făcându-se printr-o serpentină din material care nu absoarbe energia microundelor. Încălzirea se realizează prin trecerea unor cantități mici de substanță în câmp de microunde.	7
Brevetul US 2011/0052456 A1 se referă la un dispozitiv pentru tratarea prin iradiere electromagnetică a unui mediu de reacție care este alcătuit dintr-un reactor care conține mediul de reacție, un dispozitiv pentru transmiterea radiației electromagnetice generată la mediul de reacție, acest dispozitiv cuprinzând un ghid de undă care include un segment în formă de U (rev 1). Reactorul poate fi prevăzut cu o izolație termică și cu un lichid de răcire pentru a minimiza pierderile de căldură și respectiv pentru a controla temperatura în mediu de reacție. Ghidul de undă este prevăzut cu ferestre de inertizare care sunt constituite dintr-un material transparent pentru unde, cum ar fi cuarțul.	9
Brevetul US 4.786.477 se referă la un reactor cu pat fluidizat cu un sistem de încălzire cu microunde, sistem care cuprinde un generator de microunde și un ghid de undă. În acest caz reactorul este realizat din cuarț.	11
De asemenea, articolul M. Komorowska-Durka ș.a., "Novel microwave reactor equipment using internal transmission line (INTLI) for efficient liquid phase chemistries: A study-case of polyester preparation", Chemical Engineering and Processing 69 (2013) 83-89, se referă la o linie de transmitere a microundelor interioară care permite ca radiația să fie transmisă în interiorul reactorului pentru a se evita realizarea reactorului din materiale transparente la unde (sticlă PTFE). Energia este concentrată în interiorul amestecului de reacție prin utilizarea unui solvent transparent pentru microunde.	13
Dezavantajele pe care le prezintă utilizarea unor echipamente realizate conform specificațiilor tehnice din stadiul tehnicii menționat constau în:	15
- cantitățile mici de substanțe ce se pot expune iradierii cu microunde;	17
- omogenizarea redusă a materiilor prime în special a reacțiilor în care materiile prime sunt în stare solidă și lichidă, respectiv au vîscozități ridicate fie la început de proces sau la final de proces;	19
- probleme de neomogenitate a câmpului de microunde în aplicator (camera de reacție).	21
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în realizarea unui reactor chimic industrial compact, de capacitate mare, în care pentru încălzirea masei de reacție se utilizează încălzirea mixtă bazată atât pe încălzirea prin iradierea cu microunde cât și pe încălzirea conductivă, în vederea solvolyzei materialelor plastice la temperaturi ridicate. Încălzirea cu microunde presupune iradierea masei de reacție pe la partea inferioară a aplicatorului, injecția microundelor în camera de reacție se realizează prin intermediul unor	23

RO 130617 B1

fante etanșate cu ajutorul unor ferestre de cuarț. Încălzirea conductivă se realizează prin iradierea unui strat de material ceramic susceptor la microunde depus pe exteriorul peretelui aplicatorului, folosind un ansamblu de magnetroane dispuse radial în jurul acestuia.

Camera de reacție conform invenției presupune un reactor realizat din oțel inoxidabil utilizat ca aplicator de microunde. Se dă în continuare un exemplu de realizare a reactorului industrial cu încălzire mixtă în câmp de microunde, în legătură și cu fig. 1 și fig. 2 care reprezintă :

- fig. 1 o vedere de ansamblu a reactorului;

- fig. 2 o vedere în secțiune longitudinală a sistemului de injecție a microundelor.

Reactorul este format din corpul reactorului 1 de formă cilindrică prevăzut la partea superioară cu un capac 2 care se montează etanș de corp și de fundul reactorului 3. Pe fund sunt prevăzute locașuri pentru montarea sistemelor de iradiere cu microunde 4 și ștuțul de golire 5 care are fixat la capătul exterior un robinet cu acționare manuală sau electrică. Sistemul de iradiere cu microunde 4 este constituit dintr-o fereastră de cuarț 6 fixată cu o flanșă de adaptare 7 pe care se montează ghidul de undă 8, care este în montaj cu un magnetron 9 ce lucrează la frecvența de 2,45 GHz. Etanșarea sistemului de injecție se realizează cu ajutorul garniturilor 10 și 11.

Pe capacul 2 este montat un sistem de agitare a masei de reacție constituit dintr-un motor electric 12, un reductor 13 și agitator 14. Sistemul este prevăzut să lucreze la diferite turații, fiind prevăzut cu un convertizor de frecvență. Pe capacul 2 mai sunt prevăzute o gură de vizitare 15, un ștuț de alimentare a materiei prime 16, un ștuț pentru alimentare cu gaz inert 17, un ștuț de alimentare cu solvenți 18, un sistem tip teacă 20 pentru senzorul de temperatură.

În exterior, pe corpul reactorului 1 este depus un film de ceramică susceptoare la microunde 21. Filmul de ceramică 21 este încălzit prin intermediul unor sisteme de generare a microundelor, dispuse circular în jurul corpului reactorului 1, pe unul sau mai multe nivele. Fiecare sistem de generare a microundelor este constituit dintr-un magnetron 22 cuplat cu un ghid de undă 23. Partea de comandă se realizează prin intermediul unui sistem de operare 24.

Soluția tehnică conform invenției referitoare la încălzirea cu microunde a reactorului presupune că fundul reactorului este prevăzut cu locașuri de montare pentru fixarea unor ferestre de cuarț. Suprafața totală a locașurilor de montare pentru ferestrele de cuarț trebuie să fie între 15 și 35% din aria fundului reactorului, de preferință între 15...25%. Locașul de montare pentru fixarea ferestrei de cuarț prezintă o prelucrare care să asigure o bună etanșare. Sistemul de montare și etanșare este inovativ și fiabil pentru diferitele tipuri de medii agresive la temperaturi mari. Sistemul cu fereastră de iradiere folosind energia microundelor este constituit din: disc cuarț, elemente etanșare, flanșa de adaptare. Flanșa de adaptare permite fixarea ghidului de undă pe corpul fundului reactorului. Sistemul de încălzire cu microunde presupune utilizarea unor generatoare de microunde care lucrează pe frecvența de 2,45 GHz. Iradierea masei de reacție din incinta aplicatorului (reactor) se realizează prin intermediul unui sistem constituit din: magnetron cuplat cu un variator de putere, ghid de undă, flanșa de adaptare, disc de cuarț cu elemente de etanșare. Pentru asigurarea temperaturilor de reacție, sistemul de încălzire cu microunde conform invenției asigură densități de putere cuprinse între zeci și mii de W/kg, de preferință sute de W/kg. Sistemul de microunde este conectat la un sistem de termostatare care poate fi programat manual sau prin intermediul unui program de operare, în vederea realizării unui regim izoterm necesar pentru desfășurarea sintezelor stabile.

În vederea realizării încălzirii prin convecție, pe peretele exterior al reactorului este	1
depus un strat de material ceramic susceptibil la microunde, zona acoperită având o pondere	
din înălțimea reactorului cuprinsă între 20 și 80%, de preferință între 25 și 55%. Materialele	3
care pot fi utilizate pentru formarea stratului pot fi din categoria materialelor ceramice	
rezistente la temperaturi ridicate, exemplificate prin carburi, nitruri sau boruri ale metalelor	5
tranziționale de preferat a celor din grupa a IV-a (Ti, Zr, Hf). Grosimea depusă de strat	
susceptor este cuprinsă între 1 și 10 mm, de preferință între 3 și 6 mm. Metodele cunoscute	7
de formare a unui strat de susceptor sunt depunerea chimică de vapori, turnarea, presarea	
uscată, presarea izostatică, sinterizare directă. În cazul prezentei invenții realizarea stratului	9
susceptor depus se realizează de preferință prin metoda de sinterizare directă.	
Stratul de material depus este încălzit prin intermediul unui ansamblu de generare	11
de microunde, dispus circular în jurul reactorului. Ansamblul de generare a microundelor	
conform invenției constă dintr-un set de magnetroane care funcționează pe frecvența de	13
2,45 GHz, care iradiază stratul depus pe peretele exterior al reactorului prin intermediul unor	
ghiduri de undă. Poziționarea ghidurilor de undă se face la o distanță de maxim x mm față	15
de suprafața peretelui reactorului. În funcție de înălțimea reactorului se pot folosi între 1 și	
3 nivele de seturi de magnetroane, de preferință între una și două seturi. Numărul de	17
magnetroane dintr-un set, per nivel, este cuprins între 3 și 9 magnetroane, de preferință între	
4 și 6 magnetroane. Fiecare sistem de magnetroane este conectat la un senzor de tem-	19
peratură cu control de programare a temperaturii. Senzorul este imersat în masa de reacție	
pentru a avea un control asupra temperaturii sintezei. Programatorul de temperatură permite	21
setarea unei temperaturi constante de lucru, în vederea menținerii unui regim izoterm.	
Pe reactorul realizat conform invenției este montat un capac. Capacul este prevăzut	23
cu o serie de elemente: amestecator, gura de vizită, gura de alimentare materiale solide sub	
formă de fulgi sau pulverulente, ștuțuri pentru fittinguri cu utilizări diferite (supapa siguranță,	25
introducere aditivi, gaze inerte, măsurarea presiunii). Amestecatorul este acționat de un	
motor electric cu reductor care asigură gama de turații necesară diferitelor reacții chimice ce	27
se pot realiza în reactor. Constructiv, axul amestecatorului asigură posibilitatea montării	
diferitelor tipuri de capete de amestecare (tip ancoră, elice, ancoră cu spărgător de val etc).	29
Este cunoscut faptul că măsurarea temperaturii în masa de reacție pentru sisteme	
încălzite cu microunde se poate face prin intermediul unor dispozitive tip termocuplu,	31
termometru cu infraroșu sau pirometru. Reactorul conform invenției este prevăzut cu puncte	
de măsurare a temperaturii în zona inferioară și pe capac, folosind termometre cu	33
termocuplu ecranat.	
Pe capac este montat un manometru de presiune pentru a urmări evoluția fazei de	35
vapori în timpul procesului. Pentru siguranța procesului se utilizează un senzor de proxi-	
mitate care este conectat cu capacul de alimentare a reactorului în vederea operării în con-	37
diții de siguranță cu echipamentul. În momentul în care capacul de alimentare este deschis,	
este deconectată alimentarea de la generatorul de microundă, pornirea accidentală a iradierii	39
nefiind posibilă.	
Pentru evitarea formării de atmosferă explozivă în reactor, înainte de începerea	41
sintzei cât și pe parcursul acesteia, acolo unde se impune, se introduce un gaz inert, de	
preferință azot, pentru a dezlocui masa de aer existent în incinta liberă și în masa de reacție.	43
Debitul de gaz inert se reglează în funcție de capacitatea reactorului, masa de reacție și	
cinetica de reacție.	45

Revendicări

1

3

5

1. Reactor chimic industrial pentru reacții care au loc la temperaturi ridicate, **caracterizat prin aceea că**, încălzirea reactorului este mixtă, bazată atât pe încălzire cu microunde cât și pe încălzire prin convecție.

7

9

11

2. Reactor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, încălzirea cu microunde a masei de reacție se realizează prin iradierea la o frecvență de 2,45 GHz, prin ferestre de cuarț montate în găurile tehnologice realizate pe fundul reactorului, etanșate prin garnituri rezistente la temperaturi mari și diferiți solvenți, suprafața totală a golurilor tehnologice pentru ferestrele de cuarț fiind cuprinsă între 15 și 35% din aria fundului reactorului, de preferință între 20 și 25%.

13

15

17

3. Reactor conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, încălzirea prin convecție se realizează prin intermediul unui strat susceptibil la microunde depus pe peretele exterior al reactorului, zona acoperită având o pondere din înălțimea reactorului cuprinsă între 20 și 80%, de preferință între 25 și 55%, materialul susceptibil fiind din categoria borurilor, carburilor sau nitrurilor, de preferință carburi, cu grosimi de strat susceptibil depus de preferință prin sinterizare directă cuprinse între 1 și 10 mm, de preferință între 3 și 6 mm.

19

21

4. Reactor conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, încălzirea stratului susceptibil se realizează cu ajutorul unor seturi de magnetronuri dispuse circular pe 1 până la 3 nivele, de preferință între una și două seturi, numărul de magnetronuri dintr-un set, pe nivel, fiind cuprins între 3 și 9 magnetronuri, de preferință între 4 și 6 magnetronuri, frecvența microundelor fiind de 2,45 GHz.

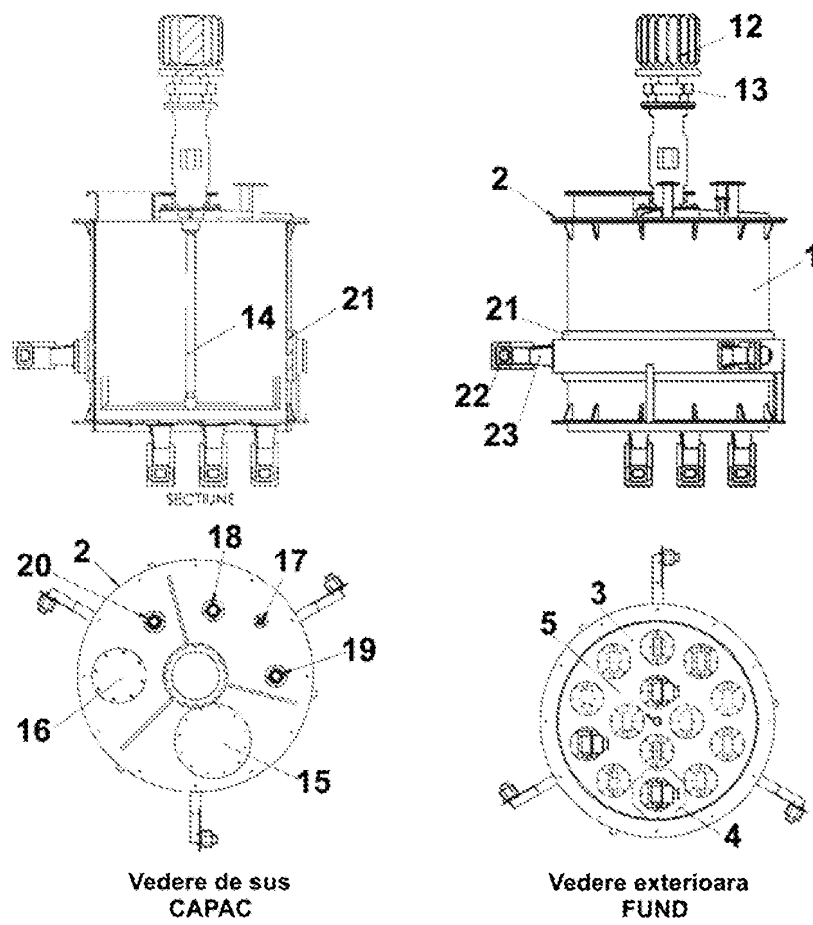


Fig. 1

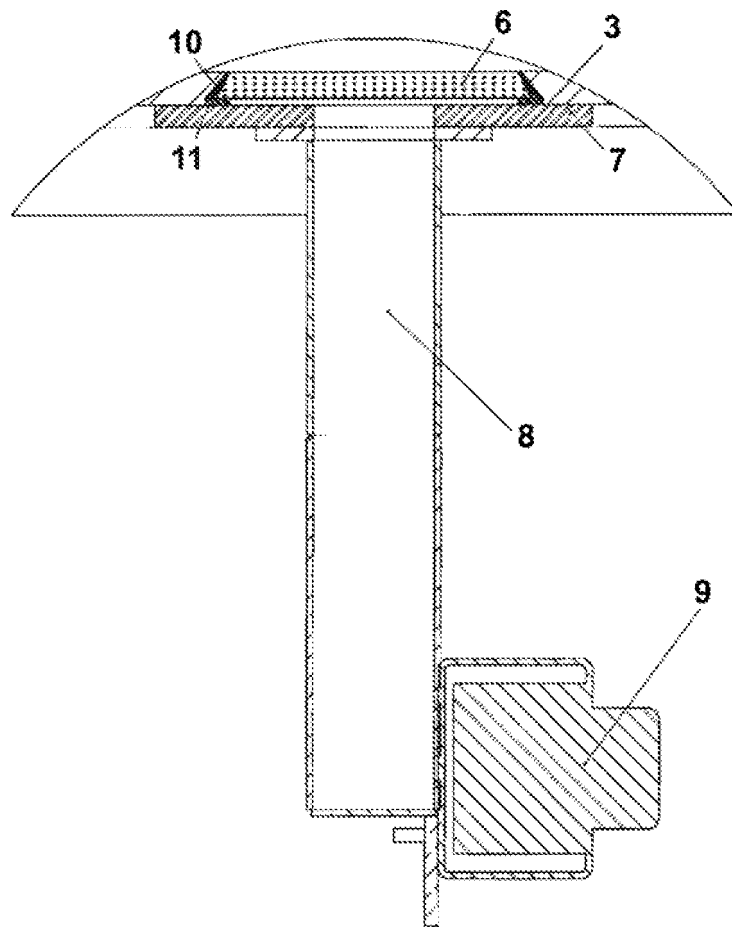


Fig. 2

