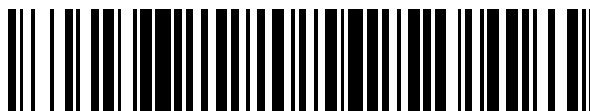


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 204**

51 Int. Cl.:

F28D 15/00 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
F28D 20/00 (2006.01)
F28D 21/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2013 PCT/EP2013/072066**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013 E 13779860 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2914917**

54 Título: **Un método de recuperación de la energía desarrollada en un dispositivo exotérmico de polimerización**

30 Prioridad:

31.10.2012 IT MI20121866

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.06.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A (100.0%)
P.le Boldrini 1
20097 S. Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**FIOROTTO, NICOLA;
MARCHETTI, GIANNI y
GHENO, MATTEO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 204 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un método de recuperación de la energía desarrollada en un dispositivo exotérmico de polimerización

La presente invención se refiere a un sistema y método, de acuerdo con la reivindicación 1, para la recuperación de energía en una planta de polimerización con el fin de mejorar su eficiencia energética. Más específicamente, dicho sistema y dicho método permiten que la energía producida por una unidad exotérmica que opera continua se transfiera hacia una unidad endotérmica que opera en forma discontinua (por lotes). Una de las posibles aplicaciones de la presente invención es en procesos de producción de resinas poliméricas que contienen caucho.

En las plantas de producción de polímeros termoplásticos, para el control de la temperatura dentro de los reactores, se utiliza un fluido que actúa como "transportador de calor", que absorbe la energía generada y luego la transfiere al medio ambiente antes de reenviarse a los reactores. Para aumentar la eficiencia energética de la planta, el calor de reacción se puede utilizar para proporcionar el calentamiento de las unidades operativas endotérmicas, a temperaturas más bajas que la temperatura de reacción.

La producción de resinas poliméricas que contienen caucho (como, por ejemplo, ABS y HIPS) con la tecnología de masa continua, necesita que el caucho se disuelva en un disolvente, antes de alimentarlo al área de reacción. Los disolventes normalmente utilizados son los monómeros de partida de las resinas poliméricas producidas, pero también otros líquidos que, una vez alimentados al área de reacción, permiten controlar efectivamente la velocidad de reacción para obtener el producto final. La fase de disolución del caucho representa un paso importante en el proceso de preparación de las materias primas para permitir que el polímero se obtenga con las características deseadas.

Esta fase se lleva a cabo por lotes y sigue un procedimiento específico que comprende una fase de carga del solvente en el contenedor de disolución, una fase de calentamiento del solvente a la temperatura de disolución deseada, una fase de molienda del caucho y la carga del mismo en el contenedor que contiene el solvente. Una vez que se ha cargado el caucho, el sistema se deja durante el tiempo necesario para permitir que el caucho se disuelva en el solvente. Durante la fase de calentamiento del solvente en la etapa de disolución del caucho, se necesita mayor energía continua que la generada por la reacción. La tecnología utilizada actualmente para calentar el disolvente de disolución prevé que dicho disolvente se pueda calentar de dos maneras diferentes. La primera forma es pasar el solvente a través de un intercambiador antes de alimentarlo al recipiente de disolución; la segunda forma es calentar la mezcla de solvente y caucho a través de la superficie del recipiente de disolución. En ambos casos, se utiliza vapor a baja presión como fluido portador de calor.

El vapor a baja presión se produce fuera de los límites de la batería en una planta de polimerización y utilizando energía fuera de la planta en sí. En una planta de polimerización, los fluidos de servicio utilizados para el enfriamiento nunca alcanzan las temperaturas típicas del vapor a baja presión. Por consiguiente, en el estado actual de la técnica no es posible explotar el calor de reacción de un proceso de polimerización para generar vapor a baja presión y así calentar el disolvente.

Además, para acortar los tiempos de ciclo de la disolución y reducir el volumen del equipo en esta sección, el tiempo de calentamiento del disolvente debe reducirse al mínimo. Calentar el disolvente acelera aún más la fase de disolución del caucho. Esto asegura que el calor necesario para calentar la sección de disolución de la goma en un corto tiempo sea mayor que el producido continua en el área de reacción.

La energía desarrollada durante la polimerización podría explotarse específicamente en el calentamiento del disolvente de disolución de las gomas. Sin embargo, la integración térmica entre el área de disolución y el área de reacción necesita que una operación endotérmica discontinua (es decir, la disolución del caucho) esté acoplada a una operación exotérmica continua (la reacción de polimerización). Por las razones explicadas anteriormente, es difícil acoplar la sección de reacción que funciona en forma continua con la sección de disolución del caucho que funciona por lotes, lo que limita las posibilidades de recuperación de energía.

De este modo, surge la necesidad de combinar una operación endotérmica discontinua con una operación exotérmica continua, mejorando la eficiencia energética de las plantas involucradas.

Para superar los aspectos críticos descritos anteriormente, el solicitante ha definido una sección de la planta que se dedicará al almacenamiento de la energía desarrollada ("área de almacenamiento de calor") por una unidad exotérmica, de la que se puede extraer calor, cuando sea necesario, para realizar el calentamiento a temperaturas inferiores a las de la unidad exotérmica. Esta sección comprende un dispositivo de acumulación que se inserta entre una operación exotérmica continua y una operación endotérmica discontinua. La energía desarrollada en una unidad exotérmica, preferiblemente calor, se transfiere al dispositivo de acumulación por medio de un fluido de servicio que sirve a la unidad exotérmica. Este fluido de servicio se almacena en el dispositivo de acumulación y se calienta en él en los momentos de producción de energía. Por lo tanto, se retira una parte del mismo para proporcionar calor.

De esta manera, se puede mejorar la eficiencia energética de una planta de polimerización, integrando así una operación endotérmica discontinua con una operación exotérmica continua.

Otros objetivos y ventajas adicionales de la presente invención aparecerán más evidentes a partir de la descripción y

los dibujos adjuntos que figuran a continuación, proporcionados con fines puramente ilustrativos y no limitativos.

La Figura 1 ilustra el sistema en el que: 1 es el dispositivo de acumulación de energía, 2 es el dispositivo de enfriamiento, 3 es el dispositivo exotérmico que funciona en forma continua, 4 es el dispositivo endotérmico que funciona por lotes; A, B y C son fluidos de servicio en caliente; D y E son fluidos de servicio en frío.

- 5 La Figura 2 ilustra una aplicación particular de la presente invención descrita en el ejemplo, pero cuyas referencias son las mismas que las de la Figura 1.

La Figura 3 ilustra los resultados de la simulación en términos de temperaturas de las corrientes de aceite diatérmico, agua líquida y fluido de proceso dentro de la solución de acuerdo con el ejemplo.

En la Figura 3:

- 10 -Disolvente a granel T: temperaturas del fluido del proceso dentro de la disolución;
-Entrada de camisa T: la temperatura del agua demi en la entrada de la camisa de la disolución, es la temperatura del agua después de ser calentada por el aceite diatérmico;
- Salida de camisa T: la temperatura del agua desmineralizada en la salida de la camisa de la disolución, es la temperatura del agua en la entrada del intercambiador de agua y aceite;
- 15 -Aceite T en el tanque: temperatura del aceite diatérmico dentro del tanque (en el esquema anterior es la corriente "C", ya que esta corriente extrae el aceite del tanque);
-Aceite T de retorno: temperatura del aceite diatérmico después de calentar el agua desmineralizada (en el esquema anterior es la corriente "E").

- 20 La figura 4 ilustra el caudal de aceite que se envía al intercambiador para llevar a cabo el calentamiento de la sección de disolución de caucho de acuerdo con el ejemplo.

Descripción detallada

La presente invención puede hacer uso de un sistema para la recuperación de energía en el que una unidad endotérmica discontinua está acoplada con una unidad exotérmica que funciona en forma continua. Dicho sistema comprende:

- 25 a. un dispositivo exotérmico (3) que funciona en forma continua,
b. un dispositivo de refrigeración (2) en comunicación fluida con dicho dispositivo exotérmico,
c. un dispositivo endotérmico que funciona en forma discontinua (por lotes) (4),

- 30 dicho sistema comprende un dispositivo (1) para la acumulación de la energía producida por el dispositivo exotérmico ("área de almacenamiento de calor") en comunicación fluida con el dispositivo endotérmico discontinuo, el dispositivo exotérmico que funciona en forma continua y el dispositivo de enfriamiento utilizando un fluido de servicio.

El dispositivo exotérmico tiene preferiblemente un perfil de temperatura que varía dentro del intervalo de 80°C a 160°C.

El fluido de servicio dentro del dispositivo de acumulación se encuentra preferiblemente a una temperatura mayor o igual a 80 °C.

- 35 El dispositivo exotérmico que funciona en forma continua desarrolla energía térmica que solo se puede utilizar a un nivel térmico inferior: la energía absorbida por el fluido refrigerante de la unidad que funciona en forma continua solo puede usarse para calentar un segundo fluido hasta una temperatura inferior a la del fluido de servicio.

El fluido de servicio puede retirarse del dispositivo de acumulación de energía y enviarse a las distintas secciones de una planta que deben calentarse, de manera continua o por lotes, sin molestar a los otros dispositivos.

- 40 Cuando las operaciones por lotes no necesitan energía térmica, la energía se acumula dentro del dispositivo de acumulación, preferiblemente el calor de reacción de un proceso de polimerización, aumentando la temperatura del fluido de servicio contenido en el mismo, estando dicho dispositivo siempre en comunicación fluida continua con el dispositivo exotérmico. Cuando el fluido de servicio se distribuye a las distintas secciones de la planta, la temperatura en el dispositivo de acumulación disminuye.

- 45 La temperatura del dispositivo de acumulación de energía depende de la temperatura o del perfil de temperatura en el dispositivo exotérmico (por ejemplo, la temperatura de polimerización), el número y el tipo de servicios que necesitan calor dentro de un proceso y la configuración de la planta en la que se inserta.

Las simulaciones realizadas para dimensionar el dispositivo de acumulación permiten determinar la temperatura del

5 fluido de servicio dentro de dicho dispositivo. Preferiblemente, en procesos para la producción de resinas poliméricas que contienen caucho, más preferiblemente ABS o HIPS, por razones de intercambio térmico, se ha determinado que la temperatura del fluido de servicio dentro de dicho dispositivo no debe ser inferior a 80 °C. En estas aplicaciones específicas, las corrientes de fluido que salen o regresan al dispositivo de acumulación deben garantizar que la temperatura no caiga por debajo de 80 °C.

Si la temperatura dentro del área de almacenamiento de calor cae por debajo de 80 °C, la temperatura delta disponible para efectuar los servicios de calefacción se reduce, lo que aumenta el tiempo necesario para realizar los mismos servicios de calefacción o incluso imposibilitarlos.

10 El sistema, objeto de la presente invención, puede usarse preferiblemente en un proceso de polimerización para la producción de resinas que contienen gomas y tiene el propósito de recuperar la entalpía de reacción (calor de reacción), que se explotará para calentar el disolvente de disolución de las gomas.

15 El dispositivo exotérmico es preferiblemente una sección de reacción de un proceso de polimerización, más preferiblemente un proceso de polimerización para producir resinas poliméricas que contienen gomas. El dispositivo endotérmico es preferiblemente una sección de disolución de disolvente de caucho en un proceso de polimerización para producir resinas que contienen gomas.

La presente invención puede hacer uso de un sistema de recuperación de energía en una planta de polimerización para producir resinas que contienen gomas, comprendiendo dicho sistema:

-una sección de reacción exotérmica que funciona en forma continua, preferiblemente con un perfil de temperatura creciente dentro del intervalo de 80 °C-160 °C,

20 -una sección de enfriamiento en comunicación fluida con dicha sección de reacción,

-una sección de disolución de disolventes de las gomas, que funcionan por lotes,

25 dicho sistema se caracteriza porque comprende un dispositivo de acumulación de la energía producida por la sección de reacción, en donde el fluido de servicio está a una temperatura mayor o igual a 80 °C, en donde dicho dispositivo de acumulación está en comunicación fluida con la sección de disolución de una goma, con la sección de reacción y con el dispositivo de refrigeración utilizando un fluido de servicio.

El objeto de la presente invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Este método permite recuperar la entalpía de reacción desarrollada durante una reacción de polimerización para producir resinas que contienen gomas, a través del sistema descrito y reivindicado en el presente texto. Dicho método comprende las siguientes fases:

30 -calentar un primer fluido de servicio aprovechando la entalpía de reacción desarrollada durante una reacción de polimerización,

-enviar dicho primer fluido de servicio caliente a un dispositivo de acumulación de entalpía,

35 -extraer al menos un segundo fluido de servicio caliente del dispositivo de acumulación de entalpía y enviarlo, por lotes, a una sección de disolución de caucho con disolvente. Cuando las operaciones por lotes no necesitan energía térmica, la energía térmica se acumula en el dispositivo de acumulación de energía o al menos el segundo fluido de servicio caliente se distribuye a varias secciones de la planta.

Un paso adicional comprende la posibilidad de extraer al menos un tercer fluido frío del dispositivo endotérmico, que se enviará al dispositivo de acumulación para integrar su nivel.

40 El primer fluido de servicio proviene de una sección de enfriamiento en comunicación fluida con el dispositivo de acumulación y con el dispositivo exotérmico.

En los procesos de polimerización para producir resinas que contienen gomas, el primer fluido de servicio, que sirve a la sección de reacción exotérmica, está inicialmente a una temperatura que varía de 60 °C a 75 °C y se calienta a al menos 90 °C gracias a la energía desarrollada.

Las ventajas obtenidas por la presente invención son:

45 -combinar una operación por lotes, como la disolución del caucho, con una operación continua, como la reacción de polimerización,

-recuperar la entalpía de la reacción y mejorando la eficiencia energética de todo el proceso de polimerización.

Al aplicar este método de recuperación de energía, se puede ahorrar aproximadamente el 5% del calor total requerido por el proceso.

Las aplicaciones particulares del método descrito y reivindicado son procesos de polimerización a partir de estireno o etilbenceno, por razones de seguridad, o mezclas de estireno, etilbenceno y acrilonitrilo.

5 Todos los fluidos de servicio utilizados para los fines de la presente invención actúan como portadores de calor. Los fluidos de servicio preferidos se seleccionan entre aceite diatérmico y agua desmineralizada. Los fluidos de servicio que no pueden usarse en la presente invención son todos los fluidos que se vaporizan bajo las condiciones de operación.

El dispositivo de acumulación de energía térmica es preferiblemente un tanque cuyo dimensionamiento correcto permite lograr los propósitos de la presente invención.

10 El dimensionamiento del tanque debe realizarse teniendo en cuenta los servicios que utilizan el fluido de servicio, las dispersiones térmicas, el diseño de la planta y la seguridad del proceso.

Ejemplo

15 Se llevó a cabo una simulación para ver si el calor sustraído o no del aceite diatérmico, para calentar la sección de disolución de caucho en un proceso de polimerización para la producción de resinas poliméricas que contienen gomas, hace que la temperatura dentro del tanque de aceite frío caiga por debajo del límite de 80 °C. El esquema del proceso de referencia es la figura 2.

En la Figura 2, los índices A, B y C corresponden a fluidos de servicio en caliente; D y E son fluidos de servicio en frío; el disolvente corresponde al dispositivo endotérmico que funciona por lotes; el tanque de aceite corresponde al dispositivo de acumulación térmica; finalmente el intercambiador de calor es el dispositivo de refrigeración.

20 La temperatura en el interior del disolvente se debe llevar de 15 °C a 50 °C en 2 horas. Para permitir esto, circula agua desmineralizada en la chaqueta del disolvente. El agua desmineralizada debe ser calentada por el aceite diatérmico y luego, a su vez, transfiere calor al fluido del proceso dentro de la disolución.

Para esta simulación, se consideró una situación de precaución, en la cual, al comienzo del ciclo de calentamiento de la disolución del caucho, la temperatura del aceite dentro del tanque es de 90 °C (sería ventajoso si fuera más alta).

25 La masa de aceite presente dentro del tanque se considera que es 6.000 kg. El nivel dentro del tanque siempre permanece constante, ya que la bomba de circulación del aceite envía continuamente aceite diatérmico a la sección de reacción y la disolución. El aceite diatérmico se enfría en la sección de disolución solo durante las fases de calentamiento del disolvente; de lo contrario, no se alimenta al intercambiador de calor (el intercambiador de calor normalmente se desvía gracias a una válvula de tres vías).

30 Una corriente de aceite proveniente del área de reacción alcanza el mismo tanque (corriente "B" en el esquema en la parte superior). El caudal de esta corriente es de 120.000 kg/h y su temperatura es de 90 °C (esta es la corriente que garantiza que, al comienzo del ciclo de calentamiento en la fase de disolución del caucho, la temperatura dentro del tanque de aceite sea de 90 °C).

35 Se decidió realizar calentamientos regulares del fluido dentro del disolvente, manteniendo así constante el calor a ser transferido por el aceite diatérmico al sistema de disolución de caucho durante las 2 horas en que se efectúa el calentamiento de la disolución de caucho.

La variable con la que es posible intervenir y asignar el calor a intercambiar, es el caudal de aceite al intercambiador de calor. La fuerza impulsora del intercambio de calor entre el agua y el aceite es la diferencia de temperatura entre estos dos fluidos. Como esta diferencia es mayor al comienzo de la fase de calentamiento que al final, para transferir siempre la misma energía al sistema de disolución de caucho, se varía el caudal del aceite enviado al intercambiador.

40 En lo que respecta al intercambio de calor entre el agua desmineralizada y el disolvente, por otra parte, como el caudal de agua es constante, se selecciona el índice de calentamiento del disolvente, imponiendo una diferencia de temperatura adecuada entre el agua desmineralizada y el fluido del proceso dentro del disolvente. Es posible intervenir en esta diferencia de temperatura calentando más o menos el agua desmineralizada mediante aceite diatérmico.

45 La Figura 3 indica los resultados de la simulación en términos de temperaturas de las corrientes de aceite diatérmico, agua líquida y fluido de proceso dentro del disolvente.

Como se puede observar en el gráfico de la Figura 3, las diferencias de temperatura constantes entre "Disolvente a granel T", "Entrada de camisa T" y "Salida de camisa T" indican que el calentamiento de la sección de disolución de caucho se está produciendo regularmente.

50 El "aceite T de retorno", por otro lado, tiene una tendencia extraña ya que, al principio, se alimenta una baja tasa de flujo de aceite diatérmico al intercambiador de calor, que se enfría significativamente y luego disminuye la diferencia de temperatura. Entre agua demi y aceite diatérmico, la velocidad de flujo de aceite al intercambiador debe aumentarse para transferir la misma energía. El aumento en el caudal del aceite garantiza que este se enfríe menos (el calor transferido es constante, pero el aceite se enfría menos a medida que aumenta el caudal).

5 Con respecto a la temperatura del aceite en el tanque, por otro lado, al principio, se observa una disminución de 90 °C (valor inicial) a aproximadamente 82 °C. Esta disminución de la temperatura se produce en aproximadamente 0,25 horas. La temperatura del aceite diatérmico dentro del tanque subsecuentemente permanece constante a 82 °C. Esta
10 disminución de la temperatura se debe al hecho de que se mezclan dos corrientes en el tanque, la corriente "B" y la que proviene de la sección de disolución de caucho (suma de "E" y la corriente que pasa por alto el intercambiador). Antes del comienzo del ciclo de disolución, esta segunda corriente no transfiere calor y, por lo tanto, regresa al tanque a la temperatura inicial de 90 °C. Sin embargo, cuando se inicia el calentamiento para la disolución del caucho, esta corriente se enfría, por lo que también se enfría el aceite presente en el tanque. En un cierto punto (casi inmediatamente), se alcanza un nuevo estado estacionario, ya que la velocidad de calentamiento de la sección de disolución de caucho es constante.

15 Una razón importante para efectuar el calentamiento de la disolución del caucho regularmente es la siguiente: si la velocidad de flujo máxima del aceite al intercambiador se suministrara siempre al intercambiador, al comienzo de la fase de calentamiento, el calor intercambiado sería extremadamente alto (gracias a la alta diferencia de temperatura entre el aceite y el agua desmineralizada), lo que provoca una disminución igualmente significativa de la temperatura del aceite dentro del tanque. Esto representaría un problema ya que perturbaría la sección de polimerización.

La Figura 4 muestra el caudal de aceite que se enviará al intercambiador para efectuar el calentamiento de la sección de disolución de caucho regularmente.

Se envían siempre 100.000 kg/h de aceite a la sección de disolución de caucho, pero el caudal que pasa por el intercambiador durante el ciclo de calentamiento es el indicado en la figura anterior.

20

REIVINDICACIONES

- 1.** Un método para la recuperación de la energía desarrollada en al menos un dispositivo exotérmico de polimerización de una planta de polimerización, en donde los procesos exotérmicos operan de manera continua, dicho método comprende los siguientes pasos:
- 5 i. calentar un primer fluido de servicio explotando la energía desarrollada por una sección de polimerización en un proceso de polimerización (3) para producir resinas que contienen gomas que funcionan continuamente, formando así un primer fluido de servicio caliente,
- ii. enviar dicho primer fluido de servicio caliente a un dispositivo de acumulación de energía (1),
- 10 iii. extraer al menos un segundo fluido de servicio caliente del dispositivo de acumulación de energía y enviarlo, de forma discontinua, a un dispositivo que funciona de forma discontinua cuando se producen procesos endotérmicos en el mismo, y
- iv. cuando las operaciones discontinuas no necesitan energía térmica, la energía térmica se acumula en el dispositivo de acumulación de energía o al menos el segundo fluido de servicio caliente se distribuye a varias secciones de la planta.
- 15 **2.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la unidad funciona de manera discontinua, en la que se producen procesos endotérmicos, es la sección de disolución del caucho en un proceso de polimerización para producir resinas que contienen gomas.
- 3.** El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la sección de polimerización exotérmica tiene un perfil de temperatura que varía de 80°C a 160°C.
- 20 **4.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el fluido de servicio dentro del dispositivo de acumulación está a una temperatura mayor o igual a 80 ° C.
- 5.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un tercer fluido frío, extraído del dispositivo que funciona de manera discontinua cuando se producen procesos endotérmicos, se envía al dispositivo de acumulación de energía (1).
- 25 **6.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el proceso de polimerización comienza a partir de estireno, etilbenceno o una mezcla de estireno, etilbenceno y acrilonitrilo.

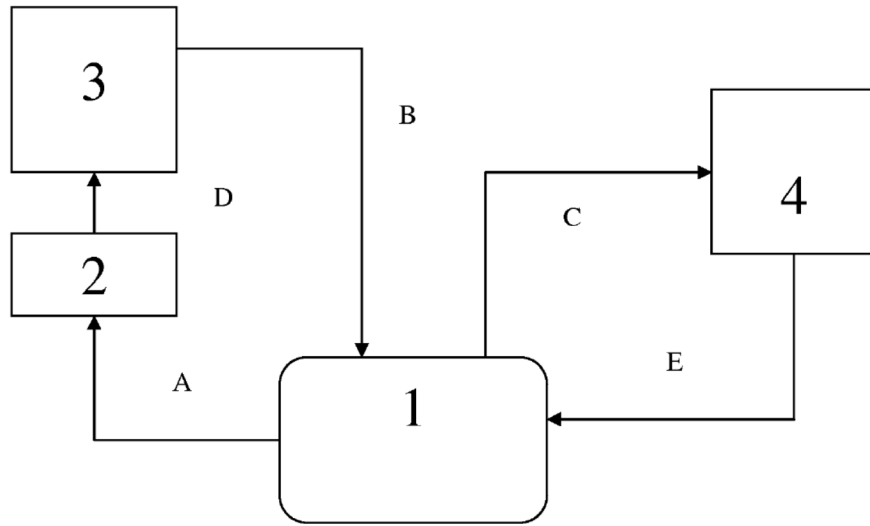


Fig. 1

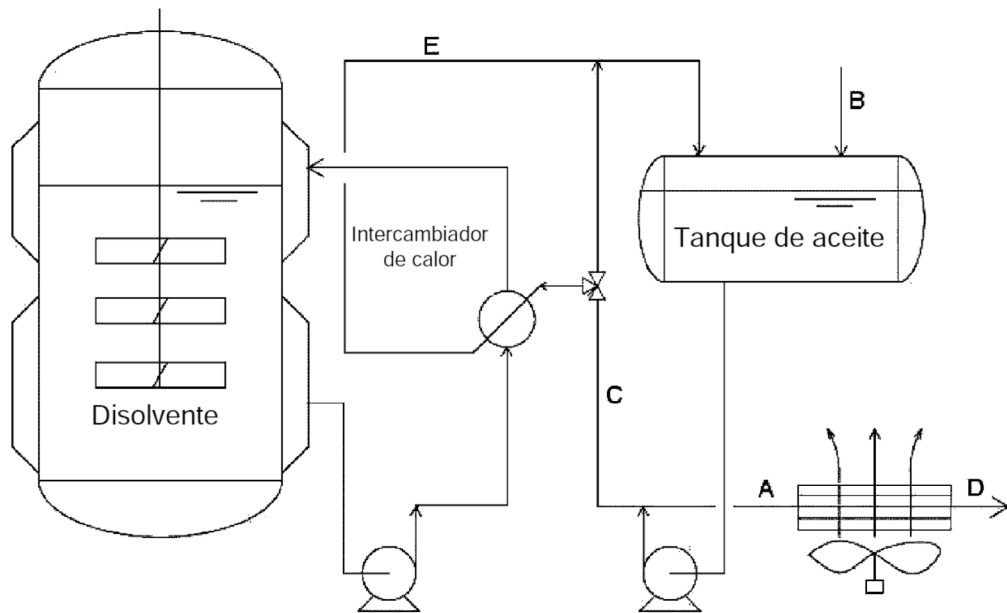


Fig. 2

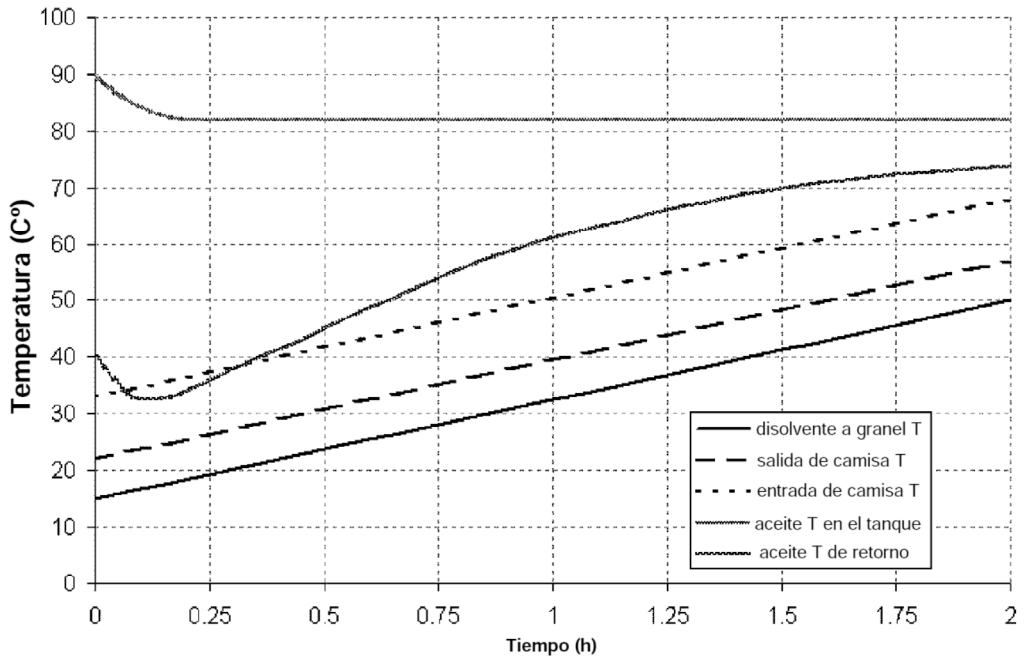


Fig. 3

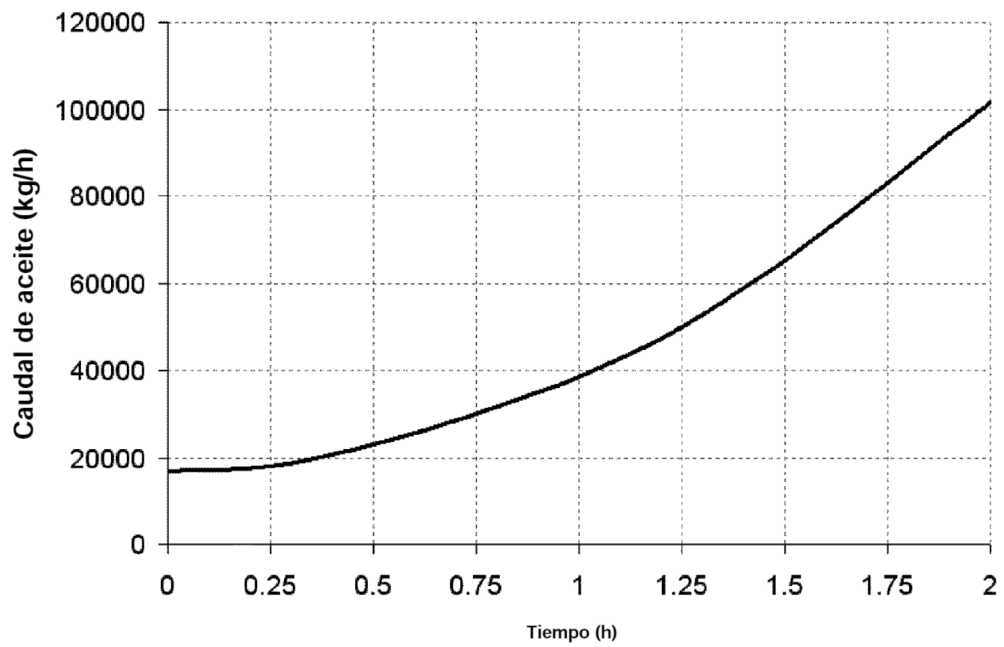


Fig. 4