

410736



410736

FC-25-9-75

P. - 52.982  
DCR-B-PRT/AMD  
S. 72/2

Int. Cl.:	C08F
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

con domicilio en Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE POLIMERIZACION Y/O DE COPOLIMERIZACION EN LECHO FLUIDIZADO DE MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURADOS"

(Clase Internacional C08f)

410736



La presente invención se refiere a un perfeccionamiento del procedimiento de polimerización y/o copolimerización en lecho fluidizado de monómeros etilénicamente insaturados, y en particular del cloruro de vinilo y del propileno.

La regulación térmica de los reactores exotérmicos de polimerización en lecho fluidizado es capital para la realización de un procedimiento industrial, particularmente si se desea utilizar reactores de gran tamaño.

Solamente un control térmico eficaz de la reacción de polimerización permite obtener resinas de propiedades aceptables y constantes.

Es conocido controlar térmicamente las reacciones de polimerización exotérmicas según el principio de la refrigeración interna, es decir inyectando el o los monómeros en forma líquida, asegurando la vaporización de éstos el aporte de las frigorías necesarias para la eliminación del calor de polimerización.

Por otra parte, los dispositivos de inyección habitualmente utilizados en los reactores de lecho fluidizado no convienen para la inyección de monómeros líquidos, porque han sido concebidos únicamente para la inyección de componentes gaseosos.

Además, en el caso particular de la inyec-



ción de monómeros líquidos, es preciso tomar precauciones especiales particularmente con el fin de evitar el retorno a los pulverizadores del o de los monómeros gaseosos, del polvo fluidizado y muy particularmente del o de los catalizadores.

Se ha encontrado que, para evitar los inconvenientes citados anteriormente y controlar de una manera óptima la reacción de polimerización, se debe efectuar la inyección del o de los monómeros líquidos en condiciones particulares que consisten en utilizar pulverizadores especiales convenientemente dispuestos en el lecho fluidizado.

La presente invención se refiere pues a un procedimiento perfeccionado de polimerización y/o de copolimerización en lecho fluidizado de monómeros etilénicamente insaturados según el cual se trabaja en presencia de uno o de varios catalizadores o iniciadores, de una sustancia sólida y a una presión inferior a la presión de vapor saturante del o de los monómeros a polimerizar, caracterizado porque para controlar térmicamente la reacción de polimerización, la inyección del o de los monómeros en forma líquida se realiza por medio de uno o de varios pulverizadores cuyos orificios tienen un diámetro que está comprendido entre 0,1 y 1,5 mm y que están dispuestos permanentemente a una altura comprendida

410736



1973

entre 0 y el 75% de la altura de la masa fluidizada.

El diámetro de los orificios del pulverizador, que es una de las características críticas de la invención, debe estar comprendido entre 0,1 y 1,5 mm, y preferiblemente entre 0,3 y 1 mm. Un pulverizador cuyos orificios tengan un diámetro inferior a 0,1 mm, no es conveniente para el procedimiento de la invención, porque los orificios se obstruyen con rapidez y, además, las pérdidas de carga son muy importantes, lo que exige la utilización de bombas de rendimientos muy elevados.

Por otra parte, el aumento del número de orificios de los pulverizadores, que es necesario cuando éstos presentan un diámetro reducido, presenta inconvenientes de orden práctico. En efecto, es prácticamente imposible fabricar pulverizadores que tengan un número elevado de pequeños orificios que tengan todos el mismo diámetro. Los diámetros diferentes conducen a pasos preferentes, lo cual, en el caso de orificios pequeños, facilita por un lado el atascamiento y da lugar por otra parte a una distribución no uniforme del líquido en el seno de la masa fluidizada.

La utilización de pulverizadores cuyos orificios tengan un diámetro superior a 1,5 mm no es conveniente para el procedimiento de la invención, dado que si la presión se invierte en el reactor, es decir si la

# 410736



presión que reina en el reactor llega a ser superior a la presión reinante en los pulverizadores, se produce irremediablemente un retorno del polvo fluidizado a los pulverizadores, lo que ocasiona la obstrucción de los orificios de los pulverizadores, y como consecuencia la interrupción de la reacción.

Estos inconvenientes no se presentan cuando se emplean pulverizadores cuyos orificios tienen un diámetro inferior a 1,5 mm y superior a 0,1 mm.

Sería posible, bien entendido, realizar la polimerización en lecho fluidizado con ayuda de pulverizadores cuyos orificios tengan un diámetro superior a 1,5 mm, con la condición de prever medios técnicos especiales y costosos que permitan evitar en todo momento el retorno del polvo fluidizado a los pulverizadores cuando las condiciones de presión sean tales que la presión en el reactor sea superior a la reinante en los pulverizadores. Esto no entra dentro del marco de la presente invención.

Por otra parte, para obtener un control térmico óptimo de la reacción de polimerización, es necesario disponer el o los pulverizadores en el reactor de polimerización a una altura comprendida en todo momento entre 0 y el 75% de la altura de la masa fluidizada, y preferiblemente entre el 15 y el 70% de esta altura.

410736



Si se sitúan los pulverizadores a una altura superior al 75% de la altura de la masa fluidizada, no es posible ya asegurar un control térmico eficaz de la reacción de polimerización.

5                    En ciertos casos, este control llega a ser incluso imposible, particularmente cuando se desea obtener productividades muy elevadas reduciendo la duración del ciclo de polimerización, por ejemplo aumentando la dosis de catalizadores o de iniciadores.

10                   Se pueden utilizar uno o varios pulverizadores repartidos en diferentes niveles en la zona reivindicada. Una variante particularmente interesante de la invención consiste en iniciar la reacción con ayuda de un pulverizador situado en la base del lecho fluidizado y, a medida que prosigue la polimerización y que aumenta la masa fluidizada, inyectar el monómero líquido con ayuda de uno o de varios pulverizadores situados en niveles de altura creciente, pero cuya altura es siempre inferior al 75% de la altura de la masa fluidizada.

20                   Los pulverizadores se pueden presentar en forma de una barra recta. Sin embargo, no deben excluirse otros dispositivos en el marco de la invención, y se puede utilizar también un dispositivo anular.

25                   La disposición de los pulverizadores en el reactor no es crítica: éstos pueden estar dispuestos ho-



rizontalmente, de manera oblicua, o verticalmente.

Se utilizan preferentemente pulverizado-  
res en forma de una barra recta dispuesta horizontalmen-  
te en el reactor, porque este dispositivo permite un ac-  
ceso más fácil a los pulverizadores para fines de lim-  
pieza o de sustitución.

Los orificios del pulverizador pueden es-  
tar orientados en cualquier dirección, es decir verti-  
calmente hacia arriba o hacia abajo, horizontalmente, o  
también en cualquiera de las posiciones intermedias.

Se utilizan preferiblemente pulverizadores  
cuyos orificios están orientados verticalmente hacia  
arriba.

El diámetro de los orificios del o de los  
pulverizadores, que puede ser diferente de un orificio a  
otro pero comprendido dentro de los límites reivindica-  
dos, así como la disposición de los orificios en el pul-  
verizador, no son críticos.

Sin embargo, aquéllos deben ser tales que  
aseguren un reparto tan uniforme como sea posible del  
monómero en la masa fluidizada.

Preferiblemente, el diámetro de los orifi-  
cios es uniforme y los orificios están dispuestos a lo  
largo de una generatriz.

Una variante preferente del procedimiento

410736



de la invención consiste en ajustar la pérdida de carga en el orificio o en los orificios del o de los pulverizadores de tal manera que el monómero líquido inyectado no se vaporice en el pulverizador. Para lograr esto, se  
5 ajusta el diámetro de los orificios, el número de los orificios y el número de pulverizadores de modo que la presión en el pulverizador sea siempre superior a la presión de saturación del medio de reacción.

La Sociedad solicitante ha observado que  
10 si no se trabaja en estas condiciones anteriormente citadas, el monómero líquido no se inyecta en el medio de reacción por los orificios de los pulverizadores en forma pulverizada, sino que se derrama a lo largo de los pulverizadores favoreciendo así la aparición de formación de costras en las paredes exteriores de los pulverizadores con el consiguiente riesgo de obstrucción de  
15 los orificios de los citados pulverizadores.

El material de construcción de los pulverizadores no es crítico. Se utiliza de ordinario el mismo metal que el que ha servido para la construcción del reactor, es decir, un metal que, en las condiciones de polimerización, no reaccione o no sea corroído en contacto con los reactivos.  
20

Se utilizan, preferiblemente, los aceros ordinarios.  
25

11-1-73

410736



Los pulverizadores utilizados en la presente invención pueden servir también para inyectar, en el transcurso de la pulverización o después de la misma, los reactivos y aditivos habituales tales como el o los catalizadores, los estabilizadores, el inhibidor de polimerización, etc... .

En el caso de la utilización de un sistema catalítico del tipo de los catalizadores Ziegler, éste se puede introducir en el autoclave a partir de un dispositivo de introducción situado en cualquier punto del interior del reactor y preferiblemente en el seno de la masa fluidizada.

El procedimiento de la invención se aplica a la homopolimerización de monómeros etilénicamente insaturados y en particular al cloruro de vinilo y al propileno, así como a la copolimerización de estos monómeros entre ellos o con otros monómeros copolimerizables, estando comprendida la cantidad de los comonómeros en el polímero entre 0,1 y 50% en peso.

A título de ejemplo de monómeros copolimerizables, se pueden citar los monómeros vinílicos tales como el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el acetato de vinilo, el estearato de vinilo, así como los éteres vinílicos y las olefinas como el etileno, los butenos, etc ...

410736



5 El procedimiento reivindicado en la presente invención se aplica particularmente bien a los procedimientos de polimerización y de copolimerización en lecho fluidizado descritos en la patente belga 762.552, de fecha 5-2-1971, de la Sociedad solicitante, y en la solicitud de patente luxemburguesa presentada el 13-7-1971 por la Sociedad solicitante.

10 El procedimiento de la invención presenta un interés técnico y económico considerable, por el hecho de que permite un control eficaz de la reacción de polimerización, tanto desde el punto de vista térmico como de las condiciones de polimerización, lo cual mejora notablemente la productividad de los reactores de polimerización así como la utilización en escala industrial de reactores de gran tamaño, del orden de 40 a 15 140 m<sup>3</sup>.

20 Por otra parte, el procedimiento de la invención es particularmente interesante en el caso de que se observe una formación de costras en las paredes del reactor, porque a la inversa de los procedimientos clásicos de polimerización, en los cuales la evacuación de las calorías se hace por la pared del reactor, esta formación de costras no ejerce influencia alguna sobre la capacidad de evacuación del calor de polimerización y 25 por consiguiente sobre la capacidad de producción del

410736



reactor.

Estas diferentes ventajas permiten una optimización máxima del procedimiento de polimerización en lecho fluidizado.

5                   A título de ejemplo, se ha realizado la polimerización del cloruro de vinilo en lecho fluidizado en un reactor tal como el que se representa en la figura adjunta.

10                   El reactor de lecho fluidizado 1 está constituido por un elemento cilíndrico 2 que tiene 900 mm de altura y 150 mm de diámetro, y cuya parte inferior 4 consiste en un elemento cónico de 500 mm de altura y de 22 mm de diámetro en la base. La parte superior del reactor está provista de un ensanchamiento 3 constituido por  
15 una sección cónica coronada por una parte cilíndrica que tiene un diámetro de 450 mm. El ángulo entre la pared de la sección cónica y la vertical es de  $20^\circ$ , lo que evita la formación de depósitos de polímero en la sección cónica. La fluidización del sólido, en el caso del poli(clo-  
20 ruro de vinilo), es asegurada por una corriente de cloruro de vinilo gaseoso.

25                   El reactor está provisto de tres pulverizadores 5, 6 y 7 situados respectivamente a una altura de 300, 550 y 1000 mm con relación a la base del reactor.

410736



Las condiciones generales de polimerización, así como el sistema de regulación, son los que se describen en la patente belga 762.552 ya citada.

5 Ejemplo 1

Estos ejemplos se han realizado en una instalación tal como la que se representa en la figura adjunta y que se ha descrito anteriormente.

10 Los diámetros y el número de los orificios de los pulverizadores utilizados se indican en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Ejemplos	Características de los orificios de los pulverizadores	
	diámetro, mm	número de orificios
A (referencia)	0,05	40
B	0,5	4
20 C	1	1
D (referencia)	2	1

25 Se efectúa la polimerización en régimen discontinuo del cloruro de vinilo a una temperatura de 60°C

410736



a una presión absoluta de  $9 \text{ kga/cm}^2$  y en presencia de  
1 kg de poli(cloruro de vinilo) sólido.

5 Este último ha sido obtenido por una polimerización clásica en suspensión acuosa con desgasificación cuando se ha alcanzado un grado de conversión de 40%. Esta resina posee un peso específico aparente por apisonado de  $0,43 \text{ kg/dm}^3$ .

10 Después de haber llevado el reactor a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y haber introducido el poli(cloruro de vinilo), se evacua el aire y se purga el autoclave con nitrógeno, introduciéndose luego cloruro de vinilo gaseoso y ajustándose al mismo tiempo la velocidad de fluidización del cloruro de vinilo gaseoso en un valor próximo a  $10 \text{ cm/segundo}$ .

15 La altura de la masa fluidizada se sitúa entre 450 y 550 mm.

Cuando se alcanza la presión de polimerización, a saber,  $9 \text{ kga/cm}^2$ , se introducen 18 gramos de peróxido de lauroilo.

20 Se inicia la reacción, y aumenta la temperatura del medio de reacción. La temperatura de polimerización se mantiene constante por inyección de cloruro de vinilo líquido por medio del pulverizador 5 con las características de los orificios B.

25 Después de 90 minutos de reacción, la al-

410736



tura de la masa fluidizada está comprendida entre 800 y 900 mm, y se pone en servicio el pulverizador 6 (orificios B).

5 Después de 180 minutos de reacción, la altura de la masa fluidizada está comprendida entre 1500 y 1600 mm, y se pone en servicio el pulverizador 7 (orificios B).

10 Cuando se ha polimerizado la cantidad deseada de cloruro de vinilo, es decir cuando se ha multiplicado por un factor de 10 la cantidad de poli(cloruro de vinilo) introducida inicialmente, se interrumpe la reacción de polimerización.

15 Se recogen, después de 4 horas de polimerización, 9,9 kg de poli(cloruro de vinilo) que presenta las características siguientes:

- peso específico aparente por apisonado:  $0,65 \text{ kg/dm}^3$
- absorción de DOP (ftalato de dioctilo): 8 %.

20 Se observa, así pues, un aumento de productividad de 33% con relación a un ensayo de polimerización efectuado en las mismas condiciones y siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de la patente belga 762.552, en el cual se han utilizado 12 g de peróxido de lauroilo y cuya duración de polimerización ha sido de 6 horas.

25 El mismo ensayo se reproduce con los pul-

410736

18



verizadores de las características C, con resultados idénticos.

5 Con los pulverizadores de las caracterís-  
ticas A de referencia, se tropezó en primer lugar con  
dificultades tecnológicas de fabricación de los orifi-  
cios de los pulverizadores. Luego, en el transcurso de  
la polimerización, los orificios del pulverizador 6 se  
obstruyeron progresivamente y ya no fue posible contro-  
lar térmicamente la reacción de polimerización. La sus-  
10 titución del pulverizador hizo necesaria la degasifica-  
ción del reactor, la introducción de un gas inerte (ni-  
trógeno), el cambio del pulverizador defectuoso y la  
reanudación de la puesta en marcha de la instalación.  
Estas diferentes operaciones prolongaron el ciclo de po-  
15 limerización en una duración de 45 minutos.

Con los pulverizadores de las caracterís-  
ticas D, se observó la obstrucción del orificio de los  
pulverizadores 5 y 6 durante el transcurso de la polime-  
rización por el polvo de poli(cloruro de vinilo) flui-  
20 dizado cuando la presión en el reactor era superior a la  
presión reinante en el pulverizador. Se tropezó, así  
pues, con los mismos inconvenientes citados arriba. El  
ciclo de polimerización se aumentó en 1 hora.

25 Ejemplo 2

410736



- Se ha efectuado en un reactor tal como el representado en la figura adjunta y anteriormente descrito, un ensayo de copolimerización de cloruro de vinilo con etileno. El diámetro de los orificios de los pulverizadores 5, 6 y 7 es el siguiente:
- 5 - el pulverizador 5 presenta cuatro orificios de un diámetro de 0,5 mm
  - el pulverizador 6 presenta un orificio de un diámetro de 1 mm
  - 10 - el pulverizador 7 presenta seis orificios de un diámetro de 0,3 mm.

Se efectúa la copolimerización en presencia de 1 kg de un copolímero cloruro de vinilo-etileno que contiene 3% de etileno, en presencia de 20 g de peroxidicarbonato de dicetilo, a una temperatura de 53°C y a una presión parcial de cloruro de vinilo de 7,6 kg/cm<sup>2</sup>.

Los pulverizadores 5, 6 y 7 se han puesto en servicio sucesivamente a medida que lo exigía el control térmico de la reacción. Los pulverizadores 6 y 7 se han utilizado una vez que su nivel quedaba a una altura inferior al 75% de la altura de la masa fluidizada.

Después de 5 horas, se han recogido 9,9 kg de un copolímero cloruro de vinilo-etileno que conte-

410736



nía 3% de etileno.

La resina obtenida presenta las características siguientes:

- peso específico aparente por apisonado:  $0,65 \text{ kg/dm}^3$
- 5 - absorción de DOP (ftalato de dioctilo): 12%.

Se ha obtenido una productividad equivalente y una resina que presenta las mismas características utilizando tres pulverizadores que tienen 4 orificios de 0,5 mm.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 7 de Marzo de 1.972, bajo el Nº 7207951, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
25 de Patente de Invención en España, por VEINTE años,

11-1-73



410736

14 JUN 1975



son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento perfeccionado de poli-  
merización y/o de copolimerización en lecho fluidizado de  
monómeros etilénicamente insaturados, según el cual se tra-  
baja en presencia de uno o de varios catalizadores o ini-  
ciadores, de una sustancia sólida y a una presión inferior  
a la presión de vapor saturante del o de los monómeros a  
polimerizar, y en el cual se inyectan el o los monómeros  
en forma líquida, caracterizado porque para controlar tér-  
micamente la reacción de polimerización, se inyectan el o  
10 los monómeros en la masa fluidizada con intervención de al  
menos un chorro de monómero líquido cuyo diámetro inicial  
está comprendido entre 0,1 y 1,5 mm a una altura compren-  
dida entre 0 y el 75% de la altura de la masa fluidizada.

15 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, caracterizado porque el diámetro inicial  
del chorro de monómero líquido está comprendido entre 0,3  
y 1 mm.

20 3ª.- Procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, caracterizado porque el monómero líquido  
se inyecta a una presión que es siempre superior a la pre-  
sión de saturación del medio de reacción.

25 4ª.- Procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, caracterizado porque el monómero etilé-  
nicamente insaturado es el cloruro de vinilo.

11-6-75

410736



5

5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el monómero líquido se inyecta en el lecho fluidizado a una altura comprendida entre el 15 y el 70% de la altura de la masa fluidizada.

6ª.- Procedimiento perfeccionado de polimerización y/o de copolimerización en lecho fluidizado de monómeros etilénicamente insaturados.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P.A,

14 JUN. 1975

Alberto de Elzaburu

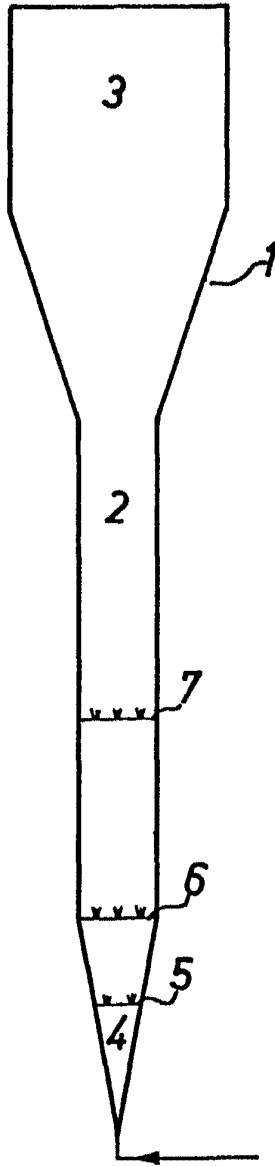
Por Poder,

11-6-75

ecv.

410736

18



Alberto de Elizaburu  
Per Podda