

PATENTE DE INVENCION

411938



Int. Cl.<sup>2</sup>: C08F

M E M O R I A            D E S C R I P T I V A

S o b r e:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y REACTOR DE  
GRAN CAPACIDAD PARA SU REALIZACION".

-----

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL  
OIL COMPANY, domiciliada en 1000 South-  
Pine Street, PONCA CITY, OKLAHOMA 74601  
(EE. UU).

-----

Inventores: 1.- D. Wayne Richard Sorenson.  
2.- D. Peter Austin Schwab.  
3.- George Tillson.  
4.- D. David John Lorine.  
5.- D. Robert S. Allen.

-----

411938

22



5. Mediante un sistema de refrigeración exterior no ensuciable, un sistema agitador de mezclado uniforme y una adecuada configuración del reactor, se obtiene de modo práctico y económico un reactor de haluro de vinilo de gran capacidad (por lo menos 22.730 litros aproximadamente).

10. Esta invención se relaciona con el perfeccionamiento de un reactor de polimerización de haluro de vinilo, con su refrigeración exterior y con el tipo de agitación requerida para partículas uniformes de polímero en la polimerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

15. Los reactores de polimerización de haluro de vinilo han sido hasta ahora relativamente pequeños y -- han estado limitados a capacidades inferiores a 22.730 litros aproximadamente, debido a dificultades en la -- provisión de una adecuada refrigeración y en la definición de las condiciones de agitación requeridas para -- producir partículas polímeras aceptables. Se han emplea

20. do numerosos sistemas de agitación y refrigeración para reactores de una capacidad inferior a unos 22.730 litros. En las patentes estadounidenses Nos. 2.979.492 de Governale y colaboradores, 2.618.626, de Van Dijk y colaboradores, 2.754.289, de Meyes, 3.578.649, de Badguerahanian

25. y colaboradores, y 3.595.848, de Reinecke y colaboradores, así como en la patente alemana nº 2.055.198, de -- Glenn, se describen típicos sistemas de agitación y refrigeración exterior.

30. Tales patentes de la técnica anterior muestran una compleja refrigeración del tipo de camisa y del tipo

411938

22 1973



5. exterior. También describen varios sistemas de agitación. Estos complejos sistemas de refrigeración y agitación crean unos graves problemas de ensuciamiento en las superficies de refrigeración exterior al elevarse a reactores de gran capacidad. De igual modo, los sistemas de agitación de la técnica anterior en grandes reactores no permiten el uniforme mezclado requerido para partículas polímeras uniformes ni la distribución de los tamaños de tales partículas en tales reactores de gran capacidad. Una inadecuada agitación tiene por resultado la aglomeración de las partículas en acumulaciones que bloquean el equipo o una excesiva variación en el tamaño de aquellas, con una consiguiente explotación antieconómica y derrochadora.
- 10.
15. Se ha descubierto ahora la posibilidad de emplear un particular dispositivo de refrigeración exterior de tipo tubular con un reactor de polimerización de suspensiones acuosas de haluro de vinilo de manera que se elimine la anterior limitación de capacidad a unos 22.270 litros. Este descubrimiento elimina el problema del ensuciamiento de las superficies refrigerantes por la formación de polímero sobre ellas o por atrapamiento de grandes partículas, polímeras en las mismas. Tal descubrimiento permite también usar un dispositivo de refrigeración exterior para eliminar prácticamente todo el calor de polimerización y controlar la temperatura del reactor con un dispositivo de refrigeración exterior normal.
- 20.
- 25.
30. Como segundo aspecto de esta invención, se ha descubierto que la requerida combinación de uniforme

411938

22



- mezclado, acción cortante y ambiente reposado o sustancialmente laminar requeridos para la producción de partículas polímeras normalmente sólidas y uniformes y la obtención de una distribución relativamente uniforme en
5. el tamaño de las mismas puede conseguirse mediante una configuración del reactor y un diseño del agitador sencillos y económicos. El procedimiento y el aparato de esta invención pueden aplicarse a procesos de polimerización por cargas o continuos para controlar eficientemente la temperatura de polimerización y las condiciones de mezclado en un reactor de gran capacidad, sin ensuciar las superficies de enfriamiento o del reactor y sin necesidad de una frecuente limpieza ni de los riesgos sanitarios asociados a la eliminación mecánica del
10. polímero acumulado en el reactor o adherido a las superficies.
- 15.

- Un mezclado y refrigeración indebidos requieren una elevada relación entre agua y monómero para la dispersión acuosa a fin de evitar aglomeración y una
20. elevada concentración de dispersante, para producir aceptables partículas polímeras de un orden de tamaño de 40 a 500 micras. Los sistemas de refrigeración y agitación de esta invención permiten usar una baja relación entre agua y monómero, del orden de 10:1 a 1:1 aproximadamente, y preferiblemente de 7:1 a 1:1, con una baja o
25. convencional concentración de dispersante.

- De acuerdo con esta invención, se proporciona un reactor de polimerización de gran capacidad para polimerizar en un sistema de dispersión acuosa partículas
30. polímeras normalmente sólidas y uniformes, a partir de-



--monómeros consistentes sustancialmente, por lo menos, --  
en un monómero de haluro vinílico, que comprende:

(a) una zona de reacción generalmente cilíndrica con extremos en forma de plato.

5. (b) teniendo dicha zona de reacción un medio --  
agitador giratorio suficiente para mantener la fase líquida en flujo sustancialmente laminar a lo largo de una --  
trayectoria extendida alrededor de un eje generalmente --  
vertical y centralmente situado en la zona de reacción, y

10. (c) incluyendo dicha zona de reacción un medio-  
agitador de tipo estátor situado en general verticalmente  
junto a la periferia lateral de tal zona de reacción, suficiente para proporcionar un mezclado turbulento localizado en la fase líquida junto a la citada periferia de la  
15. zona de reacción.

Esta invención proporciona también en un reac--  
tor de polimerización acuosa de haluro de vinilo la mejora de un aparato refrigerador provisto de un tubo de condensación sustancialmente vertical y exteriormente refrigerado, montado al ras del interior de la superficie del-  
20. reactor por encima de la zona de reacción, de manera que el condensado caiga directamente en dicha zona. El tubo --  
de condensación se monta preferiblemente junto a la parte superior del reactor, de modo que el vapor existente en --  
25. éste último se condense junto a la superficie interna del tubo, fluya descendentemente a lo largo de tal superficie a contracorriente con el vapor que penetra por el extremo inferior del tubo, establezca contacto con el vapor del -  
reactor y caiga directamente en éste último.

30. La invención proporciona también, en un procedi



411938

- miento de producción de un polímero predominantemente - de haluro vinílico, a partir por lo menos de un monómero de haluro vinílico sustancialmente inmezclable en -- agua, usando una suspensión acuosa que contiene (a) monómero, (b) catalizador, (c) agente de suspensión y (d) agua, en un reactor a una presión de 3,5153 a 17,577 -- kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 26,6 a 204,4°C aproximadamente, la mejora de usar un tubo de condensación montado al ras, sustancialmente vertical y exteriormente refrigerado, para condensar los vapores del reactor, permitiendo dicho tubo de condensación que el condensado -- fluya descendentemente por el mismo, establezca contacto con los vapores del reactor y pase directamente a la suspensión acuosa, controlándose así eficazmente la temperatura del reactor y evitándose el ensuciamiento del-tubo de condensación por el polímero. Este procedimiento se aplica preferiblemente a una polimerización en -- suspensión en la que el cloruro de vinilo es el monómero de haluro de vinilo predominante y especialmente en-el que el haluro de vinilo representa por lo menos un -- 80% en peso de los monómeros totales usados. Este procedimiento preferido se lleva a cabo a 7,734-10,546 kg/cm<sup>2</sup> y 38,8-,65,5°C aproximadamente, usando un catalizador -- peróxido convencional y un procedimiento por cargas.

25. Breve descripción de los dibujos

La figura I es una vista lateral que muestra un condensador típico 5 de envoltura y tubo, montado encima del reactor 2.

Las figuras II y III son vistas en sección de sistemas para el montaje al ras de un condensador sobre-



411938

un eje simétrico o central en la parte superior de un reactor.

5. La figura IV es una sección transversal de un sistema para el montaje de un condensador descentrada-  
mente en la parte superior de un reactor.

La figura V es una sección transversal de un sistema para montar un condensador alrededor de un eje simétrico de la parte superior de un reactor, con una inclinación interior ascendente.

10. Descripción detallada de la invención

15. La configuración de gran reactor de esta invención consta de una zona de reacción generalmente cilíndrica con extremos en forma de plato. Esta zona de reacción puede tener una sección vertical circular, rectangular o aproximadamente elíptica o incluso una combinación de estas configuraciones. La sección preferida combina un tanque cilíndrico con extremos en forma de plato o elípticamente cóncavos para una construcción económica y el más sencillo sistema de agitación que produzca las áreas de mezclado, corte y flujo sustancialmente laminar en el medio de polimerización en fase líquida contenido en el reactor. Para los reactores preferidos, la relación entre longitud vertical y diámetro horizontal es del orden de 1:1 a 4:1 aproximadamente, siendo la relación óptima de 1:1,5 a 2,5:1 aproximadamente, la configuración del reactor, sistema de refrigeración y sistema agitador de esta invención pueden emplearse con reactores de pequeña capacidad, si bien ordinariamente no aparecen problemas de refrigeración y mezclado con capacidades inferiores a 22,730 litros aproximadamente.

20.

25.

30.

411938

22



Las mejoras de esta invención han sido elevadas al máximo para reactores preferidos del orden de 68.190 a - - - 72.736 litros aproximadamente, pero pueden aplicarse a reactores de mayor capacidad. Los reactores superiores -

5. a unos 90.920 litros pueden requerir una ligera modificación o una agitación adicional debido a ulteriores dificultades en la elevación de la capacidad, pero estas modificaciones pueden ser realizadas por un experto en la materia a la vista de esta descripción, para obtener las

10. ventajas de las sencillas pero críticas mejoras en refrigeración, agitación y configuración del reactor de esta invención. (Tal como aquí se emplea, el término "flujo sustancialmente laminar" se refiere a la fase de polimerización líquida en flujo laminar a lo largo de la tra-

15. yectoria extendida alrededor del eje vertical centralmente situado en la zona de reacción, encontrándose solamente una turbulencia junto al medio agitador giratorio y-- al medio agitador de tipo estátor).

El perfeccionado sistema de agitación de esta-

20. invención comprende la disposición de un medio agitador giratorio en la zona de reacción, suficiente para mantener la fase líquida en un flujo sustancialmente laminar-- a lo largo de una trayectoria extendida alrededor de un eje generalmente vertical centralmente situado en la zo--

25. na de reacción, y un medio agitador de tipo estátor situado en general verticalmente junto a la periferia lateral de la zona de reacción, suficiente para proporcionar un mezclado turbulento localizado en la fase líquida junto a dicha periferia. El medio agitador giratorio se-

30. situa preferiblemente en la porción inferior de la zona-

411938



de reacción y está constituido preferiblemente por una turbina del tipo de palas. Este medio agitador giratorio ha de tener el área y velocidad necesarias para mantener la fase líquida en flujo sustancialmente laminar en una

5. trayectoria circular alrededor del reactor. Para los grandes reactores preferidos de unos 68.190 litros de capacidad, la relación entre el área en sección vertical de la figura generalmente cilíndrica generada por la rotación de las palas del rotor y el área en sección vertical

10. cal de la zona de reacción deberá ser del orden de 0,003 a 0,05 aproximadamente. Para esta configuración preferida puede emplearse un agitador de entrada inferior de turbina, provisto preferiblemente de cuatro hojas agitadoras del tipo de pala, con un área proyectada vertical del

15. orden de 645,14 a 1290,28 cm<sup>2</sup> aproximadamente. Esta turbina es puesta en funcionamiento a una velocidad de 60 a 180 rpm aproximadamente, con una velocidad óptima del orden de 100 a 150 rpm aproximadamente. La agitación requerida para proporcionar un flujo sustancialmente laminar

20. variará con el tamaño del reactor, viscosidad de la fase líquida y otros parámetros del sistema; por consiguiente, el factor de velocidad y área de la turbina habrá de variarse para proporcionar este flujo sustancialmente laminar. En otras palabras, con los mayores reactores y una superior viscosidad de la fase líquida, el área

25. de la turbina deberá incrementarse y la velocidad disminuirse para arremolinar de hecho la fase líquida alrededor del reactor en lugar de agitar simplemente de modo violento dicha fase en las proximidades de las palas de

30. la turbina. Estas palas proporcionan una zona de mezclado

411938

22 FEB 1951



turbulento esencial en el área definida por la rotación de las mismas, lo cual es necesario para establecer un -- uniforme mezclado, corte y fusión de las gotas de monómero aglomeradas y las partículas de polímero, a fin de --

5. asegurar unas partículas polímeras uniformes y la distribución de tamaños; por consiguiente, es esencial que el sistema de agitación y la zona de reacción sean diseñados para facilitar el paso de toda la fase de polimerización-líquida a través de la turbina agitadora periódicamente.

10. El tiempo del ciclo para el paso de cada partícula a través de la turbina varía con el ritmo de polimerización, -- pero para el tamaño de reactor y proceso preferidos es -- del orden de 5 a 30 minutos aproximadamente y con carácter óptimo de unos 5 a 10 minutos.

15. El ciclo para el paso de cada porción de la fase de polimerización a través de la turbina agitadora --- será designado aquí por "tiempo de inversión", puesto que la fase líquida pasa en efecto hacia arriba o abajo junto a la porción interna de la zona de reacción e inversamente

20. hacia arriba o abajo a lo largo de la porción exterior de la zona que favorece una circulación generalmente circular o elíptica, observando a cada lado de la sección -- vertical del reactor. Para facilitar esta circulación inversora, las turbinas agitadas son preferiblemente incli-

25. nadas para incrementar esta circulación ascendente o descendente en la porción interna de la zona de reacción. -- Las palas de la turbina agitadora son inclinadas preferiblemente con un ángulo que varía entre 30 y 60°, respecto a la vertical, y mejor aún entre 40 y 50°. La combinación

30. de una circulación inversora y un flujo circular sustan--

4119382



cialmente laminar crea un efecto de torbellino sobre la superficie superior de la fase líquida, que es un indicador de unas adecuadas condiciones de mezclado y que favorece también una temperatura de polimerización uniforme en la fase líquida, Esto se consigue incrementando el área superficial de la fase líquida o el escape de los componentes de baja ebullición, para el retorno y mezclado del condensado procedente del tubo de condensación superior, al objeto de establecer un mejor control de la temperatura de polimerización y una más rápida respuesta de la temperatura a este control.

Pueden emplearse con esta invención medios agitadores convencionales, incluyendo los tipos de hélice, turbina abierta, turbina cerrada y bomba de circulación, pero son preferibles los agitadores del tipo de turbina abierta simétrica y asimismo los del tipo de turbina abierta dotados de un número par de palas agitadoras simétricamente emparejadas y uniformemente espaciadas. Para configuraciones de reactores que tienen una relación entre longitud vertical y diámetro horizontal en los extremos de la gama preferida, pueden precisarse palas agitadoras múltiples verticalmente espaciadas o turbinas agitadoras dotadas de palas dispuestas a distancias variables del eje centralmente situado para proporcionar el flujo sustancialmente laminar y el mezclado localmente turbulento requeridos. También puede precisarse una modificación de la turbina preferida de esta invención para reactores dotados de configuraciones desusadas, tales como un tanque rectangular u otros tendentes a formar unos esquemas de flujo asimétricos alrededor del eje vertical

411938 22



- centralmente situado. El sistema de agitación de esta in vención está diseñado para proporcionar un control prec iso del ritmo de disociación o corte y de fusión de los gl óbulos de monómero y de las partículas de polímero du-  
5. rante la fase crítica rica en monómero y de elevado rit-  
mo de polimerización de la polimerización de haluro de -  
vinilo acuoso. El control del ritmo de corte y de fusión  
es crítico a lo largo de la polimerización para obtener-  
unas partículas y una distribución de tamaños de las - -  
10. mismas uniformes, pero durante la fase crítica el con- -  
trol es esencial para evitar la aglomeración de las parti-  
culas de polímero, que dá lugar al recubrimiento y obs-  
trucción de las superficies internas y equipo del reac-  
tor, conducentes a la producción de bloqueamientos y acu-  
mulaciones del polímero, que requieren su retirada ma- -  
15. nual.

La fase de polimerización crítica es el período de máximo ritmo de polimerización y máxima concentración de monómero.

20. El estátor y medio agitador de tipo estaciona-  
rio situados junto a la periferia lateral de la zona de  
reacción son relativamente pequeños, de manera que pro-  
porcionan un mezclado turbulento localizado pero no obs-  
taculizan sustancialmente el flujo laminar de la fase lí  
25. quida o la circulación inversora de la misma. El medio -  
agitador de tipo estátor puede ser simplemente una placa  
vertical fijada a la pared del reactor, una serie de pe-  
queñas placas, placas dispuestas en la periferia o inclu-  
so medios de agitación que establezcan una circulación a  
30. contracorriente de la fase líquida. El medio de agitación

411938

22 FEB



de tipo estátor, preferible por su economía de funcionamiento e instalación, es simplemente una placa vertical - fijada a la pared del reactor. Para el preferido reactor de gran capacidad, del orden de 68.190 litros, la placa -  
5. vertical del estátor se extiende en toda la longitud vertical de la pared lateral del reactor y la relación entre el área verticalmente proyectada de una placa agitadora - de tipo estátor y el área en sección vertical de la zona de reacción es del orden de 0,005 a 0,1 aproximadamente, -  
10. siendo el valor preferido de 0,025 a 0,045 aproximadamente. Esta placa agitadora preferida de tipo estátor tiene una anchura horizontal del orden de 0,05 a 0,15 aproximadamente del diámetro de la zona de reacción, estando preferiblemente descentrada de la superficie interior de dicha zona aproximadamente en 0,05 a 0,15 del diámetro de -  
15. la misma. Las palas del medio agitador de tipo estátor -- pueden ser verticales o inclinadas.

Descripción detallada de la invención

20. El perfeccionado aparato refrigerador del reactor de polimerización de haluro de vinilo de esta invención consta esencialmente de un tubo de condensación sustancialmente vertical y exteriormente refrigerado, montado al ras de la superficie interior del reactor junto a - la parte superior del mismo, de manera que el vapor con--  
25. tenido en el reactor se condense junto a la superficie interna del tubo y fluya directamente a dicho reactor. Esta invención proporciona un aparato refrigerador no ensuciable que es generalmente aplicable a la polimerización de haluro de vinilo en suspensión. Para un rendimiento óptimo,  
30. mo, la relación entre longitud y diámetro del tubo de - -

411938

22 FEB 1938



5. refrigeración deberá ser preferiblemente del orden de -  
125:1 a 50:1 aproximadamente. De acuerdo con esta inven-  
ción, los tubos de refrigeración pueden montarse como -  
tubos simples o como una serie de ellos agrupados alre-  
dedor del eje vertical del reactor o descentrados respec-  
to a tal eje para proporcionar la deseada capacidad de-  
refrigeración. Los tubos de refrigeración pueden estar-  
cubiertos o conectados por un colector común. Pueden en-  
friarse por cualquier medio convencional, tal como agua  
10. o aire en forma de corriente. Una versión preferida con-  
siste en un cambiador de calor de cubierta y tubo que -  
utiliza agua como medio refrigerador del lado de la cu-  
bierta.

15. Tal Como aquí se emplea, el término "montado al -  
ras" significa que el extremo del tubo de refrigeración  
desde el que vuelve el condensado al reactor está mon--  
tado cerca de la superficie interna de éste, sin ningun-  
a proyección sustancial en la trayectoria del condensa-  
do que fluye al interior del reactor. Puede emplearse -  
20. un corto manguito de conexión o adaptador, pero es esen-  
cial que la conexión entre el condensador y el reactor-  
tenga un diámetro o sección transversal por lo menos --  
igual a la de la lámina del tubo condensador. Es prefe-  
rible un tubo de condensación montado directamente en -  
25. el reactor sin ningún manguito de conexión o adaptador.  
Por lo demas, el condensador puede ser de cualquier - -  
construcción convencional. Puede incluir una lámina tu-  
bular fija o flotante en el extremo montado en el reac-  
tor.

30. El dispositivo refrigerador externo no ensu--

411938

22 FEB.



5. ciable de esta invención permite eliminar sustancialmen-  
te todo el calor de la reacción de polimerización y con-  
trolar la temperatura con la única utilización del mis-  
mo, La superficie de cambio de calor del tipo de camisa  
de reactor puede emplearse para proporcionar una refri-  
geración adicional al reactor de esta invención, usándo-  
se ventajosamente para calentar y mantener la fase líqui-  
da al nivel de la temperatura de polimerización para --  
10. iniciar ésta,, pero la preferida configuración del reac-  
tor de esta invención presenta una relación entre la --  
superficie vertical interna de la zona de reacción y el  
área de la superficie interior de refrigeración del tu-  
bo de condensación exteriormente refrigerado del orden-  
de 0,2 a 0,8 aproximadamente y preferiblemente inferior  
15. a 0,35, con un preferido área superficial del tubo de -  
condensación de  $371,599 \text{ m}^2$  aproximadamente, por lo me--  
nos. La preferida configuración utiliza también un cam-  
biador de calor del tipo normal de envoltura y tubo mon-  
tado al ras y centralmente situado, si bien pueden utili-  
20. zarse otros tipos de tubos condensadores e incluso más-  
de un cambiador de calor del tipo de envoltura y tubo.

El preferido reactor de gran capacidad de es-  
ta invención tiene una zona de reacción generalmente ci-  
lindrica de unos 3,658 m. de diámetro y lados vertica--  
25. les de 5,486 m., con extremos elípticamente cóncavos, -  
en forma de plato, de una relación entre radio y profun-  
didad de 2:1 aproximadamente, que dá a la zona de reac-  
ción una sección vertical generalmente elíptica con di-  
mensiones de 3,658 x 7,315 m. aproximadamente. Se emplea  
30. un agitador normal de entrada inferior con una turbina-

411938

22



- de cuatro palas aproximadamente a 1,524 m. del extremo inferior de la zona de reacción, cuyas cuatro palas están situadas simétricamente alrededor del eje vertical central de la zona de reacción con un diámetro de unos-
5. 1,524 m. es decir, la turbina de cuatro palas tiene un diámetro exterior de extremo a extremo de 1,524 m. --- aproximadamente. El reactor tiene cuatro placas estátor verticales de 0,1524 m. por 5,486 m. fijadas perpendicularmente a la pared vertical del reactor, desviadas -
10. unas 0,1524 m. de dicha pared y situadas simétricamente alrededor de la zona de reacción. El reactor preferido tiene un cambiador de calor normal de envoltura y tubo de 14,86 m<sup>2</sup>., aproximadamente. Las palas giratorias del agitador inclinado son puestas en rotación para favorecer
15. la circulación descendente de la fase líquida en -- la porción interna del reactor. Se comprenderá que con los reactores de gran capacidad de esta invención se -- utilizan entradas, salidas, dispositivos de control, de producción de energía y de detección convencionales.
20. Los adjuntos dibujos ilustran una versión de la invención con varios métodos de montaje al ras del condensador en un reactor. Como se muestra en la figura I, el conjunto 1 consta de un reactor 2 con un condensador 5 montado directamente encima. Otros detalles convencionales, tales como el agitador, camisa de vapor de --
25. agua, partes del reactor, controles y otros, no se muestran. El reactor puede funcionar como sistema por cargas o continuo, pasando el material a través de un par de - conductos 3 y 4 que desembocan en el reactor a través de aberturas. El material también puede añadirse o retirar-
- 30.

411938

22 FEB 1958



se a través del condensador y de un conducto 8. A través de un par de conductos 6 y 7 y entre los tubos 10 y una envoltura exterior 11 circula fluido de transferencia -- térmica por el lado de la envoltura, normalmente agua -- refrigerante.

- 5.
- Las figuras II a V muestran típicos tubos re-- frigerantes 10 montados al ras y láminas tubulares 9, 12, 13 y 14. La lámina tubular fija 9 mostrada en la figura-- II es una versión preferida de la invención, que muestra--
10. los tubos de condensación montados directamente en el -- reactor alrededor de un eje vertical simétrico del mismo, tal como el eje central de un reactor cubierto por una -- cúpula, como se muestra en la figura I . El condensador-- puede montarse en un lado del eje central del reactor y--
15. sobre diferentes ejes verticales simétricos de las parte superior de varias configuraciones de reactor. Por eje -- simétrico se indica aquí que la superficie interna de -- la parte superior del reactor es generalmente simétrica-- respecto al eje en las inmediatas proximidades del mismo.
20. El fluido tendería a circular uniformemente hacia o des-- de el eje si sólo fuese influido por la gravedad y la su-- perficie interna superior del reactor. La superficie in-- terna de éste puede inclinarse descendentemente desde el eje, de manera que pueda fluir una porción de condensado
25. desde los tubos de refrigeración a lo largo de la super-- ficie interna. Inversamente, la superficie interna del -- reactor inmediatamente adyacente al tubo de refrigeración puede inclinarse ascendentemente desde el tubo, de manera que el condensado caiga desde el borde del tubo, arras--
30. trando así vapor por debajo de éste.

411938

22 FEB 1937



El inesperado éxito de esta invención en cuanto a eliminar el ensuciamiento del tubo refrigerante y a hacer estos tubos refrigerantes exteriores aplicables al control de temperatura en la polimerización de haluro de vinilo, no se comprende totalmente. Sin embargo, se considera debido a una combinación de factores. Por ejemplo, -

5. el condensado que fluye del tubo refrigerante al reactor a través del vapor existente en la parte superior del último, arrastra de tal vapor todo polímero y catalizador -

10. susceptibles de producir ensuciamiento. El condensado que fluye descendientemente por un tubo de refrigeración y a lo largo de superficies adyacentes, retira polímero y catalizador de estas superficies. Una capa relativamente --

15. gruesa de condensado fluyente en estas áreas críticas diluye y reduce el contacto del material polimerizable con las superficies del reactor y del tubo de refrigeración.-

Se evitan superficies agudas, intrincadas y aisladas, es decir, no lavadas, mediante tubos de refrigeración sustancialmente verticales y montados al ras. Así, se considera

20. que el ensuciamiento es eliminado tanto por una acción lavadora como por la evitación de aparatos de montaje intrincados y remotos.

En una versión (no ilustrada) de la invención, pueden añadirse o retirarse del reactor monómero y/o gas-purgado a través de un colector que conecta el extremo superior de los tubos de condensación, efectuando así un --

25. modo adicional de control de la temperatura del reactor y del proceso.

El procedimiento y el aparato de esta invención son aplicables a procesos convencionales de polimeriza-

30.



ción de haluro de vinilo. Tales procesos, incluyendo procedimientos y componentes para los mismos, son bien conocidos en la técnica. Las patentes estadounidenses aquí citadas ilustran tales procesos y componentes.

5. Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Salvo indicación en contrario, las partes, porcentajes y relaciones son en peso.

Ejemplo 1

10. Un recipiente de reacción construido de acrovitrificado, de una capacidad de 1.363,8 litros y provisto de un agitador de entrada superior, se equipó con un cambiador de calor de tubo vertical, con su lámina tubular montada directamente sobre una abertura de acceso (tobera) situada encima del reactor. La disposición era similar a la mostrada en la figura IV. El cambiador de calor era de un tipo convencional de envoltura y tubo de paso simple que tenía un total de 26 tubos de acero inoxidable, teniendo cada tubo 19,05 mm. de diámetro y 2,438 m. de longitud, comprendiendo aproximadamente 3,71 m<sup>2</sup> de superficie cambiadora. La parte superior de todos los tubos desembocaba en una cámara común. El agua refrigerante suministrada al lado de la envoltura del cambiador de calor fue controlada automáticamente mediante un controlador de temperatura que detectaba la de la carga existente en el reactor. Este se cargó con 363,2 kg de monómero de cloruro de vinilo, 708,24 kg. de agua, 8,444 kg. de una solución de celulosa metílica al 3% en peso y 0,09988 kg. de un catalizador peróxido. Se calentó la mezcla a 53°C por medio de agua caliente en circulación a través de una camisa circundante. El calor desprendido

15.

20.

25.

30.

411938<sup>2</sup> 2 FEB



del cloruro de vinilo en polimerización fue pronto suficiente para mantener la masa de reacción a una temperatura específica sin ayuda de la camisa. Desde ese momento hasta el completamiento de la polimerización de la carga, se controló la temperatura interna mediante ajuste automático del agua refrigerante suministrada al cambiador de calor vertical. Después de 7,5 horas, quedó completa la reacción. Una inspección del cambiador de calor después de más de dos semanas de funcionamiento no reveló ninguna acumulación de polímero en los tubos o en la lámina tubular.

#### Ejemplo 2

Un preferido recipiente de reacción de gran capacidad (75.009 litros), dotado de la configuración de reactor y agitador preferidos, cuyo agitador era de entrada inferior, se equipó con un cambiador de calor de tubo recto y vertical montado directamente sobre la parte superior central del reactor, con su lámina tubular casi al ras de dicha parte superior. Su disposición era similar a la mostrada en la figura III. Este cambiador de calor era de diseño convencional de envoltura y tubo de paso simple, provisto de 912 tubos de 25,4 mm. de diámetro y de 45 tubos de 12,7 mm. de diámetro, todos ellos de acero inoxidable de 2,438 m. de longitud. La resultante superficie de cambio era aproximadamente de 176,5 m<sup>2</sup>. La inclusión de los dos diámetros de tubo fue para determinar la diferencia, si la había, de grado de ensuciamiento entre los tamaños de los tubos. El suministro de agua refrigerante al lado de la envoltura se controló análogamente a como se hizo en el Ejemplo 1. Se --

411938

22 FEB



- cargó el reactor con 18.614 kg. de cloruro de vinilo, --  
576,58 kg. de una solución de celulosa metilica al 1,5%--  
y 30.418 kg. de agua calentada a 57,7°C aproximadamente.  
Después de la agitación de estos ingredientes, se añaa --  
5. dieron 3,768 kg. de un catalizador peróxido a la mezcla.  
Después de un período de iniciación muy corto, el calor--  
desprendido por el cloruro de vinilo en polimerización y  
eliminado por condensación de vapor de monómero en el --  
cambiator mantuvo la masa de reacción a 50°C a todo lo --  
10. largo de la reacción. El tiempo de ésta fue aproximadamen--  
te de ocho horas. Una inspección del cambiador de calor--  
después de funcionar durante más de 30 días no mostró --  
ningún ensuciamiento apreciable de los tubos. No había --  
ninguna diferencia de aspecto entre las superficies de --  
15. los tubos de una pulgada y pulgada y media de diámetro.

### Ejemplo 3

- Este ejemplo no entra dentro de la invención y  
ofrece una base de comparación. Para ilustrar lo que --  
ocurre si la lámina tubular del cambiador de calor no se  
20. monta directamente sobre el reactor, sino que se separa--  
mediante un dispositivo limitador, presentamos la si--  
guiente experiencia. En una abertura de 152,4 mm. (tobera)  
de la cabeza de un recipiente de reacción de acero --  
vitricado de 10.001 litros de capacidad, provisto de --  
25. un agitador de entrada superior, se montó un cambiador --  
de calor vertical dotado de una superficie en la lámina--  
tubular de 279,39 mm. de diámetro aproximadamente. La di--  
ferencia de diámetros entre la tobera y la lámina tubular  
requirió naturalmente una conexión de transición. El su--  
30. ministro de agua refrigerante a la lámina del cambiador--

411938

22 FEB



de calor se controló de modo similar a los anteriores --  
ejemplos. Se efectuaron reacciones durante un período de  
una semana usando sustancialmente la misma fórmula que --  
en los Ejemplos 1 y 2. Antes de que finalizase la semana,  
5. surgieron dificultades debidas a una insuficiente trans-  
ferencia térmica. Tras una inspección, se observó que --  
tanto la pieza conectora como la mitad inferior de los --  
tubos del cambiador estaban casi atascadas con polímero.

N O T A

10. La Patente de Invención que se solicita por --  
veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Le--  
gislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE POLIME  
RIZACION Y REACTOR DE GRAN CAPACIDAD PARA SU REALIZACION",  
con Prioridad de las Demandas de Patente en U.S.A. Serial  
15. No. 228.089, de 22 de Febrero de 1.972 y Serial número --  
241.817 de fecha 6 de Abril de 1.972, según las caracte-  
rísticas esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.º.- Procedimiento de polimerización y reactor  
20. de gran capacidad para su realización, cuya polimeriza--  
ción tiene lugar en un sistema de dispersión acuosa en --  
fase líquida de partículas polímeras normalmente sóli---  
das y uniformes a partir de monómeros consistentes sus--  
tancialmente, por lo menos, en un monómero de haluro de  
25. vinilo, cuyo procedimiento comprende: la carga de una zo  
na de reacción generalmente cilíndrica con medio de poli  
merización líquido consistente en agua, surfactante y --  
monómero a una temperatura y presión suficientes para --  
30. permitir la polimerización; la ulterior adición de cata-  
lizador para iniciar la polimerización del monómero; la-

ME

411938<sup>22</sup>F



agitación del medio de polimerización con un medio agi--  
tador giratorio de manera que se forme un flujo sustan--  
cialmente laminar a lo largo de una trayectoria circular  
alrededor de un eje generalmente vertical y centralmen--  
5. te situado en la zona de reacción; la agitación del me--  
dio de polimerización junto a la periferia de la zona --  
de reacción con un medio agitador de tipo estátor, de --  
manera que se produzca un mezclado turbulento localizado  
junto a dicha periferia; y el mantenimiento del medio de  
10. polimerización líquido a una temperatura del orden de --  
26,6°C a 204,4°C aproximadamente y de la zona de reacción  
a una presión del orden de 3,515 a 17,575 kilogramos por  
centímetro cuadrado aproximadamente mediante control del  
flujo de calor de la polimerización por un tubo de con--  
15. densación sustancialmente vertical montado al ras de la-  
superficie interior de la zona de reacción por encima de  
ésta última.

2ª.- Procedimiento de polimerización, según la  
reivindicación 1ª, en el que se elimina prácticamente la  
20. totalidad del calor de polimerización por el tubo de con-  
densación montado al ras, el haluro de vinilo predomian-  
te es cloruro de vinilo, el catalizador es un peróxido,-  
la temperatura es del orden de 38,8 a 65,5°C aproximada-  
mente y la presión es del orden de 7,734 a 10,546 kilogra-  
25. mos por centímetro cuadrado aproximadamente.

3ª.- Procedimiento de polimerización, según la  
reivindicación 1ª, en el que el medio agitador giratorio  
establece un flujo sustancialmente laminar a lo largo de  
una trayectoria circular alrededor de un eje generalmen-  
30. te vertical y centralmente situado, el medio agitador --

ME



411938

citado proporciona una zona de mezclado y corte turbulenta en las proximidades del mismo y también pone en circulación al medio para crear un efecto de torbellino en él, favoreciendo además la circulación de la fase líquida ascendente o descendente en la porción interna de la zona de reacción, de manera que tal fase líquida circule desde la porción interna de la zona de reacción a su porción externa.

10. 4ª.- Reactor de gran capacidad para la realización del procedimiento de polimerización reivindicado anteriormente, que comprende: una zona de reacción generalmente cilíndrica con extremos en forma de plato; incluyendo dicha zona de reacción un agitador giratorio suficiente para mantener la fase líquida en flujo sustancialmente laminar a lo largo de una trayectoria extendida alrededor de un eje generalmente vertical y centralmente situado en la zona de reacción, y teniendo tal zona de reacción un medio agitador de tipo estátor situado en general verticalmente junto a la periferia lateral de la zona de reacción y suficiente para establecer un mezclado turbulento localizado en la fase líquida junto a dicha periferia.

25. 5ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivindicación 4ª, provisto de un tubo de condensación sustancialmente vertical y exteriormente refrigerado, montado al ras del interior de la superficie del reactor por encima de la zona de reacción, de manera que el condensado caiga directamente en dicha zona.

30. 6ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivindicación 5ª, en el que el medio agitador giratorio --

ME

411938<sup>2272</sup>



5. comprende una turbina del tipo de palas situada en la - -  
porción inferior de la zona de reacción, consistiendo en-  
un par de palas giratoria y simétricamente montadas alre-  
dedor del eje centralmente situado, siendo el medio agita-  
dor de tipo estátor un par de placas generalmente planas-  
situadas simétricamente alrededor del eje centralmente --  
situado.

10. 7ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivin-  
dicación 6ª, en el que el tubo de condensación exterior--  
mente refrigerado está montado al ras de la superficie in-  
terior del reactor junto a la parte superior del mismo, -  
de manera que el vapor contenido en el reactor se conden-  
se junto a la superficie interna del tubo, fluya descenden-  
temente a lo largo de la superficie interna del mismo a -  
15. contracorriente para establecer contacto con el vapor del  
reactor y pase directamente al interior de éste.

20. 8ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivin-  
dicación 7ª, en el que la relación entre la longitud y el  
diámetro de la zona de reacción es del orden de 1,0 a 4;0  
aproximadamente, la relación entre el área transversal --  
del cilindro generado por la rotación de las palas del ro-  
tor y el área en sección vertical de la zona de reacción-  
es del orden de 0,003 a 0,05 aproximadamente, la relación  
entre el área verticalmente proyectada de una placa agita-  
25. dora de tipo estátor y el área en sección vertical de la  
zona de reacción es del orden de 0,005 a 0,01 aproxima-  
mente y la relación entre el área de la superficie verti-  
cal interior de la zona de reacción y el área de la super-  
ficie de refrigeración interior del tubo de condensación-  
30. exteriormente refrigerado es del orden de 0,2 a 0,8 aproxi-  
madamente.

ME

411938 22 FEB 1954



5. 9ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivindicación 8ª, dotado de una capacidad de unos 22.730 litros acuosos por lo menos, en el que la relación entre el área transversal del cilindro del rotor y la sección-transversal de la zona de reacción es del orden de 0,01 a 0,02 aproximadamente, la relación entre el área proyectada del estátor y el área transversal de la zona de reacción es del orden de 0,025 a 0,045 aproximadamente, la relación entre el área de la superficie vertical interior de la zona de reacción y el área de la superficie interior del tubo de condensación exteriormente refrigerado es por lo menos de 0,35 y el área de la superficie interior de dicho tubo es por lo menos de unos 371,6 metros cuadrados.
10. 10ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivindicación 9ª, en el que la anchura horizontal de la placa agitadora de tipo estátor es del orden de 0,05 a 0,15 aproximadamente del diámetro de la zona de reacción y dicha placa estátor está desviada de la superficie interior de la citada zona de 0,05 a 0,15 aproximadamente del diámetro de tal zona.
15. 11ª.- Reactor de gran capacidad, según la reivindicación 10ª, en el que las palas del medio de agitación giratorio están inclinadas con un ángulo para favorecer la circulación de la fase líquida ascendente o descendientemente, de manera que tal fase circule desde la porción interna de la zona de reacción a la porción externa de la misma.
20. 12ª.- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y REACTOR DE GRAN CAPACIDAD PRA SU REALIZACION".
25. 30.

ME

411938

22 FEB 1973



Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

22 FEB. 1973

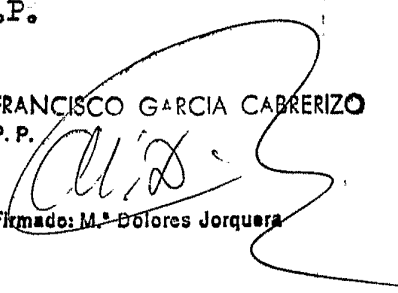
5.

Madrid,

CONTINENTAL OIL COMPANY

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P.P.

  
Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera

ME

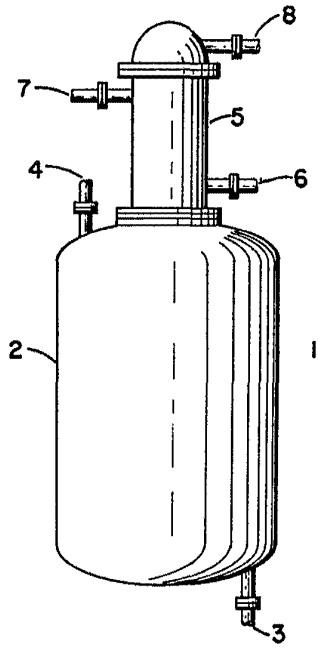


FIG. 1

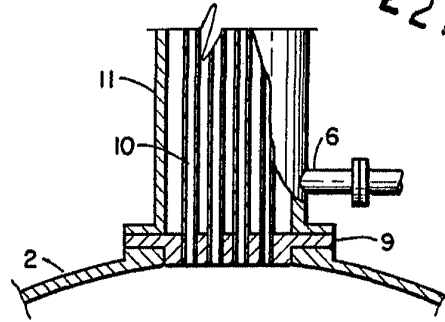


FIG. 2

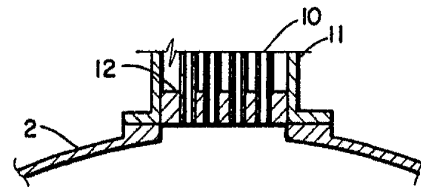


FIG. 3

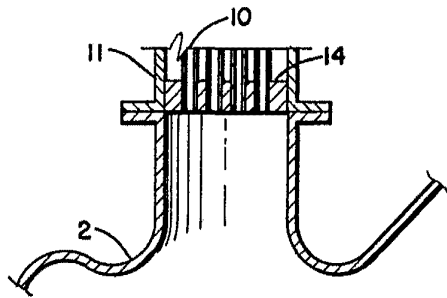


FIG. 5

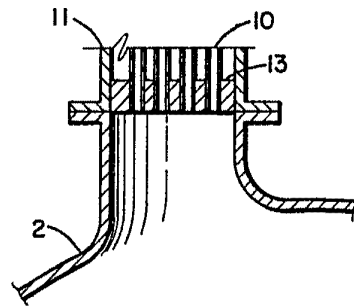


FIG. 4



Madrid, 22 FEB. 1973

CONTINENTAL OIL COMPANY  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO  
P. P.

Firmado: M. Dolores Jorquera

Escala variable