

444 331

15 ENE. 1976

P.- 62.090

DCR-B- FMX/AMD
S. 75/2-20
CROUTAGE DES
REACTEURS DE POLYME-
RISATION

Int. Cl.²: C23F; C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

Sociedad Anónima belga

establecida en 33, rue du Prince Albert, B-1050
Bruselas, Belgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA INCRUSTACION DE LOS
REACTORES EN EL CURSO DE LA POLIMERIZACION POR RADICALES
DE MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURADOS".

7.1.76

- 1 -

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la incrustación de los reactores de polimerización, y más particularmente la incrustación de los reactores utilizados en la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados.

5

Los polímeros derivados de monómeros etilénicamente insaturados obtenidos por polimerización por radicales han llegado a constituir una parte importante del mercado mundial de los polímeros sintéticos. Los procedimientos de polimerización empleados más corrientemente para fabricar estos polímeros utilizan técnicas de polimerización en masa, en disolución, y en dispersión acuosa. Estas técnicas, que han sido objeto de numerosos perfeccionamientos tecnológicos y presentan todas ellas sus ventajas propias, tienen en común el grave inconveniente de dar lugar a la formación, sobre las paredes de los reactores de polimerización, de costras constituidas por un subproducto inutilizable. Habitualmente, tienen que aplicarse, por diversas razones, siguiendo un procedimiento discontinuo.

10

15

20

La presencia de las costras es altamente indeseable por dos razones especialmente: contaminan el polímero fabricado en los ciclos siguientes, y reducen la capacidad de transmisión de calor de la pared del reactor.

25

Por ello es indispensable proceder, después de cada ciclo de polimerización, a una limpieza profunda de las

paredes de los reactores. Esta limpieza se realiza en general mecánicamente. La técnica más corriente consiste en emplear chorros de agua de gran energía. Esta operación es larga, ímproba y costosa.

5 Por otra lado, la incrustación que tiene lugar durante todo el curso de la polimerización perturba así el buen desarrollo de la misma, y hace más difícil su realización.

10 Se han ideado ya varios medios para reducir la incrustación de los autoclaves de polimerización. Estos medios consisten en general en revestir las paredes de los reactores con agentes antiincrustantes, o incorporarlos en el medio de polimerización. Lo más frecuente es que estos agentes tengan, o bien un efecto reductor, o bien un efecto inhibidor sobre la polimerización por radicales. Como ejemplos pueden citarse las sales hidrosolubles del ácido etilendiamintetracético (patente francesa 1.575.706 del 23.7.1968, a nombre de Dow Chemical Co.), los compuestos aromáticos como el fenol, el cumilfenol, o el alfa-metilestireno (patente de los EE.UU. nº 3.778.423, del 28.6.1971, a nombre de Universal PVC Resins).

15 Sin embargo, estos medios de la técnica anterior se han mostrado poco eficaces. Tienen además el inconveniente de contribuir a la contaminación de los polímeros producidos.

20 Se ha encontrado ahora en la invención un procedimiento sencillo, eficaz y económico para evitar la incrustación de los reactores de polimerización, que no tiene los inconvenientes

nientes de los procedimientos de la técnica anterior, y que, en particular, no contribuye a la contaminación de las resinas resultantes de la incorporación, en el medio de polimerización, de agentes extraños a la polimerización.

5 La presente invención se refiere, pues, a un procedimiento para evitar la incrustación de los reactores en el curso de la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, en el que las paredes del reactor se someten a un tratamiento térmico antes de cargar el reactor
10 con vistas a la polimerización.

La temperatura a la que se efectúa el tratamiento térmico, que es en general superior a 40°C, y preferiblemente superior a la temperatura a la que se ha efectuado la polimerización anterior, no es, sin embargo, particularmente crítica. Puede variar en un intervalo relativamente grande en función de las demás condiciones de trabajo, particularmente la
15 duración y la presión. Sin embargo, para hacer el tratamiento tan eficaz y tan corto como sea posible, se recomienda trabajar a una temperatura superior a 60°C, y preferiblemente a 75°C. No se ha observado ningún efecto secundario cuando se trabaja a temperaturas netamente más altas, por ejemplo 150°C. Sin embargo, por razones prácticas se prefiere trabajar a
20 temperaturas inferiores a 120°C, y preferiblemente a 100°C.

El calentamiento de las paredes del reactor puede
25 efectuarse de cualquier modo. Ventajosamente, se puede aprove-

char la doble pared de la que está provisto habitualmente el reactor, por la que se hace circular un flúido portador de calor, tal como agua. Así, la temperatura a la que se efectúa el tratamiento no excede en general de 100°C, para poder trabajar a la presión atmosférica.

5

La duración del tratamiento térmico puede variar. En la práctica, la velocidad óptima debe determinarse por vía experimental en cada caso particular; depende, particularmente, del estado de la superficie de la pared tratada, de la temperatura, así como de la receta de polimerización y de la temperatura de la misma, y del efecto buscado. En la mayor parte de los casos, una duración superior a 1 minuto e inferior a 60 minutos basta para reducir de modo muy apreciable la incrustación de las paredes del reactor. Preferiblemente, sin embargo, y para asegurar al mismo tiempo una reducción de la incrustación técnicamente interesante y un aumento sustancial de productividad, se mantienen calientes las paredes del autoclave durante un lapso de tiempo inferior a 30 minutos. En los casos más favorables, es suficiente una duración comprendida entre unos 5 y unos 20 minutos.

10

15

20

La Solicitante ha observado, por otro lado, que la aplicación de un vacío parcial en el reactor, antes, después y/o durante el tratamiento térmico, mejora aún más su efecto provechoso. Preferiblemente, el vacío se aplica

25

durante el tratamiento térmico.

La importancia del vacío parcial aplicado al reactor no se ha encontrado crítica. Así, una presión inferior a 350 mm de mercurio absolutos da ya excelentes resultados. Preferiblemente, durante el tratamiento térmico se mantiene el reactor bajo una presión inferior a 100 mm de mercurio absolutos.

La solicitante ha comprobado igualmente que es ventajoso someter las paredes sobre las que se efectúa el tratamiento térmico, a un barrido por medio de una corriente gaseosa. Se puede aprovechar especialmente este barrido para aportar a las paredes la totalidad o parte de las calorías necesarias para el tratamiento térmico. Preferiblemente, el gas de barrido se aplica a una temperatura suficientemente elevada para evitar cualquier condensación sobre las paredes. El barrido tiene también como efecto el secado de las paredes.

La solicitante también ha encontrado que este barrido se puede aprovechar, ventajosamente, para recuperar el o los monómeros residuales presentes en el reactor tras la evacuación de la carga de la polimerización anterior.

Habitualmente, cuando se alcanza el grado de conversión deseado de monómero en polímero, se descarga el medio de reacción en un desgasificador mantenido bajo vacío y unido a un gasómetro. Cuando la presión en el reactor alcanza aproximadamente el valor existente en el gasómetro, se desconecta el desgasificador y se conecta la bomba de vacío directamente al

reactor, extrayendo del mismo la atmósfera gaseosa aspirada, compuesta esencialmente de monómero y vapor de agua, hacia el gasómetro.

5 Las bombas de vacío empleadas usualmente para hacer el vacío en el reactor tras la evacuación de la carga de polimerización no permiten en general eliminar la totalidad de los monómeros residuales: en general no permiten disminuir la presión residual a un valor inferior a unos 150 mm de mercurio absolutos. Las últimas trazas de monómero residual se eliminan
10 generalmente del reactor por barrido con aire, que se expulsa a la atmósfera.

La solicitante ha encontrado que se puede aprovechar el tratamiento térmico de los reactores que son barridos por una corriente gaseosa antes de cargarlos con vistas a la polimerización, para eliminar y recuperar los monómeros residuales que se encuentran en el reactor tras la evacuación de la carga de la polimerización precedente.
15

Según un modo de realización preferido de la presente invención, se efectúa el tratamiento térmico y el barrido directamente después de que el reactor se ha vaciado de la carga de la polimerización anterior, y se condensa el efluente gaseoso de modo que se recuperan los monómeros residuales.
20

Por lo tanto, este modo de realización permite, además de la reducción de la incrustación de las paredes de los reactores, la eliminación (por arrastre) y la recuperación (por
25

condensación) de los monómeros residuales presentes en el reactor tras la evacuación del medio de reacción procedente de la polimerización anterior hacia las instalaciones de acabado.

5

La naturaleza del gas de barrido no es especialmente crítica. Pueden emplearse, por ejemplo, aire o un gas inerte: tal como el nitrógeno o el óxido de carbono. También se pueden emplear vapores que son inertes en las condiciones del tratamiento térmico, como por ejemplo vapores de hidrocarburos, eventualmente halogenados, o vapor de agua.

10

La eficacia del tratamiento no depende de la naturaleza del gas que constituye la corriente gaseosa de barrido. Sin embargo, en el caso en que se aprovecha para eliminar y recuperar los monómeros residuales, se prefiere efectuar el barrido con un gas inerte o con vapor de agua. Se prefiere muy especialmente emplear vapor de agua para barrer las paredes de los reactores. En este caso se separan fácilmente los monómeros eliminados por arrastre, condensando el vapor de agua presente en el efluente gaseoso, y los monómeros así recuperados se pueden reciclar a la polimerización después del tratamiento.

15

20

25

Dado que el tratamiento térmico no supone, en general, el empleo de temperaturas superiores a 100°C, y que es ventajoso, como se ha dicho antes, evitar cualquier condensación sobre las paredes del reactor durante el tratamiento, se

debe emplear una bomba de vacío para impedir cualquier condensación de vapor de agua de barrido en el reactor durante el tratamiento térmico.

5 Pueden emplearse todos los tipos de bombas de vacío que se emplean habitualmente.

Por tanto se pueden emplear eyectores. Sin embargo, como los eyectores consumen una gran cantidad de energía, se prefieren emplear bombas rotativas, tales como las bombas de anillo líquido.

10 Naturalmente, el tratamiento según la invención puede efectuarse en instalaciones en las que una bomba de vacío está empalmada directamente con el recinto de tratamiento. En este caso, se coloca el condensador aguas abajo de la bomba de vacío. Sin embargo, esta disposición de los aparatos presenta, según ha comprobado la solicitante, graves inconvenientes. En efecto, si se emplea un eyector como bomba de vacío, el consumo de vapor de agua de este eyector es absolutamente prohibitivo, dado el volumen importante del efluente gaseoso. Además, la cantidad total de vapores, que es extremadamente importante, precisa el empleo de un condensador de volumen muy grande. Si se emplea una bomba rotativa como bomba de vacío, se observan averías muy frecuentes y un deterioro rápido de la bomba, que podrían deberse a la temperatura elevada de los vapores evacuados y a su naturaleza química.

25 La solicitante ha comprobado que estos problemas se

resuelven fácilmente si se coloca el condensador entre el reactor y la bomba de vacío. Se utiliza preferiblemente un condensador de tipo cambiador dimensionado de modo que condense, a lo largo de todo el tratamiento, una parte muy importante del vapor de agua que sale del reactor.

5

El procedimiento de la presente invención se aplica indiferentemente a los reactores empleados en la polimerización y en la copolimerización de todos los monómeros estilénicamente insaturados.

10

Puede citarse, por ejemplo, la polimerización de los halogenuros de vinilo y de vinilideno, tales como los cloruros y los fluoruros de vinilo y de vinilideno, de los nitrilos y ésteres de ácidos monocarboxílicos estilénicamente insaturados, tales como el nitrilo acrílico y el acrilato de metilo, y de las olefinas aromáticas, tal como el estireno.

15

El procedimiento según la invención se aplica muy especialmente a los reactores empleados en la polimerización de cloruro de vinilo.

20

Por polimerización de cloruro de vinilo se entiende la homopolimerización del cloruro de vinilo, así como la copolimerización de una mezcla de monómeros de contenido preponderante, y preferiblemente superior al 80%, de cloruro de vinilo, tales como por ejemplo las mezclas de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, respectivamente de propileno o de estireno.

25

Por otro lado, el procedimiento según la invención se aplica en todas las técnicas usuales de polimerización de monómeros etilénicamente insaturados y, particularmente, a la polimerización en masa, en disolución o en dispersión acuosa. Preferiblemente, sin embargo, se aplica al caso de la polimerización en suspensión acuosa y en emulsión acuosa, que se efectúan en presencia de los ingredientes usuales, es decir agentes dispersantes o emulsionantes, y catalizadores oleo- o hidrosolubles, así como, si se desea, aditivos diversos que se añaden en una etapa cualquiera de la polimerización, tales como estabilizantes, plastificantes, colorantes, agentes reforzantes o que facilitan la transformación.

El procedimiento según la invención se aplica muy especialmente a la polimerización en suspensión acuosa, que es la más exigente desde el punto de vista de la limpieza de las paredes del reactor.

Al final de la polimerización, el medio de reacción, que contiene particularmente el polímero producido y frecuentemente monómero en exceso, así como otros muchos constituyentes, se descarga del reactor hacia las instalaciones de acabado. Es después de esta descarga cuando se aplica preferiblemente el tratamiento de la invención. Se trabaja preferiblemente con el reactor vacío de cualquier fase líquida o sólida y, en todo caso, antes de introducir los constituyentes que se emplean para la polimerización siguiente. En el caso de que, por una u otra razón, haya presentes costras sobre las paredes del

reactor a tratar, es preferible quitarlas por los métodos mecánicos clásicos antes de proceder al tratamiento térmico. En este caso, ha de tenerse en cuenta que se extraerá primero el monómero residual del reactor.

5 La frecuencia con la que hay que efectuar el tratamiento es muy variable, y ha de determinarse experimentalmente. Depende particularmente de las condiciones de trabajo del mismo tratamiento y de la polimerización y del estado superficial de las paredes. Normalmente, con un reactor en buen estado y para fabricaciones corrientes, el tratamiento basta para evitar la incrustación durante varios ciclos de polimerización, que por lo tanto pueden desarrollarse sin interrupción y sin enfriamiento intermedio del reactor. No obstante, en el caso en que se desee aprovechar el tratamiento térmico para la eliminación y recuperación del monómero residual, conviene efectuar dicho tratamiento después de cada ciclo de polimerización.

10

15

 Cuando se aplica el procedimiento objeto de la presente invención a un reactor empleado para la polimerización en medio acuoso, es posible aumentar aún más la productividad del autoclave llenando éste, después del tratamiento según la invención, con agua precalentada. Es preferible emplear agua precalentada a una temperatura suficiente para llevar la carga global (que comprende el monómero y los demás ingredientes de polimerización) a la temperatura de polimerización escogida, teniendo en cuenta las calorías aportadas por la pared

20

25

a continuación del tratamiento térmico. Así, la polimerización puede empezar inmediatamente después de cargar el reactor, y la duración global del ciclo de polimerización se acorta sensiblemente.

5 La solicitante ha comprobado, de modo sorprendente, que el simple hecho de tratar térmicamente las paredes del reactor no cargado asegura una reducción importante de la incrustación de la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, y hace absolutamente superflua
10 cualquier otra medida, tal como un tratamiento de las paredes o una incorporación de agentes antiincrustantes en el medio de polimerización.

 La aplicación del procedimiento de la presente invención a un reactor de polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, cuyas paredes presentaban un buen estado superficial, ha permitido a la solicitante efectuar sucesivamente una docena de ciclos de polimerización sin limpieza intermedia, únicamente con enjuagado intermedio de las paredes.
15

 Cuando el procedimiento de la presente invención se aplica en las mismas condiciones a un reactor usado que tiene defectos superficiales, tiene como resultado el disminuir muy sensiblemente la incrustación de las paredes; en cualquier caso, no se observa ninguna incrustación difícil de quitar, y sólo después de varios ciclos de polimerización.
20

 Por lo tanto, el procedimiento de la invención permite disminuir de manera extremadamente importante el tiempo
25

medio, por ciclo de polimerización, dedicado a la limpieza de las paredes del reactor. Además, permite también reducir significativamente el periodo de calentamiento del medio de polimerización. Todos estos efectos contribuyen a mejorar la productividad de los reactores empleados para la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, pero sin limitarla.

Se refieren a la polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa en un autoclave de acero inoxidable de 300 litros, cuyas paredes han experimentado un tratamiento térmico según la invención.

Ejemplo 1

El autoclave adecuado y vacío se cierra y se calienta por circulación de agua caliente en la doble pared. Cuando las paredes del autoclave han alcanzado la temperatura de 80°C (tiempo = t_0), se efectúan varios barridos del autoclave con aire. Se aplica después un vacío parcial correspondiente a una presión residual del orden de 100 mm Hg abs., después un barrido del autoclave con nitrógeno, tras lo cual se mantienen las paredes del autoclave durante 15 minutos a una temperatura de 80°C, manteniendo al mismo tiempo el vacío parcial. Después de este lapso de tiempo, permaneciendo el autoclave cerrado, se

inyectan en el mismo los ingredientes de la polimerización,
a saber:

	agua desmineralizada precalentada	145 kg
	agente dispersante	132,5 g
5	azo-bis-valeronitrilo	56 g
	cloruro de vinilo	98 kg

La polimerización comienza instantáneamente. Se desgasifica el cloruro de vinilo cuando la caída de presión se eleva a 3 kg/cm^2 , y se descarga el autoclave.

10 La observación de las paredes del autoclave revela que están exentas de cualquier película adherente.

Se pudo repetir 14 veces una polimerización similar antes de necesitarse una limpieza forzada del autoclave.

15 Ejemplo 2

El ejemplo 2 ilustra la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa en presencia de peroxidicarbonato de dietilo, preparado fuera del autoclave por reacción de
20 cloroformiato de dietilo con agua oxigenada, en presencia de agua, cloruro de metileno e hidróxido de sodio, según el procedimiento objeto de la solicitud de patente francesa 73 43 563 del 5.12.1973, a nombre de la misma solicitante que la presenta.

25 Se somete al autoclave a un tratamiento idéntico al del ejemplo 1. Sin embargo al final del período de calentamiento

de las paredes (duración, 15 minutos), se deshace el vacío con aire. Después de haber abierto el autoclave se inyectan los ingredientes de la polimerización, a saber:

	agua desmineralizada	145 kg
5	agente dispersante, a t_0	127,5 g
	a $t_0 + 3$ horas	35 g
	peroxidicarbonato de dietilo (formado previamente)	28 g
	cloruro de vinilo	100 kg

10 El medio de polimerización se lleva a 70°C, y se desgasifica el autoclave cuando el descenso de presión llega a 3 kg/cm². Se descarga el autoclave y se observan las paredes: no presentan ninguna traza de costra adherente.

15 Ejemplo 3

Se aplica el tratamiento térmico a la homopolimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa, según el ejemplo 1, pero manteniendo el reactor durante 30 minutos a 60°C bajo barrido con vapor de agua exclusivamente (presión residual en el reactor: unos 150 mm de mercurio absolutos) y condensando el vapor de agua que sale del reactor en un condensador situado corriente arriba del sistema de aplicación de vacío. No se observa ninguna incrustación en las paredes del reactor. Además, el contenido de cloruro de vinilo residual en el reactor se reduce a unas 50 partes por millón en

20

25

volumen.

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Luxemburgo, el 13 de Febrero de 1975, bajo el número 71833 y el 18 de Julio de 1975, bajo el número 73025, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son las que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para evitar la incrustación de los reactores en el curso de la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, caracterizado por someter las paredes de los reactores a un tratamiento térmico antes de introducir la carga con vistas a la polimerización.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

caracterizado porque la temperatura durante el tratamiento térmico es superior a 60°C.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura durante el tratamiento térmico es superior a 75°C.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la temperatura durante el tratamiento térmico es inferior a 100°C.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por mantener el reactor bajo vacío durante el tratamiento térmico.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la presión absoluta en el reactor durante el tratamiento térmico es inferior a 350 mm de mercurio.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la presión absoluta es inferior a 100 mm. de mercurio.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por barrer las paredes del reactor, durante el tratamiento térmico, por medio de una corriente gaseosa.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la corriente gaseosa es una corriente de aire.

25 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la duración del tratamiento térmico está comprendida entre 1 y 30 minutos.

5 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 0ª, caracterizado por efectuar el tratamiento térmico y el barrido directamente después de haber vaciado el reactor de la carga de la polimerización anterior, y por condensar el efluente gaseoso de modo que se recuperan los monómeros residuales.

10 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque la corriente gaseosa de barrido está constituida por vapor de agua, y el efluente gaseoso se lleva hacia un condensador donde se condensa el vapor de agua.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque el condensador está en relación con una bomba de vacío conectada directamente con él.

15 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque se aplica a reactores empleados para la polimerización por radicales de monómeros estilénicamente insaturados elegidos entre los cloruros de vinilo y de vinilideno, los fluoruros de vinilo y de vinilideno, el nitrilo acrílico, el acrilato de metilo y el estireno.

20 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque se aplica a un reactor para la polimerización en dispersión acuosa.

25 16ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque se aplica a la po-

limerización de cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

17ª.- Un procedimiento para evitar la incrustación de los reactores en el curso de la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados.

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

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

Madrid,

P.A.

15 ENE. 1978

Fernando de Elizaburu
Por Poderes