

DL 15.FEV2001*190893

Modelização de um Reactor de Polimerização de VCM

José Manuel Quelhas Antunes

**Tese submetida à Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra
para Mestrado em Engenharia Química,
área de Processos Químicos**

*Este Mestrado foi subsidiado pela Junta Nacional
de Investigação Científica e Tecnológica (J.N.I.C.T.),
através da Bolsa de Mestrado PRAXIS XXI / BM / 1958 / 94.*



COIMBRA
Janeiro de 2000

Resumo

Com a presente tese de dissertação pretende-se conceber um programa de simulação que faculte o conhecimento do comportamento dinâmico do processo de polimerização em suspensão do monómero de cloreto de vinilo, com produção de policloreto de vinilo. Tal programa de simulação garante meios para a optimização das condições de funcionamento no sentido de melhorar a produtividade e permite o desenvolvimento de estratégias de supervisão em tempo real.

A metodologia utilizada para a prossecução do objectivo mencionado é a elaboração de um modelo matemático mecanístico detalhado, modelo esse que é uma reprodução matemática dos fenómenos químico - físicos que ocorrem no sistema em estudo. Assim, após efectuar o estudo do processo heterogéneo de polimerização e das reacções elementares que nele presentes, realiza-se a modelação do mesmo estabelecendo as equações algébrico - diferenciais que permitem simular a evolução temporal das diversas variáveis, como sejam a conversão de monómero em polímero, a temperatura do reactor, a pressão do reactor, a composição das diversas fases, as características estruturais da cadeia polimérica, a distribuição de pesos moleculares, a distribuição de tamanho de partículas, etc. Define-se, ainda, o sistema de agitação que deve equipar o reactor de polimerização para promover uma melhor transferência de calor, estabelecem-se as equações que regulam essa mesma transferência e projecta-se um eficaz sistema de controlo da temperatura do reactor.

Analisando as diversas simulações realizadas com o programa construído constata-se que o modelo mecanístico elaborado representa com rigor a realidade e que, sendo conjugado com uma instalação piloto, poderá prover meios para a optimização do processo. Como exemplo, podem-se mencionar o estudo das sensibilidades das diversas variáveis do processo a vários parâmetros, o que permite um enfoque nos parâmetros mais influentes e o estudo efectuado no sentido de determinar a composição óptima da mistura de iniciador. De referir, ainda, que a robustez do sistema de controlo projectado foi testada através da simulação da ocorrência de várias anomalias.

Palavras chave: Modelização, controlo, polimerização, PVC.

Índice

	pág.
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 História e aplicações	3
1.2 Motivações e objectivos	5
1.3 Plano da presente dissertação	7
2 ESTADO ACTUAL DO CONHECIMENTO	8
2.1 Processo de polimerização em suspensão de VCM	9
2.1.1 Reacções químicas elementares	9
2.1.2 Fenómenos físicos	10
2.1.3 Modelização matemática	16
Modelo de Talamini et al. (1966, 1968a)	17
Modelo de Abdel-Alim e Hamielec (1972, 1974)	20
Modelo de Ugelstad et al. (1971, 1973)	26
Modelo de Olaj et al. (1975, 1977)	30
Modelo de Suresh e Chanda (1982)	32
Modelo de Xie et al. (1991)	37
2.1.4 Controlo de reactores descontínuos de polimerização	38
a) Controlo de reactores descontínuos	38
b) Controlo de reactores de polimerização em suspensão de VCM	40
2.1.5 Distribuição de tamanhos de partículas	41
Quebra	43
Coalescência	47
3 PROJECTO DO REACTOR DE POLIMERIZAÇÃO DE VCM	50
3.1 Descrição do processo	52
3.2 Modelização matemática do processo de polimerização em suspensão de VCM	56
3.2.1 Balanço mássico parcial ao VCM no reactor	56
a) Grau de conversão inferior à conversão crítica ($x < x_c$)	56
b) Grau de conversão superior à conversão crítica ($x > x_c$)	65
Reacções controladas difusionalmente	67
Cálculo da conversão crítica	68
Cálculo da conversão limite	70
Cálculo da pressão no interior do reactor	71
3.2.2 Balanço energético ao reactor e camisa externa	73
a) Balanço energético ao reactor	73
b) Balanço energético à camisa externa de aquecimento/arrefecimento	74
c) Balanço energético ao ponto de mistura das correntes para entrada na camisa	74
3.2.3 Distribuição de pesos moleculares e pesos moleculares médios	76
3.2.4 Outras propriedades qualitativas e quantitativas do polímero	89
3.3 Sistema de agitação	94
3.4 Controlo de temperatura no reactor	97
3.5 Distribuição de tamanhos de partículas	103
3.6 Implementação computacional – Métodos numéricos utilizados	109

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	111
4.1 Simulação do processo em condições operatórias concretas	113
4.1.1 Conversão, temperaturas, pressão, volumes e quantidades	116
4.1.2 Concentração das espécies, velocidades de reacção e parâmetros cinéticos	119
4.1.3 Iniciadores – concentração e parâmetros cinéticos	121
4.1.4 Transferência de calor	124
4.1.5 Controlo de temperatura	127
4.1.6 Características do polímero formado	129
4.2 Sensibilidade paramétrica	140
4.3 Simulação para diferentes condições operatórias e/ou parâmetros do modelo	148
4.4 Simulação de diversas situações anómalas	158
4.5 Distribuição de tamanhos de partículas	166
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	170
NOMENCLATURA	174
BIBLIOGRAFIA	180
APÊNDICE I Dimensionamento do reactor	187
APÊNDICE II Coeficiente global de transferência de calor	190
APÊNDICE III Propriedades físicas	194
APÊNDICE IV Parâmetros cinéticos	201
APÊNDICE V Sintonização do controlador PID	206
APÊNDICE VI Organigrama do programa computacional	211
APÊNDICE VII Simulações com diferentes parâmetros do modelo	214

Bibliografia

- Abdel-Alim, A. H., Hamielec, A. E., *Bulk Polymerization of Vinyl Chloride*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16, pp. 783-799, 1972.
- Abdel-Alim, A. H., Hamielec, A. E., *Bulk Polymerization of Vinyl Chloride - Commercial Initiator Systems*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 18, pp. 1603-1609, 1974.
- Amrehn, H., *Computer Control in the Polymerization Industry*, Automatica, Vol. 13, pp. 533-545, 1977.
- Albright, L. F., Bild, C. G., *Designing Reactor Vessels for Polymerization*, Chemical Engineering, pp. 121-128, September 15, 1975.
- Alexoupoulos, A. H., Simoglou, A., Chatzi, E. G., Kiparissides, C., *Prediction of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors*, ECCEI, pp. 131-134, 1997.
- Allsopp, M. W., *The Development and Importance of Suspension PVC Morphology*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 53, pp. 449-465, 1981.
- Alvarez, J., Alvarez, J., Martinez, R., *Conformation of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization. The Role of Kinetics, Polymer Viscosity and Suspension Agent.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, pp. 209-221, 1991.
- Alvarez, J., Alvarez, J., Hernández, M., *A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, n°1, pp 99-113, 1994.
- Azbel, D. S., Cheremisinoff, N. P., *Fluid Mechanics and Unit Operations*, 1st ed., Ann Arbor Science, Michigan, 1983.
- Bailagou, P. E., Soong, D. S., *Major Factors Contributting to th Nonlinear Kinetics of Free Radical Polymerization*, Chemical Engineering Science, Vol. 40, n° 1, pp 75-86, 1985a.
- Bailagou, P. E., Soong, D. S., *Molecular Weight Distribution of Products of Free Radical Nonisothermal Polymerization with Gel Effect. Simulation for Polymerization of Poly(methyl Metacrylate)*, Chemical Engineering Science, Vol. 40, n° 1, pp 87-104, 1985b.
- Bequette, B. W., *Nonlinear Control of Chemical processes: A Review*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 30, pp 1391-1413, 1991.
- Berber, R., *Control of Batch Reactors: A Review*, Trans. Chemical Engineering, Vol. 74, part A, pp. 3-20, 1996.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1960.
- Boïssel, J., Fischer, N. J., *Studies on Poly(vinyl Chloride)*, Journal of Macromolecular Science-Chemistry, Vol. 11, n°6, pp. 1249, 1977.
- Bolliger, D. H., *Assessing Heat Transfer in Process-Vessel Jackets*, Chemical Engineering, pp. 95-100, September 20, 1982.

- Bondy, F., Lippa, S., *Heat Transfer in Agitated Vessels*, Chemical Engineering, pp. 62-71, April 4, 1983.
- Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1989.
- Bretelle, D., Macchietto, S., *Dynamic Simulation of a PVC Batch Reactor*, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2, Vol. S17, pp. S317-S322, 1992.
- Cameron, J. B., Lundeen, A., McCulley, J., *Trends in Suspension PVC Manufacture*, Hydrocarbon Processing, March, pp. 39-50, 1980.
- Caracotsios, M., Stewart, W. E., *Sensitivity Analysis of Initial Value Problems with Mixed ODEs and Algebraic Equations*, Computers Chemical Engineering, Vol. 9, pp. 359-365, 1985.
- Caraculacu, A. A., *Chemical and Molecular Structure of Poly(vinyl Chloride)*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 53, pp. 385-400, 1981.
- Chang, J. S., Lai, J. L., *Computation of Optimal Temperature Policy for Molecular Weight Control in a Batch Polymerization Reactor*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 31, pp. 861-868, 1992.
- Chatzi, E. G., Kiparissides, C., *Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distributions in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, n° 2, pp. 445-456, 1992.
- Chen, Z., Pruss, J., Warnecke, H. J., *A Population Balance Model for Disperse Systems: Drop Size Distribution in Emulsion*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, n°1, pp. 99-113, 1994.
- Cluett, W., Shah, S., Fisher, D., *Adaptative Control of a Batch Reactor*, Chemical Engineering Communications, Vol. 38, pp. 67-78, 1985.
- Cott, B., Macchietto, S., *Temperature Control of Exothermic Batch Reactors Using Generic Model Control*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 28, n° 8, pp. 1177-1184, 1989.
- Cotman, J.D., Gonzalez, M., Claver, G., *Studies on Poly(vinyl Chloride). III. The Role of the Precipitated Polymer in the Kinetics of Polymerization of Vinyl Chloride*, Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 5, pp. 1137-1164, 1967.
- Coulaloglou, C. A., Tavlarides, L. L., *Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions*, Chemical Engineering Science, Vol. 32, pp. 1289-1297, 1977.
- Davidson, J. A., Witenhafer, B. F., *Particle Structure of Suspension Poly(vinyl Chloride) and its Origin in the Polymerization Process*, Journal of Polymer Science, Vol. 18, pp. 51-69, 1980.
- De Bussy, J. H., *Materials and Technology*, Longman, London, 1973.
- Dickey, D., Hicks, R., *Fundamentals of Agitation*, Chemical Engineering, pp. 93-100, February 2, 1976.
- Dickey, D., *Succeed at Stirred-Tank-Reactor Design*, Chemical Engineering, pp. 22-31, December, 1991.
- Dickey, D., Hemrajani, R., *Recipes for Fluid Mixing*, Chemical Engineering, pp. 82-89, March, 1992.
- Dimian, A., van Diepen, D., van der Wal, A., *Dynamic Simulation of a PVC Suspension Reactor*, Computers Chemical Engineering, Vol. 19, pp. S427-S431, 1995.
- Eaton, J., Rawlings, J., *Model-Predictive Control of Chemical Processes*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, n°4, pp. 705-720, 1992.

- Fletcher, P., *Heat Transfer Coefficients for Stirred Batch Reactor Design*, The Chemical Engineer, April, pp. 33-37, 1987.
- Gates, L., Henley, T., Fenic, J., *How to Select the Optimum Turbine Agitator*, Chemical Engineering, pp. 110-114, December 8, 1975.
- Gates, L., Morton, J., Fondy, P., *Selecting Agitator Systems to Suspend Solids in Liquids*, Chemical Engineering, pp. 144-150, May 24, 1976.
- Gates, L., Hicks, R., Dickey, D., *Application Guidelines for Turbine Agitator*, Chemical Engineering, pp. 155-160, December 6, 1976.
- Gear, C. W., *Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations*, IEEE Trans. Circuit Theory, Vol. CT-18, pp. 89-95, 1971.
- Hamielec, A. E., Gomez-Vaillard, R., Marten, F., *Difussion-controlled Free Radical Polymerization. Effect on Polymerization Rate and Molecular Properties of Polyvinyl Chloride*, Journal of Macromolecular Science-Chemistry, Vol. A17, n°6, pp. 1005-1020, 1982.
- Herman, F., Gaylord, N., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology Plastics, Resins, Rubbers and Fibbers*, Vol. 14, 1972.
- Hernandez-Valdez, J. M., *Dinámica de Reactores de Polimerización en Suspensión*, Thesis, Unidad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1993.
- Hicks, R., Morton, J., Fenic, J., *How to Design Agitators for Desired Process Response*, Chemical Engineering, pp. 102-110, April 26, 1976.
- Hjertberg, T., Sorvik, E., Wendel, A., *Head-to-Head Structures in Poly(vinyl Chloride)*, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, Vol. 4, pp. 175-180, 1983.
- Howarth, W. J., *Coalescence of Drops in a Turbulent Flow Field*, Chemical Engineering Science, Vol. 19, pp 33-38, 1964.
- Kidd, P. T., *Comments on: "Self-tuning and Stable Adaptive Control of a Batch Polymerization Reactor"*, Automatica, Vol. 20, n°4, pp 481-482, 1984.
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1996.
- Kiparissides, C., Shah, S. L., *Self-tuning and Stable Adaptive Control of a Batch Polymerization Reactor*, Automatica, Vol. 19, n°3, pp 225-235, 1983.
- Kiparissides, C., *Polymerization Reactor Modelling: a Review of Recent Developments and Future Directions*, Chemical Engineering Science, Vol. 51, n°10, pp 1637-1659, 1996.
- Kiparissides, C., Daskalakis, G., Achilias, D., Sidiropoulou, E., *Dynamic Simulation of Industrial Poly(vinyl chloride) Batch Suspension Polymerization Reactors*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 36, pp 1253-1267, 1997.
- Konish, A., Nambu, K., *Suspension Polymerization of Vinyl Chloride at Low Temperature with the Use of Monomer-Soluble Redox Initiators*, Journal of Polymer Science, Vol. 54, pp. 209-219, 1961.
- Kozub, D., MacGregor, J., *Feedback Control of Polymer Quality in Semi-Batch Copolymerization Reactors*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, n°4, pp 929-942, 1992.
- Kumar, S., Kumar, R., Gandhi, K., *A Multi-Stage Model for Drop Breakage in Stirred Vessels*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp 971-980, 1992.

- Kumar, S., Kumar, R., Gandhi, K., *A New Model for Coalescence Efficiency of Drops in Stirred Dispersions*, Chemical Engineering Science, Vol. 48, n° 11, pp 2025-2038, 1993.
- Lewis, J., Okieimen, F., Park, G., *The Site of initiation in Vinyl Chloride Polymerization*, Journal of Macromolecular Science-chemistry, Vol. A17, n°6, pp. 1021-1031, 1982.
- Lewin, D., *Modelling and Control of an Industrial PVC Suspension Polymerization Reactor*, Computers Chemical Engineering, Vol. 20, pp. S865-S870, 1996.
- Lewin, D., Bogle, D. *Controllability Analysis of an Industrial Polymerization Reactor*, Computers Chemical Engineering, Vol. 20, pp. S871-S876, 1996.
- Lipták, B., *Controlling and Optimizing Chemical Reactors*, Chemical Engineering, pp. 69-81, May 26, 1986.
- Macho, V., Fabini, M., Rusina, M., Bobula, S., Harustiak, M., *Modified Poly(vinyl Alcohol) as a Dispersant in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride:3. Acetalized Poly(vinyl Alcohol)*, Polymer, Vol. 35, n° 26, pp. 5773-5777, 1994.
- Maggioris, D., Goulas, A., Alexoupoulos, A. H., Chatzi, E. G., Kiparissides, C., *Use of CFD in Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymer Reactors*, Computers Chemical Engineering, Vol. 22, pp. S315-S322, 1998.
- Martinez-Gómez, R. E., *Conceptualización y Modelado de la Polimerización en Suspensión*, Thesis, Unidad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1990.
- Medjel, T., Pettersen, T., Naustdal, C., Svendsen, H., *Modelling of Industrial S-PVC Reactor*, Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp 2459-2466, 1999.
- Mickley, H. S., Michaels, A., Moore, A., *Kinetics of Precipitation Polymerization of Vinyl Chloride*, Journal of Polymer Science, Vol. 60, pp. 121-140, 1962.
- Mikos, A., Takoudis, C., Peppas, A., *Reaction Engineering Aspects of suspension Polymerization*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 31, pp. 2647-2659, 1986.
- Nagy, Z., Agachi, S., *Model Predictive Control of a PVC Batch Reactor*, Computers Chemical Engineering, Vol. 21, n°6, pp. 571-591, 1997.
- Olaj, O. F., Breitenbach, J., Parth, K., Philippovich, N., *Estimation of the Characteristic Ratio $k_p(f/kt)^{1/2}$ and its Temperature Dependence in Bulk Polymerization of Vinyl Chloride*, Journal of Macromolecular Science-chemistry, Vol. A11, n°7, pp. 1319-1331, 1977.
- Olaj, O. F., *Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Kinetik der Vinylchlorid - Polymerisation in Substanz und in anderen Fällungssystemen bei Temperaturen um 50°C*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 47, pp. 1-14, 1975.
- Park, G. S., Smith, D. G., *Vinyl Chloride Studies. II. Initiation and Termination in the Homogeneous Polymerization of Vinyl Chloride*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 131, pp. 1-6, 1970.
- Penlidis, A., Ponnuswamy, S., Kiparissides, C., O'Driscoll, K., *Polymer Reaction Engineering: Modelling Considerations for Control Studies*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 28, n° 8, pp 1177-1184, 1989.
- Perry, R.H., Green, D. W., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., McGraw Hill, New-York, 1984.

- Petterson, T., Hernández, E., Arkun, Y., Schork, F. J., *A Nonlinear DMC Algorithm and its Application to a Semibatch Polymerization Reactor*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, nº 4, pp 737-753, 1992.
- Pierru, A., Alexandre, C., *Optimize PVC Reactor*, Hydrocarbon Processing, pp. 97-100, 1973.
- Ponnuswamy, S., Shah, S., Kiparissides, C., *Computer Optimal Control Temperature of Batch Polymerization Reactors*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 28, nº 8, pp 1177-1184, 1989.
- Prauznitz, J. M., Reid, R. C., Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 1st ed., McGraw Hill, New-York, 1987.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., *Numerical Recipes*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- Rance, D. G., Zichy, E. L., *The Life-cycle of the Two Phase System in Vinyl Chloride Polymerisation*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 53, pp. 377-384, 1981.
- Rance, D. G., Zichy, E. L., *The Origin of Charge on Nascent Poly(vinyl Chloride) Particles in Monomer*, Polymer, Vol. 20, pp. 266-268, 1979.
- Rase, H. F., *Chemical Reactors for Process Plants*, Vol. 2 – Cases Studies and Design, John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1960
- Ravey, M., Waterman, J., Shorr, L., Kramer, M., *Mechanisms of Vinyl Chloride Polymerization*, Journal of Polymer Science, Vol. 12, pp. 2821-2843, 1974.
- Reklaitis, G.V., *Introduction to material and energy balance*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1983.
- Rigo, A., Palma, G., Talamini, G., *Investigation on Branching of Polyvinylchloride*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 153, pp. 219-228, 1972.
- Rosa, F., *Estudo Experimental da Reacção de Polimerização do VCM*, Relatório de Estágio Prodep, DEQ – FCTUC – UC, 1998
- Ross, S., Verkhoff, F., Curl, R., *Droplet Breakage and Coalescence Processes in an Agitated Dispersion*, Industrial Engineering Chemical Fundamentals, Vol. 17, nº 2, pp 101, 1978.
- Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Gómez-Cadena, L., *Simulación de la Distribución de Tamaños de Partícula en Polimerización en Suspensión Empleando Colocación con Splines. Comparación con Datos Industriales*, Universidad de Guadalajara, México, 1989.
- Scherrenberg, R., Reynaers, H., Gondard, C., Booji, M., *Structural Aspects of Suspension PVC*, Journal of Polymer Science, Vol. 32, pp. 99, 1994.
- Seborg, D. E., Edgar, T. F., Mellichamp, D. A., *Process Dynamics and Control*, John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1989.
- Sidiropoulou, E., Kiparissides, C., *Mathematical Modelling of PVC Suspension Polymerization: an Unifying Approach and some New Results*, Journal of Macromolecular Science-chemistry, Vol. A27, nº3, pp. 257-288, 1990.
- Shamlou, P., Stavrinides, S., Titchener-Hooker, N., Hoare, M., *Growth-Independent Breakage Frequency of Protein Precipitates in Turbulently Agitated Bioreactors*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, nº 16, pp 2647-2656, 1994.
- Smallwood, P. V., *The Formation of Grains of Suspension Poly(vinyl Chloride)*, Polymer, Vol. 27, pp. 1609-1618, 1986.

- Stewart, W. E., Caracotsios, M., Sorensen, J. P., *DDASAC Software Package Documentation*, 1994.
- Suresh, A. K., Chanda, M., *A New Kinetic Model for Bulk Polymerization of Vinyl Chloride Based on Two-phase Hypothesis*, Euro Polymer Journal, Vol. 18, pp. 607-616, 1982.
- Takamatsu, T., Shioya, S., Okada, Y., *Molecular Weight Distribution Control in a Batch Polymerization Reactor*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 27, pp 93-99, 1988.
- Talamini, G., Vidotto, G., Crosato-Arnaldi, A., *Determination of Transfer to Monomer in the Vinyl Chloride Polymerization*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 114, pp. 217-225, 1968a.
- Talamini, G., Crosato-Arnaldi, A., Gasparini, P., *The Bulk and Suspension Polymerization of Vinyl Chloride*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 117, pp. 140-152, 1968b.
- Talamini, G., *The Heterogeneous Bulk Polymerization of Vinylchloride*, Journal of Polymer Science, Vol. 4, pp. 535-537, 1966.
- Terwiesch, B., *Suspension-PVC in Large Reactors*, Hydrocarbon Processing, pp. 117-121, 1976.
- Titow, W. V., *PVC Technology*, 4th ed., Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984.
- Tornell, B., *Recent Developments in PVC Polymerization*, Polymer-Plastics Technology Engineering, Vol. 27, n° 1, pp. 1-36, 1988.
- Tsouris, C., Tavlarides, L., *Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions*, AIChE J., Vol. 40, n° 3, pp. 395-406, 1994.
- Ugelstad, J., Mork, P., Hansen, F., *Kinetics and Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 53, pp. 323-363, 1981.
- Ugelstad, J., Flogstad, H., Hertzberg, T., Sund, E., *On the Bulk Polymerization of Vinyl Chloride*, Die Makromolekulare Chemie, Vol. 164, pp. 171-181, 1973.
- Ugelstad, J., Lervik, H., Gardinovacki, B., Sund, E., *Radical Polymerization of Vinyl Chloride: Kinetics and Mechanism of Bulk and Emulsion Polymerization*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 26, pp. 121-152, 1971.
- Valadez-González, A., *Evolución de la Distribución de Tamaños de Partícula en Polimerización en Suspensión*, Thesis, Unidad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1988.
- Valentas, K., Amundson, N., *Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems*, Industrial Engineering Chemical Fundamentals, Vol. 5, n° 4, pp 533-542, 1966.
- Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., Penlidis, A., *An Updated Review on Suspension Polymerization*, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 36, pp 939-965, 1997.
- Wilson, J. C., Zichy, E. L., *Observations of Charge on Nascent Poly(vinyl Chloride) Particles in Monomer*, Polymer, Vol. 20, pp. 264-265, 1979.
- Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Temperature / Pressure / Conversion and Monomer Phase Distribution Relationships*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 34, pp. 1749-1766, 1987.
- Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Suspension, Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride - Mechanisms, Kinetics and Reactor Modelling*, Akzo PVC Symposium - Chemical Division, 1988.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Suspension, Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride - Dynamic Modelling of Polymer Properties and Reactor Performance*, Akzo PVC Symposium - Chemical Division, 1990a.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Conversion and Tracer Response Relationships*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 41, pp. 2327-2347, 1990b.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modelling*, Polymer, Vol. 32, n° 3, pp. 537-557, 1991a.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Molecular-weight Development*, Polymer, Vol. 32, n° 6, pp. 1098-1111, 1991b.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Reactor Dynamics*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, pp. 1259-1269, 1991c.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Effect of Polymerization Conditions on Polymer Properties*, Polymer, Vol. 32, n° 9, pp. 1696-1702, 1991d.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., Woods, D. R., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Semi-batch Reactor Modelling*, Polymer, Vol. 32, n° 11, pp. 2087-2095, 1991e.

Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Rogestedt, M., Hjertberg, T., *Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Polymer Microstructure and Thermal Stability and their Relationship to Polymerization Conditions*, Polymer, Vol. 35, n° 7, pp. 1526-1534, 1994.

Zerfa, M., Brooks, B. W., *Prediction of Vinyl Chloride Drop Sizes in Stabilised Liquid-Liquid Agitated Dispersion*, Chemical Engineering Science, Vol. 51, n°12, pp 3223-3233, 1996a.

Zerfa, M., Brooks, B. W., *Vinyl Chloride Dispersion with Relation to Suspension Polymerization*, Chemical Engineering Science, Vol. 51, n°14, pp 3591-3611, 1996b.

Zhao, J., Wang, X., Fan, C., *Formation of Grains in a Suspension of Poly(vinyl chloride)*, Polymer, Vol. 32, n° 14, pp. 2674-2679, 1991.