



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101983900000819
Data Deposito	22/09/1983
Data Pubblicazione	22/03/1985

Priorità	422.767
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	24-SEP-82

Titolo

PROCEDIMENTO ED APPARECCHIO PER PRODURRE COPOLIMERI STIRENICI-
ALCHENILNITRILICI

DOCUMENTAZIONE

RILEGATA

22954 A/83

Numero di serie: 422767

Esaminatore assistente: WONG

Classe 526 ; Sottoclasse 342 ; Gruppo 144 ;

Data di deposito: 24/9/82

Richiedenti: JEFFREY D. MORRIS, BIG SPRING, TX; ROBERT A. FULLER, BIG SPRING, TX.

Titolo dell'invenzione: PROCEDIMENTO ED APPARECCHIO PER PRODURRE COPOLIMERI
STIRENICI-ALCHENILNITRILICI"

Inviare corrispondenza a: MICHAEL J. CADDELL
COSDEN TECHNOLOGY, INC.
P.O. BOX 1311
BIG SPRING, TX 79720

Principale procuratore:

La presente sta a certificare che l'allegata é una copia autentica dai registri dell'Ufficio Brevetti degli Stati Uniti della domanda come originariamente depositata e che é sopraidentificata.

F.to M. MIDDLETON

Ufficiale Certificante

Data: 9 SETTEMBRE 1983

TIMBRO ROTONDO

Ufficio Brevetti e Marchi degli Stati Uniti
Stanza Ricevimento Posta
24 SETTEMBRE 1982

PROCEDIMENTO ED APPARECCHIO PER PRODURRE
COPOLIMERI STIRENICI-ALCHENILNITRILICI

FONDAMENTO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda un sistema per la polimerizzazione continua in massa di copolimero SAN (stirenico-alchenilnitrilico), e più particolarmente

sia un procedimento che un apparecchio per la polimerizzazione continua in massa di SAN.

La copolimerizzazione di monomeri vinilici, particolarmente stirene ed acrilonitrile come applicata in questa relazione é ben nota come lo sono i procedimenti per la loro produzione. Tuttavia vi sono ancora molti problemi inerenti che o non sono stati risolti o in molti casi sono stati risolti in modo insoddisfacente.

Nel caso della polimerizzazione di SAN, é noto che un controllo preciso é essenziale per la produzione di un prodotto avente proprietà accettabili. Per esempio se il tenore in acrilonitrile del copolimero in un singolo prodotto varia di più di circa il 4%, i differenti copolimeri diventano incompatibili l'uno con l'altro, risultando in un prodotto inaccettabile e torbido. Poiché i monomeri di stirene ed acrilonitrile polimerizzano a ritmi diversi, é necessario un controllo attento non soltanto durante lo stadio di polimerizzazione ma anche durante i successivi stadi di purificazione. Particolarmente in questi ultimi stadi del processo é essenziale mantenere l'uniformità del prodotto, poiché quantità anche piccole di prodotto copolimero aventi un elevato tenore in acrilonitrile possono provocare uno scolorimento giallo dell'intero prodotto dovuto alla ciclizzazione di gruppi acrilonitrilici pendenti adiacenti al riscaldamento del copolimero, per esempio anche durante le successive fasi di termoformatura.

Questo é un fattore importante nel trattamento di post-polimerizzazione del prodotto in un procedimento di polimerizzazione di SAN, per esempio la rimozione del monomero residuo dal polimero, nota come devolatilizzazione del polimero. Una volta che la miscela di polimero monomero lascia il reattore vi é un grande rischio di produrre un polimero con elevato contenuto di acrilonitrile, a causa

dei regimi non uniformi di polimerizzazione per le due differenti specie di monomero e le elevate temperature che vengono utilizzate per la devolatilizzazione. Nei procedimenti convenzionali, la devolatilizzazione viene tipicamente effettuata con una sottile apparecchiatura di devolatilizzazione di pellicola come il cosiddetto "Film Truder", che evapora il monomero liquido molto rapidamente per minimizzare l'ulteriore polimerizzazione. Questa apparecchiatura a pellicola sottile tuttavia é relativamente costosa e richiede una quantità fuori dell'ordinario di manutenzione, per esempio almeno una volta al giorno, a causa delle sue molte parti in movimento e delle guarnizioni di tenuta estese caratteristiche di essa. Questa manutenzione richiede perciò che la linea di polimerizzazione venga arrestata o che si prenda qualche misura per trattenere il materiale a monte durante la manutenzione. Il risultato é una qualità non uniforme di prodotto e costo ulteriore per l'apparecchiatura ed il funzionamento.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

E' perciò uno scopo della presente invenzione quello di fornire un procedimento di polimerizzazione in massa continuo per il copolimero SAN nonché un apparecchio per effettuare questo procedimento.

Ulteriormente é uno scopo della presente invenzione quello di fornire un procedimento semplice per la polimerizzazione in massa continua di SAN, per il fatto che esso può essere effettuato con un'apparecchiatura relativamente poco complicata e poco costosa, e non richiede personale altamente specializzato.

Un altro scopo della presente invenzione risiede nel prevedere un procedimento ed un apparecchio perfezionati per finire il copolimero SAN greggio quando esso esce dallo stadio di polimerizzazione allo scopo di fornire un prodotto di elevata qualità mentre nello stesso tempo si fornisce un procedimento efficiente dal punto di vista energetico.

Nel realizzare i precedenti scopi, é stato previsto in conformità con un aspetto della presente invenzione un procedimento per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico, comprendente le operazioni di introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione a condizioni di temperatura e di pressione in base alle quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico ed alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione ad un'agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme e una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; estrarre continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; e rimuovere i componenti volatili dal copolimero stirenico ed alchenilnitrilico estratto dal recipiente di reazione, preferibilmente comprendente le operazioni in un primo stadio di ristabilire nella soluzione di copolimero estratto il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico approssimativamente allo stesso rapporto del rapporto predeterminato tra materiale stirenico ed alchenilnitrilico dell'alimentazione al reattore (per esempio prelevando una quantità di monomero alchenilnitrilico); ed in un secondo stadio, riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico estratto ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e separare i componenti volatilizzati dal copolimero non volatilizzato. Più preferibilmente la fase di riscaldamento nel secondo stadio comprende il fatto di far passare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato attraverso un apparecchio di scambio termico e ridurre la pressione

nell'apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi tipo schiuma attraverso l'apparecchio di scambio termico.

In una forma di realizzazione preferita, la fase di devolatilizzazione include inoltre l'operazione di prelevare i componenti volatili dal recipiente di separazione nel secondo stadio, condensare i componenti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e riciclare il monomero liquido recuperato al recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero. Il procedimento è ulteriormente caratterizzato dall'operazione di mantenere una concentrazione d'acqua in equilibrio nel recipiente di reazione.

In conformità con un altro aspetto della presente invenzione, è stato fornito un apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente un recipiente di reazione; mezzi per introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in detto recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; mezzi per sottoporre la miscela di reazione contenente monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperatura e di pressione sotto le quali i monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; mezzi per sottoporre la miscela di reazione ad agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; mezzi per prelevare continuamente copolimero stirenico alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; ed un devolatilizzatore per rimuovere i componenti volatili

dal copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione. Preferibilmente il devolatilizzatore comprende un primo stadio comprendente mezzi per ripristinare nella soluzione di copolimero prelevato il rapporto dei monomeri stirenici ed alchenilnitrilici approssimativamente allo stesso rapporto di quello predeterminato stirene-alchenilnitrile dell'alimentazione al reattore di polimerizzazione, preferibilmente mezzi per prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico, ed un secondo stadio comprendente mezzi per riscaldare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e mezzi per separare il componente volatilizzato dal copolimero non volatilizzato. Più preferibilmente il mezzo di riscaldamento nel secondo stadio comprende un apparecchio di scambio termico, mezzi per far passare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato attraverso detto apparecchio di scambio termico e mezzi per ridurre la pressione in detto apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso detto apparecchio di scambio termico.

Ulteriori scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione diverranno chiari dalla descrizione dettagliata di forme di realizzazione preferite che segue quando considerata assieme con le figure dei disegni annessi.

Nei disegni: BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

la Fig. 1 é una vista schematica di un opportuno apparecchio per realizzare il procedimento secondo la presente invenzione;

la Fig. 2 é una vista schematica più dettagliata di un apparecchio alternativo per effettuare la polimerizzazione a temperatura controllata secondo la presente

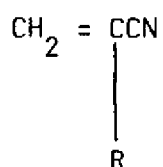
invenzione; e

la Fig. 3 é una vista schematica illustrante un apparecchio preferito per condensare e riciclare i monomeri recuperati secondo la presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE FORME DI REALIZZAZIONE PREFERITE

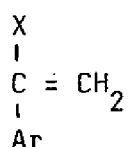
La presente invenzione é diretta ad un procedimento perfezionato di polimerizzazione continua in massa per produrre copolimeri che utilizza una composizione di monomero di partenza comprendente almeno un composto monoalchenil aromatico (stirenico) ed almeno un composto alchenilnitrilico.

I composti alchenilnitrilici sono caratterizzati dalla formula generale



in cui R viene scelto dal gruppo consistente in idrogeno e radicali alchilici contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio ciascuno.

I composti di monoalchenil aromatici (stirenici) sono caratterizzati dalla formula generale



in cui Ar viene scelto dal gruppo consistente in un radicale fenile, un radicale alcarile da 6 a 9 atomi di carbonio, un radicale monoclороfenile, un radicale diclorоfenile, un radicale monobromоfenile ed un radicale dibromоfenile, ed X viene scelto dal gruppo consistente in idrogeno ed un radicale alchilico contenente meno di tre atomi di carbonio. L'alchenilnitrile preferito é acrilonitrile e il materiale stirenico preferito é lo stirene stesso.

La presente invenzione fornisce un procedimento ed un apparecchio che permettono la produzione efficace di un'ampia gamma di prodotti copolimeri SAN sotto

un'ampia gamma di condizioni operative. Per esempio secondo la presente invenzione possono essere preparati copolimeri SAN aventi una proporzione di acrilonitrile copolimerizzato che varia da tanto poco come circa il 10% in peso fino ad un massimo di circa il 60% in peso. E' anche possibile un'ampia gamma di pesi molecolari, variabili da polimeri aventi un indice di flusso di fusione (ASTM 1238 condizione I) così basso come circa 1 g/10 minuti fino a così alto come 80 g/10 minuti. Questa ampia gamma di valori può essere raggiunta senza l'uso di lubrificanti interni nelle composizioni di polimero. I polimeri sono caratterizzati dall'avere un punto di rammollimento Vicat (ASTM 1525 Regime A) che cade entro la gamma tra 104,4 e 121,1°C.

Sono producibili i copolimeri SAN di eccellente purezza e qualità secondo la presente invenzione. Queste composizioni hanno un contenuto residuo di monomero acrilonitrilico di meno di circa 100 ppm, un contenuto residuo di monomero stirenico inferiore a circa 1000 ppm ed un contenuto di diluente residuo di meno di 1000 ppm.

Tuttavia il procedimento della presente invenzione è anche atto a raggiungere regimi di reazione e livelli di conversione molto elevati. E' possibile raggiungere un regime di reazione elevato fino al 40%/ora per i copolimeri SAN e livelli di conversione tra 30 e 90% e tipicamente fino a circa 60%.

A. Reattore

Con riferimento alla Fig. 1 dei disegni annessi, il sistema utilizza un recipiente reattore di polimerizzazione 1, la cui configurazione non è di per sé nuova. La configurazione può variare ampiamente, per esempio da una configurazione che è essenzialmente orizzontale ad una che è essenzialmente verticale. Il tipo preferito comprende un reattore di tipo verticale preferibilmente un cilindro verticale

dato che è stato trovato che un reattore verticale permette la produzione di una gamma più ampia di prodotti SAN. In passato erano stati preferiti reattori di tipo orizzontale per il SAN a causa della difficoltà nel raggiungere un controllo uniforme della temperatura e della concentrazione dalla sommità fino al fondo di un reattore verticale. Si veda a questo riguardo il brevetto U.S.A. N° 3. 813.369. Molti tipi e progettazioni di reattori sono noti nella tecnica per la polimerizzazione di SAN. E' possibile impiegare uno qualsiasi di questi noti reattori entro il contesto della presente invenzione.

Il reattore può essere incamiciato per aiutare il controllo della temperatura specialmente durante l'avviamento. Olio caldo viene usato come mezzo di scambio termico e viene fatto circolare attraverso il circuito esterno 6. Nella presente invenzione tuttavia non gioca normalmente un ruolo notevole nel controllo della temperatura durante il funzionamento allo stato stazionario. Dopo l'avviamento la temperatura della camicia viene tipicamente mantenuta alla temperatura di reazione desiderata allo scopo di minimizzare i gradienti di temperatura.

Nel funzionamento, una miscela di monomeri di stirene ed acrilonitrile viene caricata nel reattore attraverso la linea 7, essendo inizialmente fornita da una sorgente di alimentazione 4 e passando attraverso il preriscaldatore 8. Il rapporto per esempio tra stirene ed acrilonitrile nella miscela di reazione viene scelto secondo la composizione monomera desiderata del copolimero. Tipicamente le composizioni comprendono circa 60-70% in peso di stirene e circa 30-40% in peso di acrilonitrile. La miscela di reazione tipicamente include anche un diluente inerte, per esempio da circa 2 a 50% in peso e tipicamente da circa 15 a 50% in peso della miscela totale di reazione; si preferisce circa il 25%. La percentuale può essere bassa fino al 2%; tuttavia al di sotto di questo livello il tappamento

può diventare un problema a causa della mancanza di diluente. Il diluente viene preferibilmente scelto dai seguenti composti: etilbenzene, butilbenzene, benzene, toluene, xilene (tutti isomeri) e cumene; l'etilbenzene è preferito. Il reattore viene generalmente fatto funzionare ad una temperatura tra circa 115 e 180°C e ad una pressione tra circa 2,81 e 5,62 kg/cm².

Riferendosi ora alla Fig. 2, viene illustrato un tipo di reattore preferito per la presente invenzione. Il reattore 1 include una combinazione di accorgimenti per aiutare a realizzare una temperatura e composizione uniformi in esso. All'interno del reattore vi è un mescolatore rotante. Il mescolatore ha almeno una pala o lama 4 che ruota in un piano orizzontale. Il mescolatore può essere di qualsiasi tipo convenzionale che assicuri un'uniformità laterale entro il mezzo di reazione. Il mescolatore viene comandato da un motore 2 attraverso un albero rotante 5 che si estende attraverso la sommità del reattore in basso nella miscela di reazione. Il mescolatore viene tipicamente fatto funzionare a velocità tra circa 20 e 60 giri al minuto.

L'uniformità laterale della miscela di reazione viene ottenuta da parte del mescolatore rotativo 3. L'uniformità verticale della miscela di reazione viene realizzata secondo la presente invenzione prelevando la miscela di reazione dal fondo del reattore e pompando la miscela attraverso la pompa 10 attraverso una linea di riciclaggio esterna 9 in un anello esterno e quindi di nuovo nella sommità del reattore 1. La miscela di reazione quando passa attraverso l'anello viene preferibilmente omogeneizzata nel dispositivo mescolatore 11, preferibilmente un mescolatore statico del tipo chiamato come "generatore superficiale interfacciale". Un "generatore superficiale interfacciale" è un mescolatore senza movimento in linea il cui meccanismo di mescolamento è generalmente non correlato alla potenza

di passaggio quando il passaggio sta fluendo nella regione del flusso diretto. Tali mescolatori possono essere considerati come mescolatori stratificanti in cui la corrente fluente viene divisa e le due parti componenti vengono risagomate ed unite assieme in maniera tale che l'interfaccia tra gli elementi originali della corrente viene sostanzialmente aumentata.

Tali mescolatori sono ben noti nella tecnica ed alcuni di questi mescolatori ed il loro modo di funzionamento sono descritti nei seguenti brevetti U.S.A.: 3.051.542; 3.051.453; 3.195.865; 3.206.170; 3.239.197; 3.286.992; 3.328.003; 3.358.749; 3.373.534; 3.394.924; 3.404.869; 3.406.947; e 3.506.244. Questo mescolatore statico in linea può essere di qualsiasi progettazione convenzionale. Mescolatori adatti sono venduti da vari fornitori sotto i nomi commerciali di Kenics, Koch e Lightning.

Monomero fresco viene introdotto nell'anello di riciclaggio attraverso la linea 13, a monte del mescolatore statico 11 come necessario per mantenere un rapporto monomero costante entro il reattore. Come verrà descritto in maggiore dettaglio appresso, il vapore del monomero condensato viene anche ritornato al recipiente di polimerizzazione mediante introduzione a monte del dispositivo di mescolamento statico 11.

L'uso dell'anello di pompaggio esterno 9 e del mescolatore statico 11 in combinazione con il mescolatore rotante 3 fornisce sorprendente uniformità di temperatura e di composizione attraverso tutta la miscela di reazione anche nel caso del reattore verticale. La variazione di temperatura dalla sommità al fondo nel reattore può essere controllata fino entro la gamma di $\pm 1^{\circ}\text{C}$ quando la miscela di reazione viene fatta circolare così poco come 1,2 volte all'ora attraverso l'anello esterno. In modo simile la composizione monomera della miscela di reazio-

ne viene mantenuta uniforme fino entro l'1%. Un impianto da 15.000 tonnellate all'anno utilizzando la progettazione della presente invenzione richiede soltanto 200 HP per il mescolatore rotante 3 ed una pompa di circa 60 HP per l'anello esterno.

B. Controllo di temperatura evaporativa

Nelle condizioni operative allo stato stazionario, sostanzialmente tutto il raffreddamento del reattore 1 viene fornito da un condensatore 15 di monomero esterno. I vapori di monomero caldi vengono prelevati dal reattore 1 attraverso la linea 17 e condensati nel condensatore 15. Il condensatore 15 può essere di tipo od orizzontale o verticale con un tipo verticale illustrato in Fig. 1. Entro il condensatore vi é una pluralità di tubi raffreddati da un fluido refrigerante quale acqua. Il vapore di monomero può essere fatto passare sul lato del tubo o sul lato del guscio; tuttavia in un tipo verticale viene preferibilmente fatto passare sul lato del tubo. Al contatto con i tubi freddi, il vapore caldo proveniente dal reattore viene condensato nel monomero liquido che si raccoglie all'interno del condensatore 15. Inoltre una quantità ulteriore del liquido viene preferibilmente raccolta nel collettore 19. Il liquido raffreddato nel collettore 19, che é principalmente monomero, viene fatto passare attraverso la linea 20 alla valvola a tre vie 21 da cui una parte del monomero condensato viene condotto via attraverso la linea 22 di nuovo alla linea di alimentazione 13 di monomero, a monte del mescolatore statico 11, dopo di che il monomero condensato viene reintrodotta nel reattore di polimerizzazione 1.

Il controllo su questo sistema di raffreddamento evaporativo viene fornito come segue: un regolatore di temperatura 25 legge direttamente la temperatura nel reattore 1 ed opera in cascata con il regolatore di livello 24 associato con il con-

densatore 15. La quantità di raffreddamento fornito al reattore è una funzione del livello di monomero condensato nel condensatore 15, vale a dire più basso è il livello di fluido e più area di superficie di raffreddamento viene esposta ai vapori di monomero. Così poiché più capacità di raffreddamento è necessaria per il reattore, il livello di liquido nel condensatore 15 viene abbassato e viceversa. La regolazione del livello di liquido nel condensatore 15 può essere effettuata in un certo numero di modi, per esempio prevedendo un segnale a retroazione al sistema di valvola a tre vie 21.

Il sistema di raffreddamento evaporativo secondo la presente invenzione effettivamente fornisce un meccanismo bivalente per ottenere una risposta rapida a variazioni di temperatura entro il reattore di polimerizzazione. Come notato sopra, la capacità refrigerante del condensatore 15 aumenta direttamente come risultato di un aumento nella temperatura del reattore. Ciò viene effettuato abbassando il livello di monomero condensato entro il condensatore e come risultato il volume del monomero condensato spostato dal condensatore viene iniettato di nuovo nel reattore in modo da produrre un effetto di raffreddamento secondario ed immediato. Inoltre mantenendo un'alimentazione costante di monomero condensato nel collettore 19, il sistema della presente invenzione offre anche il potenziale per iniettare istantaneamente l'intera quantità di monomero condensato raccolto in esso nel reattore, nel caso che si richieda un carico di raffreddamento istantaneo notevole.

I procedimenti della tecnica precedente che utilizzano un condensatore esterno per il controllo della temperatura nei processi di polimerizzazione in massa come i processi SAN in massa, soffrono caratteristicamente dei seri problemi dell'intappamento e blocco di vapore nella linea 17 tra il reattore ed il condensatore,

per la ragione che il carico di raffreddamento viene tipicamente controllato da una valvola di controllo nella linea 17 per controllare il flusso di vapore nel condensatore, vale a dire questa valvola viene usata come regolatore principale di temperatura. La linea 17 ha una tendenza a diventare ostruita in corrispondenza di questa valvola entro un breve periodo di tempo, per esempio tanto poco quando uno o due giorni di funzionamento. Con questa ostruzione arriva la perdita di capacità di raffreddamento per il reattore di polimerizzazione. E' stato determinato che l'ostruzione in corrispondenza di una valvola risulta dalla variazione di entropia ivi dovuta alla leggera caduta di pressione. Un altro dei problemi che hanno incancrenito i sistemi della tecnica precedente usanti il raffreddamento di condensatore di vapore esterno é il blocco di vapore nella linea di vapore 17. Ciò viene determinato che é stato provocato dall'accumulo di materiali non condensabili nel sistema, per esempio aria.

Questi problemi vengono risolti in parte secondo la presente invenzione mediante l'eliminazione della valvola in linea 17. Ciò é specialmente vero per i problemi di ostruzione della valvola, dato che la rimozione della valvola elimina la sorgente del problema. Considerando il problema del blocco di vapore, la rimozione della valvola elimina una sorgente di variazione di pressione e così di blocco di vapore. Inoltre l'entrata al condensatore 15 dovrebbe essere situata al di sopra del reattore per eliminare trappole di vapore.

Come menzionato, parte della causa del blocco di vapore in tale sistema é stata trovata essere la presenza di ossigeno ed altri materiali non condensabili. Per eliminare i materiali non condensabili, il condensatore ha una valvola di controllo di pressione 31 sulla sua sommità. Questo regolatore di pressione utilizza uno scaricatore 30 per i materiali non condensabili e controlla la pres-

sione appena sopra alla pressione di vapore del liquido condensato. Perciò se si forma un qualsiasi accumulo di materiali non condensabili nello scaricatore 30, la pressione aumenterà leggermente e verrà sfiatata automaticamente dalla valvola 31 di controllo della pressione.

Il funzionamento di un mezzo preferito per eliminare i materiali non condensabili é il seguente: la valvola 31 di controllo della pressione viene posizionata alla sommità del condensatore 15 al di sopra di uno scaricatore 30 per i materiali non condensabili, in modo che qualsiasi accumulo di materiali non condensabili si verifica nello scaricatore 30. Se la valvola di controllo della pressione viene regolata ad una pressione di rilascio appena leggermente al di sopra della pressione di vapore del liquido condensato, i materiali non condensabili vengono automaticamente sfiatati.

I materiali non condensabili possono anche essere sfiatati in un sistema alternativo. Poiché questi materiali non condensabili stagnanti hanno una temperatura inferiore al vapore caldo, l'interfaccia tra i materiali non condensabili ed il vapore caldo può essere misurata da un trasduttore di temperatura. Quando questa interfaccia discende oltre il primo di una coppia di trasduttori di temperatura che indica un accumulo di materiali non condensabili, la variazione di temperatura viene rilevata ed i materiali non condensabili vengono sfiatati. Questa forma di realizzazione può essere integrata con la prima forma di realizzazione ed in un tale sistema combinato la coppia di trasduttori di temperatura può funzionare come scavalcamiento per il controllore di pressione.

Come un ulteriore mezzo per proteggersi contro la condensazione, la linea di 17 é isolata per assicurare che non vi sia raffreddamento in linea.

Un altro dei problemi riscontrati nei sistemi di raffreddamento evaporativo

della tecnica precedente é l'ostruzione del condensatore. Mentre la polimerizzazione in fase vapore é praticamente non esistente, i monomeri di stirene e di acrilonitrile liquidi caldi polimerizzano facilmente. Perciò l'ostruzione dei tubi del condensatore si verifica poiché il vapore surriscaldato si condensa ad un liquido molto caldo sui tubi. Questo liquido può polimerizzare facilmente. Il tipo secondo la presente invenzione ha eliminato questo problema e contemporaneamente permette un controllo della temperatura ancor più preciso di quanto era possibile nella tecnica precedente. Ciò viene realizzato mediante ricircolazione di una parte della miscela di monomero raffreddato e di diluente al condensatore dal collettore 19. La miscela di monomero condensato passa da 19 mediante la linea 20 attraverso la valvola a tre vie 21. Questa valvola suddivide il flusso di monomero in una corrente 22 che ricircola nel reattore 1 ed una seconda corrente 23 che fluisce nel condensatore 15. Questa ricircolazione attraverso la linea 23 risolve il problema della polimerizzazione del condensatore. La condensa viene iniettata nel condensatore 15 in corrispondenza del punto di entrata della corrente di vapore surriscaldato proveniente dal reattore. Essa viene iniettata sotto forma di una cortina di spruzzo attraverso la quale passa il vapore. Questo spruzzo freddo agisce come un inibitore per i vapori caldi e riduce il calore dei monomeri liquidi sui tubi di raffreddamento riducendo così la polimerizzazione. In aggiunta a ciò lo spruzzo di raffreddamento é diretto in modo da lavare continuamente i tubi di raffreddamento, raffreddando ulteriormente il monomero liquido condensato sui tubi e riducendo il tempo di residenza di monomero condensato sui tubi di raffreddamento.

Mediante l'uso dello spruzzo di inibizione, la polimerizzazione entro il condensatore viene virtualmente eliminata. In uno scambiatore di calore verticale

la corrente di vapore caldo in entrata passa attraverso lo spruzzo di raffreddamento. La quantità di monomero raffreddato che passa attraverso la linea 23 viene controllata in modo tale che essa è maggiore della quantità di monomero che si condensa dal vapore sui tubi di raffreddamento. Il monomero raffreddato riciclato nel condensatore forma così una pellicola di monomero freddo che corre in basso continuamente sui tubi. Vantaggiosamente il monomero freddo viene introdotto con una copertura di 180°. In un condensatore orizzontale, la condensa riciclata viene vantaggiosamente introdotta attraverso un tubo che corre per l'intera lunghezza della sommità del condensatore. Questo tubo avrebbe una pluralità di fori od ugelli lungo la sua lunghezza per permettere di lavare l'intera lunghezza dei tubi di raffreddamento entro il condensatore.

La Fig. 2 illustra una forma di realizzazione alternativa nel reattore e del sistema di controllo della temperatura in cui si impiega un condensatore orizzontale. Il reattore 1 realizza un anello di ricircolazione esterno 9 che include un mescolatore statico 11. Il condensatore 15 è orientato orizzontalmente e include una pluralità di tubi 14 attraverso i quali fluisce un mezzo refrigerante per esempio acqua di raffreddamento che entra attraverso la linea 16 ed esce attraverso la linea 18. I vapori contenenti monomero che escono dal reattore 1 attraverso la linea 17 entrano nel condensatore 15 e vengono condensati al contatto con le superfici esterne dei tubi 14. L'area superficiale dei tubi 14 disponibile per il contatto con i vapori contenenti monomero viene regolata dal livello di liquido condensato trattenuto nel condensatore 15. Questo livello di liquido viene controllato dal regolatore di livello 24 in risposta al reattore 1 interno di temperatura come sorvegliato dal regolatore di temperatura 25. Il controllo avviene attraverso la regolazione della valvola a tre vie 21 che con-

trolla la quantità di liquido condensato ritornato al reattore 1 attraverso la linea 22 e la quantità riciclata al condensatore 15 attraverso la linea 23.

Il liquido condensato riciclato al condensatore 15 viene alimentato in un tubo 27 che corre vicino alla sommità del condensatore 15 e lungo la sua intera lunghezza. Il tubo 27 contiene una pluralità di aperture di uscita per mezzo delle quali il liquido condensato viene fatto spruzzare attraverso tutti i tubi 14 per impedire l'accumulo di polimero su di essi. Inoltre i vapori contenenti monomero vengono fatti passare attraverso una cortina di spruzzo quando essi entrano nel condensatore 15 attraverso la linea 17 per cui i vapori vengono inibiti.

Il monomero condensato ed il diluente vengono preferibilmente fatti passare attraverso la linea 64 del condensatore 15 ad un serbatoio di raccolta 19 in cui si mantiene in deposito un volume sostanziale di monomero condensato e raffreddato. Tipicamente il volume di condensato immagazzinato è tra circa 5 e 30% in volume rispetto al volume della miscela di reazione nel reattore 1, benché non sia necessario esservi alcuna condensa immagazzinata. Questa caratteristica serve semplicemente ad aumentare la risposta e la flessibilità del sistema come descritto sopra. Il liquido nel collettore 19 viene pompato attraverso la linea 20 alla valvola a tre vie 21 mediante la pompa 29 di ritorno della condensa. Qualsiasi acqua che si accumula nel sistema viene raccolta nello scaricatore 32 e viene prelevata allo scopo di mantenere l'acqua alla sua concentrazione di equilibrio nel sistema. La pressione viene eguagliata tra il condensatore 15 ed il raccoglitore 19 per mezzo della linea 62.

Uno scaricatore 30 dei materiali non condensabili e una valvola 31 di controllo della pressione sono previsti per spurgare continuamente il sistema dai materiali non condensabili ed in particolare dall'ossigeno. Il sistema alternativo descritto

sopra può anche essere usato in questo caso.

Il sistema di polimerizzazione in massa così finora descritto fornisce un altro vantaggio molto notevole rispetto alla tecnica precedente. Nei sistemi di produzione di SAN della tecnica precedente era necessario che il reattore fosse fatto di acciaio inossidabile. Un reattore di acciaio al carbonio meno costoso si corroderebbe rapidamente provocando macchie nere nel polimero. Inoltre l'acciaio al carbonio si ritiene che provochi polimero SAN a noccioline che ostruirebbe le linee di trasferimento e l'apparecchiatura. Questo problema è stato risolto dalla progettazione secondo la presente invenzione anch'esso permettendo dei risparmi di costi molto notevoli. Nel sistema della presente invenzione come è stato menzionato sopra, i materiali non condensabili vengono spurgati continuamente dal reattore. Ciò elimina la corrosione alla presenza di ossigeno entro il reattore. Inoltre è anche una caratteristica della presente invenzione quella di mantenere la quantità di acqua entro il sistema alla concentrazione di equilibrio o al di sotto di essa, vale a dire circa 5-6%. Così qualsiasi acqua liquida entro la miscela di reazione viene impedita dall'andare in contatto con le pareti del reattore mantenendo l'acqua in soluzione. L'acqua in eccesso viene rimossa nel sistema di condensatore attraverso il prelievo d'acqua 32 che è di tipo convenzionale e che è posizionato in uno scaricatore in corrispondenza del fondo del raccoglitore 19. L'acqua si separa dalla miscela di monomero relativamente fredda nel collettore 19 poiché la solubilità dell'acqua in acrilonitrile diminuisce quando l'acrilonitrile viene raffreddato. Così rimuovendo l'acqua dalla miscela di monomero a questo punto, la concentrazione d'acqua entro il reattore viene mantenuta ad un livello sufficientemente basso da assicurare che essa sia completamente solubilizzata. Questa rimozione d'acqua

e dei materiali non condensabili fornisce dei vantaggi di costo notevole rispetto ai sistemi della tecnica precedente permettendo l'uso di reattori in acciaio al carbonio. Il problema del polimero a noccioline della tecnica precedente viene anche eliminato.

Il sistema della presente invenzione permette di produrre copolimeri SAN usando una temperatura di reazione da circa 115°C a circa 180°C, preferibilmente da 130° a 155°C, inoltre il sistema opera entro una gamma di pressione da 2,81 a 5,62 kg/mc².

C. Lavorazione del polimero

Una parte della miscela di reazione nel reattore 1 viene prelevata continuamente attraverso la linea 33 per l'ulteriore lavorazione. Con un processo di polimerizzazione di SAN, é necessario rimuovere i volatili residui (stirene, acrilonitrile ed etilbenzene) ed é preferibile riciclarli indietro al reattore. Il polimero devolatilizzato viene quindi ridotto in granuli od altrimenti lavorato per l'uso commerciale dopo aver lasciato lo stadio di devolatilizzazione attraverso la linea 34.

Come notato sopra, il colore giallo sgradevole viene prodotto nel polimero SAN quando i gruppi acrilonitrilici polimerizzano in serie e quindi ciclizzano all'esposizione del polimero a temperature elevate. Nelle condizioni di polimerizzazione nel reattore, lo stileme polimerizza più rapidamente. Così vi é un eccesso di monomero acrilonitrilico nella miscela di polimero e monomero che é stata prelevata dal reattore per l'ulteriore lavorazione. Ciò aumenta la probabilità di polimerizzazione adiacente di acrilonitrile nelle catene di copolimero, variando il rapporto monomero nel polimero finale e portando all'ingiallimento nel prodotto polimero. Come viene anche notato sopra, la presenza di poli-

meri SAN aventi i rapporti di monomero differenti provoca l'intorpidimento del prodotto. Questo problema viene trattato dalla tecnica precedente rimuovendo i volatili dal polimero il più rapidamente possibile ed alla temperatura più bassa possibile. La maggior parte delle installazioni commerciali usano un evaporatore complesso e molto costoso a pellicola sottile messo in commercio sotto il nome di FILM TRUDER. L'apparecchio FILM TRUDER riscalda e devolatilizza una sottile pellicola di polimero molto rapidamente in meno di 1 o 2 minuti. L'inconveniente dell'apparecchio FILM TRUDER é che esso ha un sistema complesso di guarnizioni di tenuta meccaniche e di apparecchiature rotanti che richiedono una manutenzione giornaliera e la relativa fermata o deviazione dell'apparecchiatura. Il sistema previsto in conformità della presente invenzione elimina gli svantaggi dei procedimenti della tecnica precedente per un costo di apparecchiatura approssimativamente di 1/4 rispetto a quello dell'apparecchio FILM TRUDER.

Il reattore 1 funziona ad una pressione superatmosferica. Una soluzione di polimero viene prelevata dal reattore attraverso la linea 33 ad una temperatura da circa 115°C a circa 180°C, preferibilmente circa 140°C. La miscela di polimero viene fatta passare in una prima unità di devolatilizzazione 35 senza preriscaldamento. Il devolatilizzatore 35 opera ad una pressione al di sopra di quella atmosferica ma ad una pressione inferiore rispetto al reattore 1. La caduta di pressione dalla linea 33 nel devolatilizzatore 35 fa sì che una parte dei monomeri acrilonitrilici e stirenici nella soluzione di polimero caldo vaporizzi rapidamente. Poiché l'acrilonitrile ha una pressione di vapore superiore allo stirene, la quantità di acrilonitrile rimossa può essere controllata controllando la pressione del devolatilizzatore 35. La pressione nel devolatilizzatore 35 viene controllata in modo tale che il monomero acrilonitrilico viene vaporizzato via in quantità suf-

ficienti a fornire un rapporto di monomero nella soluzione che produrrà alla polimerizzazione un copolimero SAN avente sostanzialmente lo stesso rapporto tra unità di monomero stirenico ed acrilonitrilico come il copolimero SAN che esce dal reattore. Normalmente ciò comporterebbe di ripristinare il rapporto di monomero allo stesso rapporto di quello inizialmente alimentato nel reattore di polimerizzazione. Con l'equilibrio di monomero così ristabilito, piccole quantità di ulteriore polimerizzazione nelle successive fasi di lavorazione non disturberanno il rapporto di copolimero (od omogeneità) nel polimero finito. Il devolatilizzatore 35 può essere di qualsiasi tipo adatto per vaporizzare via in modo controllabile l'acrilonitrile. In una forma di realizzazione, il devolatilizzatore è un semplice vaso di vaporizzazione od un apparecchio di distillazione ad uno stadio. Il devolatilizzatore 35 può alternativamente comprendere un recipiente avente un ugello di distribuzione per iniettare la soluzione di polimero caldo nell'interno di esso, con la previsione alla sommità di mezzi per rimuovere i vapori e la previsione al fondo di mezzi per rimuovere il liquido. la temperatura nel devolatilizzatore 35 è preferibilmente tra circa 115 e 190°C e la pressione tra circa 1,75 e 2,10 kg/cm².

Il prodotto di testa ricco in monomero di acrilonitrile viene rimosso da devolatilizzatore 35 attraverso la linea 37 per il riciclaggio nel reattore attraverso un'unità di condensatore che verrà descritta più completamente appresso. La soluzione di polimero e monomero viene rimossa dal primo devolatilizzatore 35 attraverso la linea 39 e viene trasferita nel preriscaldatore 41. Il preriscaldatore 41 è uno scambiatore di calore atto a riscaldare la soluzione di polimero da una temperatura di circa 70°C (alla quale la temperatura può cadere nel primo devolatilizzatore 35) fino ad una temperatura da circa 190 a 260°C. La miscela di poli-

mero riscaldato si muove quindi dal preriscaldatore 41 attraverso la linea 43 in un secondo devolatilizzatore 45 che funziona preferibilmente entro questa gamma di temperatura menzionata per ultima. Anche se la soluzione ha ora una composizione monomera che è simile a quella che viene alimentata al reattore, la reazione di polimerizzazione non deve essere lasciata andare al completamento oppure si formerebbe un copolimero SAN avente un peso molecolare inferiore a quello del prodotto rimosso dal reattore, provocando una diminuzione nella qualità del prodotto. Perciò è essenziale che il tempo di residenza nel preriscaldatore 41 sia il più basso possibile, che vi sia una bassa storia termica nel preriscaldatore ed anche che i volatili vengano rimossi il più rapidamente possibile nel successivo devolatilizzatore 45. A questo scopo la linea 43 è fatta con un diametro relativamente grande sufficiente affinché la pressione assoluta dal devolatilizzatore 45, che è tipicamente tra circa 0,014 e 0,21 kg/cm², sia approssimativamente equivalente nel preriscaldatore 41. Inoltre i tubi 42 stessi nello scambiatore di calore al preriscaldatore sono resi sufficientemente grandi in modo che la soluzione di polimero e monomero in essi subisca il vuoto dal secondo devolatilizzatore 45.

Facendo operare il preriscaldatore 41 sotto un vuoto parziale si ottiene dei risultati sorprendenti e vantaggiosi. Nella prima parte dei tubi 42 nel preriscaldatore 41, il monomero nella soluzione di polimero viene riscaldato alla temperatura di ebollizione. La temperatura di ebollizione è molto bassa a causa della bassa pressione nello scambiatore di calore. La pressione nello scambiatore di calore permette l'ebollizione a temperature basse fino a circa 150°C. La soluzione di polimero e monomero diventa ora un fluido a due fasi, vantaggiosamente una schiuma, e viene rapidamente riscaldata nel resto dello scambiatore di calore fino alla

temperatura necessaria per una buona devolatilizzazione, approssimativamente 230°C. E' stato sorprendentemente trovato che il liquido a due fasi ha un coefficiente di trasferimento termico di circa 15 kcal/h°C/m² che é generalmente circa tre volte superiore a quello della soluzione di polimero liquido. Poiché il flusso turbolento del fluido a due fasi permette ad esso di assorbire calore molto più rapidamente rispetto al flusso laminare di una soluzione di polimero viscoso, é possibile riscaldare il fluido a due fasi all'appropriata temperatura di devolatilizzazione approssimativamente in un terzo del tempo necessario a riscaldare una singola fase di liquido polimero/monomero. E' importante che il preriscaldatore venga progettato con un numero relativamente grande di tubi di un diametro abbastanza grande in modo che il vuoto possa essere tirato indietro attraverso i tubi ed in modo che venga formato il fluido a due fasi preferibilmente espanso o schiumoso in essi. Preferibilmente la lunghezza ed il diametro dei tubi 42 vengono scelti in modo tale da permettere questo flusso a due fasi.

In aggiunta alla diminuzione del tempo di residenza del polimero nello scambiatore di calore o preriscaldatore 41, l'ebollizione rapida dei volatili per formare il fluido a due fasi fornisce l'ulteriore vantaggio che l'acrilonitrile é ora nella fase vapore. Come discusso sopra, il monomero acrilonitrilico non polimerizza facilmente nella fase vapore. Ciò riduce ulteriormente la possibilità della formazione di SAN avente un peso molecolare non uniforme (e così un copolimero non avente il colore giusto).

Un terzo vantaggio viene realizzato quando il fluido a due fasi viene introdotto nel devolatilizzatore 45. Nella tecnica precedente quando una soluzione di polimero liquido pressurizzato della temperatura appropriata per la devolatilizzazione viene introdotto nel devolatilizzatore, il monomero bollirebbe in corri-

spondenza dell'ugello di iniezione. Questa ebollizione ridurrebbe la temperatura del polimero di tanto quanto 25°C poiché i volatili assorbono il loro calore latente di vaporizzazione. Questo fenomeno risulterebbe in un polimero più freddo che è così più difficile da pompare e perciò richiede più energia. Inoltre la temperatura della fusione fluttua in corrispondenza dello stampo di tanto quanto circa 25°C provocando problemi nella granulizzazione, vale a dire sovrapressioni momentanee e un controllo di temperatura in proprio che conduce a granuli aventi proprietà scarse.

In contrasto con la tecnica precedente, nel presente sistema il secondo devolatizzatore funziona principalmente come camera di separazione di fase. Si produce un polimero a temperatura costante, e vi è poco raffreddamento quando il polimero cade in basso attraverso il secondo devolatizzatore. Il polimero devolatizzato viene prelevato attraverso la linea 34 ed ha una durezza di circa il 99,80%. Il restante 0,20% consiste essenzialmente in volatili. Se si desidera un copolimero SAN di purezza estremamente elevata, un altro devolatizzatore dello stesso tipo del devolatizzatore 45 può essere previsto a valle del devolatizzatore 45. Il prodotto di testa di diluente, monomero acrilonitrilico e monomero stirenico viene prelevato attraverso la linea 49 per l'ulteriore lavorazione e/o iniezione nel reattore 1..

Come indicato sopra, un vuoto viene tirato nel secondo devolatizzatore 45 ed in parte anche nel devolatizzatore 35 di primo stadio allo scopo di prelevare diluente e monomero non polimerizzato che vengono successivamente condensati e preferibilmente ritornati al reattore di polimerizzazione. Si può impiegare qualsiasi sorgente convenzionale di vuoto indicata con il numero di riferimento 51; nel sistema secondo la presente invenzione. Per esempio si può impiegare una con-

venzionale sorgente di vuoto a getto di vapore. Tuttavia é anche possibile, e si preferisce secondo la presente invenzione, impiegare un sistema a bassa pressione relativamente semplice che usa ventilatori rotanti come sorgente di pressione negativa. Il sistema secondo la presente invenzione non richiede refrigerazione così da eliminare l'apparecchiature costose ed un fattore di spesa operativa notevole. E' anche possibile impiegare una pompa per vuoto sigillata a liquido; tuttavia ciò produce una grande quantità di acqua contaminata, un problema ambientale che viene anche ovviato dal sistema preferito secondo la presente invenzione.

I componenti volatili provenienti dal sistema devolatilizzante vengono tirati dal vuoto proveniente dalla sorgente di vuoto 51 nel condensatore di riciclaggio 53 che viene raffreddato da acqua refrigerante. I monomeri condensati ed il diluente passano dal condensatore di riciclaggio 53 al tamburo di sovrappressione di riciclaggio 55 da cui essi vengono pompati dalla pompa di riciclaggio 57 attraverso la linea 59 di nuovo al reattore 1. Questi componenti riciclati vengono preferibilmente introdotti a monte del preriscaldatore 8.

Nella Fig. 3 viene illustrato un sistema preferito di condensatore di riciclaggio secondo la presente invenzione. Il condensatore di riciclaggio 53 viene alimentato con acqua refrigerante attraverso la linea 61, e l'acqua di raffreddamento lascia il condensatore attraverso la linea 63. Il condensatore 53 riceve i costituenti volatilizzati (diluente e monomeri) dal sistema devolatilizzatore, e dopo che i volatili vengono condensati, essi vengono trasportati in forma liquida al tamburo di sovrappressione di riciclaggio 55 attraverso la linea 65. Il tamburo di sovrappressione di riciclaggio viene dotato di uno scaricatore 56 per la rimozione di qualsiasi acqua presente nel sistema.

Il condensatore 53 é collegato alla alimentazione di vuoto attraverso la linea 67, e la pressione viene equilibrata tra il condensatore ed il tamburo di sovrappressione 55 prevedendo un collegamento reciproco attraverso la linea 69. Il vuoto nel sistema di condensatore di riciclaggio é limitato dalla pressione di vapore idrocarburico nel tamburo di sovrappressione 55 e perciò é desiderabile mantenere la temperatura la più bassa possibile. Tipicamente la temperatura viene mantenuta tra circa 27 e 38°C.

Il monomero liquido ed il diluente vengono prelevati dal tamburo di sovrappressione 55 e pompati mediante la pompa di riciclaggio 57 attraverso la linea 59 di nuovo al reattore di polimerizzazione come descritto sopra. Viene anche preso l'accorgimento di riciclare selettivamente una parte del condensato attraverso la linea 58 di nuovo al tamburo di sovrappressione 55 e/o una sua parte attraverso la linea 60 indietro al condensatore 53. In quest'ultimo caso il liquido riciclato viene vantaggiosamente iniettato attraverso un ugello di spruzzatura nella corrente in arrivo dei volatili.

Il condensatore 53 é atto a produrre una caduta di pressione attraverso di esso di meno di circa 2 mm Hg, ed é dimensionato in modo tale che sia meno di circa 2°C di avvicinamento tra l'acqua di raffreddamento e l'idrocarburo che lo lascia. Tipicamente l'acqua di raffreddamento entrante si trova ad una temperatura tra circa 16 e 29°C, e l'acqua uscente si trova tra circa 20 e 32°C. La pressione nel sistema di condensatore é tipicamente tra circa 0,014 e 0,021 kg/cm².

Il seguente esempio illustrerà ulteriormente la presente invenzione in maggiore dettaglio; tuttavia si deve comprendere che l'ambito della presente invenzione non deve essere limitata da questo esempio.

Esempio 1

In un reattore a serbatoio agitato verticale avente un volume di 22.710 l, si copolimerizza una miscela di stirene acrilonitrile. Una corrente continua di miscela di reazione viene prelevata dal fondo del reattore, fatta passare attraverso un anello esterno che incorpora una zona di mescolamento statica e viene reintrodotta alla sommità del reattore ad un regime sufficiente a far girare la miscela di reazione circa 1,2 volte all'ora. La miscela viene convogliata da una pompa di tipo a spostamento positivo che viene azionata ad una velocità costante. Una corrente di alimentazione ininterrotta di monomero liquido composta di circa il 70% in peso di stirene e 30% in peso di acrilonitrile viene caricata nella corrente circolante della miscela di reazione appena prima del punto in cui entra nella zona di mescolamento statica ad un regime di circa 1814,4 kg all'ora, un'ulteriore carica di monomeri riciclati composti di circa 28% in peso di stirene, 34% in peso di acrilonitrile, e 38% in peso di diluente viene continuamente alimentata ad un regime di circa 1995,8 kg all'ora nell'anello di ricircolazione esterno nello stesso punto della corrente di alimentazione fresca. La combinazione dei monomeri di riciclaggio e di alimentazione viene accuratamente mescolata con la miscela di reazione attraverso la zona di mescolamento statica. Questa miscela viene quindi fatta di nuovo passare nel reattore.

Si mantiene una composizione accuratamente omogenea nella zona di reazione mediante una combinazione dell'anello di ricircolazione esterna e di agitazione con un agitatore sospeso dalla sommità del reattore. L'agitatore include pale sia ad ancora che del tipo a turbina che girano ad una velocità di 30 giri al minuto. Questa agitazione combinata è sufficiente ad assicurare un gradiente massimo di temperatura dalla sommità della miscela di reazione al fondo di $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Il reattore di polimerizzazione incamiciato ed un olio di trasferimento di calore viene fatto circolare attraverso la camicia. La temperatura dello olio viene mantenuta ad una temperatura costante di circa 144°C mediante un controllo automatico.

Al raggiungimento dello stato stazionario, il contenuto di liquido del reattore viene mantenuto ad una temperatura costante di circa 144°C e ad una pressione di circa 2,81 kg/cm². Si mantiene un volume di liquido costante nel reattore prelevando continuamente una parte della miscela di reazione parzialmente polimerizzata dal fondo ad un regime eguale a quello delle correnti combinate di alimentazione e di riciclaggio che entrano nel reattore. Questa corrente è composta di circa 48% in peso di copolimero stirene-acrilonitrile, 14,5% in peso di monomero stirenico, 17,5% di monomero acrilonitrilico e 20% in peso di diluente.

Il copolimero contiene circa 29% in peso di acrilonitrile e 71% in peso di stirene ed è di una composizione omogenea. Vi è un'assenza di colore con il polimero che è essenzialmente limpido.

Il calore della polimerizzazione viene rimosso facendo bollire i monomeri dalla zona di reazione ad un regime controllato. Uno scambiatore di calore verticale del tipo a guscio e tubo posizionato adiacente al reattore viene usato per condensare i vapori caldi, i vapori che vengono condensati sull'interno dei tubi e del guscio essendo fatti circolare con l'acqua di raffreddamento.

Si mantiene un livello di liquido nei tubi del condensatore con i monomeri che vengono immediatamente ritornati al reattore allo stesso punto di entrata delle correnti di alimentazione e di riciclaggio. Il regime di raffreddamento viene controllato regolando il livello del monomero liquido nei tubi del condensatore così da regolare l'area disponibile per la condensazione. Una corrente

laterale di monomeri raffreddati viene spruzzata nella sommità del condensatore al di sopra del punto in cui entrano i vapori dal reattore. La corrente di vapore é composta di circa l'8% in peso di stirene, 78% in peso di acrilonitrile e 14% in peso di diluente entra nel condensatore a circa 144°C. Un volume di condensato proveniente dal condensatore viene immagazzinato in un serbatoio di raccolta posizionato tra il condensatore e la pompa di riciclaggio del condensato. Questo volume ammonta approssimativamente a 1892,5 l.

La miscela di copolimero e monomero che esce dal reattore viene fatta avanzare alla sezione di devolatilizzazione mediante una pompa ad ingranaggi a velocità variabile. Questa pompa mantiene un livello costante nella zona di reazione. Questa miscela viene fatta passare attraverso un tubo incamiciato in cui circola olio di trasferimento di calore che viene fatto marciare alla stessa temperatura di quella della camicia del reattore ed entra nel primo dei due recipienti di devolatilizzazione. La miscela liquida é ad una temperatura di circa 144°C. Il primo recipiente viene mantenuto ad una pressione di circa 2,04 kg/cm² mediante un controllo di pressione automatico. I vapori composti da circa il 19% in peso di stirene, 51% in peso di acrilonitrile e 30% in peso di diluente vengono fatti bollire dalla miscela di copolimero quando essa entra nel recipiente ad un ritmo di circa 998 kg all'ora. La miscela di polimero risultante composta di circa 13% in peso di stirene, 5,5% in peso di acrilonitrile, 16,5% in peso di diluente e circa 65% in peso di copolimero stirene-acrilonitrile a circa 77°C cade la fondo del recipiente e viene alimentata fuori da una pompa. Il rapporto dei monomeri stirenici ed acrilonitrilici approssimativamente é lo stesso come nel rapporto di alimentazione al reattore di polimerizzazione.

Dal fondo la soluzione di copolimero entra nel lato dei tubi di uno scambiatore

di calore verticale del tipo a guscio e tubo, in cui viene riscaldata ad una temperatura di circa 230°C riscaldando l'olio che circola sul lato del guscio. La progettazione di questo preriscaldatore é tale che si verifica una vaporizzazione del monomero entro i tubi e si forma una miscela di espansione di monomero e polimero. Le caratteristiche di flusso di questa miscela espansa sono tali che permettono un trasferimento di calore molto migliore rispetto ad uno scambiatore di calore convenzionale di questo tipo, permettendo una zona di riscaldamento molto più piccola. I tubi sono sufficientemente grandi da permettere al vuoto proveniente dal secondo stadio del devolatilizzatore di estendersi in essi e da permettere l'espansione in essi della miscela di monomero e polimero. La lunghezza di ciascun tubo é di 3,65 m ed il diametro é di 3,17 cm.

La miscela a due fasi esce dal preriscaldatore a circa 233°C ed entra nel secondo recipiente di devolatilizzazione attraverso un ugello di distribuzione ove viene separata in piccole correnti. Il recipiente viene azionato ad una pressione di circa 0,02 kg/cm² e a 230°C. Una miscela di circa 37% in peso di stirene, 16% in peso di acrilonitrile e 47% in peso di diluente viene prelevata come vapore, viene condensata e viene riciclata e ritornata al recipiente di reazione. Il copolimero devolatilizzato risultante composto di circa 0,15% in peso di stirene, 0,01% in peso di acrilonitrile, 0,05% in peso di diluente e 99,79% in peso di copolimero cade al fondo del recipiente e viene fatto passare attraverso una pompa alle matrici di granulizzazione.

Esempi 2-6

Si ripete la procedura dell'esempio 1 con vari cambiamenti nei parametri. I parametri per questi ulteriori esempi nonché l'esempio 1 vengono riassunti nella seguente tabella.

ESEMPIO N°	TEMP. DI POLIM. °C	PRESSIONE DEL REAT- TORE (kg/cm ²)	AGITATORE GIRI AL MINUTO	TEMP. DELLA CAMICIA (°C)	ALIMENTAZIONE			%	COPOLIMERO			PESO MOLEC. DI FU- SIONE (G/10')	FLUSSO DI FU- SIONE
					REGIME (kg/hr)	% STI- RENE	% ACRILO- NITRILE		REGIME (kg/hr)	% STI- RENE	% ACRILO- NITRILE		
1	144	2,81	30	144	1814	70	30	50	1814	74	26	120.000	14,0
2	155	3,51	26	155	1814	70	30	50	1814	74	26	105.000	27,0
3	130	2,10	26	130	1814	70	30	50	1814	74	26	155.000	3,0
4	144	2,81	30	144	90,7	70	30	50	90,7	74	26	120.000	14,0
5	130	2,10	26	130	1814	60	40	50	1814	67	33	150.000	3,0
6	155	3,51	28	155	9072	70	30	50	9072	74	26	105.000	25,0

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente le operazioni di: introdurre continuamente una alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione contenente i monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperature e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione ad agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; prelevare continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico con il recipiente di reazione; ed in cui detta fase di devolatilizzazione comprende in un primo stadio l'operazione di regolare il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico nel copolimero prelevato fino ad un rapporto che viene scelto per fornire alla polimerizzazione un copolimero stirenico alchenilnitrilico avente approssimativamente lo stesso rapporto di unità di monomero stirenico ed alchenilnitrilico come il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione; ed in un secondo stadio riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato fino ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e separare i componenti volatilizzati dal copolimero non volatilizzato.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase di regolazione

comprende il fatto di ripristinare detto rapporto di monomero approssimativamente allo stesso rapporto di detto rapporto predeterminato dell'alimentazione, ed in cui la fase di ripristino nel primo stadio comprende il fatto di prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico sufficiente a ripristinare detto rapporto.

3. Procedimento come definito nella rivendicazione 2 in cui detto prelievo comprende il fatto di mantenere la pressione del devolatilizzatore di primo stadio ad un livello sufficiente a fornire una fase vapore contenente monomero e sfiatare selettivamente vapori ricchi di monomero alchenilnitrilico.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase di riscaldamento in detto secondo stadio comprende il fatto di far passare il copolimero prelevato stirenico-alchenilnitrilico attraverso un apparecchio di scambio termico e ridurre la pressione nell'apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare una volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso l'apparecchio di scambio termico.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui detta fase di separazione in detto secondo stadio comprende il fatto di far passare la corrente di componenti volatilizzati e copolimero a due fasi dal dispositivo di scambio termico in un recipiente di separazione e ridurre la pressione nel recipiente di separazione ad un livello sufficiente a mantenere i componenti volatilizzati in forma di vapore.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 3 o 4 in cui detta fase di devolatilizzazione include inoltre le operazioni di prelevare i componenti volatilizzati dal recipiente di separazione nel secondo stadio, condensare i componen-

ti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e riciclare il monomero liquido recuperato al recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui l'alimentazione contiene da circa 10 a 60% in peso di acrilonitrile e da 40 a 90% in peso di stirene sulla base del contenuto totale di monomero.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui l'alimentazione comprende inoltre da circa 2 a 50% in peso di un diluente inerte per i monomeri.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8 in cui detto diluente inerte comprende etilbenzene, butilbenzene, benzene, toluene, xilene o comune.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui le condizioni di copolimerizzazione sono tali da produrre un regime di reazione di fino a circa 40% all'ora ed una conversione di copolimero di fino a circa 90%.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1 comprendente inoltre la fase di raffreddare la miscela di reazione prelevando fase vapore contenente monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato dal recipiente di reazione.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di condensare il monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato prelevato da recipiente di reazione mediante contatto con una superficie di condensazione raffreddata per produrre un liquido contenente monomero condensato e far ritornare il liquido contenente monomero condensato al recipiente di reazione.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di raccogliere un volume del liquido contenente monomero condensato e mantenere lo stesso per l'introduzione selettiva nel

recipiente di reazione per produrre un effetto di raffreddamento istantaneo.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre l'operazione di riciclare una parte del liquido contenente monomero condensato alla fase di condensazione e raffreddare rapidamente il monomero vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione e facendo passare il monomero vaporizzato prelevato attraverso una corrente del liquido contenente monomero condensato riciclato.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 in cui detta corrente di liquido contenente monomero condensato riciclato comprende una corrente distribuita a forma di cortina.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 14 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre l'operazione di far urtare detto liquido contenente monomero condensato riciclato contro l'area superficiale raffreddata per impedire l'accumulo di monomero polimerizzato su detta superficie.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di far contatto tra le pareti del recipiente di reazione ed il mezzo di raffreddamento liquido.

18. Apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente: un recipiente di reazione; mezzi per introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in detto recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; mezzi per sottoporre la miscela di reazione contenente monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperatura e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alche-

nilnitrilico; mezzi per sottoporre la miscela di reazione ad una agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; mezzi per prelevare continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; ed un devolatilizzatore per rimuovere componenti volatili dal copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione, in cui detto devolatilizzatore comprende un primo stadio comprendente mezzi per ripristinare nel copolimero prelevato il rapporto tra monomeri stirenici ed alchenilnitrilici approssimativamente allo stesso rapporto del rapporto di alimentazione predeterminato stirene-alchenilnitrile; ed un secondo stadio comprendente mezzi per riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso, e mezzi per separare il componente volatilizzato dal copolimero non volatilizzato.

19. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi di ripristino del primo stadio comprendono mezzi per prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico sufficiente a ripristinare detto rapporto.

20. Apparecchio secondo la rivendicazione 19 in cui detti mezzi di prelievo comprendono mezzi per mantenere la pressione del devolatilizzatore di primo stadio ad un livello sufficiente a fornire una fase vapore contenente monomero e mezzi per sfiatare selettivamente vapori ricchi in monomero-alchenilnitrilico.

21. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi di riscaldamento in detto secondo stadio comprendono un apparecchio di scambio termico, mezzi per far passare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato attraverso detto apparecchio di scambio termico e mezzi per ridurre la pressione in

detto apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale nei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso detto apparecchio di scambio termico.

22. Apparecchio secondo la rivendicazione 21 in cui detto apparecchio di scambio termico comprende una pluralità di tubi per il copolimero, detti tubi avendo un diametro sufficientemente grande da permettere detto flusso tipo schiuma a due fasi.

23. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi separatori in detto secondo stadio comprendono un recipiente di separazione, mezzi per far passare la corrente di componenti volatilizzati e copolimero a due fasi dal dispositivo di scambio termico in detto recipiente di separazione, e mezzi per ridurre la pressione in detto recipiente di separazione ad un livello sufficiente a mantenere i componenti volatilizzati in forma di vapore.

24. Apparecchio secondo la rivendicazione 23 in cui detto devolatilizzatore include inoltre mezzi per prelevare i componenti volatilizzati da detto recipiente di separazione nel secondo stadio, un condensatore per condensare i componenti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e mezzi per riciclare il liquido monomero recuperato a detto recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero.

25. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 comprendente inoltre mezzi per raffreddare la miscela di reazione prelevando una fase vapore contenente monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato dal recipiente di reazione.

26. Apparecchio secondo la rivendicazione 25 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre un condensatore per condensare il monomero stireni-

co ed alchenilnitrilico vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione per produrre un liquido contenente monomero condensato e mezzi per far ritornare il liquido contenente monomero condensato al recipiente di reazione.

27. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre un recipiente per raccogliere un volume del liquido contenente monomero condensato e mezzi per introdurre selettivamente il liquido contenente monomero raccolto nel recipiente di reazione per produrre un effetto di raffreddamento istantaneo.

28. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detto mezzo di raffreddamento comprende inoltre mezzi per riciclare una parte del liquido contenente monomero condensato alla fase di condensazione e mezzi per raffreddare rapidamente il monomero vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione facendo passare il monomero vaporizzato prelevato attraverso una corrente del liquido contenente monomero condensato riciclato.

29. Apparecchio secondo la rivendicazione 28 in cui detto mezzo di raffreddamento rapido comprende mezzi per produrre una corrente di liquido contenente monomero condensato distribuita a forma di cortina.

30. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre mezzi per far urtare detto liquido contenente monomero condensato riciclato con l'area superficiale raffreddata per impedire l'accumulo di monomero polimerizzato su detta superficie.

31. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre mezzi per mettere in contatto le pareti del recipiente di reazione con un mezzo di raffreddamento liquido.

32. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 comprendente inoltre un pri-

scaldatore per l'alimentazione a monte di detti mezzi di introduzione della alimentazione.

RIASSUNTO DELLA DESCRIZIONE

Viene descritto un procedimento ed un apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici. Il procedimento comprende le operazioni di introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione a condizioni di temperatura e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione a sufficiente agitazione; estrarre continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; e devolatilizzare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione mediante una procedura a due stadi includente il fatto di regolare dapprima il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico in esso seguito dal riscaldamento per volatilizzare i componenti volatili e quindi la separazione dei componenti volatili.

STAMPARE

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCEDIMENTO ED APPARECCHIO PER PRODURRE COPOLIMERI STIRENICI-ALCHENILNITRILICI"

della COSDEN TECHNOLOGY, INC.

Società dello Stato del Texas

a WILMINGTON, Delaware (U.S.A.)

Inventori: Jeffrey D. MORRIS, Robert A. FULLER

2 2954 A/83

20 SET. 1983

.....

R I A S S U N T O

Viene descritto un procedimento ed un apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici. Il procedimento comprende le operazioni di introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione a condizioni di temperatura e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione a sufficiente agitazione; estrarre continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; e devolatilizzare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione mediante una procedura a due stadi includente il fatto di regolare dapprima il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico in esso seguito dal riscaldamento per volatilizzare i componenti volatili e quindi la separazione dei componenti volatili.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un sistema per la polimerizzazione continua in massa di copolimero SAN (stirenico-alchenilnitrilico), e più particolarmente

sia un procedimento che un apparecchio per la polimerizzazione continua in massa di SAN.

La copolimerizzazione di monomeri vinilici, particolarmente stirene ed acrilonitrile come applicata in questa relazione é ben nota come lo sono i procedimenti per la loro produzione. Tuttavia vi sono ancora molti problemi inerenti che o non sono stati risolti o in molti casi sono stati risolti in modo insoddisfacente.

Nel caso della polimerizzazione di SAN, é noto che un controllo preciso é essenziale per la produzione di un prodotto avente proprietà accettabili. Per esempio se il tenore in acrilonitrile del copolimero in un singolo prodotto varia di più di circa il 4%, i differenti copolimeri diventano incompatibili l'uno con l'altro, risultando in un prodotto inaccettabile e torbido. Poiché i monomeri di stirene ed acrilonitrile polimerizzano a ritmi diversi, é necessario un controllo attento non soltanto durante lo stadio di polimerizzazione ma anche durante i successivi stadi di purificazione. Particolarmente in questi ultimi stadi del processo é essenziale mantenere l'uniformità del prodotto, poiché quantità anche piccole di prodotto copolimero aventi un elevato tenore in acrilonitrile possono provocare uno scolorimento giallo dell'intero prodotto dovuto alla ciclizzazione di gruppi acrilonitrilici pendenti adiacenti al riscaldamento del copolimero, per esempio anche durante le successive fasi di termoformatura.

Questo é un fattore importante nel trattamento di post-polimerizzazione del prodotto in un procedimento di polimerizzazione di SAN, per esempio la rimozione del monomero residuo dal polimero, nota come devolatilizzazione del polimero. Una volta che la miscela di polimero monomero lascia il reattore vi é un grande rischio di produrre un polimero con elevato contenuto di acrilonitrile, a causa

dei regimi non uniformi di polimerizzazione per le due differenti specie di monomero e le elevate temperature che vengono utilizzate per la devolatilizzazione. Nei procedimenti convenzionali, la devolatilizzazione viene tipicamente effettuata con una sottile apparecchiatura di devolatilizzazione di pellicola come il cosiddetto "Film Truder", che evapora il monomero liquido molto rapidamente per minimizzare l'ulteriore polimerizzazione. Questa apparecchiatura a pellicola sottile tuttavia é relativamente costosa e richiede una quantità fuori dell'ordinario di manutenzione, per esempio almeno una volta al giorno, a causa delle sue molte parti in movimento e delle guarnizioni di tenuta estese caratteristiche di essa. Questa manutenzione richiede perciò che la linea di polimerizzazione venga arrestata o che si prenda qualche misura per trattenere il materiale a monte durante la manutenzione. Il risultato é una qualità non uniforme di prodotto e costo ulteriore per l'apparecchiatura ed il funzionamento.

E' perciò uno scopo della presente invenzione quello di fornire un procedimento di polimerizzazione in massa continuo per il copolimero SAN nonché un apparecchio per effettuare questo procedimento.

Ulteriormente é uno scopo della presente invenzione quello di fornire un procedimento semplice per la polimerizzazione in massa continua di SAN, per il fatto che esso può essere effettuato con un'apparecchiatura relativamente poco complicata e poco costosa, e non richiede personale altamente specializzato.

Un altro scopo della presente invenzione risiede nel prevedere un procedimento ed un apparecchio perfezionati per finire il copolimero SAN greggio quando esso esce dallo stadio di polimerizzazione allo scopo di fornire un prodotto di elevata qualità mentre nello stesso tempo si fornisce un procedimento efficiente dal punto di vista energetico.

Nel realizzare i precedenti scopi, é stato previsto in conformità con un aspetto della presente invenzione un procedimento per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico, comprendente le operazioni di introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione a condizioni di temperatura e di pressione in base alle quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico ed alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione ad un'agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme e una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; estrarre continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; e rimuovere i componenti volatili dal copolimero stirenico ed alchenilnitrilico estratto dal recipiente di reazione, preferibilmente comprendente le operazioni in un primo stadio di ristabilire nella soluzione di copolimero estratto il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico approssimativamente allo stesso rapporto del rapporto predeterminato tra materiale stirenico ed alchenilnitrilico dell'alimentazione al reattore (per esempio prelevando una quantità di monomero alchenilnitrilico); ed in un secondo stadio, riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico estratto ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e separare i componenti volatilizzati dal copolimero non volatilizzato. Più preferibilmente la fase di riscaldamento nel secondo stadio comprende il fatto di far passare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato attraverso un apparecchio di scambio termico e ridurre la pressione

nell'apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi tipo schiuma attraverso l'apparecchio di scambio termico.

In una forma di realizzazione preferita, la fase di devolatilizzazione include inoltre l'operazione di prelevare i componenti volatili dal recipiente di separazione nel secondo stadio, condensare i componenti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e riciclare il monomero liquido recuperato al recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero. Il procedimento è ulteriormente caratterizzato dall'operazione di mantenere una concentrazione d'acqua in equilibrio nel recipiente di reazione.

In conformità con un altro aspetto della presente invenzione, è stato fornito un apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente un recipiente di reazione; mezzi per introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in detto recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; mezzi per sottoporre la miscela di reazione contenente monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperatura e di pressione sotto le quali i monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; mezzi per sottoporre la miscela di reazione ad agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; mezzi per prelevare continuamente copolimero stirenico alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; ed un devolatilizzatore per rimuovere i componenti volatili

dal copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione.

-Preferibilmente il devolatilizzatore comprende un primo stadio comprendente mezzi per ripristinare nella soluzione di copolimero prelevato il rapporto dei monomeri stirenici ed alchenilnitrilici approssimativamente allo stesso rapporto di quello predeterminato stirene-alchenilnitrile dell'alimentazione al reattore di polimerizzazione, preferibilmente mezzi per prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico, ed un secondo stadio comprendente mezzi per riscaldare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e mezzi per separare il componente volatilizzato dal copolimero non volatilizzato. Più preferibilmente il mezzo di riscaldamento nel secondo stadio comprende un apparecchio di scambio termico, mezzi per far passare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato attraverso detto apparecchio di scambio termico e mezzi per ridurre la pressione in detto apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso detto apparecchio di scambio termico.

Ulteriori scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione diverranno chiari dalla descrizione dettagliata di forme di realizzazione preferite che segue quando considerata assieme con le figure dei disegni annessi.

Nei disegni:

la Fig. 1 é una vista schematica di un opportuno apparecchio per realizzare il procedimento secondo la presente invenzione;

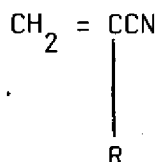
la Fig. 2 é una vista schematica più dettagliata di un apparecchio alternativo per effettuare la polimerizzazione a temperatura controllata secondo la presente

invenzione; e

la Fig. 3 é una vista schematica illustrante un apparecchio preferito per condensare e riciclare i monomeri recuperati secondo la presente invenzione.

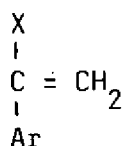
La presente invenzione é diretta ad un procedimento perfezionato di polimerizzazione continua in massa per produrre copolimeri che utilizza una composizione di monomero di partenza comprendente almeno un composto monoalchenil aromatico (stirenico) ed almeno un composto alchenilnitrilico.

I composti alchenilnitrilici sono caratterizzati dalla formula generale



in cui R viene scelto dal gruppo consistente in idrogeno e radicali alchilici contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio ciascuno.

I composti di monoalchenil aromatici (stirenici) sono caratterizzati dalla formula generale



in cui Ar viene scelto dal gruppo consistente in un radicale fenile, un radicale alcarile da 6 a 9 atomi di carbonio, un radicale monoclorofenile, un radicale diclorofenile, un radicale monobromofenile ed un radicale dibromofenile, ed X viene scelto dal gruppo consistente in idrogeno ed un radicale alchilico contenente meno di tre atomi di carbonio. L'alchenilnitrile preferito é acrilonitrile e il materiale stirenico preferito é lo stirene stesso.

La presente invenzione fornisce un procedimento ed un apparecchio che permettono la produzione efficace di un'ampia gamma di prodotti copolimeri SAN sotto

un'ampia gamma di condizioni operative. Per esempio secondo la presente invenzione possono essere preparati copolimeri SAN aventi una proporzione di acrilonitrile copolimerizzato che varia da tanto poco come circa il 10% in peso fino ad un massimo di circa il 60% in peso. E' anche possibile un'ampia gamma di pesi molecolari, variabili da polimeri aventi un indice di flusso di fusione (ASTM 1238 condizione I) così basso come circa 1 g/10 minuti fino a così alto come 80 g/10 minuti. Questa ampia gamma di valori può essere raggiunta senza l'uso di lubrificanti interni nelle composizioni di polimero. I polimeri sono caratterizzati dall'avere un punto di rammollimento Vicat (ASTM 1525 Regime A) che cade entro la gamma tra 104,4 e 121,1°C.

Sono producibili i copolimeri SAN di eccellente purezza e qualità secondo la presente invenzione. Queste composizioni hanno un contenuto residuo di monomero acrilonitrilico di meno di circa 100 ppm, un contenuto residuo di monomero stirenico inferiore a circa 1000 ppm ed un contenuto di diluente residuo di meno di 1000 ppm.

Tuttavia il procedimento della presente invenzione è anche atto a raggiungere regimi di reazione e livelli di conversione molto elevati. E' possibile raggiungere un regime di reazione elevato fino al 40%/ora per i copolimeri SAN e livelli di conversione tra 30 e 90% e tipicamente fino a circa 60%.

A. Reattore

Con riferimento alla Fig. 1 dei disegni annessi, il sistema utilizza un recipiente reattore di polimerizzazione 1, la cui configurazione non è di per sé nuova. La configurazione può variare ampiamente, per esempio da una configurazione che è essenzialmente orizzontale ad una che è essenzialmente verticale. Il tipo preferito comprende un reattore di tipo verticale preferibilmente un cilindro verticale

dato che è stato trovato che un reattore verticale permette la produzione di una gamma più ampia di prodotti SAN. In passato erano stati preferiti reattori di tipo orizzontale per il SAN a causa della difficoltà nel raggiungere un controllo uniforme della temperatura e della concentrazione dalla sommità fino al fondo di un reattore verticale. Si veda a questo riguardo il brevetto U.S.A. N° 3. 813.369. Molti tipi e progettazioni di reattori sono noti nella tecnica per la polimerizzazione di SAN. E' possibile impiegare uno qualsiasi di questi noti reattori entro il contesto della presente invenzione.

Il reattore può essere incamiciato per aiutare il controllo della temperatura specialmente durante l'avviamento. Olio caldo viene usato come mezzo di scambio termico e viene fatto circolare attraverso il circuito esterno 6. Nella presente invenzione tuttavia non gioca normalmente un ruolo notevole nel controllo della temperatura durante il funzionamento allo stato stazionario. Dopo l'avviamento la temperatura della camicia viene tipicamente mantenuta alla temperatura di reazione desiderata allo scopo di minimizzare i gradienti di temperatura.

Nel funzionamento, una miscela di monomeri di stirene ed acrilonitrile viene caricata nel reattore attraverso la linea 7, essendo inizialmente fornita da una sorgente di alimentazione 4 e passando attraverso il preriscaldatore 8. Il rapporto per esempio tra stirene ed acrilonitrile nella miscela di reazione viene scelto secondo la composizione monomera desiderata del copolimero. Tipicamente le composizioni comprendono circa 60-70% in peso di stirene e circa 30-40% in peso di acrilonitrile. La miscela di reazione tipicamente include anche un diluente inerte, per esempio da circa 2 a 50% in peso e tipicamente da circa 15 a 50% in peso della miscela totale di reazione; si preferisce circa il 25%. La percentuale può essere bassa fino al 2%; tuttavia al di sotto di questo livello il tappamento

può diventare un problema a causa della mancanza di diluente. Il diluente viene preferibilmente scelto dai seguenti composti: etilbenzene, butilbenzene, benzene, toluene, xilene (tutti isomeri) e cumene; l'etilbenzene é preferito. Il reattore viene generalmente fatto funzionare ad una temperatura tra circa 115 e 180°C e ad una pressione tra circa 2,81 e 5,62 kg/cm².

Riferendosi ora alla Fig. 2', viene illustrato un tipo di reattore preferito per la presente invenzione. Il reattore 1 include una combinazione di accorgimenti per aiutare a realizzare una temperatura e composizione uniformi in esso. All'interno del reattore vi é un mescolatore rotante. Il mescolatore ha almeno una pala o lama 4 che ruota in un piano orizzontale. Il mescolatore può essere di qualsiasi tipo convenzionale che assicuri un'uniformità laterale entro il mezzo di reazione. Il mescolatore viene comandato da un motore 2 attraverso un albero rotante 5 che si estende attraverso la sommità del reattore in basso nella miscela di reazione. Il mescolatore viene tipicamente fatto funzionare a velocità tra circa 20 e 60 giri al minuto.

L'uniformità laterale della miscela di reazione viene ottenuta da parte del mescolatore rotativo 3. L'uniformità verticale della miscela di reazione viene realizzata secondo la presente invenzione prelevando la miscela di reazione dal fondo del reattore e pompando la miscela attraverso la pompa 10 attraverso una linea di riciclaggio esterna 9 in un anello esterno e quindi di nuovo nella sommità del reattore 1. La miscela di reazione quando passa attraverso l'anello viene preferibilmente omogeneizzata nel dispositivo mescolatore 11, preferibilmente un mescolatore statico del tipo chiamato come "generatore superficiale interfacciale". Un "generatore superficiale interfacciale" é un mescolatore senza movimento in linea il cui meccanismo di mescolamento é generalmente non correlato alla potenza

di passaggio quando il passaggio sta fluendo nella regione del flusso diretto. Tali mescolatori possono essere considerati come mescolatori stratificanti in cui la corrente fluente viene divisa e le due parti componenti vengono risagomate ed unite assieme in maniera tale che l'interfaccia tra gli elementi originali della corrente viene sostanzialmente aumentata.

Tali mescolatori sono ben noti nella tecnica ed alcuni di questi mescolatori ed il loro modo di funzionamento sono descritti nei seguenti brevetti U.S.A.: 3.051.542; 3.051.453; 3.195.865; 3.206.170; 3.239.197; 3.286.992; 3.328.003; 3.358.749; 3.373.534; 3.394.924; 3.404.869; 3.406.947; e 3.506.244. Questo mescolatore statico in linea può essere di qualsiasi progettazione convenzionale. Mescolatori adatti sono venduti da vari fornitori sotto i nomi commerciali di Kenics, Koch e Lightning.

Monomero fresco viene introdotto nell'anello di riciclaggio attraverso la linea 13, a monte del mescolatore statico 11 come necessario per mantenere un rapporto monomero costante entro il reattore. Come verrà descritto in maggiore dettaglio appresso, il vapore del monomero condensato viene anche ritornato al recipiente di polimerizzazione mediante introduzione a monte del dispositivo di mescolamento statico 11.

L'uso dell'anello di pompaggio esterno 9 e del mescolatore statico 11 in combinazione con il mescolatore rotante 3 fornisce sorprendente uniformità di temperatura e di composizione attraverso tutta la miscela di reazione anche nel caso del reattore verticale. La variazione di temperatura dalla sommità al fondo nel reattore può essere controllata fino entro la gamma di $\pm 1^{\circ}\text{C}$ quando la miscela di reazione viene fatta circolare così poco come 1,2 volte all'ora attraverso l'anello esterno. In modo simile la composizione monomera della miscela di reazio-

ne viene mantenuta uniforme fino entro l'1%. Un impianto da 15.000 tonnellate all'anno utilizzando la progettazione della presente invenzione richiede soltanto 200 HP per il mescolatore rotante 3 ed una pompa di circa 60 HP per l'anello esterno.

B. Controllo di temperatura evaporativa

Nelle condizioni operative allo stato stazionario, sostanzialmente tutto il raffreddamento del reattore 1 viene fornito da un condensatore 15 di monomero esterno. I vapori di monomero caldi vengono prelevati dal reattore 1 attraverso la linea 17 e condensati nel condensatore 15. Il condensatore 15 può essere di tipo od orizzontale o verticale con un tipo verticale illustrato in fig. 1. Entro il condensatore vi è una pluralità di tubi raffreddati da un fluido refrigerante quale acqua. Il vapore di monomero può essere fatto passare sul lato del tubo o sul lato del guscio; tuttavia in un tipo verticale viene preferibilmente fatto passare sul lato del tubo. Al contatto con i tubi freddi, il vapore caldo proveniente dal reattore viene condensato nel monomero liquido che si raccoglie all'interno del condensatore 15. Inoltre una quantità ulteriore del liquido viene preferibilmente raccolta nel collettore 19. Il liquido raffreddato nel collettore 19, che è principalmente monomero, viene fatto passare attraverso la linea 20 alla valvola a tre vie 21 da cui una parte del monomero condensato viene condotto via attraverso la linea 22 di nuovo alla linea di alimentazione 13 di monomero, a monte del mescolatore statico 11, dopo di che il monomero condensato viene reintrodotta nel reattore di polimerizzazione 1.

Il controllo su questo sistema di raffreddamento evaporativo viene fornito come segue: un regolatore di temperatura 25 legge direttamente la temperatura nel reattore 1 ed opera in cascata con il regolatore di livello 24 associato con il con-

condensatore 15. La quantità di raffreddamento fornito al reattore è una funzione del livello di monomero condensato nel condensatore 15, vale a dire più basso è il livello di fluido e più area di superficie di raffreddamento viene esposta ai vapori di monomero. Così poiché più capacità di raffreddamento è necessaria per il reattore, il livello di liquido nel condensatore 15 viene abbassato e viceversa. La regolazione del livello di liquido nel condensatore 15 può essere effettuata in un certo numero di modi, per esempio prevedendo un segnale a retroazione al sistema di valvola a tre vie 21.

Il sistema di raffreddamento evaporativo secondo la presente invenzione effettivamente fornisce un meccanismo bivalente per ottenere una risposta rapida a variazioni di temperatura entro il reattore di polimerizzazione. Come notato sopra, la capacità refrigerante del condensatore 15 aumenta direttamente come risultato di un aumento nella temperatura del reattore. Ciò viene effettuato abbassando il livello di monomero condensato entro il condensatore e come risultato il volume del monomero condensato spostato dal condensatore viene iniettato di nuovo nel reattore in modo da produrre un effetto di raffreddamento secondario ed immediato. Inoltre mantenendo un'alimentazione costante di monomero condensato nel collettore 19, il sistema della presente invenzione offre anche il potenziale per iniettare istantaneamente l'intera quantità di monomero condensato raccolto in esso nel reattore, nel caso che si richieda un carico di raffreddamento istantaneo notevole.

I procedimenti della tecnica precedente che utilizzano un condensatore esterno per il controllo della temperatura nei processi di polimerizzazione in massa come i processi SAN in massa, soffrono caratteristicamente dei seri problemi dell'intappamento e blocco di vapore nella linea 17 tra il reattore ed il condensatore,

per la ragione che il carico di raffreddamento viene tipicamente controllato da una valvola di controllo nella linea 17 per controllare il flusso di vapore nel condensatore, vale a dire questa valvola viene usata come regolatore principale di temperatura. La linea 17 ha una tendenza a diventare ostruita in corrispondenza di questa valvola entro un breve periodo di tempo, per esempio tanto poco quando uno o due giorni di funzionamento. Con questa ostruzione arriva la perdita di capacità di raffreddamento per il reattore di polimerizzazione. È stato determinato che l'ostruzione in corrispondenza di una valvola risulta dalla variazione di entropia ivi dovuta alla leggera caduta di pressione. Un altro dei problemi che hanno incancrenito i sistemi della tecnica precedente usanti il raffreddamento di condensatore di vapore esterno è il blocco di vapore nella linea di vapore 17. Ciò viene determinato che è stato provocato dall'accumulo di materiali non condensabili nel sistema, per esempio aria.

Questi problemi vengono risolti in parte secondo la presente invenzione mediante l'eliminazione della valvola in linea 17. Ciò è specialmente vero per i problemi di ostruzione della valvola, dato che la rimozione della valvola elimina la sorgente del problema. Considerando il problema del blocco di vapore, la rimozione della valvola elimina una sorgente di variazione di pressione e così di blocco di vapore. Inoltre l'entrata al condensatore 15 dovrebbe essere situata al di sopra del reattore per eliminare trappole di vapore.

Come menzionato, parte della causa del blocco di vapore in tale sistema è stata trovata essere la presenza di ossigeno ed altri materiali non condensabili. Per eliminare i materiali non condensabili, il condensatore ha una valvola di controllo di pressione 31 sulla sua sommità. Questo regolatore di pressione utilizza uno scaricatore 30 per i materiali non condensabili e controlla la pres-

sione appena sopra alla pressione di vapore del liquido condensato. Perciò se si forma un qualsiasi accumulo di materiali non condensabili nello scaricatore 30, la pressione aumenterà leggermente e verrà sfiatata automaticamente dalla valvola 31 di controllo della pressione.

Il funzionamento di un mezzo preferito per eliminare i materiali non condensabili é il seguente: la valvola 31 di controllo della pressione viene posizionata alla sommità del condensatore 15 al di sopra di uno scaricatore 30 per i materiali non condensabili, in modo che qualsiasi accumulo di materiali non condensabili si verifica nello scaricatore 30. Se la valvola di controllo della pressione viene regolata ad una pressione di rilascio appena leggermente al di sopra della pressione di vapore del liquido condensato, i materiali non condensabili vengono automaticamente sfiatati.

I materiali non condensabili possono anche essere sfiatati in un sistema alternativo. Poiché questi materiali non condensabili stagnanti hanno una temperatura inferiore al vapore caldo, l'interfaccia tra i materiali non condensabili ed il vapore caldo può essere misurata da un trasduttore di temperatura. Quando questa interfaccia discende oltre il primo di una coppia di trasduttori di temperatura che indica un accumulo di materiali non condensabili, la variazione di temperatura viene rilevata ed i materiali non condensabili vengono sfiatati. Questa forma di realizzazione può essere integrata con la prima forma di realizzazione ed in un tale sistema combinato la coppia di trasduttori di temperatura può funzionare come scavalco per il controllore di pressione.

Come un ulteriore mezzo per proteggersi contro la condensazione, la linea di 17 é isolata per assicurare che non vi sia raffreddamento in linea.

Un altro dei problemi riscontrati nei sistemi di raffreddamento evaporativo

della tecnica precedente é l'ostruzione del condensatore. Mentre la polimerizzazione in fase vapore é praticamente non esistente, i monomeri di stirene e di acrilonitrile liquidi caldi polimerizzano facilmente. Perciò l'ostruzione dei tubi del condensatore si verifica poiché il vapore surriscaldato si condensa ad un liquido molto caldo sui tubi. Questo liquido può polimerizzare facilmente. Il tipo secondo la presente invenzione ha eliminato questo problema e contemporaneamente permette un controllo della temperatura ancor più preciso di quanto era possibile nella tecnica precedente. Ciò viene realizzato mediante ricircolazione di una parte della miscela di monomero raffreddato e di diluente al condensatore dal collettore 19. La miscela di monomero condensato passa da 19 mediante la linea 20 attraverso la valvola a tre vie 21. Questa valvola suddivide il flusso di monomero in una corrente 22 che ricircola nel reattore 1 ed una seconda corrente 23 che fluisce nel condensatore 15. Questa ricircolazione attraverso la linea 23 risolve il problema della polimerizzazione del condensatore. La condensa viene iniettata nel condensatore 15 in corrispondenza del punto di entrata della corrente di vapore surriscaldato proveniente dal reattore. Essa viene iniettata sotto forma di una cortina di spruzzo attraverso la quale passa il vapore. Questo spruzzo freddo agisce come un inibitore per i vapori caldi e riduce il calore dei monomeri liquidi sui tubi di raffreddamento riducendo così la polimerizzazione. In aggiunta a ciò lo spruzzo di raffreddamento é diretto in modo da lavare continuamente i tubi di raffreddamento, raffreddando ulteriormente il monomero liquido condensato sui tubi e riducendo il tempo di residenza di monomero condensato sui tubi di raffreddamento.

Mediante l'uso dello spruzzo di inibizione, la polimerizzazione entro il condensatore viene virtualmente eliminata. In uno scambiatore di calore verticale

la corrente di vapore caldo in entrata passa attraverso lo spruzzo di raffreddamento. La quantità di monomero raffreddato che passa attraverso la linea 23 viene controllata in modo tale che essa é maggiore della quantità di monomero che si condensa dal vapore sui tubi di raffreddamento. Il monomero raffreddato riciclato nel condensatore forma così una pellicola di monomero freddo che corre in basso continuamente sui tubi. Vantaggiosamente il monomero freddo viene introdotto con una copertura di 180°. In un condensatore orizzontale, la condensa riciclata viene vantaggiosamente introdotta attraverso un tubo che corre per l'intera lunghezza della sommità del condensatore. Questo tubo avrebbe una pluralità di fori od ugelli lungo la sua lunghezza per permettere di lavare l'intera lunghezza dei tubi di raffreddamento entro il condensatore.

La Fig. 2 illustra una forma di realizzazione alternativa nel reattore e del sistema di controllo della temperatura in cui si impiega un condensatore orizzontale. Il reattore 1 realizza un anello di ricircolazione esterno 9 che include un mescolatore statico 11. Il condensatore 15 é orientato orizzontalmente e include una pluralità di tubi 14 attraverso i quali fluisce un mezzo refrigerante per esempio acqua di raffreddamento che entra attraverso la linea 16 ed esce attraverso la linea 18. I vapori contenenti monomero che escono dal reattore 1 attraverso la linea 17 entrano nel condensatore 15 e vengono condensati al contatto con le superfici esterne dei tubi 14. L'area superficiale dei tubi 14 disponibile per il contatto con i vapori contenenti monomero viene regolata dal livello di liquido condensato trattenuto nel condensatore 15. Questo livello di liquido viene controllato dal regolatore di livello 24 in risposta al reattore 1 interno di temperatura come sorvegliato dal regolatore di temperatura 25. Il controllo avviene attraverso la regolazione della valvola a tre vie 21 che con-

trolla la quantità di liquido condensato ritornato al reattore 1 attraverso la linea 22 e la quantità riciclata al condensatore 15 attraverso la linea 23.

Il liquido condensato riciclato al condensatore 15 viene alimentato in un tubo 27 che corre vicino alla sommità del condensatore 15 e lungo la sua intera lunghezza. Il tubo 27 contiene una pluralità di aperture di uscita per mezzo delle quali il liquido condensato viene fatto spruzzare attraverso tutti i tubi 14 per impedire l'accumulo di polimero su di essi. Inoltre i vapori contenenti monomero vengono fatti passare attraverso una cortina di spruzzo quando essi entrano nel condensatore 15 attraverso la linea 17 per cui i vapori vengono inibiti.

Il monomero condensato ed il diluente vengono preferibilmente fatti passare attraverso la linea 64 del condensatore 15 ad un serbatoio di raccolta 19 in cui si mantiene in deposito un volume sostanziale di monomero condensato e raffreddato. Tipicamente il volume di condensato immagazzinato è tra circa 5 e 30% in volume rispetto al volume della miscela di reazione nel reattore 1, benché non sia necessario esservi alcuna condensa immagazzinata. Questa caratteristica serve semplicemente ad aumentare la risposta e la flessibilità del sistema come descritto sopra. Il liquido nel collettore 19 viene pompato attraverso la linea 20 alla valvola a tre vie 21 mediante la pompa 29 di ritorno della condensa. Qualsiasi acqua che si accumula nel sistema viene raccolta nello scaricatore 32 e viene prelevata allo scopo di mantenere l'acqua alla sua concentrazione di equilibrio nel sistema. La pressione viene eguagliata tra il condensatore 15 ed il raccoglitore 19 per mezzo della linea 62.

Uno scaricatore 30 dei materiali non condensabili e una valvola 31 di controllo della pressione sono previsti per spurgare continuamente il sistema dai materiali non condensabili ed in particolare dall'ossigeno. Il sistema alternativo descritto

sopra può anche essere usato in questo caso.

Il sistema di polimerizzazione in massa così finora descritto fornisce un altro vantaggio molto notevole rispetto alla tecnica precedente. Nei sistemi di produzione di SAN della tecnica precedente era necessario che il reattore fosse fatto di acciaio inossidabile. Un reattore di acciaio al carbonio meno costoso si corroderebbe rapidamente provocando macchie nere nel polimero. Inoltre l'acciaio al carbonio si ritiene che provochi polimero SAN a noccioline che ostruirebbe le linee di trasferimento e l'apparecchiatura. Questo problema è stato risolto dalla progettazione secondo la presente invenzione anch'esso permettendo dei risparmi di costi molto notevoli. Nel sistema della presente invenzione come è stato menzionato sopra, i materiali non condensabili vengono spurgati continuamente dal reattore. Ciò elimina la corrosione alla presenza di ossigeno entro il reattore. Inoltre è anche una caratteristica della presente invenzione quella di mantenere la quantità di acqua entro il sistema alla concentrazione di equilibrio o al di sotto di essa, vale a dire circa 5-6%. Così qualsiasi acqua liquida entro la miscela di reazione viene impedita dall'andare in contatto con le pareti del reattore mantenendo l'acqua in soluzione. L'acqua in eccesso viene rimossa nel sistema di condensatore attraverso il prelievo d'acqua 32 che è di tipo convenzionale e che è posizionato in uno scaricatore in corrispondenza del fondo del raccoglitore 19. L'acqua si separa dalla miscela di monomero relativamente fredda nel collettore 19 poiché la solubilità dell'acqua in acrilonitrile diminuisce quando l'acrilonitrile viene raffreddato. Così rimuovendo l'acqua dalla miscela di monomero a questo punto, la concentrazione d'acqua entro il reattore viene mantenuta ad un livello sufficientemente basso da assicurare che essa sia completamente solubilizzata. Questa rimozione d'acqua

e dei materiali non condensabili fornisce dei vantaggi di costo notevole rispetto ai sistemi della tecnica precedente permettendo l'uso di reattori in acciaio al carbonio. Il problema del polimero a noccioline della tecnica precedente viene anche eliminato.

Il sistema della presente invenzione permette di produrre copolimeri SAN usando una temperatura di reazione da circa 115°C a circa 180°C, preferibilmente da 130° a 155°C, inoltre il sistema opera entro una gamma di pressione da 2,81 a 5,62 kg/mc².

C. Lavorazione del polimero

Una parte della miscela di reazione nel reattore 1 viene prelevata continuamente attraverso la linea 33 per l'ulteriore lavorazione. Con un processo di polimerizzazione di SAN, é necessario rimuovere i volatili residui (stirene, acrilonitrile ed etilbenzene) ed é preferibile riciclarli indietro al reattore. Il polimero devolatilizzato viene quindi ridotto in granuli od altrimenti lavorato per l'uso commerciale dopo aver lasciato lo stadio di devolatilizzazione attraverso la linea 34.

Come notato sopra, il colore giallo sgradevole viene prodotto nel polimero SAN quando i gruppi acrilonitrilici polimerizzano in serie e quindi ciclizzano all'esposizione del polimero a temperature elevate. Nelle condizioni di polimerizzazione nel reattore, lo stileme polimerizza più rapidamente. Così vi é un eccesso di monomero acrilonitrilico nella miscela di polimero e monomero che é stata prelevata dal reattore per l'ulteriore lavorazione. Ciò aumenta la probabilità di polimerizzazione adiacente di acrilonitrile nelle catene di copolimero, variando il rapporto monomero nel polimero finale e portando all'ingiallimento nel prodotto polimero. Come viene anche notato sopra, la presenza di poli-

meri SAN aventi i rapporti di monomero differenti provoca l'intorpidimento del prodotto. Questo problema viene trattato dalla tecnica precedente rimuovendo i volatili dal polimero il più rapidamente possibile ed alla temperatura più bassa possibile. La maggior parte delle installazioni commerciali usano un evaporatore complesso e molto costoso a pellicola sottile messo in commercio sotto il nome di FILM TRUDER. L'apparecchio FILM TRUDER riscalda e devolatilizza una sottile pellicola di polimero molto rapidamente in meno di 1 o 2 minuti. L'inconveniente dell'apparecchio FILM TRUDER é che esso ha un sistema complesso di guarnizioni di tenuta meccaniche e di apparecchiature rotanti che richiedono una manutenzione giornaliera e la relativa fermata o deviazione dell'apparecchiatura. Il sistema previsto in conformità della presente invenzione elimina gli svantaggi dei procedimenti della tecnica precedente per un costo di apparecchiatura approssimativamente di 1/4 rispetto a quello dell'apparecchio FILM TRUDER.

Il reattore 1 funziona ad una pressione superatmosferica. Una soluzione di polimero viene prelevata dal reattore attraverso la linea 33 ad una temperatura da circa 115°C a circa 180°C, preferibilmente circa 140°C. La miscela di polimero viene fatta passare in una prima unità di devolatilizzazione 35 senza preriscaldamento. Il devolatilizzatore 35 opera ad una pressione al di sopra di quella atmosferica ma ad una pressione inferiore rispetto al reattore 1. La caduta di pressione dalla linea 33 nel devolatilizzatore 35 fa sì che una parte dei monomeri acrilonitrilici e stirenici nella soluzione di polimero caldo vaporizzi rapidamente. Poiché l'acrilonitrile ha una pressione di vapore superiore allo stirene, la quantità di acrilonitrile rimossa può essere controllata controllando la pressione del devolatilizzatore 35. La pressione nel devolatilizzatore 35 viene controllata in modo tale che il monomero acrilonitrilico viene vaporizzato via in quantità suf-

ficienti a fornire un rapporto di monomero nella soluzione che produrrà alla polimerizzazione un copolimero SAN avente sostanzialmente lo stesso rapporto tra unità di monomero stirenico ed acrilonitrilico come il copolimero SAN che esce dal reattore. Normalmente ciò comporterebbe di ripristinare il rapporto di monomero allo stesso rapporto di quello inizialmente alimentato nel reattore di polimerizzazione. Con l'equilibrio di monomero così ristabilito, piccole quantità di ulteriore polimerizzazione nelle successive fasi di lavorazione non disturberanno il rapporto di copolimero (od omogeneità) nel polimero finito. Il devolatilizzatore 35 può essere di qualsiasi tipo adatto per vaporizzare via in modo controllabile l'acrilonitrile. In una forma di realizzazione, il devolatilizzatore è un semplice vaso di vaporizzazione od un apparecchio di distillazione ad uno stadio. Il devolatilizzatore 35 può alternativamente comprendere un recipiente avente un ugello di distribuzione per iniettare la soluzione di polimero caldo nell'interno di esso, con la previsione alla sommità di mezzi per rimuovere i vapori e la previsione al fondo di mezzi per rimuovere il liquido. la temperatura nel devolatilizzatore 35 è preferibilmente tra circa 115 e 190°C e la pressione tra circa 1,75 e 2,10 kg/cm².

Il prodotto di testa ricco in monomero di acrilonitrile viene rimosso dal devolatilizzatore 35 attraverso la linea 37 per il riciclaggio nel reattore attraverso un'unità di condensatore che verrà descritta più completamente appresso. La soluzione di polimero e monomero viene rimossa dal primo devolatilizzatore 35 attraverso la linea 39 e viene trasferita nel preriscaldatore 41. Il preriscaldatore 41 è uno scambiatore di calore atto a riscaldare la soluzione di polimero da una temperatura di circa 70°C (alla quale la temperatura può cadere nel primo devolatilizzatore 35) fino ad una temperatura da circa 190 a 260°C. La miscela di poli-

mero riscaldato si muove quindi dal preriscaldatore 41 attraverso la linea 43 in un secondo devolatilizzatore 45 che funziona preferibilmente entro questa gamma di temperatura menzionata per ultima. Anche se la soluzione ha ora una composizione monomera che è simile a quella che viene alimentata al reattore, la reazione di polimerizzazione non deve essere lasciata andare al completamento oppure si formerebbe un copolimero SAN avente un peso molecolare inferiore a quello del prodotto rimosso dal reattore, provocando una diminuzione nella qualità del prodotto. Perciò è essenziale che il tempo di residenza nel preriscaldatore 41 sia il più basso possibile, che vi sia una bassa storia termica nel preriscaldatore ed anche che i volatili vengano rimossi il più rapidamente possibile nel successivo devolatilizzatore 45. A questo scopo la linea 43 è fatta con un diametro relativamente grande sufficiente affinché la pressione assoluta dal devolatilizzatore 45, che è tipicamente tra circa 0,014 e 0,21 kg/cm², sia approssimativamente equivalente nel preriscaldatore 41. Inoltre i tubi 42 stessi nello scambiatore di calore al preriscaldatore sono resi sufficientemente grandi in modo che la soluzione di polimero e monomero in essi subisca il vuoto dal secondo devolatilizzatore 45.

Facendo operare il preriscaldatore 41 sotto un vuoto parziale si ottiene dei risultati sorprendenti e vantaggiosi. Nella prima parte dei tubi 42 nel preriscaldatore 41, il monomero nella soluzione di polimero viene riscaldato alla temperatura di ebollizione. La temperatura di ebollizione è molto bassa a causa della bassa pressione nello scambiatore di calore. La pressione nello scambiatore di calore permette l'ebollizione a temperature basse fino a circa 150°C. La soluzione di polimero e monomero diventa ora un fluido a due fasi, vantaggiosamente una schiuma, e viene rapidamente riscaldata nel resto dello scambiatore di calore fino alla

temperatura necessaria per una buona devolatilizzazione, approssimativamente 230°C. E' stato sorprendentemente trovato che il liquido a due fasi ha un coefficiente di trasferimento termico di circa 15 kcal/h°C/m² che é generalmente circa tre volte superiore a quello della soluzione di polimero liquido. Poiché il flusso turbolento del fluido a due fasi permette ad esso di assorbire calore molto più rapidamente rispetto al flusso laminare di una soluzione di polimero viscoso, é possibile riscaldare il fluido a due fasi all'appropriata temperatura di devolatilizzazione approssimativamente in un terzo del tempo necessario a riscaldare una singola fase di liquido polimero/monomero. E' importante che il preriscaldatore venga progettato con un numero relativamente grande di tubi di un diametro abbastanza grande in modo che il vuoto possa essere tirato indietro attraverso i tubi ed in modo che venga formato il fluido a due fasi preferibilmente espanso o schiumoso in essi. Preferibilmente la lunghezza ed il diametro dei tubi 42 vengono scelti in modo tale da permettere questo flusso a due fasi.

In aggiunta alla diminuzione del tempo di residenza del polimero nello scambiatore di calore o preriscaldatore 41, l'ebollizione rapida dei volatili per formare il fluido a due fasi fornisce l'ulteriore vantaggio che l'acrilonitrile é ora nella fase vapore. Come discusso sopra, il monomero acrilonitrilico non polimerizza facilmente nella fase vapore. Ciò riduce ulteriormente la possibilità della formazione di SAN avente un peso molecolare non uniforme (e così un copolimero non avente il colore giusto).

Un terzo vantaggio viene realizzato quando il fluido a due fasi viene introdotto nel devolatilizzatore 45. Nella tecnica precedente quando una soluzione di polimero liquido pressurizzato della temperatura appropriata per la devolatilizzazione viene introdotto nel devolatilizzatore, il monomero bollirebbe in corri-

spondenza dell'ugello di iniezione. Questa ebollizione ridurrebbe la temperatura del polimero di tanto quanto 25°C poiché i volatili assorbono il loro calore latente di vaporizzazione. Questo fenomeno risulterebbe in un polimero più freddo che è così più difficile da pompare e perciò richiede più energia. Inoltre la temperatura della fusione fluttua in corrispondenza dello stampo di tanto quanto circa 25°C provocando problemi nella granulizzazione, vale a dire sovrapressioni momentanee e un controllo di temperatura in proprio che conduce a granuli aventi proprietà scarse.

In contrasto con la tecnica precedente, nel presente sistema il secondo devolatilizzatore funziona principalmente come camera di separazione di fase. Si produce un polimero a temperatura costante, e vi è poco raffreddamento quando il polimero cade in basso attraverso il secondo devolatilizzatore. Il polimero devolatilizzato viene prelevato attraverso la linea 34 ed ha una durezza di circa il 99,80%. Il restante 0,20% consiste essenzialmente in volatili. Se si desidera un copolimero SAN di purezza estremamente elevata, un altro devolatilizzatore dello stesso tipo del devolatilizzatore 45 può essere previsto a valle del devolatilizzatore 45. Il prodotto di testa di diluente, monomero acrilonitrilico e monomero stirenico viene prelevato attraverso la linea 49 per l'ulteriore lavorazione e/o iniezione nel reattore 1.

Come indicato sopra, un vuoto viene tirato nel secondo devolatilizzatore 45 ed in parte anche nel devolatilizzatore 35 di primo stadio allo scopo di prelevare diluente e monomero non polimerizzato che vengono successivamente condensati e preferibilmente ritornati al reattore di polimerizzazione. Si può impiegare qualsiasi sorgente convenzionale di vuoto indicata con il numero di riferimento 51, nel sistema secondo la presente invenzione. Per esempio si può impiegare una con-

venzionale sorgente di vuoto a getto di vapore. Tuttavia é anche possibile, e si preferisce secondo la presente invenzione, impiegare un sistema a bassa pressione relativamente semplice che usa ventilatori rotanti come sorgente di pressione negativa. Il sistema secondo la presente invenzione non richiede refrigerazione così da eliminare l'apparecchiature costose ed un fattore di spesa operativa notevole. E' anche possibile impiegare una pompa per vuoto sigillata a liquido; tuttavia ciò produce una grande quantità di acqua contaminata, un problema ambientale che viene anche ovviato dal sistema preferito secondo la presente invenzione.

I componenti volatili provenienti dal sistema devolatilizzante vengono tirati dal vuoto proveniente dalla sorgente di vuoto 51 nel condensatore di riciclaggio 53 che viene raffreddato da acqua refrigerante. I monomeri condensati ed il diluente passano dal condensatore di riciclaggio 53 al tamburo di sovrappressione di riciclaggio 55 da cui essi vengono pompati dalla pompa di riciclaggio 57 attraverso la linea 59 di nuovo al reattore 1. Questi componenti riciclati vengono preferibilmente introdotti a monte del preriscaldatore 8.

Nella Fig. 3 viene illustrato un sistema preferito di condensatore di riciclaggio secondo la presente invenzione. Il condensatore di riciclaggio 53 viene alimentato con acqua refrigerante attraverso la linea 61, e l'acqua di raffreddamento lascia il condensatore attraverso la linea 63. Il condensatore 53 riceve i costituenti volatilizzati (diluente e monomeri) dal sistema devolatilizzatore, e dopo che i volatili vengono condensati, essi vengono trasportati in forma liquida al tamburo di sovrappressione di riciclaggio 55 attraverso la linea 65. Il tamburo di sovrappressione di riciclaggio viene dotato di uno scaricatore 56 per la rimozione di qualsiasi acqua presente nel sistema.

Il condensatore 53 é collegato alla alimentazione di vuoto attraverso la linea 67, e la pressione viene equilibrata tra il condensatore ed il tamburo di sovrappressione 55 prevedendo un collegamento reciproco attraverso la linea 69. Il vuoto nel sistema di condensatore di riciclaggio é limitato dalla pressione di vapore idrocarburico nel tamburo di sovrappressione 55 e perciò é desiderabile mantenere la temperatura la più bassa possibile. Tipicamente la temperatura viene mantenuta tra circa 27 e 38°C.

Il monomero liquido ed il diluente vengono prelevati dal tamburo di sovrappressione 55 e pompati mediante la pompa di riciclaggio 57 attraverso la linea 59 di nuovo al reattore di polimerizzazione come descritto sopra. Viene anche preso l'accorgimento di riciclare selettivamente una parte del condensato attraverso la linea 58 di nuovo al tamburo di sovrappressione 55 e/o una sua parte attraverso la linea 60 indietro al condensatore 53. In quest'ultimo caso il liquido riciclato viene vantaggiosamente iniettato attraverso un ugello di spruzzatura nella corrente in arrivo dei volatili.

Il condensatore 53 é atto a produrre una caduta di pressione attraverso di esso di meno di circa 2 mm Hg, ed é dimensionato in modo tale che sia meno di circa 2°C di avvicinamento tra l'acqua di raffreddamento e l'idrocarburo che lo lascia. Tipicamente l'acqua di raffreddamento entrante si trova ad una temperatura tra circa 16 e 29°C, e l'acqua uscente si trova tra circa 20 e 32°C. La pressione nel sistema di condensatore é tipicamente tra circa 0,014 e 0,021 kg/cm².

Il seguente esempio illustrerà ulteriormente la presente invenzione in maggiore dettaglio; tuttavia si deve comprendere che l'ambito della presente invenzione non deve essere limitata da questo esempio.

Esempio 1

In un reattore a serbatoio agitato verticale avente un volume di 22.710 l, si copolimerizza una miscela di stirene acrilonitrile. Una corrente continua di miscela di reazione viene prelevata dal fondo del reattore, fatta passare attraverso un anello esterno che incorpora una zona di mescolamento statica e viene reintrodotta alla sommità del reattore ad un regime sufficiente a far girare la miscela di reazione circa 1,2 volte all'ora. La miscela viene convogliata da una pompa di tipo a spostamento positivo che viene azionata ad una velocità costante. Una corrente di alimentazione ininterrotta di monomero liquido composta di circa il 70% in peso di stirene e 30% in peso di acrilonitrile viene caricata nella corrente circolante della miscela di reazione appena prima del punto in cui entra nella zona di mescolamento statica ad un regime di circa 1814,4 kg all'ora, un'ulteriore carica di monomeri riciclati composti di circa 28% in peso di stirene, 34% in peso di acrilonitrile, e 38% in peso di diluente viene continuamente alimentata ad un regime di circa 1995,8 kg all'ora nell'anello di ricircolazione esterno nello stesso punto della corrente di alimentazione fresca. La combinazione dei monomeri di riciclaggio e di alimentazione viene accuratamente mescolata con la miscela di reazione attraverso la zona di mescolamento statica. Questa miscela viene quindi fatta di nuovo passare nel reattore.

Si mantiene una composizione accuratamente omogenea nella zona di reazione mediante una combinazione dell'anello di ricircolazione esterna e di agitazione con un agitatore sospeso dalla sommità del reattore. L'agitatore include pale sia ad ancora che del tipo a turbina che girano ad una velocità di 30 giri al minuto. Questa agitazione combinata è sufficiente ad assicurare un gradiente massimo di temperatura dalla sommità della miscela di reazione al fondo di $+ 1^{\circ}\text{C}$.

Il reattore di polimerizzazione incamiciato ed un olio di trasferimento di calore viene fatto circolare attraverso la camicia. La temperatura dello olio viene mantenuta ad una temperatura costante di circa 144°C mediante un controllo automatico.

Al raggiungimento dello stato stazionario, il contenuto di liquido del reattore viene mantenuto ad una temperatura costante di circa 144°C e ad una pressione di circa 2,81 kg/cm². Si mantiene un volume di liquido costante nel reattore prelevando continuamente una parte della miscela di reazione parzialmente polimerizzata dal fondo ad un regime eguale a quello delle correnti combinate di alimentazione e di riciclaggio che entrano nel reattore. Questa corrente è composta di circa 48% in peso di copolimero stirene-acrilonitrile, 14,5% in peso di monomero stirenico, 17,5% di monomero acrilonitrilico e 20% in peso di diluente.

Il copolimero contiene circa 29% in peso di acrilonitrile e 71% in peso di stirene ed è di una composizione omogenea. Vi è un'assenza di colore con il polimero che è essenzialmente limpido.

Il calore della polimerizzazione viene rimosso facendo bollire i monomeri dalla zona di reazione ad un regime controllato. Uno scambiatore di calore verticale del tipo a guscio e tubo posizionato adiacente al reattore viene usato per condensare i vapori caldi, i vapori che vengono condensati sull'interno dei tubi e del guscio essendo fatti circolare con l'acqua di raffreddamento.

Si mantiene un livello di liquido nei tubi del condensatore con i monomeri che vengono immediatamente ritornati al reattore allo stesso punto di entrata delle correnti di alimentazione e di riciclaggio. Il regime di raffreddamento viene controllato regolando il livello del monomero liquido nei tubi del condensatore così da regolare l'area disponibile per la condensazione. Una corrente

laterale di monomeri raffreddati viene spruzzata nella sommità del condensatore al di sopra del punto in cui entrano i vapori dal reattore. La corrente di vapore è composta di circa l'8% in peso di stirene, 78% in peso di acrilonitrile e 14% in peso di diluente entra nel condensatore a circa 144°C. Un volume di condensato proveniente dal condensatore viene immagazzinato in un serbatoio di raccolta posizionato tra il condensatore e la pompa di riciclaggio del condensato. Questo volume ammonta approssimativamente a 1892,5 l.

La miscela di copolimero e monomero che esce dal reattore viene fatta avanzare alla sezione di devolatilizzazione mediante una pompa ad ingranaggi a velocità variabile. Questa pompa mantiene un livello costante nella zona di reazione. Questa miscela viene fatta passare attraverso un tubo incamiciato in cui circola olio di trasferimento di calore che viene fatto marciare alla stessa temperatura di quella della camicia del reattore ed entra nel primo dei due recipienti di devolatilizzazione. La miscela liquida è ad una temperatura di circa 144°C. Il primo recipiente viene mantenuto ad una pressione di circa 2,04 kg/cm² mediante un controllo di pressione automatico. I vapori composti da circa il 19% in peso di stirene, 51% in peso di acrilonitrile e 30% in peso di diluente vengono fatti bollire dalla miscela di copolimero quando essa entra nel recipiente ad un ritmo di circa 998 kg all'ora. La miscela di polimero risultante composta di circa 13% in peso di stirene, 5,5% in peso di acrilonitrile, 16,5% in peso di diluente e circa 65% in peso di copolimero stirene-acrilonitrile a circa 77°C cade la fondo del recipiente e viene alimentata fuori da una pompa. Il rapporto dei monomeri stirenici ed acrilonitrilici approssimativamente è lo stesso come nel rapporto di alimentazione al reattore di polimerizzazione.

Dal fondo la soluzione di copolimero entra nel lato dei tubi di uno scambiatore

di calore verticale del tipo a guscio e tubo, in cui viene riscaldata ad una temperatura di circa 230°C riscaldando l'olio che circola sul lato del guscio. La progettazione di questo preriscaldatore é tale che si verifica una vaporizzazione del monomero entro i tubi e si forma una miscela di espansione di monomero e polimero. Le caratteristiche di flusso di questa miscela espansa sono tali che permettono un trasferimento di calore molto migliore rispetto ad uno scambiatore di calore convenzionale di questo tipo, permettendo una zona di riscaldamento molto più piccola. I tubi sono sufficientemente grandi da permettere al vuoto proveniente dal secondo stadio del devolatilizzatore di estendersi in essi e da permettere l'espansione in essi della miscela di monomero e polimero. La lunghezza di ciascun tubo é di 3,65 m ed il diametro é di 3,17 cm.

La miscela a due fasi esce dal preriscaldatore a circa 233°C ed entra nel secondo recipiente di devolatilizzazione attraverso un ugello di distribuzione ove viene separata in piccole correnti. Il recipiente viene azionato ad una pressione di circa 0,02 kg/cm² e a 230°C. Una miscela di circa 37% in peso di stirene, 16% in peso di acrilonitrile e 47% in peso di diluente viene prelevata come vapore, viene condensata e viene riciclata e ritornata al recipiente di reazione. Il copolimero devolatilizzato risultante composto di circa 0,15% in peso di stirene, 0,01% in peso di acrilonitrile, 0,05% in peso di diluente e 99,79% in peso di copolimero cade al fondo del recipiente e viene fatto passare attraverso una pompa alle matrici di granulizzazione.

Esempi 2-6

Si ripete la procedura dell'esempio 1 con vari cambiamenti nei parametri. I parametri per questi ulteriori esempi nonché l'esempio 1 vengono riassunti nella seguente tabella.

ESEMPIO N°	TEMP. DI POLIM. °C	PRESSIONE DEL REAT- TORE (kg/cm ²)	AGITATORE GIRI AL MINUTO	TEMP. DELLA CAMICIA (°C)	ALIMENTAZIONE			%	COPOLIMERO			PESO MOLEC..	FLUSSO DI FU- SIONE (G/10')
					REGIME (kg/hr)	% STI- RENE	% ACRILO- NITRILE		REGIME (kg/hr)	% STI- RENE	% ACRILO- NITRILE		
1	144	2,81	30	144	1814	70	30	50	1814	74	26	120.000	14,0
2	155	3,51	26	155	1814	70	30	50	1814	74	26	105.000	27,0
3	130	2,10	26	130	1814	70	30	50	1814	74	26	155.000	3,0
4	144	2,81	30	144	90,7	70	30	50	90,7	74	26	120.000	14,0
5	130	2,10	26	130	1814	60	40	50	1814	67	33	150.000	3,0
6	155	3,51	28	155	9072	70	30	50	9072	74	26	105.000	25,0

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente le operazioni di: introdurre continuamente una alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in un recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; sottoporre la miscela di reazione contenente i monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperature e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico; sottoporre la miscela di reazione ad agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; prelevare continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico con il recipiente di reazione; ed in cui detta fase di devolatilizzazione comprende in un primo stadio l'operazione di regolare il rapporto tra monomero stirenico ed alchenilnitrilico nel copolimero prelevato fino ad un rapporto che viene scelto per fornire alla polimerizzazione un copolimero stirenico alchenilnitrilico avente approssimativamente lo stesso rapporto di unità di monomero stirenico ed alchenilnitrilico come il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione; ed in un secondo stadio riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato fino ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso e separare i componenti volatilizzati dal copolimero non volatilizzato.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase di regolazione

comprende il fatto di ripristinare detto rapporto di monomero approssimativamente allo stesso rapporto di detto rapporto predeterminato dell'alimentazione, ed in cui la fase di ripristino nel primo stadio comprende il fatto di prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico sufficiente a ripristinare detto rapporto.

3. Procedimento come definito nella rivendicazione 2 in cui detto prelievo comprende il fatto di mantenere la pressione del devolatilizzatore di primo stadio ad un livello sufficiente a fornire una fase vapore contenente monomero e sfiatare selettivamente vapori ricchi di monomero alchenilnitrilico.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase di riscaldamento in detto secondo stadio comprende il fatto di far passare il copolimero prelevato stirenico-alchenilnitrilico attraverso un apparecchio di scambio termico e ridurre la pressione nell'apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare una volatilizzazione sostanziale dei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso l'apparecchio di scambio termico.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui detta fase di separazione in detto secondo stadio comprende il fatto di far passare la corrente di componenti volatilizzati e copolimero a due fasi dal dispositivo di scambio termico in un recipiente di separazione e ridurre la pressione nel recipiente di separazione ad un livello sufficiente a mantenere i componenti volatilizzati in forma di vapore.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 3 o 4 in cui detta fase di devolatilizzazione include inoltre le operazioni di prelevare i componenti volatilizzati dal recipiente di separazione nel secondo stadio, condensare i componen-

ti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e riciclare il monomero liquido recuperato al recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui l'alimentazione contiene da circa 10 a 60% in peso di acrilonitrile e da 40 a 90% in peso di stirene sulla base del contenuto totale di monomero.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui l'alimentazione comprende inoltre da circa 2 a 50% in peso di un diluente inerte per i monomeri.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8 in cui detto diluente inerte comprende etilbenzene, butilbenzene, benzene, toluene, xilene o comune.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui le condizioni di copolimerizzazione sono tali da produrre un regime di reazione di fino a circa 40% all'ora ed una conversione di copolimero di fino a circa 90%.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1 comprendente inoltre la fase di raffreddare la miscela di reazione prelevando fase vapore contenente monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato dal recipiente di reazione.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di condensare il monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato prelevato da recipiente di reazione mediante contatto con una superficie di condensazione raffreddata per produrre un liquido contenente monomero condensato e far ritornare il liquido contenente monomero condensato al recipiente di reazione.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di raccogliere un volume del liquido contenente monomero condensato e mantenere lo stesso per l'introduzione selettiva nel

recipiente di reazione per produrre un effetto di raffreddamento istantaneo.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre l'operazione di riciclare una parte del liquido contenente monomero condensato alla fase di condensazione e raffreddare rapidamente il monomero vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione e facendo passare il monomero vaporizzato prelevato attraverso una corrente del liquido contenente monomero condensato riciclato.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 in cui detta corrente di liquido contenente monomero condensato riciclato comprende una corrente distribuita a forma di cortina.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 14 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre l'operazione di far urtare detto liquido contenente monomero condensato riciclato contro l'area superficiale raffreddata per impedire l'accumulo di monomero polimerizzato su detta superficie.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui detta fase di raffreddamento comprende inoltre il fatto di far contatto tra le pareti del recipiente di reazione ed il mezzo di raffreddamento liquido.

18. Apparecchio per la polimerizzazione in massa continua di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici per produrre un copolimero stirenico-alchenilnitrilico comprendente: un recipiente di reazione; mezzi per introdurre continuamente un'alimentazione comprendente un rapporto predeterminato di monomeri stirenici ed alchenilnitrilici in detto recipiente di reazione per produrre una miscela di reazione; mezzi per sottoporre la miscela di reazione contenente monomeri stirenici ed alchenilnitrilici a condizioni di temperatura e pressione sotto le quali detti monomeri copolimerizzano per produrre un copolimero stirenico-alche-

nilnitrilico; mezzi per sottoporre la miscela di reazione ad una agitazione sufficiente a mantenere una distribuzione di composizione sostanzialmente uniforme ed una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme attraverso tutta la miscela di reazione; mezzi per prelevare continuamente copolimero stirenico-alchenilnitrilico dal recipiente di reazione; ed un devolatilizzatore per rimuovere componenti volatili dal copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato dal recipiente di reazione, in cui detto devolatilizzatore comprende un primo stadio comprendente mezzi per ripristinare nel copolimero prelevato il rapporto tra monomeri stirenici ed alchenilnitrilici approssimativamente allo stesso rapporto del rapporto di alimentazione predeterminato stirene-alchenilnitrile; ed un secondo stadio comprendente mezzi per riscaldare il copolimero stirenico alchenilnitrilico prelevato ad una temperatura sufficiente a volatilizzare sostanzialmente tutti i componenti volatili in esso, e mezzi per separare il componente volatilizzato dal copolimero non volatilizzato.

19..Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi di ripristino del primo stadio comprendono mezzi per prelevare una quantità di monomero alchenilnitrilico sufficiente a ripristinare detto rapporto.

20. Apparecchio secondo la rivendicazione 19 in cui detti mezzi di prelievo comprendono mezzi per mantenere la pressione del devolatilizzatore di primo stadio ad un livello sufficiente a fornire una fase vapore contenente monomero e mezzi per sfiatare selettivamente vapori ricchi in monomero-alchenilnitrilico.

21. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi di riscaldamento in detto secondo stadio comprendono un apparecchio di scambio termico, mezzi per far passare il copolimero stirenico-alchenilnitrilico prelevato attraverso detto apparecchio di scambio termico e mezzi per ridurre la pressione in

detto apparecchio di scambio termico di una quantità sufficiente a provocare la volatilizzazione sostanziale nei componenti volatili nel copolimero sufficiente a provocare un flusso a due fasi di tipo schiuma attraverso detto apparecchio di scambio termico.

22. Apparecchio secondo la rivendicazione 21 in cui detto apparecchio di scambio termico comprende una pluralità di tubi per il copolimero, detti tubi avendo un diametro sufficientemente grande da permettere detto flusso tipo schiuma a due fasi.

23. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 in cui detti mezzi separatori in detto secondo stadio comprendono un recipiente di separazione, mezzi per far passare la corrente di componenti volatilizzati e copolimero a due fasi dal dispositivo di scambio termico in detto recipiente di separazione, e mezzi per ridurre la pressione in detto recipiente di separazione ad un livello sufficiente a mantenere i componenti volatilizzati in forma di vapore.

24. Apparecchio secondo la rivendicazione 23 in cui detto devolatilizzatore include inoltre mezzi per prelevare i componenti volatilizzati da detto recipiente di separazione nel secondo stadio, un condensatore per condensare i componenti volatilizzati prelevati per produrre un condensato liquido dei monomeri recuperati, e mezzi per riciclare il liquido monomero recuperato a detto recipiente di reazione come parte dell'alimentazione di monomero.

25. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 comprendente inoltre mezzi per raffreddare la miscela di reazione prelevando una fase vapore contenente monomero stirenico ed alchenilnitrilico vaporizzato dal recipiente di reazione.

26. Apparecchio secondo la rivendicazione 25 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre un condensatore per condensare il monomero stireni-

co ed alchenilnitrilico vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione per produrre un liquido contenente monomero condensato e mezzi per far ritornare il liquido contenente monomero condensato al recipiente di reazione.

27. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre un recipiente per raccogliere un volume del liquido contenente monomero condensato e mezzi per introdurre selettivamente il liquido contenente monomero raccolto nel recipiente di reazione per produrre un effetto di raffreddamento istantaneo.

28. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detto mezzo di raffreddamento comprende inoltre mezzi per riciclare una parte del liquido contenente monomero condensato alla fase di condensazione e mezzi per raffreddare rapidamente il monomero vaporizzato prelevato dal recipiente di reazione facendo passare il monomero vaporizzato prelevato attraverso una corrente del liquido contenente monomero condensato riciclato.

29. Apparecchio secondo la rivendicazione 28 in cui detto mezzo di raffreddamento rapido comprende mezzi per produrre una corrente di liquido contenente monomero condensato distribuita a forma di cortina.

30. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre mezzi per far urtare detto liquido contenente monomero condensato riciclato con l'area superficiale raffreddata per impedire l'accumulo di monomero polimerizzato su detta superficie.

31. Apparecchio secondo la rivendicazione 26 in cui detti mezzi di raffreddamento comprendono inoltre mezzi per mettere in contatto le pareti del recipiente di reazione con un mezzo di raffreddamento liquido.

32. Apparecchio secondo la rivendicazione 18 comprendente inoltre un preri-

- scaldatore per l'alimentazione a monte di detti mezzi di introduzione della
- alimentazione.

pp: COSDEN TECHNOLOGY, INC.

Società dello Stato del Texas

Il mandatario:

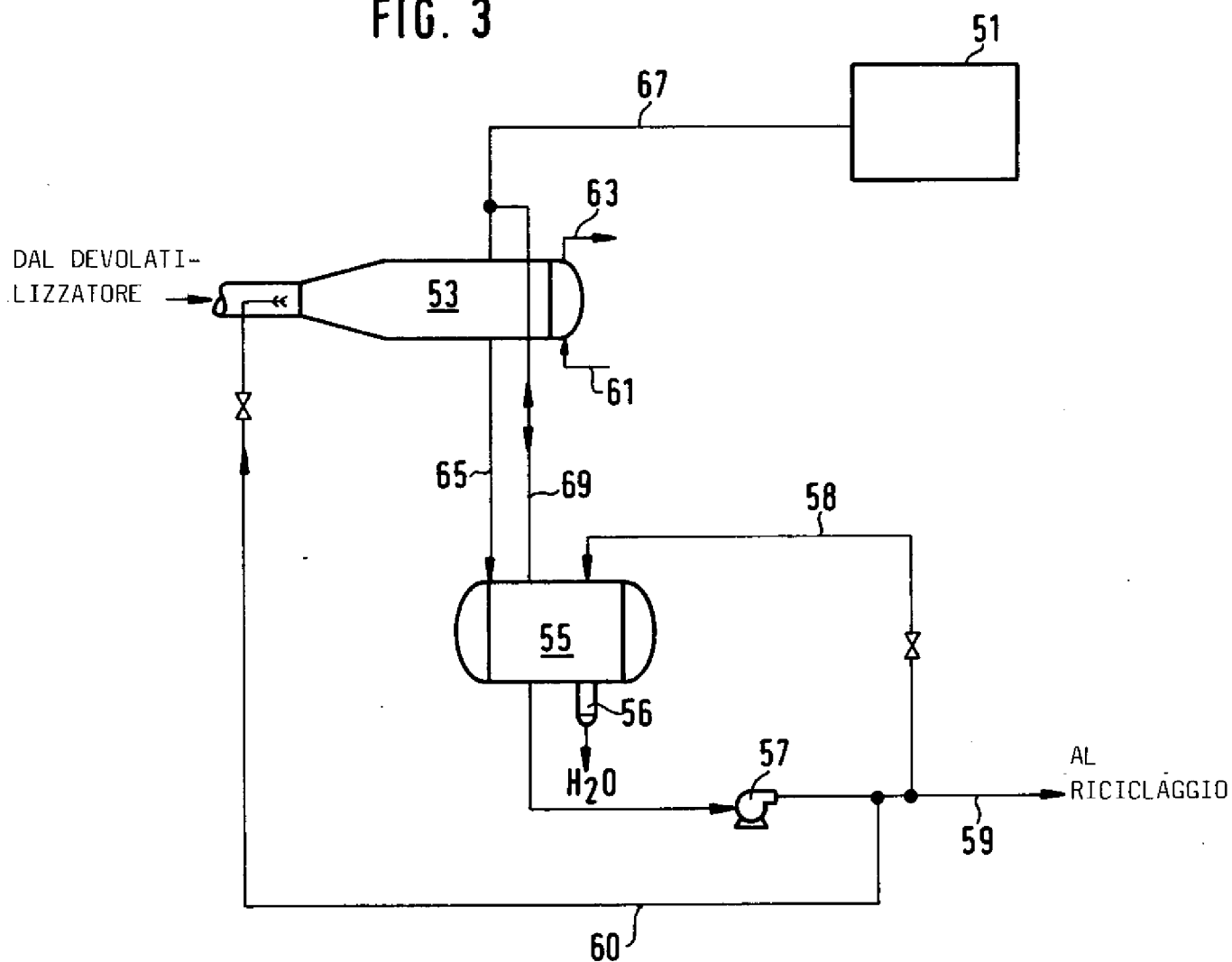
RICCARDI Sergio
Consulente in Proprietà Industriale





Consulente in Proprietà Industriale

FIG. 3



[Handwritten signature]

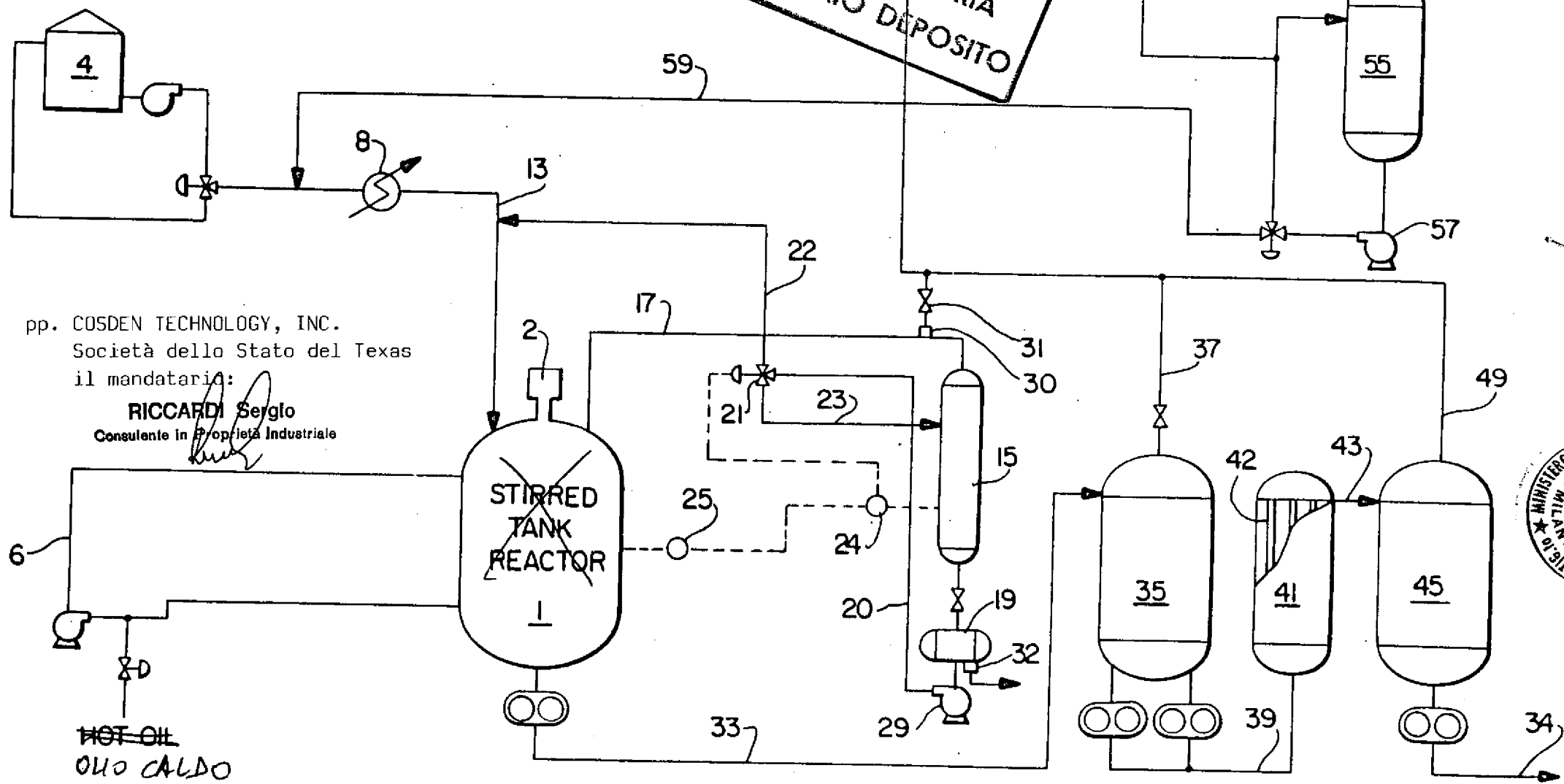
pp. COSDEN TECHNOLOGY, INC.
Società dello Stato del Texas
Il mandatario:
RICCARDI Sergio
Consulente in Proprietà Industriale

[Handwritten signature]

COPIA PROVVISORIA
DI DEPOSITO

FIG. 1

COPIA PROVVISORIA
DI DEPOSITO



pp. COSDEN TECHNOLOGY, INC.
Società dello Stato del Texas
il mandataria:

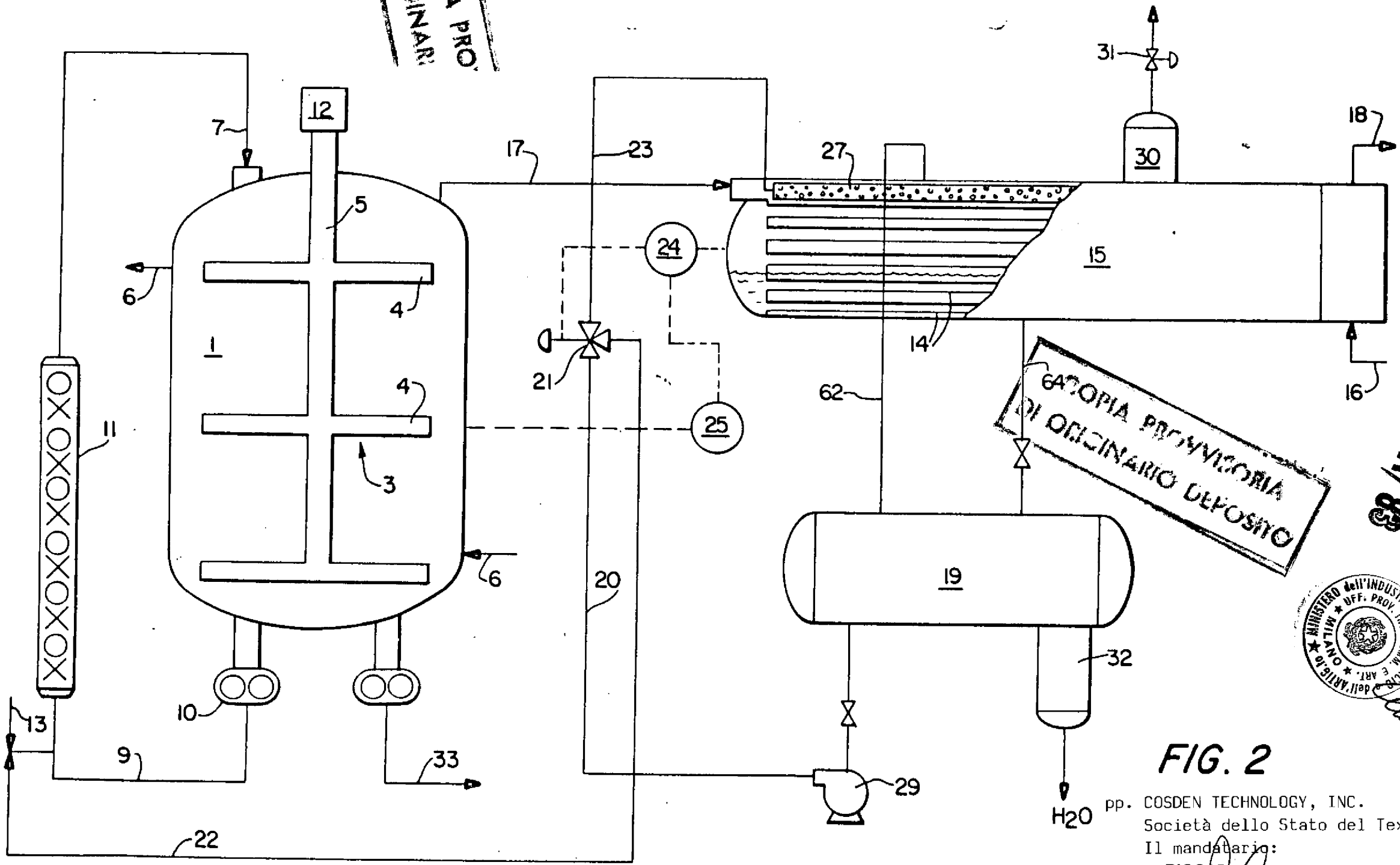
RICCARDI Sergio
Consulente in Proprietà Industriale

HOT OIL
OIL CALDO

229544/83



COPIA PRO
ORIGINARI



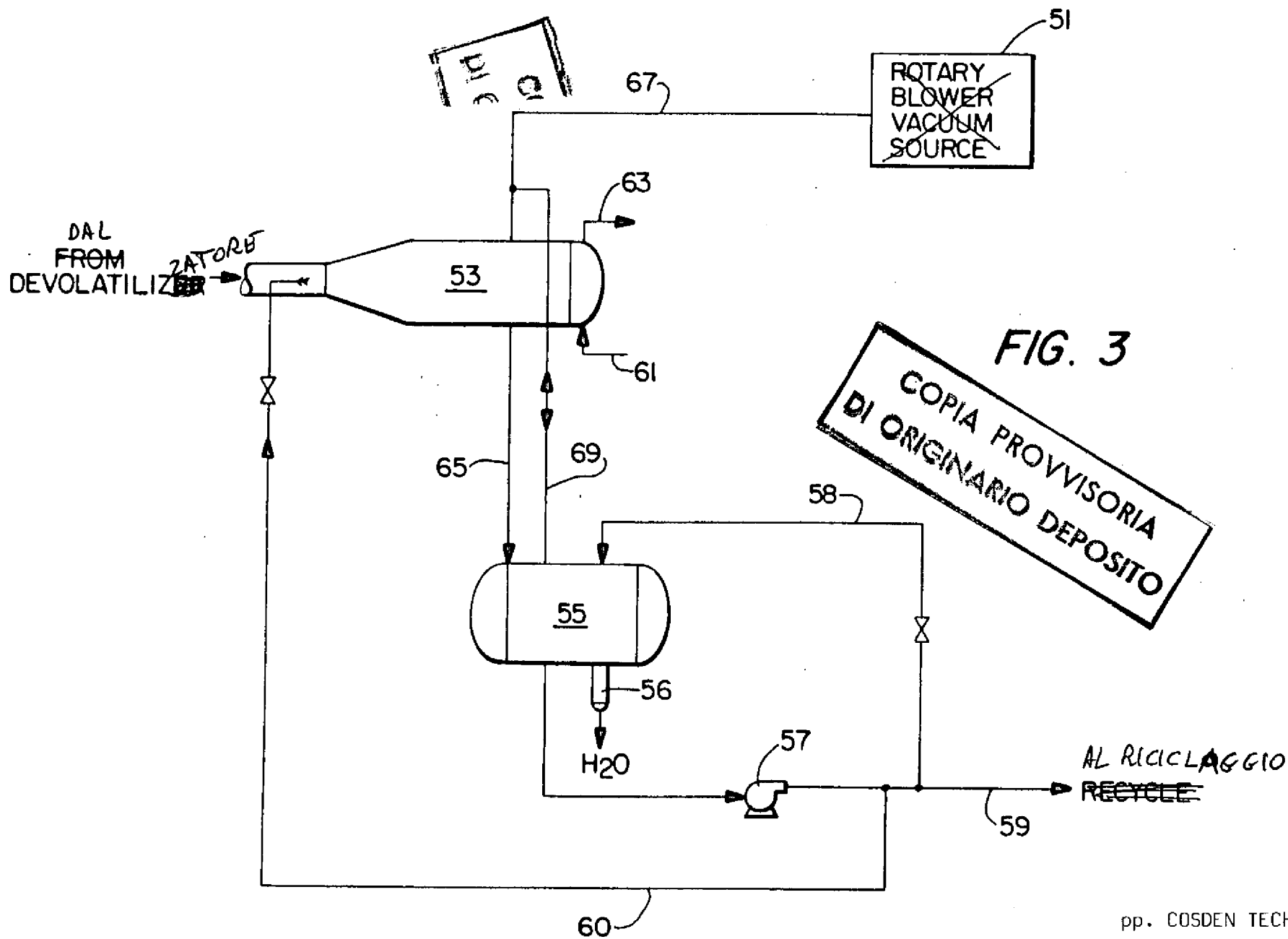
COPIA PROVVISORIA
DI ORIGINARIO DEPOSITO



22954A/83

FIG. 2

pp. COSDEN TECHNOLOGY, INC.
Società dello Stato del Texas
Il mandatario:
RICCARDI Sergio
Consulente in Proprietà Industriale



pp. COSDEN TECHNOLOGY, INC.
Società dello Stato del Texas
Il mandatario:

RICCARDI Sergio
Consulente in Proprietà Industriale