



N° 897.798

Classif. Internat.: C08F/B01I

Mis en lecture le: 21-03-1984

LE Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 21 septembre 1983 à 11 h. 00*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : COSDEN TECHNOLOGY INC.
100 West 10th Street, Wilmington, Delaware (Etats-Unis
d'Amérique)

repr. par Mr. J.C. Detrait , c/o Labofina S.A., Siège de
Feluy , Zoning Industriel , 6520 Feluy

un brevet d'invention pour: Procédé et appareillage pour la production de
copolymères de composés styréniques et de composés
alcénylnitriles,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 24 septembre 1982,
n° 422767 au nom de J.D. Morris et R.A. Fuller dont elle
est l'ayant cause.

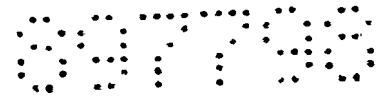
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans ga-
rantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la
description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 21 mars 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une
DEMANDE DE BREVET D'INVENTION
formée par
la Société dite : COSDEN TECHNOLOGY INC.
pour
PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR LA PRODUCTION DE COPOLYMERES DE COMPOSES
STYRENIQUES ET DE COMPOSES ALCENYLNITRILES.
Inventeurs : Messieurs Jeffrey D. MORRIS et Robert A. FULLER
Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
24 septembre 1982 sous le n° S.N. 422767 au nom de Jeffrey D. MORRIS et
de Robert A. FULLER dont la Demanderesse est l'ayant-droit.

PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR LA PRODUCTION DE COPOLYMERES DE COMPOSES
STYRENIQUES ET DE COMPOSES ALCENYLNITRILES

La présente invention se rapporte à la production de copolymères de composés styréniques et de composés alcénylnitriles, ci-après dénommés SAN par polymérisation en masse continue. La présente invention se rapporte plus particulièrement au procédé et à l'appareillage pour préparer du SAN par polymérisation ^{en}masse continue.

La copolymérisation de monomères vinyliques, en particulier la copolymérisation du styrène avec l'acrylonitrile est bien connue ainsi que les divers procédés pour produire ce type de copolymère. Cependant, il reste beaucoup de problèmes qui n'ont pas été résolus ou auxquels on n'a pas apporté une solution satisfaisante.

Dans le cas de la polymérisation de SAN, il est bien connu qu'un contrôle précis est essentiel pour la production d'un produit ayant des propriétés acceptables. Ainsi, par exemple, si la teneur en acrylonitrile du copolymère dans un seul produit varie de plus de 4%, les différents copolymères deviennent incompatibles l'un avec l'autre, et il en résulte un produit trouble qui est inacceptable. Du fait que les monomères de styrène et d'acrylonitrile ont des vitesses de polymérisation différentes, il est nécessaire d'avoir un contrôle précis non seulement pendant l'étape de polymérisation mais également au cours des purifications ultérieures. En particulier, au cours de ces étapes de purification, il est essentiel de maintenir un produit homogène, car même des petites quantités de copolymère ayant une teneur élevée en acrylonitrile peut donner une coloration jaune à tout le produit, ceci étant dû à la cyclisation de groupes acrylonitrile adjacents lors du chauffage du copolymère, par exemple au cours d'une étape de thermoformage.

Le traitement du produit qui s'effectue postérieurement à la polymérisation est également un facteur important; un exemple de traitement

est constitué par l'enlèvement du monomère résiduel du polymère par dévolatilisation du polymère. Ainsi, une fois que le mélange polymère/monomère quitte le réacteur, il y a un grand risque de produire des polymères à teneur élevée en acrylonitrile, à cause des vitesses de polymérisation différentes des deux monomères et également à cause des températures élevées utilisées dans la dévolatilisation. Dans les procédés usuels, la dévolatilisation est effectuée avec un équipement utilisant un film mince, qui permet au monomère liquide de s'évaporer rapidement et qui permet de réduire la polymérisation ultérieure. Cet équipement à film mince est relativement coûteux et demande beaucoup d'entretien, au moins une fois par jour, à cause des nombreuses parties mobiles et de leurs caractéristiques d'extension. Cependant, l'entretien du dévolatiliseur nécessite l'arrêt de la ligne de copolymérisation ou la prise de mesures adéquates pour retenir le copolymère en amont pendant toute la durée de l'entretien. Ceci conduit à la formation d'un produit de qualité non homogène et entraîne des frais supplémentaires pour l'équipement et les opérations.

La présente invention a pour objet un procédé simple pour produire du copolymère SAN par polymérisation en masse continue, ainsi qu'un appareillage relativement simple, peu coûteux ne demandant pas un personnel hautement qualifié pour réaliser le procédé.

La présente invention a encore pour objet un procédé amélioré pour traiter le SAN brut à sa sortie de l'étape de polymérisation de manière à produire un SAN de bonne qualité tout en restant compétitif du point de vue énergétique.

Le procédé de la présente invention pour préparer un copolymère d'un composé styrénique et d'un composé alcénylnitrile par polymérisation en masse continue d'un monomère styrénique et d'un monomère alcénylnitrile est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- introduire en continu dans un réacteur une charge contenant des monomères styréniques et alcénylnitriles dans un rapport prédéterminé, pour produire un mélange réactionnel;
- soumettre le mélange réactionnel à des conditions de température et de pression pour copolymériser les monomères et produire un copolymère de composé styrénique et de composé alcénylnitrile;
- soumettre le mélange réactionnel à une agitation suffisante pour maintenir

★

une distribution de la composition pratiquement homogène ainsi qu'une température uniforme dans le milieu réactionnel;

- soutirer en continu du réacteur le copolymère de composé styrénique et de composé alcénylnitrile;
- enlever les composés volatils de ce copolymère soutiré du réacteur en reformant d'abord dans la solution de copolymère soutiré un rapport composé styrénique/composé alcénylnitrile pratiquement égal à celui de la charge, et ensuite en chauffant le copolymère soutiré à une température suffisante pour volatiliser pratiquement tous les composés volatils qui y sont contenus, et finalement en séparant les composés volatilisés du copolymère non-volatilisé.

Selon un mode d'exécution du procédé de l'invention, on chauffe le copolymère soutiré en le faisant passer dans un échangeur de chaleur et en réduisant la pression dans cet échangeur de chaleur de manière à provoquer une volatilisation substantielle des composés volatils du copolymère pour avoir un écoulement en deux phases à travers l'échangeur.

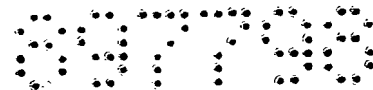
Selon un mode d'exécution préféré du procédé de l'invention, l'étape de dévolatilisation consiste également à soutirer les composés volatilisés de la cuve de séparation et à condenser les produits volatilisés soutirés pour produire un condensat liquide des monomères récupérés, et à recycler ces monomères liquides au réacteur en tant que charge.

Le procédé de la présente invention est également caractérisé par une étape qui consiste à maintenir en équilibre la concentration en eau dans le réacteur.

L'appareillage de la présente invention utilisé pour réaliser le procédé de polymérisation en masse continue des monomères styréniques et alcénylnitriles en un copolymère correspondant est caractérisé en ce qu'il comprend :

- un réacteur
- des moyens pour introduire une charge en continu dans ce réacteur, cette charge contenant des monomères styréniques et alcénylnitriles en un rapport prédéterminé, afin de produire un mélange réactionnel;
- des moyens pour soumettre ce mélange réactionnel à des conditions de température et de pression telles que les monomères copolymérisent pour produire un copolymère d'un composé styrénique et d'un composé alcénylnitrile.
- des moyens pour soumettre ce mélange réactionnel à une agitation suffisante

★



- pour maintenir dans le milieu réactionnel une distribution de composition pratiquement homogène ainsi qu'une température uniforme;
- des moyens pour soutirer en continu le copolymère de composé styrénique et de composé alcénylnitrile du réacteur;
 - un dévolatiliseur pour enlever les composés volatils du copolymère soutiré du réacteur.

Selon un mode d'exécution de l'appareillage de la présente invention, le dévolatiliseur comprend un premier niveau ayant des moyens pour reformer une solution de copolymère dont les composés styrénique et alcénylnitrile sont dans un rapport approximativement identique à celui de la charge de départ, généralement des moyens pour soutirer une quantité de monomère alcénylnitrile; le dévolatiliseur comprend un second niveau muni de moyens pour chauffer le copolymère de composé styrénique et alcénylnitrile qui a été soutiré, à une température suffisante pour volatiliser pratiquement tous les composés volatils qu'il contient; ce second niveau est également équipé avec des moyens pour séparer les composés volatilisés du copolymère. Le moyen de chauffage utilisé est généralement un échangeur de chaleur dans lequel on amène le copolymère soutiré du réacteur.

Cet échangeur de chaleur est également équipé d'un dispositif pour réduire la pression de manière à provoquer une volatilisation substantielle des composés volatils pour obtenir un écoulement en deux phases dans l'échangeur de chaleur.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui est donnée ci-après en se référant en plus aux dessins annexés.

Dans les dessins annexé,

la Figure 1 représente une vue schématique d'un appareillage approprié pour réaliser le procédé de l'invention

la Figure 2 représente une vue schématique plus détaillée d'un autre appareillage pour réaliser le procédé de l'invention

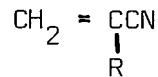
la Figure 3 représente une vue schématique montrant l'appareillage préféré pour condenser et recycler les monomères récupérés selon le procédé de l'invention.

Dans le procédé continu de polymérisation en masse de l'invention, on utilise une composition de monomères de départ qui comprend un composé mo-

✶

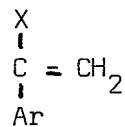
noalcényle aromatique ou monomère styrénique et au moins un composé alcénylnitrile.

Les composés alcénylnitriles peuvent être caractérisés par la formule générale suivante :



dans laquelle le radical R est choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés styréniques peuvent être représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle le radical Ar est choisi dans le groupe comprenant le radical phényle, les radicaux alkaryles ayant de 6 à 9 atomes de carbone, les radicaux monochlorophényle, dichlorophényle, monobromophényle, et dibromophényle; le radical X est choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyles ayant moins de 3 atomes de carbone.

Dans le procédé de l'invention, on préfère cependant utiliser l'acrylonitrile en tant que composé alcénylnitrile et le styrène comme composé styrénique.

L'appareillage utilisé pour réaliser le procédé de l'invention permet une production efficace d'une large gamme de copolymères SAN pour une large gamme également de conditions opératoires. Ainsi, on peut préparer des copolymères SAN ayant une proportion d'acrylonitrile copolymérisé comprise entre une valeur aussi faible que environ 10% en poids et une valeur de 60% en poids. On peut également couvrir une large gamme de poids moléculaire qui conduit à des polymères ayant un indice d'écoulement à l'état fondu (selon la méthode ASTM 1238 condition 1) compris entre environ 1 g/10 min et 80 g/10 min. On obtient ce large intervalle de valeurs sans l'utilisation d'un lubrifiant interne. Les polymères sont également caractérisés par un point de ramollissement Vicat (Méthode ASTM 1525-A) compris entre 104 et 120°C.

Le procédé de la présente invention permet de produire des copolymères SAN d'excellente qualité et d'excellente pureté. De fait, les compositions ont une teneur résiduelle en acrylonitrile monomère inférieure à 100 ppm, une teneur résiduelle en styrène monomère inférieure à 1000 ppm et

Handwritten mark or signature.



une teneur résiduelle en diluant inférieure à 1000 ppm.

Le procédé de la présente invention permet également d'appliquer des vitesses de réaction élevées et d'obtenir des hauts taux de conversion. Il est possible d'atteindre des vitesses de réaction de l'ordre de 40%/heure pour les copolymères SAN ainsi que des taux de conversion compris entre 30 et 90%, généralement 60%.

En se référant maintenant à la Figure 1, on utilise pour effectuer la polymérisation, un réacteur 1 dont la configuration n'est pas nouvelle. Elle peut d'ailleurs varier très fortement, allant de la configuration horizontale à celle essentiellement verticale. On préfère cependant un réacteur de type vertical, de préférence de forme cylindrique, ce type de réacteur permettant la production d'une gamme plus large de copolymères SAN. Dans le passé, les réacteurs horizontaux ont été préférés à cause des difficultés rencontrées dans les réacteurs verticaux pour obtenir une température uniforme et un contrôle de la concentration entre le sommet et le pied d'un réacteur vertical, comme par exemple celui décrit dans le brevet US 3813369. On connaît d'ailleurs beaucoup de types de réacteurs dans l'état de la technique relatif à la polymérisation de SAN. Il est possible d'utiliser un de ces types de réacteur dans le contexte de la présente invention.

Le réacteur peut être muni d'une double enveloppe pour faciliter le contrôle de la température, particulièrement au démarrage. On utilise de l'huile chaude en tant que fluide d'échange de chaleur, et on la fait circuler dans le circuit extérieur 6. Cependant, dans la présente invention, ceci ne joue pas un rôle significatif dans le contrôle de la température en régime stationnaire. Après le démarrage, on maintient la température de la double enveloppe à la température de réaction de manière à réduire les gradients de température.

Au cours d'une opération, on introduit dans le réacteur par la conduite 7 un mélange de monomères de styrène et d'acrylonitrile. Ce mélange provient du réservoir d'approvisionnement 4 et a traversé ensuite le préchauffeur 8. On choisit le rapport pondéral monomère de styrène/monomère d'acrylonitrile en fonction de la composition désirée pour le copolymère. Généralement, les compositions comprennent environ 60 à 70% en poids de styrène et environ 30 à 40% en poids d'acrylonitrile. Le mélange réactionnel contient habituellement un diluant, en une quantité généralement comprise entre 2 et

11



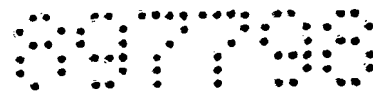
50% en poids, et particulièrement entre 15 et 50% en poids et de préférence 25% en poids basé sur le poids total du mélange réactionnel. Le pourcentage de diluant peut être aussi faible que 2%, cependant, en dessous de ce niveau des problèmes de colmatage peuvent apparaître. Le diluant est choisi de préférence parmi l'éthylbenzène, le butylbenzène, le benzène, le toluène, le xylène (tous les isomères) et le cumène, l'éthylbenzène étant préféré. La température dans le réacteur est généralement comprise entre 115 et 180°C tandis que la pression est comprise entre 2,8 et 5,6 kg/cm².

La Figure 2 représente le type de réacteur qui est de préférence utilisé pour réaliser le procédé de l'invention.

Le réacteur 1 comprend un ensemble de dispositifs pour favoriser l'établissement d'une température et d'une composition uniformes. A l'intérieur du réacteur on trouve un mélangeur rotatif 3. Ce mélangeur a au moins une pale qui tourne dans un plan horizontal. Le mélangeur peut être de tout type connu assurant un milieu réactionnel uniforme y compris dans les parties latérales du réacteur. Le mélangeur 3 est entraîné par un moteur 2 couplé à l'axe de rotation 5 du dit mélangeur. L'axe de rotation 5 traverse le sommet du réacteur et se prolonge dans le mélange réactionnel. La vitesse de rotation du mélangeur 3 est généralement comprise entre 20 et 60 tours/min.

L'uniformité du mélange réactionnel dans les parties latérales du réacteur est obtenu au moyen du mélangeur rotatif 3. On obtient un mélange réactionnel uniforme entre le sommet et le pied du réacteur, appelé uniformité dans le sens vertical, en soutirant le mélange réactionnel au pied du réacteur, en pompant ce mélange par la pompe 10, en l'envoyant par la conduite de recyclage extérieure 9 d'abord dans une boucle extérieure et en le recyclant ensuite au sommet du réacteur 1. Lorsque le mélange réactionnel traverse la boucle, on le rend homogène au moyen du mélangeur 11, qui est de préférence un mélangeur statique, appelé également "générateur de surfaces interfaciales". Un générateur de surfaces interfaciales est un mélangeur sans mouvement, dont le mécanisme de mélange est généralement sans rapport avec le débit lorsque l'écoulement du fluide s'effectue en régime laminaire. De tels mélangeurs doivent être considérés comme des mélangeurs en couche dans lesquels le courant s'écoulant est divisé en deux parties qui se reforment et se rejoignent de telle manière que l'on accroît l'interface entre les éléments originaux du courant. De tels mélangeurs sont bien connus dans

d



l'état de la technique. Certains de ceux-ci ainsi que leur mode de fonctionnement sont décrits dans les brevets US 3051542, 3051453, 3195865, 3206170, 3239197, 3286992, 3328003, 3358749, 3373534, 3394924, 3404869, 3406947 et 3506244. Le mélangeur statique utilisé peut être de tout type connu.

On introduit du monomère frais dans la boucle de recyclage par la conduite 13 située en amont du mélangeur statique, de manière à maintenir dans le réacteur un rapport constant entre les monomères. Comme on le verra en détail par après, du fait d'une introduction en amont du mélangeur statique 11, on recycle également au réacteur, de la vapeur de monomère condensée.

L'utilisation conjointe de la boucle externe 9, du mélangeur statique 11 et du mélangeur rotatif 3 assure d'une manière surprenante l'uniformité de la température et de la composition dans tout le mélange réactionnel, même dans le cas d'un réacteur vertical. On peut ainsi contrôler la température à $\pm 1^\circ\text{C}$ entre la tête et le pied du réacteur lorsque l'on fait circuler le mélange par la boucle de recyclage à un débit aussi faible que 1,2 fois/heure.

D'une manière similaire, on maintient homogène la composition du mélange réactionnel à 1% près. Ainsi, une unité de 15000 tonnes/an de cette conception a besoin uniquement d'un moteur de 200 HP pour le mélangeur rotatif et d'une pompe d'approximativement 60 HP pour la boucle extérieure.

Lorsque le réacteur 1 fonctionne en régime stationnaire, son refroidissement est pratiquement assuré par un condenseur de monomère extérieur 15. Le condenseur 15 peut être de conformation horizontale ou verticale, celui représenté à la Figure 1 étant vertical. Dans le condenseur, on trouve plusieurs tubes refroidis au moyen d'un fluide de refroidissement, comme de l'eau. On peut faire passer la vapeur de monomère soit dans les tubes soit dans l'enveloppe; cependant, lorsqu'on utilise un condenseur vertical, il est préférable de choisir les passages par les tubes. Au contact des tubes froids, la vapeur chaude provenant du réacteur se condense en un monomère liquide qui est collecté à l'intérieur du condenseur 15. On recueille une quantité supplémentaire de monomère liquide dans le collecteur 19. Le liquide refroidi dans le collecteur 19, principalement du monomère, est envoyé par la conduite 20 dans une vanne à trois voies 21, à partir de laquelle une partie du monomère condensé est envoyée par la conduite 22 vers la conduite 13 d'introduction des monomères en amont du mélangeur statique pour être réintroduit



dans le réacteur de polymérisation 1.

Le contrôle de ce système de refroidissement par évaporation est assuré de la manière suivante : un dispositif de contrôle de température 25 lit la température dans le réacteur 1 et travaille en cascade avec l'indicateur de niveau 24 associé au condenseur 15. La quantité de fluide de refroidissement à fournir au réacteur est fonction du niveau de monomère condensé dans le réacteur 15, c'est-à-dire que plus le niveau de fluide est bas, plus la surface de refroidissement exposée au monomère est grande. Ainsi lorsque l'on a besoin d'une plus grande capacité de refroidissement pour le réacteur, on abaisse le niveau du liquide dans le condenseur 15. Une plus faible capacité de refroidissement est obtenue en effectuant l'opération inverse. L'ajustement du niveau de liquide dans le condenseur 15 peut être réalisé de différentes manières comme notamment en envoyant un signal en retour à la vanne à trois voies 21.

Le système de refroidissement par évaporation de l'invention donne un double mécanisme pour apporter une réponse rapide aux variations de température dans le réacteur. Comme indiqué ci-dessus, la capacité de refroidissement du condenseur 15 augmente directement en fonction d'un accroissement de température dans le réacteur. Ceci est réalisé en abaissant le niveau de monomère condensé dans le condenseur, et dès lors le volume de monomère condensé déplacé du condenseur est injecté de nouveau dans le réacteur, produisant ainsi un refroidissement secondaire immédiat. De plus, en maintenant un apport constant en monomère condensé au collecteur 19, le système de l'invention a la possibilité d'injecter instantanément la quantité totale de monomère condensé collecté dans le réacteur, au cas où on demande instantanément une charge de refroidissement importante.

Les procédés antérieurs, notamment ceux de la préparation de SAN, dans lesquels on utilisait un condenseur extérieur pour contrôler la température de la réaction de polymérisation en masse, présentaient de sérieux problèmes de colmatage et de bouchon de vapeur dans la conduite 17, entre le réacteur et le condenseur, à cause du fait que la charge de refroidissement est réglée par une vanne dans la conduite 17 qui contrôle le débit de vapeur dans le condenseur, c'est-à-dire que cette vanne est essentiellement utilisée comme régulateur de température. La conduite 17 a tendance à se colmater à

l'endroit de cette vanne et ce après une brève période de temps, généralement après deux jours d'opération. Ce colmatage entraîne une perte de la capacité de refroidissement du réacteur de polymérisation.

On a déterminé que le colmatage à la vanne provenait du changement d'entropie dû à la légère perte de charge. Les autres problèmes rencontrés dans les procédés antérieurs utilisant un condenseur externe, concernent les bouchons de vapeur dans la conduite 17. Ceux-ci sont dus à l'accumulation des non-condensables dans le système, comme l'air par exemple.

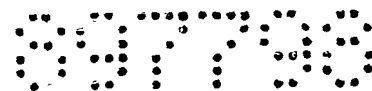
On résoud ces problèmes en partie avec le procédé de l'invention, en éliminant la vanne sur la conduite 17. Ceci est particulièrement vrai pour le problème de colmatage puisque l'enlèvement de la vanne élimine la source du problème. En ce qui concerne le problème du bouchon de vapeur l'enlèvement de la vanne a éliminé une source de variation de pression et par conséquent le bouchon de vapeur. De plus, l'entrée du condenseur 15 doit se trouver au-dessus du réacteur pour éliminer les pièges à vapeur.

Comme déjà mentionné, on a trouvé qu'une partie de la cause du bouchon de vapeur dans un tel système était la présence d'oxygène et d'autres non-condensables. Pour éliminer les non-condensables, on place une vanne de contrôle de pression 31 au sommet du condenseur. Ce régulateur de pression utilise un piège 30 pour non-condensables et règle la pression juste au-dessus de la tension de vapeur du liquide condensé.

Par conséquent, si les non-condensables s'accumulent dans le piège 30, la pression va augmenter légèrement et sera éliminée automatiquement par la vanne de contrôle de pression 31.

Un des moyens préférés pour éliminer les non-condensables peut être résumé comme suit : la vanne de contrôle de pression 31 est placée au sommet du condenseur 15 au-dessus du piège à non-condensables 30, de manière à ce que toute accumulation de non-condensables se localise dans le piège 30. Si la vanne de contrôle de pression est réglée pour déclencher à une pression légèrement supérieure à la tension de vapeur du liquide condensé, les non-condensables sont automatiquement éliminés.

Les non-condensables peuvent également être éliminés d'une autre manière. Puisque ces non-condensables stagnants ont une température plus basse que celle de la vapeur chaude, dès lors l'interface entre les non-condensables et la vapeur chaude peut être détecté par un transducteur de tempé-



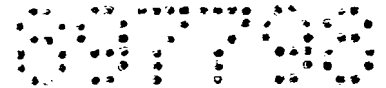
rature. Lorsque l'interface descend en-dessous du premier d'une paire de transducteurs de température, ce qui indique une accumulation de non-condensables, le changement de température est détecté et les non-condensables éliminés. Ce mode d'exécution peut être intégré avec le premier mode d'exécution, et dans un tel système combiné la paire de transducteurs peut agir en complément du dispositif de contrôle de pression.

Afin d'empêcher une condensation éventuelle, la conduite de vapeur 17 est calorifugée afin qu'il n'y ait pas de refroidissement dans la conduite.

Un autre problème rencontré dans les systèmes antérieurs de refroidissement par évaporation, concerne le colmatage du condenseur. Bien qu'il ne se produise pratiquement pas de polymérisation en phase vapeur, les monomères liquides chauds de styrène et d'acrylonitrile polymérisent facilement. Par conséquent, le colmatage des tubes du condenseur se produit parce que la vapeur surchauffée se condense en liquide très chaud sur les tubes, et ce liquide peut polymériser facilement. La conception de l'appareillage selon la présente invention a permis d'éliminer ce problème, et dans le même temps permet un contrôle plus précis de la température que dans les systèmes antérieurs. Ceci est réalisé dans le système de l'invention en faisant recirculer une partie du mélange de monomère refroidi et de diluant depuis le collecteur 19 vers le condenseur. Le mélange de monomère condensé est envoyé depuis le collecteur 19 vers la vanne à trois voies 21, par la conduite 20. Cette vanne sépare le courant de monomère en un courant 22 qui est renvoyé au réacteur 1, et en un second courant 23 qui s'écoule dans le condenseur 15. Le recyclage par la conduite 23 résout le problème de polymérisation au condenseur. On injecte le condensat dans le condenseur 15 au point d'entrée du courant de vapeur surchauffée provenant du réacteur. On l'injecte sous forme d'une dispersion en rideau à travers lequel la vapeur passe. Cette dispersion froide agit en tant que refroidisseur pour les vapeurs chaudes et réduit la chaleur des monomères liquides sur les tubes de refroidissement, réduisant ainsi la polymérisation. De plus, on dirige cette dispersion de manière à laver continuellement les tubes de refroidissement, refroidissant ainsi le monomère liquide condensé sur les tubes et réduisant le temps de séjour du monomère condensé sur les tubes de refroidissement.

En utilisant ce type de dispersion refroidissante, on élimine

BT



virtuellement toute polymérisation dans le condenseur. Dans un échangeur de chaleur vertical, le courant de vapeur chaude entrant, passe à travers la dispersion de refroidissement.

La quantité de monomère refroidi passant par la conduite 23 est contrôlée de manière à être plus importante que la quantité de monomère condensé provenant de la condensation de la vapeur sur les tubes de refroidissement.

Le courant de monomère refroidi et recyclé dans le condenseur forme donc un film de monomère froid tombant continuellement des tubes. D'une manière avantageuse on introduit le monomère de manière à couvrir 180°. Dans un condenseur horizontal, le condensat recyclé est avantageusement introduit au moyen d'un tuyau faisant la longueur entière du sommet du condenseur. Ce tuyau devrait posséder plusieurs trous le long de sa longueur pour lui permettre de laver la longueur entière des tubes de refroidissement dans le condenseur.

La Figure 2 montre un mode d'exécution différent du réacteur et du système de contrôle de la température, lorsque l'on emploie un condenseur horizontal. Le réacteur 1 comprend une boucle de recyclage externe 9 incluant un mélangeur statique 11. Le condenseur 15 est orienté horizontalement et comprend plusieurs tubes 14 à travers lesquels circule le fluide de refroidissement, par exemple, une circulation d'eau froide entrant par la conduite 16 et sortant par la conduite 18. Les vapeurs contenant des monomères sortent du réacteur 1 par la conduite 17, pénètrent dans le condenseur 15 et se condensent au contact des surfaces extérieures des tubes 14. La surface des tubes 14 disponible pour le contact avec les vapeurs contenant des monomères est réglée par le niveau de liquide condensé retenu dans le condenseur 15. On contrôle le niveau de liquide au moyen de l'indicateur de niveau 24 en fonction de la température à l'intérieur du réacteur 1 qui est réglée par le dispositif de contrôle de température 25. Le contrôle s'effectue par ajustement de la vanne à trois voies 21, qui contrôle la quantité de liquide condensé recyclé au réacteur 1 par la conduite 22 et la quantité recyclée au condenseur 15 par la conduite 23.

Le liquide condensé recyclé au condenseur 15 est introduit dans un tuyau 27 qui se trouve près du sommet du condenseur et qui est disposé sur toute la longueur de celui-ci. Le tuyau 27 contient plusieurs ouvertures de sortie au moyen desquelles le liquide condensé peut être dispersé à travers

⊕

tous les tubes 14, pour empêcher toute accumulation de polymère sur ceux-ci. De plus, les vapeurs contenant des monomères doivent traverser une dispersion en forme de rideau pour entrer dans le condenseur 15 par la conduite 17, ce qui permet le refroidissement des vapeurs.

On envoie de préférence le monomère condensé et le diluant par la conduite 64, du condenseur 15 à un réservoir 19 dans lequel on garde un volume important de monomère condensé refroidi. Généralement le volume de condensat stocké est compris entre environ 5 et 30% en volume du volume de mélange réactionnel présent dans le réacteur 1, bien qu'il ne soit pas nécessaire de stocker du condensat. Cette caractéristique sert uniquement à augmenter la réponse et la fluidité du système décrit ci-dessus. On pompe le liquide du réservoir 19 à travers la conduite 20 et la vanne à trois voies 21 au moyen de la pompe 29 de recyclage de condensat. Toute accumulation d'eau dans le système est collectée dans le piège 32 et est soutirée de manière à maintenir l'eau à sa concentration d'équilibre dans le système. On égalise la pression entre le condenseur 15 et le réservoir 19 au moyen de la conduite 62.

On place également un piège pour non-condensables 30 et une vanne de contrôle de pression 31 pour purger en continu les non-condensables, en particulier l'oxygène. Ce système décrit ci-dessus peut également être utilisé dans la présente invention.

Le système de polymérisation en masse décrit ci-dessus présente un autre avantage important par rapport aux systèmes connus. Dans les systèmes antérieurs de production de SAN, il était nécessaire d'utiliser un réacteur en acier inoxydable, car un réacteur en acier non allié, moins coûteux, se serait très vite corrodé causant des points noirs dans le polymère. De plus, on croyait que l'acier non allié favorisait la formation de popcorn de polymère SAN qui colmaterait l'équipement et les conduites de transfert. On a résolu ce problème au moyen de l'appareillage de l'invention, ce qui a d'ailleurs permis de réaliser une économie importante. Dans le système de l'invention, on purge en continu les non-condensables du réacteur. Ceci élimine la corrosion due à la présence d'oxygène dans le réacteur. De plus, le procédé de l'invention a également pour caractéristique de maintenir la quantité d'eau dans le système à sa concentration d'équilibre ou en-dessous, c'est-à-dire à environ 5 à 6%. On empêche que de l'eau à l'état liquide dans

#

le mélange réactionnel entre en contact avec les parois du réacteur, en gardant cette eau en solution.

On enlève l'excès d'eau dans le condenseur en la soutirant par le dispositif 32, qui est de type connu et qui est logé dans le piège placé au bas du réservoir 19.

L'eau se sépare du mélange de monomère relativement froid dans le réservoir 19, parce que la solubilité de l'eau dans l'acrylonitrile décroît lorsque l'acrylonitrile est refroidi. Par conséquent, en enlevant l'eau du mélange de monomère à cet endroit, on garde la concentration en eau dans le réacteur à un niveau suffisamment bas pour assurer une solubilisation complète.

L'enlèvement de l'eau et des non-condensables permet d'utiliser un réacteur en acier non allié, ce qui représente une sérieuse économie par rapport aux systèmes antérieurs. On élimine également la formation de popcorn de polymère.

Le système de la présente invention permet de fabriquer des copolymères SAN en travaillant à une température comprise entre environ 150 et environ 180°C, de préférence entre 130 et 155°C ainsi qu'à une pression comprise entre 2,8 et 5,6 kg/cm² absolu.

On soutire en continu par la conduite 33 une partie du mélange réactionnel du réacteur 1, pour traitement ultérieur. Dans un procédé de polymérisation de SAN, il faut enlever les composés volatils résiduels (styrène, acrylonitrile et éthylbenzène) et il est préférable de les recycler dans le réacteur. Le polymère dévolatilisé est ensuite granulé ou mis sous une autre forme après avoir quitté l'étape de dévolatilisation par la conduite 34.

Comme indiqué ci-dessus, on produit du SAN ayant une coloration jaune désagréable lorsque des groupes acrylonitriles polymérisent en série et subissent une cyclisation après exposition du polymère à des températures élevées. Dans les conditions de polymérisation du réacteur, le styrène polymérise plus rapidement. Par conséquent, il y a un excès d'acrylonitrile monomère dans le mélange monomère-polymère qui a été soutiré du réacteur pour être traité. Ceci augmente la probabilité d'une polymérisation adjacente d'acrylonitrile dans les chaînes copolymères, changeant ainsi le rapport molaire dans le polymère final et conduisant à un produit polymère ayant une coloration jaune. Comme il a aussi été indiqué, la présence de polymères

SAN ayant différents rapports en monomères conduit à la formation d'un produit trouble. Ce problème a été résolu dans les systèmes antérieurs en enlevant les volatils du polymère aussi rapidement que possible et à une température aussi basse que possible. La plupart des installations commerciales utilisent un système complexe et onéreux dénommé évaporateur à film mince vendu sous la marque déposée "Film Truder".

Ce dispositif chauffe et dévolatilise très rapidement un film mince de polymère, en moins de 1 à 2 minutes.

L'inconvénient de ce dispositif "Film Truder" réside dans le fait qu'il consiste en un système complexe de joints mécaniques et d'équipements en rotation qui nécessitent un entretien quotidien avec fermeture ou mise en court-circuit de l'équipement. Le système de l'invention élimine ce désavantage, avec un équipement nettement moins coûteux.

Le réacteur 1 fonctionne à une pression supérieure à la pression atmosphérique. On soutire une solution de polymère par la conduite 33 à une température comprise entre environ 115 et 180°C, de préférence environ 140°C. On fait passer le mélange polymère dans un premier dévolatiliseur 35 sans préchauffage. Le dévolatiliseur 35 fonctionne à une pression supérieure à la pression atmosphérique, mais inférieure à celle du réacteur 1.

La perte de charge entre la conduite 33 et le dévolatiliseur 35 provoque l'évaporation éclair d'une partie des monomères de styrène et d'acrylonitrile se trouvant dans la solution de polymère chaud. Puisque l'acrylonitrile a une tension de vapeur supérieure à celle du styrène, on peut contrôler la quantité d'acrylonitrile enlevée en réglant la pression au dévolatiliseur 35. La pression dans le dévolatiliseur 35 est réglée de telle sorte que l'acrylonitrile monomère soit évaporé en quantités suffisantes pour avoir un rapport en monomère dans la solution, qui conduira après polymérisation à un copolymère SAN ayant pratiquement le même rapport en monomère styrène/acrylonitrile que le copolymère SAN sortant du réacteur. Normalement, cela devrait conduire à reformer le même rapport que celui initialement introduit dans le réacteur de polymérisation. L'équilibre en monomère étant ainsi reformé, de petites quantités de polymérisation additionnelle dans les traitements ultérieurs, n'auront pas d'influence notable sur l'homogénéité du polymère fini. Le dévolatiliseur 35 peut être de toute conception connue, appropriée pour contrôler l'évaporation éclair de l'acrylonitrile. Selon un mode d'exécution,

le dévolatiliseur est un simple dispositif de détente ou un appareil de distillation à un étage. Le dévolatiliseur 35 peut éventuellement comprendre une cuve ayant un orifice de distribution pour injecter la solution de polymère chaud à l'intérieur de celle-ci avec un dispositif au sommet pour enlever les vapeurs et un dispositif au pied pour enlever le liquide. La température dans le dévolatiliseur est de préférence comprise entre environ 115 et 190°C et la pression entre environ 0,017 et 0,02 kg/cm² absolu.

Le produit de tête riche en monomère acrylonitrile est enlevé du dévolatiliseur 35 par la conduite 37 pour être recyclé dans le réacteur via le condenseur, qui sera décrit plus en détail ci-après. On enlève la solution polymère/monomère du premier dévolatiliseur 35 par la conduite 39 et on la transfère dans le préchauffeur 41. Le préchauffeur 41 est un échangeur de chaleur capable de chauffer la solution de polymère d'une température d'environ 70°C (niveau auquel la température peut tomber dans le premier dévolatiliseur 35) jusque une température d'environ 190 à 260°C. Le mélange de polymère chauffé passe du préchauffeur 41, par la conduite 43 dans un second dévolatiliseur 45, qui fonctionne de préférence dans l'intervalle de température cité ci-dessus. Même si la solution a maintenant une composition monomérique similaire à celle introduite au réacteur, on ne peut pas permettre d'avoir une réaction de polymérisation complète car on formerait un copolymère SAN ayant un poids moléculaire inférieur à celui du produit enlevé du réacteur, ce qui réduirait la qualité du produit.

Par conséquent, il est essentiel que le temps de séjour dans le préchauffeur 41 soit aussi faible que possible, de sorte qu'il y ait un chauffage très court dans le préchauffeur et que les volatils soient enlevés aussi rapidement que possible dans le dévolatiliseur 45 placé après. A cette extrémité, la conduite 43 a un diamètre relativement grand, suffisant pour que la pression absolue au dévolatiliseur qui est généralement comprise entre 0,015 et 0,02 kg/cm² absolu, soit approximativement équivalente dans le préchauffeur 41. De plus, les tubes 42 eux-mêmes de l'échangeur de chaleur du préchauffeur sont suffisamment grands pour que le vide provenant du second dévolatiliseur se fasse déjà sentir sur la solution polymère-monomère qui est contenue dans ces tubes.

En faisant fonctionner le préchauffeur 41 sous un vide partiel on obtient des résultats avantageux et surprenants. Dans la première partie

des tubes 42 du préchauffeur 41, on chauffe le monomère dans la solution polymère à la température d'ébullition. La température d'ébullition est relativement basse à cause de la faible pression dans l'échangeur de chaleur. La pression dans l'échangeur de chaleur permet une ébullition à des températures aussi basses qu'environ 150°C. A ce moment la solution polymère/monomère devient un fluide à deux phases, de préférence une mousse, et est rapidement chauffée dans le reste de l'échangeur à la température nécessaire pour avoir une bonne dévolatilisation, soit approximativement 230°C.

On a trouvé d'une manière surprenante que ce liquide divisé en deux phases avait un coefficient de transfert de chaleur de 29,3 Kcal/hr m²°C, qui est généralement trois fois supérieures à celui de la solution polymère liquide. Comme ce liquide séparé en deux phases s'écoule en écoulement turbulent, cela lui permet d'absorber de la chaleur beaucoup plus rapidement que la solution de polymère, visqueuse, s'écoulant selon un écoulement laminaire, en fonction de cela, il est possible de chauffer le fluide séparé en deux phases à la température de dévolatilisation propre, en approximativement le tiers du temps requis pour chauffer le liquide polymère/monomère à phase unique. Il est important que le préchauffeur soit conçu avec un nombre de tubes relativement grand, ceux-ci ayant un diamètre suffisant pour que le vide y soit ramené pour former les deux phases du fluide qui y circule, celui-ci se présentant sous la forme d'une mousse. De préférence, la longueur et le diamètre des tubes 42 sont choisis pour permettre cet écoulement en deux phases.

En plus de la diminution du temps de séjour du polymère dans l'échangeur de chaleur ou préchauffeur 41, le fait d'avoir une ébullition rapide des volatils procure un autre avantage, en l'occurrence le fait que l'acrylonitrile se trouve dans la phase vapeur. Or on sait que l'acrylonitrile monomère ne polymérise pas facilement dans la phase vapeur. Ceci réduit encore la possibilité de formation de SAN ayant un poids moléculaire non-uniforme (donnant lieu à un polymère coloré).

On obtient encore un troisième avantage lorsque l'on introduit le fluide divisé en deux phases dans le dévolatiliseur 45. Dans les procédés antérieurs, lorsque l'on introduisait dans le dévolatiliseur une solution polymère liquide sous pression à la température de dévolatilisation, le monomère était porté à ébullition à l'orifice d'injection. Cette ébullition réduisait la température du polymère d'une valeur aussi importante que 25°C

à cause de l'absorption par les composés volatils de leur chaleur latente de vaporisation. Ce phénomène conduit à la formation d'un polymère plus froid, qui est donc plus difficile à pomper et qui requiert par conséquent plus d'énergie.

De plus, la température du composé fondu fluctue à l'orifice d'une valeur aussi importante que 25°C, provoquant des problèmes de granulation, comme par exemple des granulés ayant de pauvres propriétés à cause d'un mauvais contrôle de la température.

Par contre, dans la présente invention le second dévolatiliseur agit principalement comme une chambre de séparation de phase. On produit un polymère à température constante et il y a un faible refroidissement lorsque le polymère tombe en goutte dans le second dévolatiliseur. On soutire le polymère dévolatilisé par la conduite 34; celui-ci a une pureté d'environ 99,8%; les 0,2% restant consistent essentiellement en composés volatils. Si on désire un copolymère SAN de pureté extrêmement élevée, on peut ajouter un autre dévolatiliseur du même type que le dévolatiliseur 45 et en aval de celui-ci. Le produit de tête constitué de diluant, monomères d'acrylonitrile et de styrène est soutiré par la conduite 49 pour traitement ultérieur, et/ou pour être réinjecté dans le réacteur 1.

Comme indiqué ci-dessus, on travaille sous vide dans le second dévolatiliseur 45 et en partie aussi dans le premier étage du dévolatiliseur 35, pour soutirer le diluant et les monomères non polymérisés, les condenser et les renvoyer de préférence au réacteur de polymérisation. On peut utiliser toute source habituelle de vide, désignée par la référence 51; par exemple on peut utiliser l'habituelle source de vide par jet de vapeur. Cependant, on préfère dans la présente invention employer un système simple à faible pression qui utilise des ventilateurs rotatifs comme source de pression négative. Le système de l'invention ne nécessite pas de réfrigération, éliminant par là même un équipement coûteux et une économie de frais de fonctionnement.

On peut également utiliser une pompe à vide; cependant ce système donne une grande quantité d'eau contaminée, et des problèmes d'environnement qui ne sont pas rencontrés avec le système de l'invention.

Les composés volatils provenant du système de dévolatilisation sont soutirés par le vide créé par le dispositif adéquat 51 placé dans le con-

denseur de recyclage 53 qui est refroidi par de l'eau. Le diluant et les monomères condensés traversent le condenseur de recyclage 53 et sont envoyés au réservoir 55 hors duquel ils sont pompés par la pompe de recyclage 57 dans la conduite 59 et renvoyés au réacteur 1.

Les composés recyclés sont de préférence introduits en amont du préchauffeur 8.

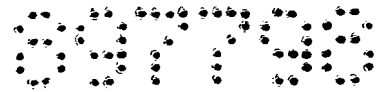
La Figure 3 montre un système de recyclage utilisé de préférence dans la présente invention. On alimente le condenseur de recyclage 53 avec de l'eau de refroidissement par la conduite 61, cette eau quitte le condenseur 53 par la conduite 63. Le condenseur 53 reçoit les composés volatils du dévolatiliseur, et après condensation des volatils, on les transporte sous forme liquide vers le réservoir de recyclage 55, par la conduite 65. Le réservoir de recyclage 55 comporte un piège pour l'enlèvement de l'eau du système.

On connecte le condenseur 53 au dispositif de création de vide par la conduite 67, et on équilibre la pression entre le condenseur et le réservoir 55 au moyen de la conduite 69 qui les relie. Le vide dans le condenseur de recyclage est limité par la tension de vapeur de l'hydrocarbure présent dans le réservoir 55, et par conséquent il est souhaitable une température aussi basse que possible. Généralement on la maintient entre environ 27 et 38°C.

On soutire les monomères liquides et le diluant du réservoir 55, on les pompe par la pompe 57 pour les renvoyer au réacteur de polymérisation par la conduite 59. On peut également prévoir de recycler sélectivement une partie du condensat par la conduite 58 vers le réservoir 55 et/ou une partie de celui-ci vers le condenseur 53 par la conduite 60. Dans ce dernier cas, le liquide recyclé est avantageusement injecté par un orifice de dispersion dans le courant entrant des composés volatils.

Le condenseur 53 est conçu pour avoir une perte de charge de moins d'environ 2 mm de Hg, et il est dimensionné de manière à avoir moins de 2°C entre l'eau de refroidissement et l'hydrocarbure quittant le condenseur. Généralement, l'eau de refroidissement entre à une température comprise entre environ 16 et 29°C, la température de l'eau quittant le condenseur étant comprise entre environ 20 et 32°C.

La pression dans le condenseur est généralement comprise entre 0,015 et 0,02



kg/cm² absolu.

- Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

Dans un réacteur d'un volume de 22.600 litres muni d'un agitateur vertical, on a copolymérisé un mélange de styrène et d'acrylonitrile. On a soutiré du fond du réacteur un courant continu de mélange réactionnel, on l'a fait passer par la boucle externe qui comprenait une zone de mélange statique, et on l'a recyclé au sommet du réacteur avec un débit suffisant pour faire circuler le mélange réactionnel environ 1,2 fois par heure. On fait circuler le mélange au moyen d'une pompe volumétrique qui fonctionnait à vitesse constante.

On a introduit en continu une charge de monomères liquides, composée d'environ 70% en poids de styrène et d'environ 30% en poids d'acrylonitrile, dans le courant de mélange réactionnel en circulation, à un point situé juste avant l'entrée de ce courant dans la zone de mélange statique. Le débit d'alimentation était d'environ 1816 kg/heure.

Au même endroit que celui de l'introduction de la charge fraîche, c'est-à-dire dans la boucle de recyclage externe, on a introduit en continu la charge des monomères recyclés qui comprenait environ 28% en poids de styrène, 34% en poids d'acrylonitrile et 38% en poids de diluant. Le débit d'alimentation en charge de recyclage était de 1998 kg/heure. On mélange vigoureusement la charge fraîche de monomères et celle de monomères recyclés avec le mélange réactionnel au moyen du mélangeur statique. On a ensuite recyclé ce mélange au réacteur.

Grâce à la boucle de recyclage externe ainsi qu'au système d'agitation, comprenant un agitateur suspendu au sommet du réacteur, on a maintenu une composition parfaitement homogène dans la zone de réaction. L'agitateur comprenait à la fois une ancre et des pales du type turbine et tournait à une vitesse de 30 tours/minute.

Ce système d'agitation combinée est suffisant pour assurer un gradient de température maximum de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ dans le mélange réactionnel entre le sommet et le pied du réacteur.

Le réacteur de polymérisation était muni d'une double enveloppe dans laquelle on a fait circuler de l'huile comme fluide d'échange thermique.

On a maintenu la température de l'huile à une valeur constante d'environ 144°C, au moyen d'un contrôle automatique.

Lorsqu'on était en régime permanent, on a maintenu le liquide contenu dans le réacteur à une température d'environ 144°C et à une pression absolue de 2,8 kg/cm². On a maintenu un volume constant de liquide dans le réacteur en soutirant en continu au pied de celui-ci une partie du mélange réactionnel partiellement polymérisé, à un débit égal à celui entrant au réacteur qui résulte de celui de la charge fraîche et de celui de la charge de recyclage. Ce courant est composé d'environ 48% en poids de copolymère styrène/acrylonitrile, de 14,5% en poids de monomère de styrène, de 17,5% en poids de monomère d'acrylonitrile et de 20% en poids de diluant.

Le copolymère, d'une composition homogène, contenait 29% en poids d'acrylonitrile et 71% en poids de styrène. Le copolymère était parfaitement transparent et ne montrait aucune coloration.

On a enlevé la chaleur de polymérisation par ébullition des monomères de la zone de réaction à une vitesse contrôlée. A côté du réacteur, on a placé un échangeur de chaleur tubulaire afin de condenser les vapeurs chaudes, les vapeurs étant condensées à l'intérieur des tubes, l'eau de refroidissement circulant dans l'enveloppe.

On a maintenu un niveau de liquide dans les tubes du condenseur, les monomères étant recyclés immédiatement au réacteur au même point d'introduction que celui de la charge fraîche et du recyclage. On a contrôlé la vitesse de refroidissement en ajustant le niveau de monomère liquide dans les tubes donc en ajoutant la surface disponible pour la condensation. On a dispersé un courant secondaire de monomères refroidis au sommet du condenseur, au-dessus du point où les vapeurs entrent en provenant du réacteur. Le courant de vapeur qui était composé d'environ 8% en poids de styrène, 78% en poids d'acrylonitrile et 14% en poids de diluant, a été introduit au condenseur à une température d'environ 144°C.

On a stocké un volume de condensat provenant du condenseur, dans un réservoir situé entre le condenseur et la pompe de recyclage des condensats. Ce volume était approximativement de 1890 litres.

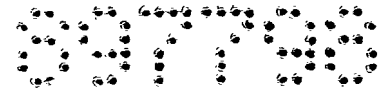
On a ensuite envoyé le mélange copolymère/monomère sortant du réacteur, au dévolatiliseur au moyen d'une pompe à engrenage à vitesse variable. Cette pompe maintenait un niveau constant dans la zone de réaction. On

A

a envoyé ce mélange dans un tube, muni d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide de transfert thermique à une température identique à celle de la double enveloppe du réacteur, pour l'introduire dans le premier dévolatiliseur. Le mélange liquide était à une température d'environ 144°C. Le premier dévolatiliseur était maintenu à une pression absolue de 2 kg/cm² au moyen d'un dispositif de contrôle automatique de pression. On a introduit le mélange liquide dans le dévolatiliseur à un débit de 1000 kg/heure, et il y a eu vaporisation d'une partie des composés volatils présents dans ce mélange liquide, et donc formation de vapeurs qui contenaient environ 19% en poids de styrène, 51% en poids d'acrylonitrile et 30% en poids de diluant. Le mélange polymère résultant était composé d'environ 13% en poids de styrène, 5,5% en poids d'acrylonitrile, 16,5% en poids de diluant et 65% en poids d'un copolymère styrène-acrylonitrile. Ce mélange était à une température de 77°C, il tombe au pied du dévolatiliseur et est entraîné plus loin au moyen d'une pompe. Le rapport monomère styrène/monomère acrylonitrile était approximativement le même que celui rencontré dans la charge d'alimentation du réacteur de polymérisation.

Au pied du dévolatiliseur, la solution de copolymère était introduite dans la partie tube d'un échangeur de chaleur tubulaire; on a porté cette solution à une température de 230°C au moyen de l'huile de chauffage qui circule dans l'enveloppe de l'échangeur. La conception de ce préchauffeur est telle que la vaporisation des monomères se produit à l'intérieur des tubes, ce qui a permis de former un mélange monomère/polymère sous forme de mousse. Les caractéristiques d'écoulement de ce type de mélange sous forme de mousse sont telles qu'elles permettent un transfert de chaleur bien meilleur que celui obtenu avec un échangeur conventionnel de ce type, ce qui permet d'utiliser une zone de chauffage beaucoup plus petite. De plus les tubes sont suffisamment grands pour que le vide du second dévolatiliseur se fasse déjà sentir sur le mélange polymère-monomère contenu dans ces tubes et conduise à la formation d'un mélange polymère/monomère sous forme de mousse. La longueur de chaque tube était de 3,65 m et le diamètre de 3,2 cm.

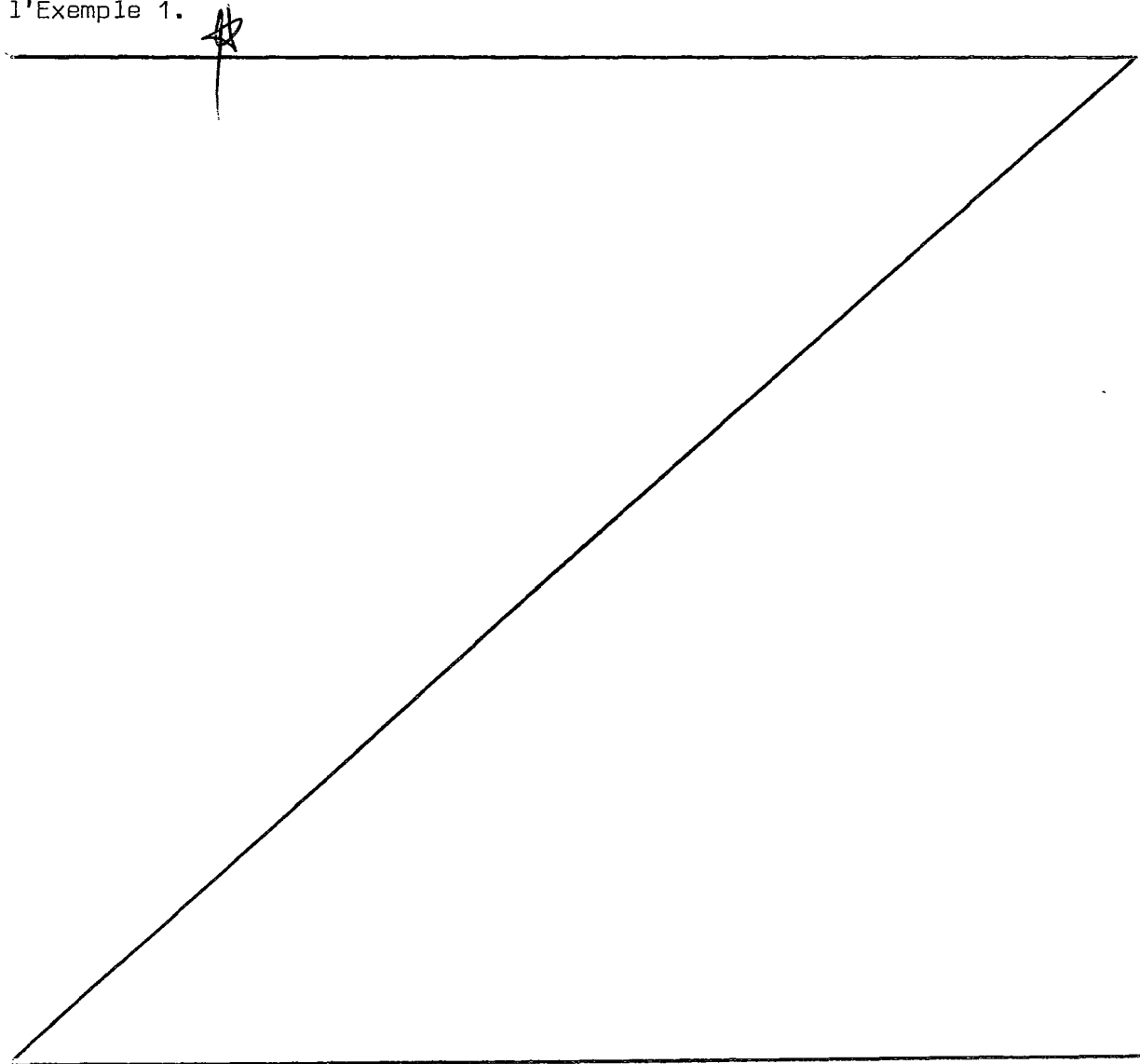
Le mélange constitué de deux phases était sorti du préchauffeur à une température de 233°C et était entré dans le second dévolatiliseur par un orifice de distribution utilisé pour disperser le mélange sous forme de fils. Le second dévolatiliseur fonctionnait à une pression absolue d'environ



0,02 kg/cm² et à une température de 230°C. On a observé une vaporisation qui a donné lieu à la formation de vapeurs composées d'environ 37% en poids de styrène, 16% en poids d'acrylonitrile et 47% en poids de diluant. On a condensé ces vapeurs et on a recyclé le condensat au réacteur. Le copolymère dévolatilisé obtenu était composé d'environ 0,15% en poids de styrène, 0,01% en poids d'acrylonitrile, 0,05% en poids de diluant et 99,79% en poids de copolymère. Ce dernier tombe au pied du dévolatiliseur et est ensuite envoyé à la granulation.

Exemples 2 à 6

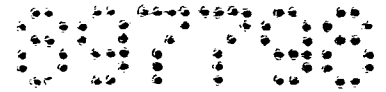
On a répété le procédé décrit à l'exemple 1, mais en faisant varier plusieurs paramètres. Ces paramètres sont indiqués dans le tableau ci-après qui reprend également les propriétés du copolymère obtenu à l'Exemple 1.



000000

EX. N°	POLY TEMP °C	REAC. PRESS Kg/cm ²	AGIT. Tr/M.	ENVELOP. TEMP. °C	CHARGE			% POLYMER	COPOLYMERE				
					DEBIT Kg/hr	% STY-RENE	ACN		DEBIT Kg/hr	% STY-RENE	ACN	PDS MOL.	IND. ECOUL. g/10min
1	144	2,8	30	144	1816	70	30	50	1816	74	26	120.000	14,0
2	155	3,5	26	155	1816	70	30	50	1816	74	26	105.000	27,0
3	130	2,1	26	130	1816	70	30	50	1816	74	26	155.000	3,0
4	144	2,8	30	144	90,8	70	30	50	90,8	74	26	120.000	14,0
5	130	2,1	26	130	1816	60	40	50	1816	67	33	150.000	3,0
6	155	3,5	28	155	9080	70	30	50	9080	74	26	105.000	25,0

[Handwritten mark]



RE V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé de polymérisation en masse continue de monomères styréniques et alcénylnitriles pour produire un copolymère de composé styrénique-composé alcénylnitrile, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
 - introduire en continu dans un réacteur une charge contenant des monomères styréniques et alcénylnitriles dans un rapport prédéterminé, pour produire un mélange réactionnel;
 - soumettre ce mélange réactionnel comprenant des monomères styréniques et alcénylnitriles à des conditions de température et de pression dans lesquelles ces monomères copolymérisent pour produire un copolymère de composé styrénique-composé alcénylnitrile;
 - soumettre ce mélange réactionnel à une agitation suffisante pour maintenir une distribution pratiquement homogène de la composition ainsi qu'une température uniforme, dans le milieu réactionnel;
 - soutirer en continu du réacteur le copolymère de composé styrénique et de composé alcénylnitrile;
 - enlever par dévolatilisation les composés volatils de ce copolymère soutiré du réacteur en reformant d'abord dans la solution de copolymère soutiré un rapport monomère styrénique/monomère alcénylnitrile pratiquement égal à celui de la charge et en chauffant ensuite le copolymère soutiré à une température suffisante pour volatiliser tous les composés volatils qu'il contient et finalement en séparant les composés volatilisés du copolymère non-volatilisé.
- 2) Procédé selon revendication 1 caractérisé en ce que l'on reforme dans la solution de copolymère approximativement le même rapport en monomère que celui de la charge, en soutirant une quantité suffisante de monomère alcénylnitrile.
- 3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'on effectue le soutirage en maintenant la pression dans le premier étage du dévolatiliseur à un niveau suffisant pour avoir une phase vapeur contenant le monomère et en éliminant sélectivement les vapeurs riches en acrylonitrile monomère.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape de chauffage du copolymère soutiré du réacteur consiste à faire passer ce copolymère dans un échangeur de chaleur, à réduire la

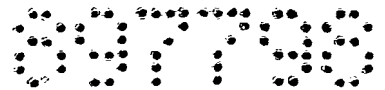
Ø

pression dans cet échangeur d'une quantité suffisante pour provoquer une volatilisation importante des composés volatils du copolymère et pour avoir un écoulement en deux phases sous forme d'une mousse, dans l'échangeur de chaleur.

- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'étape de séparation des composés volatilisés du copolymère soutiré du réacteur consiste à faire passer le courant comprenant les deux phases copolymère/composés volatilisés du dispositif d'échange de chaleur dans une cuve de séparation, et à réduire la pression dans cette cuve à un niveau suffisant pour maintenir les composés volatilisés sous forme vapeur.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'étape de dévolatilisation comprend également les étapes qui consistent à soutirer les composés volatilisés de la cuve de séparation, condenser les composés volatilisés soutirés pour produire un condensat liquide des monomères récupérés, et à recycler le monomère liquide récupéré au réacteur comme partie de la charge de monomères.
- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on introduit dans le réacteur une charge comprenant environ 10 à 60% en poids d'acrylonitrile et de 40 à 90% en poids de styrène, les pourcentages étant basés sur la teneur totale en monomère.
- 8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la charge contient également un diluant pour les monomères à raison d'environ 2 à 50% en poids.
- 9) Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le diluant pour les monomères est choisi dans le groupe comprenant l'éthylbenzène, le butylbenzène, le benzène, le toluène, le xylène ou le cumène.
- 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on soumet le mélange réactionnel à des conditions de copolymérisation permettant d'avoir un taux de transformation allant jusqu'à environ 40% par heure et une conversion en copolymère allant jusqu'à environ 90%.
- 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend en plus une étape pour refroidir le mélange réactionnel, en soutirant du réacteur une phase vapeur contenant des monomères styréniques et alcévnitriles vaporisés.
- 12) Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'étape de refroidi-

dissement du mélange réactionnel comprend la condensation des monomères vaporisés soutirés du réacteur par contact avec une surface de condensation refroidie, pour produire un liquide contenant des monomères condensés, que l'on recycle au réacteur.

- 13) Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que l'on recueille un volume de liquide contenant des monomères condensés et que l'on tient ce volume en réserve pour une introduction sélective dans le réacteur afin de produire un effet de refroidissement instantané.
- 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que l'on recycle une partie du liquide contenant des monomères condensés à l'étape de condensation et que l'on refroidit brusquement le monomère vaporisé soutiré du réacteur en le faisant passer dans le courant de liquide contenant les monomères condensés recyclés.
- 15) Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'on disperse le courant de liquide contenant les monomères condensés recyclés en forme de rideau.
- 16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'on envoie le liquide contenant les monomères condensés recyclés contre la surface refroidie pour éviter une accumulation de monomères polymérisés sur cette surface.
- 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'on met en contact les parois du réacteur avec un liquide de refroidissement.
- 18) Appareillage utilisé pour réaliser la polymérisation en masse continue des monomères styréniques et alcénylnitriles pour produire des copolymères de composés styréniques et de composés alcénylnitriles, caractérisé en ce qu'il comprend
 - des moyens pour introduire en continu dans un réacteur une charge contenant des monomères styréniques et alcénylnitriles dans un rapport prédéterminé, pour produire un mélange réactionnel;
 - des moyens pour soumettre ce mélange réactionnel comprenant des monomères styréniques et alcénylnitriles à des conditions de température et de pression dans lesquelles les monomères copolymérisent pour produire un copolymère de composé styrénique et de composé alcénylnitrile;
 - des moyens pour soumettre ce mélange réactionnel à une agitation suffisante pour maintenir une distribution pratiquement homogène de la



- composition ainsi qu'une température uniforme, dans le milieu réactionnel;
- des moyens pour soutirer en continu du réacteur le copolymère de composé styrénique-composé alcénylnitrile;
 - un dévolatiliseur pour enlever les composés volatils du copolymère de composé styrénique-composé alcénylnitrile soutiré du réacteur, ce dévolatiliseur étant constitué par (a) un premier étage comprenant des moyens pour reformer dans le copolymère soutiré un rapport monomère styrénique/monomère alcénylnitrile approximativement identique à celui de la charge, et (b) un second étage comprenant des moyens pour chauffer le copolymère soutiré de composé styrénique-composé alcénylnitrile à une température suffisante pour volatiliser pratiquement tous les composés volatils qu'il contient, et des moyens pour séparer les composés volatilisés du copolymère non-volatilisé.
- 19) Appareillage selon la revendication 18 caractérisé en ce que dans le premier étage du dévolatiliseur, les moyens pour reformer le rapport monomère styrénique/monomère alcénylnitrile comprennent des moyens pour soutirer une quantité suffisante de monomère alcénylnitrile afin de reformer ce rapport.
- 20) Appareillage selon la revendication 19, caractérisé en ce que les moyens pour soutirer les monomères alcénylnitriles comprennent des moyens pour maintenir la pression dans ce premier étage à un niveau suffisant pour obtenir une phase vapeur contenant le monomère et des moyens pour éliminer sélectivement les vapeurs riches en monomère alcénylnitrile
- 21) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 18 à 20 caractérisé en ce que les moyens de chauffage du second étage du dévolatiliseur comprennent un échangeur de chaleur, des moyens pour amener le copolymère de composé styrénique-composé alcénylnitrile soutiré dans cet échangeur, des moyens pour réduire la pression dans cet échangeur d'une quantité suffisante pour provoquer une volatilisation importante des composés volatils contenus dans le copolymère, pour former un écoulement en deux phases sous forme de mousse du courant de copolymère traversant cet échangeur de chaleur.
- 22) Appareillage selon la revendication 21 caractérisé en ce que l'échangeur de chaleur comporte plusieurs tubes pour le copolymère, ces tubes ayant

Handwritten signature or mark.

un diamètre suffisamment grand pour permettre le dit écoulement en deux phases sous forme de mousse.

- 23) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que les moyens de séparation disposés dans le second étage du dévolatiliseur comprennent une cuve de séparation, des moyens pour amener le courant comprenant les deux phases copolymère/composés volatilisés de l'échangeur de chaleur à la cuve de séparation, des moyens pour réduire la pression dans cette cuve de séparation à un niveau suffisant pour maintenir les composés volatilisés en phase vapeur.
- 24) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 18 à 23 caractérisé en ce que le dévolatiliseur comprend également des moyens pour soutirer les composés dévolatilisés de cette cuve de séparation, un condenseur pour condenser les produits volatilisés soutirés pour produire un condensat liquide de monomères récupérés et des moyens pour recycler ce condensat liquide au réacteur comme partie de la charge de monomères.
- 25) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 18 à 24 caractérisé en ce qu'il comprend en plus des moyens pour refroidir le mélange réactionnel en soutirant du réacteur une phase vapeur comprenant des monomères styréniques et alcélynitriles, un condenseur pour condenser ces monomères styréniques et alcélynitriles pour produire un liquide contenant les monomères condensés, et des moyens pour recycler ce liquide au réacteur.
- 26) Appareillage selon la revendication 25, caractérisé en ce que les dits moyens pour refroidir le mélange réactionnel comprennent en plus un réservoir pour recueillir un volume de liquide contenant des monomères condensés et des moyens pour introduire sélectivement ce liquide dans le réacteur pour produire un effet de refroidissement instantané.
- 27) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 25 et 26 caractérisé en ce que les dits moyens pour refroidir le mélange réactionnel comprennent des moyens pour recycler une partie du liquide contenant des monomères condensés au condenseur et des moyens pour refroidir rapidement le monomère vaporisé soutiré du réacteur en le faisant passer à travers un courant de liquide contenant des monomères condensés recyclés.
- 28) Appareillage selon la revendication 27 caractérisé en ce que les moyens pour refroidir rapidement le monomère vaporisé, consistent à produire un

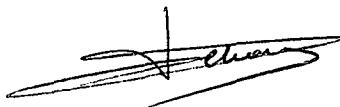
- courant liquide contenant des monomères condensés, distribué sous forme d'un rideau, au travers duquel on fait passer les monomères vaporisés.
- 29) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 25 à 28 caractérisé en ce que les moyens pour refroidir le mélange réactionnel comprennent en plus des moyens pour envoyer le liquide contenant des monomères condensés recyclés contre la surface refroidie afin d'empêcher l'accumulation de monomère polymérisé sur cette surface.
- 30) Appareillage selon l'une quelconque des revendications 25 à 29 caractérisé en ce que les moyens pour refroidir le mélange réactionnel comprennent en plus des moyens pour mettre en contact les parois du réacteur avec un liquide de refroidissement.
- 31) Appareillage selon l'une quelconque des revendication 18 à 30 caractérisé en ce qu'il comprend en plus un préchauffeur de la charge situé avant les moyens pour introduire cette charge dans le réacteur.

Bruxelles, le *21 septembre 1983*

Par Pon de la Société COSDEN TECHNOLOGY INC.



un mot en italique page 1 et page 27



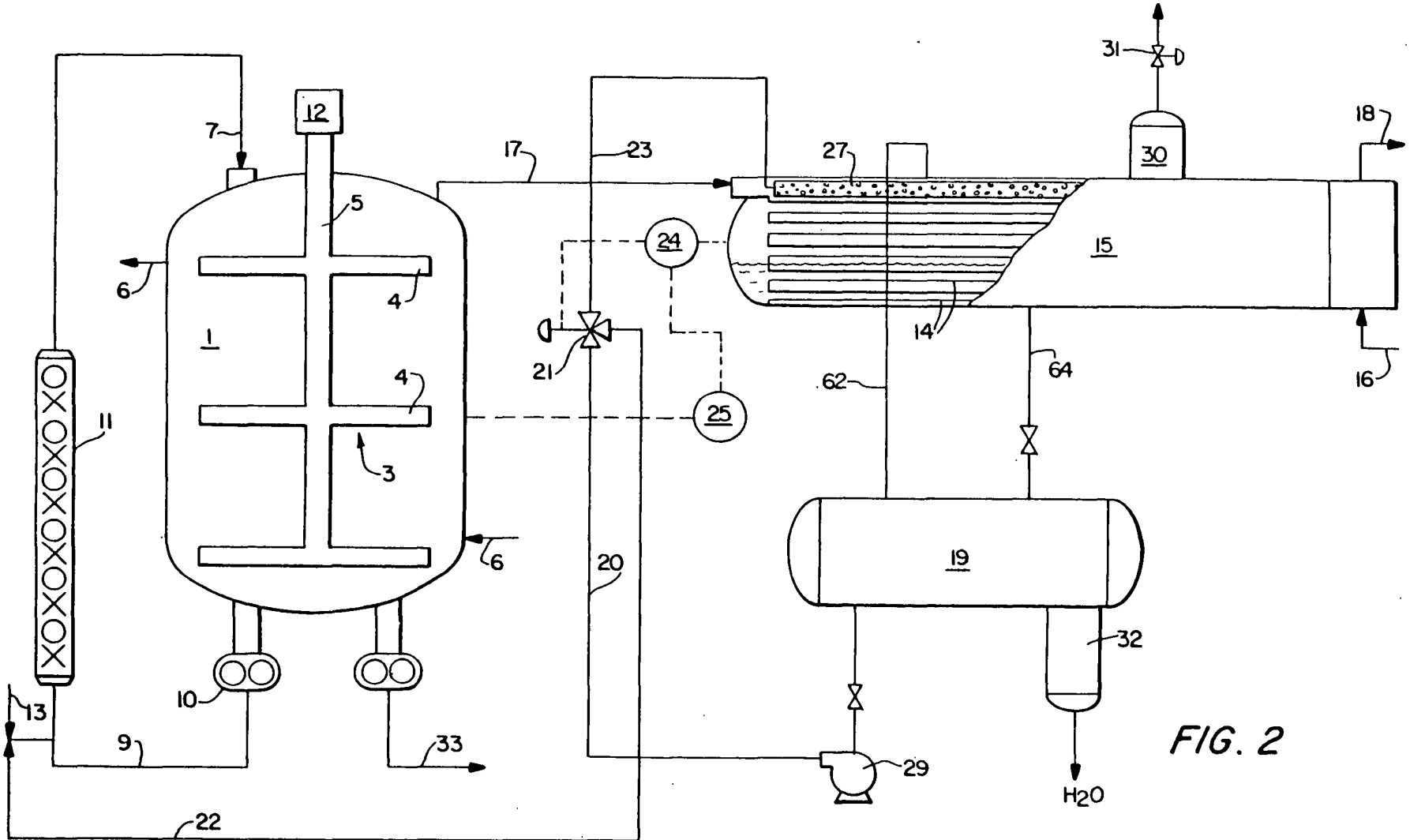


FIG. 2

Bruxelles, le 11 septembre 1983
Par Pon de la Société dite COSDEN TECHNOLOGY INC.

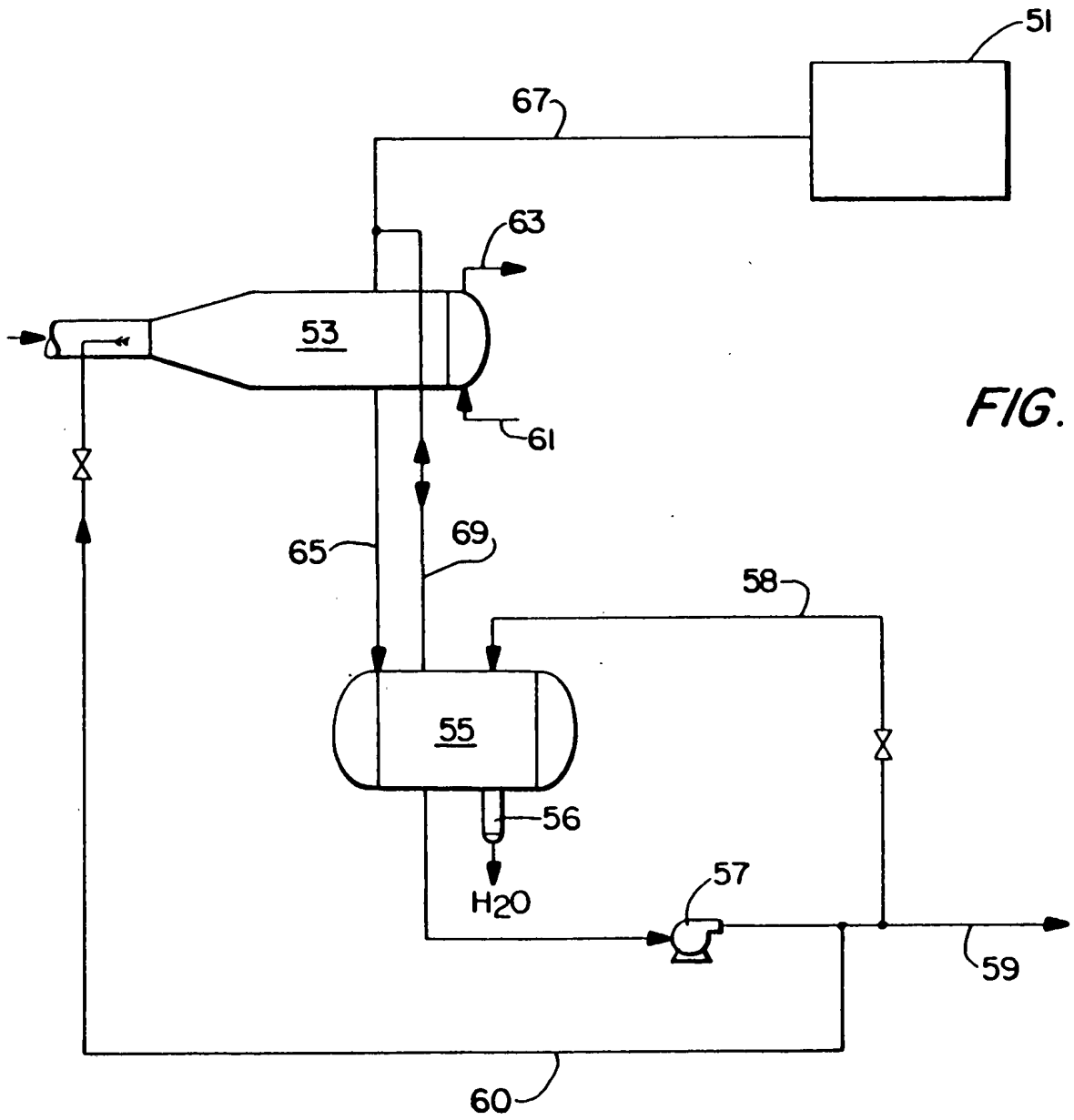


FIG. 3

Bruxelles, le 21 novembre 1983
Par Pon de la Société dite COSDEN TECHNOLOGY INC.