



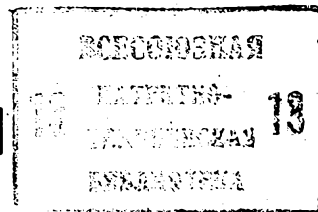
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1113384** **A**

3 (5D) C 08 F 10/02; C 08 F 6/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3382142/23-05

(22) 15.01.82

(46) 15.09.84. Бюл. № 34

(72) Ю.Н.Кондратьев, В.М.Кобяков,
А.В.Поляков и О.А.Тубина

(53) 678.742.2.02(088.8)

(56) 1. Голосов А.П., Динцес А.И.
Технология производства полиэтилена
и полипропилена. М., "Химия", 1978.

2. Заявка Франции № 2460306,
кл. C 08 F 10/02, опублик. 1981 (про-
тотип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕ-
ФИНОВ полимеризацией этилена или со-
полимеризацией его с винилацетатом
по методу высокого давления в трубча-
том реакторе в присутствии радикаль-
ных инициаторов с последующим отделе-
нием непрореагировавших мономеров от
расплава полимера в три стадии при
обработке расплава при 25-30 МПа и

220-280° С в отделителе высокого дав-
ления на первой стадии и при 1,5 -
2,0 МПа 220-280° С в отделителе сред-
него давления на второй стадии, и
возвратом выделенных мономеров в труб-
чатый реактор и грануляцией расплава,
отличающийся тем, что,
с целью снижения энергозатрат, упро-
щения технологии и повышения безопас-
ности процесса, на третьей стадии
расплавы обрабатывают в экструдере
сначала при 0,1-0,5 МПа и 210-270° С
и затем при 70-100 мм рт.ст. и 210-
270° С.

2. Способ по п. 1, отличаю-
щийся тем, что перед подачей
расплава в отделитель высокого давле-
ния проводят отделение от него непро-
реагировавших мономеров в отделителе
сверхвысокого давления при 80-100 МПа
и 280-290° С, которые также возвраща-
ют в трубчатый реактор.

СССР **SU** (11) **1113384** **A**

Изобретение относится к технологии получения полиолефинов (полиэтилена или сополимеров этилена с винилацетатом) по методу высокого давления и может быть использовано в химической промышленности.

Известен способ получения полиэтилена полимеризацией этилена в трубчатом реакторе по методу высокого давления в присутствии радикалообразующего инициатора.

После проведения полимеризации реакционную смесь, выходящую из реактора, направляют в отделитель высокого давления, в котором при 25-30 МПа и 200°С проводят разделение непрореагировавшего мономера от расплава полиэтилена. Из отделителя высокого давления полиэтилен поступает в отделитель низкого давления, в котором проводят дополнительное отделение оставшегося мономера при давлении 0,4-7 МПа, затем расплав полиэтилена направляют в экструдер-гранулятор, продавливают через фильеры под давлением 20-25 МПа и полученные гранулы подают на переработку. Возвратный газ из отделителя высокого давления направляют на компримирование до реакционного давления с последующей подачей в реактор полимеризации. Возвратный газ из отделителя низкого давления направляют на компримирование бустерным компрессором с последующим компримированием промежуточным и реакционным компрессорами и подачей компримированного потока в реактор полимеризации [1].

Этому способу, принятому за базовый объект, присущи следующие недостатки: повышенный расход энергозатрат при выделении полимера, сравнительно высокое содержание непрореагировавшего мономера в расплаве полимера, подаваемого на грануляцию, высокое содержание мономера в гранулах полимера требует дополнительной дегазации гранул полимера на стадии конфекционирования для предотвращения загораний и взрывов этилена с воздухом в бункерах.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения полиолефинов полимеризацией этилена или сополимеризацией его с винилацетатом по методу высокого давления в трубчатом реакторе в присутствии радикальных инициа-

торов с последующим отделением непрореагировавших мономеров от расплава полимера в три стадии при обработке расплава при 25-30 МПа и 220-280°С в отделителе высокого давления на первой стадии и при 1,5-2,0 МПа и 220-280°С в отделителе среднего давления на второй стадии, и возвратом выделенных мономеров в трубчатый реактор и грануляцией расплава.

При этом на третьей стадии отделения непрореагировавших мономеров осуществляют в отделителе низкого давления при 0,1-0,15 МПа и 200-270°С [2].

Однако этот способ характеризуется повышенным расходом энергозатрат при выделении полиэтилена, относительно высоким содержанием непрореагировавшего мономера как в расплаве полимера, подаваемого на грануляцию, так и в гранулах полимера, что вызывает взрывоопасность процесса.

Цель изобретения - снижение энергозатрат, упрощение технологии и повышение безопасности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения полиолефинов полимеризацией этилена или сополимеризацией его с винилацетатом по методу высокого давления в трубчатом реакторе в присутствии радикальных инициаторов с последующим отделением непрореагировавших мономеров от расплава полимера в три стадии при обработке расплава при 25-30 МПа и 220-280°С в отделителе высокого давления на первой стадии и при 1,5-2,0 МПа и 220-280°С в отделителе среднего давления на второй стадии, и возвратом выделенных мономеров в трубчатый реактор и грануляцией расплава, на третьей стадии расплав обрабатывают в экструдере сначала при 0,1-0,5 МПа и 210-270°С и затем при 70-100 мм рт.ст. и 210-270°С.

Кроме того, перед подачей расплава в отделитель высокого давления проводят отделение от него непрореагировавших мономеров в отделителе сверхвысокого давления при 80-100 МПа и 280-290°С, которые также возвращают в трубчатый реактор.

Процесс (со)полимеризации проводят, например, в трехзонном трубчатом реакторе при 250-340°С и 200-250 МПа в присутствии свободнорадикального инициатора, например кисло-

рода, ди-трет-бутилперекиси, перекиси фракций C_7-C_9 жирных кислот, третичнобутилпербензоата и т.д.

На фиг. 1 представлена технологическая схема получения (со)полимеров этилена с трехстадийным отделением непрореагировавших мономеров от полимеров (вариант 1).

Свежий этилен, поступающий на установку, смешивается с возвратным газом среднего давления, утечками из компрессора второго каскада и поступает в компрессор 1 первого каскада, где сжимается до промежуточного давления, а утечки из компрессора 1 поступают на установку газоразделения. При необходимости в линию этилена перед компрессором 1 вводится кислород и модификатор. Сжатой до промежуточного давления этилен смешивается с потоком возвратного газа высокого давления и поступает на всас компрессора 2 второго каскада. При сополимеризации этилена в возвратный газ высокого давления вводится винилацетат.

В компрессоре 2 реакционная смесь сжимается до рабочего давления и поступает в 3-зонный трубчатый реактор 3. Перед реактором в реакционную смесь предусмотрен ввод инициатора радикального типа (перекись).

После проведения (со)полимеризации реакционная смесь поступает в отделитель 4 высокого давления, где происходит отделение (со)полимера от непрореагировавшего мономера. Выделившийся этилен или смесь этилена с винилацетатом поступает в систему охлаждения и очистки возвратного газа высокого давления, после чего направляется на всас компрессора 2 второго каскада.

После отделителя 4 высокого давления расплав полимера, содержащий этилен или смесь мономеров, поступает в отделитель 6 среднего давления, где происходит дальнейшее отделение (со)полимера от растворенных в нем мономеров. Возвратный газ среднего давления проходит систему 7 очистки и охлаждения и поступает на всас компрессора 1 первого каскада. Из отделителя 6 среднего давления расплав (со)полимера подается в экструдер 8 первичной грануляции, в котором производят окончательное выделение моно-

меров из расплава и грануляцию полимера.

На фиг. 2 представлена технологическая схема получения (со)полимеров этилена с четырехстадийным отделением непрореагировавших мономеров от полимера (вариант 2).

Свежий этилен, поступающий на установку, смешивается с возвратным газом среднего давления, утечками из компрессора второго каскада и поступает в компрессор 1 первого каскада, где сжимается до промежуточного давления, а утечки газа из компрессора 1 поступают на установку газоразделения. При необходимости в линию этилена перед компрессором 1 вводится кислород или модификатор.

Сжатый газ промежуточного давления этилен смешивается с потоком возвратного газа высокого давления и поступает на всас компрессора 2 второго каскада. При сополимеризации этилена с винилацетатом в возвратный газ высокого давления вводится винилацетат. Во всасывающую линию второй ступени компрессора 2 подается возвратный газ сверхвысокого давления.

В компрессоре 2 смесь сжимается до рабочего давления и поступает в 3-зонный трубчатый реактор 3. Перед реактором в реакционную смесь предусмотрен ввод инициатора радикального типа (перекись).

После проведения (со)полимеризации реакционная смесь поступает в отделитель 4 сверхвысокого давления, в котором происходит отделение (со)полимера от непрореагировавших мономеров. Выделившийся этилен или смесь этилена с винилацетатом поступает в систему охлаждения и очистки возвратного газа сверхвысокого давления и направляется во всасывающую линию второй ступени компрессора 2.

Из отделителя 4 сверхвысокого давления расплав полимера, содержащий этилен или смесь мономеров, поступает в отделитель 6 высокого давления, где происходит дальнейшее отделение (со)полимера от растворенных в нем мономеров. Возвратный газ высокого давления проходит систему 7 очистки и охлаждения возвратного газа высокого давления и поступает на всас компрессора 2 второго каскада.

Из отделителя 6 высокого давления расплав (со)полимера поступает в отделитель 8 среднего давления, где

происходит дальнейшее отделение (со)-полимеров от мономеров. Возвратный газ среднего давления проходит систему 9 очистки и охлаждения возвратного газа среднего давления и поступает на всас компрессора 1 первого каскада.

Из отделителя 8 среднего давления расплав (со)полимера подается в экструдер первичной грануляции 10, в котором проводят окончательное выделение мономеров из расплава и грануляцию полимера.

Пример 1 (фиг. 1, вариант 1). Свежий этилен в количестве 12840 кг/ч смешивают с 3340 кг/с возвратного газа среднего давления, поступающего из системы 5 очистки и охлаждения и утечками мономера из сальников компрессора 2 второго каскада в количестве 3600 кг/ч. Полученную смесь в количестве 24800 кг/ч сжимают в компрессоре 1 до давления 250 МПа и смешивают с 66200 кг/ч возвратного газа высокого давления, поступающего из 6. Полученный смешанный поток в количестве 90000 кг/ч компримируют до реакционного давления 250 МПа в компрессоре 2 и подают в 3-зонный трубчатый реактор 3. Полимеризацию проводят при 290°С в присутствии 22 ppm кислорода. Получают 20000 кг полиэтилена в час. После проведения полимеризации полученную реакционную смесь направляют в отделитель 4 высокого давления, где проводят разделение непрореагировавшего этилена от расплава полиэтилена при 220°С и давлении 25 МПа. Выходящий из отделителя 4 этилен в количестве 66200 кг/ч, пройдя систему 5 охлаждения и очистки при 40°С, поступает на всас компрессора 2. Расплав полимера с содержанием 19 мас.% этилена направляется в отделитель 6 среднего давления, где проводят отделение этилена при 220°С и 1,5 МПа. Выделенный этилен в количестве 3340 кг/ч охлаждается до 40°С в системе 7 очистки и охлаждения возвратного газа, поступает на всас компрессора 1. Из отделителя 6 среднего давления расплав полиэтилена с содержанием 2,3 мас.% этилена подают в экструдер 8 первичной грануляции, где на первой стадии проводят предварительное отделение этилена от полиэтилена при 220°С и 0,1 МПа. Выделившийся этилен в количестве 430 кг/ч поступает на уста-

новку газоразделения. Расплав полиэтилена с содержанием 0,15 мас.% этилена подается экструдером на вторую ступень отделения этилена от полиэтилена, где при 200°С и 70 мм рт.ст. происходит окончательное выделение непрореагировавшего этилена в количестве 30 кг/ч. Выделившийся этилен подается на факел.

Получают 20000 кг/ч полиэтилена (конверсия 22,2%), имеющего следующие характеристики: плотность (ρ) 0,920 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР) 0,1 г/10 мин, разрушающее напряжение при растяжении (σ) $110 \cdot 10^5$ Н/м², предел текучести при растяжении $100 \cdot 10^5$ Н/м², относительное удлинение (ϵ) 500%.

Параметры стадий отделения мономера из расплава полимера приведены в таблице.

Примеры 2 - 3 (фиг. 1, вариант 1). Опыты проводят в условиях примера 1, но выделение непрореагировавшего этилена от расплава полиэтилена проводят при параметрах, указанных в таблице.

Свойства полученных продуктов соответствуют свойствам полиэтилена, полученного в примере 1.

Пример 4 (фиг. 1, вариант 1). Опыт проводят в условиях примера 1, но проводят сополимеризацию этилена с 4550 кг/ч винилацетата. Получают 17200 кг/ч сополимера с содержанием 5 мас.% винилацетата. Сополимер характеризуется следующими свойствами: ρ 0,925 г/см³, ПТР 5 г/10 мин, σ $115 \cdot 10^5$ Н/м², ϵ = 650%. Конверсия составляет 19%.

Гранулы полимера с содержанием 0,005 мас.% мономера подаются в цех конфекционирования. Низкое содержание мономера в гранулах не требует продувки бункеров сжатым воздухом, что повышает безопасность работы и упрощает технологическую схему.

Пример 5 (фиг. 2, вариант 2). Свежий этилен в количестве 18860 кг/ч смешивается с 3340 кг/ч возвратного этилена среднего давления, поступающего из системы 9 очистки и охлаждения и утечками из сальников компрессора 2 второго каскада в количестве 3600 кг/ч. Полученную смесь в количестве 24800 кг/ч сжимают в компрессоре 1 до давления 25 МПа и смешивают с 3680 кг/ч возвратного газа высокого давления, поступающего

из 7. Полученный смешанный поток в количестве 28480 кг/ч компримируют в первой ступени компрессора 2 второго каскада до давления 80 МПа и смешивают с 62520 кг/ч возвратного газа сверхвысокого давления, поступающего из 5. Полученную смесь в количестве 90000 кг/ч сжимают во второй ступени компрессора 2 до рабочего давления 250 МПа и подают в 3-звенный трубчатый реактор 3.

Полимеризацию проводят при 290°С в присутствии 22 ppm кислорода. После проведения полимеризации полученную реакционную смесь направляют в отделитель 4 сверхвысокого давления, где при 280°С и давлении 80 МПа проводят разделение непрореагировавшего этилена от расплава полиэтилена. Выделившийся в отделителе 4 этилен в количестве 62520 кг/ч, пройдя систему 5 охлаждения и очистки при 40°С, поступает во всасывающую линию второй ступени компрессора 2.

Расплав полимера с содержанием 37,4 мас.% этилена направляется в отделитель 6 высокого давления, где проводят отделение этилена при 220°С и 25 МПа. Выделенный этилен в количестве 3680 кг/ч охлаждается до 40°С в системе 7 охлаждения в очистки и поступает на всас компрессора 2 второго каскада. Из отделителя 6 расплав полимера с содержанием 19 мас.% этилена поступает в отделитель 8 среднего давления, где при 220°С и 1,5 МПа дополнительно отделяют этилен от полиэтилена. Выделившийся этилен в количестве 3340 кг/ч, пройдя систему 9 охлаждения и очистки с температурой 40°С, поступает на всас компрессора 1 первого каскада.

Из отделителя 8 среднего давления расплав полиэтилена с содержанием 2,3 мас.% этилена подают в экструдер 10 первичной грануляции, где сначала проводят предварительное отделение этилена от полимера при 220°С и 0,1 МПа. Выделившийся этилен в количестве 430 кг/ч поступает на установку газоразделения. Расплав этилена с содержанием 0,15 мас.% этилена по-

дается экструдером на вторую ступень отделения этилена от полиэтилена, где при 200°С и 70 мм рт.ст. происходит окончательное выделение этилена в количестве 30 кг/ч. Выделившийся этилен подается на факел.

Получают 20000 кг/ч полиэтилена (конверсия 22,2%), имеющего следующие характеристики: δ 0,919 г/см³, ПТР 0,1 г/10 мин; $\sigma_p = 110 \cdot 10^5$ Н/м², $\eta = 500\%$.

Примеры 6-7 (фиг. 2, вариант 2). Опыты проводят в условиях примера 5, но выделение непрореагировавшего этилена от полиэтилена проводят при параметрах, указанных в таблице. Свойства полученных продуктов тождественны свойствам полиэтилена, полученного в примере 5.

Предлагаемый способ обеспечивает снижение расхода электроэнергии по сравнению с обычной схемой получения полиэтилена по методу высокого давления с двухстадийным выделением полимера в отделителях высокого и низкого давления на 50 кВт/ч на 1 т полиэтилена.

Кроме того, предлагаемый способ обеспечивает экономию электроэнергии за счет ликвидации продувки сжатым воздухом гранул полиэтилена в бункерах на стадии конфекционирования и за счет снижения нагрузки на первую ступень компрессора второго каскада.

Предлагаемый способ позволяет также значительно упростить процесс путем исключения из схемы газодувки и трубопровода для продувки бункеров сжатым воздухом, сокращения вдвое количества бункеров для хранения гранул полиэтилена, так как гранулы полиэтилена могут сразу отгружаться потребителю или подаваться на упаковку в мешки.

Повышение безопасности процесса достигается за счет снижения концентрации этилена в грануляте до величины порядка 0,005-0,007 мас.% (пример 1-7), что исключает образование взрывоопасных смесей этилена с воздухом при хранении гранул полиэтилена в бункерах.

При- мер, №	Отделитель								
	сверхвысокого давления			высокого давления			среднего давления		
	Р, МПа	Т, °С	Содер- жание моно- меров, мас. %	Р, МПа	Т, °С	Содер- дание моно- меров, мас. %	Р, МПа	Т, °С	Содер- жание моно- мера, мас. %
1	-	-	-	25	220	19,0	1,5	220	2,30
2	-	-	-	30	280	22,5	2,0	280	2,85
3	-	-	-	28	250	19,8	1,8	250	2,70
4	-	-	-	25	220	19,0	1,5	220	2,30
5	80	280	37,4	25	220	19,0	1,5	220	2,30
6	90	290	40,3	30	280	22,5	2,0	280	2,85
7	100	280	43,0	28	250	19,8	1,8	250	2,70

Продолжение таблицы

При- мер, №	Экструдер первичной грануляции					
	I стадия отделения			II стадия отделения		
	Р, МПа	Т, °С	Содер- жание моно- мера, мас. %	Р, мм рт.ст.	Т, °С	Содержание мономера, мас. %
1	0,1	210	0,15	70	210	0,005
2	0,5	270	0,40	100	270	0,007
3	0,3	250	0,30	85	250	0,005
4	0,1	210	0,15	70	210	0,005
5	0,1	210	0,15	70	210	0,007
6	0,5	270	0,40	100	250	0,007
7	0,3	250	0,30	85	270	0,058

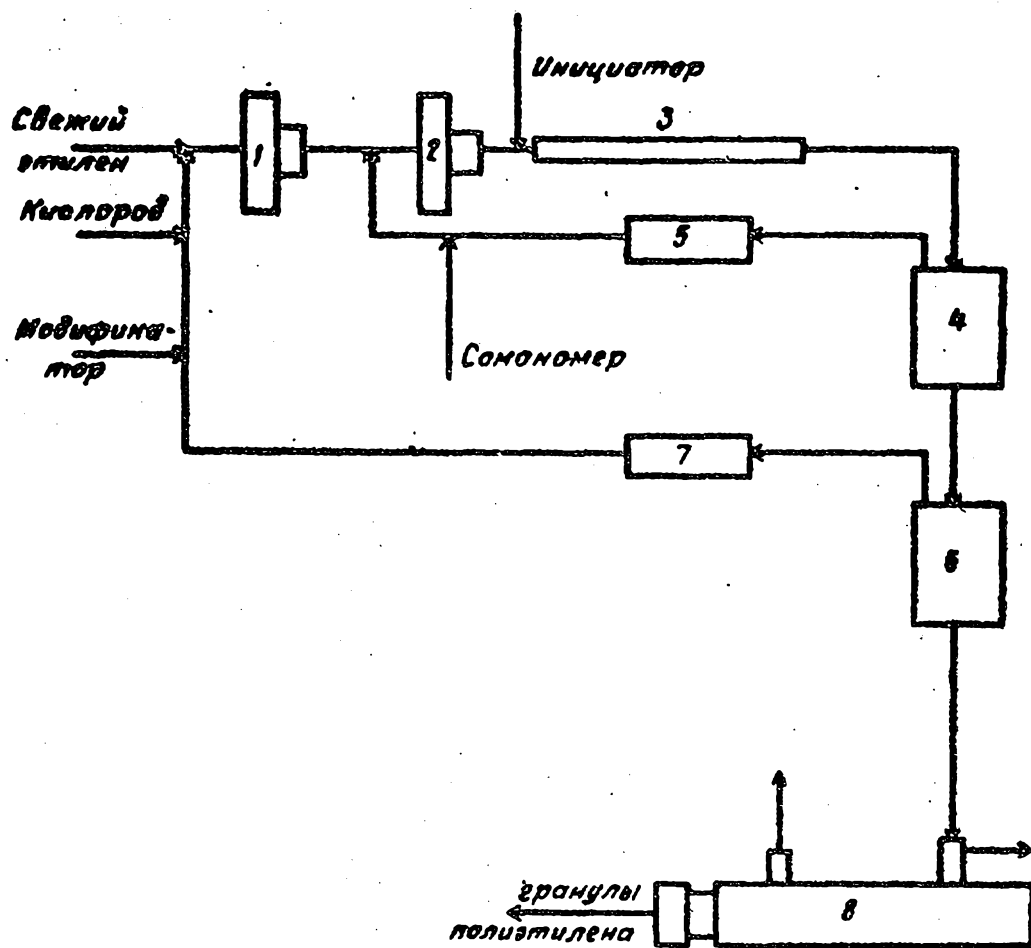
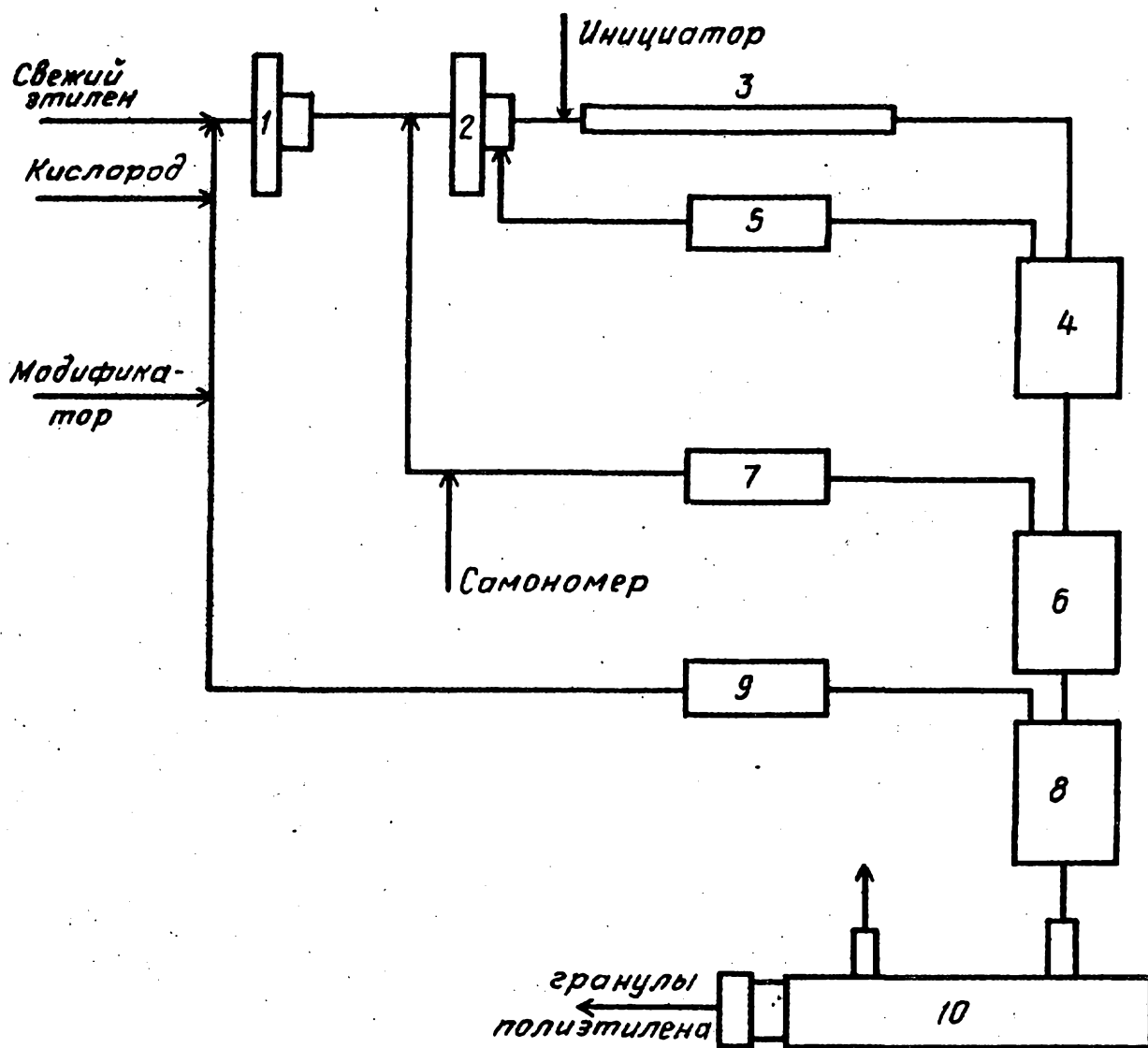


Fig. 1



Фиг. 2

Редактор Н. Киштулинец Составитель А. Горячев
Техред Л. Микеш Корректор М. Шароши

Заказ 6524/19

Тираж 468

Подписное

**ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий**

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4