



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 2/14 (2018.08); C08F 210/16 (2018.08); C08F 2400/02 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017101159, 22.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.06.2015

Дата регистрации:
14.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.06.2014 EP 14173893.0

(43) Дата публикации заявки: 25.07.2018 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 14.02.2019 Бюл. № 5

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.01.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/063990 (22.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/197558 (30.12.2015)

Адрес для переписки:
123242, Москва, Кудринская площадь, 1, а/я 35,
"Михайлюк, Сороколат и партнеры-патентные
поверенные"

(72) Автор(ы):

КУЭЛЬ Рейнхард (DE),
КАРВАХАЛЬ Родриго (DE),
МАЙЕР Герхардус (DE),
ДАММ Эльке (DE),
ПАЙМАН Фил (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛ ПОЛИОЛЕФИН ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2336200 A1, 22.06.2011. RU
2342402 C2, 27.12.2008. US 2005/267267 A1,
01.12.2005. RU 2361883 C2, 20.07.2009.

(54) СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Способ управления суспензионной полимеризацией для получения полиэтилена. Полиэтилен получают в каскаде реакторов полимеризации реакцией катализатора Циглера, этилена и либо водорода, либо, в качестве сомономер(ов), одного или нескольких C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водорода и одного или нескольких C₃-C₁₀ альфа-олефинов при температуре 60-95°C и при давлении 0,15-3 МПа. Каскад реакторов содержит первый реактор полимеризации и один или несколько

последующих реакторов полимеризации, причем первый реактор полимеризации содержит в качестве суспензии дисперсный полиэтилен в суспензионной среде, содержащей разбавитель. Парциальное давление этилена поддерживается регулированием скорости подачи катализатора в реактор полимеризации, а соотношения парциальных давлений водорода/этилена и сомомера/этилена поддерживаются регулированием скоростей подачи водорода и/или одного или более сомономеров в реактор

полимеризации. Технический результат – получение бимодального или мультимодального полиэтилена в каскаде реакторов с более точным

управлением каждым реактором, обеспечивающее лучший контроль полимерных свойств конечного продукта. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 ил.

R U 2 6 7 9 8 9 9 C 2

R U 2 6 7 9 8 9 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 2/01 (2006.01)*C08F 2/18* (2006.01)*C08F 2/12* (2006.01)*C08F 10/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 2/14 (2018.08); *C08F 210/16* (2018.08); *C08F 2400/02* (2018.08)(21)(22) Application: **2017101159, 22.06.2015**(24) Effective date for property rights:
22.06.2015Registration date:
14.02.2019

Priority:

(30) Convention priority:
25.06.2014 EP 14173893.0(43) Application published: **25.07.2018** Bull. № 21(45) Date of publication: **14.02.2019** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **25.01.2017**(86) PCT application:
EP 2015/063990 (22.06.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/197558 (30.12.2015)

Mail address:

**123242, Moskva, Kudrinskaya ploshchad, 1, a/ya
35, "Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery-patentnye
poverennye"**

(72) Inventor(s):

**KUEHL, Reinhard (DE),
CARVAJAL, Rodrigo (DE),
MEIER, Gerhardus (DE),
DAMM, Elke (DE),
PYMAN, Phil (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASELL POLYOLEFINE GMBH (DE)(54) **PROCESS FOR CONTROLLING ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method for controlling the suspension polymerization to obtain polyethylene. Polyethylene is obtained in a cascade of polymerization reactors by the reaction of a Ziegler catalyst, ethylene and either hydrogen, or, as comonomer (s), of one or several C₃-C₁₀ alpha olefins, or hydrogen and one or more C₃-C₁₀ alpha olefins at a temperature of 60–95 °C and at a pressure of 0.15–3 MPa. Said cascade of reactors contains a first polymerization reactor and one or more subsequent polymerization reactors, with the first polymerization reactor containing dispersed

polyethylene as a suspension in a suspension medium containing a diluent. Further, the ethylene partial pressure is maintained by regulating the catalyst feed rate to the polymerization reactor, and the hydrogen / ethylene partial pressure ratio and comonomer / ethylene are supported by adjusting the feed rates of hydrogen and / or one or more comonomers to the polymerization reactor.

EFFECT: obtaining bimodal or multimodal polyethylene in a cascade of reactors with more precise control of each reactor, providing better control of the polymer properties of the final product.

14 cl, 3 dwg

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу управления полимеризацией этилена. В частности настоящее изобретение относится к способу управления процессом суспензионной полимеризации с помощью газофазного анализа паровой фазы реактора.

5 Предмет настоящего изобретения относится к процессу получения полиэтилена способом суспензионной полимеризации.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сфера применения полиэтиленовых изделий хорошо известна. Для производства полиэтилена применяются различные технологические процессы, включая: газофазную полимеризацию, полимеризацию в растворе и суспензионную полимеризацию. В суспензионных процессах полимеризации этилена используются разбавители, например гексан или изобутан, для растворения мономера этилена, сомономеров и водорода, а мономер(ы) подвергают полимеризации в присутствии катализатора. После полимеризации полимерный продукт присутствует в виде суспензии дисперсного

10 полиэтилена во взвешенном состоянии в жидкой среде.

В технологических процессах, использующих каскад из нескольких реакторов, и описанных, например, в патентах WO 2005/077992 A1 или WO 2012/028591 A1, реакторы могут работать параллельно или последовательно, а типы, количества мономера и условия могут меняться в каждом реакторе для получения различных полиэтиленовых

20 материалов, в том числе унимодальных или мультимодальных полиэтиленовых материалов. Такие мультимодальные композиции используются в различных сферах, например, в патенте WO 2012/069400 A1 описываются тримодальные полиэтиленовые композиции для выдувного формования.

В технологических процессах получения полиэтилена, подача сомономеров и водорода вместе с этиленом, в качестве основного мономера, позволяет привести свойства получаемого полиэтилена в соответствие с требуемыми значениями. Добавление сомономера уменьшает плотность полиэтилена и оказывает значительное влияние на жесткость, ударную прочность и стойкость к растрескиванию под напряжением. Добавление водорода уменьшает молекулярный вес, и, соответственно,

30 оказывает существенное влияние на технологичность. При использовании многокаскадных технологических процессов с различными условиями полимеризации в каждом реакторе возможно задание более точного набора свойств полимера. Несмотря на то, что в многокаскадных технологических процессах подача сомономера и водорода вместе с этиленом в один реактор полимеризации является обычной, тем не менее,

35 существует много возможностей получения полиэтилена с исключительной комбинацией свойств за счет подачи только водорода вместе с этиленом и/или только сомономера вместе с этиленом в один или несколько реакторов многокаскадного технологического процесса.

Существует необходимость в эффективном управлении несколькими системами реакторов для получения полиолефинов. Для управления непрерывными процессами производства в установках полимеризации используются различные способы. В патенте EP 0 318 609 A1 описан способ производства сополимеров пропилена, в котором применяется управление газофазной фракцией получаемого сополимера. В патенте EP 2 336 200 A1 описан способ производства полиолефина в суспензии в каскаде из двух

40 реакторов полимеризации.

Тем не менее, сохраняется потребность в более эффективном способе управления суспензионной полимеризацией для получения полиэтилена. В частности, для получения бимодального или мультимодального полиэтилена в каскаде реакторов, желательно

более точное управление каждым реактором, обеспечивающее лучший контроль полимерных свойств конечного продукта.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способам управления процессом суспензионной полимеризации этилена при производстве полиэтилена.

Предлагаются способы управления суспензионной полимеризацией для получения полиэтилена, где полиэтилен получают в реакторе полимеризации, содержащем, в качестве суспензии, дисперсный полиэтилен в суспензионной среде с разбавителем, реакцией катализатора Циглера, этилена и либо водорода, либо, в качестве сомономера (ов), одного или нескольких C_3 - C_{10} альфа-олефинов, или водорода и одного или нескольких C_3 - C_{10} альфа-олефинов при температуре в реакторе от 60°C до 95°C и при давлении в реакторе от 0,15 МПа до 3 МПа;

где разбавитель, этилен, катализатор Циглера и либо водород, либо один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов подаются в реактор полимеризации, а суспензия отбирается из реактора полимеризации;

где реактор полимеризации имеет суспензионную реакторную часть с суспензией и парофазную реакторную часть с паром, содержащим этилен, разбавитель и либо водород, либо один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов;

способ включающий:

а) отбор пара из парофазной реакторной части;

б) анализ пара для определения его состава; и

с) расчет, исходя из давления внутри реактора полимеризации, значений для парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и соотношений парциального давления одного или нескольких сомономеров к этилену;

д) поддержание скорости подачи этилена в реактор полимеризации на постоянном уровне;

е) регулирование скорости подачи катализатора Циглера в реактор полимеризации для поддержания парциального давления этилена на уровне заданного парциального давления этилена; и

ф) либо регулирование скорости подачи водорода в реактор полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена; и

или регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в реактор полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена;

или регулирование, как скорости подачи водорода в реактор полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена, так и регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в реактор полимеризации для сохранения соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена.

В некоторых вариантах осуществления, водород подается в реактор полимеризации, а скорость подачи водорода в реактор полимеризации регулируется для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена.

В некоторых вариантах осуществления, один или несколько сомономеров подаются в реактор полимеризации, а скорости подачи сомономеров в реактор полимеризации регулируется для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена.

5 В некоторых вариантах осуществления, сомомеры выбираются из группы, содержащей 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен или их смеси.

В некоторых вариантах осуществления, способы дополнительно включают:

g) поддержание скорости подачи разбавителя в реактор полимеризации на постоянном уровне.

10 В некоторых вариантах осуществления, растворитель представляет собой гексан или изобутан.

В некоторых вариантах осуществления, отбор пара из парофазной реакторной части обуславливается его охлаждением до температуры 10°C или ниже перед началом анализа.

15 В некоторых вариантах осуществления, охлаждение осуществляется с помощью теплообменника, расположенного над реактором полимеризации, и жидкой средой, получаемой частичной конденсацией пара во время охлаждения, которая подается в реактор полимеризации под действием силы тяжести.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения предлагаются способы управления суспензионной полимеризацией для получения полиэтилена, осуществляемой в каскаде реакторов полимеризации, содержащем: первый реактор полимеризации и один или несколько последующих реакторов полимеризации; где полиэтилен получают в реакторах полимеризации, содержащих в качестве суспензии дисперсный полиэтилен в суспензионной среде с разбавителем реакцией катализатора Циглера, этилена и либо водорода, либо, в качестве сомономера (ов), одного или 25 нескольких C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водорода и одного или нескольких C₃-C₁₀ альфа-олефинов при температуре в реакторе от 60°C до 95°C и при давлении в реакторе от 0,15 МПа до 3 МПа;

30 где катализатор Циглера подается в первый реактор полимеризации, а разбавитель, этилен и либо водород, либо один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водород и один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов подаются в каждый реактор полимеризации, причем суспензия отбирается из каждого реактора полимеризации; и

35 где каждый реактор полимеризации имеет суспензионную реакторную часть с суспензией и парофазную реакторную часть с паром, содержащим этилен, разбавитель и либо водород, либо один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водород и один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов;

способ включающий:

a) отбор пара из парофазной реакторной части первого реактора полимеризации;

b) анализ пара для определения его состава; и

40 c) расчет, исходя из давления внутри первого реактора полимеризации, значений для парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и соотношений парциального давления одного или нескольких сомономеров к этилену;

d) поддержание скорости подачи этилена в первый реактор полимеризации на постоянном уровне;

45 e) регулирование скорости подачи катализатора Циглера в первый реактор полимеризации для поддержания парциального давления этилена на уровне заданного парциального давления этилена;

f) либо регулирование скорости подачи водорода в первый реактор полимеризации

для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена;

либо регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в первый реактор полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомомера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомомера/этилена;

или регулирование, как скорости подачи водорода в первый реактор полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена, так и регулирование скорости подачи одного или нескольких сомономеров в первый реактор полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомомера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомомера/этилена;

а) отбор пара из парофазной реакторной части одного или нескольких последующих реакторов полимеризации;

б) анализ пара для определения его состава; и

с) расчет, исходя из давления внутри последующего реактора полимеризации, значений парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и соотношений парциального давления одного или нескольких сомономеров к этилену;

д) поддержание скорости подачи этилена в один или несколько последующих реакторов полимеризации на постоянном уровне; и

е) либо регулирование скорости подачи водорода в один или несколько последующих реакторов полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена;

либо регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в один или несколько последующих реакторов полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомомера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомомера/этилена;

либо регулирование, как скорости подачи водорода в один или несколько последующих реакторов полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена, так и регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в один или несколько последующих реакторов полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомомера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомомера/этилена.

В некоторых вариантах осуществления, способы дополнительно включают:

ф) поддержание скорости подачи разбавителя в один или несколько последующих реакторов полимеризации на постоянном уровне.

В некоторых вариантах осуществления, каскад реакторов полимеризации состоит из двух реакторов полимеризации.

В некоторых вариантах осуществления, каскад реакторов полимеризации состоит из трех реакторов полимеризации.

В некоторых вариантах осуществления, водород подается в предшествующий реактор полимеризации; суспензия, отобранная из предшествующего реактора полимеризации, обрабатывается на стадии испарения в испарительном сосуде перед подачей в последующий реактор; а скорость подачи водорода в последующий реактор полимеризации регулируется для сохранения соотношения парциального давления

водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена путем регулировки давления в испарительном сосуде.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения предлагаются способы получения полиэтилена путем суспензионной полимеризации в суспензионной среде, содержащей: разбавитель, этилен, катализатор Циглера и либо водород, либо, в качестве сомономера (ов), один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов при температуре в реакторе от $60^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$ и при давлении в реакторе от 0,15 МПа до 3 МПа.

В некоторых вариантах осуществления, полимеризация осуществляется в каскаде реакторов полимеризации.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Для оказания помощи специалистам в соответствующей области техники в создании и использовании данного предмета изобретения, дается ссылка на прилагаемые чертежи.

На Рисунке 1a представлена блок-схема процесса суспензионной полимеризации с несколькими реакторами, работающими последовательно, то есть в каскадном режиме.

На Рисунке 1b представлена блок-схема процесса суспензионной полимеризации с несколькими реакторами, работающими в параллельном режиме.

На Рисунке 2 представлена блок-схема процесса суспензионной полимеризации с несколькими последовательно работающими реакторами, иллюстрирующая управляющие контуры технологического процесса полимеризации.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявители в настоящее время полагают, что более эффективное управление процессами суспензионной полимеризации этилена может быть результатом: отбора пробы паровой фазы из реактора полимеризации; анализа пробы с определением его состава; а затем корректировки состава компонентов в реакторе полимеризации путем регулирования, исходя из результатов анализа пробы газа, скорости подачи катализатора Циглера, скорости подачи водорода и сомономеров и поддержания скорости подачи этилена.

Технологический процесс, по настоящему изобретению, получения полиэтилена включает суспензионную полимеризацию этилена и, необязательно, одного или нескольких сомономеров в присутствии катализатора Циглера, разбавителя, например гексана или изобутана, и, необязательно, водорода. Полимеризация протекает в суспензии из дисперсного полиэтилена в суспензионной среде, содержащей разбавитель, непрореагировавший этилен и, необязательно, один или несколько сомономеров. Полиэтилен, полученный в технологическом процессе, описанном в настоящем документе, представляет собой гомополимеры этилена или сополимеры этилена, содержащие до 40 вес.%, более предпочтительно от 0,1 до 10 вес.% повторяющихся звеньев, полученных из C_3-C_{10} 1-алкенов. Предпочтительно сомомеры выбираются из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена или их смеси. Суспензионная полимеризация осуществляется при температурах в реакторе от $60^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$, предпочтительно от $65^{\circ}C$ до $90^{\circ}C$ и более предпочтительно от $70^{\circ}C$ до $85^{\circ}C$, и при давлении в реакторе от 0,15 МПа до 3 МПа, предпочтительно от 0,2 МПа до 2 МПа и более предпочтительно от 0,25 МПа до 1,5 МПа.

Предпочтительно, чтобы полиэтилен, полученный в технологическом процессе полимеризации, представлял собой полиэтиленовую смолу высокой плотности, с предпочтительной плотностью, составляющей от $0,935 \text{ г/см}^3$ до $0,970 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно, с плотностью, составляющей от $0,940 \text{ г/см}^3$ до $0,970 \text{ г/см}^3$. Наиболее

предпочтительно, с плотностью, составляющей от 0,945 г/см³ до 0,965 г/см³. Плотность определялась в соответствии с DIN EN ISO 1183-1:2004 г., Условие А (погружение) на пластинках толщиной 2 мм, полученных методом прессования в форме по определенной термической предыстории: прессовании при 180°C и при давлении 20 МПа в течение 8 мин с последующей кристаллизацией в кипящей воде в течение 30 мин.

Предпочтительно, чтобы полиэтилен, полученный в технологическом процессе, имел показатель текучести расплава (MI_{21,6}) от 1 дг/мин до 300 дг/мин, более предпочтительно от 1,5 дг/мин до 50 дг/мин и наиболее предпочтительно от 2 дг/мин до 35 дг/мин.

Показатель MI_{21,6} измеряют в соответствии с DIN EN ISO 1133: 2005 г., условие G при температуре 190°C с массой груза 21,6 кг.

Катализатор

Полимеризацию предпочтительно проводят с использованием катализаторов Циглера, т.е. катализаторов которые иногда называются катализаторами Циглера-Натта, включающих соединение титана или ванадия, соединения магния и, необязательно, дисперсный неорганический оксид в качестве носителя.

Соединения титана, предпочтительно выбирают из галогенидов или алкоколятов трехвалентного или четырехвалентного титана с алкоксигалогеновыми соединениями титана или смесями различных соединений титана. Примерами подходящих соединений титана являются: TiBr₃, TiBr₄, TiCl₃, TiCl₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-i-C₃H₇)Cl₃, Ti(O-n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃, Ti(O-n-C₄H₉)Br₃, Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O-n-C₄H₉)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(O-n-C₄H₉)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Br, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄ или Ti(O-n-C₄H₉)₄. Предпочтение отдается использованию соединений титана, которые содержат хлор в качестве галогена. Аналогично, предпочтение отдается галогенидам титана, которые содержат только галоген помимо титана, и среди этих особенно выделяются хлориды титана, в частности, тетрахлорид титана. Среди соединений ванадия, предпочтительными являются галогениды ванадия, оксигалогениды ванадия, алкоксиды ванадия и ацетилацетонаты ванадия. Предпочтение отдается соединениям ванадия с валентностью, отвечающей степени окисления, от 3 до 5.

Для получения твердого компонента предпочтительным будет использование, по меньшей мере, одного соединения магния. Подходящие соединения данного типа представляют собой: галогенсодержащие соединения магния, например, галогениды магния; в частности, хлориды или бромиды; и соединения магния, из которых обычным способом могут быть получены галогениды магния, например, в результате реакции с галогенирующими агентами. В предпочтительном варианте осуществления галогены представляют собой хлор, бром, йод или фтор или смеси двух или нескольких галогенов. В более предпочтительном варианте осуществления галогены представляют собой хлор или бром. В наиболее предпочтительном варианте осуществления галоген представляет собой хлор.

Возможные галогенсодержащие соединения магния представляют собой хлориды магния или бромиды магния. Магниевого соединения, из которых могут быть получены галогениды, представляют собой, например, алкилы магния, арилы магния, алкоксильные соединения магния, арилоксильные соединения магния или соединения Гриньяра. Подходящие галогенирующие агенты представляют собой, например, галогены, галогениды водорода, SiCl₄ или CCl₄. В предпочтительном варианте осуществления, хлор или хлористый водород представляют собой галогенирующие

агенты.

Примерами подходящих, не содержащих галогенов соединений магния являются: диэтилмагний, ди-*n*-пропилмагний, диизопропилмагний, ди-*n*-бутилмагний, ди-втор-бутилмагний, ди-трет-бутилмагний, диамилмагний, *n*-бутилэтилмагний, *n*-бутил-втор-бутилмагний, *n*-бутилоктилмагний, дифенилмагний, диэтоксимагний, ди-*n*-пропилоксимагний, диизопропилоксимагний, ди-*n*-бутилоксимагний, ди-втор-бутилоксимагний, ди-трет-бутилоксимагний, диамиллоксимагний, *n*-бутилоксиэтоксимагний, *n*-бутилокси-втор-бутилоксимагний, *n*-бутилоксиоктилоксимагний и дифеноксимагний. Среди них предпочтение отдается
10 использованию *n*-бутилэтилмагния и *n*-бутилоктилмагния.

Примерами соединений Гриньяра являются метилмагния хлорид, этилмагния хлорид, этилмагния бромид, этилмагния йодид, *n*-пропилмагния хлорид, *n*-пропилмагния бромид, *n*-бутилмагния хлорид, *n*-бутилмагния бромид, втор-бутилмагния хлорид, втор-бутилмагния бромид, трет-бутилмагния хлорид, трет-бутилмагния бромид, гексилмагния
15 хлорид, октилмагния хлорид, амилмагния хлорид, изоамилмагния хлорид, фенилмагния хлорид и фенилмагния бромид.

В качестве соединений магния для получения дисперсных частиц, предпочтение отдается использованию, помимо дихлорида магния или дибромида магния, соединениям (C_1-C_{10}) алкила магния. В предпочтительном варианте катализатор Циглера содержит
20 переходной металл, выбранный из титана, циркония, ванадия и хрома.

Катализатор Циглера предпочтительно добавляют в суспензионный реактор, сначала смешивая катализатор с используемым разбавителем, например гексаном, в смесительном резервуаре с образованием суспензии, пригодной для нагнетания. В предпочтительном варианте осуществления, используется поршневой насос прямого
25 вытеснения, например, мембранный насос для переноса катализаторной суспензии в реактор суспензионной полимеризации.

Сокатализатор

Катализаторы типа Циглера обычно используются для полимеризации в присутствии сокатализаторов. Соответственно, суспензионная полимеризация по настоящему
30 изобретению, осуществляется предпочтительно в присутствии сокатализатора. Предпочтительными сокатализаторами являются металлоорганические соединения металлов групп 1, 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, в частности металлоорганические соединения металлов группы 13 и особенно алюминийорганические соединения. Предпочтительно алюминийорганические соединения выбираются из
35 алкилов алюминия. Алкилы алюминия предпочтительно выбирают из соединений триалкилалюминия. Более предпочтительно, алкилы алюминия выбирают из триметилалюминия (ТМА), триэтилалюминий (TEAL), триизобутилалюминий (TIBAL), или три-*n*-гексилалюминия (TNHAL). Наиболее предпочтительным алкилом алюминия является TEAL. Сокатализатор (ы), предпочтительно, смешивается с разбавителем и
40 таким составом вводятся в суспензионную среду.

Сокатализатор может добавляться в суспензионный реактор как таковой. В предпочтительном варианте осуществления, сокатализатор добавляется путем смешивания сокатализатора с используемым разбавителем, например гексаном или изобутаном, в смесительном резервуаре. В предпочтительном варианте осуществления,
45 используется поршневой насос прямого вытеснения, например, мембранный насос для переноса сокатализатора в реактор суспензионной полимеризации.

Суспензионный способ получения полиэтилена осуществляется, по меньшей мере, одном реакторе полимеризации. Он может представлять собой полимеризацию в

автономном реакторе полимеризации или полимеризацию в реакторе полимеризации многокаскадной системы реакторов. Такие многокаскадные системы реакторов способны работать параллельно или последовательно. Возможна параллельная работа двух, трех или более реакторов полимеризации. Предпочтительной является каскадная работа системы реакторов полимеризации, т.е. реакторы расположены каскадом. Данные реакторы полимеризации содержат первый реактор полимеризации и один, два или более последующих реакторов полимеризации. Более предпочтительным является осуществление суспензионного способа получения полиэтилена в последовательности из трех реакторов полимеризации.

Суспензионная полимеризация осуществляется в реакторе полимеризации реакцией катализатора Циглера, как правило, в сочетании с сокатализатором, этиленом и либо водородом, либо, в качестве сомономера (ов), одним или несколькими C_3-C_{10} альфа-олефинами, или водородом и одним или несколькими C_3-C_{10} альфа-олефинами. Полимер образуется вокруг частиц катализатора в результате реакции полимеризации таким образом, что катализатор становится частью самого полиэтилена. Полученная суспензия представляет собой суспензию частиц полиэтилена в жидкой суспензионной среде.

При последовательном режиме работы разбавитель, катализаторная система, например, катализатор Циглера, и обычно сокатализатор, этилен и либо водород, либо один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов подаются в первый реактор полимеризации. При отборе суспензии из первого реактора полимеризации и подаче в последующий реактор каскада реакторов полимеризации, катализатор остается активным внутри частиц полиэтилена. Суспензия, поданная в последующий реактор полимеризации, содержит не только дисперсный полиэтилен, но и разбавитель, непрореагировавший этилен, непрореагировавший сомономер (ы) и водород. Как правило, дополнительный катализатор и сокатализатор не подаются в последующий реактор или в последующие реакторы. Вместо этого катализатор и сокатализатор из предыдущего реактора вместе с суспензией подают в последующие реакторы. Данная последовательность может повторяться несколько раз, в зависимости от общего количества применяемых реакторов. Катализаторная суспензия, после конечного реактора полимеризации в каскаде, подается в разделительную систему, где жидкая среда отделяется от полимера. Жидкая среда в основном состоит из разбавителя, возвращаемого обратно в реакторы. Затем полимер сушат, смешивают с присадками и составляют композицию. Сомономер (ы) может подаваться во все реакторы полимеризации, ни в один из реакторов или в некоторые реакторы полимеризации в любой комбинации. Предпочтительным является отсутствие подачи сомономера в первый реактор полимеризации для получения гомополимера этилена. Предпочтительной является подача сомономера (в) вместе с этиленом в последующие реакторы полимеризации. Изменением типов полиэтиленов, полученных в каждом реакторе полимеризации, возможно получение широкого спектра свойств конечного полимера.

При параллельном режиме работы, катализатор, обычно сокатализатор, разбавитель и либо водород, либо один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов подаются в каждый реактор полимеризации.

Суспензии продукта, полученные в результате, подаются в устройство разделения, где жидкая среда отделяется от полимера. Жидкая среда в основном состоит из разбавителя, возвращаемого обратно в реакторы полимеризации. Затем полиэтилен сушат, смешивают с присадками и составляют композицию.

Реакторы полимеризации имеют цилиндрические стенки, верхние и нижние крышки реактора и мешалку для перемешивания содержимого реактора. Во время работы реактора задействуется суспензионная реакторная часть с суспензией и парофазная реакторная часть с паром. Суспензионная реакторная часть с суспензией представляет собой часть объема реактора с суспензией дисперсного полиэтилена в суспензионной среде, простирающаяся от нижней крышки реактора до уровня суспензии в реакторе. Парофазная реакторная часть с паром представляет собой ту часть реактора, которая простирается от уровня жидкой среды в реакторе до его верхней крышки. По существу, при рабочей температуре и давлении, пар в парофазной реакторной части находится в равновесии с суспензионной средой в суспензионной реакторной части.

Способ управления, в соответствии с настоящим изобретением, может осуществляться в любых реакторах полимеризации для получения полиэтилена в суспензии, имеющих парофазную реакторную часть, в которые подаются катализаторы Циглера. Данные реакторы полимеризации могут представлять собой автономные реакторы полимеризации, которыми являются все реакторы многокаскадной системы реакторов, работающие параллельно, или первые реакторы многокаскадной системы реакторов, работающие последовательно. При эксплуатации последовательных систем с несколькими реакторами, способ управления, в соответствии с настоящим изобретением, включает дополнительные стадии контроля, как процесса полимеризации в последующих реакторах полимеризации, в которые не подается первичный катализатор Циглера, так и только одной суспензии с дисперсным полиэтиленом, содержащим все еще активные катализаторы.

Управление реактором

Непосредственное измерение состава суспензии довольно затруднительно из-за многофазности. Тем не менее, при определении концентрации компонентов в паре реактора, можно оценить концентрацию компонентов в суспензионной среде. Таким образом, способ по настоящему изобретению включает на стадии а) отбор пара из парофазной реакторной части. Поэтому, точка отбора проб из паровой фазы в реакторе выполняется на реакторе или крышке реактора.

На стадии б), пар подвергается анализу для определения его состава. Для этого проба из паровой фазы реактора направляется из реактора в газоанализатор для измерения доли компонента в паровой фазе. Состав пара определяется в соответствии с хорошо известными способами. Можно определить состав одним способом измерения. Предпочтительно использовать разные способы измерения в соответствии с различными способами оценки доли компонентов в паре.

Исходя из определенного состава пара и давления внутри реактора полимеризации на стадии с) рассчитываются значения для парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и соотношений парциальных давлений одного или нескольких сомономеров к этилену.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, отбор пара из парофазной реакторной части обуславливается его охлаждением перед началом анализа до температуры 10°C или ниже, более предпочтительно до температуры от 0°C до 10°C. При охлаждении реакторного пара до температуры 10°C или ниже, часть пара, представляющая собой в основном разбавитель, например гексан, конденсируется, и анализ пара может осуществляться уже на охлажденном паре, имеющим более низкое содержание разбавителя. Таким образом, исключается конденсация разбавителя в трубопроводе к газоанализатору, которая может привести к ошибочным результатам, и анализ пара всегда осуществляется при одинаковых условиях, то есть при одинаковой

температуре. Как правило, концентрация разбавителя в паре, отобранном из парофазной реакторной части, составляет до охлаждения от 50 вес.% до 80% вес.%, в расчете на массу пробы из паровой фазы реактора. Концентрация разбавителя в кондиционированном паре реактора предпочтительно составляет от 0 вес.% до 10 вес.%, более предпочтительно от 5 вес.% до 10 вес.% в расчете на массу пробы из паровой фазы реактора.

Предпочтительным является охлаждение отобранного пара реактора в непосредственной близости от этого реактора полимеризации, чтобы конденсированные компоненты пара могли быть возвращены в реактор полимеризации. Соответственно, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения, охлаждение осуществляется в теплообменнике, расположенном над реактором полимеризации, и жидкой среде, получаемой частичной конденсацией пара во время охлаждения, которая подается в реактор полимеризации под действием силы тяжести. Теплообменник предпочтительно охлаждается гексаном.

Способ управления в соответствии с настоящим изобретением выполняется таким образом, что на стадии d) скорость подачи этилена в реактор полимеризации поддерживается на постоянном уровне. Скорость подачи этилена в реактор полимеризации задается постоянной, однако объем этилена, поданного в единицу времени в отдельный реактор полимеризации, может отличаться в различных технологических процессах полимеризации в суспензии при производстве различных сортов полиэтилена или даже может отличаться для различных технологических процессов полимеризации при производстве одинаковых сортов полиэтилена, если данные различные технологические процессы полимеризации, производящие одинаковые сорта полиэтилена, отличаются задаваемой производительностью, поскольку скорость подачи этилена в отдельный реактор полимеризации определяет производительность данного реактора полимеризации. Скорость подачи этилена в реактор полимеризации соответствует производительности данного реактора.

В реакторах суспензионной полимеризации этилена, в которые подается катализатор Циглера, измерение парциального давления этилена в кондиционированном паре реактора используется для регулирования скорости впрыска катализатора. По мере увеличения скорости впрыска катализатора происходит соответствующее увеличение скорости полимеризации этилена с соответствующим уменьшением концентрации этилена и соответствующим снижением парциального давления этилена. При снижении скорости впрыска катализатора имеют место противоположные явления.

Соответственно, на стадии e) осуществляется регулирование скорости подачи катализатора Циглера в реактор полимеризации для поддержания парциального давления этилена на уровне заданного парциального давления этилена.

Для приведения в соответствие свойств получаемого полиэтилена потребностям конкретной сфере применения, в реакторы полимеризации обычно подают водород, либо, в качестве сомономера (ов), один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов, или и водород, и один или несколько C_3 - C_{10} альфа-олефинов. Для гарантированного поддержания комбинации целевых свойств необходим контроль соотношения парциального давления водорода/этилена и соотношений парциального давления сомономера/этилена. В результате способ по настоящему изобретению включает стадию f), где осуществляется регулирование: либо скорости подачи водорода в реактор полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на заданном соотношении парциального давления водорода/этилена; либо скорости подачи одного или более сомономеров в реактор полимеризации для поддержания

соотношений парциального давления сомономера/этилена на заданных соотношениях парциального давления сомономера/ этилена; либо скорости подачи водорода и скоростей подачи одного или более сомономеров в реактор полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на заданном соотношении парциального давления водорода/этилена и поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на заданных соотношениях парциального давления сомономера/этилена.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ включает стадию g), где скорость подачи разбавителя в реактор полимеризации поддерживается на постоянном уровне.

Предпочтительным является последовательное осуществление способа по настоящему изобретению, т.е. в каскадах реакторов полимеризации, включающее в себя дальнейшие стадии от h) до l) для дополнительного контроля полимеризации в последующих реакторах полимеризации, в которые подается не первичный катализатор Циглера.

Данные дополнительные стадии могут выполняться в некоторых или во всех последующих реакторах полимеризации. Предпочтительным является осуществление данных дальнейших стадий от h) до l) во всех последующих реакторах полимеризации. Способ управления полимеризацией в последующих реакторах полимеризации аналогичен способу управления полимеризацией в последующих реакторах полимеризации, в которые подается катализатор Циглера, но без стадии регулирования скорости подачи катализатора Циглера в реактор полимеризации. Соответственно: стадии h), i) и j) идентичны стадиям a), b) и c); стадия k) идентична стадии d); а стадия l) идентична стадии f).

Измерение парциальных давлений сомономера и этилена в кондиционированном паре реактора и соответствующий расчет соотношений сомономер/этилен используются для регулировки скоростей подачи сомономера в каждый реактор. Концентрация сомономера в полученном полимере влияет на его свойства, так что расчет конкретного соотношения сомономер/этилен позволит производить полиэтилен с определенными свойствами. Таким образом, путем задания соотношения сомономер/этилен, при изменении скорости подачи этилена, например, в результате изменения заданной производительности установки производства полиэтилена, скорость подачи сомономера также будет автоматически изменяться.

Вполне возможно, что получаемый полиэтиленовый продукт потребует комбинации компонентов полиэтилена, имеющих различное содержание сомономера. Это требует, чтобы процессы полимеризации в различных реакторах полимеризации осуществлялись с различным заданным соотношением сомономер/этилен. Более того, вполне возможно, что нужное сочетание компонентов полимера может потребовать использования компонента (ов) полиэтилена вообще без сомономера. В данном случае заданное соотношение сомономер/этилен в соответствующем реакторе полимеризации будет равно нулю. Предпочтительным является отсутствие подачи сомономера в первый реактор для получения гомополимера этилена, хотя подача сомономера осуществляется в последующие реакторы для получения сомономеров этилена.

Измерение парциальных давлений водорода и этилена в паре реактора и соответствующий расчет соотношений водород/этилен используются для регулировки скоростей подачи сомономера в каждый реактор. Уровень водорода в реакторах влияет на число возникающих реакций переноса водорода, что, в свою очередь, определяет молекулярный вес, показатель текучести расплава и молекулярно-массовое распределение полученного полиэтилена. Таким образом, задание соотношения водород/

этилен, при изменении скорости подачи этилена, приводит к автоматическому изменению скорости подачи водорода.

Клапан управления подачей водорода в первом реакторе, регулируется для поддержания заданного соотношения водород/этилен. В последующих реакторах, соотношение может также поддерживаться путем отбора суспензии из предыдущего реактора полимеризации на стадию испарения в испарительной емкости, например испарителе, перед подачей в последующий реактор и регулированием положения клапана в испарительной емкости, который управляет давлением в испарительной емкости. Данный клапан по существу управляет концентрацией водорода, перенесенного из предыдущего в последующий реактор полимеризации. Если оба клапана управления используются для контроля соотношения водород/этилен, то клапан управления подачей водорода открывается, а клапан на испарительной емкости закрывается, предотвращая конфликт в контурах управления.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ включает стадию m), где скорости подачи разбавителя в реактор полимеризации поддерживаются на постоянном уровне.

На Рисунках 1a и 1b представлен технологический процесс суспензионной полимеризации этилена, где реакторы суспензионной полимеризации этилена работают в последовательном и параллельном режимах. На Рисунке 1a представлен технологический процесс суспензионной полимеризации этилена, где реакторы работают последовательно, т.е. в каскаде. Мономеры, т.е. этилен и сомомеры, разбавитель, катализатор и водород подаются в реактор 100 суспензионной полимеризации. Продукт из реактора 100 поступает в испаритель 103 по трубопроводу 106. Поток газа выходит из испарителя 103 по трубопроводу 108. Поток суспензии передается из испарителя 103 по трубопроводу 107 в реактор 101. Дополнительные мономеры, т.е. этилен, или предпочтительно этилен и сомомеры, и водород подаются в реактор 101. Продукт из реактора 101 поступает в испаритель 104 по трубопроводу 109. Поток газа выходит из испарителя 104 по трубопроводу 111. Поток суспензии передается из испарителя 104 по трубопроводу 110 в реактор 102. Дополнительные мономеры, т.е. этилен, или предпочтительно этилен и сомомеры, и водород подаются в реактор 102. Продукт из реактора 102 поступает в испаритель 105 по трубопроводу 112. Поток газа выходит из испарителя 105 по трубопроводу 113. Поток суспензии передается из испарителя 105 по трубопроводу 114 в систему разделения 115, которая отделяет поток 116 разбавителя от потока 117 полимера. Поток 116 разбавителя предпочтительно сразу возвращают в реакторы или подвергают обработке для удаления парафинов и примесей с низкой температурой кипения, а затем используют повторно. Поток 117 полимера, как правило, дополнительно сушат, а затем смешивают с присадками.

На Рисунке 1b представлен технологический процесс суспензионной полимеризации этилена, где реакторы работают в параллельном режиме. Водород, мономеры, т.е. этилен и сомомеры, разбавитель и катализатор по отдельности подаются в реакторы суспензионной полимеризации 200, 201 и 202. Продукт из реакторов 200, 201 и 202 выходит из реакторов по трубопроводам 206, 209, и 212, соответственно, и передается в испарители 203, 204 и 205. Поток газа выходит из испарителей 203, 204 и 205 по трубопроводам 208, 211 и 213. Суспензия отбирается из испарителей 203, 204 и 205 по трубопроводам 207, 210, и 214, соответственно, и передается в систему разделения 215, которая отделяет поток 216 разбавителя от потока 217 полимера. Поток 216 разбавителя либо сразу возвращают в реакторы или подвергают обработке для удаления парафинов и примесей с низкой температурой кипения, а затем используют повторно. Поток 217

полимера дополнительно сушат, а затем смешивают с присадками.

На Рисунке 2 представлена схема управления реакторами 300А, 300В и 300С суспензионной полимеризации этилена, работающих последовательно (в каскаде). Каждый из реакторов 300А, 300В и 300С имеет суспензионную реакторную часть 301А, 301В и 301С и парофазную реакторную часть 302А, 302В и 302С. Если не указано иное, то на Рисунке 2 индексы "А", "В" и "С", добавляемые к одинаковым трехзначным числам, обозначают идентичные элементы, связанные с различными реакторами.

Суспензия подается из реакторов 300А, 300В и 300С по трубопроводам 303А, 303В и 303С в испарители 304А, 304В и 304С. Пар выходит из испарителей 304А, 304В и 304С по трубопроводам 305А, 305В и 305С. Суспензия из испарителя 304А поступает в реактор 300В по трубопроводу 306А. Суспензия из испарителя 304В поступает в реактор 300С по трубопроводу 306В. Суспензия из испарителя 304С подается по трубопроводу 306С для дальнейшей обработки с целью отделения жидкой суспензионной среды от полимерных частиц.

Катализатор Циглера для суспензионной полимеризации в реакторах 300А, 300В, и 300С подается насосом 308 добавления катализатора по трубопроводу 307 и по трубопроводу 309 в реактор 300А. Полимеризация в реакторах 300В и 300С осуществляется в присутствии катализатора, переданного суспензией, находящейся в основном между частицами полиэтилена, из реактора 300А в реактор 300В, а затем из реактора 300В в реактор 300С. Дополнительный катализатор в реакторы 300В и 300С не подается.

Управление подачей этилена

Управление подачей этилена способно задавать постоянные скорости подачи этилена в реактор полимеризации, однако объем этилена, поданного в единицу времени в отдельный реактор полимеризации, может отличаться в различных технологических процессах полимеризации в суспензии при производстве различных сортов полиэтилена или даже может отличаться для различных технологических процессов полимеризации при производстве одинаковых сортов полиэтилена, если данные различные технологические процессы полимеризации, производящие одинаковые сорта полиэтилена отличаются задаваемой производительностью, поскольку скорость подачи этилена в отдельный реактор полимеризации определяет производительность данного реактора полимеризации.

Этилен в реакторы 300А, 300В и 300С подается по трубопроводам 311А, 311В и 311С через клапана управления 312А, 312В и 312С. Расходомеры 313А, 313В и 313С подают сигналы 401А, 401В и 401С, которые представляют собой скорость подачи этилена в трубопроводах 314А, 314В и 314С. Контроллеры 402А, 402В и 402С потока принимают сигналы 401А, 401В и 401С вместе с уставками (SP), которые представляют собой требуемую скорость подачи этилена в трубопроводах 314А, 314В и 314С. Контроллеры 402А, 402В и 402С потока вырабатывают выходные сигналы 403А, 403В, и 403С, которые представляют собой разницу между сигналами 401А, 401В, и 401С и уставками для соответствующих потоков этилена. Клапаны управления 312А, 312В, 312С срабатывают в ответ на сигналы 403А, 403В и 403С, регулируя потоки этилена в трубопроводах 314А, 314В, 314С до требуемых скоростей подачи этилена.

Специалистам в отрасли техники, к которой относится данное изобретение очевидно, что контроллеры способны использовать любой из хорошо известных алгоритмов, например, пропорциональный, пропорционально-интегральный, пропорционально-дифференциальный или пропорционально-интегрально-дифференциальный.

Для управления суспензионной полимеризацией, пар реактора отбирается из

парофазной реакторной части 302А, 302В и 302С и подается по трубопроводам 315А, 315В и 315С в теплообменники 316А, 316В, и 316С, где пар реактора охлаждается до температуры от 3°С до 10°С охлажденным гексаном. Часть пара реактора, главным образом разбавителя, конденсируется, а полученная жидкая среда стекает обратно в реактор по трубопроводам 315А, 315В и 315С. Кондиционированный пар реактора затем подается по трубопроводам 317А, 317В и 317С в анализаторные датчики 318А, 318В и 318С, способные определять состав кондиционированного пара реактора и подавать сигналы 404А, 404В и 404С, отображающие состав пара, на вычислительные устройства 400А, 400В и 400С. Вычислительные устройства 400А, 400В, 400С на основе сигналов 404А, 404В и 404С рассчитывают соотношения для парциальных давлений водорода и этилена, и сомономера и этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. При наличии данных об абсолютном давлении в реакторах 300А, 300В и 300С (не показано для реакторов 300В и 300С) вычислительные устройства 400А, 400В и 400С также способны рассчитать абсолютные парциальные давления этилена, водорода и сомономера в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С.

Управление подачей катализатора

Подача катализатора в реактор 300А предназначена для поддержания парциального давления этилена в парофазной реакторной части 302А на заданном уровне путем регулирования скорости работы насоса 308 добавления катализатора. Датчик давления 319 подает сигнал 405, который представляет собой давление в реакторе 300А. Вычислительное устройство 400А принимает сигнал 405 и сигналы 404А, представляющее собой состав кондиционированного пара реактора, и выдает сигнал 406, представляющий собой парциальное давление этилена в парофазной реакторной части 302А и, таким образом, концентрацию этилена в суспензии в реакторе 300А. Контроллер 407 принимает сигнал 406 вместе с уставкой (SP), задающей требуемое парциальное давление этилена в парофазной реакторной части 302А. Контроллер температуры 407 вырабатывает выходной сигнал 408, который реагирует на разницу между сигналом 406 и уставкой парциального давления этилена. В ответ на сигнал 408, управляющий потоком катализатора по трубопроводу 309, регулируется скорость работы насоса 308 добавления катализатора для поддержания заданного парциального давления этилена в парофазной реакторной части 302А.

Управление подачей сомономера

Управление подачей сомономера предназначено для задания соотношений парциального давления сомономера/этилена в парофазных реакторных частях 302А., 302В и 302С путем регулировки скоростей подачи сомономера в реакторы. Сомономер в реакторы 300А, 300В и 300С подается по трубопроводам 320А, 320В и 320С через клапана управления 321А, 321В и 321С. Меньшие количества сомономера дополнительно передаются в реактор 300В в суспензии, перенесенной из реактора 300А в реактор 300В, если сомономер подавался в реактор 300А, и в реактор 300С в суспензии, перенесенной из реактора 300В в реактор 300С, если сомономер подавался в реактор 300В.

Вычислительные устройства 400А, 400В, 400С принимают сигналы 404А, 404В и 404С, представляющие собой состав кондиционированного пара реактора, и выдают сигналы 409А, 409В и 409С, представляющие собой соотношения парциального давления сомономера/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. Контроллеры 410А, 410В и 410С принимают сигналы 409А, 409В и 409С вместе с уставками (SP), представляющими собой требуемые соотношения парциального давления сомономера/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. Контроллеры 410А, 410В и 410С вырабатывают выходные сигналы 411А, 411В, и 411С, которые представляют

собой разницу между сигналами 409А, 409В, и 409С и уставками для соотношений парциального давления сомономера/этилена. Клапаны управления 321А, 321В и 321С срабатывают в ответ на сигналы 411А, 411В и 411С, регулируя потоки сомономера в трубопроводах 322А, 322В и 322С для поддержания заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С.

Управление подачей водорода

Управление подачей водорода предназначено для задания соотношений парциального давления водорода/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С путем регулировки скоростей подачи водорода в реакторы. Водород в реакторы 300А, 300В и 300С подается по трубопроводам 323А, 323В и 323С через клапана управления 324А, 324В и 324С. Количества водорода дополнительно передаются в реактор 300В в суспензии, перенесенной из реактора 300А в реактор 300В, если водород подавался в реактор 300А, и в реактор 300С в суспензии, перенесенной из реактора 300В в реактор 300С, если водород подавался в реактор 300В.

Вычислительные устройства 400А, 400В, 400С принимают сигналы 404А, 404В и 404С, представляющие собой состав кондиционированного пара реактора, и выдают сигналы 412А, 412В и 412С, представляющие собой соотношения парциального давления водорода/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. Контроллеры 413А, 413В и 413С принимают сигналы 412А, 412В и 412С вместе с уставками (SP), представляющими собой требуемые соотношения парциального давления водорода/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. Контроллеры 413А, 413В и 413С вырабатывают выходные сигналы 414А, 414В, и 414С, которые представляют собой разницу между сигналами 412А, 412В, и 412С и уставками для соотношений парциального давления водорода/этилена. Клапаны управления 324А, 324В и 324С срабатывают в ответ на сигналы 414А, 414В и 414С, регулируя потоки водорода в трубопроводах 325А, 325В и 325С для поддержания заданных соотношений парциального давления водорода/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С.

При осуществлении полимеризации в реакторах 300В и 300С с более низким парциальным давлением водорода, чем в предыдущих реакторах 300А и 300В, большее количество водорода может переноситься в реакторы 300В и 300С суспензией из реакторов 300А и 300В, чем необходимо для поддержания заданных соотношений парциального давления водород/этилен в реакторах 300В и 300С. При такой полимеризации, по трубопроводам 323В и 323С поступает мало или вообще не поступает водород, а подача водорода в реакторы 300В и 300С регулируется удалением водорода из суспензии, перенесенной в реакторы 300В и 300С. Количество водорода, поданного в реакторы 300В и 300С путем переноса суспензии по трубопроводам 306А и 306В, тем ниже, больше газа отбирается из суспензии в испарителе 304А и 304В по трубопроводам 305А и 305В, что означает падение давления в испарителях 304А и 304В. Давление в испарителях 304А и 304В, а следовательно и количество отбираемого водорода, можно регулировать клапанами управления 326А и 326В для регулирования потока газа по трубопроводам 327А и 327В.

Соответственно, контроллеры 413В и 413С вырабатывают дополнительные выходные сигналы 415В и 415С, которые также представляют собой разницу между сигналами 412В и 412С и уставками для соотношений парциального давления водорода/этилена. Клапаны управления 326А, 324В срабатывают в ответ на сигналы 415В и 415С, регулируя потоки газа в трубопроводах 327А и 327В для поддержания заданных соотношений

парциального давления водорода/этилена в парофазных реакторных частях 302А, 302В и 302С. Работа клапанов управления 326А и 326В и 324В и 324С заключается в открытии клапанов управления 326А и 326В при закрытии клапанов управления 324В и 324С, то есть при переносе всего водорода из реактора 300А в реактор 300В, или из реактора 300В в реактор 300С.

Способ управления согласно настоящему изобретению представлен на Рисунке 2 в виде суспензионной полимеризации с использованием одного сомономера. Тем не менее, для специалиста очевидно, что применение такой схемы возможно и при подаче в качестве сомономера смеси альфа-олефинов, или возможна реализация одного или нескольких дополнительных устройств подачи с дополнительными стадиями управления полимеризацией в присутствии двух или нескольких сомономеров. Аналогичным образом, для специалиста очевидно, что процесс суспензионной полимеризации этилена, представленный на Рисунке 2 может дополнительно включать подачу разбавителя и сокатализатора во все реакторы полимеризации и, помимо этого, может включать подачу присадок, например антистатических веществ, в реакторы (не показано на Рисунке 2 для удобства чтения чертежа).

Другие отличительные признаки, преимущества и варианты осуществления предмета настоящего изобретения станут очевидны для специалистов в данной отрасли техники после прочтения предшествующего описания. В этом отношении, хотя конкретные варианты осуществления предмета настоящего изобретения были описаны довольно подробно, могут быть осуществлены вариации и модификации этих вариантов без отклонения от сущности и объема предмета настоящего изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ управления суспензионной полимеризацией при производстве полиэтилена, в котором полиэтилен получают в каскаде реакторов полимеризации, содержащем: первый реактор полимеризации и один или несколько последующих реакторов полимеризации, причем первый реактор полимеризации содержит в качестве суспензии дисперсный полиэтилен в суспензионной среде, содержащей разбавитель, реакцией катализатора Циглера, этилена и либо водорода, либо, в качестве сомономера(ов), одного или нескольких C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водорода и одного или нескольких C_3-C_{10} альфа-олефинов при температуре в реакторе от 60 до 95°C и при давлении в реакторе от 0,15 до 3 МПа;

в котором разбавитель, этилен, катализатор Циглера и либо водород, либо один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов подаются в реактор полимеризации, а суспензия отбирается из реактора полимеризации; и

в котором реактор полимеризации имеет суспензионную реакторную часть с суспензией и парофазную реакторную часть с паром, содержащим этилен, разбавитель и либо водород, либо один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов, или водород и один или несколько C_3-C_{10} альфа-олефинов;

причем способ включает:

а) отбор пара из парофазной реакторной части;

б) анализ пара для определения его состава; и

с) расчет, исходя из давления внутри реактора полимеризации, значений парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и/или соотношений парциального давления одного или нескольких сомономеров к этилену;

d) поддержание скорости подачи этилена в реактор полимеризации на постоянном уровне;

e) регулирование скорости подачи катализатора Циглера в реактор полимеризации для сохранения парциального давления этилена на уровне заданного парциального давления этилена; и

f) либо регулирование скорости подачи водорода в реактор полимеризации для сохранения соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена;

или регулирование скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в реактор полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена;

или регулирование как скорости подачи водорода в реактор полимеризации для сохранения соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена, так и регулирование скорости подачи одного или нескольких сомономеров в реактор полимеризации для сохранения соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена,

причем отбор суспензии из указанного первого реактора осуществляется в последующий реактор; где дополнительный полиэтилен получают в одном или нескольких последующих реакторах при температуре в реакторе от 60 до 95°C и давлении в реакторе от 0,15 до 3 МПа,

причем дополнительный разбавитель, этилен и либо водород, либо, в качестве сомономера(ов), один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водород и один или несколько C₃-C₁₀ альфа-олефинов подаются в один или несколько последовательных реакторов полимеризации, а суспензия отбирается из одного или нескольких последовательных реакторов полимеризации, и

причем один или несколько последовательных реакторов полимеризации имеют суспензионную реакторную часть с суспензией и парофазную реакторную часть с паром, содержащим этилен, разбавитель и либо водород, либо один или несколько сомономеров, или водород и один или несколько сомономеров;

причем способ управления суспензионной полимеризацией включает дополнительные стадии:

h) отбора пара из парофазной реакторной части одного или нескольких последовательных реакторов полимеризации;

i) анализа пара для определения его состава; и

j) расчета, исходя из давления внутри последовательного реактора полимеризации, значений парциального давления этилена, соотношения парциального давления водорода/этилена и/или соотношений парциального давления одного или нескольких сомономеров к этилену;

k) поддержания скорости подачи этилена в один или несколько последовательных реакторов полимеризации на постоянном уровне; и

l) либо регулирования скорости подачи водорода в один или несколько последовательных реакторов полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена;

либо регулирования скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в один или несколько последовательных реакторов полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных

соотношений парциального давления сомономера/этилена;

либо регулирования как скорости подачи водорода в один или несколько последовательных реакторов полимеризации для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена, так и регулирования скоростей подачи одного или нескольких сомономеров в один или несколько последовательных реакторов полимеризации для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водород подается в реактор полимеризации, а скорость подачи водорода в реактор полимеризации регулируется для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что один или несколько сомономеров подаются в реактор полимеризации, а скорость подачи сомономеров в реактор полимеризации регулируется для поддержания соотношений парциального давления сомономера/этилена на уровне заданных соотношений парциального давления сомономера/этилена.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что сомомеры выбираются из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена или их смеси.

5. Способ по п. 1, дополнительно включающий:

g) поддержание скорости подачи разбавителя в реактор полимеризации на постоянном уровне.

6. Способ по п. 1 или 5, отличающийся тем, что растворитель представляет собой гексан или изобутан.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отбор пара из парофазной реакторной части сопровождается его охлаждением до температуры 10°C или ниже перед началом анализа.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что охлаждение осуществляется теплообменником, расположенным над реактором полимеризации, и жидкой средой, получаемой частичной конденсацией пара во время охлаждения, которая подается в реактор полимеризации под действием силы тяжести.

9. Способ по п. 1, дополнительно включающий:

m) поддержание скорости подачи разбавителя в один или несколько последовательных реакторов полимеризации на постоянном уровне.

10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что каскад реакторов полимеризации имеет два реактора полимеризации.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что каскад реакторов полимеризации имеет три реактора полимеризации.

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водород подается в предшествующий реактор полимеризации; суспензия, отобранная из предшествующего ректора полимеризации, обрабатывается на стадии испарения в испарительном сосуде перед подачей в последующий реактор; скорость подачи водорода в последующий реактор полимеризации регулируется для поддержания соотношения парциального давления водорода/этилена на уровне заданного соотношения парциального давления водорода/этилена путем регулировки давления в испарительном сосуде.

13. Технологический процесс производства полиэтилена реакцией суспензионной полимеризации в суспензионной среде, содержащей разбавитель, посредством реакции этилена, катализатора Циглера и либо водорода, либо, в качестве сомономер(ов), одного или нескольких C₃-C₁₀ альфа-олефинов, или водорода и одного или нескольких

C_3 - C_{10} альфа-олефинов при температуре в реакторе от 60 до 95°C и при давлении в реакторе от 0,15 до 3 МПа, отличающийся тем, что управление полимеризацией осуществляется способом по любому из пп. 1-12.

5 14. Технологический процесс по п. 13, отличающийся тем, что полимеризация осуществляется в каскаде реакторов полимеризации.

10

15

20

25

30

35

40

45

Рисунок 1а

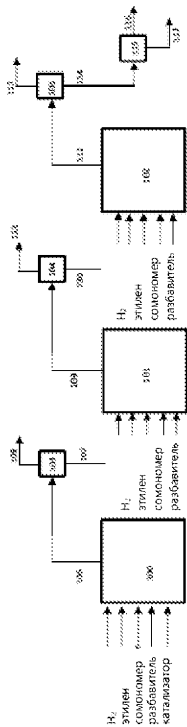


Рисунок 1б

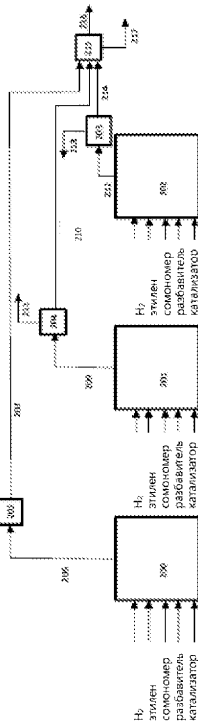


Рисунок 2

