

**Выводы**

1. На основе фракции жидких продуктов пиролиза с использованием катализаторов катионного типа получены нефтеполимерные смолы, а также их композиции с окисленным растительным маслом.
2. Установлено что динамическая вязкость смол зависит от состава раствора, температуры, реологических параметров ее определения. Полученные реологические характеристики позволяют сделать вывод о нешироком молекулярно-массовом распределении полученных олигоме-

ров независимо от природы используемого катализатора.

3. Исследованы изменения динамической вязкости и напряжения сдвига вязкого течения углеводородных растворов нефтеполимерных смол в зависимости от скорости сдвига касательного напряжения деформации, температуры и способа полимеризации. Установлено, что с повышением температуры свойства растворов смол приближаются к неньютоновским жидкостям, что подтверждает их псевдопластичность.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с.
2. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2079514 Рос. Федерация. № 94012404/04; заявл. 07.04.1994; опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14. – 4 с.
3. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2057764 Рос. Федерация. № 5048632/04; заявл. 18.06.1992; опубл. 10.04.1996, Бюл. № 10. – 3 с.
4. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Иволин В.Р., Но Б.И., Бутов Г.М., Думский С.Ю., Моков В.М., Паршин Г.Ю. Синтез карбоксилсодержащей нефтеполимерной смолы на базе смолы иницированной олигомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 4. – С. 23–25.
5. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 43–46.
6. Краснобаева В.С., Соколова И.Д., Чувакова И.В., Могилевич М.М., Жечев С.С., Каверинский В.С., Манеров В.Б. Композиции нефтеполимерных смол с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1987. – № 1. – С. 11–12.
7. Малкин А.Я., Виноградов Г.В. Разрушение полимеров в вязкотекучем состоянии при растяжении // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27А. – № 2. – С. 227–237.

Поступила 04.06.2010 г.

УДК 678.724.23:66.095.262.002.51

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА «POLIMIR» ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА В ООО «ТОМСКНЕФТЕХИМ»

И.Г. Климов

ООО «Томскнефтехим»

E-mail: mea@tnhk.ru

*Представлены результаты выполнения программы развития производства полиэтилена высокого давления на базе ООО «Томскнефтехим» путем совершенствования технологического процесса с целью увеличения конверсии этилена, повышения качества продукции, расширения марочного ассортимента. Приведено сравнение с проектными показателями процесса, уровнем развития техники на других отечественных предприятиях, достижениями лучших мировых технологий.*

**Ключевые слова:**

*Полиэтилен, полиэтилен высокого давления, смешанное иницирование, модернизация, технология.*

**Key words:**

*Polyethylene, high pressure polyethylene, mixed initiation, modernization, technology.*

Достигнутый к настоящему времени уровень производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в 17 млн т. в год ранее обеспечивался в равной степени созданием мощностей по двум типам технологий – с использованием автоклавных или трубчатых реакторов полимеризации, каждый из которых имел ряд преимуществ и недостатков, сравнение которых подробно приведено в [1]. В последние годы вклад автоклавных процессов в растущих объемах производства постоянно снижался и к

концу текущего десятилетия составит не более 30 % [2]. Прогнозируется дальнейшая специализация автоклавных процессов на производстве сополимеров с полярными мономерами, а процессов с трубчатыми ректорами – гомополимерных марок [3].

Упрощенная принципиальная технологическая схема процессов с трубчатыми реакторами представлена на рис. 1. Многообразие действующих производств и ряда лицензируемых технологий описывается различиями в следующих характери-

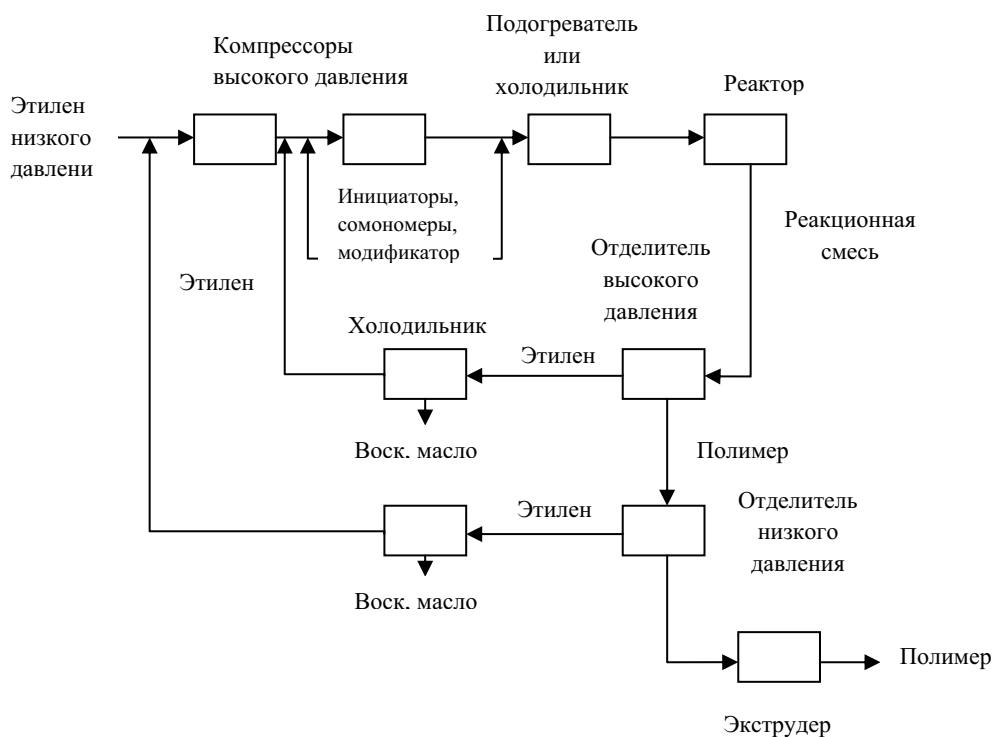


Рис. 1. Структурная схема производства ПЭВД с применением трубчатого реактора

стиках реакторного блока и применяемой технологии:

- диаметр реактора (28...100 мм), постоянный или изменяющийся по зонам; длина реактора (может составлять 0,5...1,5 км);
- рабочее давление (как правило в интервале 2000...3500 атм), постоянное или с уменьшением по длине реактора, с пульсациями или без;
- количество рабочих зон (1–5) с подачей этилена и инициатора полимеризации, обеспечением оптимальных температурных режимов секционированием рубашек охлаждения;
- типом инициирования реакции полимеризации – кислородное, пероксидное, смешанное (кислород и перекиси), а также применением различных смесей пероксидов («коктейлей»), оптимизированных для конкретной конфигурации реактора и режимов процесса;
- применяемым агентом передачи цепи, так максимальная плотность полимера, обеспечивается с использованием пропионового альдегида в одинаковых режимах процесса.
- устройством и эффективностью систем рециклирования возвратного газа высокого и низкого давления [4].

Данные особенности определяют различие в конверсии этилена 20...36 % в действующих установках и возможный марочный ассортимент (по плотности и, соответственно, физико-механическим свойствам).

Производство ПЭВД ООО «Томскнефтехим» построено по проекту ОНПО «Пластполимер» 1982 г. в составе двух параллельных технологиче-

ских линий «Polimir-75» на основе технологии, разработанной совместно с НП «Лейна-Werke» [5].

Проектом предусматривалась возможность эксплуатации установок с 2-х и 3-х зонным реактором с использованием кислородного инициирования и 3-х зонным реактором при смешанном инициировании с применением ди-трет-бутилпероксида (1), трет-бутилпероксибензоата (2) и перекиси на основе фракций жирных кислот  $C_7-C_9$  при соответствующем дооснащении узлом дозирования пероксидов и отработке технологии олимеризации.

Характеристики установки:

- Температура 200...320 °С.
- Максимальное рабочее давление по проекту – 2300 атм.
- Конверсия 15 и 22 % при кислородном и смешанном инициировании, соответственно.
- Плотность  $0,9205 \pm 0,0015$  г/см<sup>3</sup> для ПЭ 15303-003 и  $0,9190 \pm 0,0020$  г/см<sup>3</sup> – для 15803-020.

Внедрение трёхзонной технологии обеспечило достижение конверсии на уровне 24...25 % и производительности порядка 200 тыс. т. в год. Однако анализ температурных профилей реактора (рис. 2) показал увеличение производительности только в средней части реактора; значительная часть первой зоны не нагружена и выполняет роль подогревателя; эффективность кислорода как инициатора полимеризации проявляется при температурах свыше 180 °С. Очевидны были значительные резервы повышения производительности реактора и актуальность внедрения смешанного инициирования.

Освоение проектной технологии смешанного инициирования привело к следующим результа-

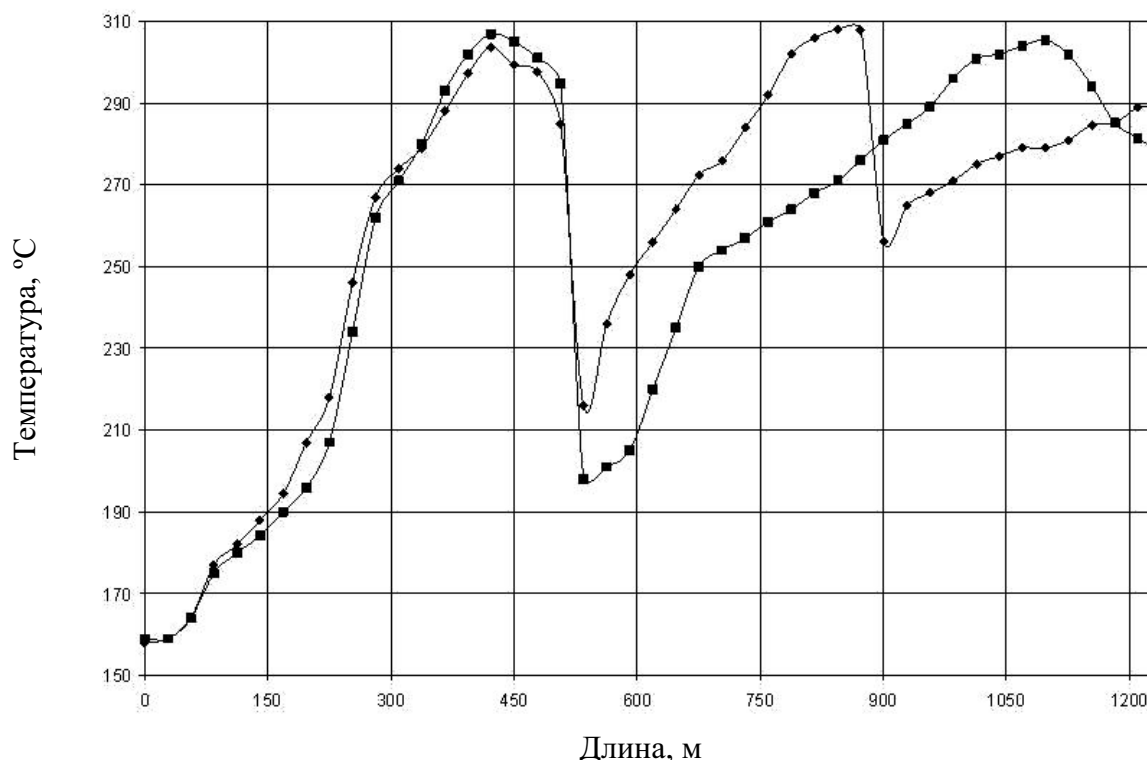


Рис. 2. Температурный профиль трубчатого реактора при кислородном иницировании. Двух- и трехзонная схема работы

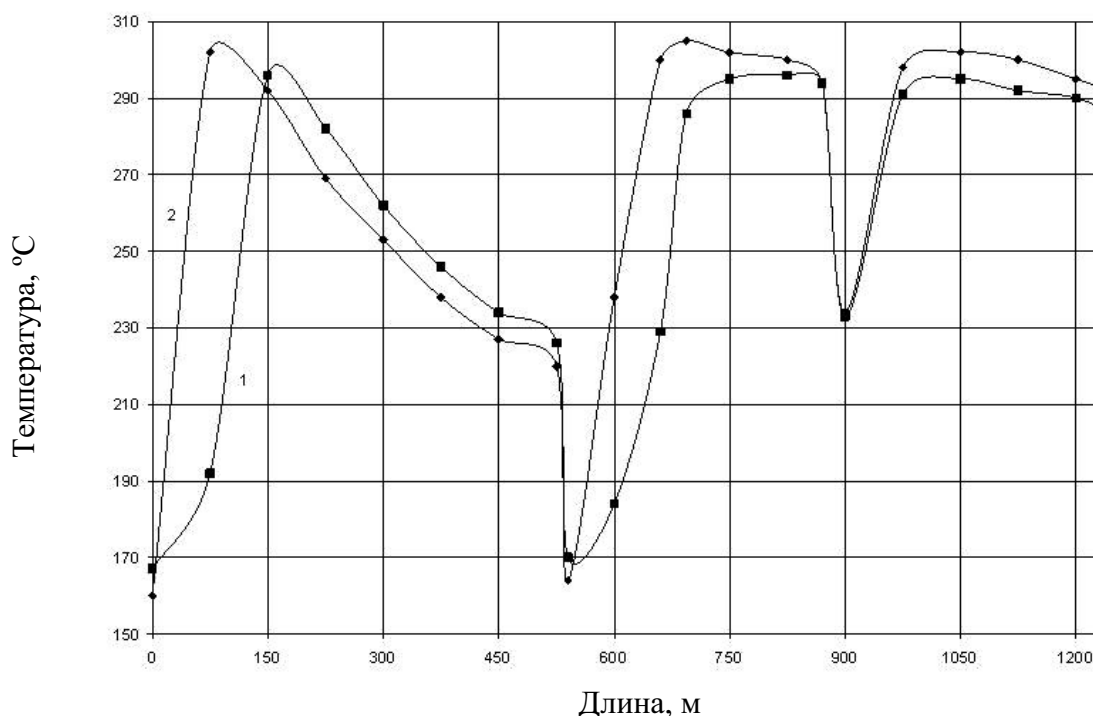
там — наряду с повышением конверсии в результате сдвига температурного максимума к началу первой зоны реактора (рис. 3 кривая 1) ухудшилась управляемость процесса и стабильность работы реактора. Использование 30 % раствора смеси дитрет-бутилпероксида и трет-бутилпероксибензоата в минеральном масле привело к периодической забивке дозировочных линий высокого давления ( $\varnothing 3$  мм) и нестабильности дозирования в реактор вследствие частичной кристаллизации трет-бутилпероксибензоата. Последовательное снижение концентрации смеси пероксидов до исключения кристаллизации привело к повышению содержания экстрагируемых фракций в полимере из-за больших остаточных количеств масел, что неприемлемо для качества продукции.

Возникла необходимость разработки и реализации программы совершенствования технологии «Polimir» на основе анализа достижений лицензируемых современных трубчатых технологий компаний BASSELL, Exxon Mobil, SABIC, процесса Dow Chemical, патентной и технической информации, а также отечественного опыта применения пироксидного иницирования в автоклавных реакторах (производства с трубчатыми реакторами работают по закупленным технологиям 60–70 гг. прошлого века с кислородным иницированием).

Программа предусматривала мониторинг изменений структуры синтезируемых полимеров базовых марок с использованием ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, гельпроникающей хроматографии и дифференциально-сканирующей калориметрии, а

также изучение физико-механических и реологических свойств, стабильности свойств при хранении и переработке, проведение сравнений с марками конкурентов. Это требовалось как для всестороннего описания инновационной продукции при позиционировании на рынке, так и при работе с квалифицированными переработчиками. Проводилось изучение влияния технологических вариаций на качество продукции. Первым результатом было оперативное внедрение трет-бутилперокси-2-этилгексаноата (3) вместо трет-бутилпероксибензоата и отработка технологических параметров производства марок ПЭ 15303-003 и 15803-020, что обеспечило стабильность процесса полимеризации. Как видно на рис. 3 (кривая 2), также произошло смещение температурных максимумов к началам 1-й и 2-й зон, однако для поддержания высокой конверсии требовался большой расход трет-бутилперокси-2-этилгексаноата и средняя часть 1-й зоны используется неэффективно.

Проведенное моделирование процесса полимеризации на основе существенно изменившегося с введением трет-бутилперокси-2-этилгексаноата температурного профиля в реакторе, температур наивысшей эффективности ряда пероксидов как инициаторов, практических расходных норм данных пероксидов в автоклавных реакторах и отличий в уровне концентраций образующихся радикалов в трубчатых, показало целесообразность снижения количества трет-бутилперокси-2-этилгексаноата за счет введения в «коктейль» в качестве более высокотемпературного инициатора трет-бу-



**Рис. 3.** Температурный профиль трубчатого реактора при смешанном иницировании. 1) проектная рецептура иницирования (трет-бутилпероксibenзоат); 2) рецептура иницирования с использованием низкотемпературного пероксида (трет-бутилперокси-2-этилгексаноат)

тилперокси-3,5,5-триметилгексаноата (4), что позволит снизить суммарный расход пероксидов без снижения конверсии.

Практическая оптимизация соотношений компонентов (пероксидов) (3), (4), (1) при значениях 1,5 : 1 : 2 позволила снизить суммарную дозировку пероксидов (3) и (4) в первую зону более чем на 20 %, а во вторую более чем на 30 %, по сравнению с дозировкой пероксида (3) на двухкомпонентной смеси (тестовый режим).

Сравнительные профили температур по тестовому режиму и оптимизированному трехкомпонентному приведены на рис. 4. При этом обеспечена не только экономия импортных перекисей и минеральных масел, но и увеличение конверсии на 0,6 %. Сравнение достигнутых результатов с патентуемыми для других технологий с близкими режимами эксплуатации и подобными конфигурациями реактора показывают полную конкурентоспособность [6].

Применение технологии смешанного иницирования обеспечило повышение управляемости процесса полимеризации вследствие быстрого «отклика» реакторного блока на изменение условий иницирования (несколько секунд), что позволяет сократить количество нарабатываемого материала с немарочными показателями при освоении новых видов продукции, например, высокоиндексных марок. Так впервые в стране была произведена и охарактеризована опытно-промышленная партия марки ПЭ 17403-200, востребованная в современных технологиях ламинирования, тонкостенного

литья, производстве заливочных компаундов [7], что показало возможность освоения новой рыночной ниши.

Наиболее значимыми изменениями в структуре производимых полимеров базовых марок при отработке системы смешанного иницирования оказались характеристики молекулярно-массового распределения. Так интенсификация процесса с использованием инициаторов, эффективных в зонах реактора с различными концентрациями мономера, вязкостей и температурами реакционной среды закономерно приводила к расширению массово-молекулярного разброса, что положительно влияет на процесс переработки методом экструзии и проявилось в повышении выхода продукции пленочного (премиального) качества с 50...60 до 80...90 % [4]. В отличие от кислородного иницирования (рис. 5) кривые массово-молекулярного разброса имеют бимодальный характер с появлением высокомолекулярного «плеча», что вероятно связано с синтезом полимера в начале первой зоны при высокой концентрации мономера и относительно низких температурах и вязкости среды [8].

Физико-механические и другие эксплуатационные свойства не изменились. Учитывая новизну продукции на рынке и существующее мнение о возможном постполимеризационном изменении структуры и свойств полимера вследствие наличия остатков высокореакционных пероксидов, выполнены длительные испытания изменения показателя текучести расплава и физико-механических свойств материала при хранении в течение 4-х мес.

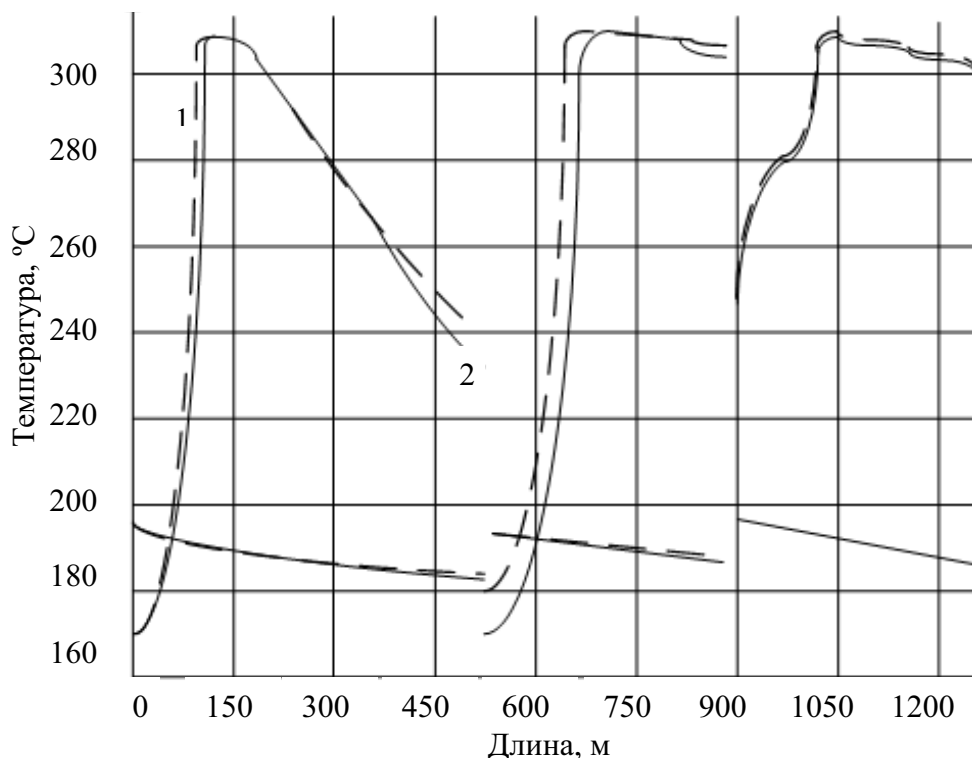


Рис. 4. Профили температур реакционной среды и теплоносителя по зонам трубчатого реактора. Режим: 1) тестовый на составе двухкомпонентной иницирующей смеси; 2) на трёхкомпонентном составе смеси

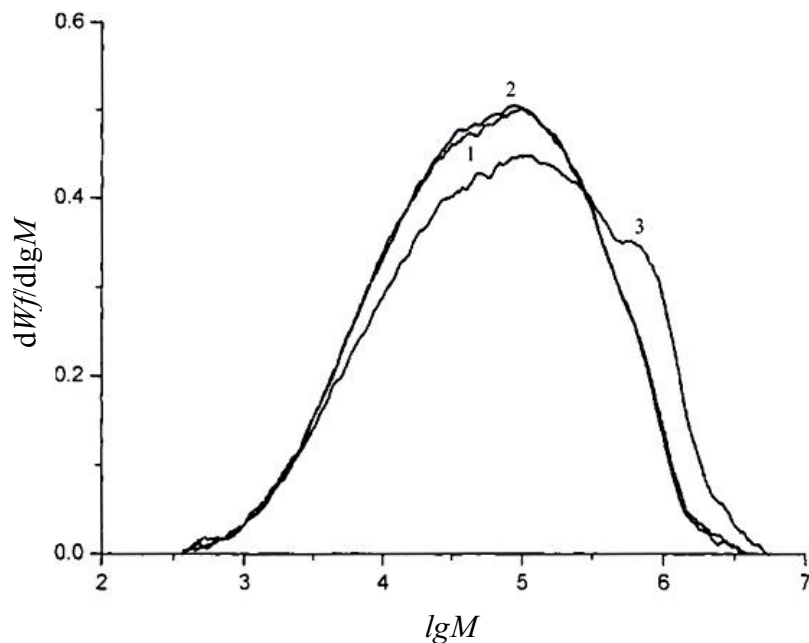


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение ПЭВД марки 158, произведенного на ООО «Томскнефтехим». Инициатор – кислород. Схема работы реактора: 1) двухзонная; 2) трехзонная; 3) трехзонная, проектная рецептура пероксидов

Изменение показателя текучести расплава составило 8 % для ПЭ 15303-003 марки и 7 % для ПЭ 15803-020, что полностью совпадает со статистическими данными для полимеров, наработанных при кислородном иницировании [7], и не отражается на физико-механических свойствах.

Исследование причин случающегося спонтанного ухудшения качества продукции позволило разработать способы минимизации и приступить к их реализации [9]. Выполнение мероприятий программы обеспечило увеличение производства полиэтилена с 230 до 242 тыс. т. в 2009 г.

## Выводы

На базе ООО «Томскнефтехим» осуществлен перевод технологической линии по производству полиэтилена «Polimir-75» на вновь разработанную рецептуру смешанного инициирования. Новая рецептура содержит смесь из низко-, средне- и высокотемпера-

турного пероксида, что позволило устранить нестабильность процесса и повысить конверсию этилена на 0,6 %. Повышение управляемости процессом обеспечило увеличение выпуска пленочных марок до 90 % и предоставило возможность производить новые марки продукции, например, высокоиндексные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Portnoy R.C. Best Available Techniques in Production of Polymers // Pol. Brif. Final. – 2006. – № 10. – Ch. 3. – P. 36–42.
2. Paasen M. High Pressure PE Technology from an Independent Consultant Point of View // Polyethylene-Polypropylene Chain. MSB. – 2009. – № 10. – Sess. 5/1. – P. 125–132.
3. Borruso A. LDPE/EVA Market Development // Polyethylene-Polypropylene Chain. MSB. – 2009. – № 10. – Sess. 5/5. – P. 154–162.
4. Климов И.Г., Кондратьев Ю.Н., Власов А.В., Коваль О.В., Майер Э.А. Позиционирование производства ПЭВД на постсоветском пространстве по развитию технологии и выпуску продукции // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 6. – С. 314–321.
5. Клаус Г. Основные направления совершенствования производства ПЭНП на ТНХК // Пластические массы. – 1992. – Т. 86. – № 6. – С. 10–12.
6. Regulation of the continuous ethylene polymerization process in a high-pressure reactor. Pat. 6384153 B2. USA; Appl. № 09/891318 Jun 27, 2001. Pub. May 7, 2002.
7. Климов И.Г., Колягин В.В., Коваль Е.О., Максимова Н.В., Майер Э.А. Особенности производства ПЭВД в трубчатых реакторах при смешанном инициировании // Химическая промышленность – 2009. – Т. 86. – № 8. – С. 407–413.
8. Luft G., Fischer N., Dorn M. Process for polymerizing ethylene at high pressures in the presence of a mixture of peroxides having different half lives // Angew. Makromol. Chem. – 1988. – V. 160. – P. 193–201.
9. Коваль Е.О., Колягин В.В., Климов И.Г., Майер Э.А. Исследование влияния технологических факторов на качество базовых марок ПЭВД // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 6. – С. 322–328.

Поступила 02.09.2010 г.

УДК 678.724.23;66.095.262.002.51

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ТРУБЧАТЫХ И АВТОКЛАВНЫХ РЕАКТОРАХ

И.Г. Климов

ООО «Томскнефтехим»  
E-mail: mea@tnhk.ru

*Для существующих двух типов технологий производства полиэтилена высокого давления рассмотрены особенности реализации технологических параметров процесса полимеризации этилена, их влияние на конверсию мономера и свойства синтезируемых полимеров.*

### Ключевые слова:

*Полиэтилен, полиэтилен высокого давления, технология, радикальная полимеризация.*

### Key words:

*Polyethylene, high pressure polyethylene, technology, radical polymerization.*

При радикальной полимеризации этилена под высоким давлением в качестве инициатора процесса используется кислород и/или перекисные соединения, а в качестве реакционных аппаратов применяют либо реакторы трубчатого типа, либо реакторы с перемешивающим устройством (автоклавный реактор).

Развитие обоих технологий было обеспечено в результате фундаментальных физико-химических и термодинамических исследований всех стадий и технологических параметров процессов. Так в работе [1, 2] освещены вопросы инициирования и кинетики радикальной полимеризации виниловых мономеров при различных фазовых состояниях реакционной среды, в работах [3, 4] подробно рассмотрены различные аспекты функционирования

трубчатых реакторов смешения, включая устойчивость, регулирование, математическое моделирование, влияние степени смешения и фазового состояния систем.

Проведен [1] анализ режимов работы трубчатых и автоклавных реакторов с оценкой возможности получения максимального количества полиэтилена с единицы реакционного объема, а в работе [4] рассмотрена устойчивость режимов работы реакторов с перемешивающим устройством.

В настоящей работе рассматриваются особенности реализации технологических параметров процесса полимеризации этилена в трубчатом реакторе и реакторе с перемешивающим устройством (автоклавный реактор).