

**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 обеих 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).

В общем виде скорость реакции радикальной полимеризации этилена под высоким давлением может быть записана в виде:

$$\frac{dM}{dt} = K[M][I]^n \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \exp\left(\Delta U^* \frac{\Delta P}{RT}\right),$$

где  $M$  – концентрация мономера (этилена), моль/л;  $t$  – время, с;  $K$  – общая константа скорости реакции полимеризации, л/моль·с;  $n$  – показатель степени,  $n \leq 0,5$ ;  $I = I_0 \exp(-kt)$ ,  $I_0$ ,  $I$  и  $k$  – начальная и текущая концентрации инициатора (моль/л) и его константа скорости распада (1/с) при  $k = A \exp(E_{\text{ин}}/RT)$ ,  $A$  и  $E_{\text{ин}}$  – предэкспонента и энергия активации инициатора (около 5 ккал/моль для кислорода и 30...35 ккал/моль для органических перекисей);  $E_0$  – общая энергия активации процесса полимеризации,  $E_0 \approx 25$  ккал/моль;  $\Delta U^*$  – объём активации процесса полимеризации,  $\Delta U^* \approx 30...35$  см<sup>3</sup>/моль;  $\Delta P$  – разность между атмосферным давлением и давлением в процессе полимеризации, МПа;  $R$  – газовая постоянная, Дж/моль·град;  $T$  – температура, °С.

Выделяющееся в результате процесса полимеризации тепло реакции  $Q_p$  уходит на нагрев проходящего через зону реакции массового потока этилена  $Q_{\text{эт}}$  и на нагрев теплоносителя за счёт передачи тепла  $Q_{\text{ст}}$  через стенку реактора:

$$Q_p = Q_{\text{эт}} + Q_{\text{ст}} \text{ и} \\ qg = GC_p(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}) + K_{\text{ст}} L \Delta T_{\text{напорное}}, \quad (1)$$

где  $Q_p = qg$ ;  $Q_{\text{эт}} = GC_p(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}})$ ;  $Q_{\text{ст}} = K_{\text{ст}} L \Delta T_{\text{напорное}}$ , ккал;  $g$  – количество полученного полиэтилена, кг/ч;  $C_p$  – теплоёмкость реакционной среды в зоне реакции, 0,6 ккал/(кг·град);  $G$  – массовый поток реакционной среды, кг/ч;  $q$  – тепловой эффект реакции полимеризации составляет около 24 ккал/моль этилена;  $T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}$  – разность температур между входом из зоны реакции и входом в эту зону, °С;  $K_{\text{ст}}$  – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, ккал/(м·ч·град);  $L$  – длина зоны реакции, м;  $\Delta T_{\text{напорное}}$  – тепловой напор в зоне реакции между реакционной средой и теплоносителем, °С.

Реактор с перемешивающим устройством (автоклавный реактор) выполнен в виде емкостного аппарата с отношением высоты зоны реакции к внутреннему диаметру этой зоны от 5 к 1 до 10 к 1 при объёме зоны реакции до 600...800 л и объёмной скорости массового потока до 150 ч<sup>-1</sup>. Перемешивание в зоне реакции осуществляется мешалкой с приводом от электродвигателя, встроенного в верхнюю часть корпуса автоклавного реактора. Число оборотов мешалки достигает 1500 в минуту. При таком аппаратном оформлении на литр реакционного объёма приходится менее 0,002 м<sup>2</sup> поверхности теплопередачи и автоклавный реактор работает, практически, в адиабатическом режиме. В этом случае  $Q_p = Q_{\text{эт}}$  или  $qg = q(YG) = GC_p(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}})$  и  $Y = (C_p(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}))/q$ , где  $Y$  – величина конверсии этилена в полимер,  $Y = g/G$ , доля.

Тепловой эффект  $q$  и теплоёмкость этилена  $C_p$  является величиной постоянной в ходе процесса

полимеризации, следовательно величина конверсии в автоклавном реакторе определяется только разностью температур реакционной среды на выходе из реактора и входе в него.

$$Y = A \Delta T,$$

где  $A = C_p/q = 7 \cdot 10^{-4}$ , 1/град;  $\Delta T = T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}$ , град.

Температура реакционной среды на входе в реактор составляет около 40 °С, а на выходе может достигать 280...300 °С. Эти температуры определяют величину максимально возможной конверсии в автоклавном реакторе на уровне 18...19 %.

За счёт работы мешалки окружная скорость движения реакционной среды достигает 10 м/с и более, но условная скорость движения реакционной среды от входа в зону реакции до выхода из этой зоны крайне мала и составляет 0,1...0,3 м/с. При такой низкой линейной скорости сопротивлением в зоне реакции можно пренебречь и считать давление в зоне реакции одинаковым.

При реализации процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе найденная величина объёма активации в зависимости от типа применяемой в процессе мешалки (желобковая, одно- или трёхзаходная винтового типа) изменяется, достигая 40...45 см<sup>3</sup>/моль для винтового типа мешалок. Найденная для винтового типа мешалок величина объёма активации процесса полимеризации этилена в среднем превышает ожидаемую величину примерно на 10 см<sup>3</sup>/моль, что, скорее всего, связано с ощутимой величиной влияния сдвигового эффекта на общую скорость процесса полимеризации.

Этот эффект возникает в связи с тем, что в реакционной среде (имеющей плотность 0,4...0,5 г/см<sup>3</sup>) лопасти мешалки «набегают» на эту достаточно плотную псевдожидкость под углом в 10...25° и скользят по ней со скоростью 8...10 м/с.

Наличие в автоклавном реакторе высокоэффективного перемешивающего устройства позволяет достигать в зоне реакции снижение величин градиента температур и концентраций до уровня режима перемешивания близкого к режиму идеального перемешивания.

С учётом допущения об идеальном режиме перемешивания материальный баланс подаваемого в автоклавный реактор инициатора можно представить в виде:

$$V \frac{dI}{dt} = G(I_0 - I) - kIV, \quad (2)$$

где  $V$  – объём зоны реакции реактора, л.

Решая ур. (2) относительно концентрации инициатора  $I$  получим:

$$I = \left[ \frac{I_0 G}{G + kV} \right] \left\{ 1 - \frac{1}{\exp \left[ \frac{(G + kV)t}{V} \right]} \right\}, \quad (3)$$

В случае ведения процесса полимеризации этилена при высоком давлении величиной

$\frac{1}{\exp\left[\frac{(G+kV)t}{V}\right]}$  в ур. (3) можно пренебречь в свя-

зи с тем, что процесс полимеризации всегда осуществляется при достаточно большом массовом потоке ( $G/V$  более 100) высоких величинах констант скорости распада инициатора  $k$ . С учетом вышесказанного ур. (3) примет вид:

$$I = I_0 \left[ \frac{G}{G+kV} \right],$$

и учитывая, что отношение  $V/G$  характеризует обратную величину объёмной скорости реакционной среды в зоне реакции, получим:

$$I = I_0 \left[ \frac{1}{1+kt} \right].$$

Из анализа уравнения следует, что как во всём объёме зоны реакции, так и на выходе из этой зоны концентрация инициатора  $I$  одинакова, а количество распавшегося в зоне реакции инициатора  $\Delta I$  равномерно распределяется в реакционном объёме

$$\Delta I = \frac{I_0 kt}{1+kt}.$$

При равномерном распределении инициатора в реакторе в нем отсутствуют условия для возникновения градиента концентрации образующихся радикалов, и, как следствие этого, достигается низкий уровень участия первичных радикалов в реакциях комбинации, что обеспечивает высокую эффективность используемых в процессе инициаторов.

Отсутствие в зоне реакции автоклавного реактора градиента температур и концентраций и постоянство величины давления позитивно сказываются на процессе, обеспечивая низкий удельный расход инициатора и однородность свойств получаемого полимера.

Трубчатый реактор выполнен в виде высокопрочной толстостенной трубы с отношением наружного диаметра к внутреннему около 2...2,2. С наружной стороны этой трубы имеется «рубашка», и в кольцевое пространство под давлением до 40...50 атм подаётся теплоноситель (обычно перегретая вода с температурой до 220 °С). Трубчатый реактор может состоять из одной или нескольких зон реакции при объёме зоны от 200...1000 л и отношении длины зоны реакции к её внутреннему диаметру в диапазоне от 2000...10000.

При такой конструкции на один литр объёма в зоне реакции приходится величина поверхности теплопередачи около 0,1 м<sup>2</sup>, что в 500 раз больше аналогичного отношения в автоклавном реакторе. В связи с развитой поверхностью теплопередачи для любой из зон трубчатого реактора количество тепла реакции, отводимого через стенку, оказывается существенной величиной. Преобразовав ур. (1) относительно величины конверсии, имеем:

$$Y = \sum C_p \frac{\Delta T}{q} + \sum \frac{K_{ct} L \Delta T_{напорное}}{Gq}. \quad (4)$$

Легко видеть, что по сравнению с автоклавным реактором в трубчатом реакторе величина конверсии будет выше, но в ур. (4) вклад второго слага-

емого  $\sum \frac{K_{ct} L \Delta T_{напорное}}{Gq}$  при переходе к каждой по-

следующей зоне многозонного трубчатого реактора будет непрерывно снижаться. Это объясняется тем, что при переходе к каждой последующей зоне увеличивается массовый поток. Поэтому с целью сохранения постоянной величины скорости этого потока в зонах и времени реакции увеличивают диаметр их труб, мало меняя длину зон реакции. При одинаковых технологических параметрах по температурам количество тепла реакции с увеличением массового потока в зоне возрастает, а величина коэффициента теплопередачи на единицу длины практически не меняется. В связи со сказанным, количество тепла, отводимое через стенку в какой-либо из зон реакции, будет постоянной величиной, что обеспечит получение в каждой из зон дополнительной конверсии  $y$ .

Общая величина конверсии в многозонном трубчатом реакторе  $Y$  после преобразования ур. (4) может быть записана в виде:

$$Y = \sum C_p \frac{\Delta T}{q} + \sum y.$$

Вклад «стенки» в общую величину конверсии  $Y$  может достигать 30 % (так в трёхзонном реакторе при конверсии в 26 % около 9 % приходится на теплоотвод через стенку).

Значительная длина зон реакции (более 300 м) и высокая скорость движения реакционной среды (10 м/с и выше) приводят к значительному снижению давления по длине реактора. Это приводит к тому, что каждая из последующих зон работает в диапазоне своего непрерывно понижающегося давления.

В связи со значительным снижением давления объём активации процесса полимеризации, определяемый по начальной величине давления, оказывается заниженным и составляет 20...25 см<sup>3</sup>/моль по сравнению с достигаемой величиной в 40...45 см<sup>3</sup>/моль на автоклавных реакторах.

Режим движения реакционной среды в зонах реактора можно рассматривать как поршневой, пренебрегая величиной прямого и обратного перемешивания. Для гипотетического изотермического трубчатого реактора на каждом последующем участке его длины количество распавшегося на этом участке инициатора будет согласно уравнению  $I = I_0 \exp(-kt)$  непрерывно снижаться.

В ходе процесса полимеризации в реальных условиях в каждой из зон температура реакционной среды по длине зоны непрерывно увеличивается, количество распадающегося в единицу времени инициатора также увеличивается, затем и температура и количество распадающегося в единицу времени инициатора достигают максимальных значений и, пройдя их, резко снижаются. Такое измене-

ние концентрации инициатора формирует специфический вид температурного профиля реакционной среды в реакторе. Тепловыделение за счёт скорости реакции в области максимальных температур оказывается равным количеству отводимого через стенку реактора тепла.

#### Выводы

Значительно неравномерное распределение количеств инициатора, распавшегося по длине зоны

трубчатого реактора, является причиной повышенной рекомбинации первичных радикалов в области их высоких концентраций, что и приводит к снижению эффективности инициатора и его высоким удельным расходам по сравнению с режимами в автоклавном реакторе. В среднем для всего ряда перекисей, используемых в процессе полимеризации этилена, их удельный расход на трубчатых реакторах в 3...4 раза больше, чем на автоклавных реакторах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harpler C.A. Handbook of plastics, elastomers, & composites. — McGraw-Hill Companies, 2004. — 1865 p.
2. Софиев А.Э., Кондратьев Ю.Н., Штамм С.Б., Поляков А.В. Полиолефины // Сб. научных трудов / под ред. В.Н.Павлюченко. — СПб.: ОНПО «Пластполимер», 1980. — С. 36–42.
3. PolyOlefins, Multiclient report. — Nexant, 2005. — 386 p.
4. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. — М.: Химия, 1972. — С. 105–111.

Поступила 02.09.2010 г.

УДК 678.743.2

## РАЗРАБОТКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ МАРОЧНОГО АССОРТИМЕНТА ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Е.Ю. Шабалин, Е.П. Мещеряков, А.И. Агафонова, Е.О. Коваль, Э.А. Майер

ООО «Томскнефтехим»

E-mail: mea@tnhk.ru

*Представлены результаты экспериментов по освоению марочного ассортимента продукции с использованием новой промышленной каталитической системы на основе титан-магниевого катализатора. Смоделировано влияние упрощения технологического процесса на свойства полимеров, выданы рекомендации по промышленному освоению.*

#### Ключевые слова:

Полипропилен, сополимеры, технология с титан-магниевым катализатором.

#### Key words:

Polypropylen, copolymers, technology with titan-magnezium catalyst.

Важным требованием внедрения новой технологии или каталитической системы (КС) в условиях действующего крупнотоннажного производства является, как минимум, сохранение выпускаемого марочного ассортимента продукции, для бесперебойного обеспечения традиционных потребителей, а в дальнейшем его расширение и совершенствование качества. Это требует предварительной экспериментальной проверки.

Базовые марки полипропилена (ПП) общего назначения ПП21030, ПП21060, ПП21080 синтезируются на стадии полимеризации при обеспечении заданного соотношения компонентов каталитической системы и точного контроля содержания водорода (агент передачи цепи) в газовой фазе реакторов в соответствии с полученной зависимостью [1], для чего разработан специальный узел прецизионного дозирования [2]. Полученные полимеры по физико-механическим свойствам идентичны производимым с использованием микросферического катализатора  $TiCl_3$  (МСК- $TiCl_3$ ), имеют незначительно повышенное значение величин

молекулярно-массового распределения (ММР) и пониженное — энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл}$ ).

Однако отличием титан-магневых катализаторов (ТМК) является возможность регулирования стереоизомерного строения ПП цепей, изменяя мольное соотношение внешней стереорегулирующей добавки — кремнийорганических эфиров разного состава ( $D_2$ ) к содержанию  $TiCl_4$  в катализаторе на стадии полимеризации. Это позволяет синтезировать специальные марки ПП, например, пониженной тактичности (с повышенным содержанием растворимых в ксилоле фракций) для переработки в пленки или повышенной тактичности для литья под давлением. Количественные зависимости данных характеристик являются свойствами конкретного катализатора (его химического состава) и определяются экспериментально. В табл. 1 приведены структурные и молекулярные характеристики ПП, синтезированного на промышленном катализаторе при различных соотношениях  $D_2/TiCl_4$  в сравнении с производимыми на МСК- $TiCl_3$ .