

На правах рукописи

Станкевич Владислав Сергеевич

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СУСПЕНЗИОННОЙ АНТИТУРБУЛЕНТНОЙ
ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСЕНА ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Романенко Сергей Владимирович

Официальные оппоненты:

Буйновский Александр Сергеевич – д.т.н., заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

Фетисова Вероника Александровна – к.т.н., инженер отдела концептуального проектирования и технико-экономического анализа проектов ОАО «ТомскНИПИнефть».

Ведущая организация: **Институт химии нефти СО РАН, г. Томск**

Защита состоится «26» февраля 2013 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, пр. Ленина 43а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «24» января 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, доцент, к.т.н.

 Т.С. Петровская

Актуальность проблемы

Антитурбулентные присадки (АТП) на основе полимеров высших альфа-олефинов нашли широкое применение в трубопроводном транспорте нефти. Современная динамика цен на нефть и ограничения в использовании трубопроводной инфраструктуры стимулирует более гибкое использование трубопроводной сети. В условиях роста добычи нефти зачастую возникает необходимость в увеличении пропускной способности нефте- и продуктопроводов в том или ином месте, для чего применяются АТП, снижающие гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей. Их введение в турбулентный поток в концентрациях порядка 10–40 граммов на одну тонну нефти позволяет увеличивать пропускную способность нефтепроводов на 15–25%.

В настоящее время рынок антитурбулентных присадок в РФ и странах СНГ бурно развивается и составляет в 6–7 тыс. тонн/год. При сохранении объемов добычи углеводородов в РФ в среднесрочной перспективе будет ощущаться всё большая потребность в АТП. В то же время производство АТП в России отсутствует, поэтому отечественные нефтедобывающие компании используют зарубежную продукцию. Зарубежные производители предлагают высокоэффективные суспензионные антитурбулентные присадки с высоким содержанием (свыше 25%) полимера. Способы и технология получения данных суспензий не раскрываются в полной мере даже в патентной литературе. Разработка технологического процесса и создание в России производства суспензионных АТП является актуальным.

Работа выполнена в рамках программы НИОКР ЗАО «Сибур Холдинг» на 2009–2010 гг. и договора НИОКР между ООО «НИОСТ» и ФГБОУ ВПО «Томский политехнический университет» на 2009–2010 гг.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка технологического процесса получения суспензионной полимерной антитурбулентной присадки на основе полигексена и методики расчета реактора полимеризации для данного процесса.

Для достижения цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Определить наиболее эффективную каталитическую систему и оптимальные условия (температуру, концентрацию катализатора) для процесса полимеризации гексена-1 в нестационарных условиях.
2. Разработать кинетическую модель, позволяющую описать процесс полимеризации гексена-1, протекающий в емкостном реакторе периодического действия в нестационарных условиях.
3. Установить температурную зависимость растворимости полигексена в высших альфа-спиртах и системах, содержащих высшие альфа-спирты, и на основе полученных результатов разработать процесс получения суспензии полигексена из раствора полимера.
4. Установить зависимость коэффициента теплоотдачи из реакционного объема к стенке реактора от степени конверсии мономера и на основе полученных результатов определить оптимальные условия процесса полимеризации.

5. Разработать методику для расчета реактора полимеризации гексена-1 с учетом кинетических констант, оптимальных условий полимеризации, а также изменяющегося значения коэффициента теплоотдачи в ходе полимеризации

6. Разработать химико-технологическую схему процесса получения суспензионной АТП, рассчитать себестоимость процесса и величину капитальных затрат на строительство промышленной установки.

Научная новизна работы

Установлено, что блочная полимеризация гексена-1 в емкостном реакторе периодического действия до степени конверсии мономера 10 % позволяет получить раствор, который сохраняет текучесть за счет невысокой концентрации полимера. Добавление к раствору смеси гексанола и монометилового эфира дипропиленгликоля (DPM) в количестве, соответствующем составу АТП, с последующей отгонкой мономера приводит к осаждению полимера при температуре 80 °С за счет изменения фазового равновесия. Образующаяся суспензия со средним эквивалентным диаметром частиц полимера 400 мкм представляет собой суспензионную антитурбулентную присадку.

Установлено, что при полимеризации гексена-1 на трихлориде титана образуется полимер с более высокой гидродинамической эффективностью, чем при использовании титан-магниевого катализатора, за счет более низкой скорости полимеризации. Полимеризация гексена-1 при концентрации катализатора 0,04 г/л, соотношении Al:Ti = 50:1 и температуре 10 °С позволяет получить полимер с концентрацией полуэффекта 0,3 ppm, что вдвое лучше, чем для существующего аналога.

Установлено, что значение энергии активации реакции полимеризации гексена-1 составляет 52,1 кДж/моль. Скорость процесса полимеризации в нестационарных условиях зависит как от скорости дезактивации катализатора, так и от диффузионных осложнений, возникающих при увеличении степени конверсии мономера. Коэффициент массоотдачи при 10 °С снижается с ростом степени конверсии мономера от 640 ч⁻¹ при 10 % до 195 ч⁻¹ при 25 %.

Практическая значимость работы

Предложен способ, включающий проведение стадий осаждения полимера, приготовления товарной формы суспензионной присадки и выделения мономера в одном реакторе, что значительно упрощает и делает потенциально более эффективным технологический процесс получения антитурбулентной присадки.

Предложенная методика расчета реактора полимеризации позволяет рассчитать промышленный реактор заданной производительности. В основе методики лежит экспериментальное определение зависимости величины коэффициента теплоотдачи от степени полимеризации мономера.

Предложенная химико-технологическая схема процесса получения АТП, методика расчета реактора, найденные кинетические закономерности и условия проведения процесса полимеризации гексена-1 могут быть использованы в качестве исходных данных для проектирования промышленной установки.

На основании полученных в работе результатов разработаны и зарегистрированы в установленном порядке технические условия на изготовление суспензионной антитурбулентной присадки.

На защиту выносятся

1. Кинетическая модель полимеризации гексена-1, разработанная с учетом дезактивации катализатора и наличия диффузионных осложнений, позволяет описать процесс полимеризации в области малых и высоких значений степени конверсии мономера.

2. Оптимизация условий полимеризации гексена-1, в том числе снижение средней температуры хладагента по мере снижения величины коэффициента теплоотдачи в ходе полимеризации, позволяет получить полимер с высокой гидродинамической эффективностью.

3. Проведение блочной полимеризации гексена-1 и последующее осаждение полимера из раствора с помощью высших альфа-спиртов позволяет получить эффективную суспензионную антитурбулентную присадку в две технологических стадии без применения механического измельчения полимера.

4. Предложенная методика расчета реактора полимеризации гексена-1 позволяет рассчитать промышленный реактор для процесса получения АТП заданной производительности.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на XII Ежегодной европейской конференции реологов в г. Суздаль, на Всероссийской научной школе-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» в г. Томске, на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012» в г. Москва, на XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (СТТ-2012), на XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» в г. Томске.

Публикации

Основные научные результаты диссертации изложены в 11 публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и одном патенте на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, выводов и 2 приложений. Включает 20 таблиц и 44 рисунка. Библиография содержит 146 источников.

Основное содержание работы

Первая глава посвящена изучению текущего состояния проблемы. В ней описывается эффект Томса и его практическое применение в трубопроводном транспорте нефти. Рассмотрены и проанализированы существующие способы получения антитурбулентных присадок и показано, что наиболее эффективными являются присадки на основе полимеров высших альфа-олефинов, в том числе полигексена. По результатам первой главы сформулированы задачи работы.

Во второй главе описываются методы исследования антитурбулентных присадок. Показано, что измерение молекулярной массы полимера не дает возможности численно оценить эффективность полимера как агента снижения гидродинамического сопротивления (ГДС).

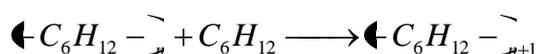
В этом случае мерой эффективности полимера может служить величина относительного снижения гидродинамического сопротивления DR , достигаемого за счет добавления присадки в поток углеводородной жидкости. Величину DR можно оценить на лабораторном турбулентном реометре, с помощью которого замеряют время истечения чистого растворителя и растворов полимера с различной концентрацией при одинаковых заданных перепадах давления $\Delta P_s = \Delta P_p = const$. Значение относительного снижения гидродинамического сопротивления рассчитывают по формуле:

$$DR = \left(1 - \frac{t_p^2}{t_s^2}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где t_s – время истечения фиксированного объёма растворителя (без АТП), t_p – время истечения того же объёма раствора полимера при том же давлении.

Для численной оценки эффективности полимеров предложен простой и удобный способ, основанный на определении *концентрации полуэффекта* – концентрации раствора полимера, при которой достигается половина от возможного снижения ГДС, то есть 30 %. Дальнейшая оценка эффективности полимеров и сравнение их между собой проводилась по величине концентрации полуэффекта. Чем меньше значение концентрации полуэффекта для образца полимера, тем выше его эффективность.

В третьей главе изучена термодинамика и установлены кинетические закономерности полимеризация гексена-1. Уравнение химической реакции имеет вид:



Возможность самопроизвольного протекания реакции полимеризации определяется величиной изобарно-изотермического потенциала, или свободной энергии Гиббса, которую можно рассчитать из уравнения: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, где ΔH° – изменение энтальпии химической реакции; ΔS° – изменение энтропии химической реакции при стандартных условиях.

Из литературы известно, что $\Delta H^\circ = -82,8$ кДж/моль; $\Delta S^\circ = 118$ Дж/К·моль. Таким образом, можно рассчитать изменения стандартной энергии Гиббса при температуре полимеризации $T = 10$ °С:

$$\Delta G = -82,8 - 283 \cdot (-118) \cdot 10^{-3} = -82,8 + 33,4 = -49,4 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитанное значение изобарно-изотермического потенциала свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания полимеризации.

Для определения наиболее эффективной каталитической системы полимеризации гексена-1 было проведено сравнение гидродинамической эффективности образцов полигексена, полученных на каталитических комплексах $TiCl_3 + ДЭАХ$ (МСК) и $TiCl_3 + ТЭА$. Результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что для образцов полимера, полученных на $МСК + ДЭАХ$ величина концентрации полуэффекта равна 0,29 ppm, в то время как для образцов, полученных на $TiCl_3 + ТЭА$, концентрация полуэффекта равна 0,76 ppm. На основании полученных результатов сделан вывод, что

каталитическая система МСК+ДЭАХ является наиболее эффективной для проведения блочной полимеризации гексена-1.

Для нахождения оптимального соотношения Al:Ti был проведен ряд опытов по получению блочного полигексена с различным соотношением компонентов каталитической системы. Полученные образцы были испытаны на гидродинамическую эффективность, значения концентрации полуэффекта изученных образцов приведены на рис. 2.

Согласно экспериментальным данным, оптимальное мольное соотношение Al:Ti находится в пределах от 40:1 до 60:1. Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились на каталитической системе МСК+ДЭАХ с мольным соотношением Al:Ti = 50:1.

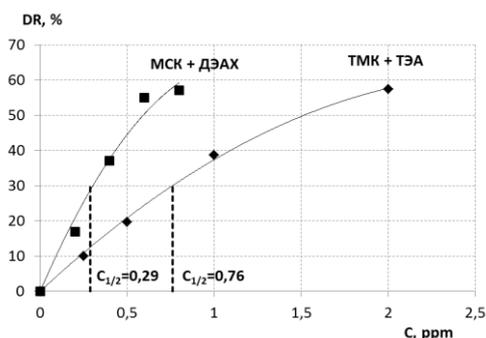


Рис. 1. Зависимость относительного снижения ГДС от концентрации полимера в нефрасе для образцов, полученных на МСК и ТМК ($T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{кат}} = 0,02\text{ г/л}$)

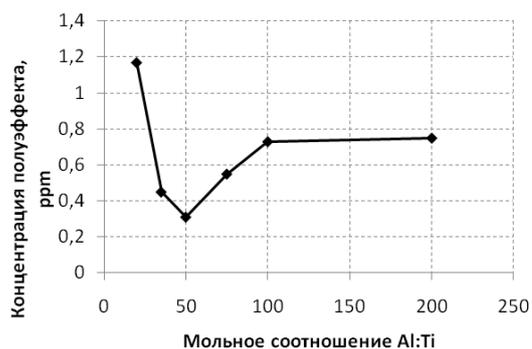


Рис. 2. Зависимость концентрации полуэффекта образцов полигексена от мольного соотношения Ti:Al в каталитической системе ($T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Согласно теоретическим представлениям о механизме гетерогенных каталитических реакций, скорость химической реакции будет определяться степенью заполнения каталитической поверхности:

$$\frac{dC}{dt} = -k' \cdot C_Z \quad (2)$$

где C – концентрация гексена-1 (г/л), k' – эффективная константа скорости полимеризации (ч^{-1}), C_Z – степень заполнения каталитической поверхности (г/л).

Полимеризация на микросферическом катализаторе относится к микрогетерогенным процессам, скорость которых зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузии реагирующего вещества к поверхности микрочастиц катализатора. В этом случае эффективная константа скорости может быть рассчитана следующим образом:

$$k' = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \quad (3)$$

где k – константа скорости химической реакции; β – константа массоотдачи к поверхности микрочастицы катализатора.

Степень заполнения поверхности может быть рассчитана из уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда:

$$C_Z = \frac{bCZ}{1 + bC} \quad (4)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в уравнение (2), получим уравнение описывающее процесс полимеризации 1-гексена:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot \frac{bCZ}{1 + bC} \quad (5)$$

При небольших значениях степени конверсии мономера (до 10 %) скорость полимеризации определяется скоростью дезактивации катализатора, которая приводит к снижению общего числа активных центров катализатора. Итоговое кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\varphi = \frac{kZ_0}{673k_1} \left(-e^{-k_1 t} \right) \quad (6)$$

Константы k и k_1 уравнения (6) были определены экспериментально при различных температурах и приведены в табл. 1

Таблица 1 – Значения констант k и k_1 при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
k , ч ⁻¹	658	287	137
k_1 , ч ⁻¹	0,202	0,0688	0,0253

Принимая, что зависимость констант k и k_1 от температуры описывается законом Аррениуса, можно рассчитать значения энергии активации полимеризации 1-гексена и дезактивации МСК (табл. 2).

Таблица 2 – Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации процессов полимеризации 1-гексена и дезактивации МСК

Процесс	k_0 , ч ⁻¹	E_A , кДж/моль
Полимеризация гексена	$1,26 \cdot 10^9$	52,1
Дезактивация МСК	$3,97 \cdot 10^{11}$	69,0

При больших значениях степени конверсии мономера реакционная масса превращается из раствора в студень, что, с одной стороны, приводит к неизбежному возникновению диффузионных осложнений, а с другой, – препятствует полному насыщению поверхности катализатора. Тогда уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot bCZ \quad (7)$$

Поскольку с ростом конверсии молекулам мономера становится все труднее диффундировать к поверхности катализатора, то коэффициент массоотдачи будет уменьшаться со временем, согласно уравнению:

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 + \alpha t} \quad (8)$$

где β_0 – значение коэффициента массоотдачи в начале реакции; α – коэффициент, характеризующий скорость изменения значения β .

Подставляя выражение (8) в уравнение (7) и обозначив $\beta_0/\alpha = \gamma$, получаем уравнение, описывающее зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при глубоких степенях конверсии:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{kt}{\gamma} \right)^{-\frac{b\gamma Z_0}{3}} \quad (9)$$

Коэффициенты уравнения (9) могут быть определены из экспериментальных данных, их значения приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Значения констант b и γ при различных температурах

Температура, С	20	10	0
$b \cdot 10^3$, л/г	3,17	4,47	5,65
$\gamma \cdot 10^{-3}$	24,3	5,68	2,26

Ввиду высокой вязкости реакционной массы, процесс полимеризации осуществляется в периодическом реакторе в отсутствие перемешивания. Поэтому конвекционный перенос вещества в реакторе отсутствует ($Pe = 0$), и доставка мономера к поверхности катализатора осуществляется исключительно за счет диффузии.

С помощью уравнений (8) и (9) были рассчитаны коэффициенты массоотдачи к поверхности катализатора. Так при температуре 10 °С и 10 % степени конверсии мономера $\beta = 640 \text{ ч}^{-1}$, в то время как при достижении степени конверсии мономера 25 % $\beta = 195 \text{ ч}^{-1}$. Из расчета видно, что с увеличением степени конверсии мономера значение коэффициента массоотдачи к поверхности катализатора снижается. Таким образом, установлено, что для изучаемой системы характерен плавный переход из кинетической области в диффузионную по мере увеличения степени конверсии мономера.

Сочетание быстрого нарастания вязкости раствора полимера и высокого значения теплоты полимеризации приводит к проблеме эффективного теплоотвода, особенно в начале полимеризации, когда активность катализатора наиболее высокая. При отсутствии перемешивания обеспечить достаточную скорость охлаждения реакционной смеси возможно только путем нахождения оптимального температурного режима процесса.

Влияние температуры на скорость полимеризации и гидродинамическую эффективность полимеров изучали путем проведения полимеризации при температурах 0, 10 и 20 °С. Согласно результатам проведенных исследований, уменьшение температуры синтеза от 20 °С до 10 °С позволило снизить величину концентрации полуэффекта от 0,6 до 0,3 ppm (рис. 3). Дальнейшее снижение температуры от 10 °С до 0 °С не привело к аналогичному увеличению эффективности полимера.

Установлено, что по мере увеличения степени конверсии мономера снижается значение коэффициента теплоотдачи из реакционного объема к поверхности катализатора (рис.4). Если скорость реакции высока, теплота

полимеризации не успевает отводиться и система перегревается, что приводит к деградации полимера. Экспериментально установлено, что существует оптимальная температура полимеризации, равная 10 ± 2 °С, при которой скорость тепловыделения в результате химической реакции будет равна скорости отвода тепла через рубашку реактора.

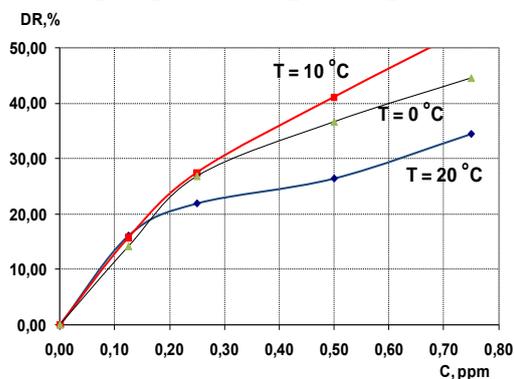


Рис. 3. Зависимость относительного снижения ГДС образцов полимера от температуры полимеризации

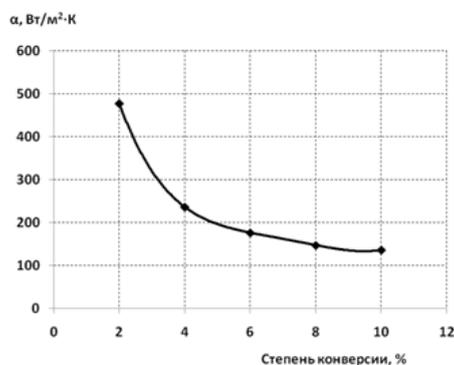


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплоотдачи в реакторе полимеризации от степени конверсии мономера

Уменьшение коэффициента теплоотдачи с ростом степени конверсии мономера вызывает соответствующее снижение коэффициента теплопередачи, что при постоянной скорости химической реакции будет приводить к увеличению разности температур в реакторе и рубашке. Рассчитанные значения коэффициента теплоотдачи были использованы при разработке методики расчета реактора полимеризации гексена-1.

В четвертой главе описаны результаты изучения фазового равновесия в системах, состоящих из полигексена, а также высших альфа-спиртов и гликолей. Кривые фазового равновесия для систем полигексен – гексанол-1 и полигексен – бутанол-1 показаны на рис. 5 и 6 соответственно.

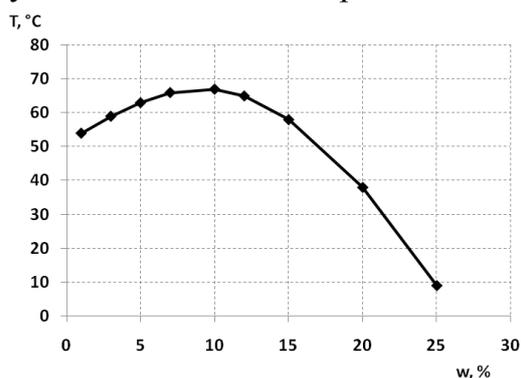


Рис. 5. Зависимость температуры расслоения двухкомпонентной системы полигексен – гексанол от содержания полимера

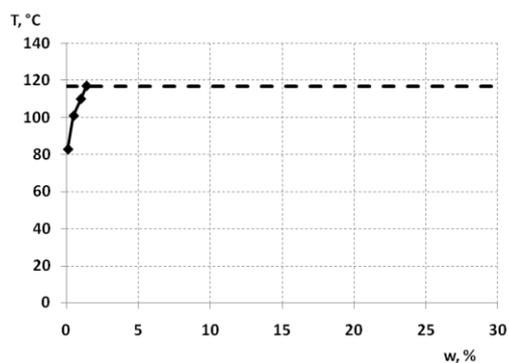


Рис. 6. Зависимость температуры расслоения в системе полигексен – бутанол от содержания полимера. Штриховая линия соответствует температуре кипения бутанола-1 (117 °С)

Из рис. 5 видно, что для системы полигексен – гексанол-1 наблюдается наличие верхней критической температуры расслоения (ВКТР) в интервале концентраций 9–11 %. Наличие ВКТР, равной 68 °С, говорит о том, что выше данной температуры система является однофазной во всей области

концентраций полимера. Из этого следует, что существует теоретическая возможность растворить полигексен в гексаноле-1 при температуре выше 68 °С, затем охладить данную систему до температуры расслоения и получить таким образом суспензию полимера в спирте.

Изучение растворимости полигексена в бинарном растворителе, состоящем из гексена-1 и гексанола (рис. 7) показало, что при увеличении концентрации гексена-1 температура расслоения раствора снижается. Например, при содержании гексена-1 50 % ВКТР равна 22 °С, то есть полимер будет оставаться в растворенном состоянии при комнатной температуре.

Для осаждения полимера из раствора в гексаноле с концентрацией полимера 25 % необходимо охладить систему до отрицательных температур. Поэтому представляет интерес каким-либо образом повысить температуру расслоения раствора. Возможным решением является использование вместе с гексанолом более сильного осадителя, например монометилового эфира дипропиленгликоля (DPM). Установлено, что с увеличением концентрации DPM в смеси с гексанолом температура расслоения раствора повышается (рис. 8).

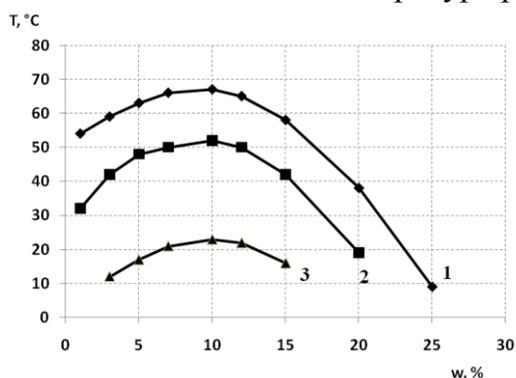


Рис. 7. Зависимость температуры расслоения раствора полигексена в смеси гексанола и 1-гексена от содержания полимера при массовой доле 1-гексена в растворителе: 0 % (1), 25 % (2) и 50 % (3)

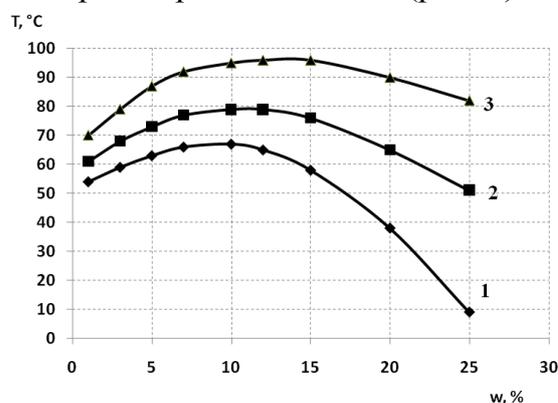


Рис. 8. Зависимость температуры расслоения раствора полигексена в смеси гексанола и DPM от содержания полимера при различной концентрации DPM в растворителе: 0 % (1), 20 % (2) и 40 % (3)

Из рис. 8 видно, что при концентрации DPM 20 % система расслаивается при 50 °С, в то время как при концентрации DPM 40 % расслоение происходит уже при 80 °С. Данное свойство системы может быть использовано для получения суспензии полигексена путем нагрева и последующего охлаждения его раствора в гексаноле при одновременном испарении гексена-1.

После осаждения полимера из раствора образуется неустойчивая суспензия. Повышение устойчивости может быть достигнуто за счет адсорбции на поверхности частиц полимера молекул ПАВ, например, стеарата кальция. Установлено, что добавление стеарата кальция в количестве 2–3 % мас. способствует увеличению устойчивости суспензии. Дополнительная стабилизация суспензии достигается за счет добавления в состав антитурбулентной присадки неполярного компонента, который будет обладать высоким термодинамическим сродством с полимером. В качестве такого компонента может быть использован 1-децен. Установлено, что оптимальное содержание 1-децена в присадке составляет 5 % мас.

Для увеличения седиментационной устойчивости суспензии полигексена плотность дисперсионной среды должна быть близка по величине к плотности полимера, которая равна 860–870 кг/м³ в зависимости от молекулярной массы полимера. Плотность дисперсионной среды достигает заданного значения при объемной доле DPM 0,30–0,40. Таким образом, был оптимизирован состав дисперсионной среды антитурбулентной присадки, который приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Состав дисперсионной среды АТП

№ п/п	Компонент	Массовая доля, %	Объемная доля, %	Плотность, кг/м ³
1	Гексанол-1	52,9	55,5	819
2	DPM	40,1	37,0	930
3	Децен-1	5,0	5,8	741
4	Стеарат кальция	2,0	1,7	1035
	Дисперсионная среда	100,0	100,0	859,2

Результаты изучения фазового равновесия и повышения устойчивости суспензии полигексена позволяют разработать процесс получения суспензионной присадки, который основан на проведении блочной полимеризации гексена-1 до степени конверсии 10 % в емкостном реакторе периодического действия с последующим осаждением полимера из раствора путем добавления дисперсионной среды. Не вступивший в реакцию мономер отгоняется во время получения суспензии и затем повторно направляется на полимеризацию. Схематично процесс получения присадки данным способом можно изобразить так, как это показано на рис. 9.

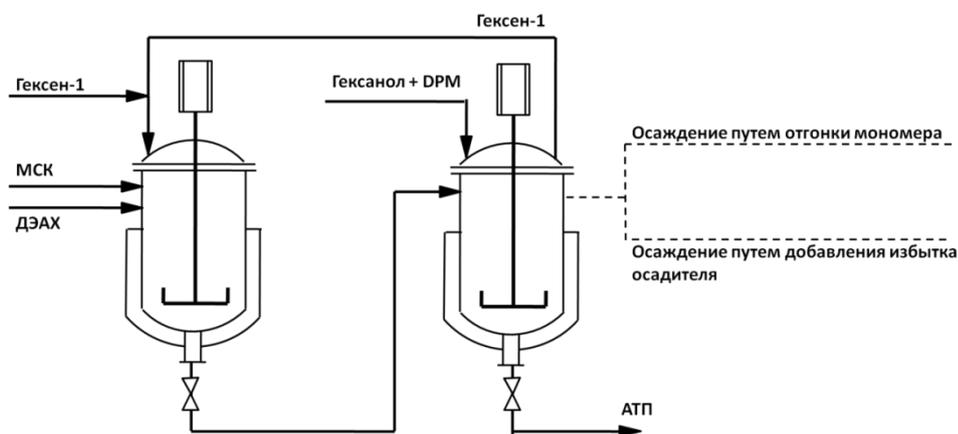


Рис. 9. Схема процесса получения АТП методом блочной полимеризации с ранним торможением

Степень конверсии мономера определяется путем отбора проб в ходе полимеризации и измерения показателя преломления, по значению которого можно судить о концентрации полимера в растворе.

По достижении целевого значения степени конверсии полученный раствор полигексена в мономере перекачивается во второй реактор, в котором после добавления всех компонентов (табл. 4) его нагревают при медленном перемешивании (50–100 об/мин) до температуры 100 °С. При заданной

температуре происходит постепенная отгонка мономера, в результате чего массовая доля осадителя увеличивается. После отгонки всего количества мономера остается раствор полимера в дисперсионной среде, который уже имеет состав, соответствующий составу АТП.

Начинают медленное охлаждение данного раствора, и в момент пересечения кривых охлаждения и фазового равновесия (80 °С) начинается осадение полимера с образованием суспензии. По достижении комнатной температуры полученная суспензия представляет собой товарную форму антитурбулентной присадки.

Было проведено исследование образцов антитурбулентных присадок, полученных различными способами, с целью определения их наиболее важных характеристик: гидродинамической эффективности, вязкости, и гранулометрического состава. Гидродинамическую эффективность определяли на лабораторном турбореометре как для самих АТП (рис. 10), так и для полимеров, входящих в их состав (рис. 11).

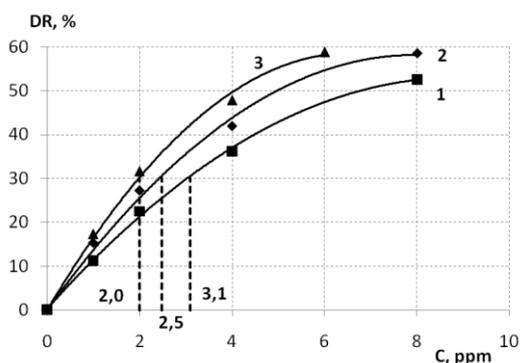


Рис. 10. Зависимость DR от концентрации АТП в модельном растворе для образцов, полученных путем криогенного измельчения (1), осаждения отгонкой мономера (2) и избытком осадителя (3)

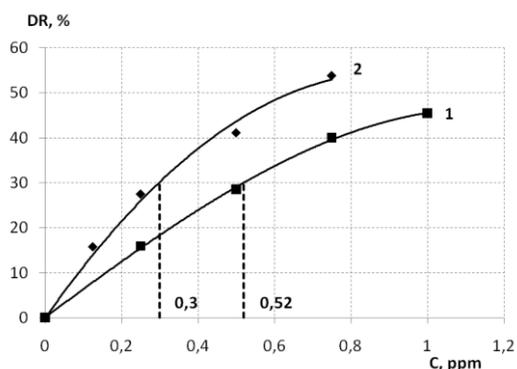


Рис. 11. Зависимость DR от концентрации полигексена в модельном растворе для образцов полимера, полученных методом полимеризации с глубокой конверсией (1) и раннего торможения (2)

Из рис. 11 видно, что для образца полимера, полученного методом раннего торможения концентрация полуэффекта составляет 0,3 ppm, что почти в два раза ниже значения того же показателя для полимера полученного путем полимеризации с глубокой конверсией. Данный результат говорит о том, что метод раннего торможения блочной полимеризации позволяет получать полимер с более высокой гидродинамической эффективностью.

В процессе получения товарной формы АТП данные полимеры подвергаются различному воздействию. Полимер, полученный методом раннего торможения, подвергается нагреванию и перемешиванию в процессе осаждения, в то время как полимер, полученный полимеризацией с глубокой конверсией, подвергается криогенному измельчению. Из рис. 4.10 видно, что АТП, полученные путем осаждения превосходят по гидродинамической эффективности АТП, полученную с помощью криогенного измельчения. Так, концентрация полуэффекта АТП, полученной путем осаждения с отгонкой мономера, равна 2,5 ppm, в то время как значение того же показателя для криогенно измельченной присадки составило 3,1 ppm.

Исследование вязкости полученных присадок показало, что для всех испытуемых образцов кажущаяся вязкость, измеренная на вискозиметре Брукфильда, составила 5–7 Па·с при +23 °С и 25–30 Па·с при –40 °С, что соответствует предъявляемым к АТП требованиям. Результаты исследования образцов АТП сведены в табл. 5.

Таблица 5 – Характеристики АТП, полученных различными способами

Свойство	Блочная полимеризация с глубокой конверсией	Блочная полимеризация с ранним торможением	
		Осаждение избытком осадителя	Осаждение с отгонкой мономера
Концентрация полуэффекта АТП, ppm	3,1	2,0	2,5
Вязкость при + 23 °С, Па·с	6,0	7,5	7,1
Вязкость при – 40 °С, Па·с	25,2	30,5	28,6
Средний размер частиц, мкм	630	320	450

В пятой главе приводится описание технологической схемы процесса, расчет реактора полимеризации гексена-1, а также технико-экономический анализ предложенной технологии. Технологическая схема процесса представлена на рис. 12.

Полимеризация гексена-1 осуществляется в реакторе Р-1 периодического действия с якорной мешалкой. В данной работе была предложена методика расчета реактора полимеризации с учетом результатов лабораторных исследований кинетики и термодинамики процесса. Основные исходные данные для проектирования промышленной установки, в том числе для расчета реактора полимеризации Р-1, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные исходные данные для проектирования установки

Параметр	Ед. измерения	Значение
Производительность установки	т/г	5000
Число рабочих часов в году с учетом остановки на капитальный ремонт	ч	8120
Степень конверсии гексена-1	%	10
Тепловой эффект химической реакции	кДж/моль	– 83
Исходная концентрация катализатора	г/л	0,04
Температура полимеризации в Р-1	°С	10
Температура отгонки мономера в Р-2	°С	100
Температура осаждения полимера в Р-2	°С	80±5
Содержание полимера в присадке	% мас.	25
Состав дисперсионной среды АТП	% мас.	см. табл. 4

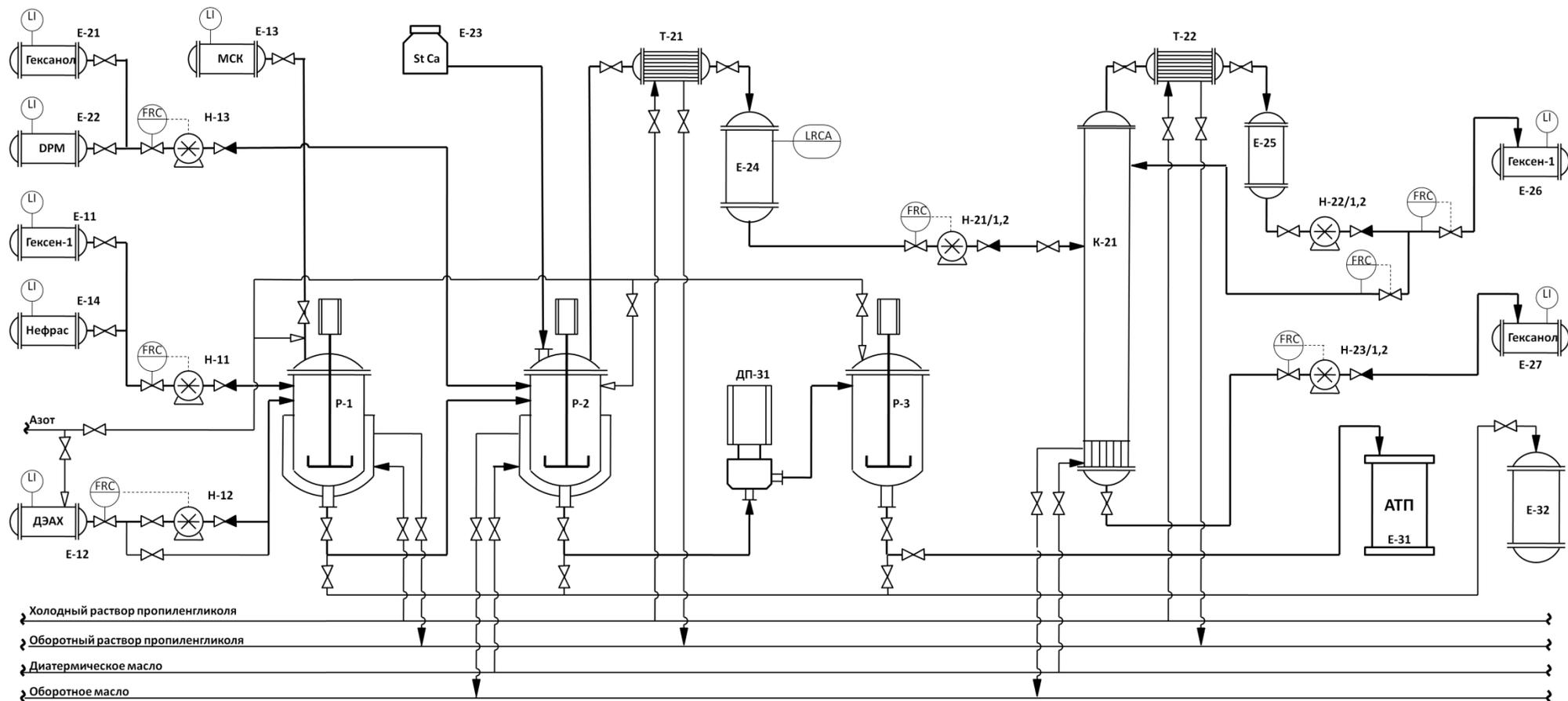


Рис. 12. Химико-технологическая схема процесса получения суспензионной антитурбулентной присадки P-1 – реактор полимеризации; P-2 – реактор осаждения; P-3 – емкость для перемешивания товарной формы; K-21 – колонна для очистки мономера; ДП-31 – поточный диспергатор; E-32 – аварийная емкость.

Методика расчета реактора полимеризации гексена-1 включает выполнение следующих операций:

1. Расчет требуемого объема реакционной зоны с учетом производительности установки, скорости и условий процесса полимеризации.
2. Определение коэффициента заполнения, геометрических параметров и поверхности теплообмена реактора.
3. Расчет теплового баланса реактора с учетом теплового эффекта химической реакции и рассчитанного значения поверхности теплообмена.
4. Расчет температуры и расхода хладагента с учетом изменяющегося значения коэффициента теплоотдачи в ходе полимеризации.

Требуемый объем реакционной зоны определяем исходя из производительности установки и скорости образования целевого продукта в реакторе. Зная годовую производительность установки и количество рабочих часов в году, находим производительность реакторного блока:

$$G_{AIII} = G_r / t \quad (10)$$

где G_{AIII} – производительность реакторного блока по присадке (т/ч); G_r – годовая производительность установки по присадке (т); t – количество часов в году (с учетом времени на капитальный ремонт принимается 8120 ч).

Для расчета производительности реакторного блока по полимеру необходимо знать содержание полимера в присадке, тогда:

$$G_{II} = G_{AIII} \cdot W \quad (11)$$

где G_{II} – производительность реакторного блока по полимеру (т/ч); W – содержание полимера в присадке.

Для суспензионных присадок содержание полимера выбирается из диапазона 20...35 %. Для защищаемого в настоящей работе процесса рекомендуемым значением является 25 %.

Требуемый реакционный объем будет определяться требуемым объемом загрузки мономера в реактор. Для расчета производительности реакторного блока по мономеру необходимо знать степень конверсии мономера, тогда:

$$G_M = G_{II} / \varphi \quad (12)$$

где G_M – производительность реакторного блока по мономеру (т/ч); φ – степень конверсии мономера.

Для метода раннего торможения целевым является значение степени конверсии мономера 10 %. Для расчета времени протекания полимеризации подставляем целевое значение степени конверсии гексена-1 в уравнение скорости процесса (ур. 6). Константы скорости химической реакции и дезактивации катализатора рассчитываем с использованием уравнения Аррениуса, подставляя определенные в работе значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей (табл. 2).

Для расчета общего времени производственного цикла реактора полимеризации следует учитывать затраты времени на вспомогательные операции. Для расчета объема реакционной зоны необходимо использовать значение плотности мономера в условиях полимеризации (673,2 кг/м³), тогда:

$$V = 1000 \cdot G_M \cdot t / \rho \quad (13)$$

где V – объем реакционной зоны (м³); t – общее время одного производственного цикла; ρ – плотность мономера (кг/м³).

С целью снижения риска остановки производства и потери большого количества полимера при возникновении нарушений технологии на стадии полимеризации, целесообразно использовать несколько реакторов полимеризации. Объем одного реактора рассчитывается с учетом максимального коэффициента заполнения реактора 0,7:

$$V_p = V/0,7N \quad (14)$$

где V_p – рассчитанный объем одного реактора (м^3); N – количество одновременно работающих реакторов.

Реактор выбирается из числа стандартных емкостных реакторов, производимых машиностроительной отраслью. Поверхность теплообмена такого реактора найдем как боковую поверхность, соответствующую высоте уровня, на котором находится реакционная масса: $F = \pi \times D \times H \times \theta$, где D – диаметр; H – высота реактора; θ – коэффициент заполнения реактора.

Количество теплоты Q , выделяемое в результате химической реакции рассчитывается по уравнению: $Q = \Delta H \cdot r$, где ΔH – тепловой эффект химической реакции (кДж/моль), r – скорость химической реакции (моль/ч). Количество теплоты, передаваемое в рубашку реактора, можно рассчитать с помощью уравнения теплопередачи: $Q = K \cdot F \cdot \Delta T$, где K – коэффициент теплопередачи ($\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$); F – поверхность теплообмена (м^2), ΔT – средняя разность температур.

Коэффициент теплопередачи через плоскую стенку определяется из уравнения: $K = \left(\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2 + R_1 + R_2 \right)^{-1}$, где α_1 – коэффициент теплоотдачи от реакционного объема к поверхности стенки реактора; δ – толщина стенки реактора; λ – теплопроводность стенки реактора; α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к хладагенту; R_1, R_2 – термические сопротивления загрязнений, образующихся на стенке реактора.

Значение коэффициента теплоотдачи от реакционного объема к поверхности стенки реактора было определено экспериментально на лабораторном реакторе по зависимости разности температур в реакторе и рубашке от степени конверсии мономера (рис. 4). Согласно эксперименту, коэффициент теплоотдачи зависит от степени полимеризации мономера. В начале полимеризации $\alpha_1 = 480 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ и снижается к окончанию полимеризации (степень конверсии 10 %) до $140 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$.

Зная значения коэффициента теплоотдачи, можно рассчитать требуемую температуру и скорость подачи хладагента в начале и конце полимеризации. В качестве хладагента рекомендуется использовать водный 25%-ный раствор пропиленгликоля. Результаты расчета реактора Р-1 приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Основные характеристики реактора полимеризации Р-1

Параметр	Ед. измерения	Значение
Объем реактора	м^3	20
Толщина стенки реактора	мм	8,0
Материал реактора	–	12Х18Н10Т
Коэффициент заполнения реактора	–	0,687
Площадь поверхности теплообмена	м^2	23,3
Поток тепла через рубашку реактора	кВт	34,8
Коэф.теплоотдачи в начале полимеризации	$\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$	480
Коэф.теплоотдачи в конце полимеризации	$\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$	140

Расчет реактора полимеризации и предложенной химико-технологической схемы был положен в основу для расчета капитальных затрат на строительство установки и себестоимости процесса получения суспензионной АТП методом раннего торможения.

Расчитанная себестоимость 111 руб/кг характеризует предложенный способ получения АТП как перспективный с точки зрения экономики на рынке нефтепромысловых реагентов. При стоимости конкурентных присадок компании Baker Hughes и Conoco Phillips на уровне 12–15 \$/кг предлагаемая в настоящей работе АТП будет привлекательной для потенциальных потребителей в лице компаний, добывающих и транспортирующих углеводороды.

Основные выводы

1. Блочная полимеризация гексена-1 в емкостном реакторе периодического действия до степени конверсии мономера 10 % позволяет получить раствор, который сохраняет текучесть за счет невысокой концентрации полимера. Добавление к раствору смеси гексанола и монометилового эфира дипропиленгликоля (DPM) в количестве, соответствующем составу АТП, с последующей отгонкой мономера приводит к осаждению полимера при температуре 80 °С за счет изменения фазового равновесия. Образующаяся суспензия со средним эквивалентным диаметром частиц полимера 400 мкм представляет собой суспензионную антитурбулентную присадку.

2. Предложенный способ позволяет реализовать на практике техническое решение, связанное с проведением стадий осаждения полимера, приготовления товарной формы суспензионной присадки и выделения мономера в одном реакторе, что значительно упрощает и делает потенциально более эффективным технологический процесс получения антитурбулентной присадки.

3. При полимеризации гексена-1 на трихлориде титана образуется полимер с более высокой гидродинамической эффективностью, чем при использовании титан-магниевого катализатора, за счет более низкой скорости полимеризации. Проведение полимеризации при концентрации катализатора 0,04 г/л, соотношении Al:Ti = 50:1 и температуре 10 °С позволяет получить полимер с концентрацией полуэффекта 0,3 ppm, что вдвое лучше, чем для существующего аналога.

4. Скорость процесса полимеризации гексена-1 в нестационарных условиях при малых степенях конверсии определяется активностью катализатора, а при высоких степенях конверсии – лимитируется диффузией мономера к поверхности катализатора. Значение энергии активации для реакции полимеризации гексена-1 равно 52,1 кДж/моль. Коэффициент массоотдачи из реакционного объема к поверхности катализатора снижается с ростом степени конверсии мономера от 640 ч⁻¹ при 10 % до 195 ч⁻¹ при 25 %.

5. Предложенная методика расчета реактора полимеризации позволяет рассчитать промышленный реактор заданной производительности. В основе методики лежит экспериментальное определение зависимости величины коэффициента теплоотдачи от степени полимеризации мономера, который изменяется от 480 до 140 Вт/м²·К в ходе полимеризации.

6. Предложенная химико-технологическая схема процесса получения АТП, методика расчета реактора, найденные кинетические закономерности и условия проведения процесса полимеризации гексена-1 могут быть использованы в качестве исходных данных для проектирования промышленной установки.

Содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. **В.С. Станкевич**, С.М. Еремкин, Г.В. Несын. Каталитические системы полимеризации олефинов на основе переходных металлов для производства полиэтилена трубных марок // Известия ТПУ, 2009, № 3. – С. 77–82.
2. Разработка технологии и оценка эффективности производства антитурбулентной присадки суспензионного типа // К. Б. Коновалов, Г. В. Несын, Н. М. Полякова, **В. С. Станкевич**. – Вестник науки Сибири, 2011, № 1 (1). – С. 104–111
3. Г.В. Несын, В.Н. Манжай, Ю.В. Сулейманова, **В.С. Станкевич**, К.Б. Коновалов. Механизм действия, оценка эффективности и особенности получения антитурбулентных присадок для углеводородных жидкостей // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2012, Т. 54, № 1, С. 65–72
4. **Станкевич В.С.**, Несын Г.В., Романенко С.В. Изучение кинетических закономерностей полимеризации гексена на гетерогенном микросферическом катализаторе в нестационарных условиях // Известия Томского политехнического университета, 2012, Т. 320, № 3. – С. 129 – 133.
5. **Станкевич В.С.**, Коновалов К.Б., Романенко С.В. Контроль и оценка эффективности полимерных антитурбулентных присадок // Контроль. Диагностика, 2012, № 13. – С. 161–163.
6. Патент 2443720 RU. Способ получения антитурбулентной присадки суспензионного типа / Г. Несын, **В. Станкевич**, Ю. Сулейманова, С. Шелудченко, С. Еремкин, Ю. Казаков; Заявлено 11.11.10., Опубл. 27.02.2012
7. NesynG.V., SouleymanovaY.V., **StankevichV.S.**, SheludchenkoS.S., EryomkinS.M., KoupreyevE.A., KazakovY.M. Suspension Polymerization of Higher Alpha Olefins in Perfluoroalkane Media as a Method of Drag Reducing Agent Preparation //7th Annual European Rheology Conference, May 10–14, 2011, Suzdal– Russia.
8. **Станкевич В.С.**, Несын Г.В., Романенко С.В. Разработка кинетической модели полимеризации гексена на трихлориде титана в диффузионной области // сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» /Томский государственный университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 141–142.
9. **Станкевич В.С.** Оптимизация условий полимеризации гексена-1 с учетом изменения величины коэффициента теплоотдачи в реакторе // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». Том 2. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 251–253.
10. **Станкевич В.С.**, Коновалов К.Б. Методика оценки эффективности полимерных антитурбулентных присадок // Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технология». Т. 3. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 129–130.
11. **Станкевич В. С.** Оптимизация условий реакции получения высокомолекулярного полигексена // Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Секция «Химия». Москва: Изд-во МГУ, 2012. – С. 154.