

щественно превышает суммарную массу платины, родия и палладия, теряемую катализатором, например, в конденсате примерно в три раза.

4. Были проведены эксперименты на пилотных моделях по выделению концентрата, содержащего 92–95 % БМ, из конденсата азотной кислоты и азотной кислоты.

5. Предложена технология и основное оборудование узла для выделения концентрата БМ из азотной кислоты применительно к отечественному агрегату НАК типа УКЛ-7 мощностью 120 тыс. т в год в пересчете на 100 %-ную HNO_3 . При 100 и 70 %-ном использовании мощности агрегата из кислоты можно выделить концентраты, содержащие, соответственно, 8,8 и 6,1 кг БМ в год.

6. Приведены ориентировочные экономические показатели применения узла в агрегате УКЛ-7 ОАО «Дорогобуж». В частности, показано, что сроки оку-

паемости затрат на узел не превысят 7 и 10 мес. при 100 и 70%-ном использовании мощности агрегата.

Авторы благодарят Е.А. Бруштейна за ценные замечания, высказанные им при подготовке статьи.

Литература

1. Пат. 698 (Англия) / Платиновый катализатор в гранулах и сетках / W. Ostwald. 1902.
2. Караваяев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. С.97.
3. Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 152. М.: Советская энциклопедия.
4. Пат. 2274670 (РФ) / Способ извлечения благородных металлов / Чернышев В.И., Моисеенко В.Г., Тертышный, И.Г., Кальнер В.Д. 2006.
5. Гушин Г.М., Дмитриев В.А., Саханская И.Н. и др. // Цветные металлы. 2007, № 1. С. 39.

УДК 678.743.2

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА ПО СУСПЕНЗИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ООО «ТОМСКНЕФТЕХИМ» ПРИ ВНЕДРЕНИИ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2011 г. Э.А. Майер,
Е.О. Коваль, И.Г. Климов

ООО «Томскнефтехим», Томск

Введение

Производство полипропилена в ООО «Томскнефтехим» введено в эксплуатацию в 1981 г. инженеринговой компанией «Technimont» (Италия) по технологии фирмы «Montedison» (Италия) и являлось типичным процессом первого поколения с каталитической системой на основе треххлористого титана типа «Stauffer».

Майер Э.А. – канд. хим. наук, советник генерального директора по науч. работе. Тел.: (3822) 70-21-08. Факс: 70-30-78. E-mail: mea@tnhk.ru.

Коваль Е.О. – канд. хим. наук, руководитель Центра исследований и разработок. Тел.: (3822) 70-45-12. E-mail: keo@tnhk.ru.

Климов И.Г. – генеральный директор. Тел.: (3822) 70-33-33. E-mail: mae@tnhk.ru.

В 1987 г. специалистами предприятия освоена отечественная технология производства катализатора второго поколения — микросферического треххлористого титана и осуществлен перевод производства полипропилена на данный вид катализатора. В 2009 г. для удовлетворения требований рынка по улучшению качества и расширению ассортимента продукции инженерный корпус предприятия перевел производство на использование новой каталитической системы на основе титан-магниевого катализатора. Таким образом, производство, вероятно, единственное в постсоветском пространстве и Восточной Европе, имеет технологии и опыт наработки

катализаторов Циглера-Натта полимеризации пропилена I, II, IV поколений и алюмоорганических сокатализаторов. В статье приведен перечень реализованных на предприятии научно-технических мероприятий по организации производства более эффективных катализаторов, совершенствованию технологического процесса полимеризации, разработке и освоению технологий выпуска новых типов полимеров с целью повышения экономической эффективности производства полипропилена и конкурентоспособности продукции на рынке.

Технология производства полипропилена

Технология фирмы «Montedison», являясь типичным процессом первого поколения, включает две технологические линии полимеризации, имеющие по два первичных и одному вторичному реактору суммарной проектной производительностью 100 тыс. т/год. В составе технологии были установки по производству следующих компонентов каталитической системы:

- треххлористого титана типа «Stauffer» (δ - TiCl_3), синтезируемого высокотемпературным восстановлением TiCl_4 металлическим алюминием в присутствии AlCl_3 как активатора, с последующей сушкой и размолем в шаровой мельнице для активации. Повышение стереоспецифичности достигалось обработкой метилметакрилатом при гомогенизации;

- диэтилалюминий хлорида ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), получаемого по трехстадийной технологии: при высокотемпературном синтезе триизобутилалюминия из высокодисперсного порошка алюминия, изобутилена и водорода, последующего переалкилирования этиленом в присутствии никель ацетилацетоната до $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и лигандном обмене с AlCl_3 при нагревании. Продукт очищался дистилляцией.

Наработка полипропилена осуществляется полимеризацией пропилена в гептановой фракции при давлении в 0,7–0,8 МПа и температуре 70–80 °С, дозировка каталитического комплекса проводится только в первичные реактора, регулирование молекулярных масс обеспечивается подачей водорода. Получение статистических сополимеров пропилена с этиленом организовано на технологической линии «В», дооборудованной впоследствии узлом подачи этилена, при температуре 50–60 °С. Гетерофазные сополимеры пропилена с этиленом проводились на этой линии по полупериодической схеме — один первичный реактор гомополимеризации пропилена и два вторичных реактора для сополимеризации

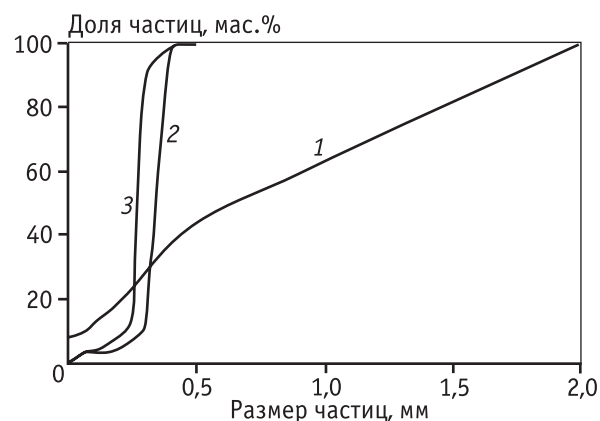


Рис. 1. Гранулометрический состав порошка полипропилена, полученного на катализаторах
1 — δ - TiCl_3 , 2 — МСК- TiCl_3 , 3 — ТМК

пропилена с этиленом. Соотношение компонентов каталитических систем изменяется в зависимости от типа нарабатываемой продукции. Основные параметры технологического процесса полимеризации существенно не менялись, так как они определяются возможностями действующего оборудования.

Основными недостатками данной технологии, не позволившими в пятилетний период эксплуатации достигнуть проектной мощности производства, были следующие:

- разброс гранулометрического состава размольного δ - TiCl_3 приводило к получению порошка полипропилена (ПП) с низкой насыпной плотностью и содержанием пылевидных фракций размером менее 63 мкм до двадцати процентов (рис. 1). Это не позволяло обеспечить паспортную производительность гранулирующего оборудования и обусловило приобретение дополнительно седьмой линии грануляции;

- низкая стереоспецифичность каталитической системы зачастую приводила к получению побочного продукта — 6–10 % атактического (некристаллического) полипропилена (рис. 2), что в два раза превышало регламентные нормы. Это существенно повышало вязкость суспензии и ухудшало теплосъем, в результате чего приходилось либо резко снижать нагрузку реакторов, либо имело место комкообразование полимера с последующей забивкой перепускного регулирующего оборудования, и необходимости остановки и чистке реакторов. Изотактичность товарного ПП также была достаточно низкой;

- невоспроизводимость активности δ - TiCl_3 (от 600 до 1200 г ПП на грамм катализатора) при соб-

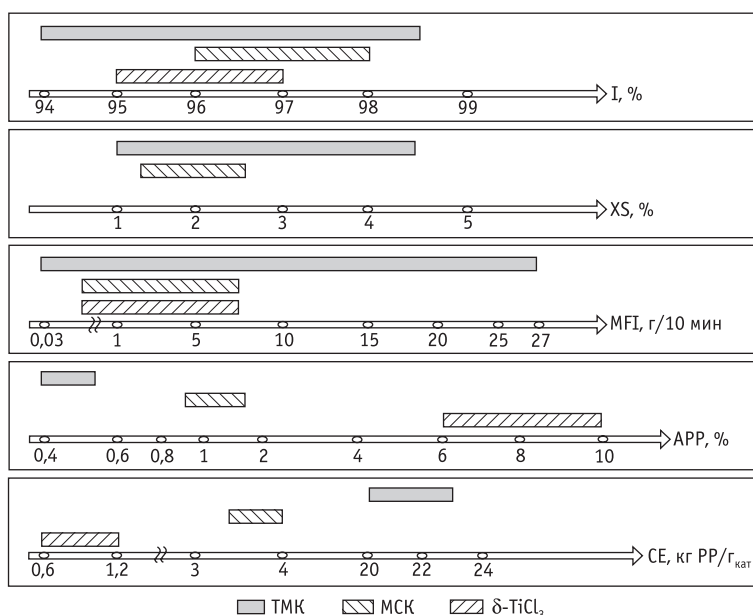


Рис. 2. Практически регулируемый диапазон значений основных показателей полипропилена на различных катализаторах

I – изотактичность по ЯМР ¹³C; XS – растворимые в ксилоле; MFI – показатель текучести расплава; APP – выход атактического полипропилена; CE – активность катализатора

людении регламентных параметров на всех стадиях каталитического производства не позволяло стабилизировать работу узла полимеризации [1].

Перевод технологического процесса на использование отечественного катализатора II поколения

Недостатки катализаторов первого поколения инициировали выполнение научно-исследовательских, проектных и опытно-промышленных работ по освоению отечественной технологии производства катализатора второго поколения — микросферического треххлористого титана (МСК-TiCl₃), разработанного Институтом катализа СО РАН им. Г.К. Борескова и СКТБ катализаторов (г. Новосибирск). Применение нового катализатора позволило увеличить выпуск ПП с 60 тыс. т в 1986 г. до 91,7 тыс. т в 1987 г. При этом более высокая активность катализатора обеспечила снижение его расхода в четыре раза, а более высокая стереоспецифичность — снижение выхода атактического полипропилена более чем в пять раз [2]. Внедрение данной технологии обеспечило выход завода на проектную мощность и конкурентноспособный уровень, позволило осуществить разработку и освоение новых марок

продукции [3–5], экспорт катализатора в страны Восточной и Западной Европы.

Высокая стереоспецифичность каталитической системы на основе МСК-TiCl₃ позволила разработать и внедрить технологию производства сополимеров пропилена с этиленом и пленочной марки полипропилена. Снижение зольности продукта и уменьшение разброса показателя текучести расплава на стадии синтеза создало возможность разработки технологии производства полипропилена и гетерофазного сополимера пропилена с этиленом с контролируемой реологией. Впервые в стране начали производиться марки полипропилена с показателем текучести расплава 18, 23, 27, 35. На определенный период это обеспечило конкурентность на внутреннем рынке.

Внедрение катализаторов IV поколения и технология на их основе

Создание и пуск в 2000 г. пилотной установки суспензионной полимеризации позволило провести технико-экономическое сравнение предлагаемых на рынке каталитических систем на основе титан-магниевого катализатора (ТМК) и разработанных в Институте катализа СО РАН аналогов. Нарботка опытных партий продуктов на данной установке дала возможность исследовать их потребительские свойства и провести испытания у потребителей по различным технологиям переработки. В результате была показана конкурентность отечественного способа синтеза ТМК [6].

Управляющей компанией «СИБУР» принято решение о создании пилотной установки для наработки опытно-промышленных партий катализатора, что было реализовано в 2007 г. Совместно с Институтом катализа СО РАН отработана технология и выпущены две партии ТМК по 30 кг марки ИК-8-21 для испытаний на производстве полипропилена [7]. Одновременно на промышленной установке для одной линии полимеризации разработан и реализован проект узла приема и дозирования компонентов каталитического комплекса, а также отработаны технологические режимы и произведено 1000 кг дистиллированного триэтилалюминия с минимальным содержанием примесей.

Таблица 1

Свойства товарной продукции ООО «Томскнефтехим»

Наименование показателя	Значение показателя		
	Поли-пропилен δ -TiCl ₃	Поли-пропилен МСК-TiCl ₃	Поли-пропилен ТМК
Показатель текучести расплава, г/10 мин	3,0	3,0	3,2
Предел текучести при растяжении, МПа	30	31,0	34,1
Прочность при разрыве, МПа	20,5	20,8	19,1
Относительное удлинение при разрыве, %	700	630	560
Модуль упругости при растяжении, МПа	>1 000	1 010	1 260
Модуль упругости при изгибе, МПа	1 100	1 510	1 580
Ударная вязкость по Изоду, с/н при 23 °С, кДж/м ²	4,0	2,9	2,2
Темп. изгиба под нагрузкой при напряжении 1,85 МПа, °С	47	48	55
Технологическая усадка, %	1,2	0,9	0,8
Индекс белизны WI, отн.ед		70	78,0
Индекс желтизны YI, отн.ед		2,5	1,0
Твердость по Роквеллу, шкала R		98	100

В период 14–16 июля 2008 г. проведены промышленные испытания выпущенных партий катализатора в производстве полипропилена с показателем текучести расплава 3 г/10 мин. Основные показатели промышленных испытаний: средняя производительность катализатора составила 20 кг полипропилена на грамм катализатора, выход атактического полипропилена — менее 1 %, насыпная плотность порошка — 480 г/л, изотактичность — не менее 98 %, средний размер частиц порошка — 600–650 мкм, среднее распределение частиц по размерам (SPAN) — 0,7–0,8. Масштабирование режимов ведения технологического процесса с пилотной установки на промышленный реактор показало эквивалентность систем, в результате было наработано 245 т товарного продукта [8].

Технологические режимы процессов с использованием δ -TiCl₃, МСК-TiCl₃ и ТМК выбирались так, чтобы обеспечить соответствие физико-меха-

Таблица 2

Сравнение теплофизических свойств промышленных порошков ПП, полученных в присутствии катализаторов МСК-TiCl₃ и ТМК, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Свойства промышленных порошков полипропилена	Катализатор		
	ТМК-1	ТМК-2	МСК-TiCl ₃
Температура плавления, °С	166,6	165,5	164,7
Энтальпия плавления, Дж/г	111,2	110,7	120,4
Температура кристаллизации, °С	118,9	119,1	112,9
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	104,1	103,8	108,3
Степень кристалличности, %	58,3	57,5	63,4

нических, теплофизических показателей качества продуктов, полученных на каждой каталитической системе (табл. 1). Молекулярно-массовые и структурные характеристики данных продуктов также имели близкие по значению показатели (табл. 2). Это позволило осуществить замену каталитических систем без проблем для постоянных потребителей.

Разработка и внедрение усовершенствованного технологического процесса с использованием ТМК

Положительные результаты проведенных промышленных испытаний и исследований подтвердили перспективность модернизации производства полипропилена. Экономически обоснованное предложение предприятия о целесообразности использования современных титанмагниевого катализаторов было принято компанией «СИБУР» в 2009 г.

Цель работы состояла:

- в увеличении мощности производства до 130 тыс. т/год;
- улучшении технико-экономических показателей процесса;
- расширении марочного ассортимента продукции и улучшение его качества;
- повышении уровня промышленной безопасности технологического процесса;
- снижении негативного воздействия на окружающую среду.

Специалистам предприятия было поручено реализовать поставленные задачи. Учитывая невозможность длительного прекращения выпуска продукции,

осуществлялась поэтапная стратегия технического перевооружения. Работы, не затрагивающие действующие технологические операции, выполнялись предварительно, а подключения к действующим коммуникациям проводились в период проведения ремонтных работ. Параллельно была проведена отработка технологии синтеза сокатализатора — триэтилалюминия, обеспечившая получение продукта с показателями качества на уровне лучших мировых аналогов. Таким образом, 25 декабря 2009 г., после 5-суточной остановки производства для замены рабочих сред, его пуск проведен с использованием новой каталитической системы на основе коммерческого ТМК. На этом этапе внедрены новые технические решения, запатентованные как полезные модели [9, 10], по снижению капитальных затрат и приведению узла приготовления и дозирования компонентов каталитической системы к современным нормам промышленной безопасности.

Технологические работы второго этапа преследовали несколько целей:

- требовалось максимально быстро освоить марочный ассортимент продукции для обеспечения поставок по действующим контрактам;

- необходимо было максимально использовать преимущества данной каталитической системы, связанные с возможностью регулирования стереоспецифичности и высокой чувствительностью к водороду, что позволило бы отработать технологию безостановочного перехода по освоению новых марок продукции и повысить производительность установки;

- надо было апробировать работу узлов и определить качество производимой продукции при исключении стадий водно-спиртовой отмывки;

- требовалось экспериментально проверить необходимость затратных проектных решений, например, узла адсорбционной очистки растворителя, либо достаточность иных оригинальных технических решений;

- не менее важной задачей являлась оптимизация расходных коэффициентов по сырью и реагентам, разработка решений по их минимизации.

Выполнение намеченных целей позволило достичь успешных результатов:

- была повышена на 20 % производительность линии «В» выпуска статистического сополимера этилена с пропиленом, внедрен безостановочный переход на марку ПП 21030 без чистки оборудования от аморфных полимеров, благодаря высокой стереоспецифичности каталитической системы;

- отработаны алгоритмы безостановочных переходов на новые марки продукции с изменением ПТР, с минимальным временем благодаря высокой чувствительности каталитической системы к концентрации водорода и внедрению системы прецизионного дозирования водорода;

- внедрена технология производства высокоиндексных марок полипропилена на стадии полимеризации. Свойства полимеров имеют ряд особенностей по сравнению с полимерами, полученными методом термохимической деструкции с органическими пероксидами, что позволяет освоить новые области применения, в частности, производство компаундов;

- улучшено качество продукции в отношении коэффициента желтизны из-за прекращения коррозии оборудования при минимизации количества хлор-содержащих компонентов каталитической системы. Освоенные в 2010 г. технологические возможности по производству марок полипропилена с различными свойствами представлены на рис. 2.

В результате мероприятий по повышению эффективности системы термостатирования (замена теплообменников, модернизация градирни) и характерных свойств каталитической системы (низкий выход атактического полипропилена, высокая дисперсность катализатора, что облегчает отвод тепла от «микрореактора») обеспечено повышение производительности реакторного блока в регламентных режимах. Повышенное значение насыпной плотности порошка полипропилена (0,52—0,53) по сравнению с МСК- TiCl_3 (0,45—0,50), свидетельствующее о меньшей пористости частиц, а также отсутствие «тяжелых» компонентов (бутанол, вода) повысило эффективность работы центрифуг. Применение в качестве растворителя «Нефрас С» Рязанского НПЗ с интервалом кипения 82—94 °С, что почти на 10 °С ниже, чем у ранее используемого растворителя собственного производства, привело к снижению нагрузки на стадии сушки.

Таким образом, используя преимущества современных каталитических систем, устраняя непроизводительные технологические операции при марочных переходах, добиваясь одинаковой нагрузки в холодный и теплый периоды года на уровне 17,5 т/ч, обеспечивается производительность порядка 130 тыс. т/год в пределах регламентной нагрузки на остальные технологические узлы. При этом не допущено снижения ни одного из ключевых показателей качества материалов по сравнению с производимыми по «старой» технологии.

Другие преимущества внедрения современной технологии:

- сокращена номенклатура и количество используемых веществ, в том числе пожаро-, взрывоопасных и веществ 2—4 классов опасности;
- в целом, по производству уменьшилась стабильность технологического процесса;
- снижено негативное воздействие на окружающую среду.

Центром исследований и разработок предприятия совместно с корпоративным научным центром ООО «НИОСТ» разработаны и выданы рекомендации по освоению новых марок полипропилена, статистических и гетерофазных сополимеров пропилена с этиленом для расширения ассортимента продукции [11, 12].

Заключение

В результате выполненных работ по модернизации производства из проектной технологической схемы исключены:

- дезактивация каталитической системы н-бутанолом;
 - водно-щелочной отмывка суспензии полимера;
 - регенерация промывочного раствора н-бутанола.
- Реализованы оригинальные технические решения по секциям:
- приготовления и дозирования компонентов каталитической системы в реакторный блок;
 - сушки полипропилена;
 - дезактивации компонентов каталитической системы;
 - возврата в цикл до 30 % растворителя в реактора полимеризации;
 - модификации схемы и состава технологических потоков и системы АСУ ТП.

Кроме того, отработана технология безостановочного перехода на новые марки продукции и оптимизированы расходные коэффициенты сырья и реагентов, а также значительно расширен марочный ассортимент выпускаемой продукции, т.е. пропилен с различными показателями текучести расплава.

Таким образом, в ООО «Томскнефтехим» разработан усовершенствованный технологический процесс производства полипропилена по суспензионной

технологии, отличной от описываемых в литературе и используемых в последние годы на действующих производствах [13]. Реализованы все поставленные цели проекта. В результате модернизации технологической схемы и использования современных катализаторов обеспечена производительность производства полипропилена до 130 тыс. т/год.

Литература

1. Майер Э.А., Анцибуров К.А., Балахонов Е.Г. // Пластические массы. 1985. № 7. С. 5.
2. Букатов Г.Д., Сергеев А.С., Захаров В.А., Толстов Г.П., Постоев А.Г., Кузнецов В.Л., Тихонов И.Б., Королев С.В., Майер Э.А. // Пластические массы. 2004. № 5. С. 9.
3. Хандорин Г.П., Полле Э.Г., Лабзовский С.Я., Майер Э.А. // Пластические массы. 1989. № 2. С. 3.
4. Майер Э.А., Юртаев О.Н., Акчурин Р.И., Рахматуллин Р.А. // Пластические массы. 1992. № 6. С. 12.
5. Грозная Э.Н., Иванчура В.Л., Иволгин В.Я., Майер Э.А. // Пластические массы. 2004. № 5. С. 28.
6. Дудченко В.К., Шабалин Е.Ю., Аркатов О.Л., Майер Э.А. // Химическая промышленность. 2009. Т. 86. № 7. С. 329.
7. Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Шабалин Е.Ю., Ионов А.Р., Майер Э.А. // Химическая промышленность. 2009. Т. 86, № 6. С. 293.
8. Ермизин К.В., Ионов А.Р., Зыков В.В., Шабалин Е.Ю., Мещеряков Е.П., Дудченко В.К., Майер Э.А. // Химическая промышленность. 2009. Т. 86, № 7. С. 342.
9. Пат. 94572 (РФ). Узел приема, подготовки и дозирования компонентов каталитической системы / К.В. Ермизин, А.Р. Ионов, В.В. Зыков, К.В. Дудченко, Е.Ю. Шабалин, О.Л. Аркатов, К.М. Колков, Э.А. Майер. 2010.
10. Пат. 102602 (РФ). Установка для выгрузки порошка катализатора из контейнера / С.А. Захаренко, А.Р. Ионов, В.В. Зыков, К.В. Дудченко, Е.Ю. Шабалин, О.Л. Аркатов, К.М. Колков, Э.А. Майер. 2011.
11. Шабалин Е.Ю., Мещеряков Е.П., Аркатов О.Л., Дудченко В.К., Майер Э.А. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3. С. 181.
12. Шабалин Е.Ю., Мещеряков Е.П., Агафонова А.И., Коваль Е.О., Майер Э.А. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 177.
13. Polypropylene Handbook // Ed. Edward P. Moore // 1996. S. 287.