

УДК 678.742.21

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА  
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

**IMPROVING THE PRODUCTION OF HIGH-DENSITY  
POLYETHYLENE**

**В.С. Вигуляр, Н.А. Лихачева, О.Б. Прозорова**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
филиал, г. Салават, Российская Федерация**

**Vladislav S. Vigulyar, Natalia N. Likhacheva, Olga B. Prozorova**

**Ufa State Petroleum Technological University, Branch, Salavat,  
Russian Federation**

**e-mail: likhacheva\_n@mail.ru**

**Аннотация.** Для производства полиэтилена требуется этилен высокой степени чистоты. Содержание таких примесей, как ацетиленовые и сернистые соединения, кислород, оксид и диоксид углерода, влага, не должно превышать сотых и тысячных долей процента. В статье рассматривается схема очистки этилена в производстве полиэтилена высокой плотности ООО «Газпром нефтехим Салават», осуществляемая методом суспензионной полимеризации. Рассматриваемая схема включает последовательную каталитическую очистку от кислорода и монооксида углерода с дальнейшей сорбцией воды и диоксида углерода на молекулярных ситах. В процессе работы установки периодически наблюдаются превышения допустимых показателей по содержанию воды и диоксида углерода в этилене после очистки. В статье рассмотрен ряд адсорбентов с целью подбора наиболее оптимального варианта, проведено

математическое моделирование колонны очистки этилена, выявлен оптимальный выход сырья с соблюдением требуемого качества этилена.

**Abstract.** High-purity ethylene is required for the production of polyethylene. The content of such impurities as acetylene and sulfur compounds, oxygen, carbon monoxide and dioxide, moisture should not exceed hundredths and thousandths of a percent. The article deals with the scheme of ethylene purification in the production of high-density polyethylene by Gazprom NeftekhimSalavat LLC, carried out by the method of suspension polymerization. The scheme under consideration includes sequential catalytic purification from oxygen and carbon monoxide with further sorption of water and carbon dioxide on molecular sieves. During the operation of the plant, the permissible values for the content of water and carbon dioxide in ethylene after cleaning are periodically exceeded. The article considers a number of adsorbents, in order to select the most optimal option, mathematical modeling of the ethylene purification column is carried out, the optimal yield of raw materials is revealed in compliance with the required quality of ethylene.

**Ключевые слова:** полиэтилен высокой плотности; полиэтилен низкого давления; адсорбент; этилен; каталитическая очистка

**Keywords:** high-density polyethylene; low-pressure polyethylene; adsorbent; ethylene; catalytic purification

Полиэтилен высокой плотности с линейной макромолекулой в настоящее время является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов в полимерной промышленности. Разработка и внедрение новых высокоактивных каталитических систем для сополимеризации этилена с альфа-олефинами позволяет не только наращивать мощности по производству полиэтилена, но и существенно расширять марочный ассортимент. Однако высокая чувствительность используемых в

промышленных условиях нанесенных титан-магниевого катализаторов циглеровского типа к микропримесям требует высокой степени чистоты исходного сырья (мономеров, сомономеров), вспомогательных материалов, реагентов. Даже небольшое количество каталитических ядов, таких как ацетилен, вода, монооксид и диоксид углерода и др., попадающих в полимеризатор с сырьем, необратимо отравляет катализатор. Это приводит не только к снижению выхода полиэтилена, но и к значительному ухудшению качества конечной продукции [1].

В ООО «Газпром нефтехим Салават» на производстве полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), получаемого суспензионной полимеризацией по технологии Hostalen, реализована схема очистки этилена, включающая последовательную каталитическую очистку от кислорода и монооксида углерода с дальнейшей сорбцией воды и диоксида углерода на молекулярных ситах [2].

В процессе работы установки по производству ПЭВП периодически отмечаются превышения допустимых показателей по содержанию воды и диоксида углерода в этилене. Поэтому особую актуальность приобретает анализ работы узла очистки этилена, а также возможность замены катализаторов и сорбентов более дешевыми отечественными аналогами [3].

Таким образом, целью наших исследований является математическое моделирование колонны очистки этилена, выявление оптимального выхода сырья и получения при этом требуемого качества этилена.

В отличие от большинства других химических процессов, на стадии полимеризации определяются все важные свойства продукции. На практике невозможно улучшить синтезированный полимер последующей обработкой. Если происходит получение некондиционного полиэтилена, то нет возможности преобразовать его химической обработкой в продукт, соответствующий техническим требованиям. Поэтому необходимо выполнять все требования технологического регламента [2].

Высокая чувствительность к микропримесям используемых катализаторов требует очень высокой (полимеризационной) чистоты мономеров, сомономеров и вспомогательных материалов, вводимых в реакционную зону. В таблице 1 приведены требования к содержанию примесей в исходных потоках для процесса суспензионной полимеризации.

**Таблица 1.** Характеристика мономеров и газов для процесса суспензионной полимеризации Hostalen

Наименование	Этилен	Азот	Водород	Бутен-1
Окись углерода, объемных ppm	2	5	10	1
Двуокись углерода, объемных ppm	2	5	10	1
Кислород, объемных ppm	2	3	10	1
Вода, объемных ppm	2	5	5	5
Ацетилен, объемных ppm	1	–	10	–

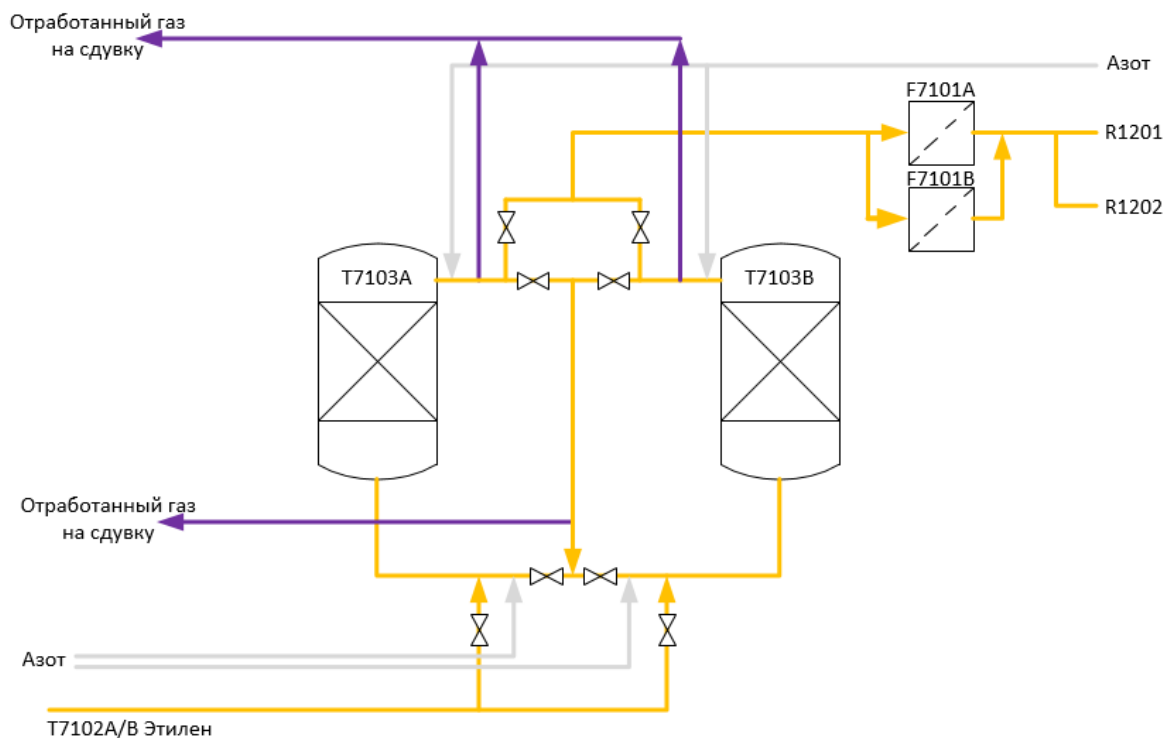
При большом количестве примесей процесс полимеризации вообще не протекает. Ацетилен и его соединения заметно снижают скорость протекания процесса полимеризации. Ацетилен образует с этиленом сополимеры, которые уже при ничтожных концентрациях (10 ppm) в системе придают продукту сине-фиолетовую окраску, свидетельствующую о наличии сопряженных двойных связей и, следовательно, об образовании сополимера.

При содержании кислорода в количестве 65 ppm скорость полимеризации снижается на 20 %. Такой же эффект наблюдается и при содержании воды в количестве 35 ppm. Оксид и диоксид углерода за счет своего ингибирующего воздействия и вовсе являются каталитическими ядами. Нормативные и фактические показатели исходного этилена, представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Характеристика используемого этилена

Наименование	Показатели качества	Норма по нормативному документу	Фактические показатели
Товарный этилен ГОСТ 24975.1-89	Объемная доля этилена, %, не менее	99,9	99,9
	Объемная доля ацетилена, %, не более	0,001	0,0003
	Объемная доля двуокиси углерода, %, не более	0,001	0,002
	Объемная доля окиси углерода, %, не более	0,0005	0,0011
	Объемная доля кислорода в продукте, %, не более	0,0002	—
	Массовая доля воды, %, не более	0,001	0,01

На производстве полиэтилена высокой плотности используется двухадсорберная схема сушки и удаления углекислого газа из свежего этилена (рисунок 1).



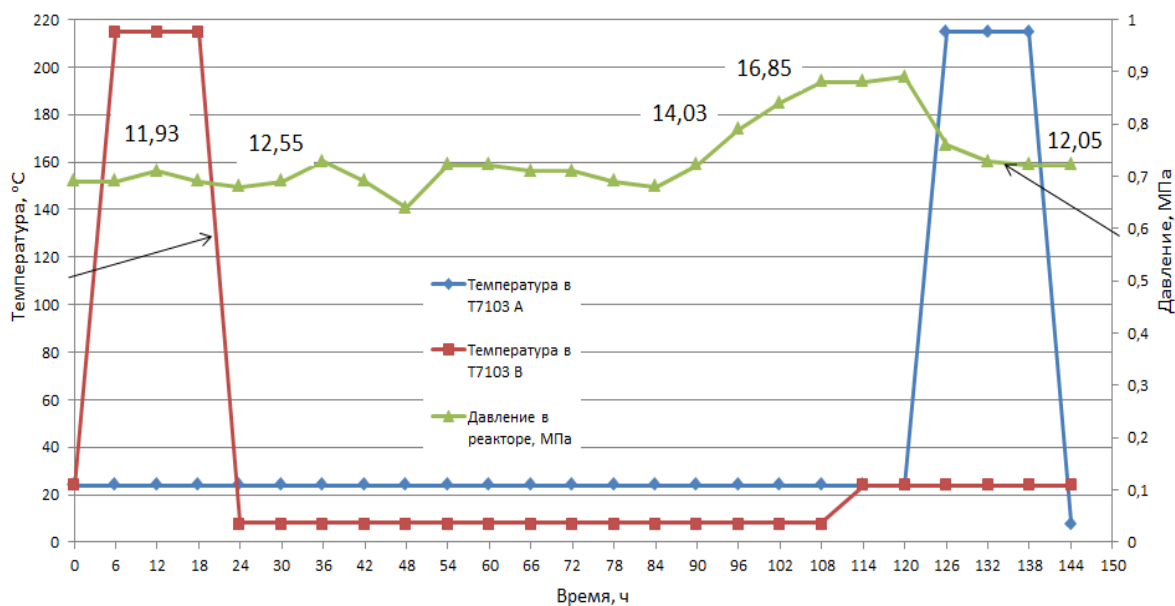
**Рисунок 1.** Принципиальная двухадсорберная схема сушки и удаления углекислого газа из свежего этилена

Образующиеся на первых двух стадиях вода и углекислый газ удаляются из этилена в заполненных адсорбентом колоннах поз. Т 7103 А и В. Эти колонны эксплуатируются при температуре окружающей среды. Если промежуточный анализ этилена показывает превышение нормативных значений содержания воды или углекислого газа, работающая колонна изолируется и подвергается регенерации. Регенерация проводится путем продувки слоя нагретым азотом в открытом контуре.

В процессе работы узла очистки были выявлены значительные превышения допустимых показателей по содержанию воды и  $\text{CO}_2$  в этилене. Колонны Т-7103 А/В справляются с очисткой  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  только в том случае, если содержание в исходном этилене этих примесей не превышает регламентируемых значений (не более 10 ppm). Однако результаты анализов свидетельствуют, что содержание воды в очищаемом этилене всегда в два раза выше требуемых значений и действующий адсорбер не справляется с очисткой от  $\text{H}_2\text{O}$ .

Время работы адсорбера Т-7103 А или Т-7103 В в режиме осушки в среднем составляет 120–140 ч. Процесс перехода адсорбера в режим регенерации контролируется по изменению давления в реакторах полимеризации. При превышении содержания примесей в этилене на выходе из узла очистки, катализатор отравляется и вновь поступающий в реактор этилен не успевает вступать в реакцию. В результате повышается давление в реакторах полимеризации. В этот момент переключают работающий адсорбер в режим регенерации, а второй адсорбер выводят в режим осушки.

На рисунке 2 представлен график изменения давления в реакторах полимеризации от работы колонны осушки. Числами над линией давления указан расход катализатора в кг/ч.



**Рисунок 2.** График цикла работы колонны очистки T-7103 A/B

В среднем, чтобы компенсировать повышение давления в конце цикла осушки, необходимо повысить расход катализатора на 4–6 кг/ч или на 15–20 %.

На данный момент очистка этилена производится на импортном адсорбенте Selexsorb COS и молекулярных ситах «MS-564C». Характеристики представлены в таблицах 3 и 4.

**Таблица 3.** Характеристики адсорбента Selexsorb COS

Наименование показателей	Значение (3,2 мм шары)
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	270
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /100 г	0,5
Насыпная плотность при плотной загрузке, кг/м <sup>3</sup>	785
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	93,1
Массовая доля Na <sub>2</sub> O, %	0,30

**Таблица 4.** Характеристика молекулярного сита «MS-564C»

Наименование показателей	Значение
Форма	шар
Размер гранул, мм	1,6–3,15
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	720

Повысить степень очистки мономера можно, заменив адсорбент. В качестве альтернативы были рассмотрены адсорбенты на основе активного оксида алюминия марок Alumac 2-5 D, Alumac 2,5-5 D и Alumac 4-8 D, произведенных по технологии «Bayer» (Байер) из алюминиевой руды боксит. Одними из явных достоинств данных адсорбентов являются:

- увеличенное содержание оксида алюминия, что позволяет повысить процент поглощения нормируемых примесей;
- более развитая удельная поверхность, а, следовательно, и более высокая поглотительная способность;
- большая насыпная плотность, что характеризует меньший расход на загрузку в адсорбер.

Характеристики рассматриваемых адсорбентов Alumac приведены в таблице 5.

**Таблица 5.** Характеристика адсорбентов Alumac

Наименование показателя	Значение		
	Alumac 2-5D	Alumac 2,5-5D	Alumac 4-8D
Диаметр шаров, мм	2-5	2,5-5	4-8
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	93,5	93,5	93,5
Массовая доля Na <sub>2</sub> O, %	0,32	0,32	0,32
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /100 г	44	44	44
Массовая доля потерь при прокаливании (300–1000 °С), %	5	5	4,9
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	335	335	330
Насыпная плотность при рукавной загрузке, кг/м <sup>3</sup>	780	780	770
Насыпная плотность при плотной загрузке, кг/м <sup>3</sup>	860	860	850
Прочность гранулы на раздавливание, Н	190	210	440
Устойчивость к истиранию, %	99,5	99,3	99,2
Статическая адсорбция при относительной влажности 60 %, %	21,5	21,5	20,8

С целью подбора наиболее эффективного адсорбента для очистки исходного сырья полимеризации нами было осуществлено моделирование процесса адсорбции в программе Aspen HYSYS plus Adsorption V10. Эта



программа позволяет моделировать и исследовать процесс адсорбции заданного продукта исходя из свойств адсорбента [4].

В качестве исходных компонентов смеси для моделирования были выбраны: этилен, ацетилен, вода, оксид и диоксид углерода. Моделирование проводилось на смешанной модели сопротивления, на основе линейной движущей силы, где отдельные явления массопередачи суммируются как единый общий коэффициент.

Полученные данные моделирования по выходу этилена после колонны адсорбции на Alumac 2-5 D, Alumac 2,5-5 D, Alumac 4-8 D представлены в таблице 6.

**Таблица 6.** Сводная таблица результатов выхода этилена

Компоненты	Начало опыта	Конец опыта		
		Alumac 2-5 D	Alumac 2,5-5 D	Alumac 4-8 D
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %	99,9	100	100	100
CO, %	0,0011	4,13·E-26	1,03·E-27	5,40·E-28
CO <sub>2</sub> , %	0,002	4,93·E-19	2,59·E-19	1,36·E-19
H <sub>2</sub> O, %	0,01	8,26 E-26	2,05·E-27	1,08·E-27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	0,003	3,95 E-27	2,05·E-27	1,08·E-27

Из таблицы 6 видно, что наименьший выход примесей в смеси получается при использовании Alumac 4-8 D. Это можно объяснить лучшим распределением и поглощением компонентов за счет размера шаров.

## Выводы

Проведенное моделирование процесса адсорбции показало перспективность использования Alumac 4-8 D для очистки этилена. Его использование позволит достичь необходимых показателей качества сырья, снизить содержание каталитических ядов и добиться лучшей стабильности процесса. Также Alumac 4-8 D характеризуется длительным сроком службы, так как обладает свойством многократной регенерации (до 600 циклов).

Источник образования экономического эффекта: в результате замены адсорбентана Alumac 4-8 D произойдет снижение содержания каталитических ядов, за счет большей активности и селективности адсорбента.

### Список используемых источников

1. Белокурова А.П., Агеева Т.А. Химия и технология получения полиолефинов. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011. 125 с.

2. Технологический регламент цеха № 20. Салават: «Газпром нефтехим Салават» – завода «Мономер».

3. Вигуляр В.С., Лихачева Н.А. Совершенствование процесса полимеризации производства полиэтилена высокой плотности низкого давления // Интеграция науки и образования в ВУЗах нефтегазового профиля – 2020: матер. Междунар. науч.-методич. конф., посвященной 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. С. 87-89.

4. Aspen Plus User Guide. Cambridge, MA: Aspen Technology, Inc, 2000. 936 p.

### References

1. Belokurova A.P., Ageeva T.A. *Khimiya i tekhnologiya polucheniya poliolefinov* [Chemistry and Technology for Producing Polyolefins]. Ivanovo, Ivanovskii gosudarstvennyi khimiko-tekhnologicheskii universitet Publ., 2011. 125 p. [in Russian].

2. *Tekhnologicheskii reglament tsekha № 20* [Technological Regulations of Shop No. 20]. Salavat, «Gazprom neftekhim Salavat» – zavoda «Monomer» Publ. [in Russian].

3. Vigulyar V.S., Likhacheva N.A. Sovershenstvovanie protsessa polimerizatsii proizvodstva polietilena vysokoi plotnosti nizkogo davleniya [Improvement of the Polymerization Process for the Production of High Density Low Pressure Polyethylene]. *Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-metodicheskoi konferentsii, posvyashchennoi 75-letiyu Pobedy v Velikoi Otechestvennoi voine «Integratsiya nauki i obrazovaniya v VUZakh neftegazovogo profilya – 2020»* [Materials of the International Scientific and Methodological Conference Dedicated to the 75th Anniversary of Victory in the Great Patriotic War «Integration of Science and Education in Oil and Gas Universities – 2020»]. Ufa, UGNTU Publ., 2020. pp. 87-89. [in Russian].

4. *Aspen Plus User Guide*. Cambridge, MA, Aspen Technology, Inc, 2000. 936 p.

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Вигуляр Владислав Сергеевич, магистрант кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Vladislav S. Vigulyar, Undergraduate Student of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: darsiqq@gmail.com

Лихачева Наталья Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Natalia A. Likhacheva, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: likhacheva\_n@mail.ru

Прозорова Ольга Борисовна, канд. техн. наук, доцент кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Olga B. Prozorova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: obprozorova2011@mail.ru