

УДК 678.742.2+678.044

## РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА В СЛАРРИ-РЕКТОРЕ

© 2018 г. Wang Dengfei<sup>1,2,\*</sup>, Yang Guoxing<sup>2,3</sup>, Guo Feng<sup>2</sup>, Wang Jian<sup>1</sup>, Jiang Yanfeng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University,  
Daqing City, Heilongjiang Province, China

<sup>2</sup>PetroChina Daqing Petrochemical Research Center of Petrochemical Research Institute,  
Daqing City, Heilongjiang Province, China;

<sup>3</sup>MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage,  
State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Harbin Institute of Technology, Haerbin City, Heilongjiang Province, China.

\*E-mail: duwey@163.com

Поступила в редакцию 18.01.2017 г.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) широко используется в качестве материала для производства полых и экструзионных формованных изделий, пленок и листов. Свойства ПЭВП зависят от области его применения и, следовательно, методов обработки. Ежегодно по всему миру около 50 млн т ПЭВП производится по сларри-технологиям (с использованием катализатора, суспендированного в жидкой фазе). В настоящей работе кратко описано состояние сларри-технологий в Китае, рассмотрены два наиболее важных процесса производства полиэтилена этим методом – Hostalen (лицензиат Basell) и CX (лицензиат Mitsui), использующих двойные и тройные реакторы. Рассмотрены преимущества и недостатки этих технологий. Для сравнения приведены характеристики и недостатки различных катализаторов, включая катализаторы PZ и RZ производства Mitsui, катализаторы ВСН и ВСЕ производства Пекинского химико-технологического исследовательского института, а также катализаторов ТН производства Basell. Выданы некоторые рекомендации по созданию и применению катализаторов получения ПЭВД для суспензионных процессов.

**Ключевые слова:** полиэтилен, сларри-процесс, катализаторы.

**DOI:** 10.7868/S0028242118020156

Производство полиэтилена является важной составляющей нефтехимической отрасли [1–3]. Наиболее развитым методом является сларри-технология (процесс с использованием катализатора, суспендированного в жидкой фазе), которая обладает рядом преимуществ по сравнению с другими коммерческими процессами – газофазным и синтезом в растворе. В сларри-процессе используются два или три реактора полимеризации, и условия реакции можно регулировать независимо для каждого реактора, так что молекулярно-массовое распределение и состав конечного продукта можно регулировать в соответствии с принципами “молекулярного дизайна”. В промышленности полимеризацию в суспендированном слое катализатора проводят в петлевом реакторе или в проточном автоклаве с перемешиванием. Существует четыре основных типа производства полиэтилена в суспензии: каскад из двух-трех последовательных проточных автоклавов с перемешиванием; одиночный реактор с двойной петлей; сочетание двух петлевых реакторов и петлевой/жидкофазный

гибридный реактор. Наиболее известные мировые разработчики технологии – Chevron-Phillips (процесс MagTECH с единичным реактором с двойной петлей), Ineos (процесс Innovene S с двумя петлевыми реакторами), Borealis (процесс Bostar – гибридный процесс в петлевом реакторе в сверхкритических условиях), Mitsui (процесс CX) и LyondellBasell (процесс Hostalen).

В сларри-процессе катализатор суспендирован в инертной дисперсионной среде (“разбавителе”), в роли которой обычно выступают алканы, такие как гексан, изобутан или сверхкритический пропан. Мономер, сомономер и реагенты-передатчики цепи растворяют в разбавителе. Полимеризацию полиэтилена (ПЭ) проводят в вертикальном петлевом и проточном реакторах, эффективно отводя тепло и используя широкий спектр сомономеров [4]. В связи с применением растворителя требуется некоторое дополнительное оборудование, такое как резервуары для растворителя, системы очистки растворителя и его

удаления, секции сушки порошка. Диапазон полиэтиленовых продуктов ограничен растворимостью производимого полимера, например, низкомолекулярного ПЭ или же высококачественного сомономера LLDPE (линейный полиэтилен низкой плотности). Однако суспензионный процесс все еще сохраняет конкурентоспособность за счет способности отвечать на самые разнообразные требования рынка, давая высококачественный продукт.

Китай, как один из самых крупных мировых потребителей и производителей полиолефинов, в 2016 г. произвел около 16.1 млн т ПЭ. Промышленность Китая по производству полиэтилена имеет три основных источника этилена: этиленовые заводы, нефтеперерабатывающие заводы и заводы МТО/СТО (Метанол-в-олефины/Уголь-в-олефины). В Китае производство полиэтилена из этилена, полученного по технологиям МТО/СТО, основанным на переработке угля, развивается очень быстро: в настоящее время существующие производственные мощности позволяют производить этим методом 2.2 млн т ПЭ в год, еще ряд мощностей находится на стадии строительства.

В Китае производителям ПЭ чрезвычайно трудно избежать жесткой конкуренции. Изначально петлевые сларри-реакторы с двойной трубкой с легкокипящим разбавителем, таким как изобутан, более широко использовались в США и Западной Европе, в то время как непрерывные автоклавы с перемешиванием, использующие более высоко кипящие разбавители, такие как *n*-гексан или *n*-гептан, были широко распространены в Японии и Китае. В последние годы быстрый рост объемов производства полиэтилена привел к нивелированию этого различия. Основные производители осваивают оба варианта суспензионного процесса. Предприятия по производству ПЭ, расположенные на территории Китая, показаны в табл. 1.

Основные разработчики, использующие непрерывный реактор с перемешиванием (CSTR) для производства ПЭВП – это Mitsui (процесс CX) и LyondellBasell (процесс Hostalen) [5, 6].

В настоящей работе рассматривается производство полиэтилена в суспензионном слое катализатора в проточном автоклаве с перемешиванием, катализаторы для этого процесса, а также обсуждаются некоторые последние достижения в этой области.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ

Сларри-процесс с использованием проточных автоклавов с перемешиванием (CSTR) широко используется для производства ПЭВП, и во

многих случаях полимер содержит некоторое количество сомономера для увеличения вязкости или стойкости к растрескиванию при нагрузке. Давление, применяемое в этом процессе, составляет 0.5–1.0 МПа, температура 70–90 °С, разбавитель – низкокипящий углеводород типа гексана. Катализатор и алкилалюминий смешивают с растворителем в отдельной емкости перед подачей в реактор. Подача смеси осуществляется со скоростью, достаточной для поддержания необходимой скорости полимеризации. Для получения бимодального молекулярно-массового распределения продуктов используют каскад из двух или более реакторов.

Реакционная смесь поступает в реактор, где растворенный этилен практически полностью потребляется, что исключает необходимость возврата оставшегося реагента в реакционный цикл. Высокая концентрация катализатора в суспензии является важным условием проведения процесса, поскольку это позволяет увеличить выход продукта с объема реактора. Содержание катализатора в суспензии варьируется в диапазоне 15–45%.

После проведения полимеризации суспензию подвергают разделению, из нее выделяют полимер, непрореагировавший мономер, разбавитель и олигомер. Полимер перемешивают, гранулируют и упаковывают. Разбавитель отделяют от олигомера и вместе с непрореагировавшим мономером возвращают в цикл. Олигомер (побочный продукт) обрабатывают и упаковывают. Типичная блок-схема суспензионного процесса производства полиэтилена типа CSTR показана ниже [7].

Для того чтобы непрерывно получать бимодальный и мультимодальный ПЭВП в качестве продуктов, было проведено усовершенствование аппаратного оформления процесса, которое в основном касалось системы охлаждения реактора, системы газовой выделения и узла удаления восков [8]. Основное отличие процессов CX и Hostalen заключается в системе отвода тепла из зоны полимеризации. В процессе Hostalen для удаления избытка теплоты используется водяное охлаждение реактора. В противоположность этому, процесс CX использует в основном испарение гексана и нагрев мономеров. Не более 30% тепла отводится водяным охлаждением. Этот метод ограничивает возможность повышения мощности процесса CX. Наибольшая производительность единичного реактора процесса CX составляет 300 тыс. т/год, в то время как для процесса Hostalen она равна 450 тыс. т/год. Сравнение процессов CX и Hostalen приведено в табл. 2.

**Процесс Hostalen (разработчик Basell).** Как один из крупнейших мировых производителей полиэтилена и мировой лидер в области разработки

**Таблица 1.** Основные китайские производители полиэтилена, использующие суспензионный процесс

Производитель	Производственная мощность, 10 <sup>4</sup> кг/год	Процесс	Лицензиат
Daqing Petrochemical Company, PetroChina	24	CX	Mitsui
Yangzi Petrochemical Company, Sinopec	24	CX	Mitsui
Yanshan Petrochemical Company, Sinopec	14	CX	PetroChina
Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina	17	CX	Sinopec
Liaoyang Petrochemical Company, PetroChina	8.5	Hostalen	Basell
Jilin Petrochemical Company, PetroChina	30	Hostalen	Basell
Fushun Petrochemical Company, PetroChina	35	Hostalen	Basell
Sichuan Petrochemical Company, PetroChina	30	Hostalen	Basell
Shananxi Yanan Energy Group Corporation, Shanaxi Yanchang Petroleum (group) Co. LTD	45	Hostalen	Basell
Dushanzi Petrochemical Company, PetroChina	30	Innovene S	Ineos
Sinopec SABIC Tianjin Petrochemical Company	30	Innovene S	Ineos
North Huajin Chemical Industries Group Corporation	30	Innovene S	Ineos
Sinopec-SK Wuhan Petrochemical Company	30	Innovene S	Ineos
Shananxi Yulin Energy Group Corporation, Shanaxi Yanchang Petroleum (group) Co. LTD	30	Innovene S	Ineos
Shanghai Golden Phillips Petrochemical Corporation	13.5	MarTECH	Chevron-Phillips
Maoming Petrochemical Company, Sinopec	35	MarTECH	Chevron-Phillips
Shanghai Petrochemical Company, Sinopec	25	Bostar	Borealis

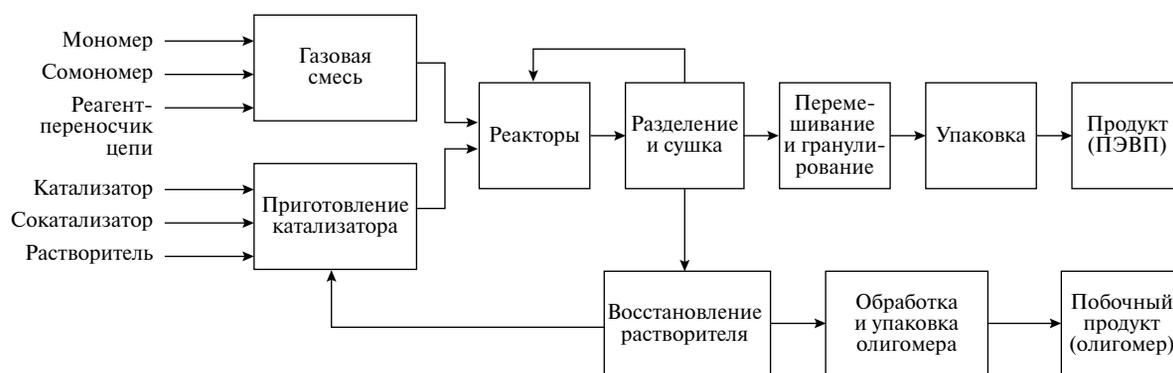
**Схема 1.** Типичная блок-схема суспензионного процесса производства полиэтилена типа CSTR.

Таблица 2. Сравнение процессов CX и Hostalen

	CX	Hostalen
Разбавитель	Гексан	Гексан
Сомономер	Пропилен, бутен-1	Пропилен, бутен-1
Температура реакции, °C	77~86	75~86
Давление, МПа	0.2~0.7	0.3~1.0
Среднее время нахождения реагента в реакторе, ч	3.0~3.5	3.5~4.0
Общая степень превращения, %	95~98	95~99
Мощность одной линии, тыс. т/год	300	450
<b>Продукты:</b>		
Ассортимент	Широкий ряд гомополимеров и сополимеров, включая PE100 + для труб	Широкий ряд гомополимеров и сополимеров, включая PE100 + для труб
Плотность продуктов, г/см <sup>3</sup>	0.93~0.97	0.93~0.97
Индекс плавления, г/10мин	0.01~>50	От 0.2 (бимодальный продукт) до более 50 (унимодальный продукт).
ММР и распределение сомономера	Свободно контролируется от узкого до очень широкого	Определенное ММР от узкого до широкого
<b>Экономика:</b>	(Типичное потребление на тонну гранулированного ПЭВП)	
Этилен и сомономер, кг	1012	1015
Электричество, кВт ч	345	450
Пар, кг	340	450
Охлаждающая вода, т	210	175
Коммерческие установки:	46 установок CX эксплуатируются или находятся на стадии строительства по всему миру, общая мощность более 5,8 млн т/год	41 установка Hostalen и Hostalen АСР эксплуатируется или находится на стадии строительства по всему миру, общая мощность более 8 млн т/год
Чистота сырья	Низкая	
Изменение класса	Затруднено	

и лицензирования процессов производства полиэтилена, компания Basell основывает свои разработки на опыте многих компаний, включая BASF, Hercules, Himont, Hoechst, ICI, Montecatini, Montedison и Royal Dutch Shell [9]. Эти компании-предшественники Basell были в числе первых разработчиков технологий производства полиэтилена, основанных на работах Нобелевских

лауреатов К. Циглера и Дж. Натты. Процесс Hostalen был разработан компаниями Hoechst и Montedison в начале 1950-х годов. В качестве катализатора в нем был использован  $TiCl_4$ /алкилалюминий, разработанный Циглером. Изначально активность катализатора Циглера была так низка, что его компоненты нужно было удалять из полиэтилена. На создание катализаторов с высокой

активностью было потрачено много времени, но это позволило существенно снизить остаточное количество катализатора в полимере. Впоследствии были разработаны нанесенные катализаторы с такой высокой производительностью, что удаление катализатора из полимера больше не требуется.

Первая крупнотоннажная установка Hostalen введена в эксплуатацию в 1975 г. В настоящее время общая ежегодная мощность предприятий по производству ПЭВП составляет около 51 млн т, из них более 8 млн т/год производится по технологии Hostalen.

В основе процесса Hostalen лежат три проточных автоклава с перемешиванием (CSTR), которые могут использоваться в трех вариантах: VM, K2 и K1 в зависимости от того, какой класс полимера требуется [10].

Схема 2 процесса VM включает три последовательных реактора, что позволяет получать ПЭВП с бимодальным молекулярно-массовым распределением.

Смесь мономера, сомономера, водорода и гексана (разбавитель) непрерывно подается в реакторы, работающие при температуре 75–85 °С и давлении 0.5–1.0 МПа. Условия протекания реакции могут регулироваться независимо для каждого реактора. Катализатор вводится только в первый реактор, тогда как сырье поступает во все три аппарата. Первый реактор имеет более высокую концентрацию водорода, чем второй, в котором также используется и меньшее количество сомономера. Концентрация этилена во втором реакторе намного выше, чем в первом. Суспензию из второго

реактора направляют в последний – “пост-реактор” для уменьшения количества растворенного мономера, и возвращение мономера в реакционный цикл не требуется. В пост-реакторе степень превращения достигает 99%.

Из пост-реактора суспензия поступает в декантер для удаления основной массы разбавителя и отделения полимера от дисперсионной среды. Полимер, содержащий оставшийся гексан, сушат в проточной сушилке с псевдоожиженным слоем в потоке горячего азота. Перед экструзией в гранулы добавляют стабилизаторы для нейтрализации остатков катализатора, а также другие добавки, такие как антиоксиданты. Отделенную и собранную дисперсионную среду из сушилки возвращают в реакторы. Небольшую часть перегоняют для поддержания состава разбавителя.

Согласно недавней информации Basell процесс Hostalen был улучшен таким образом, что пост-реактор также используется в качестве третьего реактора. Улучшенный каскадный процесс (Advanced Cascade Process) позволяет производить ПЭВП с мультимодальным молекулярно-массовым распределением.

Вариант VM используется для производства бимодальных или мультимодальных полимеров. В вариантах K2 и K1 реакторы располагают параллельно. Эти процессы предназначены для получения либо унимодального (широкого или узкого молекулярно-массового распределения полимера), либо мультимодального полимера с использованием катализаторов Циглера-Натты [11].

**Процесс СХ (Лицензиат: Mitsui).** Получив в 1954 г. одну из первых лицензий на катализатор

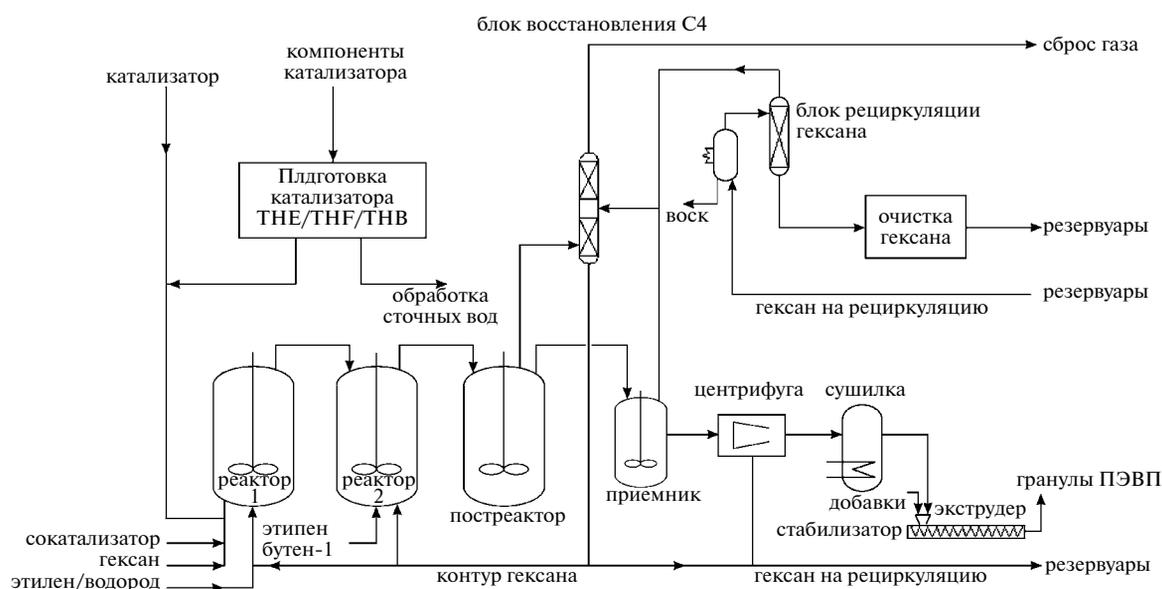


Схема 2. Типичная блок-схема суспензионного процесса VM производства полиэтилена типа Hostalen, модель VM.

Циглера, компания Mitsui быстро коммерциализировала в Японии свой процесс синтеза полиэтилена в блоке. В начале 1970-х гг. Mitsui Petrochemicals были использованы катализаторы, нанесенные на  $MgCl_2$ , что позволило повысить эффективность катализатора и упростить или исключить удаление катализатора из массы полимера. Непрерывный процесс полимеризации этилена в суспензии этого катализатора теперь известен как процесс СХ. Вследствие высокой экономичности и простоты на процесс СХ приходится около 20% всего производства ПЭВП в мире. Он реализован на 48 установках.

Схема процесса СХ включает в себя два непрерывных реактора с мешалкой одинакового размера, которые работают последовательно или параллельно. В качестве разбавителя применяют гексан, в качестве переносчика цепи — водород, а в роли сомономера обычно выступает пропилен или бутен-1. Реакции полимеризации являются сильно экзотермичными, выделяющееся тепло используют для нагрева сырья, отводят с помощью теплообменника с водяным охлаждением или за счет испарения гексана. Около 70% теплоты реакции удаляется последним методом.

Типичные условия работы — давление 0.7–0.8 МПа, рабочая температура 77–85 °С, и среднее время пребывания в реакторе 45 мин. Гексан (свежий и из рецикла) подают в реактор с катализатором Циглера–Натты ( $TiCl_4$ ) и сокатализатором. Сырье барботируют при интенсивном перемешивании снизу реактора полимеризации. Поскольку полимер не растворим в гексане, в реакторе образуется суспензия, содержащая полимер, растворитель и остаточный мономер, сомономер и катализатор [12], которая поступает на центрифугу.

Полимер выделяют и гранулируют без дополнительной обработки. Пары из реактора частично конденсируют конденсатором с водяным охлаждением и подают в барабан. Жидкость из барабана откачивается назад и смешивается с частью маточного раствора из центрифуги, после чего переносится в реактор. Пары из барабана сжимают и разделяют на два потока. Первый поток смешивают с газообразным сырьем, поступающим в реактор, второй поток смешивают с паром, поступающим в конденсатор. Маточный раствор из центрифуги и конденсированный гексан, полученный из паровой фазы в реакторе, также возвращают в реактор.

На схеме 3 показан вариант процесса СХ с параллельным расположением реакторов полимеризации [13].

Потоки суспензии из двух реакторов объединяют и направляют в блок промывки для удаления легких углеводородов, которые содержат гексан, мономер и легкие газы, присутствующие в системе. Эти потоки охлаждают и направляют в паровые и жидкие потоки, которые возвращают в рецикл мономер и разбавитель, соответственно. Суспензия полимера, выходящая из блока промывки, поступает в центробежный сепаратор, в котором гексан удаляется в виде маточного раствора. Маточный раствор возвращается в рецикл, а полимер направляется на переработку и упаковку.

На схеме 4 изображена блок-схема процесса СХ с последовательным расположением реакторов полимеризации.

Сырье подается в первый реактор, а затем суспензия закачивается во второй аппарат,

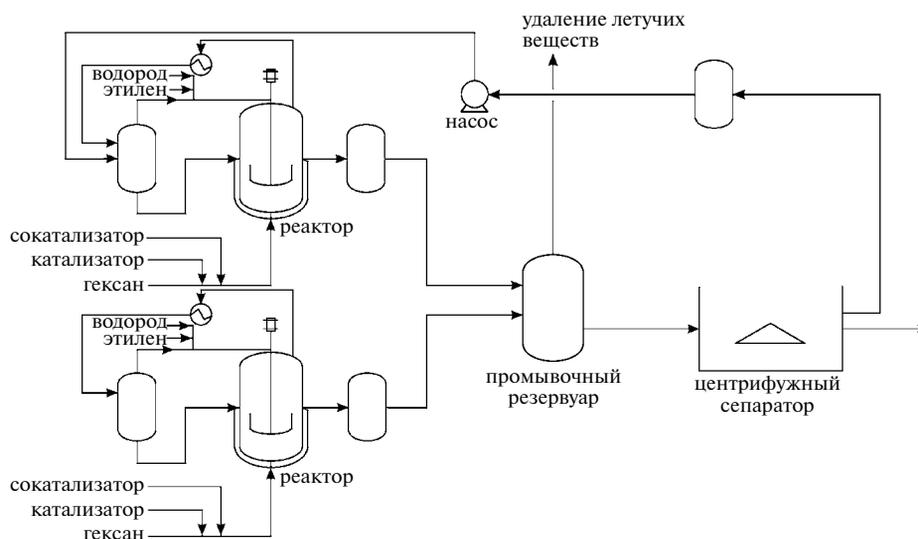


Схема 3. Типичная блок-схема параллельного процесса СХ.

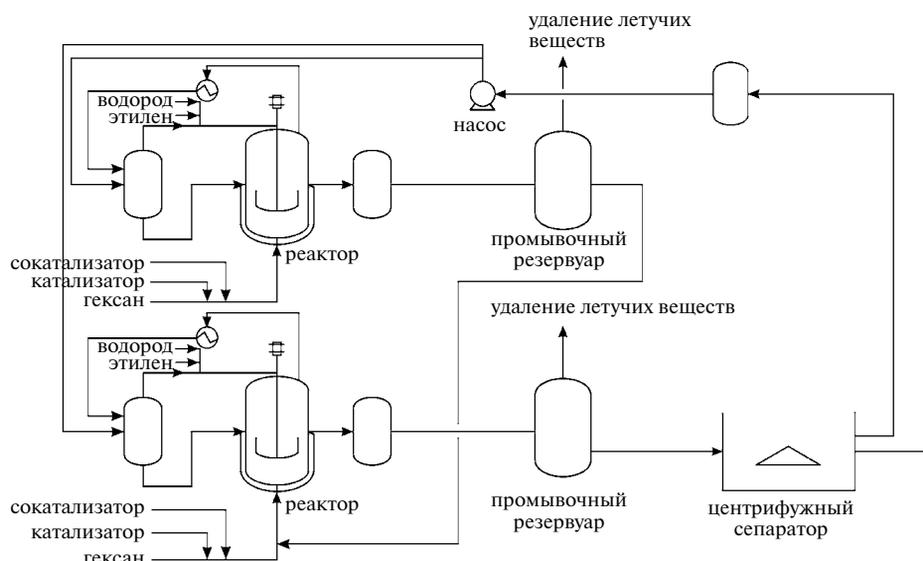


Схема 4. Типичная блок-схема последовательного процесса СХ.

в который также поступают свежий мономер, катализатор и разбавитель. Сомономер подается только во второй реактор [14]. Выходящий из каждого реактора пар охлаждается и направляется на рецикл. Суспензия, выходящая из второго реактора, поступает в блок промывки для удаления летучих веществ, а затем в центробежный сепаратор, в котором отделяется гексан для возвращения его в рецикл. Хотя температура двух реакторов в последовательном варианте процесса одинакова, парциальное давление водорода отличается, что позволяет получать в реакторах полимеры с разной средней молекулярной массой и бимодальное молекулярно-массовое распределение конечного полимерного продукта. Количество сомономера, подаваемого в каждый реактор, также может изменяться, что позволяет получать полимеры с различными свойствами.

**Предложения по совершенствованию процесса суспензионного получения полиэтилена.** В последние годы производственные мощности суспензионных процессов полимеризации в Китае и в мире быстро возросли. Несмотря на то, что основные процессы практически не изменились, достигнуты значительные успехи в их совершенствовании, внедрены инновационные продукты и разработаны новые катализаторы. Например, компания LyondellBasell улучшила свой процесс Hostalen следующим образом: (1) Использование трех последовательных проточных сларри-реакторов с перемешиванием позволяет получать ПЭВП с мультимодальным молекулярно-массовым распределением. Необходимое целевое ММР и состав конечных продуктов могут быть получены с высокой надежностью. (2) Одно семейство

катализаторов Циглера позволяет упростить работу. Активность катализаторов Z 501/509 в 2.5–3 раза выше, чем катализаторов предыдущей серии ТН. При использовании катализаторов серии Z нет необходимости в приготовлении катализаторов на заводе, а также гарантируется постоянство катализатора в объеме. Качество гексана остается высоким в течение всего процесса, и это исключает проблему декантации. (3) Улучшен контроль технологического процесса: в основном за счет совершенствования системы охлаждения реактора, систем газовыделения и удаления парафинов. Бимодальный процесс Hostalen можно расширить до технологии Hostalen ACP с допустимыми инвестициями.

Тем не менее, существует еще много возможностей усовершенствования суспензионных процессов получения полиэтилена, в частности:

1. Для снижения себестоимости продукции мощность реактора смешения может быть увеличена до 450 тыс. т в год. Из-за увеличения диаметра реактора необходимо найти инженерные решения для организации эффективного тепло- и массопереноса, осуществить прогнозирование процессов агломерации в реакторе и разработать технологии сокращения количества промежуточного продукта. Тепло- и массоперенос в крупнотоннажном реакторе смешения должен быть интенсифицирован. Должно быть проведено тщательное моделирование схем массовых потоков, потребления воздуха и энергии.

2. Чтобы продлить рабочий цикл, необходимо уменьшить количество олигомерных продуктов и улучшить величину насыпной плотности полимера. Значительно повысить стабильность

работы системы могут правильно подобранные концентрация катализатора и соотношение сокатализатор/катализатор.

3. Что касается разработки новых продуктов, то наиболее востребованными на мировом рынке являются специальные сорта полимера, такие как трубы из полиэтилена высокого давления, высокомолекулярная пленка и ПЭ-RT.

4. Чтобы ускорить распространение новейшей технологии получения полиэтилена высокой плотности, необходимо также строительство опытно-промышленной установки производительностью более 25 кг/ч.

### КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СУСПЕНЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

В 1953 г. сотрудниками лабораториях К. Циглера было установлено, что полиэтилен высокой плотности легко может быть получен при низких давлениях в присутствии бинарных смесей алкилов металлов и солей переходных металлов. Но классический катализатор имел низкую активность и эффективность вследствие своей гомогенности. Высокоактивные катализаторы стали возможны, благодаря нанесению  $TiCl_4$  на безводный  $MgCl_2$  и другие носители с развитой поверхностью. Эти “нанесенные” катализаторы показали хорошую эффективность и позволили получить более узкие ММР и меньшие различия в химическом составе [15].

В литературе описаны три основные группы катализаторов на носителе: (i) катализаторы, полученные измельчением шариков; (ii) катализаторы, приготовленные пропиткой диоксида кремния; и (iii) катализаторы, полученные осаждением [16].

В конце 1970-х гг. японской компанией Mitsui был разработан катализатор PZ – одно из важнейших открытий в истории полиолефинов. В настоящее время на основе катализатора PZ разработаны семь классов промышленных катализаторов. Способы получения и этих катализаторов и их основные характеристики приведены в табл. 3.

Катализатор PZ обладает высокой активностью и хорошим водородным откликом, но морфология его частиц и распределение частиц по размерам едва ли удовлетворительны из-за того, что носитель получают путем измельчения  $MgCl_2$ , а нанесение  $TiCl_4$  производят из растворителя, способствующего набуханию. Таким образом, получаемые порошки полиэтилена имеют широкое распределение частиц по размерам, высокое содержание мелких фракций, плохую морфологию, низкую насыпную плотность и высокие содержания олигомеров. Проблема содержания мелких фракций порошка и большого количества олигомеров более

заметна при производстве бимодального полиэтилена, такого как PE80 и PE100, что может легко привести к налипанию на стенки реактора, закупорке трубопровода, укорочению срока службы оборудования и другим проблемам.

Для решения проблем катализатора PZ ведется обширная работа по оптимизации морфологии частиц катализатора и уменьшения содержания мелкодисперсного порошка и олигомеров. Для улучшения метода приготовления катализатора используют добавление соединений кремния, эфиров и гидроксильных и фосфатных сложных эфиров. Эти органические соединения способны взаимодействовать с компонентами каталитической системы и значительно влиять на ее активность, активность сополимеризации и чувствительность к изменениям температуры, давления и количества водорода, который является регулятором молекулярной массы полимера.

После катализатора PZ компания Mitsui разработала более активный катализатор RZ, имеющий узкое распределение частиц по размерам и хорошую морфологию частиц. Однако содержание мелкодисперсного порошка и количество образующихся в его присутствии олигомеров все еще требуют улучшения. В настоящее время катализатор RZ используется в основном для производства бимодальных полиэтиленов для получения труб, а рабочий цикл установки обычно не превышает 10 дней.

Другие высокоактивные катализаторы Циглера–Натты для суспензионного производства ПЭВП (серия ТН) были внедрены компанией Basell. По сравнению с другими катализаторами активность катализаторов ТН ниже, а процесс их получения требует более длительного времени. В то же время эти катализаторы являются более сложными, в результате чего они легко переключаются на производство различных марок полиэтилена. Это имеет большое значение, если учесть, что при переходе от одной марки полимера к другой производится много нестандартного полиэтилена, что приводит к упущенной выгоде. Однако катализатор серии ТН не может использоваться для производства бимодального полиэтилена.

Недавно компания Basell объявила о новом семействе катализаторов Циглера на носителе хлорид магния (Z501/Z509), предназначенных для использования в суспензионных технологиях производства полиэтилена. Эти катализаторы были разработаны для получения ПЭВП с широким ММР и они полностью совместимы с катализаторами серии ТН.

Катализатор полимеризации пропилена N-серии (серия BASF Lynx 1000 на базе того же патента), разработанный компанией Sinoprec

Таблица 3. Основные характеристики координационных катализаторов для суспензионного процесса CSTR

Катализатор	Методика приготовления	Типичный состав, % (масс.)	Описание	Эффективность
1 PZ <sup>[17]</sup>	Некоторое количество коммерчески доступного безводного дихлорида магния суспендировали в гексане, затем по каплям добавляли этиловый спирт при комнатной температуре в течение 30 мин. Раствор перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Продукт идентифицировали рентгеновским анализом также, как и кристаллы $MgCl_2 \cdot 6EtOH$ . Поддерживая температуру не выше $40^\circ C$ , по каплям добавляли хлорид диэтилалюминия, смесь перемешивали в течение 30 мин до образования кристаллического соединения, которое не являлось ни $MgCl_2$ , ни $MgCl_2 \cdot 6EtOH$ . После этого добавляли тетрахлорид титана и смесь перемешивали 6 ч при $30^\circ C$ . Полученный катализатор готов для проведения полимеризации.	Ti 7.66 Mg 15.84 Cl 53.32 Донор 6.37 Другие 16.81	Цвет: желтый порошок Насыпная плотность: $0.5 \sim 0.6 \text{ г/см}^3$ Площадь поверхности: $120 \sim 260 \text{ м}^2/\text{г}$	а) Активность: $280 \sim 320 \text{ кг ПЭ/г Ti}$ б) Плотность ПЭ: $0.945 \sim 0.970 \text{ г/см}^3$ в) Насыпная плотность ПЭ: $0.26 \sim 0.28 \text{ г/см}^3$
2 RZ <sup>[18]</sup>	Безводный хлорид магния растворяли в декане и 2-этилгексиле в спирте. Раствор нагревали до $130^\circ C$ в течение 2 ч до получения гомогенного раствора. В раствор добавляли определенные кремнийорганические соединения, перемешивали 1 ч при $130^\circ C$ до гомогенного состояния. В полученный раствор по каплям добавляли четыреххлористый титан и выдерживали 1 ч при $-20^\circ C$ . После этого температуру смеси повышали до $110^\circ C$ в течение 4 ч. Затем к смеси добавляли некоторое количество донорных соединений и перемешивали 2 ч при той же температуре. Полученное твердое вещество собирали горячей фильтрацией и ресуспендировали с тетрагексидом титана с последующим нагреванием при $110^\circ C$ в течение 2 ч. Затем твердое вещество снова собирали горячей фильтрацией и тщательно промыли деканом при $110^\circ C$ и гексаном комнатной температуры до исчезновения из промывочного раствора соединений титана. В результате был приготовлен каталитически активный твердый титановый композит.	Ti 2.27 Mg 6.70 ТГФ 26.30	Диаметр: $10 \sim 30 \text{ мкм}$ Mg/Ti: 4:1 ~ 6:1 (моль/моль)	а) Активность: $>20 \text{ кг ПЭ/г}$ катализатора б) Плотность ПЭ: $0.948 \sim 0.963 \text{ г/см}^3$ в) Насыпная плотность ПЭ: $>0.32 \text{ г/см}^3$

Таблица 3. (Окончание)

Катализатор	Методика приготовления	Типичный состав, % (масс.)	Описание	Эффективность
3	ВСН <sup>[19]</sup> Хлорид магния растворяли в спирте (обычно в этаноле), затем смесь нагревали, а хлорид магния повторно осаждали из спирта. Затем по каплям добавляли титановый компонент. Активный компонент связывался на поверхности носителя (хлорида магния) хлоридным мостиком. После этого добавляли алюминийсодержащие катализаторы и донор электронов. В этом методе чем больше удельная поверхность носителя, тем сильнее эффект комплексообразования с активным компонентом – соединением титана.	Ti 4.8~5.6 Mg 16.57 Cl 62.18 Донор 9.19 Другие 36.19	Цвет: коричневый порошок Насыпная плотность: 0.45~0.6 г/см <sup>3</sup> Плотность: ~2.0 г/см <sup>3</sup> Площадь поверхности: 120~260 м <sup>2</sup> /г Объем пор: 1.962 см <sup>3</sup> /г; Диаметр пор: 84.7 нм	Активность: 300~700 кг ПЭ/г катализатора b) Плотность ПЭ: 0.949~0.953 г/см <sup>3</sup> c) Насыпная плотность ПЭ: 0.32~0.39 г/см <sup>3</sup>
4	ВСЕ <sup>[20]</sup> В атмосфере азота в толуол вносили молекулярные сита, а затем добавляли хлорид магния и донор электронов (эпоксихлорпропан и трибутилфосфат). Смесь нагревали до 80 °С при перемешивании и после полного растворения твердого вещества с образованием гомогенного раствора реакционную смесь охлаждали до -25 °С. Затем по каплям добавляли тетрабутилоксисилан и TiCl <sub>4</sub> и медленно принимали температуру до 80 °С. Реакцию продолжали при этой температуре еще 2 ч. Супернатант удаляли, а остаток промывали дважды толуолом и 4 раза гексаном, затем высушивали высококипящим N <sub>2</sub> с получением твердого катализатора, имеющего хорошую текучесть и узкое распределение частиц по размерам.	Ti 2.3 ТГФ 16.65	Площадь поверхности: 10.9 м <sup>2</sup> /г Объем пор: 0.06 см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> Диаметр пор: 18.4 нм Диаметр: 10~30 μм	a) Активность: >8 кг ПЭ/г катализатора b) Насыпная плотность ПЭ: >0.32 г/см <sup>3</sup>
5	ТН <sup>[21]</sup> Этилат магния диспергировали в дизельном масле в атмосфере N <sub>2</sub> , затем по каплям добавляли четыреххлористый титан при 90 °С в течение 2 ч. Смесь нагревали до 130 °С и перемешивали 60 ч при этой температуре. Азот непрерывно прокачивали через реакционную смесь в течение всего времени реакции, чтобы вытеснить газообразные побочные продукты реакции, и этот поток затем пропускали через холодную ловушку, охлаждаемую метанолом/твердым диоксидом углерода. Превращение газообразных продуктов реакции было завершено за 60 ч. Затем продукт реакции промывали дизельным маслом до тех пор, пока супернатантный раствор больше не содержал титана. После сушки получали твердый катализатор с высокой активностью.	Ti: 4.5~8.0 Mg: 15~20 Cl: 60~70	Площадь поверхности: 41~155.30 м <sup>2</sup> /г Объем пор: 0.160~0.465 см <sup>3</sup> /г Диаметр пор: 35.2 нм Диаметр: 10~15 μм	a) Активность: >600 кг ПЭ/г катализатора b) Плотность ПЭ: 0.949~0.960 г/см <sup>3</sup> c) Насыпная плотность ПЭ: 0.28~0.36 г/см <sup>3</sup>

BRICI, обеспечивает более высокую изотактичность и стабильность полимера. Компания Sinorec BRICI расширила технологию полимеризации с использованием N-катализатора на синтез полиэтилена и предлагает для суспензионных процессов катализаторы ВСН и ВСЕ. Катализатор ВСН для синтеза полиэтилена в основном применяется в процессе СХ, а его активность и отношение к водороду сопоставимы с аналогичными показателями катализатора PZ. Его недостатки также схожи с катализатором PZ: это большая доля мелкодисперсного порошка, плохая морфология и высокое содержание олигомеров, особенно в производстве бимодального полиэтилена, когда эти проблемы более значимы.

Катализатор ВСЕ представляет собой высокоактивный катализатор нового поколения для полимеризации этилена и может быть применен в процессах СХ, Hostalen, Innovene и Phillips для производства ПЭВП. Катализатор ВСЕ демонстрирует хороший водородный отклик, улучшенную морфологию, низкое количество олигомеров, а его производительность выше, чем у других китайских аналогов. Производственный цикл может быть значительно увеличен с 10–12 до более чем 90 дней, особенно при производстве ценных марок полимера, таких как полиэтиленовая пленка ПЭ 100 и порошок ПЭ для марок СРЕ (хлористый полиэтилен). Распределение частиц катализатора ВСЕ по размерам более узкое, чем у катализатора ВСН, поэтому в процессе образуется меньше мелкодисперсных фракций и улучшаются характеристики насыпной плотности полимера. Катализатор ВСЕ также лучше проводит реакцию сополимеризации, что приводит к снижению содержания растворимого низкомолекулярного полиэтилена.

Для увеличения производственных мощностей по производству полиэтилена, использующих проточные суспензионные реакторы с перемешиванием, в последние годы значительно была улучшена система охлаждения реактора, система газоотдачи и разделительная часть для удаления парафинов. Особенно улучшения коснулись системы внешнего охлаждения реактора. При этом свойства полученного полимера не ухудшились, расход катализаторов и сырья не увеличился, а условия работы реактора полимеризации не изменились. Инвестиции в модернизацию установок были в последние годы незначительно увеличены, однако мощность единичной линии возросла на 40–50% при снижении потребления энергии на 20–30%. Кроме того, было снижено количество установок суспензионной полимеризации за счет использования более крупных реакторов, повышения эффективности и производительности существующих реакторов, а также была повышена управляемость процесса. Инвестиционная

стоимость обновленных установок снижается, особенно по сравнению со старыми реакторами, разработанными в прошлом веке.

На рынке полиэтилена существует острая конкуренция между основными производителями. Широко внедряются новые продукты с низкой нормой прибыли, несмотря на устойчивый рост объема продаж, наблюдавшийся в последние десятилетия. Кроме того, это рынок, ориентированный на эксплуатационные качества товара, где покупатели заинтересованы в конечных физических свойствах материала, а не в его молекулярной структуре или химическом составе. Будучи одной из старейших и наиболее широко используемых технологий производства ПЭВП, процесс непрерывного производства ПЭ в проточных суспензионных реакторах с перемешиванием в ближайшем будущем будет развиваться. Несмотря на конкуренцию с газофазными процессами, процессы суспензионной полимеризации в последнее время характеризуются улучшением характеристик катализатора, таких как модификация морфологии частицы катализатора в направлении получения более узкого распределения частиц по размерам и достижения сферической морфологии, увеличение водородного отклика, снижение доли мелкодисперсных частиц, увеличение насыпной плотности порошка ПЭ, снижение относительного количества олигомеров, расширение объема производства установки и т.д. В дополнение ко все более острой конкуренции со стороны полиолефиновой промышленности, скорость технологического обновления увеличивается также с ростом внимания промышленности к защите окружающей среды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majid D.* Comparison of catalytic ethylene polymerization in slurry and gas phase (University of Twente, 2009).
2. *Peacock A.J.* Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications (Plastics Engineering, Marcel Dekker, Inc., 2000).
3. *Wang D., Wang J., Guo F., Gao Y., Du W., Yang G.* // Adv. Sci. & Eng. 2016. V. 8. № 1. P. 25.
4. *McDaniel M.P.* // Adv. Catal. 2010. V. 53. P. 123.
5. *Knuutila H., Lehtinen A., Nummila-Pakarinen A.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 169. P. 13.
6. *Malpass D.B.* Introduction to industrial polyethylene properties, catalysts, and processes (John Wiley and Sons, Inc., Weinheim, 2010).

7. *Khare N.P., Seavey K.C., Liu Y.A., Ramanathan S., Lingard S., Chen C.-C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 5601.
8. *Qiao J., Guo M., Wang L., Liu D., Zhang X., Yu L., Song W., Liu Y.* // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. № 8. P. 1611.
9. *Sailors H.R., Hogan J.P.* // *J. Macromol. Sci. Part A*, 1981. V. 15. № 7. P. 1377.
10. *Böhm L.L.* // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2003. V. 42. P. 5010.
11. *Jejelowo M.O., Lynch D.T., Wanke S.E.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 8. P. 1755.
12. *Zhan Z., Shao Z., Chen X., Zhao Y., Gu X., Yao Z., Feng L.* // *Comput. Chem. Eng.* 2012. V. 31. P. 645.
13. *Hang S.* Modeling of slurry polyethylene processes using Aspen Plus (Zhejiang University, 2006).
14. *Zhang C., Shao Z., Chen X., Yao Z., Gu X., Biegler L.T.* // *AIChE J.* 2014. V. 60. № 10. P. 3442.
15. *Nifant'ev I.E., Smetannikov O.V., Tavgorkin A.N., Chinova M.S., Ivchenko P.V.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. P. 480.
16. *Severn J.R., Chadwick J.C.* *Tailor-Made Polymers. Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
17. *Norio Kashiwa, Fuji Saburo, Tanaka Masahide* // US Patent № 4071674. 1976.
18. *Yashiki T., Minami S.* // Japan Patent No. 3866790 (1996).
19. *Li E., Xu B.* // *China Synthetic Resin and Plastic*. 1996. V. 13. № 3. P. 20.
20. *Guo Z., Chen W., Zhou J.* // *Chinese J. Chemical Engineering*. 2009. V. 17. № 3. P. 530.
21. *Berthold J., Diedrich B., Franke R., Hartlapp J., Schafer W., W. Strobel* // US Patent № 4447587. 1984.