

## Развитие производства этилена и этиленпотребляющих производств на примере установок по выпуску ПВД на ПАО «Казаньоргсинтез»

### Development of ethylene production and ethylene-consuming industries on the example of LDPE production plants at Kazanorgsintez PJSC

*Д.Х. САФИН<sup>1</sup>, Р.А. САФАРОВ<sup>1</sup>, Р.Т. ЗАРИПОВ<sup>1</sup>, Ф.М. КАЛИМУЛЛИН<sup>1</sup>,  
А.А. БЕЛОВ<sup>1</sup>, Р.А. ХАСАНШИН<sup>1</sup>, А.Ф. САФИН<sup>2</sup>*

*D.KH. SAFIN<sup>1</sup>, R.A. SAFAROV<sup>1</sup>, R.T. ZARIPOV<sup>1</sup>, F.M. KALIMULLIN<sup>1</sup>,  
A.A. BELOV<sup>1</sup>, R.A. KHASANSHIN<sup>1</sup>, A.F. SAFIN<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»)

<sup>2</sup> Публичное акционерное общество «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «Нижнекамскнефтехим»)

<sup>1</sup> Organichesky Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC)

<sup>2</sup> Nizhnekamskneftekhim Public Joint Stock Company (Nizhnekamskneftekhim PJSC)

safin\_damir@kos.ru

Рассмотрены основные свойства и способы получения полиэтилена высокого давления, приведены объемы его производства в мире и в Российской Федерации. Даны основные характеристики выпускаемого на ПАО «Казаньоргсинтез» полиэтилена высокого давления, сополимеров этилена и винилацетата, а также способы их производства. Описаны проведенные мероприятия по улучшению свойств выпускаемого конечного продукта.

*Ключевые слова:* полиэтилен высокого давления, ПВД, Сэвилен, этиленвинилацетат, ЭВА, полимеризация, этилен, инициатор, трубчатый реактор, автоклавный реактор.

The main properties and methods of producing LDPE are considered, the volumes of its production in the world and in the Russian Federation are given. The main characteristics of LDPE produced at PJSC Kazanorgsintez, ethylene-vinyl acetate copolymers, as well as methods for their production are represented. The measures taken to improve the properties of the end product are described.

*Keywords:* low-density polyethylene, LDPE, Sevilen, ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA, polymerization, ethylene, initiator, tubular reactor, autoclave reactor

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-49-52

ПАО «Казаньоргсинтез» остается одним из крупных производителей этилена на территории Российской Федерации. История развития установок пиролиза и производств полиэтилена высокого и низкого давления тесно связаны друг с другом.

Около четверти в объеме выпуска полимерной продукции ПАО «Казаньоргсинтез» занимает полиэтилен высокого давления (ПВД, полиэтилен низкой плотности или LDPE по международной классификации). ПВД имеет широкое применение в производстве различных изделий благодаря комплексу уникальных свойств, делающих его незаменимым в ряде областей применения. Данный полимер является термопластичным материалом и перерабатывается всеми способами переработки термопластов: экструзией, литьем под давлением, выдувным и ротационным формованием, прессованием и др. Имеет отличную морозостойкость (для некоторых марок – до минус 120°C), обладает высокой химической стойкостью. Устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей, растворов солей, также к действию различных масел и растворителей.

ПВД является одним из лучших диэлектриков вследствие весьма малых диэлектрических потерь, низкой диэлектрической проницаемости, высокой электрической прочности и высокого удельного электрического сопротивления. В связи с этим, а также с тем, что он незначительно адсорбирует влагу и практически непроницаем для паров воды, ПВД широко используется в качестве изоляционного материала для низковольтных и высоковольтных (до 550 кВ) электрических кабелей.

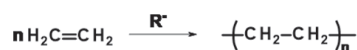
Мировой объем производства ПВД находится на уровне около 17 млн тонн в год.

На территории Российской Федерации ежегодный объем производства ПВД превышает 600 тыс. тонн, при этом его производство организовано на следующих предприятиях: ПАО «Казаньоргсинтез», ООО «Томскнефтехим», ОАО «Уфаоргсинтез», ООО «Ангарский завод полимеров», ООО «Газпром нефтехим Салават». В таблице 1 приведены мощности производств ПВД предприятий России и фактическая выработка полимера за 2016–2017 гг.

Таблица 1. Средний объем выпущенной продукции и мощности производств ПВД предприятий РФ в 2016–2017 гг.

Предприятие	Проектная мощность, т/год	Произведенная продукция, т/год	Загрузка мощностей, %	Доля в общем объеме производства, %
ПАО «Казаньоргсинтез»	225 000	213 000	95	32,1
ООО «Томскнефтехим»	270 000	245 460	91	38,5
ОАО «Уфаоргсинтез»	88 400	98 000	111	12,6
ООО «Ангарский завод полимеров»	76 800	38 240	50	11,0
ООО «Газпром нефтехим Салават»	41 000	37 100	90	5,8

Производство ПВД основывается на реакции полимеризации этилена при высоких давлении и температуре в присутствии радикальных инициаторов, в качестве которых могут быть использованы ди-трет-бутилпероксид, бис(2-этилгексил)перкарбонат, трет-бутил-пербензоат, трет-бутил-перокси-2-этилгексаноат и др. [1], а также кислород:



Полимеризация этилена в реакторном блоке протекает при температуре 200–300°C и давлении 150–310 МПа. При таких условиях конверсия этилена составляет 15–20%. Полученный в результате полимеризации расплав ПВД непрерывно отводится из реакторного блока.

В промышленности эксплуатируются производства ПВД на основе трубчатой и автоклавной технологий.

Трубчатый реактор представляет собой аппарат, конструктивно выполненный как теплообменник «труба в трубе», в рубашку которого подается вода для снятия теплоты реакции полимеризации. Особенностью таких реакторов является то, что по мере образования полимера по длине реактора падают температура, давление, концентрации этилена и инициатора.

Другим типом реакторного блока для производства ПВД является автоклав с перемешивающим устройством. Автоклавный реактор представляет собой цилиндрический аппарат относительно небольшого объема, снабженный мешалкой, охлаждающей рубашкой и встроенным электроприводом. Для получения ПВД с улучшенным комплексом свойств мешалки снабжаются перегородками (дефлекторами), расположенными вдоль оси устройства, позволяющими разделить реактор на несколько зон, в которых могут быть созданы различные условия полимеризации [2].

Принципиальное различие между этими технологиями заключается в том, что трубчатый реактор работает в режиме идеального вытеснения в турбулентном режиме с высоким градиентом параметров полимеризации. Автоклавный реактор работает в режиме идеального смешения с практически одинаковыми условиями полимеризации по всему объему реактора либо в каждой его отдельной зоне.

Эти особенности приводят к различиям в технологических условиях проведения процесса полимеризации, к различиям в структуре, молекулярно-массовом распределении и других свойствах конечного продукта (таблица 2) [3, 4].

В настоящее время на ПАО «Казаньоргсинтез» функционируют три очереди производства ПВД, отличающиеся как производительностью, так и технологическим оформлением и ассортиментом выпускаемой продукции.

Действующее производство сополимеров этилена и винилацетата (ВА) сэвилена (I очередь) первоначально было создано как опытно-промышленное производство производительностью 4 тыс. тонн в год на основе трубчатой технологии. Технологический процесс производства сополимера этилена с ВА разработан проектными институтами АО «Пластполимер» и «ВНИИНП».

**Таблица 2. Сравнение свойств ПВД, полученного в трубчатом и автоклавном реакторах.**

Параметр	Трубчатый реактор	Автоклавный реактор
Среднечисленная молекулярная масса	15000–25000	25000–35000
Молекулярно-массовое распределение	Узкое	Широкое
Разветвленность	Низкая	Высокая
Диапазон плотностей, г/см <sup>3</sup>	0,918–0,934	0,915–0,930
Диапазон ПТР, гр/10 мин	0,2–50	0,3–1000
Конверсия этилена	Повышенная	Пониженная

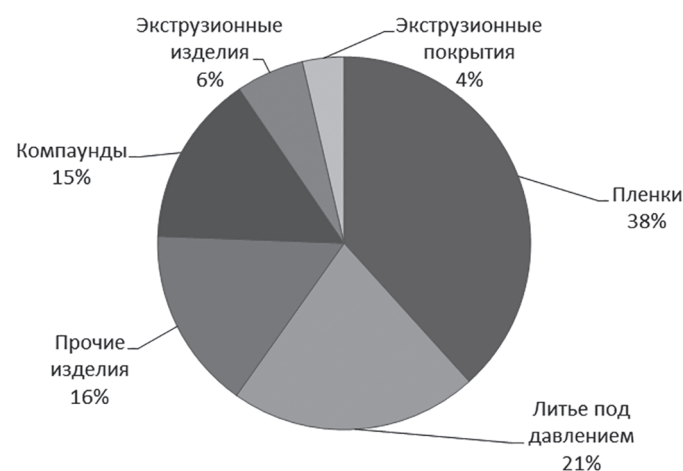
Сэвилен используется для изготовления методом экструзии и литья под давлением изделий технического назначения, пленок для упаковки пищевых продуктов, клеевых композиций (клеи-расплавы), металлопластиковых труб, обуви. Применяется также в качестве депрессорной присадки для дизельного топлива. Свойства сэвилена зависят, главным образом, от содержания ВА. С повышением содержания ВА уменьшаются твердость, теплостойкость

и температура плавления, кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, в то время как плотность, эластичность, прозрачность, адгезия увеличиваются [5]. В зависимости от содержания ВА различаются области применения сэвилена (таблица 3).

**Таблица 3. Основные области применения сэвилена.**

Тип ЭВА / содержание ВА	ВА, % масс.	Области применения
Очень низкое	1–7	Потребительские пленки, в т.ч. плёнки для пищевых продуктов, пакеты для льда и замороженных продуктов, внешняя упаковка
Низкое	8–17	Стретч-пленка, кабельная изоляция
Среднее	18–25	Экструзионные покрытия, ламинаты, теплоизоляционные, сельскохозяйственные пленки
Высокое	26–35	Основа ковров, клеи-расплавы, солнечные панели и фотоэлементы
	36–45	Клеи-расплавы, покрытия, модификация полимеров

На рисунке 1 приведена структура потребления сэвилена по основным областям переработки в конечные изделия [6].



**Рис. 1. Структура потребления Сэвилена по способам переработки.**

На сегодняшний день ПАО «Казаньоргсинтез» является единственным на территории РФ производителем сополимера этилена с винилацетатом и выпускает марочный ассортимент в широком диапазоне значений основных свойств (таблица 4).

**Таблица 4. Диапазоны характеристик сэвилена производства ПАО «Казаньоргсинтез».**

Наименование показателя	Значение параметра
Массовая доля винилацетата, %	5–30
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,922–0,955
Показатель текучести расплава, г/10 мин, (125°C)	3,0–40
Количество включений, шт.	15–200
Прочность при разрыве, МПа	4,5–14
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600–650
Стойкость к термоокислительному старению, часов, не менее	6–8
Температура размягчения по Вика, °C	27–70

Действующие автоклавные установки производства ПВД II очереди включают четыре параллельно работающих линии, в которых полимеризацию этилена проводят при давлении до 160 МПа и температуре до 280°C. В качестве инициаторов реакции полимеризации используют органические перекисные соединения. Действующая суммарная мощность установок составляет 77000 тонн в год. В ассортимент выпускаемой на II очереди завода ПВД продукции входит марка общего назначения – 108, а также марка специального назначения – 115, используемая для производства пленок, медицинских изделий различного назначения и нанесения покрытий. Основные характеристики этих марок приведены в таблице 5.

Таблица 5. Характеристика продукции II очереди завода ПВД.

Наименование показателя	Норма для марок	
	10803-020	11503-070
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9185±0,0015	0,9180±0,0010
Показатель текучести расплава, г/10 мин. (190°С, 2,16 кг)	2,0±15%	7,0±15%
Количество включений, шт., не более	15	10
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,3	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	12,2	9,8
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	550	450
Стойкость к растрескиванию, ч, не менее	2	–
Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	1,1	1,2

III очередь завода позволяет производить ПВД на двух технологических линиях по трубчатой технологии при давлении до 230 МПа и температурах до 295°С с применением кислорода в качестве инициатора реакции полимеризации. Производственная мощность III очереди составляет более 140 тыс. тонн полимера в год.

Ассортимент выпускаемой на III очереди завода ПВД продукции составляют две базовые марки общего назначения – 153 и 158.

Марка 153 отличается высокой степенью прочности и пластичности, широко применяется как для литьевого производства пластиковых изделий (трубы, муфты, фитинги, детские игрушки), так и в пищевой и упаковочной промышленности (производство различных типов пленок, упаковка медицинских препаратов, продуктов). Марка 158 является одной из наиболее популярных в странах СНГ по частоте применения для производства широкого перечня изделий (таблица 6).

Таблица 6. Характеристика продукции III очереди завода ПВД.

Наименование показателя	Норма для марок	
	15313-003	15813-020
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9205±0,0015	0,9190±0,0020
Показатель текучести расплава, г/10 мин. (190°С, 2,16 кг)	0,3±30%	2,0±25%
Количество включений, шт., не более	30	30
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,8	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	13,7	11,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	600
Стойкость к растрескиванию, ч, не менее	500	–
Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	0,6	0,6

Направлением дальнейшего развития производства ПВД является освоение производства новых востребованных и, как следствие, высокомаржинальных марок полиэтиленов. По данной тематике была выполнена работа по модернизации одного автоклавного реактора для обеспечения возможности выпуска марок для высокоскоростного ламинирования: производители многослойной упаковки пищевой продукции (соков, молочных продуктов и др.) в настоящее время проводят замену оборудования, производящего ламинированные упаковочные материалы, на современное высокоскоростное, поэтому к полиэтилену, применяемому для этих целей, предъявляются всё более жесткие требования.

Ниже приведены сравнительные характеристики некоторых импортных марок ПВД, используемых для ламинирования бумажных упаковочных материалов, и марки 11503-070, производимой на ПАО «Казаньоргсинтез» (таблица 7).

Сравнение характеристик марок для высокоскоростного ламинирования показывает, что по таким критическим показателям, как вязкость при нулевом сдвиге, динамический модуль упругости, количество включений и экстрагируемых веществ, производимый ранее ПВД марки 11503-070 значительно уступал импортным аналогам.

Таблица 7. Характеристика ПВД, используемого для высокоскоростного ламинирования.

Наименование показателя	Марка 20P730, INEOS	Марка LD258, ExxonMobil	Марка 11503-070, КОС
Скорость ламинирования	до 850 м/мин	до 600 м/мин	до 400 м/мин
Плотность, при 20°С, г/см <sup>3</sup>	0,920	0,919	0,917–0,919
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°С, 2,16 кг)	7–8	7,6–8,2	5,95–8,05
Вязкость при нулевом сдвиге, Па·с	3500	4260	7000–8000
Динамический модуль упругости при 170°С, Па	107	114	130–140
Включения, шт.	отсутствие	отсутствие	не более 2
Экстрагируемые вещества, % масс.	менее 0,1	менее 0,1	не более 1,2

С целью расширения марочного ассортимента и выпуска конкурентоспособной продукции на производстве велась работа по модернизации одной технологической линии автоклавной установки, которая позволила достичь необходимых показателей марки ПВД для высокоскоростного ламинирования, а именно:

- требуемые реологические свойства, т.е. снижение показателей «вязкость при нулевом сдвиге» и «динамический модуль упругости»;

- снижение до 0,1% масс. содержания экстрагируемых веществ, которые представляют собой низкомолекулярный полиэтилен и углеводородные высококипящие компрессорное и катализаторное масла;

- снижение количества включений в гранулах, которые в основном образуются при срыве окисленного и сшитого полиэтилена со стенок емкостного и теплообменного оборудования.

Основной перечень реализованных в период 2017–2019 гг. на установке технических решений в обобщенном виде представлен в таблице 8.

Таблица 8. Мероприятия по модернизации технологической нитки для производства ПВД для высокоскоростного ламинирования.

Мероприятие	Цель мероприятия
Изменение схемы подачи этилена в автоклавный реактор	Оптимизация режима полимеризации
Применение низкотемпературного инициатора полимеризации	Оптимизация режима полимеризации
Установка перегородки на мешалке автоклавного реактора	Создание двухзонного процесса перемешивания расплава полимера с целью получения полимера с требуемым молекулярно-массовым распределением
Осуществление монтажа нового фильтра расплава ПВД	Удаление твердых включений до требуемого уровня
Установление новой системы смазки компрессора II каскада	Снижение уноса компрессорного масла в расплав полимера
Монтаж оборудования для подачи пропилена (модификатор свойств ПВД)	Снижение вязкости при нулевом сдвиге и динамического модуля упругости

После завершения всех запланированных мероприятий производимая модифицированная марка 11503-070 по характеристикам приблизилась к импортным аналогам, используемым для высокоскоростного ламинирования (таблица 9).

**Таблица 9. Свойства модифицированного ПВД марки 11503-070.**

Наименование показателя	Марка 11503-070, модифицированная
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,921
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°C, 2,16 кг)	7,9
Вязкость при нулевом сдвиге, Па·с	4 062
Динамический модуль упругости при 170°C, Па	102
Включения, шт.	2
Экстрагируемые вещества, % масс.	0,3

В настоящее время проводятся испытания наработанных опытных партий модифицированной марки 11503-070 на предприятиях, производящих ламинированную бумажную упаковку для жидких пищевых продуктов.

В итоге после завершения всех работ по освоению выпуска модифицированной марки ПВД для высокоскоростного ламинирования, ПАО «Казаньоргсинтез» будет способен выпускать до 20000 тонн в год востребованной продукции для переработки на высокоскоростных ламинирующих машинах. Данное мероприятие позволит расширить рынок сбыта в условиях растущей конкуренции на внутреннем российском рынке.

## Литература

1. Авт. свид. СССР №979371 (МКИ С 08 F 10/02, опубл. 07.12.1982).
2. Патент РФ №1838330 (МКИ С 08 F 110/02, опубл. 30.08.1993).
3. Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Ф. и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. // Л.: Химия, 1988.
4. Кристаллические полиолефины. Под ред. Раффа Р.А. и Дака К.В. Пер. с англ. Т. 1. // М.: Химия, 1970.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 3. // М.: Советская энциклопедия, 1977.
6. Евразийский химический рынок, 2014, №11, С.30–41.