

Влияние примесей ртути в сырьевом потоке «этилен» на процессы газофазной полимеризации этилена

Effect of mercury impurities in ethylene feed stream on ethylene gas-phase polymerisation processes

T.B. КОМАРОВА, В.В. ШАШКОВ, Н.Е. КАЛАЙТАНОВА

T.V. KOMAROVA, V.V. SHASHKOV, N.E. KALAYTANOVA

ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия

Stavrolen LLC, Budennovsk, Stavropol region, Russia

Tatyana.V.Komarova@lukoil.com

Исследовано влияние примесей ртути на процесс газофазной полимеризации этилена. Влияние каталитического яда «Ртуть» на процесс полимеризации этилена двояк: яды взаимодействуют с активными центрами катализатора, тем самым подавляя их активность, а также реагируют с молекулой образующегося полимера, обрывая растущую цепь. Это приводит в результате к снижению активности катализатора за счет отравления активных центров и уменьшению молекулярной массы образующегося полимера из-за преждевременного обрыва цепи. При этом увеличивается показатель текучести расплава синтезируемого полиэтилена, снижается размер получаемых частиц порошка полимера и увеличивается плотность, поскольку сомономер не вступает в реакцию.

Ключевые слова: этилен, примеси ртути, катализатор, полиэтилен

The effect of mercury impurities on the process of gas-phase polymerization of ethylene has been studied. The effect of the MERCURY catalytic poison on the ethylene polymerization process is twofold: the poisons interact with the active centers of the catalyst, thereby suppressing their activity, and also react with the molecule of the resulting polymer, breaking the growing chain. This results in a decrease in the activity of the catalyst due to poisoning of the active centers and a decrease in the molecular weight of the resulting polymer due to premature chain termination. At the same time, the flow index increases and the size of the obtained polymer particles decreases, since the comonomer does not react.

Keywords: ethylene, mercury impurities, catalyst, polyethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-39-42

Производство полиэтилена в газовой фазе остается наиболее популярной технологией в России и в мире благодаря механической простоте и возможности производить полиэтилен в широком диапазоне ассортимента – полиэтилен высокой (ПЭВП) и средней (ПЭСП) плотности, линейный (ЛПЭНП) и бимодальный полиэтилен [1].

Основной проблемой в технологиях синтеза полимеров является повышение съема продукции с единицы массы используемого катализатора. Поэтому очень большое внимание уделяется очистке поступающего в реакторы сырья от примесей («ядов»), вызывающих дезактивацию катализаторов, и постоянному контролю содержания указанных примесей в сырье после очистки.

Производство полиэтилена низкого давления на ООО «Ставролен» осуществляется по газофазному методу. Необходимый для синтеза основной сырьевой компонент – этилен – получают путем фракционирования широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), а также прямогонного бензина, технического бутана и пропан-бутановой фракции.

ШФЛУ – сжиженный углеводородный газ, являющийся продуктом переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) и газового конденсата, поступающих с месторождений им. В. Филановского и Ю. Корчагина на газоперерабатывающую установку (ГПУ-1).

Полимеризация этилена в соответствии с технологией, реализуемой на ООО «Ставролен» (рис. 1), осуществляется в реакторах «А», «В» и «С».

Для производства полиэтилена одного сырьевого потока этилена недостаточно. Необходим катализатор, сомономер, водород, другие материалы и энергоресурсы.

Катализаторами полимеризации являются катализаторы собственного производства S-2 и S-9, представляющие собой органические соединения хрома, адсорбированные и хемосорбированные

на активированной двуокиси кремния. В реакторе «С» возможно и применение каталитической системы ВМС.

На рис. 1 представлена блок-схема производства порошка-полиэтилена на ООО «Ставролен».

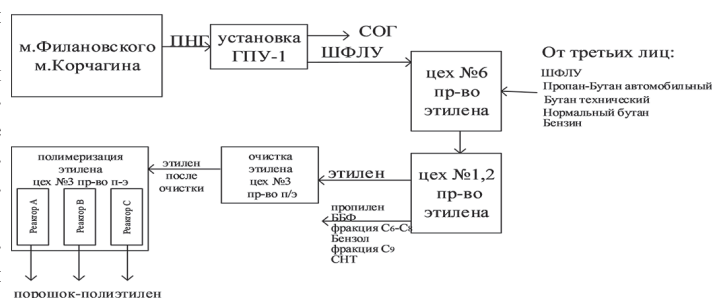


Рис. 1. Блок-схема полимеризации этилена на производстве полиэтилена ООО «Ставролен».



Рис. 2. Схема очистки этилена на производстве полиэтилена.

Таблица 1. Требования по содержанию в этилене каталитических ядов после прохождения стадии очистки в цехе №3.

Примесь	Сероводород, ppm масс.	Метанол, ppm об.	Ацетилен, ppm об.	O ₂ , ppm об.	Вода, ppm об.	CO, ppm об.	CO ₂ , ppm об.
Допустимое содержание, не более	0,05	0,3	0,5	0,1	0,2	0,02	0,5

Технологический процесс производства порошка газофазного полиэтилена предусматривает стадию очистки этилена от примесей в цехе №3. Согласно технологическому регламенту, поступающий из цеха №2 этилен очищается от серосодержащих соединений, ацетилена и диеновых соединений, от окиси и двуокиси углерода, от кислорода и влаги (рис. 2).

Очистка этилена от вышеперечисленных соединений перед его подачей в отделение полимеризации предусмотрена технической документацией предприятия, которая устанавливает допустимые концентрации серосодержащих примесей, непредельных углеводородов, кислорода, влаги, оксида и диоксида углерода (таблица 1). Очистка этилена от следов ртути в рассматриваемом технологическом процессе не предусматривается.

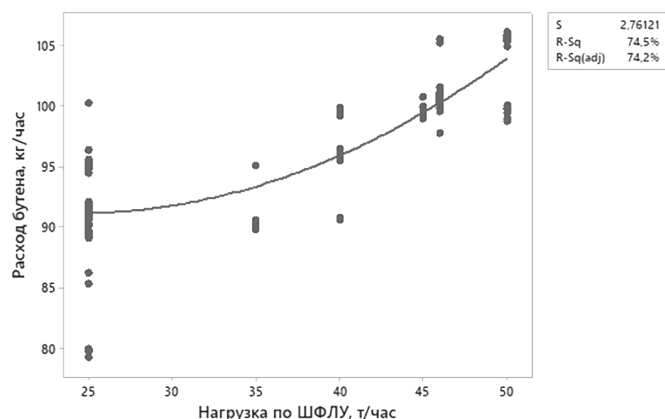


Рис. 3. Зависимость расхода бутена-1 (сомономер) от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

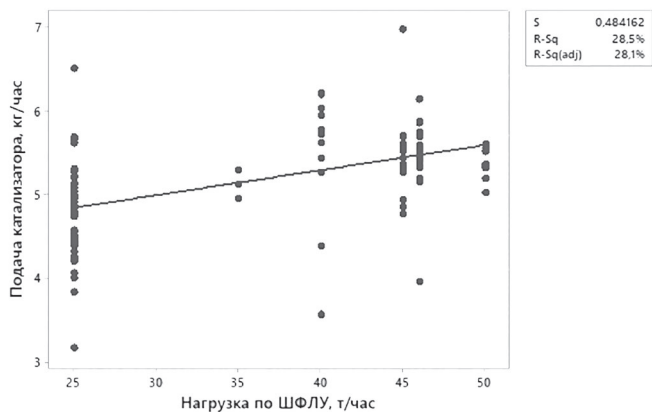


Рис. 4. Зависимость расхода катализатора (S-2) от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

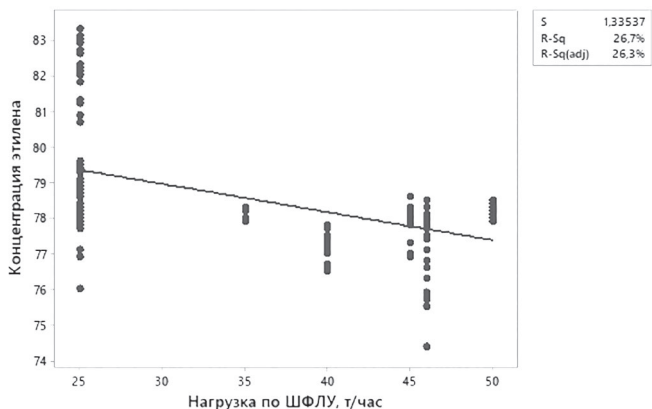


Рис. 5. Зависимость концентрации этилена [масс.%] в реакционной смеси от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

Контроль содержания ртути очень важен при производстве полупродуктов, которые используются для синтеза полимеров

(полиэтилена, полипропилена и др.), так как ее присутствие в этилене приводит к отравлению катализаторов, поскольку она является каталитическим ядом.

Большинство отечественных стандартов и технических условий не предъявляют требований к содержанию ртути в нефти, и, как следствие, к содержанию ртути в попутном нефтяном газе (далее – ПНГ). Однако в публикации [2] указано, что при поставках на экспорт легкой нефти желательной считается концентрация ртути ≤ 1 млрд⁻¹ по массе.

С целью сбора данных для анализа технологического режима производства этилена при увеличении доли ШФЛУ в общем пуле сырья пиролиза был проведен опытно-промышленный пробег печей пиролиза с нагрузкой по ШФЛУ до 50 т/час (соотношение по массе бензин/газовое сырье – 50/50. Средняя нагрузка по ШФЛУ составляет 25 т/час, соотношение по массе бензин/газовое сырье – 70/30).

В данной работе был проведен анализ влияния изменения нагрузки по ШФЛУ (газового сырья) на процесс полимеризации этилена. Для анализа были использованы режимные листы реакторной системы «С» за период опытно-промышленного пробега печей с увеличенной нагрузкой на катализаторе S-2, а также режимные листы реакторной системы «С» при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час. Из отчета по опытно-промышленному пробегу использовались данные о нагрузке по ШФЛУ. Результаты анализов, полученные с использованием программы MINITAB, представлены на рис. 3–5.

На рис. 3 и 4 видно, что расход сомономера и катализатора зависит от нагрузки по ШФЛУ. С увеличением нагрузки по ШФЛУ расход сомономера и катализатора увеличивается. На рис. 5 наблюдается снижение концентрации этилена в реакторе полимеризации при увеличении нагрузки по ШФЛУ.

Очистка от ртути, которая является каталитическим ядом, поступающего в реактор газового сырья не предусмотрена в технологической цепочке производства порошка-полиэтилена (рис. 2).

Появление ртути в системе трубопроводов и технологического оборудования в значительной степени определяется ее способностью адсорбироваться на поверхности металлов. Катализатор S-2 в своей основе имеет бистрифенилсилилхромат, который отравляется ртутью по механизму блокировки: происходит блокировка активной поверхности катализатора ртутью, после чего его активность уменьшается пропорционально количеству адсорбированной ртути. При больших концентрациях ртути ее адсорбция происходит повторно на ранее дезактивированных участках. В связи с этим растет расход катализатора и количество побочных продуктов. При этом снижается концентрация основного продукта – этилена (рис. 5). То есть ртуть, блокируя активные центры катализатора, тем самым увеличивает его расход на проведение реакции полимеризации (рис. 4).

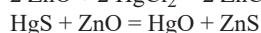
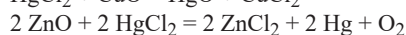
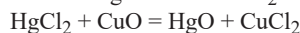
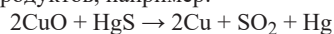
Учитывая способность ртути адсорбироваться на катализаторах очистки газовой смеси, можно предположить, что поток этилена, проходя последовательную цепочку очистки на производстве полиэтилена и проходя через аппарат очистки от серосодержащих примесей, в которых в качестве адсорбента используется смесь ZnO и CuO, донасыщается незначительным количеством ртути.

Ртуть может присутствовать в углеводородах в различных формах [2]:

- Элементарной (Hg). Встречается наиболее часто. Обладает высокой растворимостью в углеводородах.
- Органической (например, диметилртуть (CH₃)₂Hg). Часто встречается в тяжелых фракциях газового конденсата. Растворима в углеводородах;
- Ионной (HgCl₂). Обладает высокой растворимостью в воде и низкой в углеводородах;
- Частиц, т.е. ртути, адсорбированной на нерастворимых частицах, например частицах ржавчины. Эта ртуть нерастворима. Отделяется обычной фильтрацией.

В электрохимическом ряду напряжений металлов ртуть находится правее относительно меди и цинка, т.е. является металлом с низкой активностью, поэтому реакция с оксидами данных металлов в чистом виде не пойдет.

Если ртуть находится в ионном соединении (например, в виде хлорида или сульфида ртути, она легко взаимодействует с галогенами или соединениями, содержащими серу), то при высоких температурах реакция с оксидами металлов пойдет с выпадением ртути в осадок и образованием побочных серо/хлоросодержащих продуктов, например:



Данное предположение подтверждают результаты анализов этилена, выполненных лабораторией ООО «Ставролен» до очистки (перед аппаратом очистки от серосодержащих соединений) и после очистки потока этилена (после аппарата очистки от серосодержащих соединений) (рис. 6) при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час

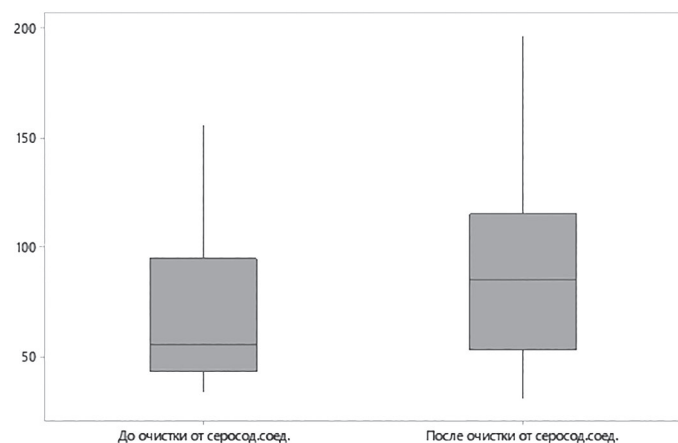


Рис. 6. Содержание ртути (нг/м³) в этилене до аппарата очистки от серосодержащих соединений и после аппарата очистки от серосодержащих соединений при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час [соотношение масс.% газовое сырьё/бензин – 33/66].

Анализ по определению содержания ртути выполняется в лаборатории ООО «Ставролен» автоматическим пиролизным анализатором содержания ртути в нефти и нефтепродуктах Mercury/PE-1000 [3]. Данный анализатор представляет собой систему элементного анализа, которая может легко измерить количество ртути, содержащейся в нефти или в природном газе, быстрым, сверхчувствительным и очень точным способом. Метод детектирования – атомная флуоресцентная спектроскопия с пределом детектирования – 0,003 нг.

Наличие каталитических ядов приводит не только к отравлению катализатора и снижению его активности, но и к образованию олигомеров и полимеров с меньшей длиной цепи в результате преждевременной реакции обрыва цепи. Олигомеры имеют более низкую температуру размягчения и плавления и, следовательно, более высокую адгезию частиц друг к другу и к поверхности аппаратов и трубопроводов. Результатом этого является возникновение налипания и забивки распределительной плиты реактора, а также линий выгрузки агломерата порошка полиэтилена, представляющего собой слипшиеся разных размеров куски порошка-полиэтилена.

С учетом перспективы развития нефтегазового сектора России очевидно, что продолжится рост объемов производства по переработке газового сырья. Так, на ООО «Ставролен» планируется к 2027 году объем производства полиэтилена довести до 420 тыс. т/год. [4]. Поэтому важно провести анализ влияния содержания ртути на образование агломератов порошка полиэтилена (сырья полиэтиленового марки А2) на этапе полимеризации этилена.

Для анализа влияния содержания ртути на количество образующего агломерата порошка полиэтилена (сырьё полиэтиленовое марки А2 согласно ТУ 6-05-40-16-95 «Сырьё полиэтиленовое

и вторичный полиэтилен») был проведен ряд исследований по анализу содержания ртути в потоке «этилен после очистки» и определению количества агломерата во вскрываемом переходе линии выгрузки реакторной системы «С» полимеризации этилена.

На рис. 7 приведена зависимость количества образующегося агломерата от содержания ртути в этилене. Из-за небольшого объема выборки на момент подготовки статьи данная зависимость имеет качественный характер.

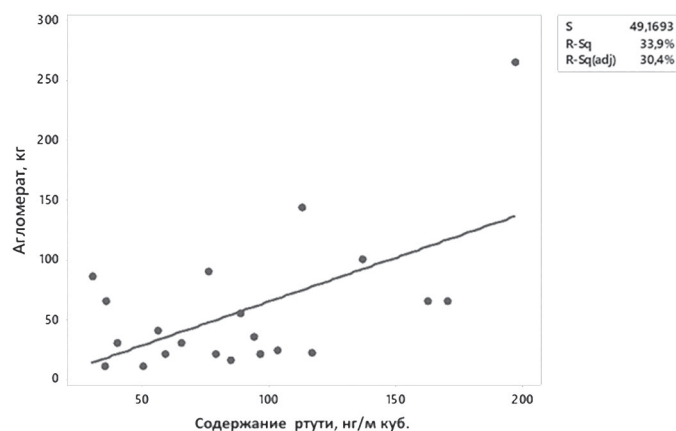


Рис. 7. Влияние содержания ртути в потоке «этилен после очистки» на образование агломерата при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час [соотношение масс.% газовое сырьё/бензин 33/66]

Кроме того, проведен анализ показателей качества порошка полиэтилена (плотность и показатель текучести расплава (далее ПТР) при температуре 190°C и нагрузке 5 кгс.) Для сравнения использовались такие показатели качества порошка полиэтилена, как плотность (метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69) и ПТР при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ более 40 т/час.

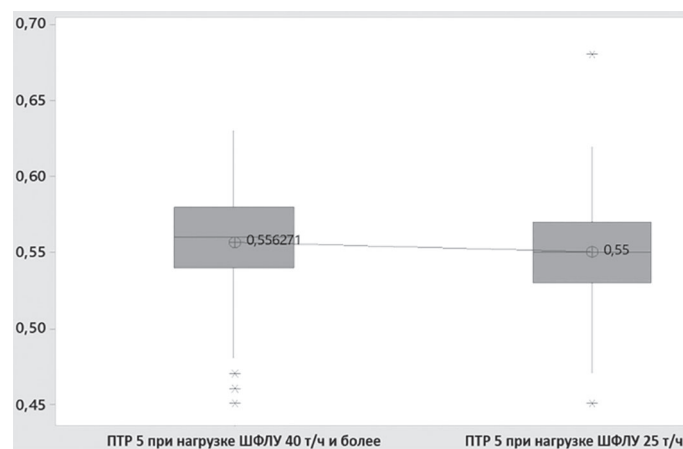


Рис. 8. Показатели текучести расплава порошка полиэтилена при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ более 40 т/час.

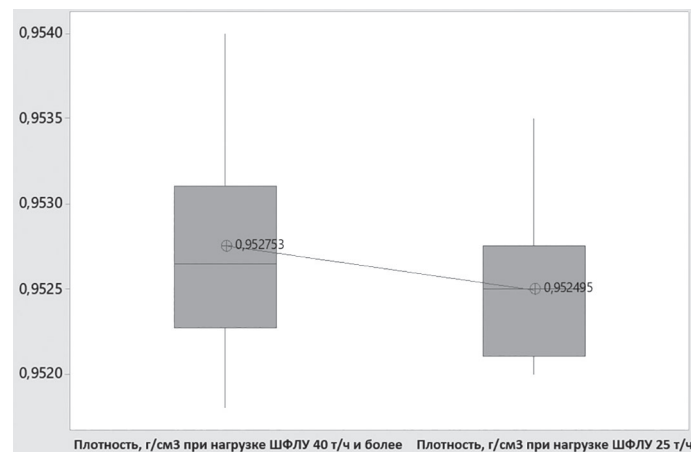


Рис. 9. Плотность порошка полиэтилена (г/см³) при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ 40 т/час и более.

Из анализа данных, приведенных на рис. 8 и 9, можно сделать вывод, что ширина колебания показателей качества по плотности

и ПТР при нагрузке 5,0 кг при нагрузке ШФЛУ 25 т/час снижается. Также при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час средние значения и значения медианы совпадают, что является хорошим показателем. Отметим, что качество порошка полиэтилена при разных нагрузках по ШФЛУ было в пределах норм качественных показателей за счет подбора режима технологических параметров при процессе полимеризации персоналом цеха. Необходимость постоянного подбора технологических параметров процесса полимеризации в зависимости от качества сырья влечет за собой риск выпуска некачественной продукции.

По результатам проведенных исследований установлено, что присутствие следов ртути в потоке «этилен после очистки» оказывает негативное влияние на процесс полимеризации. Влияние каталитического яда «Ртуть» на процесс полимеризации состоит в том, что яды взаимодействуют с активными центрами катализатора, тем самым подавляя их активность, а также реагируют с молекулой образующегося полимера, обрывая цепь. В результате реакций снижается активность катализатора за счет отравления активных центров и уменьшается молекулярная масса образующегося полимера из-за преждевременного обрыва цепи. При этом растет показатель текучести, снижается размер получаемых частиц полимера и увеличивается плотность, так как сомономер не вступает в реакцию.

Если со снижением активности катализатора можно бороться путем увеличения его расхода, то последствия преждевременного обрыва цепи и образования олигомеров с более низкой температурой размягчения и плавления практически невозможно предотвратить путем изменения технологических параметров. Основным негативным последствием такой ситуации является низкая молекулярная масса продукта, повышенная адгезия частиц порошка друг к другу и к металлу, более низкие, чем у полимера, температуры плавления и размягчения. Все эти явления приводят к налипанию частиц олигомеров на внутренние поверхности реакторов и трубопроводов, изменению теплового баланса процесса синтеза, расширению ММР продукта, образованию агломератов, снижению выхода полиэтилена на единицу массы катализатора.

На данном этапе исследования установлена необходимость систематического контроля содержания ртути в этилене до очистки от серосодержащих соединений в зависимости от подачи ШФЛУ и установки оборудования для удаления ртути после очистки этилена от серосодержащих соединений.

Литература

1. ИТС 32-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. М.: Бюро НТД. 2017. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.standard.gost.ru>. – 20.06.2023.
2. Шевкунов С.Н. Процессы переработки газового конденсата с повышенным содержанием ртути. //Актуальные проблемы добычи газа, 2018, №1(33). С. 207–215.
3. Инструкция по эксплуатации. Автоматический пиролизный анализатор содержания ртути в нефти и нефтепродуктах Mercury/PE-1 и Mercury/PE-1000. NIC Nippon instruments Corporation. 7 с.
4. Neftegaz.RU: [Электронный ресурс]. – режим доступа:
5. <https://neftegaz.ru/news/Gazohimija/683892-lukoil-v-2027-g-zavershit-stroitelstvo-kompleksa-pererabotki-gaza-na-ploshchadke-stavrolena>. – 20.06.2023.