



УДК 519.876.330

ПРИНЦИПЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

PRINCIPLES OF OPTIMIZING ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS HIGH PRESSURE

Меликов Эльчин Адиль оглы

кандидат технических наук,
доцент кафедры управления и инженерии систем,
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
elchin03@mail.ru

Магеррамова Тамелла Мустафа кызы

кандидат технических наук,
доцент кафедры управления и инженерии систем,
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
tamellatm@gmail.com

Аннотация. Полиэтилен является старейшим термопластичным полимером этилена, относящийся к классу полиолефинов и остающийся основным и самым незаменимым в важнейшем производстве широко используемых повсеместно пленок, пакетов, контейнеров и других упаковочных материалов. Несмотря на быстрое развитие новых технологий и внедрение современных материалов, значимость полиэтилена высокого давления не становится меньше, а наоборот, спрос на него постоянно только растет.

В связи с этим, на основе всестороннего изучения особенностей рассматриваемого процесса, используя современный комплекс технических средств автоматизации и, разрабатывая эффективные математические модели, методы и алгоритмы управления им, возникает необходимость разработки концепции и основных принципов формулирования задачи оптимизации функционирования технологического процесса получения полиэтилена высокого давления.

Ключевые слова: производство полимеров, полимеризация этилена, трубчатый реактор, технологический процесс, полиэтилен высокого давления, радикальный механизм, химизм полимеризации, термическое разложение, технологический параметр, задача оптимизации.

Melikov Elchin Adil

Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
elchin03@mail.ru

Magarramova Tamella Mustafa

Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
tamellatm@gmail.com

Annotation. Polyethylene is the oldest thermoplastic ethylene polymer in the polyolefin class and remains the main and most indispensable in the most important production of widely used films, bags, containers and other packaging materials. Despite the rapid development of new technologies and the introduction of modern materials, the importance of high pressure polyethylene is not diminishing, but on the contrary, the demand for it is constantly growing.

In this regard, on the basis of a comprehensive study of the process features of under consideration, using a modern set of technical means of automation and, developing effective mathematical models, methods and algorithms for controlling it, it becomes necessary to develop a concept and basic principles for formulating the problem of optimizing the functioning for the technological process of obtaining high pressure polyethylene.

Keywords: polymer production, ethylene polymerization, tubular reactor, technological process, high-pressure polyethylene, radical mechanism, polymerization chemistry, thermal decomposition, technological parameter, optimization problem.

Как известно, полиэтилен занимает ведущее место в мире в области производства полимеров, которые синтезируются методом полимеризации. Здесь, одним из основных методов его производства является полимеризация этилена, осуществляемая под высоким давлением.

Продукт – этилен, являющийся сырьем в процессе получения полиэтилена, при этом, получают пиролизом предельных углеводородов и в печах пиролиза с получением смеси предельных и непредельных углеводородов, так называемого пирогаза [1–3].

Как сказано выше, сырьем для производства полиэтилена является этилен высокой чистоты 99,8 %. Существуют две химические концепции производства полиэтилена:

- 1) радикальная полимеризация этилена в газовой фазе;
- 2) координационно-ионная полимеризация этилена в бензиновом растворе.

Поэтому на их основе были разработаны две технологические концепции:

- 1) производство полиэтилена высокого давления;
- 2) производство полиэтилена низкого давления.

Отметим, что полиэтилен высокого давления образуется при следующих условиях:

- температура $200 \div 260$ °C;
- давление $150 \div 300$ МПа;
- присутствие инициатора (кислород или органический пероксид).



Основные марки получаемых полиэтиленов высокого давления или низкой плотности показаны ниже в таблице 1.1.

Таблица 1 – Основные марки полиэтилена высокого давления или низкой плотности

Марки	Индекс текучести сплава (г / 10 мин.)	ρ (г / см ³)
15503–004	0,4 ÷ 0,5	0,9190
15803–020	1,5 ÷ 2,50	0,9190
10803–020	1,8 ÷ 2,20	0,9185

Где цифры в марках означают следующее:

1 – это полимеризационный поток этилена при высоком давлении в трубе или в реакторе со смесителем в присутствии изолятора;

58 – это серийный номер базовой марки;

0 – указывает степень гомогенизации полиэтилена (0 – негомогенизирован, 1 – гомогенизация в сплаве);

3 – группы плотности (измеряется в г / см³). При этом существуют следующие группы:

1) 0,900 ÷ 0,909; 2) 0,910 ÷ 0,916; 3) 0,917 ÷ 0,921; 4) 0,922 ÷ 0,926; 5) 0,927 ÷ 0,930; 6) 0,931 – 0,939;

020 – в десять раз сниженный индекс текучести сплава.

Как было сказано выше, в промышленности полиэтилен чаще получают при высоком давлении посредством полимеризации этилена в автоклаве или же в трубчатом реакторе. Процесс в трубчатом реакторе происходит по радикальному механизму, под действием кислорода, а также органических пероксидов (лаурил, бензоил) или их смесей. При этом, смешанный с инициатором, нагретый до 700 °С и сжатый компрессором до 25 МПа, этилен сначала поступает в переднюю часть реактора, где разогревается до 1800 °С, а затем во вторую – для полимеризации при температуре 190 ÷ 300 °С и давлении 130 ÷ 250 МПа. В среднем этилен находится в реакторе 70 ÷ 100 с. Степень превращения до 20 % (все зависит от типа и количества инициатора). Из полученного полиэтилена удаляют непрореагировавший этилен, затем его охлаждают и гранулируют, после чего осуществляют сушку и упаковку. Товарный полиэтилен высокого давления выпускают в виде неокрашенных и окрашенных гранул. Полимеризация этилена под высоким давлением – это экзотермический процесс. Тепловой эффект реакции – 800 ккал / кг [4].

При этом, физико-химические свойства получаемого полиэтилена высокого давления представлены ниже:

- молекулярная масса, колеблется в пределах 30000 ÷ 400000 атомных единиц;
- кристалличность, около 60 %;
- температура стеклования, – 4 °С;
- температура плавления марок материалов, в пределах 105 ÷ 115 С;
- плотность, около 930 кг / м³;
- технологическая усадка при обработке, 1,5 ÷ 2 %;
- предел прочности при срезе, (137,2 ÷ 166,6)·105 (140 ÷ 170) Па (кгс / см²);
- предел прочности при разрыве, не менее 113 ÷ 105, 137 ÷ 105 Па (кгс / см²);
- разрушающее напряжение при изгибе, (117,6 ÷ 196,07)·105 (120 ÷ 200) Па (кгс / см²);
- температура хрупкости, не выше от –100 °С до –120 °С;
- удельное электрическое поверхностное сопротивление, 1015 Ом;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 10¹⁰ Гц, 2,25–2,31.

Таким образом, основными технологическими параметрами, воздействующими на производство полимеров высокого давления являются температура в трубчатом реакторе (Т), давление в нем (Р), а также расход сырья (этилена) на выходе компрессора перед входом в реактор (F). На рисунке 1 представлена структурная схема трубчатого реактора как объекта управления.

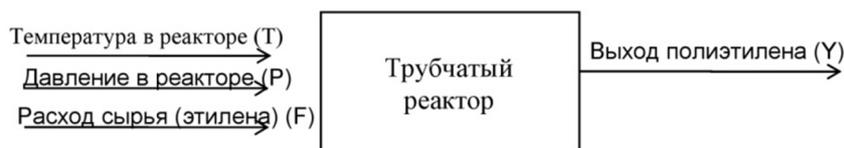


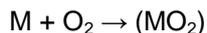
Рисунок 1 – Трубчатый реактор как объект управления

Следует отметить, что химизм полимеризации рассматриваемого процесса очень своеобразен и химия кислородной полимеризации еще недостаточно изучена.

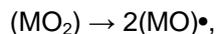
Однако установлено, что в этом случае процесс полимеризации протекает по свободно радикальному механизму.



Образование радикалов осуществляется по нижеследующей схеме:



где M – молекула этилена, (MO_2) – нестабильный промежуточный продукт, образованный этиленом с кислородом.



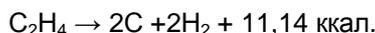
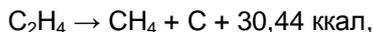
здесь, $(MO)\bullet$ – радикал, инициирующий реакцию.

Стадии растяжения и разрыва цепи подобны реакции с инициаторами пероксидного типа.

Известно, что в процессе полимеризации осуществляется термическое разложение этилена. Термическое разложение этилена может происходить в результате воздействия высоких температур во время протекания процесса [5, 6].

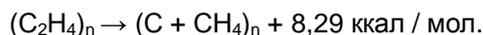
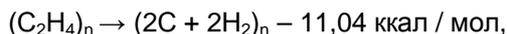
Эта реакция сопровождается чрезмерным тепловыделением и необратима. В это время быстро повышаются температура и давление.

Здесь продуктами термического разложения являются метан, углерод, водород:



Внезапное повышение давления и температуры можно предотвратить, выпустив реакционную смесь из реактора в атмосферу через быстродействующие защитные устройства.

При термическом разложении этилена полиэтилен разлагается в результате повышения высоких температур:



Имея информацию о химизме процесса получения полиэтилена, и, исходя из вышеописанного, выделив основные технологические параметры, воздействующие на него, то есть, рассматривая трубчатый реактор процесса полимеризации этилена под высоким давлением как объект управления, можно, сформулировав физически обоснованную математическую постановку задачи оптимизации получения полимеров высокого давления, решить ее одним из существующих эффективных методов нелинейного программирования, например, хорошо зарекомендовавшим себя методом множителей Лагранжа.

Литература:

1. Уайт Дж., Чойд Д. Полиэтилен, олипропилен и другие полиолефины. – СПб. : Профессия, 2006. – 262 с.
2. Tobita H. Polymerization Processes, 1. Fundamentals // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley, 2015. – P. 215.
3. Pyrolysis // GC / MS Data Book of Synthetic Polymers by Shin Tsuge, Hajima Ohtani, Chuichi Watanabe, 2011.
4. Эфендиев И.Р., Нуриев М.Н., Копысицкий В.Т. Алгоритмизация управления режимами реакторного блока производства этилена. – Баку, 1998.
5. PLC Programming using RSLogix 500 by Gary D. Anderson, 2015.
6. Industrial Data Communications: Fundamentals and Applications, 3rd Edition. – 2002.

References:

1. White J., Choyd D. Polyethylene, olipropylene and other polyolefins. – SPb. : Profession, 2006. – 262 p.
2. Tobita H. Polymerization Processes, 1. Fundamentals // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley, 2015. – P. 215.
3. Pyrolysis // GC / MS Data Book of Synthetic Polymers by Shin Tsuge, Hajima Ohtani, Chuichi Watanabe, 2011.
4. Efendiev I.R., Nuriyev M.N., Kopytskii V.T. Algorithmization of the control modes of the reactor block for the ethylene production. – Baku, 1998.
5. PLC Programming using RSLogix 500 by Gary D. Anderson, 2015.
6. Industrial Data Communications: Fundamentals and Applications, 3rd Edition. – 2002.