

Торайғыров университетінің
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Торайғыров университета

ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ ХАБАРШЫСЫ

Химия-биологиялық сериясы
1997 жылдан бастап шығады



ВЕСТНИК ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТА

Химико-биологическая серия
Издается с 1997 года

ISSN 2710-3544

№ 1 (2024)

Павлодар

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Торайгыров университета

Химико-биологическая серия
выходит 4 раза в год

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания
№ KZ84VPY00029266

выдано
Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан

Тематическая направленность
публикация материалов в области химии, биологии, экологии,
сельскохозяйственных наук, медицины

Подписной индекс – 76134

<https://doi.org/10.48081/AFVW5822>

Бас редакторы – главный редактор

Ержанов Н. Т.
д.б.н., профессор

Заместитель главного редактора
Ответственный секретарь

Ахметов К. К., *д.б.н., профессор*
Камкин В. А., *к.б.н., доцент*

Редакция алкасы – Редакционная коллегия

Яковлев Р.В.,	<i>д.б.н., профессор (Российская Федерация);</i>
Титов С. В.,	<i>доктор PhD;</i>
Касанова А. Ж.,	<i>доктор PhD;</i>
Jan Micinski,	<i>д.с.-х.н., профессор (Республика Польша);</i>
Surender Kumar Dhankhar,	<i>доктор по овощеводству,</i> <i>профессор (Республика Индия);</i>
Шаманин В. П.,	<i>д.с.-х.н., профессор</i> <i>(Российская Федерация);</i>
Азаренко Ю. А.,	<i>д.с.-х.н., профессор</i> <i>(Российская Федерация);</i>
Омарова А. Р.,	<i>(технический редактор).</i>

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов
При использовании материалов журнала ссылка на «Вестник Торайгыров университета» обязательна

***Д. Ф. Байзельдинов¹, Р. М. Несмеянова²**

^{1,2}Торайғыров университет,
Республика Казахстан, г. Павлодар.

*e-mail: dias0699@mail.ru

МОДЕРНИЗАЦИЯ УЗЛА ДОЗИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Производство полипропилена (ПП) является перспективной сферой деятельности, поскольку этот материал широко используется в различных отраслях промышленности и потребительских товарах.

В данной статье рассматривается узел дозирования катализатора, так как на сегодняшний день можно считать этот участок проблемным на установке производства полипропилена. Необходимость модернизации объясняется следующими аспектами: любое производство должно идти в ногу со временем и подвергаться модернизациям, если такая возможность на предприятии имеется и, второе, изменение технологии дозирования должно быть призвано к снижению выбросов в окружающую среду, увеличению производительности установки, снижению рисков возникновения острых и хронических заболеваний у производственно-технического персонала.

Существует большое количество различных методов загрузки катализаторов; нами предложена и обсуждается в статье технология загрузки катализатора посредством подачи его в реактор полимеризации в смеси с белым инертным маслом с помощью шнекового насоса. Белое масло не оказывает негативного эффекта на процесс полимеризации и в дальнейшем выводится с установки вместе с готовой продукцией, белое масло не вступает в химическую реакцию ни с сырьем, ни с катализатором, что делает применение белого масла с катализатором тетрахлорид титана оптимальным. Шнековый насос позволяет дозировать катализатор порционно как того требует технологический процесс.

Данная модернизация позволит избежать большого количества негативных факторов, которые вызывает действующая технологическая схема.

Ключевые слова: полипропилен, загрузка катализатора, модернизация, катализатор, тетрахлорид титана, белое масло.

Введение

Производство полипропилена (ПП) является перспективной сферой деятельности, поскольку этот материал многие годы широко используется в различных отраслях промышленности и потребительских товарах [1].

Полипропилен был впервые полимеризован в 1951 году Полом Хоганом и Робертом Бэнксом. Джулио Натта усовершенствовал способ полимеризации в Испании в 1954 году. Спустя три года широкое коммерческое производство началось в Европе [2].

На настоящее время работают установки производства ПП по следующим видам технологий: полимеризация в растворе, полимеризация в жидкой фазе, полимеризация в газовой фазе, полимеризация с комбинированием жидкой и газовой фаз [3].

В мире полипропилен активно производят по технологиям Компании «China Hebei Yingke Petrochemical Engineering Co., Ltd.», технология Spheripol компании «Basell», технологии Novolen компания «NOVOLEN», Innovene Компани «Ineos» и др. [4]. Технологии заметно отличаются по реакторам полимеризации (количество, объём, конструкция), условиям ведения процесса, качеству получаемого продукта и др., однако основным катализатором и сокатализатором являются $TiCl_4$ (тетрахлорид титана) и $Al(C_2H_5)_3$ (триэтилалюминий) соответственно.

Процесс производства полипропилена автоматизирован и соответствует нормальному технологическому режиму, однако существуют проблемные места, требующие внимания и модернизации. Так на предприятиях проблема с загрузкой основного катализатора на сегодняшний день стоит довольно остро, как для производственного процесса, так и для здоровья производственного-технического персонала и окружающей среды.

Материалы и методы

Обсуждаемая установка производства полипропилена предназначена для выпуска порошкового полипропилена преимущественно изотактического. Процесс производства полипропилена основывается на процессе полимеризации при контакте основного сырья процесса полипропилена с каталитическим комплексом Циглера–Натты и протекает по ионно-координационному механизму.

Сырьё производства полипропилена – газ, с содержанием пропилена не менее чем 99,6 %; при этом наличие других веществ может негативно влиять на технологический процесс, к примеру, таких как: дивинил, углеводороды C_4 , метил- и этилмеркаптаны, сероводород, метилацетилен, пропадиен, оксид и диоксид углерода и т.д.

Также для процесса необходимы: катализатор, активатор, внешний донор, агент обрыва цепи. Так, катализатор $TiCl_4$ (тетрахлорид титана) без участия активатора не представляет никакой ценности, при контакте с влагой выделяет водород. Активатор процесса $Al(C_2H_5)_3$ (триэтилалюминий) – промотор реакции полимеризации при его участии вместе с тетрагидротитаном образуется полипропилен хаотичной структуры чаще атактического. Внешний донор $C_6H_{11}Si(OCH_3)_2$ (циклогексилдиметилдиметоксисилан) – компонент который образует изотактическую структуру полимера, при контакте с водой превращается в метанол. Агент обрыва цепи H_2 (водород) – компонент который при определенных объёмах обрывает цепь реакции полимеризации и образуется соответствующая товарная марка полипропилена.

Основное сырьё – пропилен подается на реакторный блок, где предварительно перед реактором предварительной полимеризации происходит дозирование катализаторного комплекса, тетрагидротитана, триэтилалюминия, внешнего донора, а также водорода в смеси с непрореагировавшим пропиленом. В реакторе происходит смешение компонентов, при средней температуре около $35\text{ }^\circ\text{C}$, и далее направляется в реактор-полимеризатор, где при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ полноценно активируется процесс полимеризации с образованием суспензии. После реактора-полимеризатора, суспензия направляется в горизонтальный реактор, где идёт завершающая стадия образования полипропилена. Непрореагировавший пропилен через верхние своды транспортируется на участок возвратного пропилена, для минимизации потерь. Далее полипропилен направляется на блок отгрузки готовой продукции.

В данной работе исследуется участок дозирования катализаторного комплекса, а именно дозировка тетрагидротитана. На сегодняшний день действующую технологическую схему дозирования можно считать неэффективной, так как загрузка на предприятиях осуществляется из стеклянной тары производственным персоналом вручную, также перед загрузкой обычно необходимо осуществить следующие манипуляции, а именно:

- а) предварительно необходимо сбросить давление с загрузочного бункера для исключения выброса катализатора в воздух рабочей зоны;
- б) далее использовать специальную воронку для загрузки катализатора;

в) среднее время загрузки катализатора составляет от 10 до 25 минут в зависимости от опыта производственного персонала, а также от количества работников при выполнении данной работы, катализатор имеет отрицательное свойство при контакте с воздухом окисляться и как следствие снижается общая производительность производства;

д) необходимо после загрузки катализатора установить паронитовую прокладку между бункером и ответным фланцем сверху бункера;

г) необходимо выполнить проверку на герметичность участка загрузки катализатора [5].

При выполнении данной работы имеются следующие риски:

а) катализатор может попасть в дыхательные пути сотрудников, вызывая раздражение и удушье;

б) есть риск уронить и разбить стеклянную тару, что приведёт к потере катализатора и потенциальным травмам сотрудников;

в) регулярные загрузки катализатора негативно влияют на окружающую атмосферу;

г) множество опасных участков, где возможны разгерметизация и утечка пропилена [5].

Несмотря на отличие технологий катализаторный комплекс идентичен и одним из способов его подготовки и подачи можно рассматривать в смеси с белым маслом. В кубе подготовки катализатора порошковый катализатор мешалкой смешивается с белым маслом [6]. При постоянном перемешивании суспензии катализатора пропилен, протекая через расходомер, вымывает суспензию в реактор-полимеризатор. Следует обратить внимание на важность подготовки белого масла: перед его подачей в куб подготовки масло требуется осушить в связи с категорической невозможностью попадания влаги в процесс.

Следует отметить, что предпочтительными минеральными маслами являются парафиновые белые масла, включая вазелиновые масла. Эти масла представляют собой бесцветные смеси насыщенных парафиновых или нафтеновых углеводородов без запаха и вкуса. Они практически химически инертны и полностью свободны от азота, серы, кислорода и ароматических углеводородов. Примерами подходящих белых масел являются OB22 AT, Winog 70, Fina Vestan A 360B и Shell Ondina 64 [6]. Белое масло не вступает в реакцию полимеризации и используется как сопровождающий агент, не представляя угрозы для окружающей среды или для производственного персонала [7].

Предлагаемая модернизацию, подача катализатора – тетрахлорид титана непосредственно в реактор-полимеризации из соответствующей тары в

смеси с белым маслом позволит вести технологический режим практически непрерывно (за исключением внеплановых остановок производства). Белое масло будет являться компонентом катализаторного комплекса, который способствует транспортированию катализатора по системе узла дозирования, являясь при этом абсолютно инертным к технологическому режиму производства полипропилена и ко всему комплексу поступающего сырья и катализаторного комплекса в целом.

Сравнение катализатора до модернизации и после модернизации:

а) до модернизации катализатор поставляется в стеклянной таре по 400 грамм с азотной подушкой для транспортировки.

б) модернизированный катализатор представляет собой пульпу, поставляется в емкостях по 1000 кг (по индивидуальному заказу можно изменить ёмкость по весу на усмотрение заказчика, а также скорректировать соотношение белого масла и основного катализатора – тетраоксида титана).

Результаты и обсуждения

С целью повышения производительности производства полипропилена в технологическую схему (рисунок 1) предлагаем ввести узел дозирования катализатора (рисунок 2), что значительно уменьшит вред производственному персоналу за счет отсутствия ежесменной загрузки катализатора, также при данном нововведении снижается нагрузка на экологию, так как сброс катализатора в атмосферу будет производиться гораздо реже.

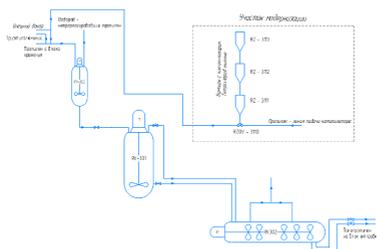


Рисунок 1 – Технологическая схема

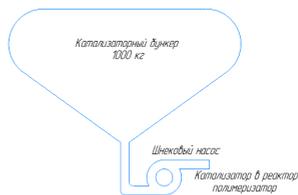


Рисунок 2 – Модернизированный узел дозирования

Результатом считаем получение следующих плюсов при внесении изменений в технологическую схему процесса производства полипропилена:

- персонал осуществляет замену ёмкости с катализатором в среднем раз в месяц (зависит от производительности установки, расхода катализаторов и наличия каталитических ядов);
- сброс катализатора в атмосферу происходит не каждую смену, а один раз в месяц при замене ёмкости;
- можно свободно выстроить высокую производительность установки, а не ограничиваться расходом катализатора и бункеров;
- организуется непрерывная точно дозированная подача катализатора однородно распределённого в носителе;
- при смешении с маслом не нарушается морфология, пористость, площадь поверхности катализатора.

Выводы

В заключение хотелось бы отметить, что при данной замене, значительно улучшатся условия труда производственно-технического персонала, снизится количество выбросов, что на сегодняшний день является острым вопросом, особенно в части разработки экологического кодекса, значительно увеличится выработка полипропилена за счет непрерывной дозировки катализаторов.

Данная модернизация может решить указанную проблему предприятий по производству полипропилена, которые на сегодняшний день используют старую технологическую схему.

Таким образом, считаем целесообразным проработать вопросы о возможности проведения модернизации установки в направлении изменения схемы подачи катализаторного комплекса.

Список использованных источников

- 1 **Иванюков, Д. В.** Полипропилен [Текст] / Д. В. Иванюков, М. Л. Фридман. – М. : Химия, 1974. – 268 с.
- 2 **Леффлер, У. Л.** Нефтехимия [Текст] / У. Л. Леффлер, Д. Л. Бардик. – М. : Олимп-Бизнес, 2019. – 496 с.
- 3 ИТС 32-2017. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М. : Бюро НДТ, 2017. – 401 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/556173707> (дата обращения: 21.04.2024).

4 **Искаков, Д. Б.** Проектирование цеха по производству полипропилена. Дипломный проект. [Текст] / Д. Б. Искаков. – Алматы : Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, 2020. – 36 с.

5 **Перепёлкин, В. П.** Полипропилен, его свойства и методы переработки [Текст] / В. П. Перепёлкин. – Ленинград : ЛДНТП, 1963. – 256 с.

6 Получение каталитической пасты для полимеризации олефинов [Текст]: пат. 2448985. Рос. Федерация: МПК C08F 110/00 C08F 4/649 C08F 4/642 / Педриали Л., Фламмини Р., Бенетти Д., Фаит А., Патрончини Д.; заявитель и патентообладатель Базель полиолефин Италия С.Р.Л. – № 2009110764/04; заявл. 03.08.2007; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12. – 22 с.

7 **Черкасова, Е. И.** Технологии производства белых масел [Текст] / Е. И. Черкасова, Л. Н. Мамукова, И. И. Салахов // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения». Т. 5: Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности. – Краснодар, 2020. – С. 316–321.

8 **Андреас, Ф.** Химия и технология пропилена [Текст] / Ф. Андреас, К. Греббе. – Ленинград : Химия, 1973. – 368 с.

9 **White, J. L.** Polyolefins. Processing, Structure Development and Properties [Text] / J. L. White, D. D. Choi. – München : Hanser Publishers, 2005. – 271 с.

10 Полипропилен [Текст]. Под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. – Ленинград : Химия, 1967. – 316 с.

11 ГОСТ 25043-2013. Пропилен. Технические условия. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108167> (дата обращения: 21.04.2024).

12 СТ РК 2379-2013 Полипропилен порошковый. Технические условия. URL: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=39276601 (дата обращения: 21.04.2024).

References

1 **Ivanyukov, D. V.** Polipropilen [Polypropylene] [Text] / D. V. Ivanyukov, M. L. Fridman. – Moscow : Himiya, 1974. – 268 p.

2 **Leffler, U. L.** Neftekhimiya [Petrochemistry] [Text] / U. L. Leffler, D. L. Bardik. – Moscow : Olimp-Biznes, 2019. – 496 p.

3 ITS 32-2017. Proizvodstvo polimerov, v tom chisle biorazlagaemyh. Informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam [Production of polymers, including biodegradable ones. Information and technical guide to the best available technologies]. – Moscow : Byuro NDT, 2017. – 401 p. URL: <https://docs.cntd.ru/document/556173707> (data obrashcheniya: 21.04.2024).

4 **Iskakov, D. B.** Proektirovanie cekha po proizvodstvu polipropilena. Diplomnyj proekt [Design of a polypropylene production workshop. Graduation project] [Text] / D. B. Iskakov. – Almaty : Kazahskij nacional'nyj issledovatel'skij tekhnicheskij universitet imeni K. I. Satpaeva, 2020. – 36 p.

5 **Perepyolkin, V. P.** Polipropilen, ego svoystva i metody pererabotki [Polypropylene, its properties and processing methods] [Text] / V. P. Perepyolkin. – Leningrad : LDNTP, 1963. – 256 p.

6 Poluchenie kataliticheskoj pasty dlya polimerizacii olefinov [Preparation of a catalytic paste for olefin polymerization] [Text]: pat. 2448985. Ros. Federaciya: MPK C08F 110/00 C08F 4/649 C08F 4/642 / Pedriali L., Flammini R., Benetti D., Fait A., Patronchini D. ; zayavitel' i patentoobladatel' Bazel' poliolefin Italiya S.R.L. – № 2009110764/04; zayavl. 03.08.2007 ; opubl. 27.04.2012, Byul. № 12. – 22 p.

7 **Cherkasova, E. I.** Tekhnologii proizvodstva belyh masel [White oil production technologies] [Text] / E. I. Cherkasova, L. N. Mamukova, I. I. Salahov // Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Bulatovskie chteniya». T. 5: Himicheskaya tekhnologiya i ekologiya v neftyanoj i gazovoj promyshlennosti. – Krasnodar, 2020. – P. 316–321.

8 **Andreas, F.** Himiya i tekhnologiya propilena [Chemistry and technology of propylene] [Text] / F. Andreas, K. Grebe. – Leningrad : Himiya, 1973. – 368 p.

9 **White, J. L.** Polyolefins. Processing, Structure Development and Properties [Text] / J. L. White, D. D. Choi. – München : Hanser Publishers, 2005. – 271 c.

10 Polipropilen [Polypropylene] [Text]. Pod red. Pilipovskogo V. I., YArceva I. K. – Leningrad : Himiya, 1967. – 316 p.

11 GOST 25043-2013. Propilen. Tekhnicheskie usloviya. [GOST 25043-2013. Propylene. Technical conditions] URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108167> (data obrashcheniya: 21.04.2024).

12 ST RK 2379-2013 Polipropilen poroshkovyj. Tekhnicheskie usloviya». [ST RK 2379-2013 Polypropylene powder. Technical conditions] URL: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=39276601 (data obrashcheniya: 21.04.2024).

Поступило в редакцию 30.11.23.

Поступило с исправлениями 24.04.24.

Принято в печать 26.08.24.

*Д. Ф. Байзельдинов¹, Р. М. Несмеянова²

^{1,2}Toraighyrov University,

Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.

30.11.23 ж. баспаға түсті.

24.04.24 ж. түзетулерімен түсті.

26.08.24 ж. басып шығаруға қабылданды.

ПОЛИПРОПИЛЕН ӨНДІРІСІНІҢ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ МӨЛШЕРЛЕУ ТОРАБЫН ЖАҢҒЫРТУ

Полипропилен (PP) өндірісі перспективалы қызмет саласы болып табылады, өйткені бұл материал әртүрлі салаларда және тұтыну өнімдерінде кеңінен қолданылады.

Бұл мақалада катализатордың мөлшерлеу торабы қарастырылады, өйткені бүгінгі күні бұл аймақты полипропилен өндірісін орнатуды ең проблемалы деп санауға болады. Жаңғырту қажеттілігі келесі аспектілермен түсіндіріледі: кез-келген өндіріс уақытпен қатар жүруі керек және егер кәсіпорында мұндай мүмкіндік болса, модернизацияға ұшырауы керек, ал екіншіден, мөлшерлеу технологиясының өзгеруі қоршаған ортаға шығарындыларды азайтуға, қондырғының өнімділігін арттыруға, өндірістік-техникалық персоналда жіті және созылмалы аурулардың пайда болу қаупін төмендетуге тиіс.

Катализаторларды жүктеудің көптеген әдістері бар, бірақ біз катализаторды бұрандалы сорғы арқылы ақ инертті маймен араластырылған полимерлеу реакторына беру арқылы жүктеу технологиясын ұсынамыз және мақалада талқылаймыз. Ақ май полимерлеу процесіне теріс әсер етпейді және одан әрі дайын өніммен бірге қондырғыдан шығарылады, ақ май шикізатпен де, катализаторлармен де химиялық реакцияға түспейді, бұл титан тетрахлориді катализаторы бар ақ майды қолдануды оңтайлы етеді. Бұрандалы сорғы катализаторды технологиялық процесс талап еткендей бөліктерге бөлуге мүмкіндік береді.

Бұл жаңғырту қолданыстағы технологиялық схема тудыратын көптеген жағымсыз факторларды болдырмауға мүмкіндік береді.

Кілтті сөздер: полипропилен, катализаторды жүктеу, модернизация, катализатор, титан тетрахлориді, ақ май.

*D. F. Baizeldinov¹, R. M. Nesmeyanova²

^{1,2}Toraighyrov University,

Republic of Kazakhstan, Pavlodar.

Received 30.11.23.

Received in revised form 24.04.24.

Accepted for publication 26.08.24.

MODERNIZATION OF THE DOSING UNIT OF THE POLYPROPYLENE PRODUCTION CATALYST

The production of polypropylene (PP) is a promising field of activity, since this material is widely used in various industries and consumer goods.

In this article, the catalyst dosing unit is considered, since today this site can be considered problematic at a polypropylene production plant. The need for modernization is explained by the following aspects: any production should keep up with the times and undergo modernization, if such an opportunity exists at the enterprise and, secondly, a change in dosing technology should be designed to reduce emissions into the environment, increase plant productivity, reduce the risks of acute and chronic diseases among production and technical personnel.

There are a large number of different methods of loading catalysts; we have proposed and discussed in the article the technology of loading a catalyst by feeding it into a polymerization reactor in a mixture with white inert oil using a screw pump. White oil does not have a negative effect on the polymerization process and is subsequently removed from the plant along with the finished products, white oil does not chemically react with either the raw material or the catalyst, which makes the use of white oil with a titanium tetrachloride catalyst optimal. The screw pump allows the catalyst to be dispensed in portions as required by the technological process.

This modernization will avoid a large number of negative factors caused by the current technological scheme.

Keywords: polypropylene, catalyst loading, modernization, catalyst, titanium tetrachloride, white oil.

Теруге 04.03.2024 ж. жіберілді. Басуға 29.03.2024 ж. қол қойылды.

Электронды баспа

2,56 МБ RAM

Шартты баспа табағы 7,94.

Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.

Компьютерде беттеген А. К. Темиргалинова

Корректорлар: А. Р. Омарова, Д. А. Кожас

Тапсырыс № 4292

Сдано в набор 04.03.2024 г. Подписано в печать 29.03.2024 г.

Электронное издание

2,56 МБ RAM

Усл. п. л. 7,94. Тираж 300 экз. Цена договорная.

Компьютерная верстка А. К. Темиргалинова

Корректоры: А. Р. Омарова, Д. А. Кожас

Заказ № 4292

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған

Торайғыров университеті

Павлодар мемлекеттік университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы

Торайғыров университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

8 (7182) 67-36-69

e-mail: kereku@tou.edu.kz

www.vestnik-cb.tou.edu.kz