***Лекция 6.***

***Классификация технологических схем ¶производства полимеров***

Технологические схемы получения полимеров делятся на два типа:

• схемы с открытой цепью;

• схемы циклические (замкнутые).

Рассмотрим кратко эти схемы.

**1. Схема с открытой цепью**

Она состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или один из них проходят лишь один раз (проточная система). Если степень превращения в одном аппарате невелика, то приходится последовательно включать в технологическую схему несколько однотипных реакторов – батарею аппаратов. Примером процесса с открытой цепью может служить технологическая схема производства листового полиметилметакрилата, представленная на рис. 1.

Полиметилметакрилат - это линейный полимер метилметакрилата. Химическую формулу ПММА можно представить в виде:

 

Производство ПММА: В промышленности получают свободорадикальной полимеризацией мономера (метилметакрилата) главным образом в блоке и суспензии, реже в эмульсии и растворе.

Форма выпуска: Выпускают, в основном, в виде листов и гранулированных материалов.

Виды полиметилметакрилата: суспензионный полиметил-метакрилат производится во многих странах и имеет следующие разновидности, в зависимости от компании-производителя: люсайт, диакон, плексигум, ведрил, plexiglas и др.



Рис. 1. Схема производства листового полиметилметакрилата: *1* – реактор; *2* – станок для получения крупки; *3* – шкаф для термообработки; *4* – ларь для крупки ПММА; *5* – мерник для инициатора; *6* – мерник метилметакрилата; *7* – мерник для пластификатора; *8* – вакуумизатор; *9* – формы; *10* – обогреваемая камера; *11* – фильтрующая перегородка; *12* – вакуум-насос

Технологический процесс производства полиметилметакрилата (ПММА) в массе в виде листового органического стекла включает ряд стадий: приготовление сиропа; изготовление формы из силикатного стекла; полимеризация сиропа в формах. В реактор *1* загружают мономер, крупку (отходы ПММА), инициатор, пластификатор и краситель. В реакторе *1* происходит форполимеризация мономера до конверсии порядка 30 %. Полученный сироп сливают в вакуумизатор *8* и в течение 2 ч отсасывают воздух. Затем сироп сжатым воздухом пропускают через тканевый фильтр и заливают в формы *9*, которые помещают в последовательно соединенные обогреваемые камеры *10* для окончательной полимеризации. Общая продолжительность процесса полимеризации зависит от толщины изготовляемого листа ПММА и колеблется от 20 до 100 ч.

**2. Циклическая схема**

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в реактор исходного мономера. Типичным примером такой схемы может служить синтез полиэтилена высокого давления, полистирола в массе и др. Например, за один цикл в реакторе полимеризации достигается небольшая степень превращения этилена в полиэтилен и поэтому в технологической схеме предусмотрен рецикл сырья, благодаря этому этилен многократно циркулирует через реактор. На рис. 2 в качестве примера приведена упрощенная технологическая схема получения полиэтилена.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ПЭВД: *1, 14 –* ресиверы этилена; *2 –* компрессор промежуточного давления; *3* – компрессор ре-акционного давления; *4* – трубчатый реактор; *5 –* отделитель промежуточного давления; 6, *12 –* холодильники; *7, 13 –* циклоны; *8* – емкость для инициатора; 9 – дозировочный насос; *10* – отделитель низкого давления; *11* – экструдер; *15* – емкость для модификатора; *16 –* бустерный компрессор

Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) производится блочной полимеризацией мономера. Этилен с установки газоразделения или хранилища подается под давлением 1…2 МПа и при температуре 10…40 °С в ресивер *1,* где в него вводится возвратный этилен низкого давления и кислород в количестве до 0,002…0,006 об. % (при использовании его в качестве инициатора). Смесь сжимается компрессором промежуточного давления *2* до 25…30 МПа, соединяется с потоком возвратного этилена промежуточного давления, сжимается компрессором реакционного давления *3* до 150…350 МПа и направляется в реактор *4.* Пероксидные инициаторы в случае использования их в процессе полимеризации вводятся с помощью насоса *9* в реакционную смесь непосредственно перед реактором. В реакторе происходит полимеризация этилена при температуре 200…320 °С. На данной схеме приведен реактор трубчатого типа, однако могут использоваться и автоклавные реакторы. Образовавшийся в реакторе расплавленный полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер 10…30 %) непрерывно выводится из реактора через дросселирующий клапан и поступает в отделитель промежуточного давления *5*, где поддерживается давление 25…30 МПа и температура 220…270 °С. При этих условиях происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя вместе с растворенным этиленом через дросселирующий клапан поступает в отделитель низкого давления *10.* Этилен (возвратный газ промежуточного давления) из отделителя *5* проходит систему охлаждения и очистки (холодильники *6,* циклоны 7), где происходит ступенчатое охлаждение до 30…40 °С и выделение низкомолекулярного полиэтилена, и затем подается на всасывание компрессора реакционного давления *3.* В отделителе низкого давления *10* при давлении 0,1…0,5 МПа и температуре 200…250 °С из полиэтилена выделяется растворенный и унесенный механически этилен (возвратный газ низкого давления), который через систему охлаждения и очистки (холодильник *12,* циклон *13)* поступает в ресивер *14.* Из ресивера сжатый бустерным компрессором (**Бустерный компрессор** дожимает до необходимого давления воздух, поступающий из первой ступени. Воздух высокого давления используется для выдува ПЭТ-тары, в прессах и тисках, в гидравлике и пневматике, системах тестирования давлением. ) *16* возвратный газ низкого давления (с добавленным в него при необходимости модификатором – агент передачи цепи: Пропилен. Пропилен СН2=СН-СН3 используется для модификации свойств полиэтилена. Пропан. Пропан СН3—СН2—СН3 используется в качестве регулятора молекулярной массы полиэтилена.) направляется на смешение со свежим этиленом. *Как известно полиэтилен высокого давления делает, как правило, под заказ. Т.е., если заказ был для полиэтиленовых пакетов из ПЭВД, то структура, плотность и прочие показатели полиэтилена высокого давления – одни. Если же заказ был для труб,то показатели должны быть совершенно другие. Для этого и нужен промежуточный процесс дозирования модификаторов.
     Для регулирования молекулярной массы и структуры полиэтилена в этилен, поступающий на полимеризацию, вводят модификаторы - своеобразные агенты передачи цепи. В качестве модификаторов чаще всего используют пропан, пропилен, изопропиловый спирт, а также другие вещества, имеющие подвижные атомы водорода и высокое значение константы передачи цепи.*

Полимеризация протекает в трубчатом аппарате или в автоклаве. Трубчатка состоит из прямых отрезков труб, соединенных последовательно друг с другом и снабженных рубашками. Длина его более 300 м. Время реакции 70-100 сек. В свою очередь, автоклав – это емкостной аппарат с мешалкой и рубаш-кой для отвода тепла реакции.

[**Этап полимеризации этилена при производстве ПЭВД**](http://www.ldpe.ru/pevd/26-yetap-polimerizacii-yetilena-pri-proizvodstve-pyevd.html)

     В процессе производства, ПЭВД проходит этап полимеризации. Именно этот этап будет рассмотрен в статье.
     Реакция полимеризации этилена относится к числу наиболее экзотермичных реакций. Поэтому основной проблемой в производстве полиэтилена является отвод большого количества теплоты, выделяемой в процессе полимеризации. Возможность отвода теплоты определяет, в конечном счете, конверсию этилена в полиэтилен. Отвод теплоты можно осуществить либо через стенку реактора с помощью теплоносителя, либо путем нагрева реакционной массы в реакторе. В зависимости от типа конструкции реактора эти способы отвода теплоты реализуются отдельно или совмещаются.
     В реакторах трубчатого типа при большой длине и сравнительно малом диаметре труб площадь теплопередающей поверхности относительно велика, поэтому через стенку может быть отведено до 35 % теплоты реакции. В реакторах автоклавного типа площадь теплопередающей поверхности невелика, поэтому вся теплота отводится за счет нагрева холодного этилена, подаваемого в реактор.
     Необходимость эффективного отвода теплоты обусловлена склонностью реакции полимеризации к самоускорению. Даже небольшое повышение температуры в условиях затрудненного отвода теплоты приводит к ускорению экзотермической реакции, что в свою очередь еще больше разогревает реакционную массу. Температура возрастает очень быстро и может привести к термическому разложению этилена. При высоком давлении и температуре выше 350 °С происходит взрывное разложение этилена с образованием метана, водорода и углерода. В момент взрыва давление в замкнутом объеме может достичь 390—580 МПа, а температура 727—927 °С.
     Для предохранения оборудования от разрушения в случае разложения реакторы, а также и другие аппараты (компрессоры, отделители) снабжены предохранительными устройствами, такими, как специальные разрывные мембраны и быстродействующие клапаны, которые сбрасывают реакционную массу в атмосферу или в специальные резервуары.
     Другая особенность процесса полимеризации этилена связана с изменением фазового состояния смеси этилен — полиэтилен. В зависимости от температуры, давления и концентрации полиэтилена эта смесь в реакторе может быть гомогенной или расслаиваться на две фазы. Одна из них представляет собой раствор полиэтилена в этилене с малой вязкостью, другая — раствор этилена в расплавленном полиэтилене с высокой вязкостью. Для достижения оптимальных скоростей полимеризации реакцию следует проводить в гомогенных условиях. Кроме того, наличие высоковязкой фазы в реакторе может вызвать налипание ее на стенки реактора с образованием сплошной пленки, толщина которой тем больше, чем ниже скорость движения реакционной массы. Пленка затрудняет отвод теплоты. Полимеризация этилена может проводиться в трубчатых и автоклавных реакторах. В промышленности широко используются реакторы обоих типов, в зависимости от метода производства и, от того, под какой реактор настроена линия производства.

***Основные критерии создания непрерывных производств полимеров***

Ниже будет показано, всегда ли непрерывный процесс так уж безусловно выгоден? Каковы те основные критерии, которые определяют целесообразность проектирования непрерывного производства полимеров? Любой химико-технологический процесс производства полимеров представляет собой сочетание операций, связанных с химическим превращением вещества, и операций, имеющих чисто физико-химический характер, связанных с необходимостью выделения полимера. Физические процессы, например операции промывки, фильтрации, экстракции и т. д., сравнительно легко могут быть спроектированы непрерывными. А вот сами полимеризационные превращения и аппараты, в которых они осуществляются, требуют более детального рассмотрения. Первостепенное значение в этом случае имеют кинетические закономерности, которые в основном сводятся к определению времени пребывания исходных веществ в реакторе. Если это время сравнительно мало и соизмеримо с продолжительностью операций загрузки и выгрузки периодического реактора (РПД), то переход на непрерывный процесс позволит сократить объем реактора и уменьшить расход энергии, как на перемешивание, так и на подогрев и охлаждение. В РПД большого объема неизбежны неравномерные пиковые нагрузки, которые требуют больших затрат энергии и расхода теплоносителей, в то время как в непрерывном процессе тот же суммарный тепловой эффект проявляется равномерно, и поэтому уровень энергопотребления значительно снижается. Однако в случае медленных химических реакций полимеризации или поликонденсации время пребывания исходных мономеров в реакторе значительно превышает продолжительность операций по загрузке и выгрузки. Тогда объемы аппаратов в периодическом процессе примерно равны объему реакторов в непрерывном процессе и заметных преимуществ непрерывный процесс не дает.

Имеется еще один фактор, который должен быть учтен при выборе непрерывного процесса. Этот фактор – ***производительность***. Далеко немаловажным является то обстоятельство, что по трубопроводам непрерывнодействующей установки будут перемещаться потоки, составляющие 5…10 м3/ч или всего лишь десятки – сотни литров в час. В пером случае процесс будет устойчивым, возможные колебания производительности не окажут существенного влияния, тепло- и массообмен в аппаратах будет стабильным, исполнительные механизмы и датчики систем контроля и автоматики будут работать надежно. Во втором случае процесс будет неустойчивым из-за малых потоков. Незначительные колебания будут резко сказываться на тепло- и массообмене, а следовательно это скажется отрицательно на работе реакторного узла.

На рис. 3 и 4 приведены в качестве примера технологические схемы производства поливинилового спирта периодическим и непрерывным методами.



Рис. 3. Схема производства поливинилового спирта периодическим методом: *1* – реактор омыления; *2* – холодильник; *3* – центрифуга; *4* – сушилка

Технологический процесс производства ПВС периодическим методом заключается в омылении поливинилацетата. Раствор поливинилацетата (ПВА) в метаноле с концентрацией 28…33% поступает в реак-тор омыления *1* объемом 20…40 м3, снабженный мешалкой, рубашкой и обратным холодильником *2*. Омыление проводится 6…8%-м метаноль-ным раствором едкого натра, который вводится в реактор *1* порциями в несколько приемов. Омыление ПВА проводится при 40…50 °С в тече-ние 3…5 ч до содержания ацетатных групп 1…3 %. По мере омыления ПВА выделяется ПВС в виде порошка, нерастворимого в метаноле.

Суспензию ПВС в смеси метанола и образовавшегося метилацета-та подают на центрифугу *3* для отделения от жидкой фазы и промывки свежим метанолом. Порошок затем направляют в сушилку *4*, где он су-шится при 40…50 °С и давлении 0,02 МПа до содержания летучих 2…4 %, после чего его просеивают и упаковывают. Смесь метанола с метилацетатом поступает на регенерацию.



Рис. 4. Схема производства поливинилового спирта непрерывным методом: *1* – аппарат для омыления; *2,4* – дробилки ножевого типа; *3* – отжимной аппарат; *5* – шнековый транспортер; *6* – бункер; *7* – сушилка; *8* – вакуум-насос

Технологический процесс производства ПВС непрерывным мето-дом включает следующие стадии: омыление ПВА, дробление, отжим и промывка ПВС, сушка порошка (рис 4).

Раствор с 25%-м содержанием ПВА в метаноле, нагретый до 50 °С, шестеренчатым насосом подается на омыление в горизонтальный двухшнековый аппарат – омылитель *1*. В него одновременно подают воднометанольный раствор в таком количестве, чтобы модуль ванны по ПВА составил 1 : 3,5. Омыление ПВА при 50…60 °С продолжается 1…2 мин. Суспензия образующегося ПВС непрерывно подается в дробил-ку *2*, а затем в шнековый отжимной аппарат *3*, фильтрат из которого по-сле дополнительного фильтрования поступает в приемник и далее в ап-парат для регенерации метанола. ПВС из отжимного аппарата переводят в дробилку *4*, а затем шнековым транспортером *5* в бункер *6*. Из бунке-ра *6* ПВС, содержащий до 60 % летучих веществ, поступает в вакуум-гребковую сушилку *7* и после сушки при 50…60 °С выходит в виде бе-лого порошка с содержанием летучих веществ 2…4 %. После просеива-ния порошок упаковывается в тару. Промышленность выпускает два типа ПВС:

• полностью гидролизованный, содержащий 0,8…3 % ацетатных групп;

• не полностью гидролизованный, содержащий 8…27 % ацетат-ных групп.

Омыление ПВА



### Разработка специального аппаратурного оформления процессов омыления

Как отмечалось выше, гелеобразование в процессе синтеза ПВС создает серьёзные технологические проблемы, связанные с перемешиванием и выделением полимера. Для решения этой проблемы предложено проводить процесс омыления в реакторах, снабженных мешалками особой конструкции [15,16] или в экструдерах [17] при 20-250С. Омыление в таких реакторах проводится по одной схеме: алкоголиз бисерного ПВА в спиртовом растворе омыляющего агента. Заявленные патенты отличаются модификацией аппаратуры и тем, что при омылении варьируется число оборотов мешалки/шнека, геометрия реактора и мешалки/шнека. Во всех случаях авторы констатируют, что ПВС, полученный по такой технологии, представляет собой белый порошок с низким содержанием остаточных ацетатных групп. Однако следует заметить, что гелеобразование при омылении не может исключить ни одно перемешивающее устройство. Большинство способов получения ПВС являются периодическими, однако существует достаточное число патентов посвященных непрерывной технологии омыления ПВА. Одна из подобных технологий была разработана в НПО «Пластполимер» (г. С.-Петербург) [3, стр.83].

**Полиэтилен высокого давления (ПВД, ПЭВД)**

ГОСТ 16337-77

Полиэтилен – наиболее широко использующийся полимер. Технология переработки полиэтилена сравнительно проста, он перерабатывается всеми способами переработки пластмасс. Для переработки полиэтилена не требуется применения узкоспециализированного оборудования, как например, для переработки ПВХ. Современной промышленностью выпускаются сотни марок красителей и концентратов пигментов для окрашивания изделий из полиэтилена (которые подходят также для других типов полиолефинов).

При использовании экструзии получают полиэтиленовые кабели, листовой полиэтилен для упаковки и строительства, а также самые разнообразные полиэтиленовые пленки для нужд всех отраслей промышленности. Применяя литье под давлением и термо-вакуумное формование для изготовления изделий, получают разнообразные упаковочные материалы из полиэтилена. Упаковка из полиэтилена – бурно развивающийся сегмент сегодняшнего рынка пластиковых изделий. Кроме того, достаточно крупными потребителями полиэтилена в России являются компании производящие товары бытового назначения, канцтовары, игрушки. Полиэтилен перерабатывается также экструзионно-выдувным и ротационным способом для получения разного рода емкостей, сосудов и тары.

**Свойства полиэтилена высокого давления**

Полиэтилен – это термопластичный полимер плотностью 910-970 кг/м3 и температурой размягчения 110-130оС. Полиэтилен выпускается разными методами и различается по плотности, молекулярной массе и степени кристалличности.

Существует целый ряд марок полиэтилена, отличающихся по плотности, показателю текучести расплава (ПТР), наличием или отсутствием стабилизаторов. Полиэтилен обладает высокой водостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Полиэтилен становится хрупким только при to = (-70)oC, поэтому изделия из этого материала можно эксплуатировать в суровых климатических условиях.

**Применение полиэтилена высокого давления**

ПВД (ПЭВД) – полиэтилен высокого давления (низкой плотности). ПВД – легкий, прочный, эластичный материал с низкой газо-, паропроницаемостью. Предел его прочности – 2,45 МПа. Изделия из ПВД могут эксплуатироваться при температуре до 60оС.

Применение ПВД – производство всех видов пленок, гибкой упаковки.

**Переработка полиэтилена высокого давления:**

* литье под давлением;
* экструзия;
* прессование.

**Полиэтилен высокой плотности Низкого Давления (ПНД)**

**ПНД – Полиэтилен высокой плотности Низкого Давления** применяется для производства различных ёмкостей, труб гофрированных, водопроводных, канализационных, газовых, пакетов, сумок, вкладышей, бутылок, ящиков и т.д.

Полиэтиленом низкого давления (ПНД) или высокой плотности (HDPE) называют полиэтилен, получаемый при низком давлении. Существуют три основных способа получения полиэтилена низкого давления: суспензионная реакция, реакция в растворе и осуществление полимеризации в газовой фазе. Суспензионный полиэтилен выпускают без добавок и в виде композиций на их основе с красителями и стабилизаторами. Газофазный полиэтилен выпускают в виде композиций со стабилизаторами.

Обозначение базовых марок ПЭВД состоит из названия материала „полиэти­лен" и восьми цифр.

Первая цифра обозначает способ получения: 1 - процесс полимеризации прн высоком давлении с применением инициаторов радикального типа.

Вторая и третья цифры обозначают порядковый номер базовой марки. Базо­вые марки ПЭВД получаемого в автоклавных реакторах, обозначают порядковы­ми номерами от 00 до 49, получаемого в трубчатых реакторах, - от 50 до 99.

Четвертая цифра обозначает способ гомогенизации: 0 - усреднение холодным смешением; 1 - гомогенизация в расплаве.

Пятая цифра - условное обозначение интервала плотности (по номинальному значению для марки, в кг/м3) :

Макромолекулы полиэтилена высокого давления (*n*≅1000) содержат боковые углеводородные цепи C1—С4, молекулы полиэтилена среднего давления практически неразветвлённые, в нём больше доля кристаллической фазы, поэтому этот материал более плотный; молекулы полиэтилена низкого давления занимают промежуточное положение. Большим количеством боковых ответвлений объясняется более низкая кристалличность и соответственно более низкая плотность ПЭВД по сравнению с ПЭНД и ПЭСД.

|  |
| --- |
| **Показатели, характеризующие строение полимерной цепи различных видов полиэтилена:** |
| **Показатель** | **ПЭВД** | **ПЭСД** | **ПЭНД** |
| Общее число групп СН3 на 1000 атомов углерода: | 21,6 | 5 | 1,5 |
| Число концевых групп СН3 на 1000 атомов углерода: | 4,5 | 2 | 1,5 |
| Этильные ответвления | 14,4 | 1 | 1 |
| Общее количество двойных связей на 1000 атомов углерода | 0,4—0,6 | 0,4—0,7 | 1,1-1,5 |
| в том числе: |   |   |   |
| винильных двойных связей (R-CH=CH2), % | 17 | 43 | 87 |
| винилиденовых двойных связей (Пример винилдиеновой двойной связи), % | 71 | 32 | 7 |
| транс-виниленовых двойных связей (R-CH=CH-R'), % | 12 | 25 | 6 |
| Степень кристалличности, % | 50-65 | 75-85 | 80-90 |
| Плотность, г/см³ | 0,91-0,93 | 0,93-0,94 | 0,94-0,96 |

### Полиэтилен низкого давления HDPE (High-Density PE - высокая плотность)[[править](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD&veaction=edit&section=10) | [править исходный текст](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD&action=edit&section=10)]

|  |
| --- |
| **Физико-химические свойства ПЭНД при 20°C:** |
| **Параметр** | **Значение** |
| Плотность, г/см³ | 0,94-0,96 |
| Разрушающее напряжение, кгс/см² |   |
| при растяжении | 100—170 |
| при статическом изгибе | 120—170 |
| при срезе | 140—170 |
| относительное удлинение при разрыве, % | 500—600 |
| модуль упругости при изгибе, кгс/см² | 1200—2600 |
| предел текучести при растяжении, кгс/см² | 90-160 |
| относительное удлинение в начале течения, % | 15-20 |
| [твёрдость](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B2%D1%91%D1%80%D0%B4%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) по [Бринеллю](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4_%D0%91%D1%80%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D0%BB%D0%BB%D1%8F), кгс/мм² | 1,4-2,5 |

С увеличением скорости растяжения образца разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве уменьшаются, а предел текучести при растяжении возрастает.

С повышением температуры разрушающее напряжение полиэтилена при растяжении, сжатии, изгибе и срезе понижается. а относительное удлинение при разрыве возрастает до определённого предела, после которого также начинает снижаться

|  |
| --- |
| **Изменение разрушающего напряжения при сжатии, статическом изгибе и срезе в зависимости от температуры (определено при скорости деформации 500 мм/мин и толщине образца 2 мм):** |
| **Разрушающее напряжение, кгс/см²** | **Температура, ºС** |
| 20 | 40 | 60 | 80 |
| при сжатии | 126 | 77 | 40 | - |
| при статическом изгибе | 118 | 88 | 60 | - |
| при срезе | 169 | 131 | 92 | 53 |

|  |
| --- |
| **Зависимость модуля упругости при изгибе ПЭВД от температуры:** |
| **Температура, °С** | **-120** | **-100** | **-80** | **-60** | **-40** | **-20** | **0** | **20** | **50** |
| Модуль упругости при изгибе, кгс/см² | 28100 | 26700 | 23200 | 19200 | 13600 | 7400 | 3050 | 2200 | 970 |

Необходимо отметить, что свойства изделий из полиэтилена будут существенно зависеть от режимов их изготовления (скорости и равномерности охлаждения) и условий эксплуатации (температуры, давления, продолжительности. воздействия нагрузки и т. п.)