

УДК 542.91

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ РЫНКА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

И. А. Макарян, И. В. Седов

ИРЭН АРМЕНОВНА МАКАРЯН – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник института проблем химической физики Российской Академии наук (ИПХФ РАН), руководитель группы конъюнктурных и технико-экономических исследований

ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИСЕДОВЧ – кандидат химических наук института проблем химической физики Российской Академии наук (ИПХФ РАН), заведующий химико-технологическим отделом

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

В обзоре представлено эволюционное развитие и сравнительный анализ принятых в мировой практике типов каталитических систем, используемых ведущими мировыми химическими и нефтехимическими компаниями при промышленном получении важнейших полиолефинов. Выявлены перспективные направления разработки новых каталитических систем для улучшения характеристик имеющихся и создания новых технологических процессов и продуктов. Изучено положение на мировом и региональных рынках полиолефинов и полиолефиновых катализаторов по ряду конъюнктурных показателей, приводится прогноз развития рынков на ближайшие годы. Показана восприимчивость рынков полиолефинов к инновациям в области разработки каталитических систем.

Ключевые слова: полиолефины, полиэтилен, полипропилен, катализаторы, технологии производства, развитие рынка.

ANALYSIS OF THE STATE AND PROSPECTS OF INDUSTRIAL POLYOLEFIN CATALYSTS MARKET

I. A. Makaryan, I. V. Sedov

The review represents the evolutionary progress and comparative analysis of generally used catalytic systems used by the world-famous chemical and petrochemical companies in industrial production of valuable polyolefins. The perspective trends of development of new polyolefin catalytic systems improving the characteristics of existing and newly designed technologies and polyolefins are revealed. The state of global and regional markets of polyolefins and polyolefin catalysts is studied, the market forecast is given. The market susceptibility to the innovations in polyolefin catalytic systems is shown.

Key words: polyolefins, polyethylene, polypropylene, catalysts, production technologies, prospects of market.

Введение

Развитие человечества и научно-технический прогресс привели к увеличению потребности в полимерных материалах в таких отраслях народного хозяйства, как здравоохранение, медицина, автомобилестроение, приборостроение, строительство, электроника, сельское хозяйство, коммуникационные устройства, товары народного потребления, упаковка пищевых и непродовольственных товаров и др.

Эпохальным событием в истории развития синтетических полимеров стало открытие в середине 50-х годов XX столетия и быстрое промышленное освоение катализаторов полимеризации олефинов, когда К. Циглером с сотрудниками было установлено [1], что комбинации соединений переходных металлов с металлоорганическими соединениями I–III групп периодической системы элементов могут использоваться в качестве эффективных катализаторов полимеризации этилена и пропилена при низком давлении. Получаемые на их основе полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) относятся к базовым полиолефинам и в настоящее время являются самыми распространенными крупнотоннажными полимерами, занимая, соответственно, 31,2 % и 22,7 % мирового рынка полимеров [2, 3], а полиолефиновые пластики превратились в мировую крупнотоннажную индустрию с объемом мирового рынка около 300 млрд долл. и установленной годовой мощностью более 180 млн тонн [4, 5]. Сейчас коммерчески доступны более 300 марок полиолефинов с широким спектром рабочих характеристик [6]. На эти полимеры приходится самый большой сегмент на мировом рынке термопластичных полимеров, характеризующийся очень высоким ростом потребления.

Несмотря на то, что современные каталитические системы позволяют в крупных масштабах производить полимерные материалы с широким спектром потребительских свойств и обеспечивают большие возможности для улучшения их эксплуатационных характеристик, научно-исследовательские и инженеринговые работы в этом направлении продолжают оставаться актуальными. Так, современные разработки в области создания полимеров будущего поколения направлены на детальное описание механизмов процесса под действием как уже ставших традиционными, так и новых катализаторов, на создание новых эффективных каталитических систем, позволяющих получать полимеры и сополимеры с новыми свойствами, разработку инновационных технологических процессов полимеризации, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики,

структуру и композиционную однородность полимеров и сополимеров, чему посвящены многочисленные обзоры и публикации [7-12].

Тем не менее, несмотря на многочисленные разработки в области создания эффективных каталитических систем полимеризации и сополимеризации олефинов, в крупномасштабных промышленных процессах в настоящее время хорошо зарекомендовали себя лишь немногие из синтезированных и изученных типов каталитических систем. Причина этого кроется в необходимости достижения тонкой настройки ключевых параметров каталитической системы (активность, образование продуктов с определенной молекулярной массой, молекулярно-массовое распределение (ММР), степень внедрения сомономера, композиционная однородность сополимера, возможность сополимеризации с полярными мономерами) под определенный тип полимеризационного процесса.

Сегодня можно получать полиолефины с заданной микроструктурой с помощью классических катализаторов Циглера-Натта, металлоценовых или других моноцентровых катализаторов. Наряду с этим необходимо учитывать влияние носителя на морфологию полимерного продукта и общую стоимость каталитической системы. Другой важной проблемой в индустрии полимеров является создание катализаторов полимеризации, способных вовлекать в процесс полимеризации полярные мономеры (в том числе кислородсодержащие) и проводить реакции в полярных средах.

Целью настоящего обзора является рассмотрение эволюции и современного ассортимента промышленных каталитических систем, используемых ведущими мировыми химическими и нефтехимическими компаниями в процессах полимеризации этилена и пропилена, а также анализ состояния и перспектив развития мировых и региональных рынков полиолефинов и промышленных полиолефиновых катализаторов.

Современные полимеризационные процессы

За последние десятилетия многие ведущие мировые компании по разработке полимеризационных процессов и соответствующих катализаторов провели существенную модификацию многих уже реализованных на практике процессов получения полиолефинов, направленную на увеличение мощности реакторных узлов, улучшение качества полимерного продукта, упрощение технологии, снижение капиталовложений и решение экологических проблем.

В наше время для промышленного получения полиолефинов в основном используют три варианта

полимеризационных процессов: газофазный (в том числе в псевдооживленном слое), суспензионный и растворный, при этом прослеживается четкая взаимосвязь между самим процессом полимеризации, конструкцией реакторных систем и применяемыми каталитическими системами [8, 13, 14]. В некоторых технологических процессах могут использоваться каскады реакторов различного типа для получения полимеров с необходимым композиционным составом и молекулярно-массовым распределением (ММР), а также с целью оптимизации условий протекания последовательных кинетических стадий процесса полимеризации.

Растворная полимеризация осуществляются в реакторах с непрерывным перемешиванием (автоклавах) и трубчатых реакторах. Преимущества растворных процессов заключаются в том, что здесь появляется возможность отвода тепла реакции полимеризации за счет высокой теплопроводности и теплоемкости применяемого растворителя, становится легче термический контроль. Недостатками метода являются: невозможность достижения высоких значений молекулярной массы, трудности с удалением растворителя из конечных продуктов.

Во время *суспензионной* [14, 15] и *газофазной* [16] *полимеризации* процесс протекает на поверхности частиц гетерогенного катализатора. При этом в суспензионных процессах используют инертный разбавитель (обычно это алканы C_3-C_{10}), который играет такую же роль теплопроводной и теплоемкой среды, что и растворитель в растворных процессах или жидкий мономер (пропилен).

Газофазная полимеризация была разработана последней из трех основных видов полимеризационных процессов. Такая полимеризация экономически и энергетически более эффективна по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе. При газофазной полимеризации отделение образующегося полимера от не прореагировавшего мономера, находящегося в газовой фазе, происходит намного легче; здесь нет необходимости в высокоэнергетической стадии отвода больших количеств жидкости; характерен более широкий спектр теоретически возможных продуктов; нет ограничений по растворимости водорода и мономеров в реакционной среде, получаемые продукты имеют более высокие температуры плавления и т.д. [8]. Недостатки: по сравнению с суспензионными процессами, в газофазных процессах перенос тепла более затруднен, соответственно время пребывания в реакторе выше, поэтому для улучшения теплопереноса требуются дополнительные решения, например, введение небольшого количества жидких компонентов при температурах ниже температур их конденсации либо исполь-

зование инертных газофазных продуктов с более высокой теплоемкостью.

Основные параметры промышленных процессов получения полиэтиленов ведущих мировых компаний, осуществляемых в реакторах различной конструкции, приводятся в объединенной табл. 1 на основе данных [8].

Среди промышленных процессов получения ПЭ различных марок хорошо зарекомендовали себя технологии Unipol™PE (Univation Technologies) и Spherilene (LyondellBasell). Помимо дополнительно вводимых мощностей сейчас технология Unipol™ PE используется в 25 странах в 110 реакторах с выпуском более 25 млн тонн ПЭ в год [17]. Лицензированные полиэтиленовые мощности технологии Spherilene превышают 3,5 млн тонн с производительностью однореакторной линии до 600 тыс. тонн в год [18].

Наиболее распространенными для получения ПП являются следующие процессы: Spheripol™, лицензируемый компанией LyondellBasell, который имеет более 100 лицензированных линий и 13 линий, строящихся или запускающихся (мощностью каждой из них до 600 тыс. тонн в год) [19]; Unipol PP®, лицензируемый компанией W.R. Grace, имеющей 30 лицензий в 18 странах, 26 действующих заводов и 4 строящихся завода (крупнейшая однореакторная линия номинальной производительностью 200 тыс. тонн в год, используемая компанией SABIC в Саудовской Аравии) [20] и процесс Novolen®, лицензируемый компанией CB&I [21].

На рис. 1 представлена десятка ведущих базовых технологий получения полипропилена и их доля на мировом рынке в зависимости от мощности. Как следует из рисунка, в 2015 г. крупнейшая доля на рынке принадлежала технологии Spheripol (34 %), за ней следовали технологии Unipol PP (21 %) и Novolen (12 %) [22].

Технологические условия осуществления ряда крупнейших газофазных полипропиленовых технологий приводятся в табл. 2 [8].

Самым прорывным производственным процессом получения полипропилена за последние 20 лет стал коммерческий процесс Spherizone (2003 г.) компании LyondellBasell, основой которого является многозонный реактор MZCR (multi-zone circulating reactor), имеющий две взаимосвязанные реакционные зоны с различными временами пребывания реакционной смеси и разными концентрациями водорода и сомономера [23].

В производстве полипропилена широкое распространение получили *комбинированные* (mixed-phase) *полимеризационные процессы*, в которых, например, для получения гомополимера и статистических сополимеров с низким содержанием этилена,

Варианты современных промышленных процессов получения полиэтиленов [8]

Процесс(Компания)	Тип реактора	Рабочая фаза	Температура в реакторе (°C)	Давление в реакторе(бар)	Время пребывания в реакторе
Полиэтилен газофазный					
Unipol (Univation)	1–2 реактора с псевдооживленным слоем	конденсированная	90–100	20–25	~2 часа
Spherilene Chrome (LyondellBasell)	1 реактор с псевдооживленным слоем	конденсированная	90–100	20 – 25	~2 часа
Spherilene C/S (LyondellBasell)	1–2 реактора с псевдооживленным слоем	газовая	70–90	20 – 25	~1,5 часа
Innovene (INEOS)	1 реактор с псевдооживленным слоем	конденсированная	90–110	20–25	~2 часа
Evolve (Mitsui)	2 реактора с псевдооживленным слоем	конденсированная	–	–	~2–3 часа
Полиэтилен суспензионный					
Mitsui	2 реактора с непрерывным перемешиванием (последовательно или параллельно)	гексан	80–85	<8	45 мин
Hostalen process (Basell)	2–3 реактора с непрерывным перемешиванием (последовательно или параллельно)	гексан	75–85	5–10	1–5 часов
Equistar-Maruzen-Nissan	1–2 реактора с непрерывным перемешиванием (последовательно или параллельно)	гексан	75–90	10–14	от 45 мин до 2 часов
Chevron Phillips	1 петлевой реактор (многозонный)	изобутан	85–100	30–40	1 час
Borealis-Borstar	2 петлевых реактора + реактор с псевдооживленным слоем	сверхкритический пропан	85–100	60–65	–
Innovene S	1–2 петлевых реактора	изобутан	70–85	25–40	1 час
Полиэтилен растворный					
Dowlex	2 реактора с непрерывным перемешиванием	смесь изомерных углеводородов C ₇ – C ₉	150–200	25–30	~30
Scclairtech	2 реактора с непрерывным перемешиванием или 1 реактор с непрерывным перемешиванием + петлевой реактор	циклогексан	~300	~138	~30
Schairtech AST	2 реактора с непрерывным перемешиванием	легкие углеводороды	<200	~138	~5–10
DSM Compact	1 реактор с непрерывным перемешиванием	легкие углеводороды	150–250	30–100	<10

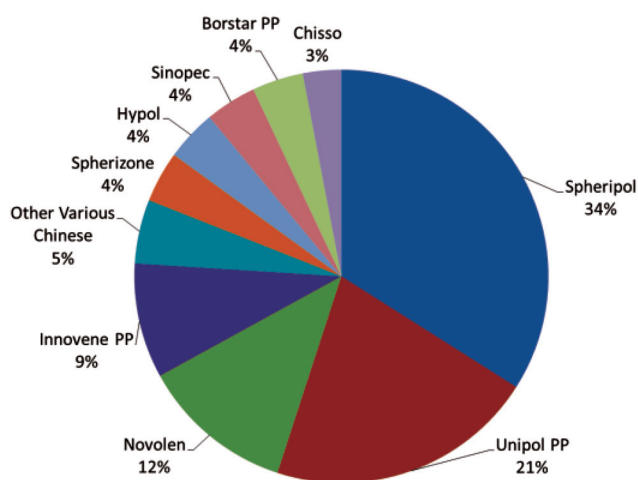


Рис. 1. Десятка ведущих базовых полипропиленовых технологий на мировом рынке в 2015 г., исходя из их мощностей [22]

полимеризация осуществляется в жидком пропилене без инертного разбавителя. Это значительно упрощает процесс по сравнению с традиционным суспензионным процессом с разбавителем, поскольку пропилен можно отделять от полимера испарением и нет нужды в интенсивном разбавлении извлекающей системы. При проведении процесса в жидком мономере существенно увеличивается скорость реакции и производительность, однако из-за необходимости контроля за ММР нужно применять, по меньшей мере, два последовательно соединенных реактора, последний из которых обычно является газофазным реактором с псевдооживленным слоем [8]. Обладая рядом преимуществ, комбинированные процессы полимеризации, тем не менее, характеризуются высокими капиталовложениями.

В сегменте рынка комбинированных полимеризационных процессов отметим процессы Spheripol компании LyondellBasell (два петлевых реактора в сочетании с газофазным реактором с псевдооживленным слоем), Spherizone компании

LyondellBasell (реактор с псевдооживленным слоем заменен на реактор с циркуляцией), Mitsui Nupol компании Mitsui (два реактора с непрерывным перемешиванием и два газофазных реактора), Nupol II компании Mitsui (реакторы с непрерывным перемешиванием заменены на петлевые реакторы) и процесс Borstar компании Vorealis (два петлевых реактора и реактор с псевдооживленным слоем).

Наиболее важную роль в осуществлении полимеризационных процессов, помимо конструкции реактора, играет используемая каталитическая система и ее характеристики, которые должны соответствовать оптимальным параметрам функционирования реакторного оборудования.

Сравнительные характеристики основных типов полимеризационных процессов и требования к используемым в них каталитическим системам приводятся в табл. 3.

Каталитические системы для получения полиолефинов

Катализаторы полимеризации олефинов охватывают широкий спектр от традиционных катализаторов Циглера-Натта (титан-магниевого катализаторов I–VI поколений) и хромоксидных катализаторов до металлоценовых и одноцентровых катализаторов (single-site или SSC).

Традиционные катализаторы Циглера-Натта

Исследования катализаторов Циглера-Натта (Ц-Н) ведутся по двум основным направлениям: создание катализаторов с более высокой активностью и разработка каталитических систем, увеличивающих контроль над свойствами получаемого полимера [24].

Катализаторы Ц-Н являются основными каталитическими системами в индустрии полиолефинов. В хронологии разработок насчитывается шесть поколений катализаторов Циглера-Натта (табл. 4) [25].

Таблица 2

Технические условия проведения ряда крупнейших газофазных полипропиленовых технологий [8]

Процесс	Тип реактора	Температура в реакторе РР (°С)	Давление в реакторе (бар)	Время пребывания в реакторе (час)
Unipol PP	Реактор с псевдооживленным слоем	60–70	25–30	~1
Novolen	Газофазный реактор с вертикальным перемешиванием	80–85	30–35	~1
Innovene/PP	Газофазный реактор с горизонтальным перемешиванием	65–85	25–30	~1

Сравнительные характеристики основных типов полимеризационных процессов

Тип процесса	Реактор	Преимущества	Недостатки	Требования к катализатору
Растворный	С непрерывным перемешиванием	Низкие капиталовложения. Простота обслуживания.	Малая поверхность теплоотдачи. Более низкий выход по сравнению с газовой фазой.	Растворимый или гетерогенный с высокой активностью.
	Петлевой	Низкие капиталовложения. Простота конструкции. Высокий теплоотвод. Высокий выход продуктов.	Склонность к забиванию реактора.	Гетерогенный.
Газофазный	С псевдооживленным слоем	Высокий теплоотвод. Широкий спектр получаемых полиолефинов. Высокий выход продукции.	Особая деликатность в работе. Большие размеры реакторов. Медленное изменение сортности продукции.	Гетерогенный с узким распределением частиц по размеру
	С горизонтальным перемешиванием	В реакторе с поршневым режимом (PFR) можно быстро изменять сортность и набор получаемых полиолефинов.	Усложненная конструкция реактора. Более высокие капитальные затраты.	Гетерогенный с умеренной или высокой активностью.
	Многозонный	Наличие различных реакционных зон в реакторе позволяет получать полимеры, которые невозможно синтезировать в традиционных реакторах.	Сложная конструкция реактора. Высокие капиталовложения. Возможна агломерация продукта.	Гетерогенный с узким распределением частиц по размеру и высокой чувствительностью к водороду.

Таблица 4

Эволюционное развитие полипропиленовых катализаторов Циглера-Натта [25]

Поколение	Год	Каталитическая система	Производительность (кг-ПП/г-кат)	Изотактичность (%)	mmmm (%)	ММР (M_w/M_n)	Чувствительность к H_2
I	1954	$\delta - TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3 + AlEt_2Cl$	2–4	90–94	–	–	низкая
II	1970	$\delta - TiCl_3 + AlEt_2Cl$	10–15	94–97	–	–	низкая
III	1971	$MgCl_2/TiCl_4/Benzonate + AlR_3/Benzoate$	15–30	95–97	90–94	8–10	средняя
IV	1980	$MgCl_2/TiCl_4/Phthalate + AlR_3/Silane$	40–70	95–99	94–99	6,5–8	высокая
V	1988	$MgCl_2/TiCl_4/Diether + AlR_3, MgCl_2/TiCl_4/Diether + AlR_3/Silane$	100–13070–100	95–9898–99	95–9797–99	5–5,54,5–5	очень высокая
VI	1999	$MgCl_2/TiCl_4/Succinate + AlR_3/Silane$	40–70	95–99	95–99	10–15	средняя

Важную роль в развитии катализаторов Ц-Н играют *электронные доноры*, природа которых сильно влияет на активные центры катализатора и его каталитические свойства, в первую очередь на стереорегулярность получаемого полимера. В настоящее время широко применяются катализаторы с использованием трех типов внутренних доноров: это 1,3-диэфиры (компания Himont, компания Basell/процесс Montell Spheripol), сукцинаты (компания Basell) и 1,3-диоловый диэфир (компания SINOPEC BRICI). В наиболее распространенных сейчас промышленных катализаторах IV поколения в качестве внутренних доноров используются фталаты, в качестве внешних доноров – органические соединения (алкоксисиланы). Последние оказывают существенное влияние на активность катализаторов, их чувствительность к водороду и стереоспецифичность.

Исследованы следующие внутренние и внешние доноры для катализаторов Циглера-Натта III – V поколений (рис. 2) [26].

В Dow Global Technologies Inc. [27] разработана композиция катализатора, состоящая из Mg-содержащего соединения, Ti-содержащего соединения и замещенного 1,2-фенилен ароматического диэфира в качестве внутреннего донора. Эта композиция проявляет высокую активность в полимеризационных процессах, в частности, в ее присутствии образуются олефины на пропиленовой основе с высокой изотактичностью и широким ММР. Строение внутреннего донора на основе замещенного 1,2-фенилен ароматического диэфира отражено на рис. 3.

Среди наиболее значимых за последнее время разработок в области создания катализаторов Циглера-Натта отмечают следующие [28]:

– новое поколение катализаторов Ц-Н, не содержащих фталаты и обеспечивающих более высо-

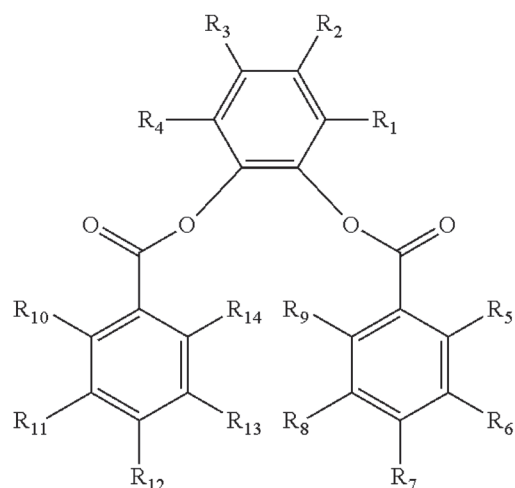


Рис. 3. Строение внутреннего донора на основе замещенного 1,2-фенилен ароматического диэфира [27]

($R_1 - R_{14}$ - различные насыщенные и ненасыщенные алкильные и алкоксидные заместители)

кие характеристики процесса, многофункциональность и улучшенные свойства конечного продукта;

- внешние электронно-донорные системы, улучшающие работоспособность и надежность реакционных систем ПП;

- системы внешних доноров, контролирующие кристаллическую микроструктуру, температуру плавления и переработку полимера;

- системы с чрезвычайно высокой производительностью, которые могут обеспечить выходы до 200 кг ПП на 1 г твердого катализатора, что в пять раз превышает выход продукта с использованием существующих эталонных каталитических систем.

В последние годы было разработано несколько инновационных способов приготовления

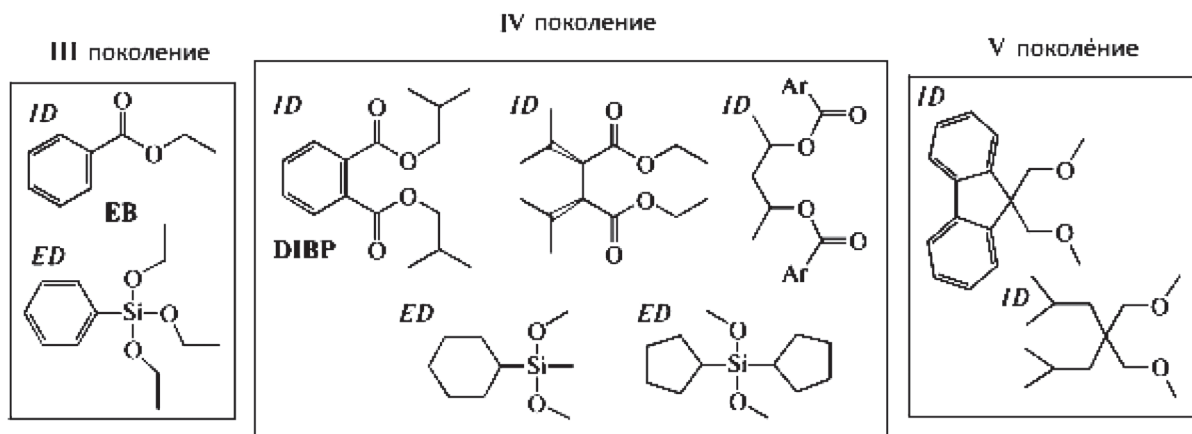


Рис. 2. Доноры для катализаторов Циглера-Натта III – V поколений [26]

(ID – внутренние доноры, ED – внешние доноры, EB – этилбензоат, DIBP – диизобутилфталат)

полиолефиновых катализаторов, среди которых следует упомянуть эмульсионный процесс компании Borealis Company. Катализаторы, полученные по этому методу, имеют хорошую морфологию и узкое распределение частиц по размеру, а полученные полипропилены характеризуются низким содержанием мелкодисперсных частиц и высокой массовой плотностью. При этом, хотя катализатор Borealis и имеет небольшую поверхность и низкую пористость, однако его каталитическая активность в полимеризации очень высока.

*Катализаторы Циглера-Натта,
не содержащие фталатов*

Большое влияние при создании полиолефиновых катализаторов нового поколения может оказать *Программа европейского союза REACH* [29], вступившая в силу с 2007 г. для соблюдения во всех странах-членах Европейского союза. Аббревиатура REACH расшифровывается как регистрация (Registration), оценка (Evaluation) и авторизация (Authorization) химикатов (Chemicals). В частности, REACH существенно ограничивает применение таких важных компонентов полиолефиновых катализаторов, как фталаты и соединения хрома, которые, как известно, являются базовыми компонентами катализаторов Циглера-Натта IV поколения для производства ПП и хромовых катализаторов для получения ПЭ. Отметим, что эта программа может создать большие проблемы не только для европейских производителей полиолефиновых катализаторов, но и для тех продуцентов в других регионах мира, которые успешно экспортируют свои полиолефиновые катализаторы в Европу.

В присутствии соответствующих доноров роль фталатов в катализаторах ЦН заключается в следующем:

– достичь высокого уровня стереорегулярности в сочетании с высокой производительностью (катализаторы I и II поколений без использования доноров могли обеспечить высокую стереорегулярность только при потере показателей производительности);

– контролировать ключевые параметры образующегося полимера, такие как молекулярный вес и ММР, а также сочетание с сомономером, когда это необходимо;

– получать полимеры со средним молекулярным весом, которые наиболее востребованы производителями ПП и позволяют обеспечить наибольшее количество требуемых рабочих характеристик полимеров.

В качестве *альтернативы* запрещенным программой REACH фталатам в составе катализато-

ров для производства ПП предлагается использовать катализаторы других поколений, например, серию катализаторов AVANT ZN компании LyondellBasell на основе бензоатов, диэфиров и сукцинатов [30].

В этом плане интересен катализатор Consista/НУАМРР, разработанный компаниями Dow и Grace, как представитель катализаторов VI поколения, однако данные по этому катализатору засекречены и не публикуются, что исключает возможность проведения детального сравнительного анализа.

Вынужденная необходимость замены фталатсодержащих катализаторов перекрывается хорошими техническими возможностями катализаторов, не содержащих фталаты. Так, некоторые катализаторы V и VI поколений могут обеспечить весьма достойные характеристики: например, диэфиры и Consista/НУАМРР создают более высокую производительность, диэфиры обеспечивают более узкое ММР, а сукцинаты – более широкое ММР. Немаловажную роль в этом вопросе играет давление со стороны покупателей на рынке полимерной продукции, а также во многих случаях и необходимость сохранения престижа торговой марки производителя, в чем в первую очередь заинтересованы крупные компании по выпуску полиолефиновых катализаторов.

В целом альтернатива фталатсодержащим ПП катализаторам вполне возможна, однако не во всех случаях она бывает действительно необходима. Поскольку состав катализаторов сильно влияет на свойства получаемых полимеров, то необходимость такой замены нужно будет рассматривать для каждого конкретного конечного полимерного продукта.

До сих пор самые большие объемы потребления приходятся на катализаторы Ц-Н IV поколения, тогда как использование катализаторов V поколения на основе не содержащих фталатов компонентов пока еще ограничено. Тем не менее, тенденции развития рынка полиолефиновых катализаторов таковы, что под натиском необходимости выполнения Программы REACH и растущего давления со стороны покупателей на рынке будет появляться все больше бесфталатных катализаторов. Например, компания Basell первой разработала и коммерциализировала не содержащие фталаты полипропиленовые катализаторы Циглера-Натта V поколения на основе диэфира и сукцината. В перспективе смешанные диэфир/сукцинатные каталитические системы, не содержащие фталатов, смогут стать успешными многофункциональными катализаторами будущего поколения.

Вслед за компанией Basell многие ведущие компании по производству полиолефинов стали

также разрабатывать и создавать свои собственные не содержащие фталатов ПП катализаторы, а некоторые из этих компаний даже приступили к их коммерциализации. Так:

- Mitsui разработала новый не содержащий фталатов катализатор в дополнение к уже коммерциализованному диэфирному катализатору Циглера-Натта без фталатов;
- DOW приступила к коммерциализации своего катализатора CONSISTA C 601;
- Chinese Xiang Yang Chemicals Group сообщила о завершении патентования высокоактивного не содержащего фталаты диэфирного катализатора.

Хромоксидные катализаторы

Хромоксидные катализаторы Cr/SiO_2 , называемые также катализаторами Phillips, все еще вызывают большой академический и практический интерес для получения полиэтиленов высокой плотности с широким ММР, однако вопросы относительно структуры активных центров хромоксидных катализаторов до сих пор остаются дискуссионными. Поскольку производители полиэтиленов в промышленных масштабах были всегда заинтересованы в получении ПЭ высокой плотности на хромоксидном катализаторе в конденсирующем режиме газофазного процесса, то многие ученые продолжают работать в этом направлении, стараясь увеличить активность хромоксидных катализаторов в газофазной полимеризации [31].

Металлоценовые катализаторы

В дополнение к катализаторам Циглера-Натта в начале 1980-х годов появились металлоценовые катализаторы, состоящие из центрального атома металла IV В группы, лиганда, содержащего циклопентадиенильную группу и активатора (также известного как сокатализатор), в качестве которого служили кислоты Льюиса, например, метилалюмоксан (MAO), фторарильные соединения бора и др. [32].

Новые катализаторы быстро привлекли внимание академических и производственных структур. Металлоценовые катализаторы являются одной из разновидностей моноцентровых катализаторов, имеющих только один тип активных центров и формирующих полимеры с узким ММР (близким к распределению Шульца-Флори). Металлоценовые катализаторы обеспечивают строгий контроль не только за молекулярным весом, ММР и кристаллической структурой образующегося полимера, но также и за положением сомономера в полимерной цепи. Структура такого катализатора, отвечающая за не-

упорядоченную, синдиотактическую и изотактическую стереорегулярность полимера, является очень важным критерием [33].

Компания Dow Chemical Company (UCC) разработала мостиковый металлоценовый катализатор, основанный на рацемической системе и мезостереоизомерах диметилсилан (2-метил-инден) дихлороциркония. Американская компания Fina Oil Chemical Company (Fina) на основе многостадийной реакции создала двойную каталитическую систему (два металлоценовых катализатора или катализатор Ц-Н/смешанный металлоценовый катализатор). Компания Basel разработала металлоценовые цирконий-содержащие моноцентровые катализаторы AVANT.

Исследования показали, что металлоценовые катализаторы на носителях можно непосредственно использовать в современных промышленных газофазных и суспензионных полимеризационных процессах, однако для этого необходимо добиться увеличения активности катализаторов и снижения их стоимости. Недавно компания Albemarle разработала технологию ActivCat, которая позволила повысить производительность традиционных металлоценовых катализаторов MAO/silica на 200 %, а компания SINOPEC BRICI представила новый модифицированный носитель MgCl_2 , который обеспечивает увеличение активности металлоценового катализатора более чем на 50 % по сравнению с традиционными катализаторами на кремнеземе.

Компанией Vorealis создан моноцентровый катализатор на основе эмульсионной технологии с идеальной сферической структурой и уникальной внутренней и внешней гомогенностью частиц. Компания Univation разработала катализатор PRODIGY, состоящий из двух моноцентровых катализаторов, металлоценового катализатора и постметаллоценового катализатора, для получения бимодального ПЭ высокой плотности в одном газофазном реакторе. В 1990-х годах Dow Chemical Company коммерциализовала технологию получения катализатора на основе металлоцена с напряженной структурой CGC (Constrained Geometry Catalyst) для производства полиолефинов с длинными разветвленными цепями в растворном процессе.

Известно, что предложена к промышленной реализации технология получения ПП с использованием металлоценовых катализаторов по лицензии LyondellBasell (Metocene) and Lummus Novolen Technology GmbH (Novocene™) [34]. Большими производственными мощностями по выпуску металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов обладает компания Albemarle.

Бум с металлоценовыми полиолефиновыми катализаторами пришелся на начало 1990-х годов.

В наши дни масштабы их практического использования оказались ниже прогнозируемых. Для МЦ катализаторов характерны такие недостатки, как высокая стоимость получаемых полимерных продуктов из-за большого расхода дорогостоящих активаторов; они оказались малопригодными для синтеза сополимеров с функциональными олефинами, поскольку металлы четвертой и пятой группы Ti, Zr и V являются оксофильными.

В свою очередь это подтолкнуло исследователей к поиску новых более эффективных и не столь дорогих катализаторов полимеризации. Поэтому уже в середине 1990-х появился интерес к разработке моноцентровых катализаторов другого нового типа – неметаллоценовых или так называемых пост-металлоценовых катализаторов.

Пост-металлоценовые катализаторы

Пост-металлоценовые системы на основе переходных металлов VIII группы Ni, Pd и Co были созданы в 1995 г, после чего разработано много других неметаллоценовых моноцентровых катализаторов, детальный обзор по которым представлен в работах [35, 36].

Пост-металлоценовые катализаторы являются одной их разновидностей одноцентровых катализаторов. Важной вехой в их разработке стало обнаружение бис(иминовых) комплексов Ni (II), способных катализировать полимеризацию этилена. Позже были открыты системы на основе никелевых комплексов, работающие без активатора, а в конце 1990-х были найдены высокоактивные бис(имино)пиридилные комплексы железа. Благодаря этому в пост-металлоценовых системах, в отличие от металлоценовых, использующих в качестве активаторов дорогостоящие кислоты Льюиса, стало возможно применять более дешевые активаторы – триалкил алюминия, алкоксиалкильные производные алюминия на $MgCl_2$ и др., что значительно упростило и главное удешевило пост-металлоценовые катализаторы [36].

В 1998 г. группа Terunori Fujita из японской Mutsui Chemicals Company разработала комплексы салицилалдиминатов и переходных металлов нового типа, известные как катализаторы FI, весьма эффективные в полимеризации олефинов. Они показали высокую полимеризационную активность для этилена, тогда как при полимеризации пропилена их стереоселективность сильно зависела от центрального металла и сокатализатора, поэтому было необходимо подбирать специальные условия для получения полипропиленов с требуемыми свойствами.

Dow Chemical Company совместно с компанией Symyx в 2004 г. разработала катализатор на ос-

нове пиридиламинного катализатора, что позволило коммерциализировать процесс полимеризации пропилена с различными олефиновыми сомономерами в широком ряду композиций с изотактическими функциями и высоким молекулярным весом. В результате под торговой маркой VERSIFY стал производиться сополимер пропилен/этилен, имеющий очень узкое ММР.

Другая инновация Dow в области создания моноцентровых катализаторов состоит в том, что при росте такой полимерной цепи ее участки синтезируются, по крайней мере, с помощью двух различных катализаторов благодаря переносу цепи между активными центрами за счет переалкилирования металл-алкильного комплекса. Так, в 2006 г. Dow сообщила об этилен-октеновых блочных сополимерах INFUSE™, получаемых по такой технологии с использованием двух катализаторов, один из которых образует ПЭ высокой плотности с более высокими температурами плавления, а второй катализатор приводит к получению эластомера с высоким встраиванием октена в этиленовую цепочку.

Полагают, что со временем характеристики пост-металлоценовых моноцентровых катализаторов могут достичь и даже превысить показатели металлоценовых катализаторов. Однако отметим, что если некоторые из пост-металлоценовых катализаторов для получения ПЭ уже внедрены в промышленную практику, то катализаторы по выпуску ПП еще находятся в стадии лабораторной разработки [37].

Отметим наиболее важные разработки в области моноцентровых катализаторов последних лет. Это:

- новые активаторы, в разы увеличивающие выход в присутствии моноцентровых катализаторов без изменения свойств образующегося полимера; простые и недорогие активаторы-подложки для упрощения процесса приготовления таких катализаторов и снижения их стоимости;
- моноцентровые катализаторы для получения ПП, конкурентные по стоимости и обеспечивающие выходы, эквивалентные выходам последнего поколения катализаторов Ц-Н;
- простые смешанные моноцентровые катализаторы, которые можно получать в потоке и напрямую подавать в реактор полимеризации, обеспечивая простой, дешевый и контролируемый способ получения полимеров нужными характеристиками;
- катализаторы для получения уникальных эластомерных продуктов с заданными свойствами на основе ПП, стереорегулярные (изотактические) и синдиотактические;
- эффективные катализаторы для получения легкообрабатываемых полиэтиленовых пленок,

благодаря чему на рынке может появиться новый сегмент с большим объемом продаж.

Ведущие компании-производители и поставщики полиолефиновых катализаторов

В производстве и поставках катализаторов для получения полиолефинов задействовано множество компаний как мирового уровня, так и местного значения [37].

Ведущие мировые компании по производству и поставкам различных полиолефиновых каталитических систем представлены в табл. 5.

Краткие сведения о ряде крупных полиолефиновых компаний приводятся ниже.

LyondellBasell – одна из крупнейших мировых полиолефиновых компаний [38]. Является лидирующим мировым производителем всех форм ПЭ с годовой мощностью 6 млн тонн; ежегодно производит 3,5 млн тонн ПЭВП, включая мощности

Таблица 5

Ведущие мировые компании-поставщики полиолефиновых катализаторов

Компания	Полиэтилен (линейный)			Полипропилен	
	Катализатор Циглера-Натта	Моноцентровый катализатор	Хромоксидные катализаторы	Катализатор Циглера-Натта	Моноцентровый катализатор
Univation	UCAT™ A, UCAT™ J	XCAT™ HP, XCAT™ EZ, PRODIGY (bimodal)	UCAT™ B, UCAT™ G, ACCLAIM™ K-100		
LyondellBasell	Avant Z		Avant C	Avant ZN (5)	Avant M, Metocene
Grace	LYNX®		MAGNAPORE®	SHAC® (4), POLYTRAK®(4), LYNX®(4), HYAMPP®(6), CONSISTA®(6)	
CB&I				NHP 401, NHP 402 series (4)	Novocene®
Dow Chemical		INSITE™			
INEOS	INcat Ziegler-Natta	INcat HPLL			INcat
Nova Chemicals	NOVACAT®	Собственный фосфинимидный катализатор для линейки SURPASS®			
Evonik	Catlyen® S 102, S 103, S 200			Catlyen® S 101, S 103	
Borealis AG				Sirius	Sirius
Amoco				CD	
Albemarle	Advantage®	ActivCat®			
Mitsui	PZ, TE, RZ			TK, RK	
Sinopec	BCE, BCG, SCG, SLC, BCS, BCH,		SCG-3/4/5, SLH, NTR	NG, NA, N, DQ, HDC, SAL, BCND, BCNX	
Toho				THC	

совместных компаний; владеет более 250 лицензированными полиэтиленовыми и полипропиленовыми установками по всему миру.

Полиолефиновая технология компании LyondellBasell обеспечивает полный набор различных сортов коммерческих полиолефиновых катализаторов под торговой маркой Avant, включая катализаторы Ц-Н для получения ПП и ПЭ, катализаторы на основе хрома для ПЭ и металлоценовые катализаторы для производства ПП. Компания Basell была ведущим поставщиком лицензированной и наиболее используемой промышленной технологии процесса Spheripol, многие годы занимающая огромную долю на мировом рынке. Даже несмотря на потерю части лицензионных поставщиков катализаторов для процесса Spheripol, вызванную сильнейшей конкуренцией в основном со стороны независимых поставщиков, за последние 10 лет компании Basell удалось успешно внедрить свои полипропиленовые катализаторы Avant ZN PP на коммерческие платформы других процессов, таких как Unipol PP, Novolen и Innovene PP.

Летом 2016 г. стало известно, что LyondellBasell приняла решение построить на побережье Мексиканского залива Gulf Coast (США) завод по производству ПЭВП [39] годовой мощностью 1,1 млрд фунтов (500000 тонн), который станет первым коммерческим заводом, применившим новую технологию LyondellBasell под названием Hyperzone PE Technology, которая представляет собой каскадный газофазный процесс на основе многозонной технологии с циркуляционным реактором. В ряде случаев технология позволяет использовать меньшее количество сырья на единицу товарной продукции, что повышает эффективность процесса получения полимодальных полиэтиленов высокой плотности. В ближайшем будущем компания собирается лицензировать технологию Hyperzone PE.

Univation Technologies (Univation) – совместное предприятие ExxonMobil и Dow Chemical Company (после чего ExxonMobil вышла из состава предприятия), лицензиар технологии Unipol PE с использованием соответствующих катализаторов [40]. Компания Univation лицензирует такие полиолефиновые катализаторы, как катализаторы Циглера-Натта USAT™ A&J для получения полиэтиленов различной плотности (ПЭВП, ПЭСП и ЛПЭНП), хромоксидные катализаторы USAT™ V&G для производства ПЭВП и ПЭСП с широким ММР, а также бимодальные катализаторы Prodigy™.

Grace Catalyst Technologies (Grace) – эта американская компания производит полиолефиновые катализаторы (сначала для получения ПЭ, затем для получения ПП) уже более тридцати лет [41].

При получении полиэтиленовых катализаторов на основе хрома компания Grace предложила использовать силикагель. Благодаря тесной связи с лицензиаром в лице ChevronPhillips, компании удалось успешно внедрить в производство свои катализаторы под названием Sylopol PE. Grace стала также поставлять на рынки катализаторы Novocat PE по лицензии Nova, катализатор Energx PE по лицензии Eastman и катализаторы для процесса Innovene PP по лицензии Ineos. В 2002 г. Grace начала производство полипропиленовых катализаторов за счет приобретения производственных катализаторных мощностей Borealis PP, а в 2006 г. выпустила на рынок катализаторы Polytrak PP (Hummel A).

Известно, что в декабре 2013 г. Grace приобрела у компании Dow Chemical Company права на газофазную технологию получения полипропилена UNIPOL®PP для производства широкого спектра полипропиленовых продуктов. Таким образом, в настоящее время технология UNIPOL®PP лицензируется Grace и теперь эта технология включает систему контроля технологии UNIPOL под названием UNIPPAC™ Process Control Software, систему SHAC™ Catalysts Systems и систему не содержащих фталатов полиолефиновых катализаторов VI поколения CONSISTA™ Catalysts Systems [42]. Благодаря этому, компания Grace стала одним из ключевых поставщиков полипропиленовых катализаторов, войдя в 2015 г. в двойку мировых промышленных лидеров. В мае 2015 г. Grace создала совместное предприятие с компанией Chevron (ART) для строительства катализаторного завода мирового уровня в Lake Charles (США). Помимо этого, в июле 2016 г. компания завершила сделку по покупке полиолефинового катализаторного бизнеса у компании BASF, включая коммерческую катализаторную платформу Lynx PP, лицензируемую компанией Chinese BRICI и научным институтом Beijing Research Institute of the Chemical Industry из Китая.

Albemarle. В ассортимент катализаторов корпорации Albemarle (США) входят полиолефиновые катализаторы металлоценового и постметаллоценового ряда, содержащие алюминий- и магний-алкилы, которые можно использовать в качестве сокатализаторов в производстве полиолефинов, эластомеров, альфа-олефинов и оловоорганических термостабилизаторов [43]. Компания поставляет катализаторы, произведенные как по технологии ActivCat, так и без нее, а также катализаторы Ц-Н под названием Advantage.

Катализатор ActivCat™, предназначенный для производства ПЭ и ПП и основанный на сокатализаторе (алюмоксане), был протестирован и сравнен со стандартными металлоценовыми катализаторами. Его производительность состави-

ла 200 % относительно металлоценовых катализаторов на носителе SiO_2 , активированных MAO, а свойства образующихся в его присутствии полимеров были эквиваленты свойствам продуктов, полученных с использованием металлоценов [44].

Заказчиками катализаторов Albemarle являются многие ведущие мировые корпорации (ExxonMobil Corporation, TOTAL S.A., Saudi Basic Industries Corporation, INEOS Group Holdings S.A.), а также ряд нефтеперерабатывающих компаний и заводов.

Mitsui Chemicals (Mitsui) – благодаря успешному катализаторному бизнесу эта японская компания занимает очень сильную позицию на мировом рынке [45]. Компании принадлежит процесс Mitsui CX slurry CSTR для получения ПЭВП, который является стандартом в Азии и широко используется в большинстве других регионов мира, а также комбинированный процесс Nurol для получения ПП, широко популярный в Азии. Компания предлагает полипропиленовую серию катализаторов ТК, РК (не содержащий фталатов диэфирный катализатор пятого поколения) и RH, полиэтиленовую серию катализаторов PZ, TE и RZ PE, а также продолжает поддерживать производство катализаторов Ц-Н и поставляет на рынок специфичные полиолефины, полученные с использованием моноцентровых катализаторов.

Toho Titanium Co., Ltd. (Toho) – являясь частью горно- и металл-добывающей компании, японская компания Toho владеет собственной полиолефиновой катализаторной технологией, благодаря чему занимает серьезную позицию на полиолефиновом рынке, предлагая различные сорта полиолефиновых катализаторов для газофазных, растворных и суспензионных процессов в Японии и в ряде других стран [46].

Полипропиленовый катализатор компании THC (Toho High-efficiency Catalyst) обладает очень высокой полимеризационной активностью и может использоваться в широком ряду процессов для производства ПП различных марок (сортности) [47].

Sinopec Catalyst Company (SCC) – эта крупнейшая китайская компания была образована для объединения в единое целое китайского катализаторного бизнеса, в частности бизнеса полиолефиновых катализаторов [48]. Основным конкурентом Sinopec является компания Xiang Yang Chemicals, а третьим производителем катализаторов на китайском рынке считается компания Sud-Chemie, которая недавно была выкуплена компанией Clariant.

Владея различными катализаторными технологиями, Sinopec поставляет на рынки ряд эффек-

тивных катализаторов Ц-Н, хромовых и металлоценовых катализаторов для получения ПП и ПЭ, благодаря чему фактически занимает половину китайского рынка полиолефиновых катализаторов. Сведения о таких катализаторах компании, приведенные в [49], объединены нами в Таблицах 6 и 7.

Xiang Yang Chemicals Group. Вторая на рынке после Sinopec крупнейшая китайская компания Xiang Yang Chemicals Group (Yingkou), созданная в 1984 г. [50], специализируется на синтезе эффективных катализаторов полимеризации, в частности, полиэтиленовых (серия XY) и полипропиленовых (серия CS) катализаторов (табл. 8). Xiang Yang является дочерней фирмой известной торговой компании DEAL BELT International Trade Co., Ltd. (Китай) [51], на которую на китайском рынке приходится более половины поставок полиолефиновых катализаторов.

Положение на мировом рынке полиолефинов и полиолефиновых катализаторов

Общая ситуация на полиолефиновом рынке

Индустрия полиолефинов зародилась и традиционно базировалась в Европе, Японии и Северной Америке. Именно здесь в 1940-х – 1950-х гг. началось промышленное производство полиолефинов, окончательно сформировавшееся в 1980-х – 1990-х гг., и были разработаны первые технологии по производству полиолефиновых катализаторов, а в середине 1990-х годов на полиолефиновом рынке существенно возросла роль Китая [52].

Мировой рынок полиолефинов сейчас стабилен и успешно развивается. Отмечается [53], что за последние годы на нем произошли серьезные изменения, затронувшие:

- динамику рынка (возникли существенные региональные отличия, увеличилась зависимость мирового рынка от спроса/предложения на полиолефины в Китае);

- природу исходных сырьевых материалов (открытие шельфового газа в США, наметившаяся в Китае тенденция получения олефинов на основе угля и путем дегидрирования пропана, неясность с масштабами и сроками внедрения новых полиолефиновых мощностей);

- экологические аспекты (необходимость замены пластиковых пакетов, рост спроса на биопластики);

- базовые полиолефиновые технологии (требуется увеличение масштабов производства пластиков с особыми характеристиками по индивидуальным заказам).

Катализаторы компании Sinoprec для получения полиэтилена

Тип процесса	Катализатор	Процесс	Активность катализатора	Полимерный продукт ^{*)}
Суспензионный	NTR серия (Cr-серия)	Phillips	NTR-971: 3-5 кг·ПЭ/г·кат NTR-973: 2-4 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП с очень высоким ММР ПЭВП с широким ММР
	ВСЕ (Ti-носитель)	Mitsui CX Innovene S Holstalen	≥ 30 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП (PE80 и PE100)
	ВСЕ-С (Ti-носитель)	Mitsui slurry Hostalen slurry	≥ 33 кг·ПЭ/г·кат	Полимер для производства специальных хлорированных полимеров (УЕС-5505Т, др.)
	ВСЕ-S (Ti-носитель)	Mitsui CX Innovene S Holstalen	≥ 33 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП
	ВСН (Ti-носитель)	Mitsui CX	≥ 2,5 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП
Газо-фазный	BCS02	Unipol	≥ 8 кг·ПЭ/г·кат	Полиэтилены любой плотности
	SCG-1 серия (ЦН)	Unipol	SCG-1(I): 4-6 кг·ПЭ/г·кат SCG-1(II): 6-8 кг·ПЭ/г·кат SCG-1(III): 6-8 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП ЛПЭНП ПЭВП
	SLC-S (ЦН)	Unipol	15-30 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП, ПЭСР и ЛПЭНП с узким ММР
	SLC-G (ЦН)	Unipol	8-12 кг·ПЭ/г·кат	ПЭСР и ЛПЭНП с узким ММР
	SLG-3/4/5 (Cr-серия)	Unipol	SLG-3: 6-9 кг·ПЭ/г·кат SLG-4: 6-11 кг·ПЭ/г·кат SLG-5: 3-6 кг·ПЭ/г·кат	ПЭВП со средним ММР ЛПЭНП со средним ММР ПЭВП с широким ММР
	SLH серия (Cr-серия)	Unipol	SLH-211: 6-11 кг·ПЭ/г·кат SLH-511 и SLH-511 – успешно испытаны в процессе BP-Innovene	ЛПЭНП с узким ММР
	SLC-i	Innovene	5-8 кг·ПЭ/г·кат	ЛПЭНП с узким ММР
	SLC-B серия	BORSTAR	SLC-B(25e): 11-14 кг·ПЭ/г·кат SLC-B(40e): 11-18 кг·ПЭ/г·кат	Полиэтилен для производства труб Полиэтилен для производства суперпрочных пленок

^{*)} ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭСР – полиэтилен средней плотности; ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности.

В 2015 г. мировой спрос на полиолефины увеличился на 5,5 %. Рынок полиолефинов активно развивался в Северной Америке, Европе, Восточной Европе и Турции, тогда как изначально многообещающие рынки Южной Америки (Бразилия, Аргентина и Венесуэла) сильно замедлили свое развитие из-за политических и экономических беспорядков [54].

Специалисты аналитической компании Report-linker предполагают, что период 2015 – 2020 гг. мировые полиолефиновые мощности должны будут увеличиваться со среднегодовой скоростью 4–5 %. Самый большой рост отрасли будет наблюдаться в Азии, относительно высокий рост ожидается также на Ближнем Востоке, в Северной Африке и Северной и Южной Америке, в то время как Европа

Катализаторы компании Sinopet для получения полипропилена

Катализатор	Активность катализатора (5 л емкость для полимеризации, протекающей в жидком пропилене в течение 2 часов при 70 °С и 0,2 МПа Н ₂)	Процесс
DQC серия (сферический)	≥ 50 кг·ПП/г·кат	Spheripol-I, Spheripol-II,
DQ	≥ 45 кг·ПП/г·кат	Spheripol-I, Spheripol-II,
DQS серия (сферический)	≥ 55 кг·ПП/г·кат	Spheripol, Spheripol-II, Spherizone
BCND серия (сферический)	≥ 60 кг·ПП/г·кат	Hypol, Novolen, Unipol, Innovene, Loop Process
BCNX серия (Ti-серия, гранулированный, на носителе)	≥ 58 кг·ПП/г·кат	Газофазная, суспензионная или растворная полимеризация
NA (Ti-серия, гранулированный)	≥ 58 кг·ПП/г·кат	Растворная полимеризация
NG (Ti-частицы)	≥ 55 кг·ПП/г·кат	Innovene, Novolen, Unipol
N серия (Ti-серия, гранулированный)	≥ 45 кг·ПП/г·кат	Hypol, Loop process
SAL (Ti-серия, гранулированный)	≥ 58 кг·ПП/г·кат	Innovene
HDC (сферический)	≥ 50 кг·ПП/г·кат	Spheripol-I, Spheripol-II,

и Япония сохраняют и/или реконструируют существующие полиолефиновые производства, не реализуя при этом новые проекты [55]. Что касается стоимости мирового рынка полиолефинов в целом, то согласно компании market Research Report [56], в период 2016–2022 г. мировой рынок полиолефинов в стоимостном выражении будет развиваться со скоростью роста около 7 % год, в результате чего к 2022 г. его стоимость составит 300 млрд долларов. Специалисты компании Grand View Research [57] оценили размер мирового рынка полиолефинов в 2016 г. по производству на уровне 149.78 млн тонн.

Самым быстро растущим на рынке полиолефином по объемам производства является полиэтилен. В прогнозируемый компанией период 2018–2025 гг. скорость роста объемов производства ПЭ ожидается на уровне 6,4 % в год. Близки к этим показателям и данные компании Market Research Report: производство ПЭ в 2016 г. – 152 млн тонн, скорость роста объемов его производства – 6,38 %, производство ПЭ в 2025 г. должно составить 256 млн тонн [58].

Консалтинговая компания Lucintel прогнозировала, что мировой рынок полиэтилена в период 2012–2017 гг. будет развиваться со средней скоростью 3,5 % в год и в 2017 г. достигнет 148 млрд дол-

ларов в стоимостном выражении [59]. Стоимость мирового рынка полиэтилена в 2017 г., исходя из данных компании Zion Market Research, составила 163 млрд долларов и, согласно прогнозам компании к 2024 г. достигнет значения в 215 млрд долларов, увеличиваясь в период 2017–2024 гг. на 4 % в год и чуть выше [60]. Индустрия полиэтилена сильно зависит от комбинации таких факторов, как цены на исходное сырье (сырая нефть и нефтя), стоимость энергоресурсов, экологические нормативы, государственное регулирование и пр.

Согласно данным компании Transparency Market Trsearch, стоимость мирового рынка полипропилена в 2014 г. составила 81,6 млрд долларов и к концу 2023 г. достигнет значения в 133,3 млрд долларов, возрастая в период 2015–2023 гг. со среднегодовой скоростью в 5,7 % [61]. Мировой спрос на полипропилен в 2014 г. составил около 88 млн тонн, в 2016 г. – около 100 млн тонн и, согласно прогнозам, к 2023 г. достигнет почти 130 млн тонн.

На рис. 4 отражено суммарное производство базовых полиолефинов по регионам и среднегодовой рост их потребления в 2015 г. на основе данных аналитической компании ICIS [62].

Особо следует отметить роль на мировом полиолефиновом рынке Китая, где к настоящему

Полиолефиновые катализаторы компании Xiang Yang Chemicals Group

Катализатор	Характеристика	Основные клиенты		Другие соответствующие процессы
		Процесс	Компания	
Полиэтиленовые катализаторы				
XY-H	Ti-катализатор Ц-Н на носителе для производства ПЭВП	Mitsui CX	PetroChina (Daning) PetroChina (Lanzhou)	SpherileneHostalen- Unipol
XY-L	Ti-катализатор Ц-Н на носителе для получения ЛПЭНП	DOW Unipol	PetroChina (Jilin) PetroChina (Lanzhou) Sinopec (Guangzhou)	SpherileneInnovene
XY-S	Катализатор Ц-Н на носителе для производства ПЭВП	DOW Unipol	PetroChina (Lanzhou) SINOPEC SABIC (TianJin)	SpherileneInnovene
Полипропиленовые катализаторы				
CS-1	Катализаторы для производства полимеров	Amoco	PetroChina (Liaoyang) Sinopec (Yangzi)	HerculesSolvayRexall- SumitimoSpheripol- BostarInnovene- Spherizone
		Hypol	LiaoNing (HuaJin) Sinopec (Yangzi)	
		Continuous Loop Reactor	China Petrochemical (Chanling, Wuhan)	
CS-2	Сферические катализаторы Ц-Н нового поколения для непрерывных полимеризационных процессов	Spheripol	Dalian West PacificPetroChina (Fushun) Sinopec (Qilu) Sinopec (Zhonquyan) Shaanxi (Yanchang)	UnipolNovelen- InnoveneSpherizone
		Continuous Loop Reactor	PetroChina (Daging) Sinopec (Jinan)Sinopec (Jinmen)Sinopec (Fujian)	
		Hypol	Luoyang /Sinopec	

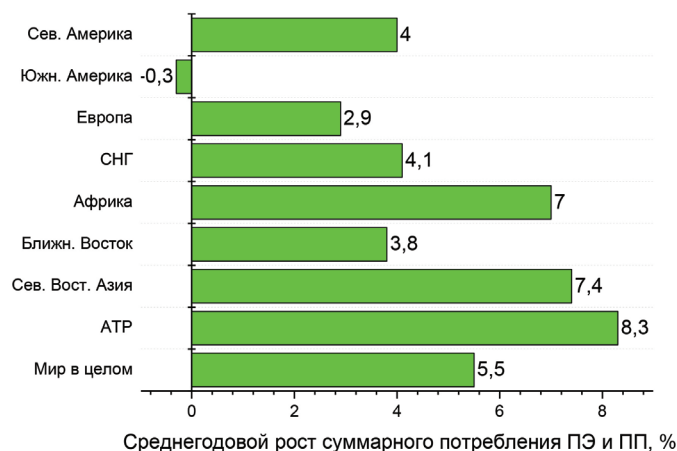
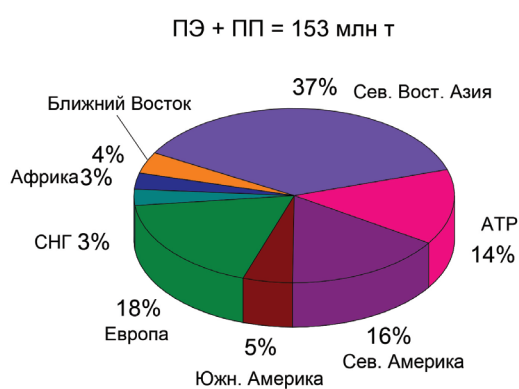


Рис. 4. Суммарное производство базовых полиолефинов ПЭ и ПП по регионам и среднегодовой рост их суммарного потребления в 2015 г. [62]

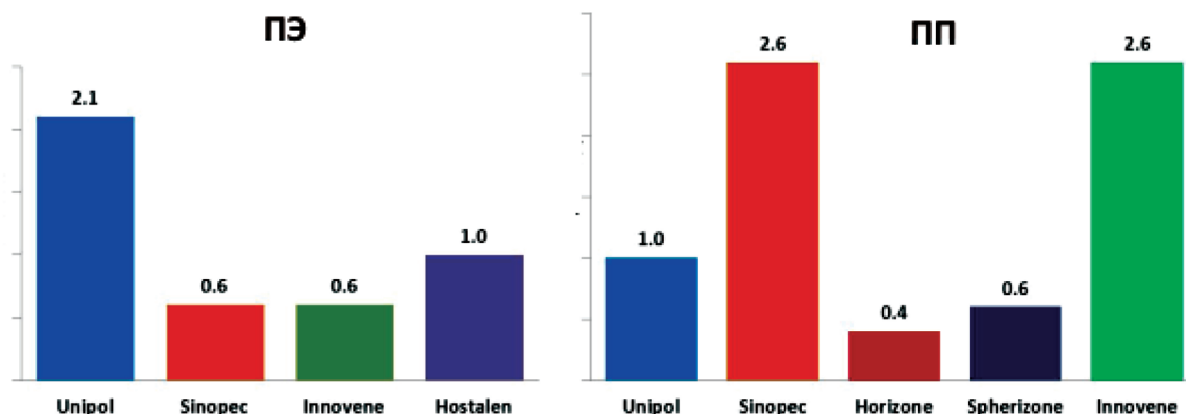


Рис. 5. Лицензионные мощности Китая по производству ПЭ и ПП в период 2012–2016 гг. (млн тонн в год) [64]

времени сформировалась вполне жизнеспособная и активно развивающаяся отечественная индустрия полиолефинов. На рынке стран Азиатско-Тихоокеанского Региона (АТР) Китай занимает долю 23 % по потреблению полиолефинов. В 2015 г. в стране было произведено 18 млн тонн ПП, что на 18 % превысило уровень 2014 г. Китай также является и основным мировым импортером полиолефинов: в 2015 г. страна импортировала 4,9 млн тонн ПП и более 10 млн тонн ПЭ [63]. На рынке Китая в ближайшие годы запланирован ввод значительных дополнительных полиолефиновых мощностей, в частности, за счет дегидрирования пропана, что должно еще более ускорить развитие рынка полиолефиновых катализаторов в стране. Лицензионные мощности Китая по производству базовых полиолефинов ПЭ и ПП в период 2012–2016 гг., представлены на рис. 5 [64].

Наряду с лицензионными технологиями в Китае используется также технология HORIZONE PP, разработанная в японской корпорации JPP, основанная на газофазном процессе JPP HORIZONE Process для получения полипропилена, который осуществляется в двух горизонтальных реакторах с механическим перемешиванием и отводом тепла за счет испарения жидкого пропилена [65].

Недавно японская Mitsui Chemicals Inc. (MCI) и китайская China Petroleum & Chemical Corp. (Sinopec) сообщили о запуске одного из крупнейших в мире заводов EPT (Ethylene-Propylene-diene Terpolymer) в рамках деятельности их совместного предприятия Shanghai Sinopec Mitsui Elastomers, Co., Ltd. (Шанхай, Китай, SSME), созданного в 2012 г. [66]. Производительность нового завода составляет 756 000 тонн/год, используемая технология – Mitsui Chemicals' metallocene catalyst tech-

nology (в другом источнике [67] эта технология подается под названием Sinopec Mitsui EPT). Еще один крупнейший в мире производитель полиолефинов – китайская компания Xiang Yang Chemicals Group является владелицей семи действующих полиолефиновых производств [68].

Старается наращивать свой традиционный полиолефиновый бизнес и Северная Америка, где в период 2014–2020 гг. будут введены в строй новые дополнительные полиэтиленовые мощности: ChevronPhillips (Cedar Bayou, TX), Dow (Freeport, TX), ExxonMobil (Baytown, TX), Shell (Monaca), Braskem Ideas (Mexico) на уровне 1000–1500 тыс. тонн в год.

Быстрыми темпами сейчас развивается рынок полиолефинов в Северо-Восточной Азии, на Ближнем Востоке и Африке. Так, ожидалось, что в период с 2007 по 2017 гг. мощности по выработке ПЭ и ПП в Северо-Восточной Азии должны увеличиться почти в два раза и достигнуть 25 % мировых производственных мощностей по ПЭ и 41 % мировых полипропиленовых мощностей [69] (окончательные цифры пока публиковались). Крупнейшим производителем базовых полиолефинов в Южной Африке является компания SafriPol, которая специализируется на выпуске ПП и ПЭВП [70].

К 2020 г., согласно прогнозам, в мировом производстве полиолефинов будет лидировать Ближний Восток, где велики запасы дешевого и доступного сырья. За последние два десятилетия в этом регионе существенно возросла роль Ирана, национальная нефтехимическая компания которого NPC (Iran's National Petrochemical Company) подверглась серьезным структурным и технологическим изменениям. В стране выдвинут ряд проектов по дальнейшему расширению существующих производственных мощностей и разработке собственных

Международная торговля базовыми полиолефинами ПЭ и ПП (экспорт-импорт) в 2016 г. [74] (млн тонн)

Экспортер\ Импортёр	Ближний Восток	Северо-Восточная Азия	Европа	Азия и АТР	Африка	Бывший СССР	Южная и Центральная Америка	Северная Америка	Σ импорт
Ближний Восток		0,22	0,20	0,11	0,01	0,00	0,02	0,11	0,67
Северо-Восточная Азия	6,63		0,59	3,78	0,07	0,28	0,13	0,92	12,40
Европа	4,86	0,86		0,44	0,47	0,40	0,33	0,72	8,08
Азия и АТР	5,09	1,49	0,32		0,03	0,01	0,02	0,44	7,40
Африка	2,45	0,31	0,37	0,30		0,01	0,03	0,20	3,67
Бывший СССР	0,39	0,13	0,53	0,06	0,00		0,00	0,01	1,12
Южная и Центральная Америка	0,30	0,32	0,25	0,14	0,02	0,02		1,47	2,52
Северная Америка	0,13	0,22	0,16	0,12	0,01	0,00	0,19		0,83
Σ экспорт	19,85	3,55	2,42	4,95	0,61	0,72	0,72	3,87	

инновационных полиолефиновых технологий. Сейчас полиолефиновые мощности Ирана (ПЭВП, ПЭНП, ЛПЭНП, ПП и ряд других) состоят из семнадцати объектов, располагающихся в разных экономических зонах и составляют 5364 тыс. тонн [71]. Производимые в Иране полиолефины по большей части поставляются в Китай, однако в перспективе Иран готов перенаправить вплоть до пятой части своего годового экспорта ПЭ и ПП из Азии в Европу, рассчитывая на рынки Германии, Италии и Испании [72]. Основными поставщиками полиолефинов в эти страны традиционно являются Бахрейн, Кувейт, Катар, Оман, Саудовская Аравия и Объединенные Арабские Эмираты, входящие в состав Совета по сотрудничеству стран Персидского залива (Gulf Cooperation Council). Представители Совета, и без того остро конкурирующие между собой в качестве крупных поставщиков на перечисленные европейские рынки, справедливо опасаются, что появление Ирана еще более ужесточит уровень наблюдаемой конкуренции.

Полагают, что в ближайшее время потребление ПЭ и ПП в развивающихся странах может увеличиться в три раза и достичь уровня развитых стран [73]. Успешно развивается, согласно данным компании ICIS, и международная торговля полиолефинами [74] (таблица 9).

На рынке металлоценовых полиолефинов

Что касается мирового рынка конкретно металлоценовых полиолефинов (суммарно металлоценового ПЭ и металлоценового ПП), то в 2015 г.

в стоимостном выражении он равнялся 7,89 млрд долларов и, согласно прогнозам компании Market-andMarket, к 2021 г. должен достичь значения 14,05 млрд долларов, при средней скорости увеличения в размере 10,15 % в год [75]. Стимулом дальнейшего развития рынка металлоценовых полиолефинов будет увеличение потребности в таких областях, как упаковочные материалы для пищевых и непищевых продуктов, а также автомобилестроение. Крупнейшим и быстро развивающимся рынком металлоценовых ПО является АТР, где Китай представлен самым большим рынком, а Индия – самым растущим рынком. Ключевыми игроками на рынке металлоценовых полиолефинов являются компании ExxonMobil (США), The Dow Chemical Company (США), LyondellBasel Industries Holdings B.V. (Нидерланды), Chevron Phillips Chemical Company LLC (США), Total SA (Франция), SABIC (Саудовская Аравия), Japan Polychem Corporation Ltd. (Япония), Braskem AG (Бразилия), LG Chem Ltd. (Южная Корея).

Стоимость мирового рынка металлоценового полиэтилена в 2018 г., согласно [76], составила 4,99 млрд долларов и к 2023 г. должна достичь 6,98 млрд долларов при среднегодовой скорости увеличения на уровне 6,9 % в период 2018–2023 гг. Ведущие компании-производители металлоценового ПЭ: Sasol (Южная Африка), Braskem (Бразилия), Reliance (Индия), Mitsui (Япония), ExxonMobil (США), Dow Chemical, LyondellBasell (Нидерланды), SABIC (Саудовская Аравия), Borealis (Австрия), Formosa (Тайвань), INEOS (Великобритания), Westlake (США), NOVA Chemicals (Канада) [77].

Ключевыми игроками на мировом рынке металлоценового полипропилена являются компании: ExxonMobil (США), LyondellBasell Нидерланды), TOTAL (Франция), JPP (Япония), Mistui Chemicals (Япония), PolyMirae (Южная орея), Clariant (Швейцария) [78].

Из представленных выше данных по рынку полиолефинов в целом и рынку металлоценовых полиолефинов в частности можно сделать следующие выводы:

- в период 2015 – 2021 гг. рынок металлоценовых полиолефинов будет развиваться со средней скоростью 10,15 % в год [75], тогда как рынок полиолефинов в целом – на уровне 6,4 % в год [57], то есть доля металлоценовых ПО на общем рынке полиолефинов в ближайшее время будет расти;

- рынок металлоценового ПЭ растет со средней скоростью около 7 % в год [79], в рынок полиэтилена в целом – со скоростью 4 % в год [60], то есть доля производства металлоценового ПЭ на общем полиэтиленовом рынке также растет;

- производство полипропилена в целом увеличивается со средней скоростью 5,7 % в год [61] и, основываясь на общей тенденции развития рынка полиолефинов, можно ожидать, что доля металлоценового ПП на рынке будет также возрастать.

Таким образом, в ближайшее время будет наблюдаться как рост рынка полиолефинов в целом, так и еще в большей степени рынка металлоценовых полиолефинов, в связи с чем естественно потребуются увеличение разнообразия и выпуска высокоэффективных катализаторов полимеризации с улучшенными рабочими характеристиками.

На рынке полиолефиновых катализаторов

Полиолефиновые катализаторы занимают крупнейший сектор на мировом полиолефиновом рынке с долей 50–60 % в стоимостном выражении [80].

В настоящее время в мировой индустрии полиолефиновых катализаторов, как и в индустрии полиолефинов в целом, наблюдаются существенные структурные изменения. На рынке появилось много независимых поставщиков полиолефиновых катализаторов, при этом мировой спрос на них переместился в менее развитые регионы, что обеспечивает возможности выхода на рынок новых игроков. Если сейчас индустрия полиолефиновых катализаторов базируется в Европе, Японии, Северной Америке и Китае, то в недалеком будущем в рынок могут войти Ближний Восток, страны АТР (особенно Корея) и в перспективе Латинская Америка, Восточная Европа/Центральная Азия и Индия. В этих регионах, испытывающих недостаток в местных производителях-поставщиках катализаторов,

могут успешно развернуть свой бизнес такие ведущие мировые компании, как Sabic, NPC, Braskem, Reliance и др., а также ряд новых игроков.

Что касается России, то производство катализаторов полимеризации олефинов в нашей стране пока отсутствует. В промышленном производстве практически всего полипропилена (около 1,5 млн тонн/год) и трети полиэтилена в нашей стране задействованы титан-магниево катализаторы, на 100 % импортируемые от зарубежных поставщиков. Сообщается [81], что скоро завод катализаторов для производства ПП и ПЭ может появиться в Северске (городе-спутнике Томска). Строительство завода мощностью 100 тонн катализаторов в год различных модификаций будет реализовываться в рамках национального проекта, основанного на инновационных разработках ученых Института катализа СО РАН по импортозамещению [82]. В настоящее время идет активный поиск инвестора для развертывания строительства.

Согласно [28], за последние годы в мировой полимерной индустрии утвердились три основных типа поставщиков катализаторов для получения полиолефинов: а) группа доминирующих провайдеров интегрированных технологий и поставщиков катализаторов (integrated process technology providers and catalyst suppliers); б) группа ряда крупных независимых поставщиков (independent catalyst suppliers), снабжающих рынок широким спектром катализаторов для различных полимеризационных процессов; в) группа производителей катализаторов по лицензии известных компаний (catalyst toll producers) в местах дислокации полиолефиновых производств.

Анализ нынешнего положения на рынке полиолефиновых катализаторов указывает на многочисленные слияния/приобретения бизнеса, договорные соглашения, вхождение на рынок новых игроков. Некоторые интегрированные поставщики полиолефиновых катализаторов (особенно компания Basell) в последние годы стали придерживаться стратегии проникновения на платформы других продуцентов, что обеспечивает возможность расширения и появления на рынке новых альтернативных типов каталитических систем. Так, например, компания Clariant, владеющая бизнесом полиолефиновых катализаторов компании Sud-Chemie, в 2013 г. подписала долговременное соглашение с лицензиаром Lummus Novolen о совместной разработке новых полипропиленовых катализаторов. Это соглашение предусматривает строительство завода-изготовителя катализаторов в США и получение лицензий от компании Novolen PP, а также возможно и от других производителей полипропилена.

Мировой рынок полиолефиновых катализаторов в целом в 2014 г. оценивался в 1 млрд 313 млн долл. и, согласно прогнозам компании Reportlinker, в период 2015–2020 гг. должен расти со скоростью 5,1 % в год [55]. По оценкам специалистов компании Mordor Intelligence [63], в 2016 г. мировой рынок полиолефиновых катализаторов в стоимостном выражении составил в 1 млрд 450 млн долл. и ожидается, что он достигнет 1 млрд 870 млн долл. к 2021 г. со среднегодовой скоростью роста в этот период на уровне 5,2 %.

Самым крупным рынком полиолефиновых катализаторов с долей более 45,3 % от мирового рынка является Азиатско-Тихоокеанский Регион, где за последнее время были построены гигантские полиолефиновые мощности. Рынок быстро растет и в таких странах, как Китай, Южная Корея, Индия, Саудовская Аравия, Бразилия и др. Полагают, что появление огромного числа производителей из стран АТР позволит снизить импортную зависимость этого региона, что послужит стимулом к дальнейшему развитию мирового рынка полиолефиновой индустрии в целом.

В рамках активно действующей в Китае программы импортозамещения отечественные компании Sinopec и Xiang Yang в сотрудничестве с местными университетами и научно-исследовательскими институтами разработали и уже успешно осуществляют промышленный выпуск ряда собственных высокоэффективных ПЭ и ПП катализаторов. Что касается металлоценовых катализаторов, то в Китае их разработкой занимаются в таких научных учреждениях, как Petroleum Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing Chemical Engineering Institute, Zhejiang University и ряде других, о чем свидетельствует большое количество патентов. Первый полиолефиновый металлоценовый катализатор был создан в этой стране в Beijing Chemical Engineering Institute в 1985 г. Катализатор прошел успешные пилотные испытания в Sinopec Qilu Company на установке по получению одной из разновидностей полиэтилена. Большие успехи Китая в создании металлоценовых катализаторов достигнуты также в компаниях China Petroleum и Chemical Research Centre [83]. А китайская компания Xiang Yang Chemicals Group (крупнейший в мире производитель полиолефиновых катализаторов) недавно завершила патентование своего нового высокоактивного не содержащего фталатов катализатора.

На мировом рынке в основном задействованы такие промышленные полиолефиновые катализаторы, как модифицированные катализаторы Циглера-Натта и хромовые катализаторы на диоксиде кремния в качестве носителя, при этом высокосто-

имостные металлоценовые или другие моноцентровые катализаторы пока не завоевали должной признательности в промышленности.

Ключевыми характеристиками коммерческих полиолефиновых катализаторов являются их активность, цена, возможность транспортировки и подачи в реактор, время приготовления, стоимость исходного сырья, сроки хранения и сохранения активности и т.д. Компании-производители полиэтилена, которые сами могут производить необходимые для полимеризации катализаторы непосредственно на своих производствах, имеют значительные преимущества в ценовом плане по сравнению с компаниями, которые ограничены лицензионными соглашениями или иными факторами, запрещающими собственное производство катализаторов для внутреннего использования.

Согласно прогнозам, развитие рынка полиолефиновых катализаторов в будущем будет определяться дешевизной и легкой доступностью сырья в США и Китае, а также растущим спросом со стороны упаковочной тары, строительства и архитектуры. Барьером для развития рынка катализаторов может стать высокая стоимость их производства. С другой стороны, имеются и большие перспективы развития рынка полиолефиновых катализаторов, поскольку наблюдается устойчивая потребность в разработке структурно более сложных полимеров. Сейчас около четверти инноваций в полиолефиновой отрасли приходится на характеристики конечных продуктов, а это требует разработки новых все более эффективных каталитических систем [54]. В целом отмечается, что катализаторы для получения ПП прошли более сложный путь развития и попадания на рынок по сравнению с катализаторами для ПЭ, так как последние уже изначально обладали относительно хорошей производительностью [84].

Ситуация на рынке полиэтиленовых катализаторов такова. Ведущие компании-производители катализаторов для производства линейного полиэтилена, включая катализаторы Циглера-Натта, хромовые и металлоценовые катализаторы, и их доля на мировом рынке приводятся на рис. 6 [28]. Это компании Basell, Univation, Grace, Mitsui и Sinopec, тогда как под «другими» производителям подразумеваются компании Xiang Yang, PQ, BASF, Albemarle и ряд других.

В исследовании мирового рынка полиэтиленовых катализаторов компании Chemical Market Resources Inc. (CMR) [85] отмечается, что полиэтилены низкого давления обычно получают в присутствии традиционных катализаторов (катализаторы ZN и хромовые), или моноцентровых катализаторов (металлоценовые). Эти процессы хорошо реализу-

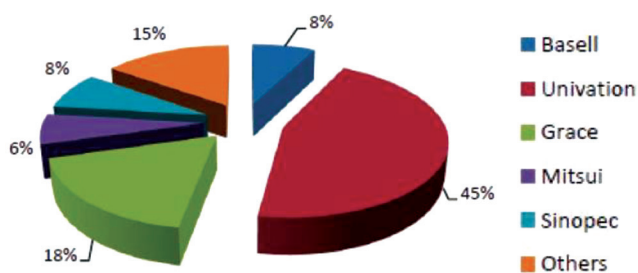


Рис. 6. Ведущие мировые компании-производители катализаторов для получения линейного полиэтилена (2013 г.) [28]

ются в газофазных, сларри-петлевых или в реакторах с непрерывным перемешиванием; часто для оптимизации процесса полимеризации и характеристик получаемых полиэтиленов используются многоцелевые многофункциональные реакторы.

Эксперты CMR прогнозируют, что среднегодовой рост индустрии полиэтиленов низкого давления в период 2015–2020 гг. составит приблизительно 4,0–4,2 %. Из-за усиленной эксплуатации шельфового газа в США, в течение ближайших трех лет ожидается существенное увеличение производственных полиэтиленовых мощностей в Северной Америке. При этом уже сейчас новые мощности по производству полиэтиленов и соответствующих каталитических систем активно создаются на Ближнем Востоке, а также продолжается их стремительный запуск в Китае. Бурное развитие ряда новых регионов и замедление темпов роста в традиционно развитых регионах должно привести к сдвигу спроса на ПЭ катализаторы и изменению мировых полиэтиленовых мощностей [85].

Состояние рынка полипропиленовых катализаторов тесно связано с положением на рынке самих полипропиленов, при получении которых они используются. По данным аналитической компании TownsendSolutions [86], в период 2005 – 2015 гг. мировые мощности ПП увеличились на 30,798 тыс. тонн, а мировой спрос на полипропилен рос со среднегодовой скоростью 4,1 %. Согласно прогнозам компании, в период 2015–2033 гг. мировые пропиленовые мощности вырастут на 27,275 тыс. тонн и составят 57,073 тыс. тонн, при этом спрос на полипропилен будет увеличиваться со средней скоростью 3,8 % в год. Это в свою очередь приведет к повышению спроса на полипропиленовые катализаторы, к которым относятся катализаторы Циглера-Натта, металлоценовые катализаторы и сокатализаторные системы.

Ключевыми регионами на рынке полипропиленовых катализаторов сейчас являются стра-

ны АТР, Северная Америка, Европа. Так, согласно данным компании MarketsandMarkers (США), на мировом рынке полипропиленовых катализаторов в 2014 г. по объему продаж и по стоимости доминировал Азиатско-Тихоокеанский Регион с долей, превышающей 60 % общего рынка. При этом Китай был и самым крупным в мире потребителем пропиленовых катализаторов (второе место принадлежит Германии). Крупнейшими игроками на рынке являются китайские компании Sinopet и W.R. Grace [87].

На рынке полипропиленовых катализаторов продолжают доминировать катализаторы Циглера-Натта (около 80 % мирового рынка в стоимостном выражении в 2014 г.). Доля ведущих компаний-производителей катализаторов Циглера-Натта для производства полипропилена в 2013 г. представлена на рис. 7 [28]. Это компании Basell, BASF, Grace (включая катализаторный бизнес Unipol PP, недавно полученный от Dow), Mitsui, Toho и Sinopet, а в категорию «другие» вошли Xiang Yang, Sud-Chimie (Clariant), Sabic и Reliance.

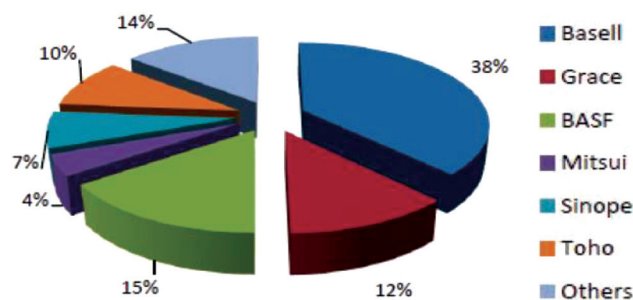


Рис. 7. Ведущие компании-производители катализаторов Циглера-Натта для получения полипропилена (2013 г.) [28]

Согласно прогнозам компании MarketsandMarkets, в период 2015 – 2020 гг. должен повыситься интерес к использованию в производстве ПП также и металлоценовых катализаторов [87].

Заключение

В целом индустрия полиолефинов до сих пор сталкивается с необходимостью решения ряда важнейших задач фундаментального, прикладного и экологического характера [88]. Несмотря на то, что первые каталитические процессы получения полиолефинов были созданы более шестидесяти лет назад, исследования в области катализа процессов полимеризации олефинов до сих пор остаются весьма актуальными. В долгосрочной перспективе, опираясь на многолетний научный

и практический опыт, необходимо будет совершенствовать известные и создавать новые каталитические системы скорее всего в следующих приоритетных направлениях:

- катализаторы с улучшенными свойствами для получения полиолефинов определенной микроструктуры и морфологии;

- катализаторы для сополимеризации и гомополимеризации полярных мономеров с возможностью регулирования конфигурации полимерных цепей;

- *in situ* получение нано- и микронаполненных композитов для синтеза биоразлагаемых полимерных материалов;

- новое поколение катализаторов, отвечающих строгим международным нормативам, в частности, таким как REACH и FDA (Food and Drug Administration).

- снижение стоимости полиолефиновых катализаторов.

Анализ показал, что на мировом рынке полиолефиновых катализаторов, которые в свою очередь занимают крупнейший сектор и постоянно востребованы на мировом рынке полиолефинов (спрос на них растет в среднем на 4 – 5 % в год), в настоящее время происходят глобальные структурные изменения. Если раньше среди региональных рынков лидировали Европа и Северная Америка, то сейчас самым крупным рынком с долей более 45,3 % от мирового является Азиатско-Тихоокеанский Регион (и в первую очередь Китай), а в ближайшее время, согласно прогнозам, наибольший рост спроса и развитие рынка будут наблюдаться на Ближнем и Дальнем Востоке (в перспективе в Латинской Америке и Центральной Азии). Перемещение спроса на полиолефиновые катализаторы в менее развитые регионы приведет к появлению большого числа новых независимых производителей и усилению конкуренции между ними, что будет способствовать дальнейшему развитию рынка полиолефинов и полиолефиновых катализаторов.

При этом наряду с ростом рынка полиолефинов в целом растет и доля продуктов, получаемых с помощью передовых инновационных технологий и катализаторов. Так, например, рынок металлоцементных полиолефинов растет со средней скоростью 10,15 % в год, что значительно превышает темпы развития рынка всех полиолефинов в целом. Это говорит о восприимчивости мирового полиолефинового рынка к инновациям в области разработки каталитических систем.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., шифр темы 0089-2014-0032.

Литература

1. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. *Angew. Chem.* 1955. v. 67. p. 426.
2. Nowlin T.E. *Business and Technology of the Global Polyethylene Industry. An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products.* ISBN 978-1-118-94598-8. WILEY Scrivener Publishing. 2014. 403 p.
3. Stalzer M.M., Delferro M., Marks T.J. *Polyolefins. Catal. Lett.* 2014. v. 145. P. 3.
4. Alma'adeed M.A.-A., Krupa I. Introduction. In *Polyolefin Compounds and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials.* Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg. Germany. 2016. p. 1.
5. Hutley T.J., Ouederni M. *Polyolefins. The History and Economic Impact.* In *Polyolefin Compounds and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials;* Springer International Publishing: Berlin/Heidelberg, Germany. 2016. p. 13.
6. Severn J.R., Chadwick J.C. (Eds.) *Tailor-Made Polymers.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. Germany. 2008.
7. Sedov I.V., Matkovsky P.E. *Russian Chemical Reviews.* 2012. v. 81(3). p. 239.
8. *Polyolefin Reaction Engineering, First Edition.* Eds.: Joao B. P. Soares and Timothy F. L. McKenna. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012. Weinheim. Germany. 328 p.
9. Sturzel M., Mihan S., Mulhaupt R. *Chem. Rev.* 2016. v. 116 (3). p. 1398.
10. Kaminsky W., Sinn H. *Adv. Polym. Sci.* 2013. v. 258. p. 1.
11. Takeuchi D. *Dalton Trans.* 2010. v. 39. p. 311.
12. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson Ch. *Polymers.* 2017. v. 9. p. 185. doi:10.3390/polym9060185.
13. Shamiri A., Hussain M.A., Mjalli F.S, Shhafaeyant M.S., Mostoufi N. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. v. 53(21). p. 8694. DOI: 10.1021/ie501155h.
14. Cardoso M.N., Fisch A.G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. v. 55(35). p. 9426. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02490.
15. Meng Weijuan, Li Jianwei, Chen Biaohua, Li Hongbo. *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 2013. v. 21(8). p. 850. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60553-4.
16. Liuzhong Li, Aiyou Hao Ruihua Cheng, Boping Liu. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2011. v. 5(1). p. 89. DOI:10.1007/s11705-010-0558-x
17. URL:<http://www.univation.com/unipol.overview.php>
18. URL:<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spherilene-brochure.pdf>
19. URL:<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/licensed-technologies-brochure.pdf>
20. Maddah H.A. *American Journal of Polymer Science.* 2016. v. 6(1). p. 1. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01.
21. URL:<http://www.cbi.com/What-We-Do/Technology/Petrochemicals/Olefins/Polypropylene-Production/Novolen-Gas-Phase-Process>
22. *Polypropylene: Technology Review.* URL:http://www.townsendolutions.com/technology_22may2016_pptechologyreview

23. URL: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spherizone-brochure.pdf>
24. *Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A., Kaminsky W., Aravind P.V. and Yehye W.A.* Materials. 2014. v. 7. p. 5069. DOI:10.3390/ma7075069.
25. Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials and Application (Second Edition). Edited by: Myer Kutz. ISBN: 978-0-39040-8. Myer Kutz Associates. © William Andrew. 2017. 784 p. <https://www.elsevier.com/books/applied-plastics-engineering-handbook/kutz/978-0-323-39040-8>
26. *Nifant'ev I.E., Smetannikov O.V., Tsvetkov A.N., Chinnova M.S., Ivchenko P.V.* Petroleum Chemistry. 2016. v. 56 (6). p. 480.
27. Patent Appl. WO 2010078494 A2 (2010). Procatalyst composition with substituted 1,2-phenylene aromatic diester internal donor and method. Linfeng Chen, Tak W. Leung, Tao Tao. Dow Global Technologies Inc.
28. *Salvatore Ali.* The Catalyst Review (ISSN 0898-3089). 2014. v. 27. № 4. p. 7.
29. REACH Regulation. URL: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm
30. Analysis of alternatives for a group phthalates. AMEC Environment & Infrastructure UK Limited, December 2013. Doc. Reg. No 34512CA005i3 F 13504i3. p. 81.
31. *Max P., McDaniel A.* Advances in Catalysis. 2010. v. 53. p. 123.
32. *Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е.* Катализ в промышленности. 2011. № 6. с. 40.
33. *Jinliang Qiao, Meifang Guo, Liangshi Wang et al.* Polym. Chem. 2011. v. 2. p. 1611.
34. *Brintzinger H.H., Fischer D.* Adv Polym Sci. 2013. v. 258. p. 29.
35. *Gibson V.C., Spitzmesser S.K.* Chem. Rev. 2003. v. 103. p. 283.
36. *Брыляков К.П.* Успехи химии. 2007. т. 76. № 3. с. 279.
37. *Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S.* Angewandte Chemie International Edition. 2014. v. 53(37). p. 9722. DOI: 10.1002/anie.201400799
38. LyondellBasell. URL: <https://www.lyondellbasell.com/>
39. LyondellBasell to Build High Density Polyethylene Plant on U.S. Gulf Coast. July 29, 2016. URL: <https://www.lyondellbasell.com/en/news-events/corporate-financial-news/lyondellbasell-to-build-high-density-polyethylene-plant-on-u.s.-gulf-coast/>
40. Univation Technologies (Univation). URL: <http://www.univation.com/about.overview.php>
41. Grace Catalyst Technologies (Grace). URL: <https://grace.com/en-us/our-businesses/Pages/grace-catalyst-technologies.aspx>
42. URL: <http://grace.com/chemical-processing/en-us/polyolefin-catalysts>
43. URL: <http://www.albemarle.com/products---markets...>
44. Albemarle's Role in Polyolefin Catalyst URL: <http://catsymp.kfupm.edu.sa/docs/18%20Symposium%20Papers/18%20Albemarle.pdf>
45. Mitsui Chemicals (Mitsui). URL: <https://www.mitsui-chem.com/>
46. Toho Titanium Co., Ltd. (Toho). URL: <https://www.toho-titanium.co.jp/en/>
47. Toho Titanium. Catalyst Business. URL: http://toho-english.sakuraweb.com/en/business/catalyst_en.html
48. URL: http://www.sinopec.com/listco/en/about_sinopec/subsidiaries/refinery_petrochemical/20161109/news_20161109_353914084329.shtml
49. SINOPEC Catalysts Co., Ltd. Products. Polyolefin Catalyst. URL: http://scc.sinopec.com/scc/en/products/polyolefin_catalyst/
50. Xiang Yang Chemicals Group. URL: <https://www.gmdu.net/corp-180855.html>
51. DEAL BELT International Trade Co., Ltd. URL: <http://www.dealbelt.cn>
52. *Callais P.* 16th Annual Canadian Plastics Resin Outlook Conference. Available online: URL: http://www.canplastics.com/conference/2011Presentations/5_Peter_Callais.
53. *Just Jansz.* Presentation for Platts Olefins-Asia 2014. Shanghai. 6-7 March 2014.
54. Global Market Trends and Investments in Polyethylene and Polypropylene. URL: https://www.icis.com/global-assets/documents/forms/ppf-pdf/global_trends_whitepaper_pp_pe.pdf
55. Global Polyolefin Catalyst Market – Segmented by Type, Application/ and Geography – Trends and Forecasts (2015 – 2020) – Reportlinker Review. Sep.17.2015. ET from Reportlinker. URL: <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-polyolefin-catalyst-market...>
56. URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyolefin-market-1695>
57. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyolefin-market>
58. Global Polyolefin Market Forecast 2017 – 2025. URL: <https://www.inkwoodresearch.com/reports/polyolefin-market/>
59. Growth Opportunities in the Global Polyethylene Market. URL: <http://www.lucintel.com/polyethylene-market-2017.aspx>
60. URL: <https://globenewswire.com/news-release/2018/05/24/1511282/0/en/Global-Polyethylene-Market-Will-Reach-USD-215-Billion-by-2024-Zion-Market-Research.html>
61. Factor Driving Global Polypropylene Markets Growth through 2023 and beyond. URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/polypropylene-market.htm>
62. *Fabrizio Galie.* ICIS Webinar. October 2016. URL: <http://www.icis.com/resources/webinars/global-trends-polyolefin-markets/>
63. Global Polyolefin Catalyst Market (2016-2021). Mordor Intelligence Report. URL: <https://www.mordorintelligence.com/>
64. URL: [http://www.catalystgrp.com/cmsAdmin/uploads/prop-competitive-and-strategic-shifts-in-polyolefin-feedstocks-catalysts-and-processes-2013-2020\(06272013\).pdf](http://www.catalystgrp.com/cmsAdmin/uploads/prop-competitive-and-strategic-shifts-in-polyolefin-feedstocks-catalysts-and-processes-2013-2020(06272013).pdf)
65. HORIZONE PP Technology. URL: <https://www.pochem.co.jp/english/jpp/process.html>
66. Startup of World's Largest EPT Plant in Shanghai. December 12, 2014. Mitsui Chemicals Inc., China Petroleum & Chemical Corp., Shanghai Sinopec Mitsui

- Elastomers, Co., Ltd. URL: http://www.mitsuichem.com/release/2014/141212_02.htm
67. Mitsui Chemicals and Sinopec commission rubber plant in China. 16 December 2014. URL: <http://www.chemicals-technology.com/news/newsmitsui-chemicals-and...>
68. Xiang Yang Chemicals Group. URL: <https://www.gmdu.net/corp-180855.html>
69. *Sanjay Moolji*. Global Polymer Business – Trends & Market Dynamics. Tricon Energy Ltd. IOCL Conclave – 2013. URL: <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2013/Mr.SMoolji.pdf>
70. Safripol Product Solutions. URL: <http://www.safripol.com/product-solutions/>
71. *Naeimeh Bahri-Laleh, Mehdi Nekoomanesh-Haghighi, Samahe Sadjadi, Ali Pajouhan*. Polyolefins Journal. 2016. v. 3. № 1. p. 11.
72. Iran may divert up to 20 % PE, PP volumes from Asia to Europe. ICIS News. URL: <https://www.icis.com/resources/news/2015/09/17/9923392/iran-may...>
73. *Каретина К.* Место СИБУРа на мировом рынке полиолефинов. VI Международная Конференция ПОЛИОЛЕФИНЫ 2016. 19 сентября 2016 г.
74. Worldwide Product Flow-Polyolefins. ICIS Chemical Business. 24 August 2017. URL: <https://www.icis.com/resources/news/2017/08/24/10136876/special-issue-worldwide-product-flow-polyolefins/>.
75. Metallocene Polyolefin Market worth 14.05 Billion USD by 2021. Published: May 2016. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/pressReleases/metallocene-polyolefin.asp>.
76. Global Metallocene Polyethylene (mLLDPE, mHDPE) Market 2018- 2023: Focus on Films, Sheets, Injection Molding, Extrusion Coating. URL: <https://globenewswire.com/news-release/2018/05/31/1515049/0/en/Global-Metallocene...>
77. Metallocene Polyethylene (mPE) Market worth 6.98 Billion USD by 2023. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/metallocene-polyethylene.asp>.
78. Global Metallocene PP Market Outlook 2016-2021. URL: <https://www.radiantinsights.com/research/global-metallocene-pp-market-outlook-2016-2021>.
79. Metallocene Technologies Market to See 7.0 % Annual Growth Through 2022. BBC Research. May 23, 2018. URL: <https://globenewswire.com/news-release/2018/05/23/1510620/0/en/Metallocene-Technologies-...>
80. URL: <https://www.ihs.com/products/chemical-catalysts-petroleum-and-chemical-scup.html>.
81. В Томске появится первый в России завод катализаторов для производства пластмасс 22/02/2018. URL: <http://www.sib-science.info/ru/institutes/zavod-katalizatorov-21022018>.
82. Новосибирский и томский заводы катализаторов займутся импортозамещением для «Газпрома». URL: <https://sib.fm/news/2017/12/15/novosibirskij-i-tomskij-zavody-katalizatorov-dlja-gaz...>
83. Metallocene catalyst for polyolefin production process Progress. Alibaba Trade Forums. Posted 04 Jan 2011. URL: http://resources.alibaba.com/topic/800047344/metallocene_catalyst_for_polyolefin_production.
84. *Gahleitner M., Resconi L., Dosshev P.* MRS Bulletin. 2013. v. 38. p. 229. DOI: 10.1557/mrs.2013.47.
85. Global Polyethylene Catalysts Markets 2015 – 2020. Market Research Report. Much 31, 2016. URL: <http://www.giiresearch.com/report/tzmi357188-global-polyethylene-catalysts-markets>.
86. Polypropylene: Technology Review. URL: http://www.townsendolutions.com/technology_22may2016_pptechnologyreview.
87. Polypropylene Catalyst market by Type (Zienger-Natta, and Metallocene), by Catalyst Manufacturing Process (Bulk Slurry and Gas Phase) – Global trends & forecast to 2020. June 2015. URL: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polypropylene-catalyst-market-127854064.html>.
88. *Perathoner S., Centi G.* Science and technology roadmap on catalysis for Europe. Published by Stefano Vanuzzi (ERIC aisbl CEO). October 2016. ISBN 979-12-200-1453-3.