

# LDPE előállítása

## **1. Mi az LDPE és mire használják?**

- 1.1. Történet
- 1.2. Felhasználási területek

## **2. LDPE gyártás**

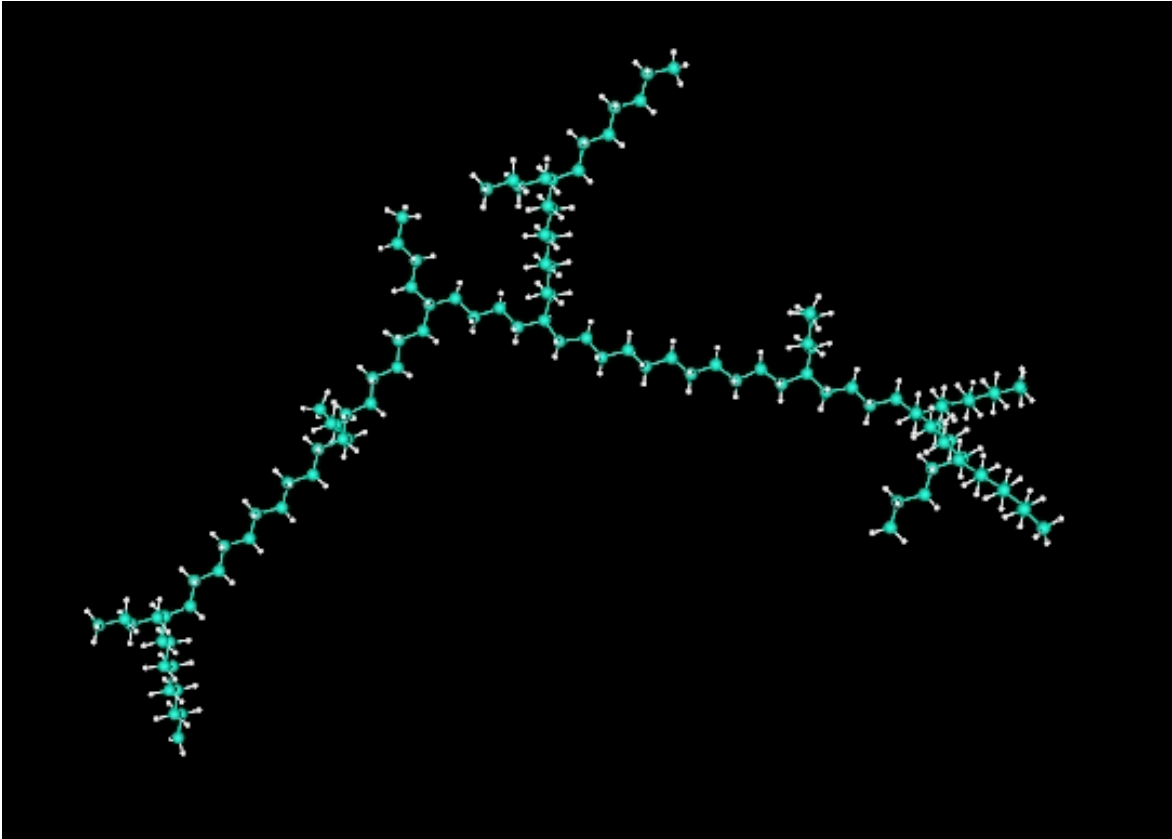
- 2.1. A polimerizáció alapjai
- 2.2. A technológia főbb lépései
- 2.3. Autoklávos és csőreaktoros eljárások
- 2.4. Kulcs berendezések
- 2.5. Biztonságtechnikai szempontok

## **3. Beruházási és üzemeltetési költségek**

## 1. Mi az LDPE és mire használják?

Az LDPE kis sűrűségű polietilén (**L**ow **D**ensity **P**oly**E**thylene). A szerkezetet tekintve a polimer molekulák rövid és hosszú láncú elágazásokat egyaránt tartalmaznak (1. ábra).

1. ábra LDPE láncrészlet



Az elágazások számát ezer C-atomra vetítve szokás megadni. Az LDPE típusok esetében jellemzően 5-20 a rövid, illetve 1-3 a hosszú láncú elágazások száma.

A fontosabb tulajdonságok a következő táblázatban láthatók.

1. táblázat LDPE jellemző tulajdonságai

Sűrűség, g/cm <sup>3</sup>	0,915-0,935
Melt index, 190 C/2,16 kg	0,3->20
Olvasási hőmérséklet*, C	110-120
Polidiszperzitás	5,5-6 (MPK típusok)

\*Nincs határozott olvasási hőmérséklet.

### 1.1. Történet

Az LDPE-t az angliai ICI vegyipari cégnél fedezték fel 1933-ban és az első – autoklávus – technológiát 1938-ban ugyanitt valósították meg. A németországi BASF a második világháború alatt fejlesztette ki az első csőreaktoros eljárást.

Napjainkban több licencadótól a csőreaktoros és autoklávus eljárások nagy választéka áll rendelkezésre és lehetséges akár 400 kt/év kapacitású üzemek építése is.

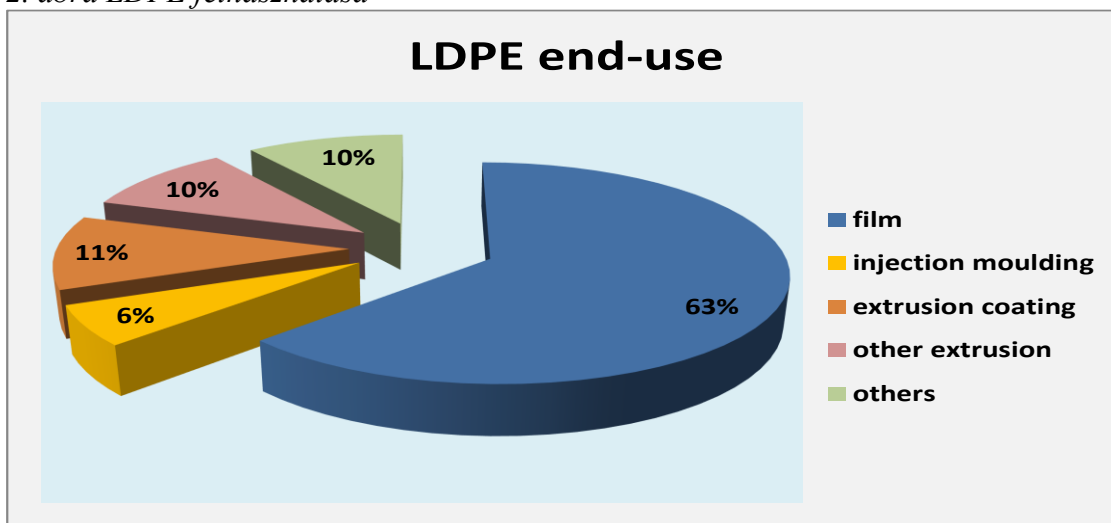
A MOL Petrolkémiaiánál (Tiszai Vegyi Kombinát) két LDPE üzem épült:

- 1970: 24 kt/év (a szűk keresztmetszetek feloldásával később 50 kt/év) kapacitású, ICI autoklavos technológia – 2009-ben leállításra került,
- 1991: 60 kt/év kapacitású BASF csőreaktoros eljárás, jelenlegi kapacitása 65 kt/év.

## 1.2. Felhasználási területek

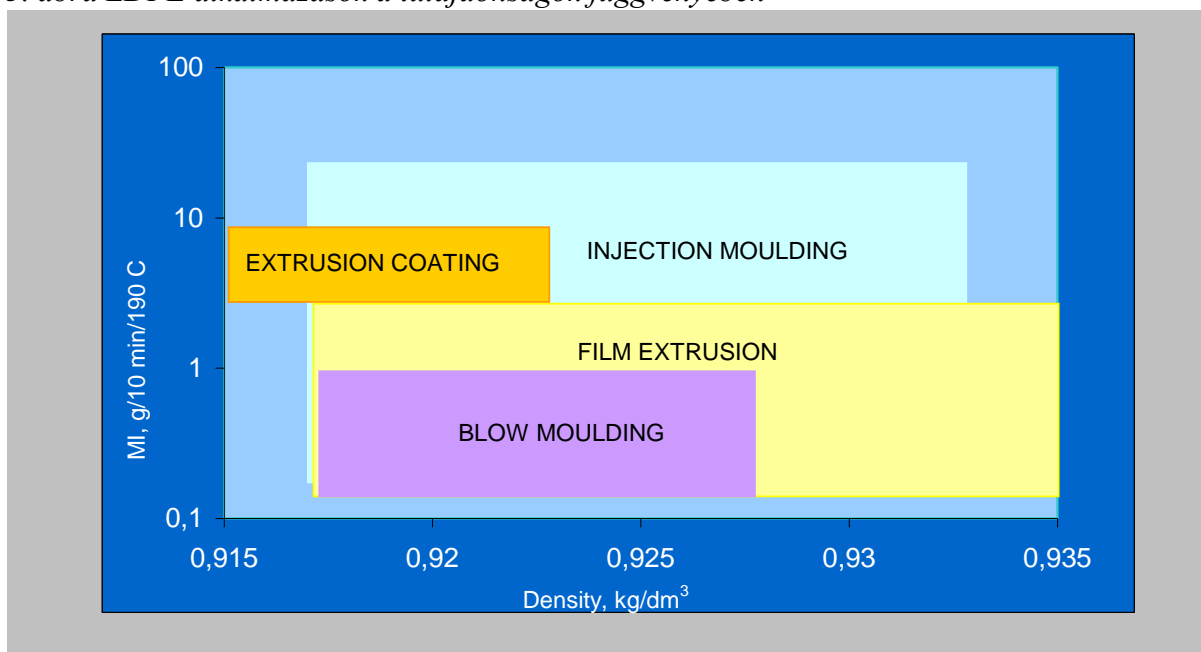
A felhasználási területek megoszlását a mellékelt ábra mutatja. Amint látható, az LDPE legnagyobb részét fóliagyártásra használják. Meg kell még említeni az extrúziós bevonásra történő alkalmazást, mivel ezen a területen a poliolefinok közül az LDPE egyeduralkodó.

2. ábra LDPE felhasználása



A 3. ábra a sűrűség és a melt index függvényében mutatja az alkalmazási lehetőségeket. Az ábrából kiolvasható például, hogy fúvott üreges testek előállítására az alacsonyabb melt indexű termékeket használják, míg extrúziós bevonásra viszonylag szűk melt index és sűrűség tartományú termékek alkalmasak.

3. ábra LDPE alkalmazások a tulajdonságok függvényében



A világ LDPE felhasználása 2015-ben mintegy 20,5 millió tonna volt. A hazai felhasználás 65 ezer tonnára tehető évente.

## 2. LDPE gyártás

### 2.1. A polimerizáció alapjai

Az etilén polimerizációja 1300-3200 bar nyomáson, 160-310 C hőmérsékleten történik. A folyamat rendkívül gyors, a reaktorokban a tartózkodási idő egy perc körül van. A polimerizáció szabad gyökös mechanizmus szerint megy végbe. A fontosabb reakciókat az alábbiakban foglaljuk össze.

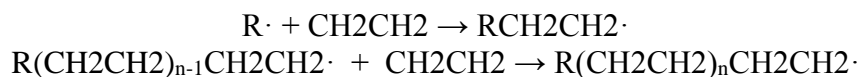
#### 2.1.1. Iniciálás, vagy láncindítás

Iniciátorként szerves peroxidokat alkalmaznak. A csőreaktoros eljárások esetében iniciátorként oxigén is használható. A kereskedelemben az iniciátorok nagy választéka áll rendelkezésre, így a különböző polimerizációs hőmérsékletekhez kiválaszthatók az optimális iniciátorok.

Az iniciálás a szerves peroxid szabad gyökökre való bomlása:



#### 2.1.2. Láncnövekedés

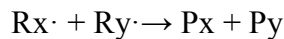


#### 2.1.3. Lánczáródás

A lánczáródás végbemehet kombinációval:



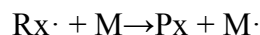
vagy diszpropocionálódással:



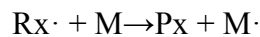
#### 2.1.4. Láncátadás

A láncátadás a molekulatömeg szabályozás miatt fontos reakció. Láncátadóként modifikátorokat használnak, amelyek általában kis szénatomszámú aldehidek, alkánok, alkének, stb. Alacsonyabb nyomásokon az etilén monomer is működik láncátadóként (pl. autoklávós eljárásokban).

Láncátadás modifikátorral:



Láncátadás monomerrel:



#### 2.1.5. Lánctöredezés, vagy krakkolódás

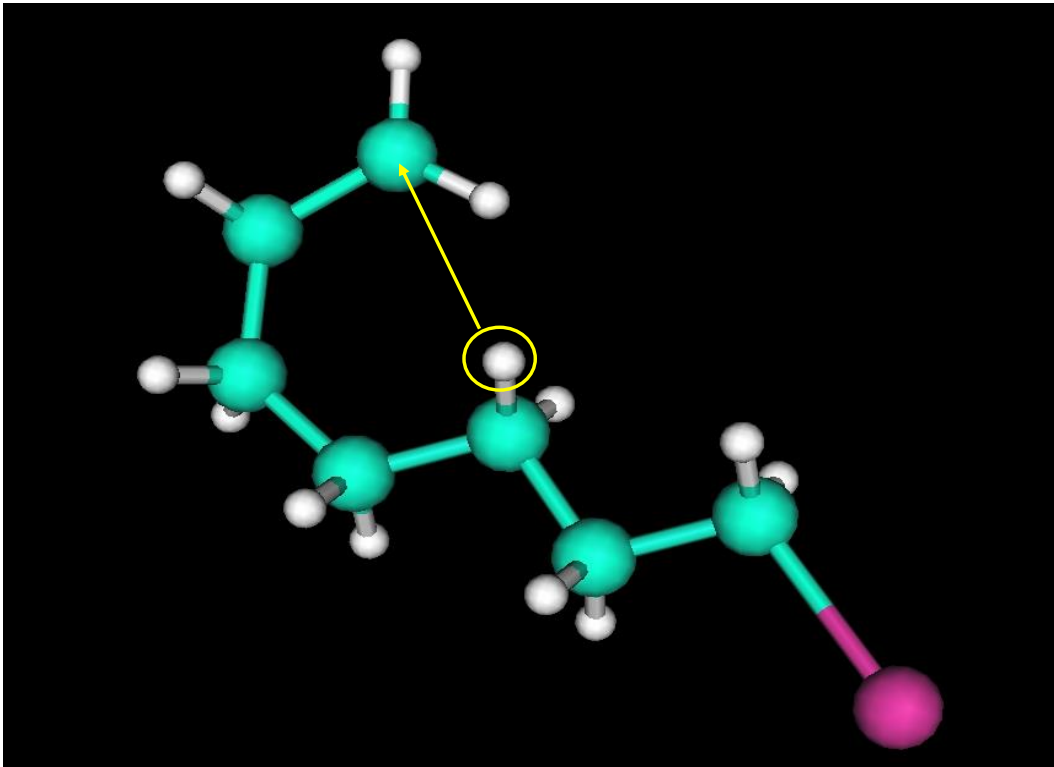
Magasabb hőmérsékleten a hosszabb polimer láncokból rövidebb láncok képződhetnek. Általában nem kívánatos reakció.



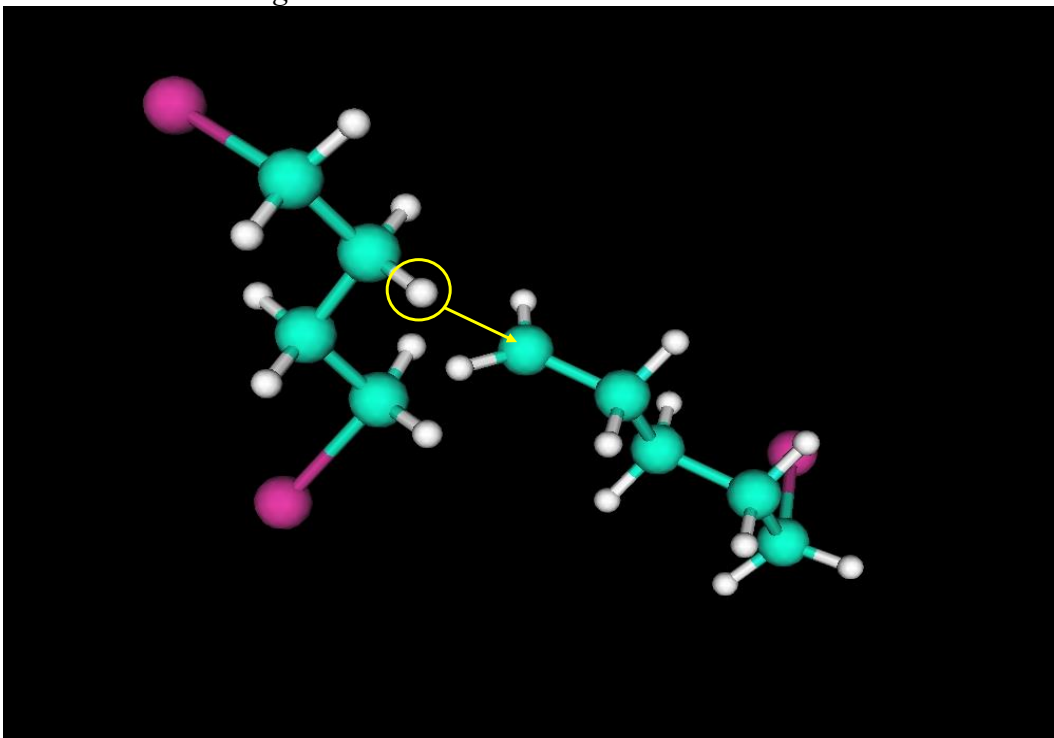
#### 2.1.6. Rövid és hosszú láncú elágazások

Mint említettük, az LDPE-t a rövid és hosszú láncú elágazások jellemzik. A rövid láncú elágazások a kristályosodást akadályozzák, ezáltal a sűrűséget csökkentik. A következő két ábra az elágazások képződésének lehetséges mechanizmusát illusztrálja. A rövid láncú elágazások (SCB) feltehetően a polimer molekulán belüli, úgynevezett intramolekuláris láncátadással jönnek létre, míg a hosszú láncú elágazások (LCB) a polimer molekulák közötti – intermolekuláris – láncátadás eredményei.

4. ábra Rövid láncú elágazás kialakulása - intramolekuláris láncátadás



5. ábra Hosszú láncú elágazás kialakulása - intermolekuláris láncátadás



A kopolimerek szintén rövid láncú elágazásokat eredményeznek. A sűrűséget azonban kevésbé befolyásolják, mivel az alkalmazott komonomerek az etilénhez viszonyítva nagy móltömegű poláris vegyületek (vinilacetát, n-butilakrilát, stb.). Magas komonomer tartalom inkább növeli a sűrűséget.

A polimerizációhoz kapcsolódóan meg kell még említeni a dekompozíció jelenségét. A dekompozíció az a folyamat, amikor a monomer, vagy a polimer metánra, szénre és hidrogénre bomlik. A magas nyomás, magas hőmérséklet és az etilén esetleges szennyezői elősegítik ezt az exoterm folyamatot. A dekompozíció rendkívül kedvezőtlen jelenség, mivel a nyomás és hőmérséklet növekedésével jár, ezáltal a berendezéseket is károsíthatja.

## 2.2. A technológia főbb lépései

Az LDPE-t autoklávos vagy csőreaktoros eljárással állítják elő. Minkét eljárásra több változat létezik. A fontosabb folyamatlépések azonban mindegyik eljárás esetében hasonlóak, célszerű tehát ezeket áttekinteni.

### 2.2.1. Nyomásfokozás

Az üzembe betáplált friss etilén, valamint a polimerizáció során nem reagált és a terméktől elválasztott etilén nyomását a reakcióhoz szükséges nyomásra kell emelni. A nyomás növelésére két kompresszort használnak.

A primer kompresszor az üzembe betáplált friss etilén és a kis nyomású körből származó etilén nyomását 250-300 bar nyomásra emeli. A primer kompresszor általában ötfokozatú.

A következő lépcsőben a kétfokozatú szekunder kompresszor (más néven hiper kompresszor) a primer kompresszorból kilépő etilént a nagy nyomású körből jövő etilénnel együtt 1300-3200 bar nyomásra sűríti. A végnyomást az szabja meg, hogy milyen terméket állítanak elő.

A modifikátort és az esetleges komonomert szintén valamelyik kompresszor fokozatnál adagolják be. Amennyiben csőreaktoros eljárásnál oxigén iniciátort használnak, ezt a primer kompresszor etilén áramába adagolják.

### 2.2.2. Reakció

A reakció keverővel ellátott tankreaktorban, úgynevezett autoklávban, vagy hűtőköpennyel ellátott csőreaktorban játszódik le. A termékminőség (melt index, sűrűség) és a reakció paraméterek (nyomás, hőmérséklet, modifikátor koncentráció) közti összefüggések vázlatosan a következők:

- Melt index (Molekulatömeg)  
P↑ MI↓ (Mw↑)  
T↑ MI↑ (Mw↓)  
[Modifikátor]↑ MI↑ (Mw↓)
- Sűrűség  
P↑ D↑  
T↑ D↓

A reakció hőmérsékletét az iniciátor adagolásával szabályozzák. A tipikus hőmérséklet tartomány 160-310 C. Az autoklávok jellemző nyomása 1300-2100 bar, míg a csőreaktoroké 2500-3200 bar.

Mint említettük, a reakció rendkívül gyors, a tartózkodási idő kb. egy perc.

A reaktorokban uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyok mellett az etilén és az LDPE kölcsönösen oldódnak egymásban, ezáltal egy homogén fázist képeznek. Ez alól kivétel az autoklávok felső zónája alacsonyabb nyomáson (1300-1500 bar) és hőmérsékleten (160-180 C), amikor két fázis, egy etilénben dús és egy LDPE-ben dús van jelen.

A reaktorokban a konverzió részleges, mivel a reakcióhő eltávolítása külső hűtéssel korlátozott (csőreaktor), vagy nem lehetséges (autokláv). Az elérhető konverziót az egyes eljárásoknál ismertetjük.

### 2.2.3. Szeparálás

Hogy a reaktorból kilépő reakcióelegyből az LDPE-t és a nem reagált etilént elválasszuk, a nyomást és a hőmérsékletet csökkenteni kell. Az ömledék állapotú LDPE-től elválasztott etilént tisztítás és komprimálás után visszavezetjük a reaktorba. Az elválasztás két nyomásszinten történik.

- Nagy nyomású (HP) szeparálás

A reaktorból a reakcióelegy egy hűtőn keresztül a nagy nyomású szeparátorba (HP szeparátor) jut, ahol 280-300 bar nyomáson és 250 C körüli hőmérsékleten a nem reagált etilén zöme elválik az ömledék LDPE-től.

- Kis nyomású (LP) szeparálás

A nagy nyomású szeparátorból az LDPE ömledék a kis nyomású szeparátorba kerül, ahol néhány tized bar túlnyomáson további etilén szabadul fel. Az LDPE maradé oldott etilén tartalma 500-1000 ppm. A kis nyomású szeparátor egyúttal az extruder betápláló tartályául is szolgál.

- Nagy nyomású recirkulációs gázkör

A nagy nyomású szeparátorból kilépő etilén kis molekulatömegű polimereket, úgynevezett viaszokat tartalmaz, amiket a komprimálás előtt el kell távolítani. Az oldott viaszok leválasztása több lépcsős hűtéssel és szeparálással történik. A lehűtött, tisztított gáz a szekunder kompresszor első fokozatába jut.

- Kis nyomású recirkulációs gázkör

A kis nyomású szeparátorból kilépő etilén szintén tartalmaz kis molekulatömegű polimereket, ezek többnyire cseppfolyós halmazállapotú oligomerek. Az elválasztás ebben az esetben is több lépcsős hűtéssel-szeparálással történik. A kis nyomású etilén gáz ezután a primer kompresszor első fokozatába kerül.

### 2.2.4. Extrudálás és granulálás

A kis nyomású szeparátorból a polimer ömledék az extruderbe jut. Az extruder feladata a termék homogenizálása, az esetleges adalékanyagok bekeverése, valamint a granulálás. A granulálás az extruder végére kapcsolt víz alatti vágóval történik

### 2.2.5. Kigázosítás

Említettük, hogy a kisnyomású szeparátorban az LDPE ömledék még tartalmaz némi oldott etilént (maximum 1000 ppm). A granulátum tárolása közben ez az etilén felszabadulhat és robbanásveszélyes gázelegyet eredményezhet. Ezt a gázelegyet azután a granulátum pneumatikus szállításakor a statikus feltöltődésből származó kisülések berobbanthatják. A veszély megelőzése érdekében a granulátumot nagy mennyiségű levegővel átszellőztetik a felszabaduló etilén hígítása érdekében. A szellőztetési idő (10-15 óra) letelte után a termék már nem jelent veszélyforrást.

## 2.3. Autoklávos és csőreaktoros eljárások

### 2.3.1. Autoklávos eljárás

Az LDPE autoklávok keverővel ellátott és a magas nyomás miatt nagy falvastagságú készülékek. Legfontosabb geometriai jellemzőik a térfogat és az L/D arány.

A keverőtengelyen lévő tárcsák segítségével az autokláv több zónára osztható. Az iniciátorok alkalmas megválasztásával zónánként különböző hőmérsékleteket lehet beállítani, ezáltal a termékek molekulatömeg eloszlása befolyásolható.

A keverés jelentőségét ki kell emelni: megfelelő keveréssel biztosítható, hogy helyi túlmelegedések (úgynevezett hot spot-ok) ne alakuljanak ki, ezáltal ne következzen be dekompozíció.

Az autoklávból a reakcióhő elvonására külső hűtéssel nincs lehetőség, a reakcióhőt a reakcióelegy veszi fel. Az elérhető konverzió maximuma 21 % körül van.

Ha az etilén és az LDPE ömledék fajhőjét azonosnak vesszük (ez jó közelítéssel igaz) és a folyamatot adiabatikusnak tekintjük, a konverzió számítására a következő egyszerű összefüggések írhatók fel:

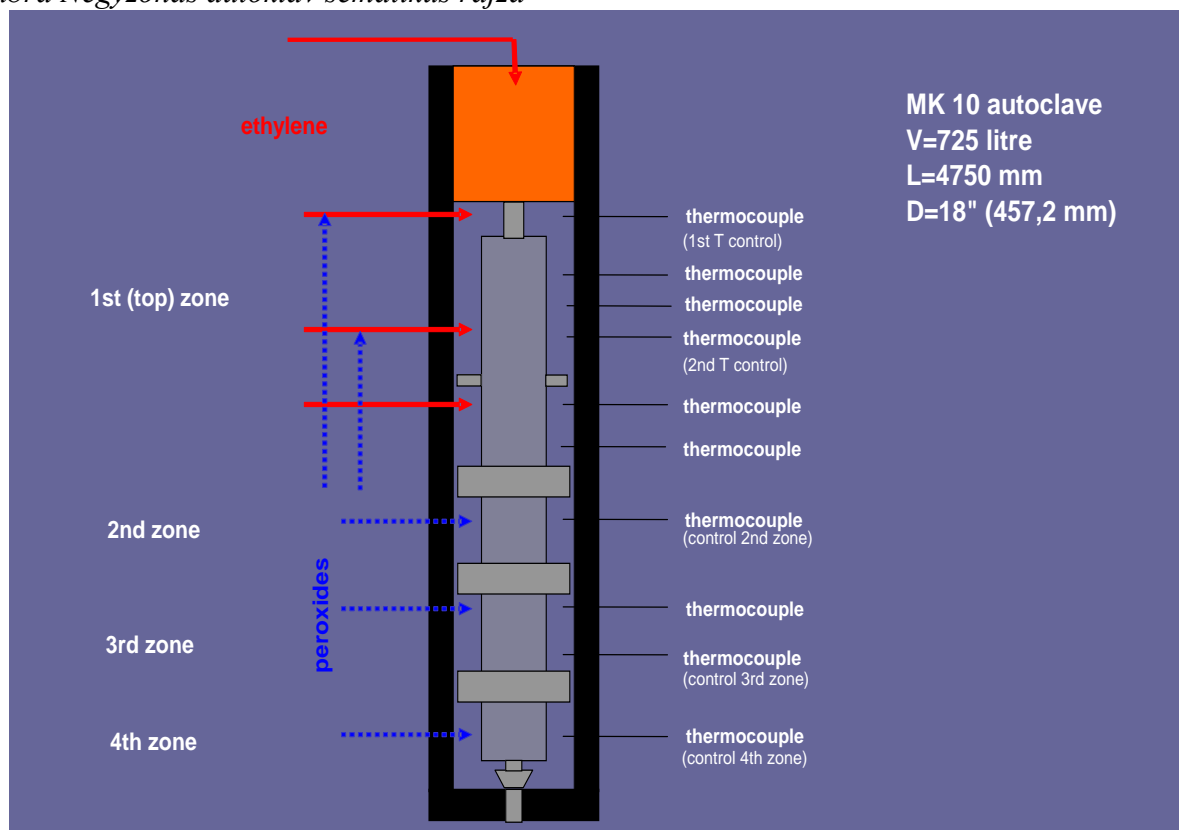
$$\Delta H_r M_{LDPE} = M_{ET} c (T_2 - T_1)$$

$$K = 100 \frac{M_{LDPE}}{M_{ET}} = 100 \frac{c (T_2 - T_1)}{\Delta H_r}$$

- Ahol  $\Delta H_r$  = reakcióhő, kJ/kg LDPE  
 $M_{LDPE}$  = a reaktorból kilépő LDPE tömegárama, kg/h  
 $M_{ET}$  = a reaktorba betáplált etilén tömegárama, kg/h  
 $c$  = az LDPE ömledék és az etilén fajhője, kJ/kgC  
 $T_2$  = a reaktorból kilépő reakcióelegy hőmérséklete, C  
 $T_1$  = a reaktorba belépő etilén hőmérséklete, C  
 $K$  = konverzió, %

A 6. ábra egy négyzónás autokláv jellemzőit mutatja. A keverő motorja a nagy nyomású térben van, a motor hűtését egy etilén részáram biztosítja. A reaktor zónáinak a hőmérsékletét a peroxid iniciátor adagolással szabályozzák.

6. ábra Négyzónás autokláv sematikus rajza

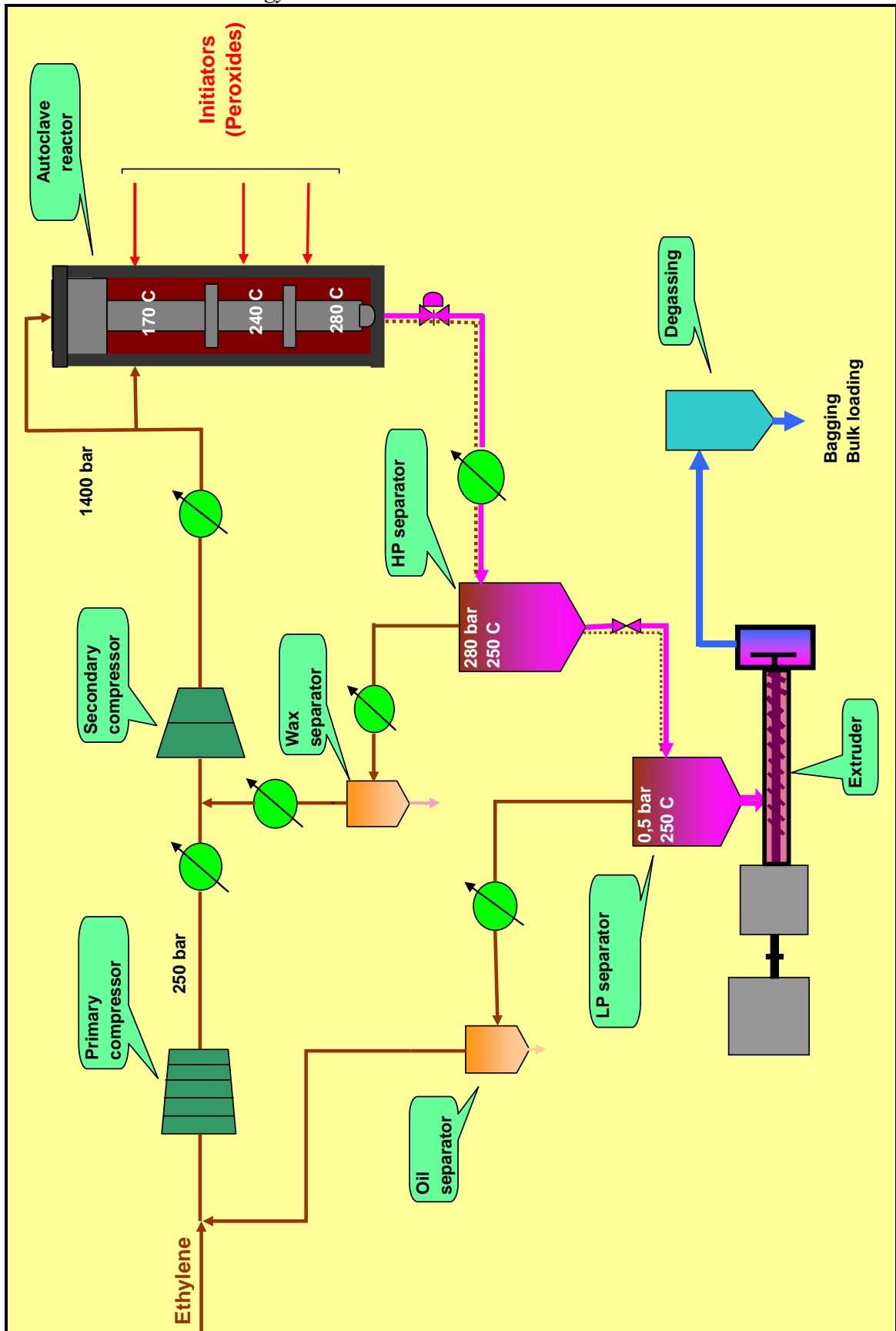


Az autoklávos eljárás egyszerűsített folyamatábrája a 7. ábrán látható.

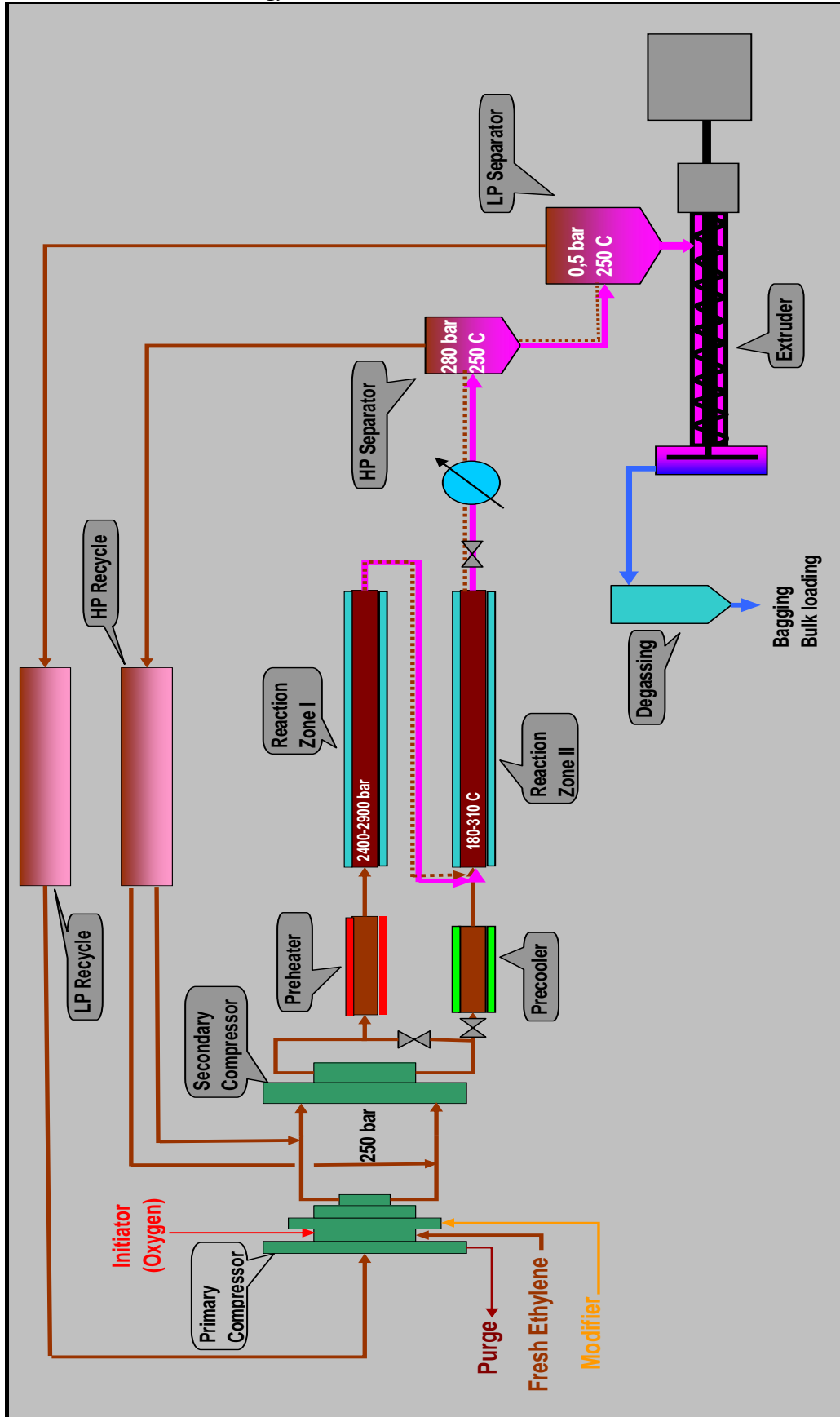
Autoklávos technológiát ma már csak olyan magas komonomer tartalmú speciális termékek gyártására építenek, amelyek a magasabb nyomáson üzemelő csőreaktorokban a dekompozíció veszélye miatt nem gyárthatók.



7. ábra Autoklávos LDPE gyártás



8. ábra Csőreaktoros LDPE gyártás



### 2.3.2. Csőreaktoros eljárás

A csőreaktor hűtőköpennyel ellátott csőszakaszokból álló, akár 1000 m-t meghaladó hosszúságú reaktor. A csőszakaszok megfelelő pontjain hőmérséklet- és nyomás érzékelők, valamint biztonsági berendezések (például hasadótárcsák, lefúvató szelepek) vannak beépítve.

Csőreaktorral az autoklávhoz képest nagyobb térfogat, ezáltal nagyobb üzemi kapacitás érhető el. A kedvező felület/térfogat arány miatt külső hűtéssel a reakcióhő egy része eltávolítható, növelve ezzel a konverziót.

A reakció paraméterek (nyomás, hőmérséklet, modifikátor koncentráció) változtatásával a termékek tulajdonságai (sűrűség, melt index, molekulatömeg eloszlás) a felhasználói igényeknek megfelelően alakíthatók. A nagyobb nyomás (2500-3200 bar) lehetővé teszi magasabb sűrűségű, kedvezőbb optikai tulajdonságokkal rendelkező fóliatípusok előállítását. Magas komonomer tartalmú kopolimerek előállítási lehetősége a csőreaktoros eljárásokkal azonban korlátozott, mivel nagyobb nyomáson a dekompozíció veszélye a nagy komonomer koncentráció miatt megnő.

A csőreaktor több zónából állhat, az etilén betáplálásokkal összhangban. A zónahőmérsékletek szabályozása az iniciátor adagolással történik. A korszerű eljárások peroxid iniciátorokat használnak. A régebben épült csőreaktoros technológiáknál oxigént is használnak iniciátorként.

A csőreaktoros eljárás egyszerűsített folyamata a 8. ábrán látható.

A 2. táblázat az autoklávos és a csőreaktoros technológiákat hasonlítja össze.

2. táblázat Autoklávos és csőreaktoros technológiák jellemzői

	<b>Autokláv</b>	<b>Csőreaktor</b>
Elérhető konverzió	21 %	36 %
Üzemi nyomás	1300-2100 bar	2500-3200 bar
Szekunder kompresszor	Azonos üzemnagyságra vetítve nagyobb kapacitású	Kisebb kapacitású, de a nagyobb terhelés miatt speciálisabb kivitel
Iniciátor	Csak szerves peroxidok használhatók	Oxigén is lehetséges
Speciális termékek	40 % feletti vinilacetát tartalmú kopolimerek lehetősége	Nagy tisztaságú film típusok. Maximum 10 % vinilacetát tartalmú kopolimerek.
Elérhető reaktor kapacitás	150 kt/év	400 kt/év

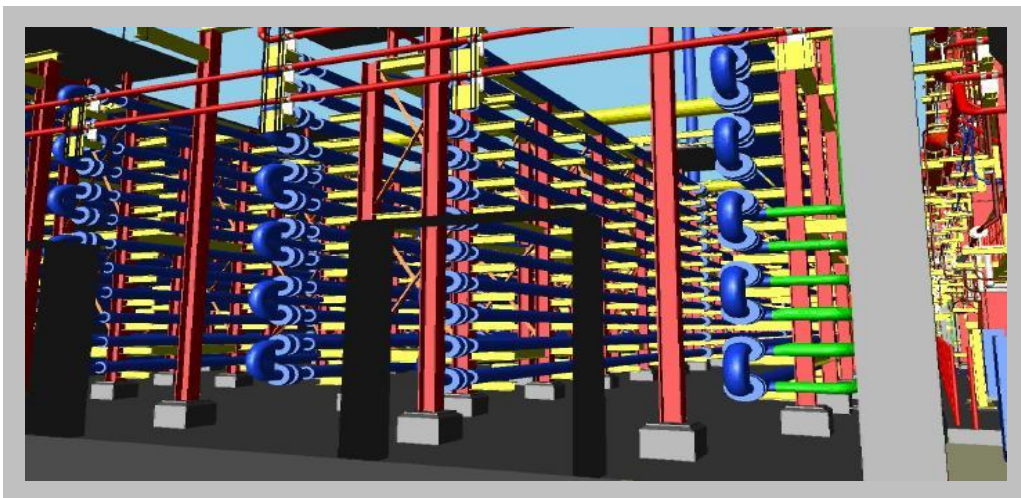
### 2.4. Kulcs berendezések

Egy LDPE üzem a technológia viszonylagos egyszerűsége miatt nem túl sok berendezésből áll, többségük a vegyiparban általánosan használt készülékekhez és gépekhez hasonló jellegű. Más technológiákkal összehasonlítva csak a nagy nyomásra méretezett készülékek és gépek számítanak különlegesnek.

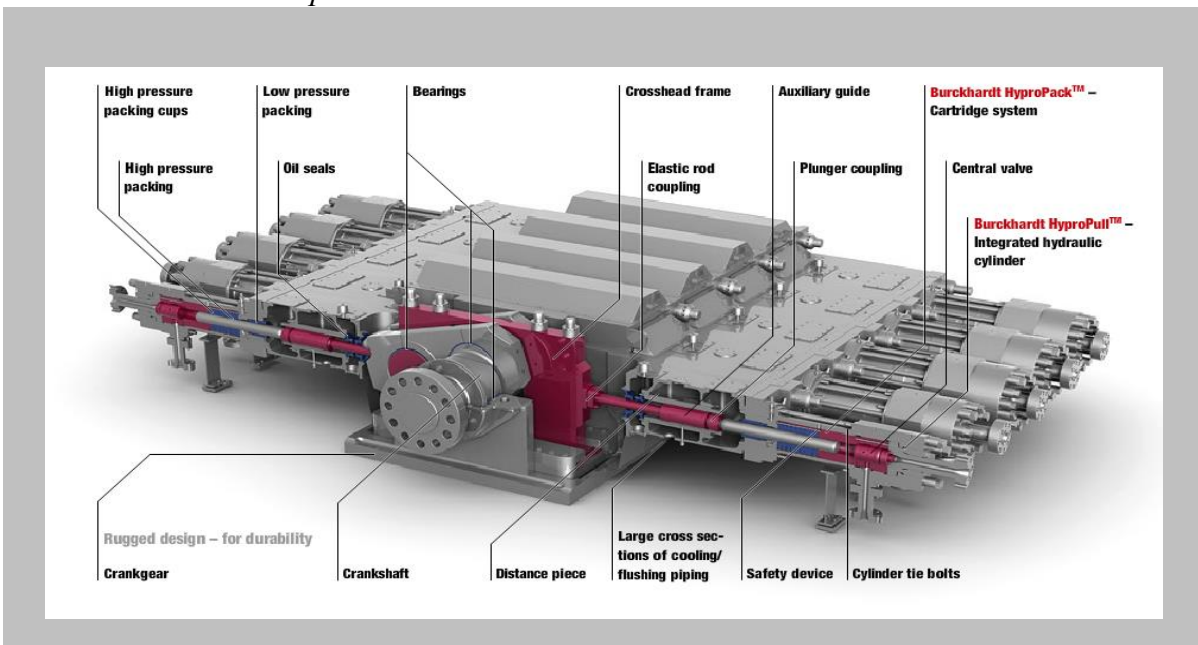
Néhány berendezés olyan szempontból minősíthető kulcs berendezésnek, hogy alapvetően meghatározza az elérhető üzemi kapacitást. Az autoklávos technológiánál ilyen készülék maga az autokláv. A csőreaktoros eljárásnál a kapacitás meghatározó a szekunder kompresszor és az extruder. (Természetesen más kritériumok alapján is lehetne kritikusnak minősíteni berendezéseket, például ciklusidő, karbantartási igény, stb.)

A következő ábrák ezekről a berendezésekről segítenek képet alkotni.

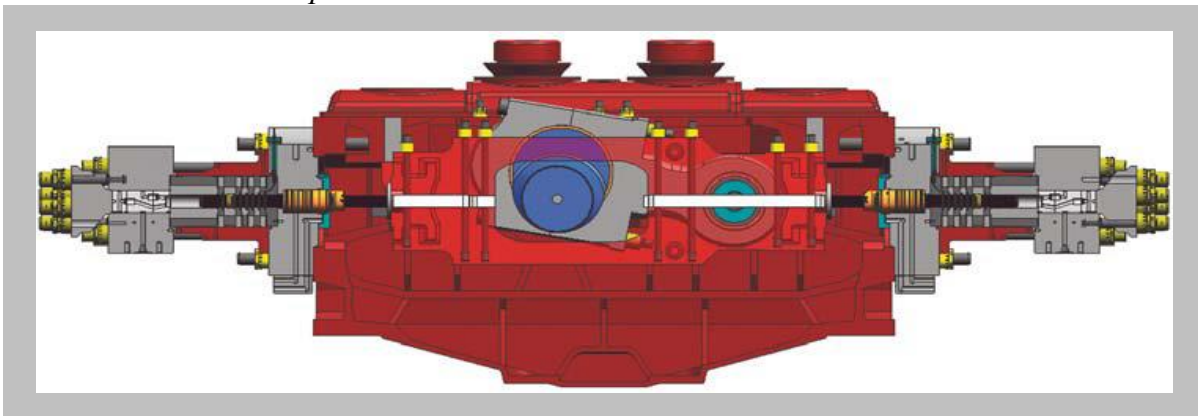
9. ábra Csőreaktor részlet



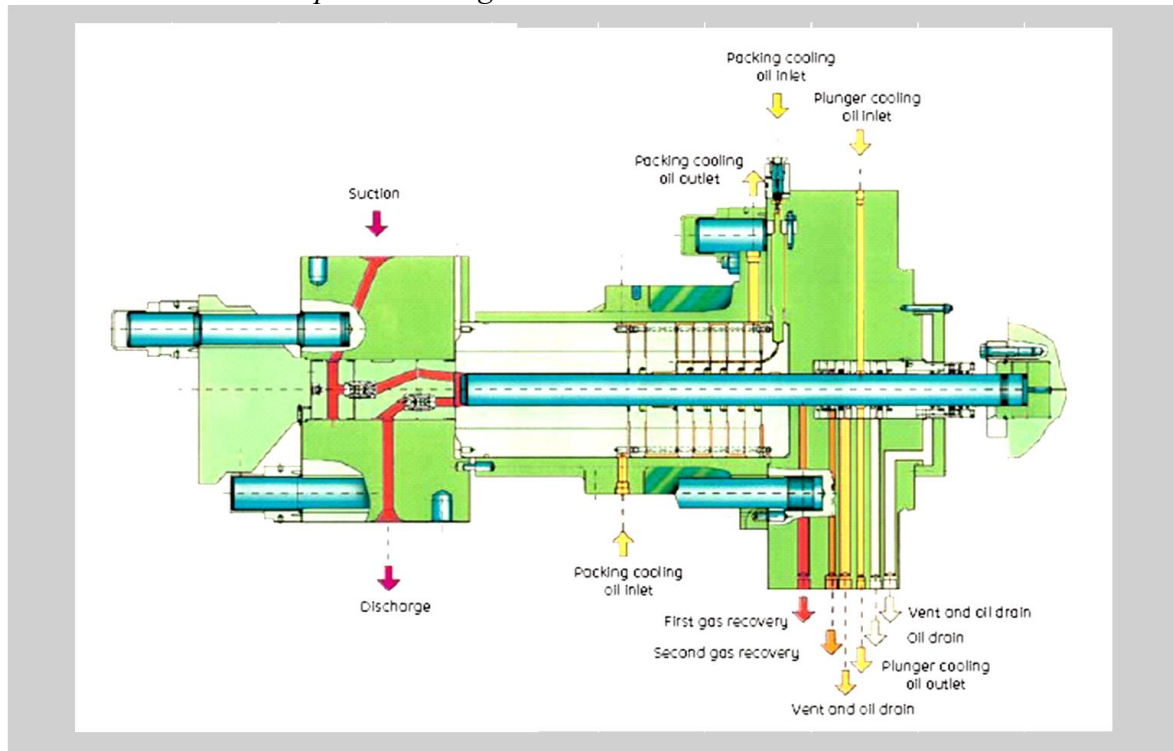
10. ábra Szekunder kompresszor elrendezés



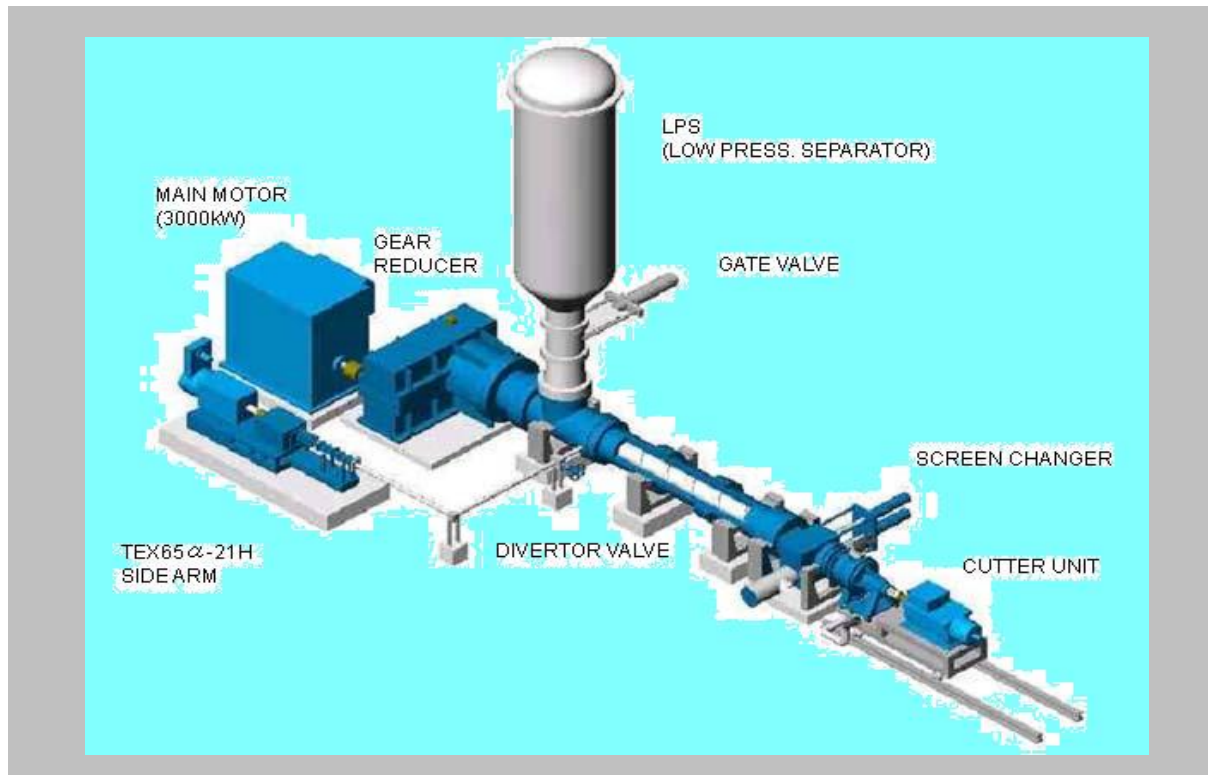
11. ábra Szekunder kompresszor metszet



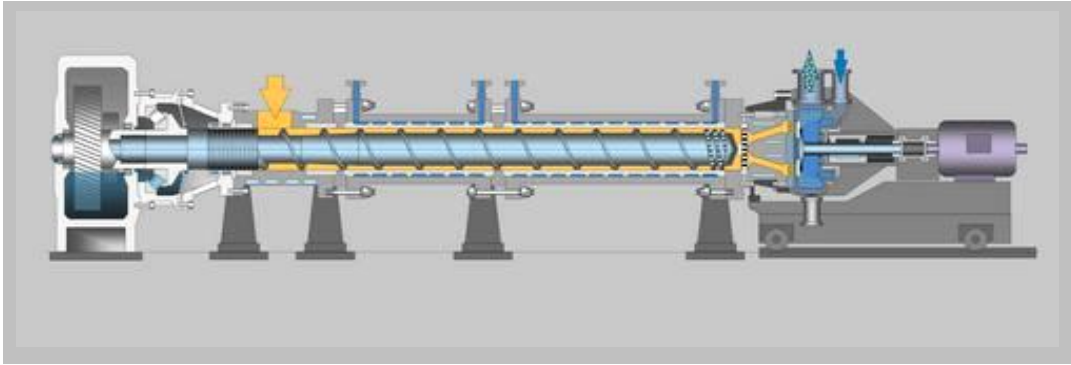
12. ábra Szekunder kompresszor henger



13. ábra Extruder elrendezés



14. ábra Egycsigás extruder granulálóval



## 2.5. Biztonságtechnikai szempontok

Egy LDPE üzemben a tűz- és robbanásveszélyen túl speciális veszélyforrás az extrém nagy nyomás és a dekompozíció. Megjegyzendő, hogy egy gondosan üzemeltetett korszerű üzemben a dekompozíció igen ritkán következik be.

A kockázatok csökkentése a tervezéssel kezdődik, a kivitelezéssel folytatódik, és az üzemeltetéssel záródik (ez természetesen nem csak az LDPE üzemekre igaz). Már az üzem tervezése során megteszik azokat az intézkedéseket, amelyekkel a nemkívánatos események bekövetkezését, illetve azok hatását minimálisra lehet csökkenteni. A kivitelezés alkalmával ellenőrzik a beépített anyagok minőségét, a nyomástartó edények szilárdságát, a villamos- és műszeres berendezések megfelelőségét, stb. Az üzemeltetés biztonsága magában foglalja a kezelőszemélyzet felkészítését, ismereteinek szinten tartását és bővítését, a gépek és készülékek karbantartását és előírt időközönkénti ellenőrzését.

Az alábbiakban néhány biztonsággal összefüggő tervezői intézkedést sorolunk fel a teljesség igénye nélkül.

- A reaktort és a nagy nyomású szeparátort – ahol a dekompozíció bekövetkezési valószínűsége a legnagyobb – az egyéb berendezésektől elkülönítve, általában vasbeton fallal elzárt területen helyezik el. Üzemelés közben a kezelőszemélyzet ide nem léphet be.
- A műszerezés fontos része a reteszrendszer, amelynek egyik feladata a berendezések védelme. Amennyiben az üzemeltetési paraméterek valamelyike egy előre meghatározott kritikus értéket ér el, a reteszrendszer automatikusan beavatkozik, hogy az érintett berendezés, üzemszám, stb. biztonságos állapotba kerüljön. A beavatkozás lehet például egy anyagáram kizárása, gép leállítás, készülék tartalmának lefűvatása, stb.
- A nagy nyomású rendszereken speciális fémtömítéseket alkalmaznak a szivárgások megelőzésére.
- Gázdetektorok az esetleges szénhidrogén szivárgások korai felismerésére.
- Beépített tűzoltórendszer a berendezések és a tartószerkezetek védelmére.

## 3. Beruházási és üzemeltetési költségek

A 3. táblázat a beruházási és gyártási költségeket foglalja össze. Néhány megjegyzés a számadatokhoz:

- A bázist 2010. I. negyedévi nyugat-európai árszint jelenti. Az üzemek kapacitás kihasználása 83 %.
- A nagyobb kapacitású csőreaktoros üzem fajlagos beruházási költsége lényegesen alacsonyabb.

- Az egységnyi termékre eső gyártási költségek szintén a csőreaktoros eljárásnál kedvezőbbek. A csőreaktoros üzem energiamérlegét például javítja, hogy a reaktorból elvont hőt gőztermelésre hasznosítják.
- A fix költségekben mutatkozó eltérés az üzem nagyságban rejlik. (A szükséges kezelői létszám például gyakorlatilag független a kapacitástól.)
- A termelési költségek 85-90 %-át az alapanyagok költsége adja.

3. táblázat Beruházási és üzemeltetési költségek (Forrás: Nexant)

