

PP előállítása

1. Ismerkedjünk meg a polipropilénnel

- 1.1. A PP típusok jellemzése
- 1.2. Történeti áttekintés
- 1.3. Felhasználás

2. PP gyártás

- 2.1. Katalizátorok és polimerizáció
- 2.2. Technológiák
- 2.3. Reakció paraméterek és termékminőség
- 2.4. Kulcs berendezések
- 2.5. Biztonságtechnikai szempontok

3. Beruházási és üzemeltetési költségek

1. Ismerkedjünk meg a polipropilénnel

1.1. A PP típusok jellemzése

A polipropilén (PP) sztereoreguláris, kristályos polimer. A következő típusait különböztetjük meg:

- Homopolimerek,
- Random kopolimerek, 0,5 – 4 % etilén tartalommal
- Blokk kopolimerek 5 – 20 % etilén tartalommal, ezeket heterofázisos, vagy impakt kopolimer néven is említik.

A homopolimerek szerkezetileg izotaktikus elrendezésű polimerek. A szindiotaktikus változat gyakorlati jelentősége nem számottevő. Az amorf ataktikus PP a kezdeti technológiákban kellemetlen melléktermékként képződött.

Az etilén mellett még egy másik komonomert is tartalmazó úgynevezett terpolimerekkel sem foglalkozunk, mivel felhasználásuk kis volumenű.

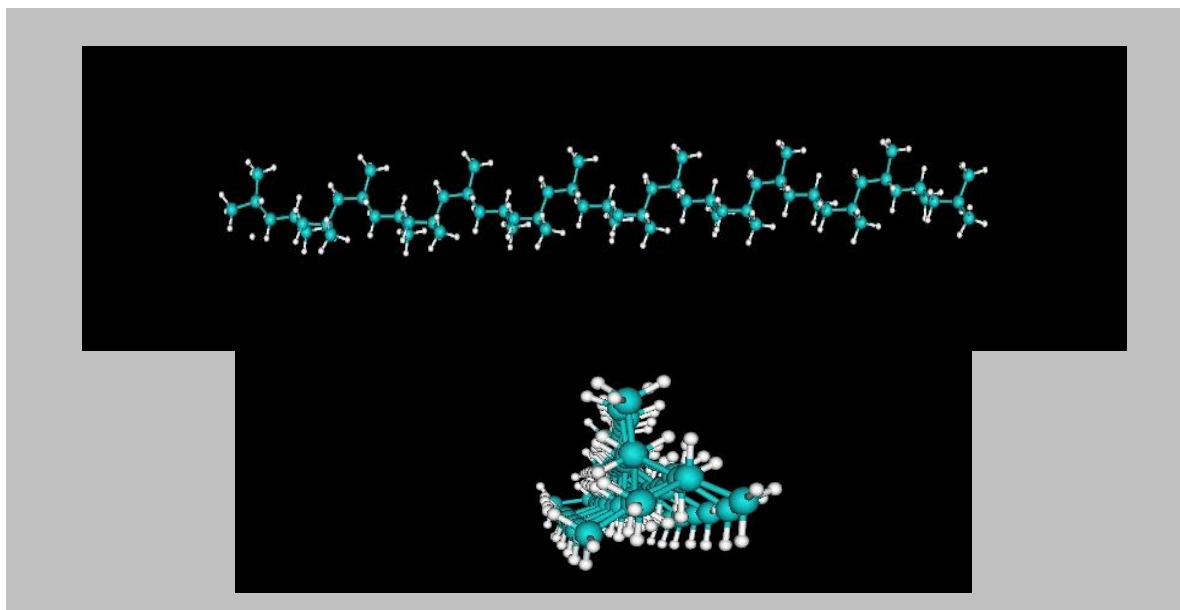
A PP polimer tulajdonságait a kristályosodás mértéke jelentősen befolyásolja. A kristályosodás mértéke viszont a rendezettséggel függ össze. Rendezettebb szerkezet nagyobb mértékű kristályosodást eredményez. A rendezettség mértékét a gyakorlatban a polimer xilolban történő oldhatóságával vizsgálják. A xilolban oldhatatlan rész (X.I.=Xylene Insoluble) jó közelítéssel az izotaktikus hányad. A tökéletesen izotaktikus homopolimer (amilyen természetesen a gyakorlatban nincs) xilolban oldhatatlan, míg az ataktikus polimer teljesen oldódik.

A random kopolimerek esetében az etilén tartalom növekedésével a rendezettség csökken, így az izotaktikus hányad is csökken.

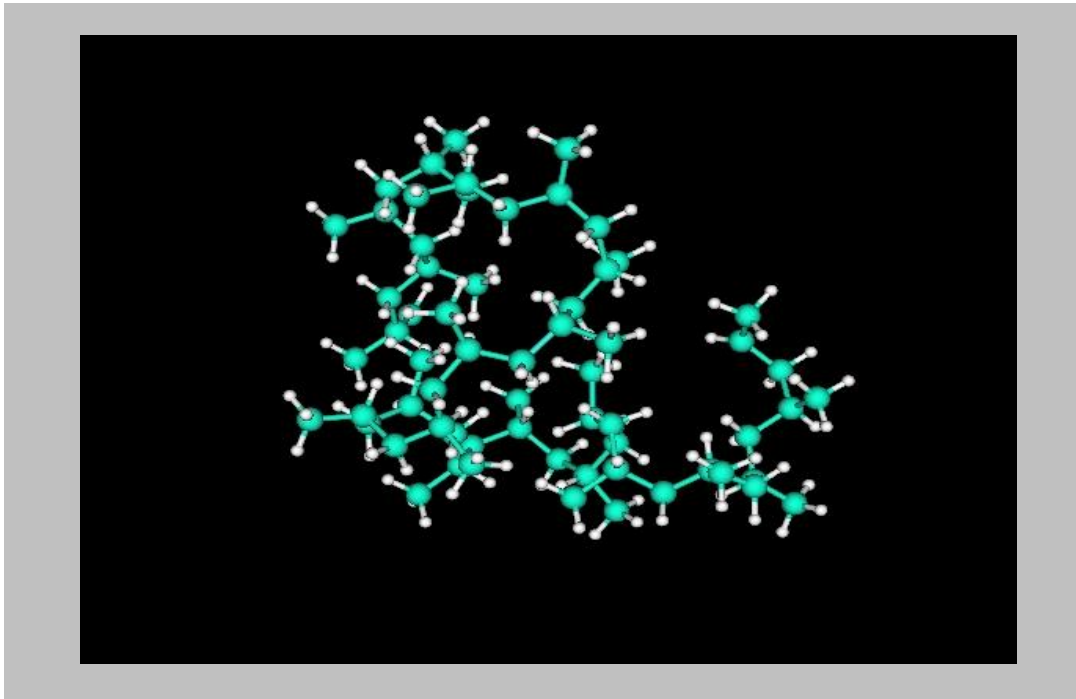
A blokk kopolimereknél az oldhatósági viszonyok megítélése két szempont alapján lehetséges, tekintve, hogy az etilén-propilén bipolimert egy homopolimer mátrixba építik be. Egyrészt az oldhatóságért döntő mértékben a bipolimer hányad a felelős, másrészt, bár jóval kisebb mértékben, a homopolimer rendezettsége. (Lásd még 2.3.)

A mellékelt ábrákból következtetni lehet a különféle PP típusok kristályosodási hajlamára.

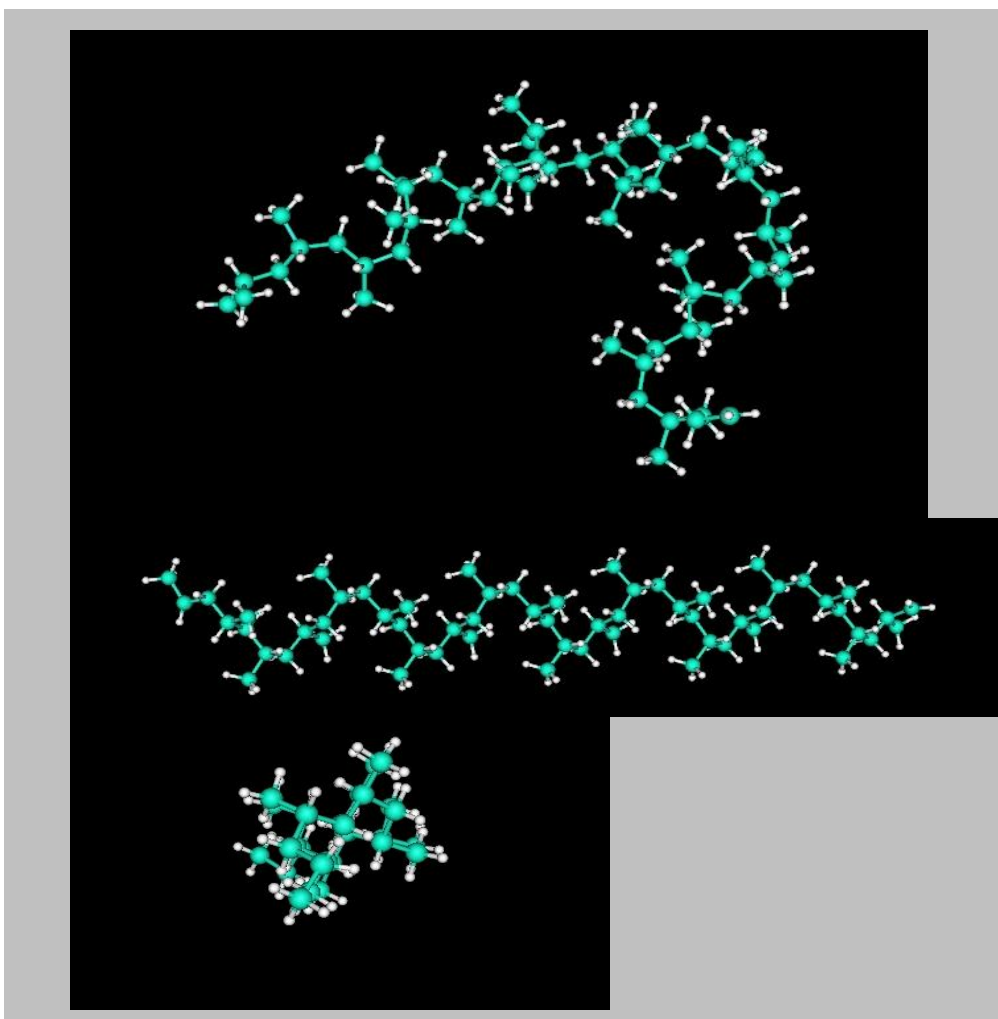
1. ábra Izotaktikus PP láncrészlet



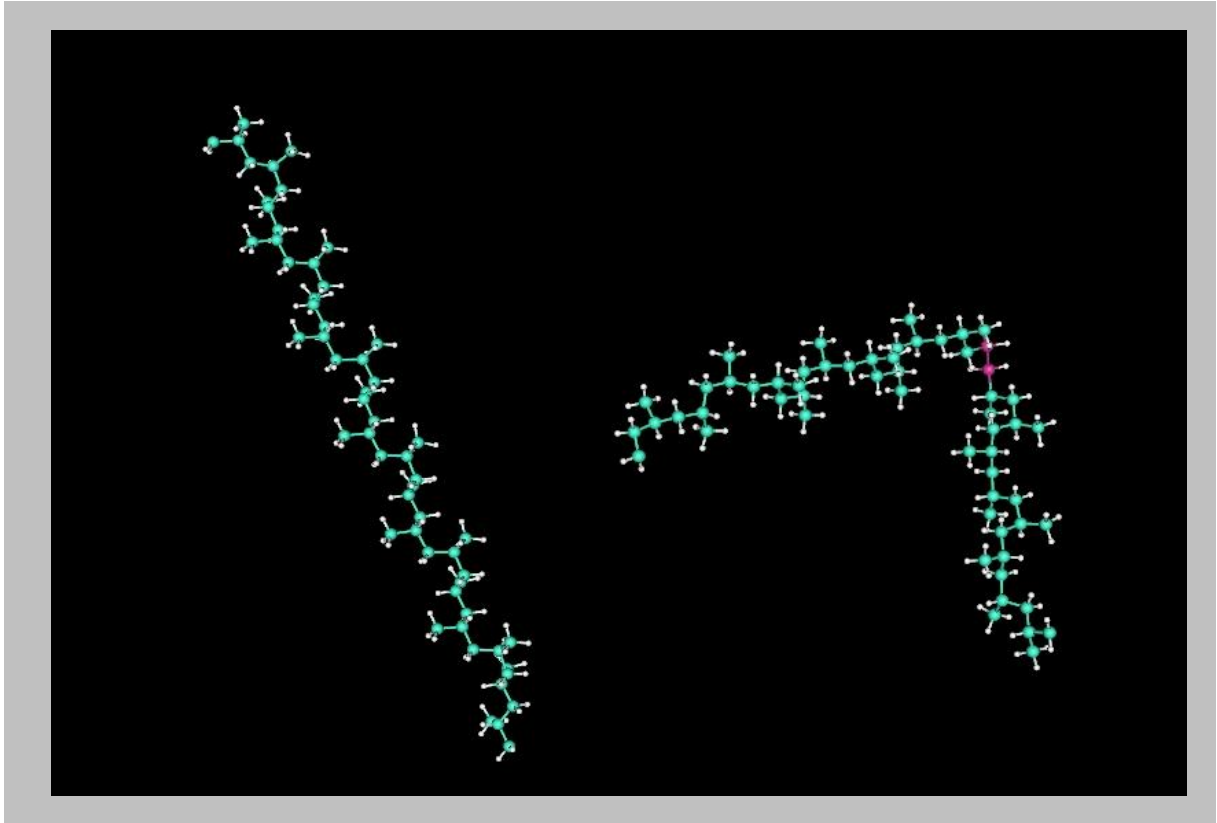
2. ábra Ataktikus PP



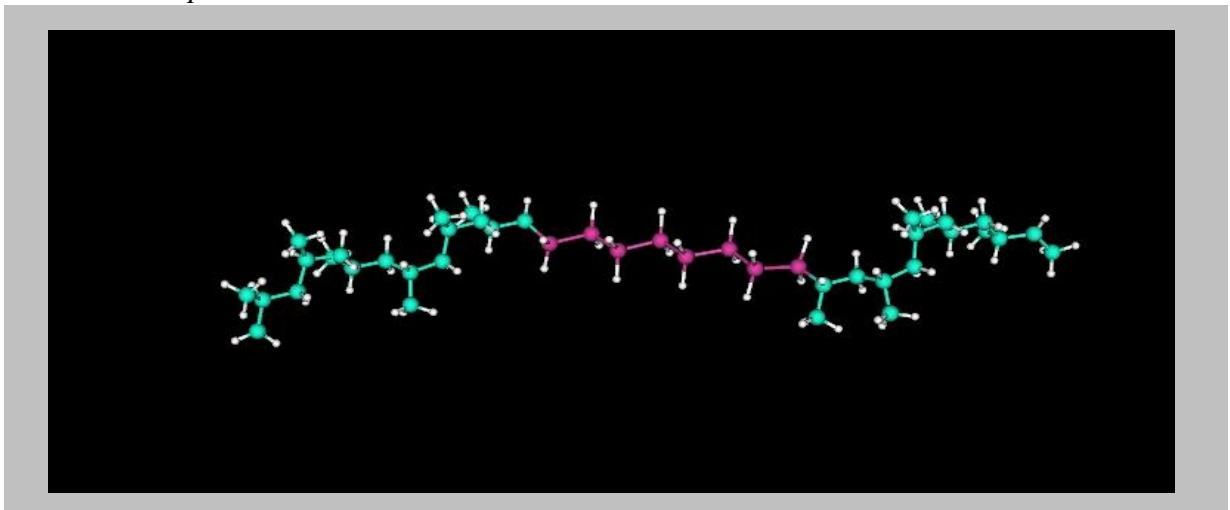
3. ábra Szindiotaktikus PP



4. ábra PP homopolimer és random kopolimer láncrészlet



5. ábra Blokk kopolimer láncrészlet



A polipropilének fontosabb jellemzőit az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat Jellemző tulajdonságok

Melt index, g/10 min (230 C/2,16 kg)	0,3 - >100
Olvasási hőmérséklet, C	142 - 165
Polidiszperzitás (TVK típusok)	3,5 – 5 (reaktor termékek) 2 – 3 (CR termékek)*

* A CR (Controlled Rheology) termékek a granulálás során peroxidos degradációval készülnek.

1.2. Történeti áttekintés

Az izotaktikus polipropilént 1954-ben Giulio Natta olasz és Karl Rehn német kémikus fedezte fel. Az első ipari eljárást az olasz Montecatini cég fejlesztette ki 1957-ben.

A technológiák korszerűsítését, valamint az újabb és újabb termékek kifejlesztését a katalizátorok területén végbement hatalmas fejlődés tette lehetővé (2. táblázat).

2. táblázat Katalizátorok fejlődése

Generáció	Katalizátor típus	Produktivitás kg PP/g katalizátor	X.I. %	Megjegyzés
1. (1954)	δ -TiCl ₃ *0,33AlCl ₃ + AlEt ₂ Cl	2-4	90-94	Hamumentesítés és ataktikus eltávolítás szükséges.
2. (1970)	δ -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	10-15	94-97	Szemcsés katalizátor. Hamumentesítés szükséges.
(1968)	MgCl ₂ /TiCl ₄ + AlR ₃		40	Az első MgCl ₂ hordozós katalizátor PE gyártásra. Gyenge sztereokontrol.
3. (1971)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Benzoate +AlR ₃ /Benzoate	15-30	95-97	Az első MgCl ₂ hordozós katalizátor PP gyártásra. Kis H ₂ érzékenység, széles MWD.
4. (1980)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Phtalate + AlR ₃ /Silane	40-70	95-99	Gömbszerű, porózus katalizátor. Közepes H ₂ érzékenység, közepes MWD.
5. (1988)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Diether + AlR ₃ /Silane (opt.)	70-130	95-99	Előzőhöz hasonló, de igen nagy aktivitás. Szűk MWD, kitűnő H ₂ érzékenység.
6. (1999)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /Succinate + AlR ₃ /Silane	40-70	95-99	Mint a 4. generációs, de széles MWD.

Ma egy PP üzemet építeni kívánó cég különböző eljárások közül választhatja ki a céljának megfelelőt és akár 400 ezer t/év kapacitású egységet is építhet.

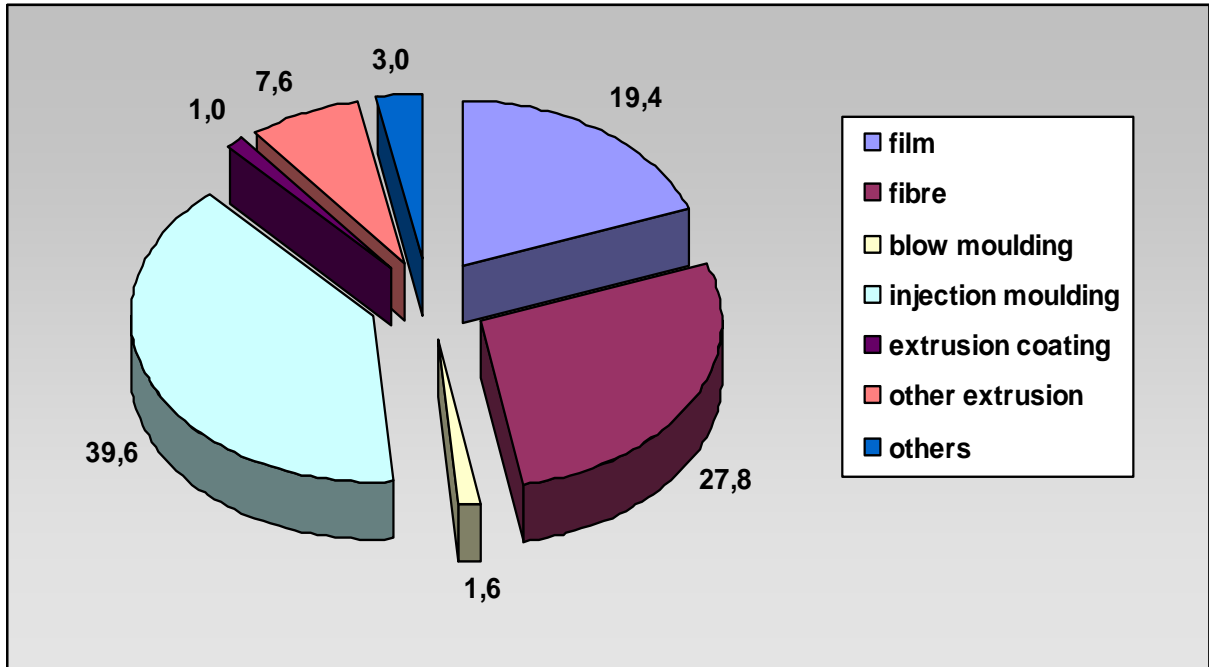
A TVK-nál négy PP üzem épült:

- 1978 60 ezer t/év kapacitású Hercules zagyos technológia, leállítva 1993-ban
- 1982 50 ezer t/év kapacitású Sumitomo tömbpolimerizációs (zagyos) eljárás, leállítva 2002-ben
- 1989 60 ezer t/év kapacitású Spheripol technológia, jelenlegi kapacitása 100 ezer t/év
- 1999 140 ezer t/év kapacitású Spheripol technológia, mai kapacitása 182 ezer t/év

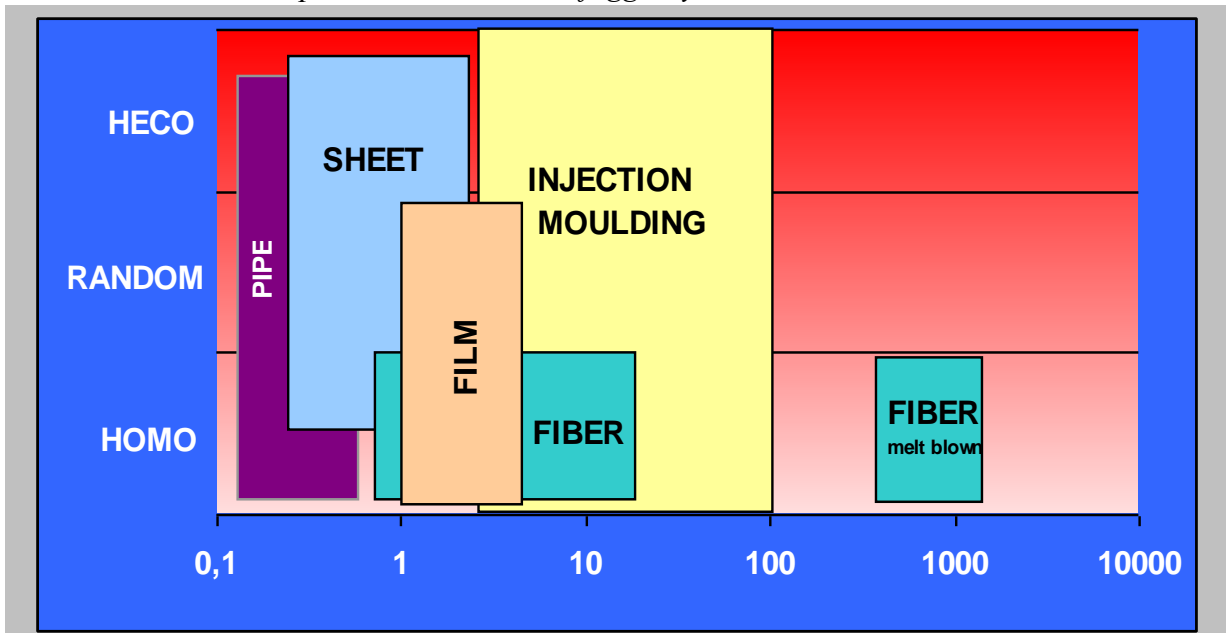
1.3. Felhasználás

A felhasználási területek a 6. ábrán láthatók, míg a 7. ábra a különböző PP típusok melt indexének függvényében mutatja a fontosabb alkalmazásokat.

6. ábra PP felhasználása



7. ábra Alkalmazás a típusok és a melt index függvényében



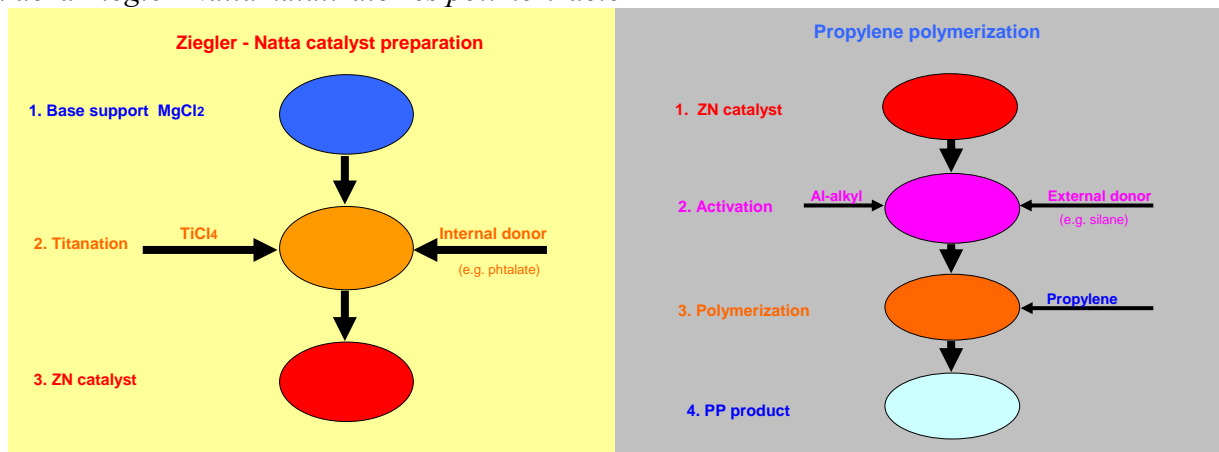
A világ PP felhasználása 2012-ben 52 millió t körül volt. Ugyanekkor a hazai termelés 255 ezer t, míg a felhasználás 157 ezer t volt.

2. PP gyártás

2.1. Katalizátorok és polimerizáció

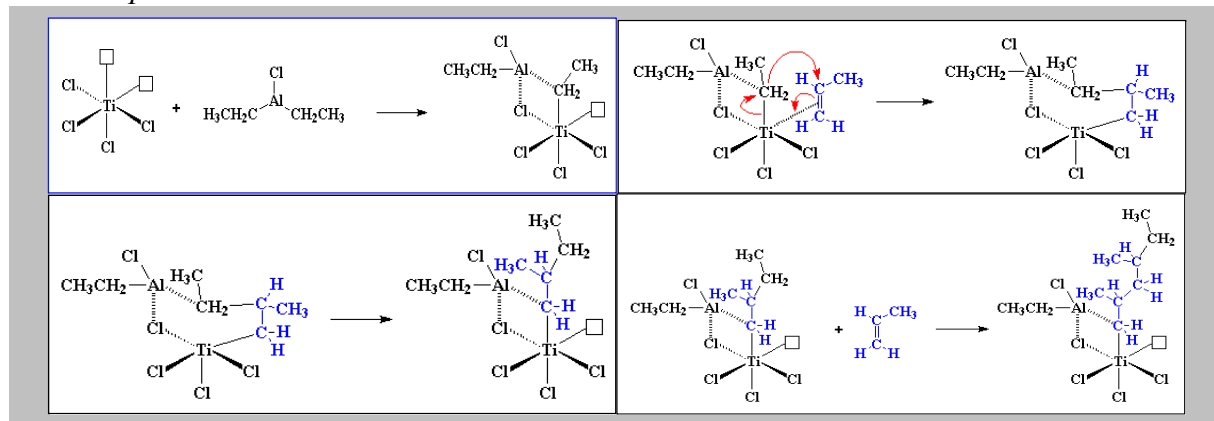
A PP technológiák csaknem kizárólagosan Ziegler-Natta típusú katalizátort használnak. A metallocén katalizátorok alkalmazása korlátozott. A Ziegler-Natta katalizátornak számos változata létezik, például vannak, amelyek csak homopolimer előállítására használhatók, mások minden típus előállítására alkalmasak. Emellett különbséget tehetünk a termék molekulatömeg eloszlása szerint, stb. Közös jellemzőjük, hogy nagy aktivitásúak és kokatalizátort, valamint az izotaktikus index szabályozására külső donort igényelnek. A katalizátor előállítás és a polimerizáció sématisusan a 8. ábrán látható.

8. ábra Ziegler-Natta katalizátor és polimerizáció



A polimerizáció koordinációs mechanizmus szerint megy végbe, melynek egy lehetséges módját a 9. ábra mutatja.

9. ábra PP polimerizáció mechanizmusa



2.2. Technológiák

A korai PP technológiák zagyfázisú, kevert reaktoros eljárások voltak. Tekintettel a katalizátor alacsony produktivitására és szelektivitására (nem kielégítő izotaktikus hányad), mind a katalizátor maradványokat, mind az ataktikus polimert el kellett távolítani, ami számos kiegészítő berendezést tett szükségessé.

A mai eljárásokra a tömbpolimerizáció és a gázfázisú polimerizáció, illetve ezek kombinációja jellemző. A tömbpolimerizáció zagyos technológia, amikor a hígítószer maga a cseppfolyós monomer. A gázfázisú polimerizációt fluidágyas reaktorban, vagy töltött,

kevertágyas reaktorban valósítják meg. A katalizátorok nagy aktivitása és szelektivitása miatt a katalizátor maradványok és az ataktikus polimer eltávolítására nincs szükség, ezáltal a technológiák viszonylag egyszerűek.

Homopolimerek és random kopolimerek előállítására a tömbpolimerizáció és a gázfázisú polimerizáció egyaránt alkalmas, míg blokk kopolimereket gázfázisú polimerizációval állítanak elő.

A legelterjedtebb eljárás a Spheripol technológia, világ PP termelésének közel 40 %-át ezzel állítják elő, a TVK-nál is ilyen üzemel. Az eljárás neve arra utal, hogy a polimerizáció során gömb alakú polimer részecskék (néhány tized mm-től néhány mm-ig átmérőig) képződnek. Az eljárás fontosabb paraméterei a 3. táblázatban láthatók, a polimerizáció egyszerűsített folyamata pedig a 10. ábrán követhető.

3. táblázat Spheripol eljárás - Jellemző paraméterek

Folyamatlépés	Hőmérséklet, C	Nyomás, bar
Katalizátor aktiválás	10	40
Előpolimerizáció	20	35-38
Polimerizáció - hurokreaktor	70	34-37
Nagynyomású szeparálás	90	18
Polimerizáció – gázfázisú reaktor	75-80	10-14
Alacsony nyomású szeparálás	70-80	0,5-1
Kigőzölés	105	0,2
Szárítás	90	0,1

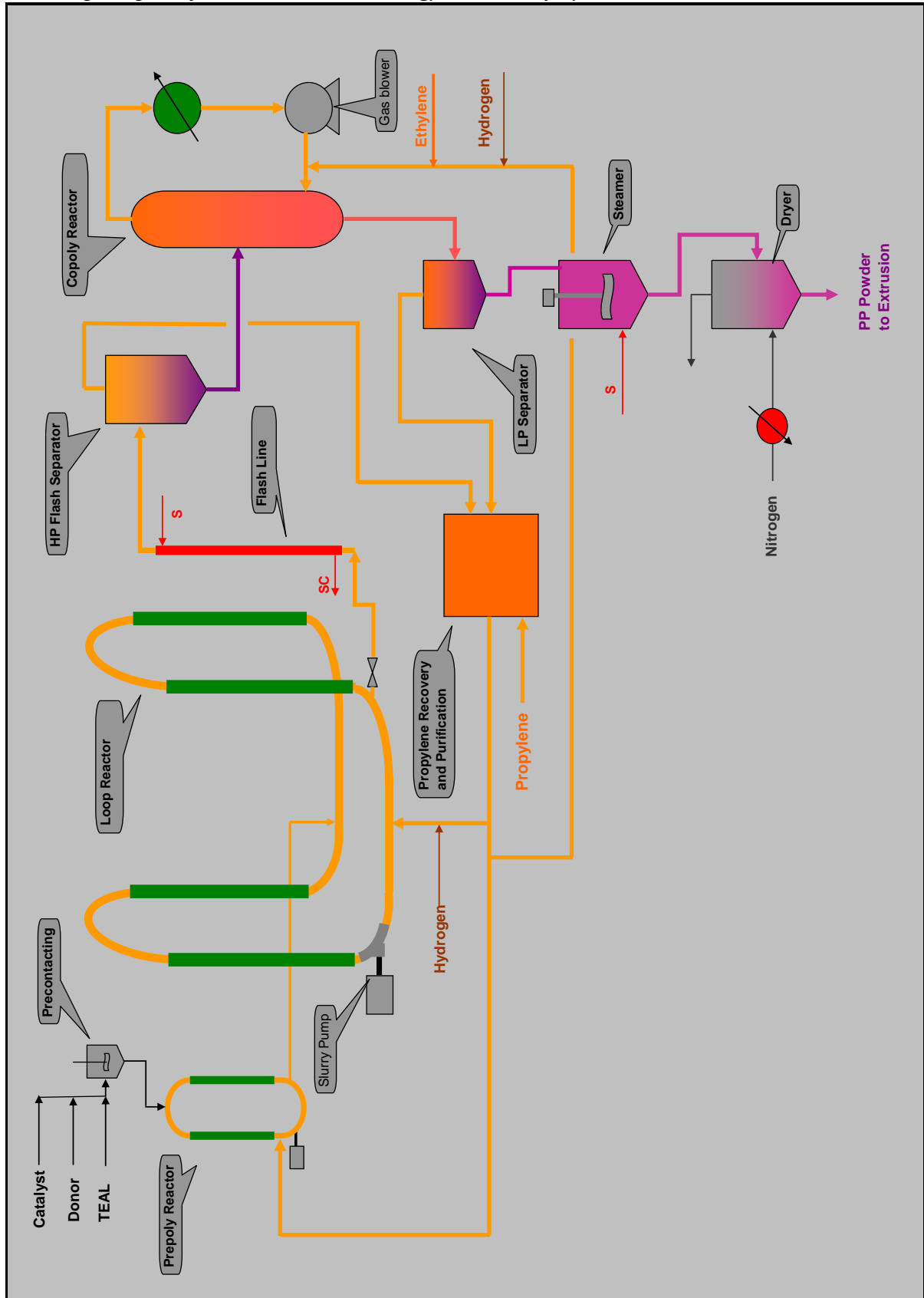
A $MgCl_2$ hordozós Ziegler-Natta típusú katalizátort trietil-aluminium (TEAL) hozzáadásával aktiválják, ugyanekkor keverik be a külső donort is, ami valamilyen szerves szilícium vegyület. A folyamat egy alacsony hőmérsékleten végzett előpolimerizációval indul, melynek az a feladata, hogy megakadályozza a katalizátor szemcsék aprózódását, ezáltal a finom polimer por képződését.

Homopolimerek és random kopolimerek előállítása a hurokreaktorban tömbpolimerizációval megy végbe. A reakcióhőt a reaktor köpenyében keringetett hűtővíz távolítja el. A polimer és a propilén elválasztása flash szeparálással történik. Ha a végtermék homopolimer, vagy random kopolimer, a nagynyomású flash szeparátorból a polimer por közvetlenül az alacsony nyomású szeparátorba jut. Amennyiben kopolimert gyártanak, a homopolimert a nagynyomású szeparátorból a gázfázisú reaktorba vezetik, ahol a fluidizációt egy cirkulációs fűvő biztosítja. A reakcióhő elvonása a cirkulációs gázáram külső hűtésével történik. A gázfázisú reaktorból a kopolimert az alacsony nyomású szeparátorba vezetik, ahol további propilén és etilén szabadul fel. A maradék szénhidrogént közvetlen gőz bevezetésével a kevert, töltött ágyas kigőzölőben sztrippelik ki, majd a nedves polimert forró nitrogénnel fluidizációs áramban szárítják.

Az alacsony nyomású szeparátorból kilépő propilént komprimálást követően a nagynyomású flash szeparátorból kilépő propilénnel együtt tisztítás után visszavezetik a reaktorokba.

Az alapanyagokat a katalizátor mérgektől gondosan meg kell tisztítani.

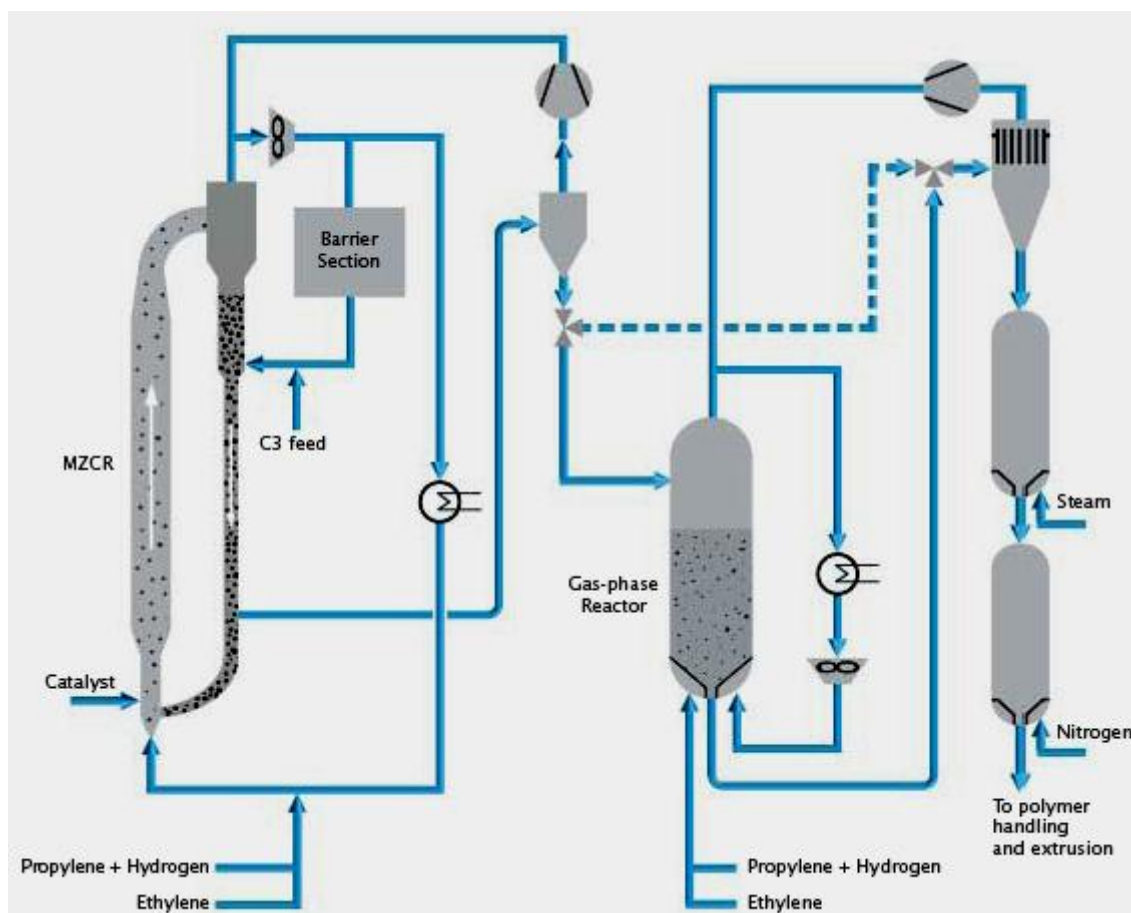
10. ábra Spheripol eljárás - Polimerizáció egyszerűsített folyamata



Az egyik újabban kifejlesztett PP technológia a Spherizone eljárás (11. ábra), melynek újítása a többzónás cirkulációs reaktor (MZCR=MultiZone Circulating Reactor). Ha a Spheripol eljárásból indulunk ki, képzeljünk el a hurokreaktor helyett egy különleges gázfázisú reaktort.

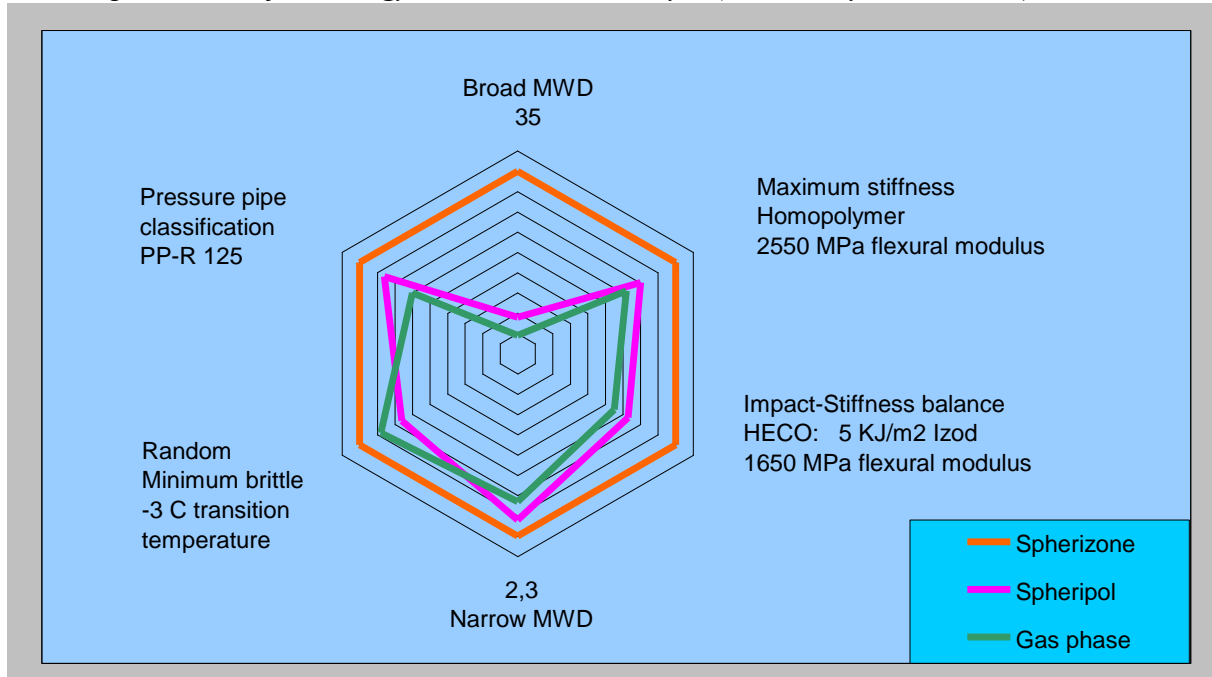
A többzónás koncepció lényege, hogy különböző gázösszetételek mellett különböző termékek képződnek. A cirkulációs reaktor egyik része fluidizációs gázfázisú reaktorként működik, a másik része pedig töltött gázfázisú reaktorként, ahol a polimer és a gáz lefelé áramlik. A két reaktorrészt felül a gáz és a polimer szétválasztását biztosító ciklon kapcsolja össze. A reakcióhő eltávolítása a cirkulációs gázkörbe épített hűtővel történik. A cirkulációs gáz egy részaráma az úgynevezett barrier zónába kerül, ami lényegében egy szétválasztó oszlop és az a feladata, hogy a töltött reaktor részbe vezetett gáz összetételét a keringtetett gázéhoz viszonyítva megváltoztassa, például a hidrogén vagy etilén tartalmát csökkentse. A fluidizációs reaktor rész gázösszetételét friss propilén, hidrogén (és etilén) bevezetésével szabályozzák. Mivel a képződött polimer tulajdonságait a gázösszetétel határozza meg, a két reaktor részben eltérő minőségű polimert lehet előállítani, ezáltal az eredő termék tulajdonságai széles határok közt változtathatók. Például, ha a két reaktor részben eltérő a hidrogén koncentrációja, bimodális termék állítható elő.

11. ábra Spherizone eljárás (Forrás: LyondellBasell)



A licencadó szerint a Spherizone eljárás az előállítható termékek tulajdonságait figyelembe véve egyesíti a különböző eljárások előnyeit, illetve meg is haladja azok képességeit, amint az a 12. ábrán látható.

12. ábra Spherizone eljárással gyártott termékek előnyei (Forrás: LyondellBasell)



2.3. Reakció paraméterek és termékminőség

A termékek fontosabb tulajdonságai és a polimerizáció körülményei közötti kapcsolatot a 4. táblázat foglalja össze.

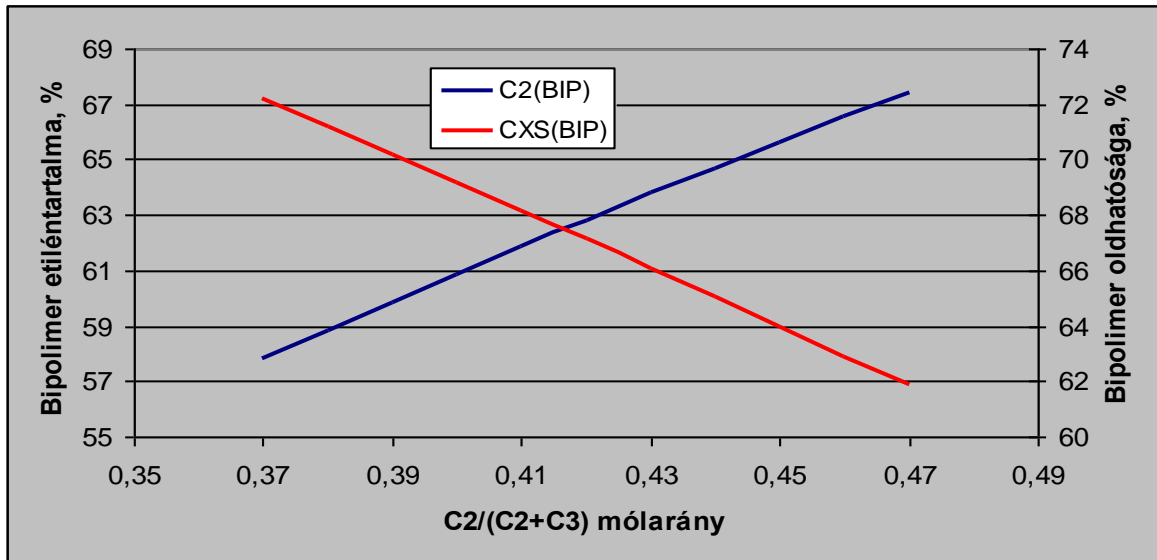
4. táblázat Termékjellemezők és reakció paraméterek

Jellemző tulajdonság	Befolyásoló paraméter
Melt index	H ₂ koncentráció a reaktorban
Izotaktikus index (sztereoregularitás)	Külső donor (alkil/donor arány)
MWD	Eltérő H ₂ koncentráció a reaktorokban
	Katalizátor
Random kopolimer etilén tartalma	Etilén betáplálás
Blokk kopolimer etilén tartalma Bipolimer összetétel	Tartózkodási idő, C ₂ /C ₃ mólarány a gázfázisú reaktorban

A bipolimer összetételhez némi magyarázat tartozik. Bipolimernek nevezik a kopolimer reaktorban képződött terméket, ami a lényegében a homopolimer mátrixba épül be. A blokk kopolimer tehát a homopolimer és a bipolimer szilárd elegye. (A heterofázisú kopolimer megnevezés a két komponensre utal.) Mivel az etilén polimerizációs sebessége mintegy 3,5-szer nagyobb, mint a propiléné, belátható, hogy a kopolimer reaktorban képződő bipolimer etilén tartalmát a C₂/C₃ arány befolyásolja. Az etiléntartalom viszont hatással van a bipolimer

amorf jellegére, amit az oldhatóságával (CXS=Cold Xylene Soluble) jellemeznek. A nagyobb amorf jelleg (magasabb CXS) nagyobb ütésállóságban nyilvánul meg. (Az impact kopolimer megnevezés erre a tulajdonságra utal.)

13. ábra A gázösszetétel hatása a bipolimer összetételére



2.4. Kulcs berendezések

A PP technológiák kulcs berendezései

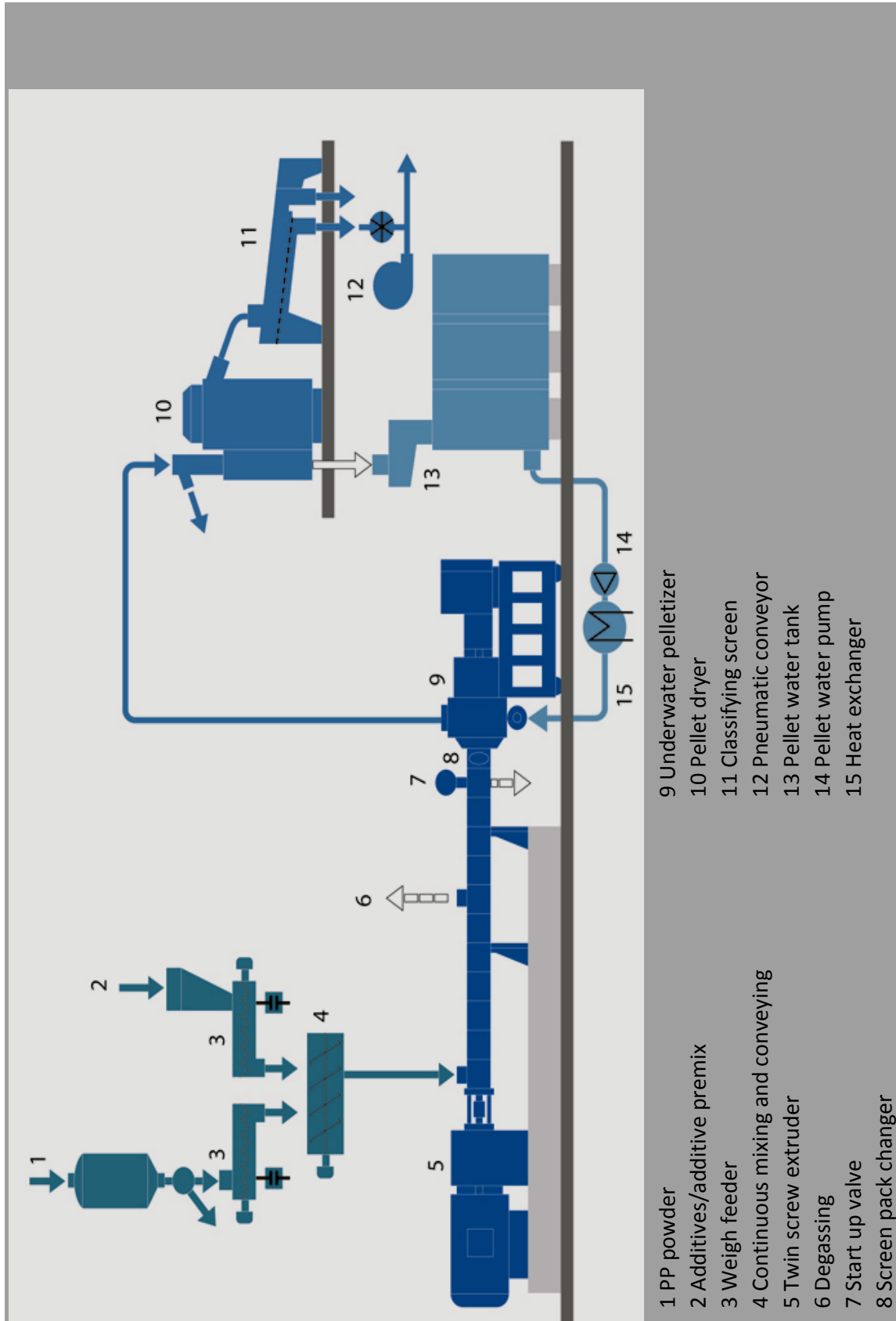
- Reaktorok: hurokreaktor az axiális zagy keringető szivattyúval, illetve gázfázisú reaktor a gáz cirkuláltató fúvóval
- Extrúziós vonal: adalékolás, extrudálás, granulálás

A 14. ábrán egy fluidizációs gázfázisú reaktor cirkulációs gáz fúvója látható.

14. ábra Gáz keringető fúvó



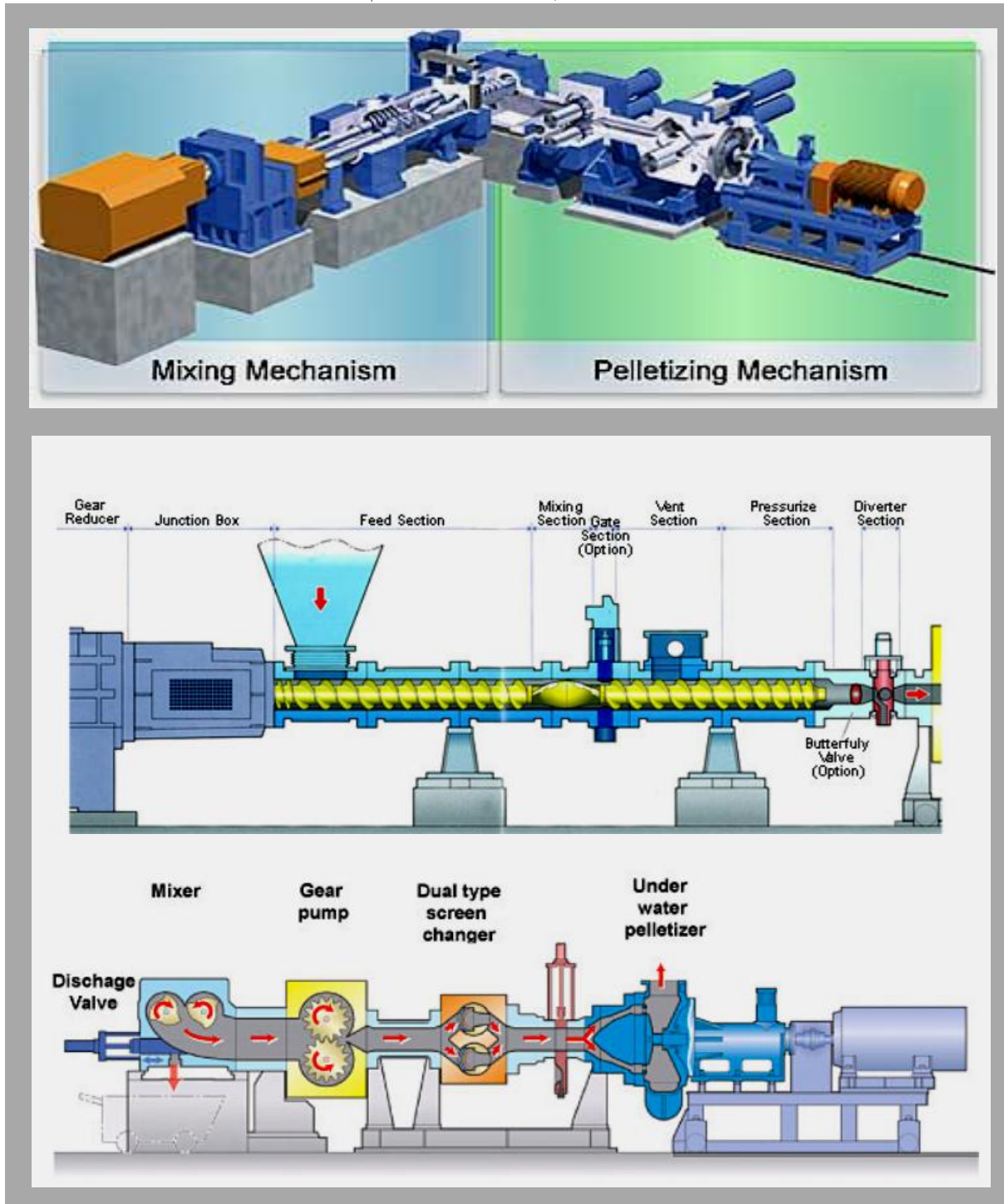
15. ábra Extrúziós vonal (Forrás: Coperion)



A 15. ábra egy extrúziós vonal tipikus berendezéseit mutatja. Itt a polimer ömledéket az extruder továbbítja a víz alatti vágóra.

A 16. ábrán egy CMP (Continuous Mixer Pump) rendszer elrendezése és elemei láthatók. A nagy kapacitású üzemek megépítését nem utolsó sorban a CMP rendszerek megjelenése tette lehetővé. A CMP rendszerben a mixerből kilépő ömledéket fogaskerék szivattyú továbbítja a víz alatti vágóra, ezáltal a fajlagos energiafelhasználás kedvezőbb, mintha az extruder csiga továbbítaná az ömledéket.

16. ábra CMP elrendezés és elemei (Forrás: Kobelco)



2.5. Biztonságtechnikai szempontok

A PP technológiák legfőbb veszélyforrása a nagy mennyiségű fokozottan tűz- és robbanásveszélyes szénhidrogének jelenléte. A kokatalizátorként alkalmazott alumínium-alkil piroforos tulajdonságú: vízzel és a levegő oxigénjével heves reakcióba lép, bőrrel érintkezve súlyos égési sérüléseket okoz. A tömbpolimerizációs eljárásoknál a reakciómegfűtés megelőzésére is különös figyelemmel kell lenni.

A kockázatok csökkentésére alkalmazott megoldások a teljesség igénye nélkül:

- Biztonsági műszerezés (reteszrendszer), melynek többek közt részei a következők:
 - Reakció befagyasztó (emergency kill) rendszer, amely nagy hatékonyságú katalizátor mérget juttat a reaktorba, ha reakciómegfűtés következne be.
 - Automatikus szakaszoló és lefűvató rendszer, amely meghatározott események bekövetkezésekor (például ha egy, vagy több folyamat paraméter kritikus értéket ér el) az érintett üzemszerveket egymástól elválasztja, illetve a berendezéseket leüríti.
- Zárt lefűvató rendszer a különböző biztonsági berendezésektől jövő szénhidrogén tartalmú anyagáramok összegyűjtésére és a fáklyán történő megsemmisítésére.
- Kettős mechanikus tömszelence a cseppfolyós gázok szállítására szolgáló szivattyúknál.
- Gázérzékelő és jelző rendszer.
- Beépített tűzoltó és elárasztó rendszerek a berendezések és a tartószerkezetek védelmére.
- Fém tömítésekkel, inert gáz párnával és mosóolajos rendszerrel ellátott alumínium-alkil tároló és adagoló.
- Kezelőszemélyzet képzése és ismétlődő oktatása.
- Egyéni és csoportos védőfelszerelések használata.

3. Beruházási és üzemeltetési költségek

Az 5. táblázat egy tömbpolimerizációs reaktort tartalmazó technológia és egy tömbpolimerizációs + gázfázisú reaktoros technológia beruházási ráfordításait, illetve a megfelelő termékek gyártási költségeit tartalmazza.

- A bázist 2010. I. negyedévi nyugat-európai árszint jelenti. Az üzemek kapacitás kihasználása 83 %.
- A beruházási költségek az úgynevezett lecserélési költséget (replacement cost) jelentik, vagyis amikor egy meglévő üzem helyett újat építenek.
- A kopolimerek előállítására alkalmas technológia fajlagos beruházási költsége a berendezések nagyobb száma miatt magasabb.
- A termelési költségek a jobb összehasonlíthatóság érdekében értékcsökkenési leírást nem tartalmaznak. (Az értékcsökkenési leírási kulcs üzemenként eltérő lehet.)
- A heterofázisos kopolimer magasabb termelési költségét főként a komonomer költség indokolja. (Az etilén ára a vonatkozási időszakban magasabb, mint a propiléné.)
- Ha a termelési költségek százalékos megoszlását nézzük, az alapanyagok a meghatározók, a költségek mintegy 93 %-át teszik ki.

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

Technológia	PP HOMO	PP HECO	Helyszín: Nyugat Európa Időszak: 2010 I. név Kapacitás kihasználás: 83 %
Kapacitás, ezer t/év	325 kt	325 kt	
Beruházási költség, millió EUR			
ISBL	93	102	
OSBL	47	51	
Teljes beruházási költség	140	153	
Fajlagos beruházási költség, EUR/t kapacitás	431	471	
Termelési költségek, EUR/t			
Alapanyagok			
Propilén	865,8	796	
Etilén		80	
Katalizátor, adalékanyagok és egyéb kemikáliák	24,9	24,9	
Összes alapanyag költség	890,7	900,9	
Energia jellegű felhasználás			
Villamos energia	24,1	26,3	
Egyéb energiák	15,9	15,9	
Összes energia költség	40,0	42,2	
Összes változó költség	930,7	943,1	
Fix költségek			
Közvetlen költség	17,1	17,1	
Leosztott költség	13,6	13,6	
Összes fix költség	30,7	30,7	
Termelési költség (cash cost) összesen	961,4	973,8	

