3.1 1.1 Innovene eljárással előállított PP-por morfológiája a gyártási paraméterek függvényében

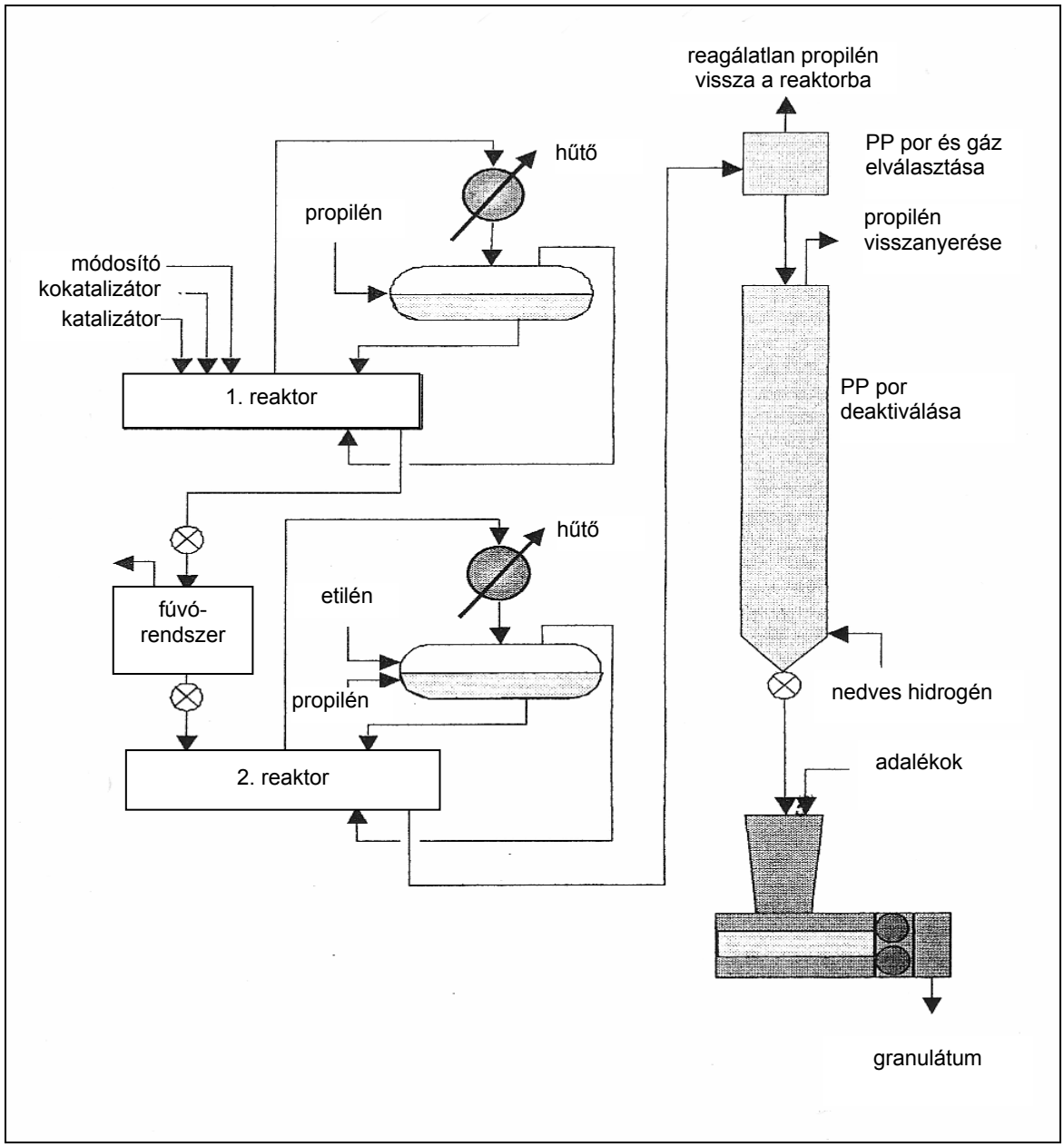
Tárgyszavak: polimerizációs eljárás; polipropilén; polimerpor; morfológia; polimerizációs paraméterek.

Polimerizáció Ziegler-Natta katalizátorokkal

Natta „első generációs” $TiCl_3/AlEt_2Cl$ összetételű katalizátora óta a Ziegler-Natta típusú katalizátorok számos változatát fejlesztették ki, és ma a „negyedik generációs” katalizátoroknál tartanak. Az elmúlt évtizedben vezették be az olefinpolimerizációba a metallocén katalizátorokat (amelyeket néha „hatodik generációs” katalizátoroknak is neveznek), de ezeknek a katalizátoroknak néhány vitathatatlan előnye és a korábbi optimista előrejelzések ellenére a világ polipropiléngyártásának túlnyomó része ma is általában harmadik vagy negyedik generációs Ziegler-Natta katalizátorokon alapul. Ezeket a katalizátorokat a legkülönbözőbb ipari eljárásokban alkalmazzák.

A korszerű polimerizációs eljárásokra jellemző az ún. kaszkád reaktorsor, amelyekben a tömbpolimerizáció és a gázfázisú polimerizáció társításától (ilyen a Basell cég Spheripol eljárása) a több lépésben végrehajtott gázfázisú polimerizációig (ilyen a BP cég Innovene eljárása, amelyet a két cég egybeolvadása előtt Amoco vagy Amoco-Chisso eljárásnak neveztek) többféle polimerizációs technika valósítható meg. Az Innovene eljárás folyamatábrája az *1. ábrán* látható. A BP gyáraiban (Chocolate Bayou, Texas; Geel, Belgium) összesen 900 E t, a licenctulajdonosok (DSM, Sinopec, Chemopetrol) gyáraiban összesen 1700 E t gyártókapacitás van ilyen technológiával szintetizált PP előállítására.

A reaktorsor végén megjelenő por alakú polimer morfológiája mind a polimerizáció, mind pedig a belőle készített termék szempontjából fontos. A részecskék formája befolyásolja mozgásukat a reaktorban, elsősorban a fluid ágy gázfázisában. Az ütésálló PP elasztomerfázisának eloszlása erősen függ a katalizátor és a polimerpor morfológiájától. Ha sok a nagyon finom por, az eltömheti a reaktort, a túl durva szemcsék pedig agglomerátumképzéshez vezethetnek.



1. ábra Az Innovene PP eljárás folyamatábrája

A katalizátorfejlesztés egyik legfontosabb célja az optimális morfológia. Ezt azonban maga a polimerizációs folyamat – a reakciósebesség, a keverés mechanikai hatása – is befolyásolja.

A részecskék morfológiájának szabályozása azon alapul, hogy a polimer többé-kevésbé leképezi azt a katalizátorrészecskét, amelyen képződik. A polimerizáció kezdeti szakaszában a katalizátorrészecskék számos kisebb részecskére töredeznek, és a polimerizáció során osztódásuk folytatódik. A raj-

tuk képződő polimer folyamatos fázist – mintegy mátrixot – képez a katalizátorrészecskék között, és a polimerizáció végén a polimerpor részecskéjében a katalizátor egyenletes eloszlásban van jelen.

A katalizátorrészecske azonos részecskékre töredezéséhez és formájának hű leképezéséhez szükséges, hogy erősen porózus szerkezetű legyen. A monomernek ugyanis be kell hatolnia a részecske középpontjába, hogy szétfeszítse azt. A részecske mechanikai szilárdságának tehát nem szabad olyan nagynak lennie, hogy ellenálljon ennek a feszítőerőnek, de nem lehet olyan kicsi, hogy el ne viselje a kezelésével járó igénybevételt. Az aktív helyeknek természetesen egyenletesen kell eloszolniuk a katalizátorrészecske felületén. A polimerizációs körülményeket úgy kell megválasztani, hogy a reaktorban levő anyagok mozgása ne legyen korlátozva, és polimerizáció a részecskék között is végbemehessen. Ilyen polimerizációra példa a Himont-Montecatini cég „reaktorgranulátum” technológiája, amelynek végén nagyon porózus, gömb alakú granulátum formájában jelenik meg a polipropilén, és amelynek pórusaiba belekopolimerizálható az elasztomerfázis.

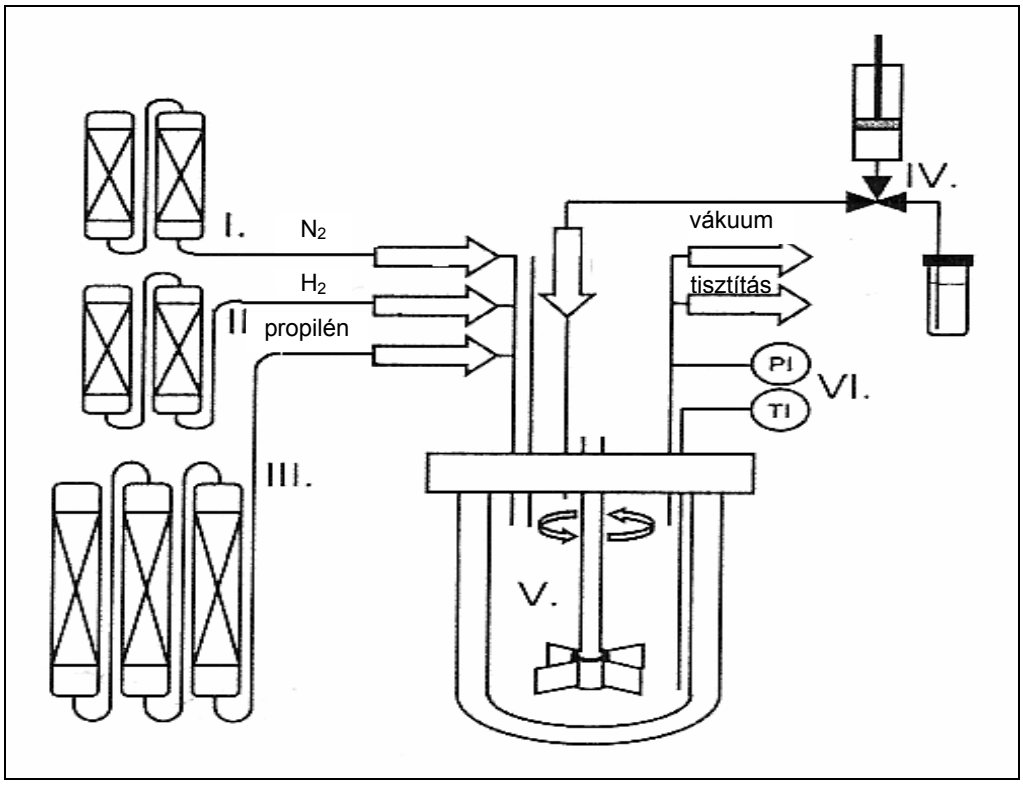
A polimerrészecskék növekedésének törvényszerűségeit többen matematikai modellben foglalták össze, közülük az ún. Multi Grain Model a legismertebb. Nincsen azonban olyan modell, amellyel előre lehetne jelezni a várható morfológiát a reakciókörülmények függvényében. Ilyen vizsgálatokra vállalkoztak a BP laverai (Franciaország) kutató- és technológiai központja és a twentei egyetem (Hollandia) kutatói.

A kísérletekben alkalmazott polimerizációs eljárás

Katalizátorként egy kereskedelmi forgalomban levő negyedik generációs készítményt használtak, amely $MgCl_2$ hordozóra felvitt $TiCl_4$-ből, trietil-alumínium kokatalizátorból, ún. D-donorból (di-ciklopentil-di-metoxi-szilán, külső elektrondonor) és belső elektrondonorként ftálsavészterből állt. A nagyon erősen porózus katalizátor elektronmikroszkópos felvételein jól látható volt, hogy a katalizátorszemcsék 20–30 gömb alakú kisebb részecskéből épültek fel. Az átlagos részecskeátmérő 24,4 μm, a Ti-tartalom 1,54 %(m/m), az Al/Ti, ill. Al/Si arány valamennyi polimerizációs kísérletben 735, ill. 45 volt. Egy-egy kísérletben általában 10 mg katalizátort használtak fel. Az alapanyagokat (propilén monomer, hidrogén, nitrogén, hexán) megfelelő tisztítási eljárás után használták fel. A hatlapátos keverőt (fordulatszám 2000/min) tartalmazó rozsdamentes acélból készített 5 literes reaktort és a folyamatábrát a *2. ábra* mutatja.

A katalizátoradagoló egyik dugattyús hengerébe bemérték az olajban szuszpendált $MgCl_2/TiO_2$ katalizátort, és kevés hexánnal hígították. A másik adagolóhengerbe töltötték a szobahőmérsékleten összekevert trietil-alumíniumot (TEA) és D-donort, és ezt ugyancsak hexánnal hígították.

A reaktort nitrogénnel, majd propiléngázzal öblítették át, ezután beengedték a kívánt mennyiségű hidrogént és a propilént. Az utóbbi a legtöbb kísérletben 31,6 mól volt. Amikor a reaktor elérte a kezdeti polimerizációs hőmérsékletet, befecskendezték a TEA/donor/hexán elegyet, 1 perc után pedig a másik katalizátorkomponens elegyét. Kb. 75 perc után leállították a reakciót oly módon, hogy kinyitották a szelepet, és elpárologtatták az elreagálatlan monomert. A reaktor többszöri nitrogénes átöblítése után 80 °C-on, vákuumban egy éjszakán keresztül szárították a polimert.



I. – gáztisztító; II. – gáztisztító; III. – gáztisztító; IV. – katalizátorbeinjektáló; V. – polimerizációs reaktor; VI. adatfeldolgozás

2. ábra A kísérleti reaktor

A kísérletek egy részében nem végeztek előpolimerizációt, hanem a reaktort már az induláskor a „fő” polimerizációs hőmérsékletre melegítették fel. A kísérletek második csoportjában 10 percig 40 °C-on előpolimerizálták a reakcióelegyet, majd a lehető leggyorsabban, kb. 3 perc alatt a „fő” polimerizációs hőmérsékletre hevítették. A harmadik kísérletcsoportban ún. nem izotermikus prepolimerizációt (NIPP) alkalmaztak. A reaktor kezdeti hőmérséklete 20 °C volt, ekkor injektálták be a TEA/donor/hexán elegyet, majd 70 °C-ra melegítették a rendszert, közben – egy előre kiválasztott hőmérséklet elérésekor – beadagolták a katalizátorrendszer másik összetevőjét.

A polimerizációs kísérletek körülményeit az *1. táblázat* foglalja össze.

1. táblázat

A polimerizációs kísérletek paraméterei

Kísérlet típusa	**H_2 mol**	**Előpolimerizáció**		**Fő polimerizáció**	
		$T_{előpol}$, °C.	**időtartam, min**	**$T_{főpol}$, °C**	**időtartam, min**
Előpol. nélkül	0–0,069–	–	–	40–50–60–	75
10’ előpol.	–0,21–	40	10	–70–80	75
NIPP előpol.	–0,66	40–50–60	rövid	70	75

A polimerpor tulajdonságai

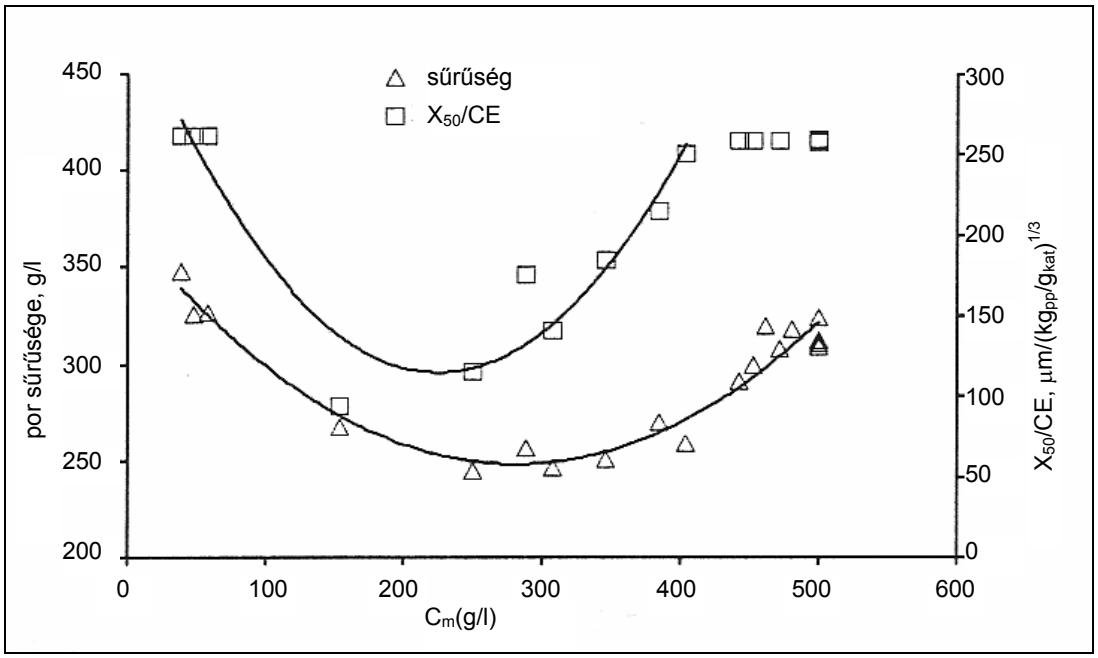
Vizsgálták a keletkezett polimerpor sűrűségét, részecskeméret-eloszlását, felületének és keresztmetszetének elektronmikroszkópos képét.

Az előpolimerizálás nélküli minták elektronmikroszkópos képein jól látszott, hogy *az alacsonyabb hőmérsékletektől a magasabb hőmérsékletekig* a porszemcsék szerkezete a sűrű, kis porozitásútól a szabálytalan alakú, erősen porózusig változik. Ez megmutatkozik a sűrűségben is. A 0,21 mól hidrogénnel előpolimerizálás nélkül 40 °C-on polimerizált minták sűrűsége 450 g/l, a 80 °C-on polimerizáltaké 350 g/l. A 10 percig 40 °C-on előpolimerizált minták ezzel szemben nagyon hasonló porozitást mutattak, és sűrűségük – a polimerizáció hőmérsékletétől függetlenül – 450 g/l (elméleti maximum 500 g/l) volt. A nem izoterm körülmények között polimerizált PP porok közül azok, amelyeknél a katalizátort alacsony hőmérsékleten injektálták a reakcióelegybe (azaz viszonylag hosszú volt az előpolimerizáció időtartama) a 10 percig előpolimerizált, tömör porok morfológiáját mutatták, azok pedig, amelyeknél a katalizátort 60 °C-os reaktorba adagolták (nagyon rövid időtartamú előpolimerizáció), az előpolimerizáció nélküli, porózus szerkezetű porokhoz hasonlítottak.

Meghatározott prepolimerizációs eljárás mellett a *hidrogénkoncentráció változása* kevéssé befolyásolta a polimerrészecske morfológiáját. Előpolimerizáció nélkül azonban a reakcióhőmérséklet növekedésével hidrogén jelenlétében ugyanúgy nő a polimerpor pórusossága, mint hidrogén nélkül, de ez a folyamat alacsonyabb hőmérsékleten észlelhető.

A hidrogén mennyiségének növelése kevéssé változtatja meg a morfológiát. Ez arra utal, hogy a morfológia elsősorban a reakciósebességtől, mindenekelőtt a kezdeti reakciósebességtől függ, és csak másodsorban a reakció körülményeitől. Ha a kezdeti rekciósebesség kicsi, a por sűrűsége nagy, megközelíti a 450 g/l értéket. Ha a kezdeti reakciósebesség nő, a por sűrűsége csökken, és 60 $kg_{PP}/g_{kat} \cdot h$ sebesség mellett elérheti a 250 g/l sűrűséget. En-

nek valószínű magyarázata az, hogy a kezdeti sebesség határozza meg a katalizátorhordozó tördelődését.



3. ábra A monomerkoncentráció és a polimerpor sűrűsége, ill. az átlagos szemcseméret/katalizátorhatásfok hányados összefüggése

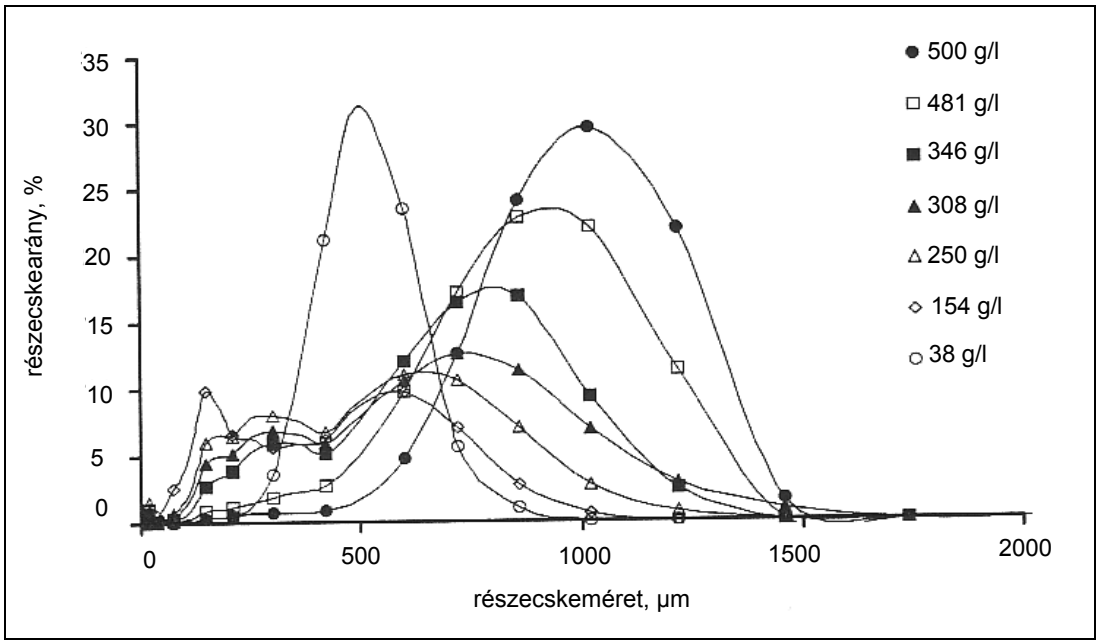
A monomerkoncentráció csökkentésétől (egy részének helyettesítésétől hexánnal) azt várták, hogy növekszik a porok sűrűsége. Ezzel szemben a *3. ábrán* látható görbét kapták: a sűrűség 300 g/l monomerkoncentrációnál minimumot mutatott. A görbe szokatlan lefutása az elektronmikroszkópos felvételek alapján értelmezhető. A nagy monomerkoncentrációval (C_m= 500 g/l) készített polimer 300 µm-nél jóval nagyobb részecskékből áll. C_m~300 g/l esetén a részecskék bimodális eloszlást mutatnak, ami kisebb koncentráció mellett ismét eltűnik *(4. ábra).* A 3. ábrán az átlagos részecskeméret (X_{50}) és a katalizátor hatásosfokának (CE) hányadosa is látható a komonomerkoncentráció függvényében. Ez a görbe jó összhangban van a sűrűséggörbével.

Kiderült, hogy a szokásos kinetikai modellektől eltérően a reakciósebesség nem csökken a komonomerkoncentráció csökkenésével, hanem 500–200 g/l koncentrációtartományban többé-kevésbé állandó marad, 200 g/l komonomerkoncentráció alatt viszont hirtelen lecsökken.

A reakciósebesség az 500–200 g/l tartományban a következő egyenlettel írható le:

$$R_p = k_p \cdot (C_m)^q \cdot C^*,$$ ahol

R_p – a polimerizáció reakciósebessége, $kg_{PP}/g_{kat} \cdot h$,
k_p – sebességi állandó, l(iter)/mol · h,
C_m – monomerkoncentráció, g/l,
q – reakciórend,
C* – az aktív helyek koncentrációja, mol/g.



4. ábra Különböző monomerkoncentrációval készített polimerporok részecskeméret-eloszlása

A kísérletek alapján megállapítható volt, hogy a polimer morfológiáját számos tényező befolyásolja. A részecskék formálódásában döntő szerepe van a katalizátorhordozó aprózódásának. Meghatározó fontossága van a reakció kezdeti sebességének, amelyet a hőmérséklet, a hidrogénkoncentráció, a nyomás módosíthat. Nagy kezdeti sebesség esetén a polimerrészecske nem képes a katalizátorrészecske formáját pontosan leképezni, a részecskék felülete szabálytalan alakú, belseje pórusos; ilyenkor a por sűrűsége kicsi. Egy rövid időtartamú (~1 perc) előpolimerizáció gyakran elegendő arra, hogy a polimerrészecske felvegye a katalizátorrészecske alakját, és hogy szabályos alakú, nagy sűrűségű polimerpor jöjjön ki a reaktorból.

(Pál Károlyné)

Pater, J. T. M.; Weickert, G.; Swaaij, W. P. M.: Polymerization of liquid propylene with a fouth-generation Ziegler-Natta catalyst: Influence of temperature, hydrogen, monomer concentration, and prepolymerization method on powder morphology. = Journal of Applied Polymer Science, 87. k. 9. sz. 2003. febr. 28. p. 1421–1435.

New generation polyolefins. BP's Innovene polypropylene technology. = Chemical Market Resources, Inc. – CMR, www. cmrhoutex.com, 2003. márc. 18.