

Производство полипропилена (ПП)

Сырьё для производства полипропилена

Газ конденсирующийся в жидкость при $T = 47.7 \text{ C}$,
замерзающий при $-185,2 \text{ C}$

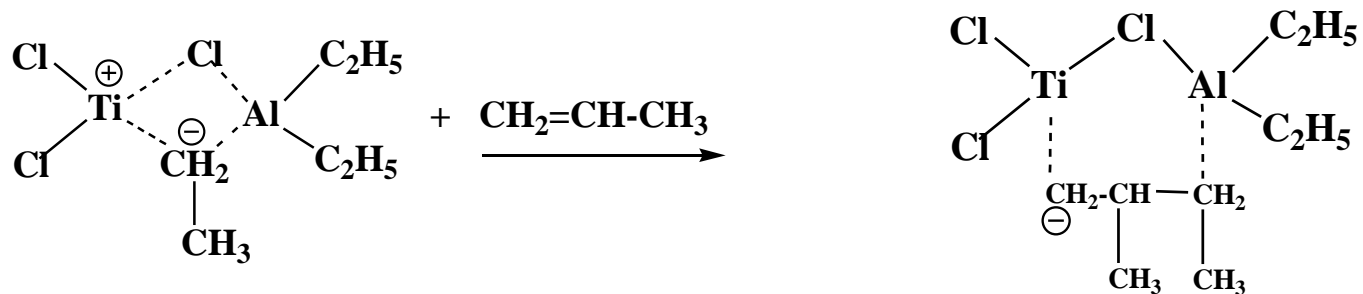
Пропилен выделяют из природного газа, прямогонного бензина путём пиролиза или крекинга. Выделенная пропан-пропиленовая фракция содержит – 80 % пропана, после дегидрирования получают 98-99 % пропилена

Влияние параметров процесса на свойства полипропилена

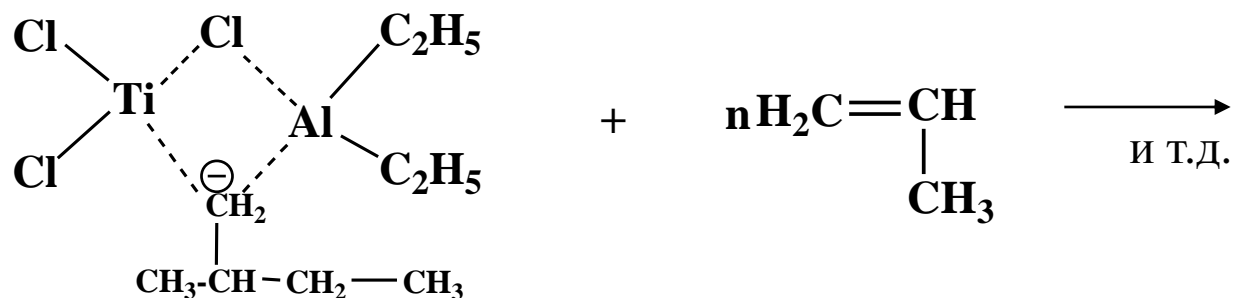
1. Скорость процесса полимеризации;
2. Температура процесса полимеризации;
3. Давление;
4. Время полимеризации;

1. Для получения стереорегулярного полипропилена с высоким индексом изотактического полипропилена (ИПП) необходимо проводить полимеризацию по ионно - координационному механизму на катализаторах Циглера-Натта. Из всех известных наиболее эффективны $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Координационный механизм включает в качестве первой стадии сорбцию мономера на твёрдой поверхности Ti в каталитическом комплексе и ориентацию молекулы мономера в результате образования π - комплекса между мономером и Ti. Далее происходит перегруппировка π - комплекса и внедрение мономера в структуру комплекса;



Исходная структура комплекса более устойчива термодинамически, поэтому происходит восстановление. Внедрение следующего мономерного звена (рост цепи) происходит по месту связи Ti-C, в результате чего растущая цепь полимера отодвигается от катализатора.



Обрыв полимерной цепи происходит в следствии β - гибридного переноса, (лк. ПЭТ) как в случае полимеризации этилена в полиэтилен.

1. Скорость процесса зависит:

1. Природы катализатора;
2. Полимеризационной среды;
3. Условий проведения процесса (P, T, t);
4. Степени чистоты исходных веществ участвующих в процессе полимеризации.

! ВАЖНО ЗНАТЬ, ЧТО:

- При полимеризации этилена не образуется пространственных изомеров, поэтому линейный полимер может образовываться как в гомогенной, так и в гетерогенной фазе.
- Для полипропилена это не безразлично и отличительной особенностью является обязательное использование твёрдой поверхности катализатора. Важное значение имеет величина ионов Ti и расстояние между ними.

- Скорость процесса полимеризации определяется скоростью сорбции мономера на твёрдой поверхности катализатора в результате чего и происходит образование π - комплекса мономера с поверхностью $TiCl_3$ и как следствие, ориентация молекулы мономера перед внедрением её в каталитический комплекс.
- $TiCl_3$ существует в виде разных кристаллических модификаций, которые отличаются друг от друга разным чередованием в кристаллической решетки Ti и Cl , а поэтому имеют разную доступность поверхности Ti для сорбции молекул пропилена.

2. Влияние температуры на процесс полимеризации полиэтилена

При увеличении температуры увеличивается процесс полимеризации, но при этом уменьшается молекулярная масса полипропилена и увеличивается содержание АПП.

Проводить процесс выше 70 °C не рекомендуется.

3. Влияние давления на процесс полимеризации

Во сколько раз увеличится давление (P) при $T = \text{const}$, во столько раз увеличится скорость полимеризации. Однако с увеличением давления резко возрастает растворимость пропилена в растворителе и увеличиваются затраты на испарение пропилена не вступившего в реакцию полимеризации и на концентрацию паров растворителя.

Оптимальное давление от 0,5-1,2 МПа.

4. Время полимеризации

При увеличении времени полимеризации в 20 раз, выход полимера увеличится на единицы, увеличится концентрация катализатора, в связи с этим ухудшается теплообмен и растворимость пропилена в растворителе

Оптимальная продолжительность от 4 до 6 часов.

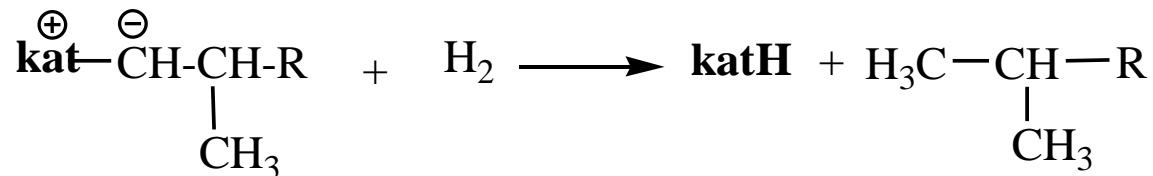
Регулирование молекулярной массы полипропилена

На практике регулирование молекулярной массы ПП принято по подаче $[H_2]$, который получают на производстве (электролиз H_2O).

Оценку эффективности длины цепи проводят по показателю текучести расплава (ПТР).

Влияние $[H_2]$ на ПТР полипропилена

При концентрации $[H_2]$ от 0,5 до 2,5 % скорость процесса полимеризации увеличивается на 30-40 %. Это можно объяснить максимальным насыщением поверхности $TiCl_3$ и образованием новых активных центров.



Концентрация H_2 , %	0,25	0,50	0,60	0,80	0,90	1,35	1,50	1,70	1,40	2,90	4,40	5,00
ПТР (ПП), г/10 мин	0,35	0,90	1,20	1,70	2,00	3,01	4,00	5,00	7,80	9,20	18-20	20-25

Кинетика процесса

Кинетика катионной и анионной полимеризации очень сходна

- ✓ Скорость образования активного центра с положительным зарядом (иона карбония) определяется уравнением:

$$V_{акт} = k_{АКТ} [M][Kat^+]$$

$[Kat^+]$ - Концентрация ионов карбония

- ✓ Скорость роста цепи описывается уравнением:

$$V_p = k_p [M][KatM^+]$$

$[KatM^+]$ Концентрация растущих ионов карбония

- ✓ Для ионных процессов характерен мономолекулярный обрыв, скорость описывается:

$$V_o = k_o [Kat \times M_n^+]$$

Получение изотактического полипропилена в среде растворителя

Параметры процесса полимеризации

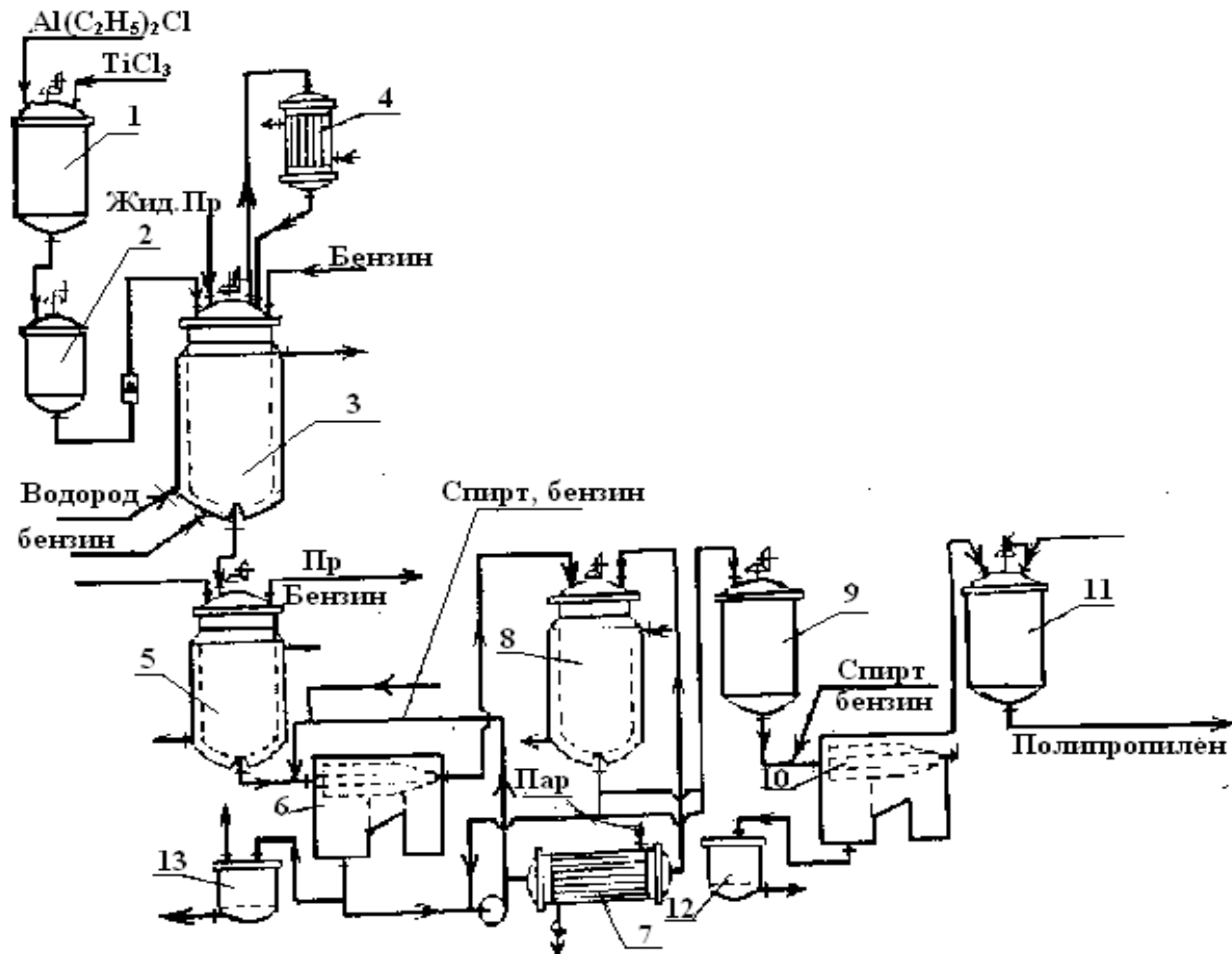
1. Температура 70 °С
2. Давление 1,0 МПа
3. Время реакции 6 ч.

Соотношение компонентов, масс.ч.

Пропилен 100

Бензин 225

Катализатор $[Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4 = 3:1]$ 9



Технологическая схема получения изотактического полипропилена в среде растворителя

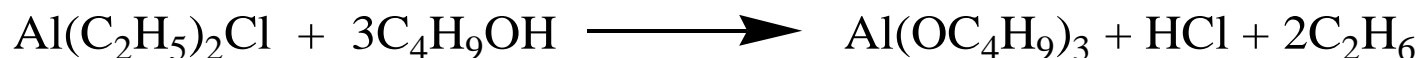
1- смеситель каталитического комплекса; 2- промежуточная ёмкость; 3- полимеризатор; 4- холодильник; 5- сборник суспензии; 6,10- центрифуги; 7- подогреватель; 8- аппарат для разложения катализатора; 9- сборник суспензии; 11- промежуточная ёмкость; 12, 13- ловушки .

Параметры процесса:

Температура полимеризации, С65-70

Давление, МПа.....0,3-1,2

При реакции разложения каталитического комплекса протекают реакции:



Давление:

1 атм. = 98100 Па = 1 кгс/см² = 98 кПа

1 атм. = 1 МПа

1 атм. = 735 мм.рт.ст.

Получение полипропилена на высокоактивном катализаторе

Особенности процесса и основные стадии

• При получении ПП полимеризацией пропан-пропиленовой фракции (30 % пропилена и 70 % пропана) в качестве растворителя используется пропан. Полимеризацию проводят в массе мономера добавляя избыток пропилена и бензин.

Необходимое давление в аппарате создаётся за счёт паров растворителя, бензина и остатка мономера.

Образовавшийся ПП выпадает в виде белого порошка. Дальнейшие процессы обработки ПП- разложение каталитического комплекса, промывка полимера, сушка проводятся так же, как при получении ПП в среде растворителя.

Основные стадии процесса

1. Очистка пропан-пропиленовой фракции от примесей отравляющих каталитический комплекс;
2. Приготовление каталитического комплекса в смесителях диспергаторах: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане, TiCl_3 в гептане, AlCl_3 или MgCl_2 в гептане;
3. Полимеризация сжиженного пропилена;
4. Сополимеризация пропилена с этиленом;
5. Промывка суспензии ПП и отжим центрифугированием;
6. Сушка, грануляция и расфасовка с упаковкой.

Параметры процесса полимеризации

1. Температура 70 °С
2. Давление 0,9-1,2 МПа
3. Время реакции 4-5 ч.

Основные стадии процесса получения ПП на высокоактивном катализаторе

1. Очистка пропан-пропиленовой фракции от примесей;
2. Приготовление каталитического комплекса;
3. Полимеризация пропилена;
4. Сополимеризация этилена с пропиленом;
5. Дезактивация катализатора, промывка суспензии ПП, центрифугирование;
6. Сушка, грануляция, упаковка ПП.

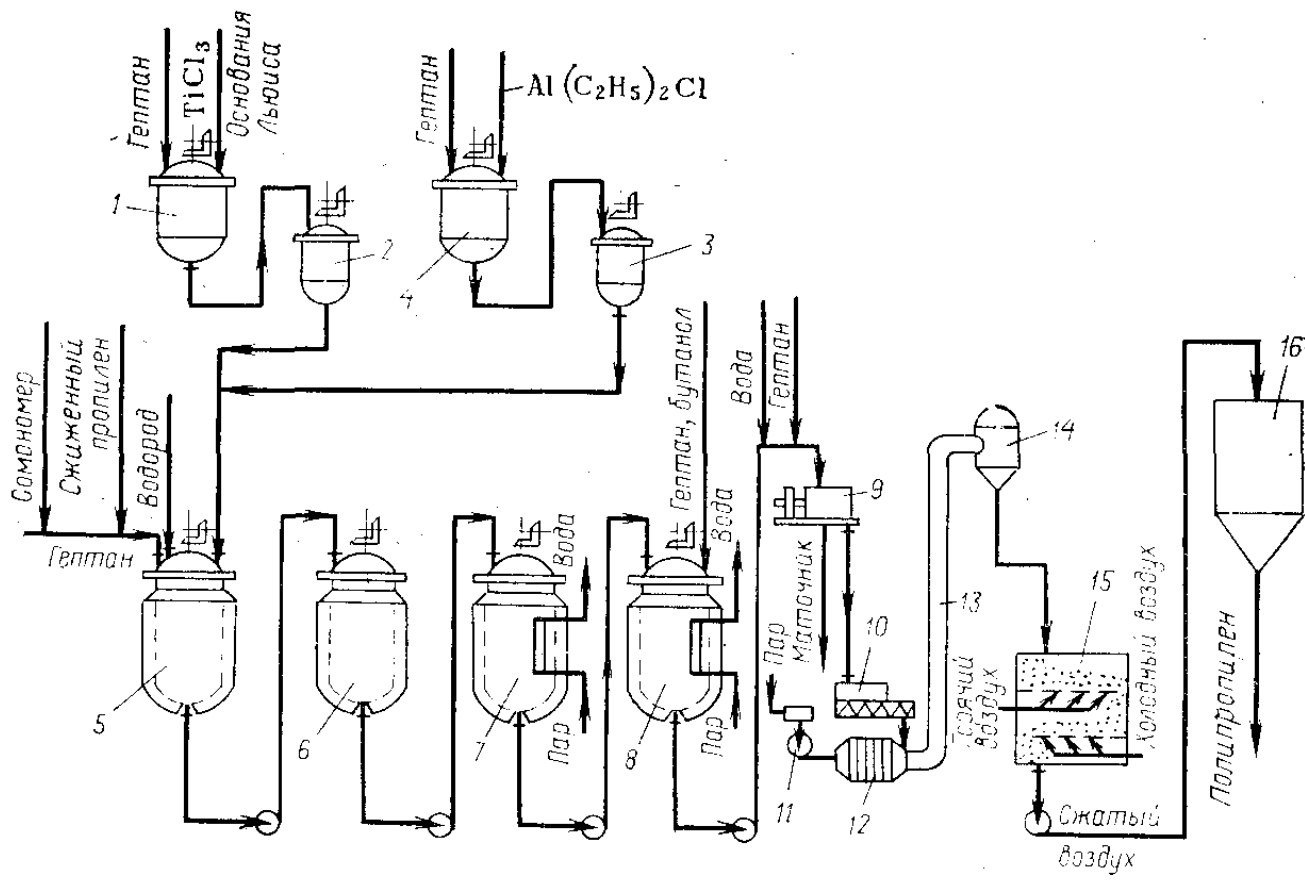
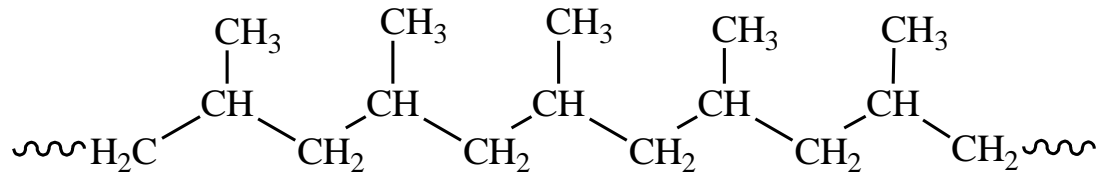


Рис. II.6. Схема процесса производства полипропилена на высокоактивном катализаторе:

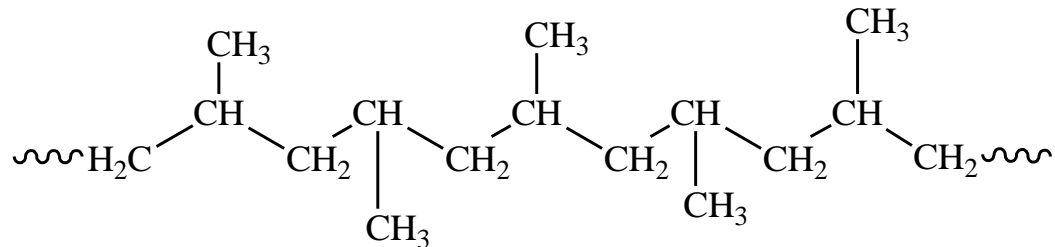
1, 4 — смесители-диспергаторы; 2, 3 — мерники; 5 — форполимеризатор; 6, 7 — полимеризаторы; 8 — дегазатор; 9 — центрифуга; 10 — питатель; 11 — вентилятор; 12 — калорифер; 13 — труба-сушилка; 14 — бункер; 15 — сушилка в кипящем слое; 16 — промежуточная емкость.

Молекулярная структура изотактического полипропилена



Пространственная структура молекулы ПП имеет:

- Левостороннее вращение спирали, все группы (-CH₃) расположены по одну сторону от плоскости цепи (-C-C-), такой ПП является **изотактическим**.
- Два участка цепи различающихся по пространственному расположению метильных групп (*нижний участок имеет левое вращение, а верхний правое*). Группы (-CH₃) чередуются и расположены ассиметрично, но не беспорядочно, такой ПП является **синдиотактическим**.



- Указанная выше форма в ПП отсутствует, множество форм неупорядоченной структуры, такой ПП является **атактическим**.

Наименование показателя	Гомо-полимер	Блок-сополимер	Стат-сополимер
1. Показатель текучести расплава, г за 10 мин	0,2 - 25	0,2 - 4,0	0,2- 4,0
2. Массовая доля летучих, %, не более	0,2	0,2	0,2
3. Массовая доля золы, %, не более	0,015	0,015	0,015
4. Массовая доля атактической фракции, %, не более	3,0	-	-
5. Насыпная плотность, г/ дм ³ , не менее	450	450	440
6. Массовая доля порошка с размером частиц менее 63 мкм, %, не более	1	1	1

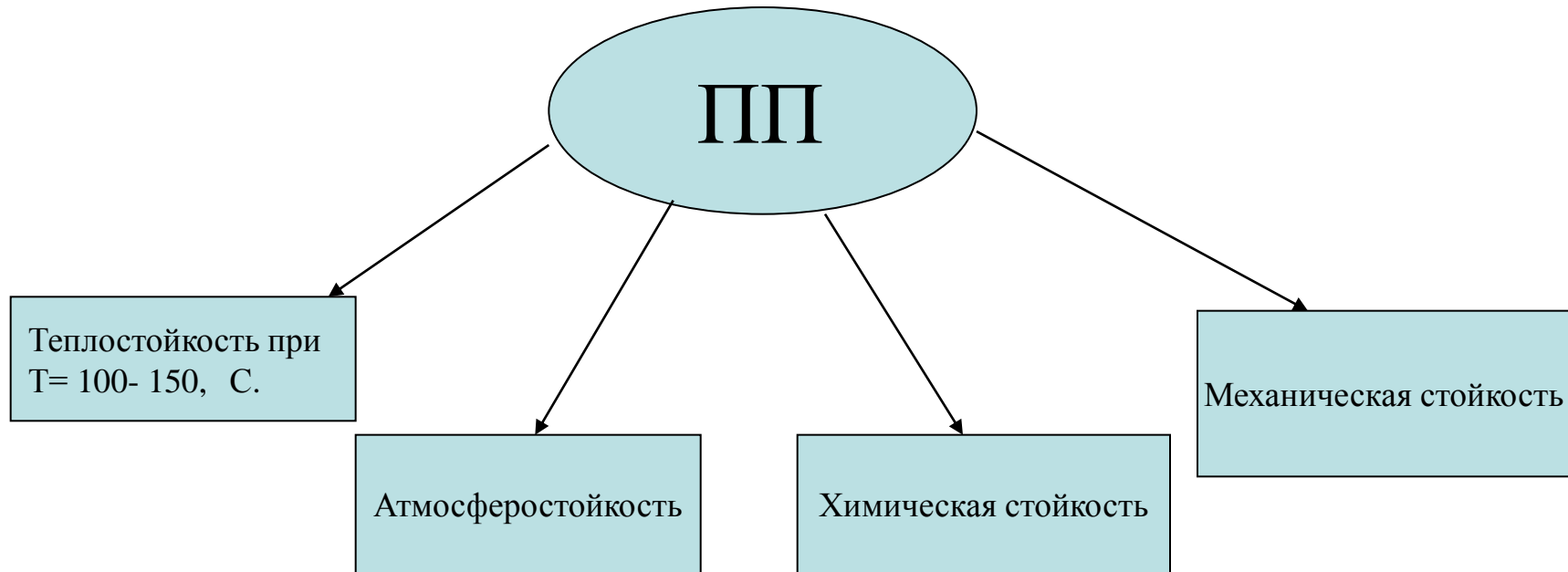
Институтом катализа РАН и СКТБ катализаторов, микросферический треххлористый титан (МСК - $TiCl_3$) - треххлористый титан, полученный восстановлением четыреххлористого титана диэтилалюминийхлоридом в присутствии диизоамилового эфира и/или дибутилового эфира (ДБЭ).

МСК- $TiCl_3$ – в сухом виде представляет из себя порошок темно-фиолетового цвета.

Разработано 5 марок катализатора (МСК-171, МСК-171В, МСК-131, МСК-251, МСК-451) марки различаются между собой только средним размером частиц катализатора.

Марка	МСК 131	МСК 171В	МСК 171	МСК 251	МСК 451
Средний размер частиц, мкм	25 \pm 2	20 \pm 2	17 \pm 2	11 \pm 2	6 \pm 1

Свойства полипропилена



Показатели основных физико-механических свойств

Молекулярная масса	80	000-200	000
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа		245-392	
Относительное удлинение при разрыве, %		200-800	
Ударная вязкость, кДж/м ²		78-79	
Теплостойкость, С		100-150	
Температура хрупкости, С	-5		...-20
Водопоглощение за 24 ч, %		0,01-0,03	
Удельное объёмное сопротивление, Ом м			10 ¹⁴ - 10 ¹⁵

Применение полипропилена

