

شبیه‌سازی دو راکتور متوالی بستر سیال فاز گازی تولید پلی‌اتیلن سبک خطی در حالت پایا

علی فرهنگیان کاشانی^۱، حسین عابدینی^{۲*}، محمد رضا کلائی^۳

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، گروه مهندسی شیمی فرایند، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶

دریافت: ۸۹/۱۲/۲۲، پذیرش: ۹۰/۷/۳

چکیده

در این پژوهش، فرایند کامل تولید پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) در دو راکتور متوالی بستر سیال فاز گازی و نیز سایر بخش‌های فرایند به کمک نرم‌افزار Aspen Polymer Plus در حالت پایدار شبیه‌سازی شده است. هر دو راکتور بستر سیال به شکل راکتورهای مخزنی هم‌زن‌دار پیوسته (CSTR) متوالی فرض شده‌اند که متشکل از دو فاز پلیمری و گازی‌اند. برای جریان‌های پلیمری از معادله حالت POLY-SRK و برای جریان‌های غیرپلیمری از معادله حالت NRTL-RK استفاده شده است. در همین راستا یک مدل سینتیکی بر مبنای وجود دو نوع مرکز فعال در کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتا برای شبیه‌سازی فرایند تولید LLDPE در دو راکتور متوالی به کار گرفته شد. شبیه‌سازی با بهره‌گیری از این مدل سینتیکی، قابلیت پیش‌بینی خواص مهم LLDPE نظیر شاخص جریان مذاب (MFI)، چگالی (ρ)، شاخص چندتوزیعی (PDI)، وزن مولکولی متوسط عددی (M_n) و وزنی (M_w) و کسر مولی کوپلیمر (SFRAC) را فراهم می‌سازد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های تجربی یک واحد صنعتی پتروشیمی مقایسه شد که حاکی از عملکرد بسیار خوب و دقیق شبیه‌سازی است. عملکرد شبیه‌سازی در مقایسه با داده‌های صنعتی به ترتیب بیانگر خطای نسبی ۰/۵۹، ۲/۶۷ و ۰/۰۴ درصد در پیش‌بینی سرعت جریان جرمی پلیمر (MLLDPE)، MFI و ρ محصول نهایی خروجی از راکتور دوم است.

واژه‌های کلیدی

راکتور بستر سیال،
پلیمر شدن، پلی‌اتیلن،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
شبیه‌سازی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
h.abedini@ippi.ac.ir

مقدمه

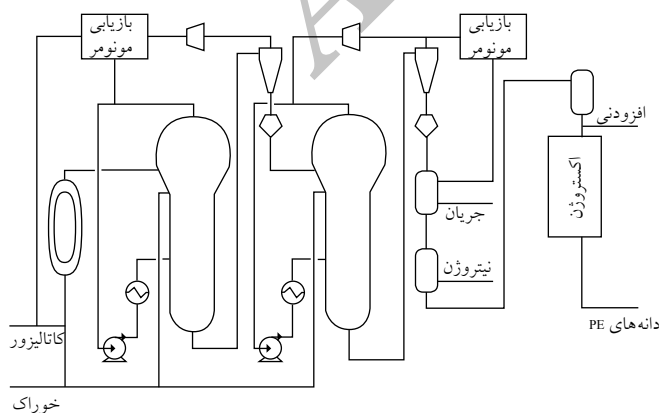
UNIPOL شناخته می‌شود. فناوری تجاری بستر سیال فاز گازی دیگری توسط Naphtachimie در دهه ۱۹۷۰ توسعه یافت [۴]. فناوری جدید Spherilene شرکت Lyondell-Basell نیز (شکل ۲) [۵]، فرایند پیش‌رفته فاز گازی در دو راکتور متوالی بستر سیال برای تولید گستره کامل چگالی محصولات پلی‌اتیلن، از سبک خطی (LLDPE) تا متوسط (MDPE) و سنگین (HDPE) است. در فرایند فناوری Spherilene قابلیت تولید انواع HDPE ($0.965-0.940 \text{ g/cm}^3$)، MDPE ($0.940-0.930 \text{ g/cm}^3$) و LLDPE ($0.918-0.930 \text{ g/cm}^3$) وجود دارد. محصولات نیز گستره کامل مقادیر شاخص جریان مذاب از 0.1 g/10min تا 100 g/10min و نیز توزیع وزن مولکولی یک نمایی و دونمایی را تحت پوشش قرار می‌دهد [۶].

به تازگی مدل‌سازی و شبیه‌سازی تولید LLDPE در راکتورهای بستر سیال توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. در همین راستا، تلاش‌های پژوهشی فراوانی درباره مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای بستر سیال برای تولید LLDPE انجام شده است. این تلاش‌ها منجر به درک واقعی‌تر رفتار راکتور و نیز خواص پلیمر تولید شده در آن شده است. راکتورهای بستر سیال به عنوان راکتورهای تک فاز، دوفاز یا سه فاز مدل‌سازی و شبیه‌سازی شده‌اند [۲]. درباره تولید LLDPE در راکتورهای بستر سیال، مدل‌هایی مانند راکتورهای CSTR تک فاز [۷] و دوفاز [۸] و راکتور جریان پیستونی قالبی سه فاز ناهمگن (PFR) [۹] به کار برده شده‌اند. Wu و Baeyens [۱۰] شاخص اختلاط را برای تعیین حد اختلاط در راکتورهای بستر سیال مطرح کردند که از ۰ تا ۱ گسترده شده است [۱۱]. در این پژوهش، برای اولین بار واحد کامل تولید LLDPE پتروشیمی جم شامل دو راکتور متوالی برای شبیه‌سازی استفاده شده است که مبتنی بر فناوری Spherilene [۶] است. در کارهای پیشین

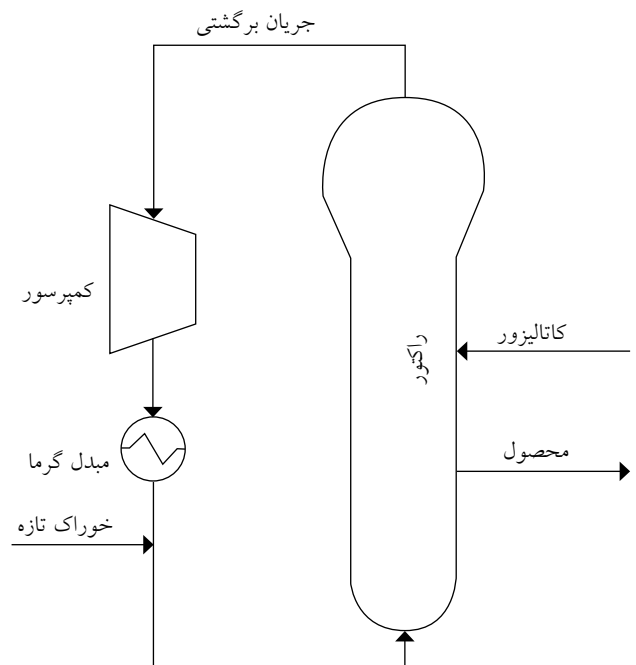
راکتورهای بستر سیال فاز گازی پلیمر شدن در دهه ۱۹۵۰ ابداع شدند. از مزیت‌های استفاده از راکتورهای بستر سیال برای تولید پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) در فاز گازی می‌توان به فشار و دمای عملیاتی کم، انتقال گرمای بهتر، مخلوط‌شوندگی خوب و استفاده نکردن از حلال واسط اشاره کرد. طرح کلی یک سامانه راکتور صنعتی بستر سیال در شکل ۱ نشان داده شده است. خوراک راکتور شامل اتیلن، کومونومرها (۱- بوتن یا ۱- هگزن)، هیدروژن و گازهای خنثی شامل اتان و پروپان هستند.

یک کاتالیزور ناهمگن و یک کمک‌کاتالیزور به طور مداوم به راکتور خوراند می‌شود [۳-۱]. گازهای واکنش نکرده و خنثی نیز پس از عبور از یک کمپرسور و مبدل‌های گرمایی با جریان‌های خوراک تازه ترکیب می‌شوند و دوباره به پایین راکتور باز می‌گردند. از آن جا که واکنش به شدت گرمازا است، گرما باید به وسیله مبدل‌های گرمایی از چرخه گازی، پیش از این که به راکتور برگردد، گرفته شود. هم‌چنین، درصد تبدیل در هر بار عبور از سراسر بستر، بسیار کم است. بنابراین، جریان برگشتی بسیار بزرگی از جریان خوراک‌های واکنش نداده ایجاد می‌شود.

اولین واحد صنعتی تجاری پلیمر شدن فاز گازی با استفاده از راکتور بستر سیال توسط Union Carbide در سال ۱۹۶۸ ساخته شد. موفقیت این فناوری جدید منجر به گسترش و توسعه فرایندهای تولید LLDPE شد. امروزه، فرایند فاز گازی این شرکت با عنوان فرایند



شکل ۲- نمای کلی از فرایند و راکتورهای بستر سیال شرکت Lyondell-Basell [۵].



شکل ۱- نمای کلی راکتور بستر سیال فاز گازی تولید پلی‌اتیلن [۲].

در نتیجه، مراکز متفاوت، مونومر را در سرعت‌های مختلف پلیمر می‌کنند که منجر به تولید پلیمر با توزیع وزن مولکولی پهن می‌شود. نظریه سینتیکی شامل فرضیه‌ای است که وجود انواع مختلفی از مراکز (هر مرکز با واکنش‌پذیری نسبی مربوط به خود) را در کاتالیزور مطرح می‌کند. انجام آزمایش‌های فراوان، مدارک قانع‌کننده‌ای را فراهم آورده است که نظریه دوم، تشریح درست‌تری از واقعیت را ارائه می‌دهد [۱۴]. بنابراین در پژوهش حاضر، از معادلات سینتیکی بر مبنای نظریه دوم استفاده شده است.

پلیمرشدن اتیلن را می‌توان به عنوان رخدادی حدواسط بین کاتالیزور جامد و شبکه پلیمر، جایی که مراکز فعال قرار دارند، تصور کرد. از مونومر حالت گازی تا پلیمر حالت جامد، اتیلن یک تبدیل چشم‌گیر فیزیکی - شیمیایی را در مدت زمان بسیار کوتاه تجربه می‌کند. محیط پلیمرشدن با ترکیب کاتالیزور، فرایند پلیمرشدن، ترکیب واکنش‌دهنده‌ها، شرایط عملیاتی راکتور و درجه پلیمرشدن تغییر می‌کند. گرچه فعالیت پژوهشی فشرده روی سامانه‌های کاتالیزور زیگلر-ناتا متمرکز شده است، از زمان کشف آنها در اوایل دهه ۱۹۵۰، هیچ ساز و کار واکنش شیمیایی مشخصی برای شرح کامل رفتار سینتیک هومو-کوپلیمرشدن اتیلن، به سبب پیچیدگی ساز و کارهای به کار گرفته شده، گسترش نیافته است. با وجود این، واکنش‌های مهم ابتدایی به دست آمدند که شامل شکل‌گیری مراکز فعال، جای‌گیری مونومر در داخل زنجیرهای پلیمر در حال رشد، واکنش‌های انتقال زنجیر و خنثی‌سازی کاتالیزور هستند. اکثر ساز و کارهای پیشنهادی براساس اطلاعاتی درباره سرعت پلیمرشدن، توزیع وزن مولکولی، ساختار زنجیر پلیمر و تمرکز مراکز فعال هستند. از زمان تولید تجاری LLDPE که شامل فرایند کوپلیمرشدن است، ساز و کارهای کوپلیمرشدن برای درک رفتار سینتیک و خواص پلیمر لازم و ضروری بوده‌اند [۴]. واکنش‌های اولیه که معمولاً در مدل‌سازی سینتیکی به کار می‌رود، را می‌توان در جدول ۱ خلاصه کرد [۱].

تعیین تجربی ثابت‌های سرعت برای سامانه‌های با مراکز چندگانه یا منفرد، کاری دشوار و پراهمیت است. DeCarvalho [۱۵]، یک روش پژوهشی را بررسی کرد که شامل جداسازی عرضی نمونه‌های پلیمر به وسیله SEC و TREF به همراه تجزیه و تحلیل کسرهای مقطعی C NMR بود. در این روش نمونه پلیمر را می‌توان به کسرهای تولید شده در انواع مراکز منفرد تقسیم کرد. سپس، عوامل مهم سرعت را می‌توان از نتایج NMR و شرایط عملیاتی راکتور معین کرد. از آن جا که ثابت‌های سرعت برای کاتالیزورهای صنعتی تیتانیم بر پایه منیزیم یا سیلیس معین نشده‌اند، از تحلیل مرتبه بزرگی تخمینی برای

اغلب فقط یک راکتور شبیه‌سازی شده است، اما در کار حاضر دو راکتور متوالی صنعتی به علاوه سایر بخش‌های فرایند به طور کامل شبیه‌سازی شده‌اند. به دلیل شدت جریان برگشتی زیاد که ناشی از درصد تبدیل کم خوراک در راکتورهای FBR است، با فرضی معقول مبتنی بر فرضیه خوب مخلوط شده از دو راکتور CSTR متوالی به جای FBR استفاده شده است [۷، ۱۲]. سامانه کاتالیزوری زیگلر - ناتا که در این پژوهش به کار گرفته شده، تیتانیم تتراکلرید بر پایه منیزیم کلرید، $MgCl_2/TiCl_4$ ، با کمک کاتالیزور آلومینیم تری‌اتیل، $Al(C_2H_5)_3$ ، است که برای تولید انواع پلی‌اتیلن به کار می‌رود [۱۳]. هم‌چنین، از یک مدل سینتیکی مبتنی بر استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتای دومرکزی برای کوپلیمرشدن اتیلن در دو راکتور CSTR متوالی بهره گرفته شده است. هدف اصلی این پژوهش، ارائه یک شبیه‌ساز با دقت زیاد برای پیش‌بینی دقیق خواص مهم پلیمر تولید شده از دو راکتور در شرایط عملیاتی مختلف و بررسی اثر عوامل مختلف بر خواص نهایی محصول است. از این رو، نتایج حاصل از شبیه‌ساز با داده‌های تجربی یک واحد صنعتی پتروشیمی مقایسه شده است.

مدل‌سازی سینتیکی

در این بخش یک مدل سینتیکی پویا برای تولید LLDPE در دو راکتور CSTR متوالی ارائه شده است. این مدل سینتیکی بر مبنای وجود دو نوع مرکز فعال در کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتاست که برگرفته از مدل سینتیکی پویای ارائه شده توسط McAuley و همکاران است [۱۲] و قادر به پیش‌بینی خواص مهم LLDPE چون شاخص جریان مذاب (MFI)، چگالی (ρ)، شاخص چندتوزیعی (PDI)، متوسط وزن مولکولی عددی (M_n) و وزنی (M_w) و درصد مولی کوپلیمر (SFRAC) است.

ساز و کار ارائه شده برای این مدل سینتیکی، شامل واکنش‌های اصلی و معین‌کننده در پلیمرشدن اتیلن است و مدل‌سازی براساس ثابت‌های کلی واکنش انجام شده است. می‌توان فرض کرد، تمام مراکز فعال ساز و کارهای واکنش یکسان، اما با سرعت‌های متفاوت انجام می‌دهند. برای هر واکنش ابتدایی، ثابت‌های سرعت واکنش‌های پلیمرشدن مستقل از طول زنجیر فرض شده‌اند.

دو نظریه برای مدل‌سازی پلیمرشدن کاتالیزوری زیگلر - ناتای پلی‌اولفین‌ها استفاده می‌شود. نظریه اول نفوذی و نظریه دوم سینتیکی است. نظریه نفوذی شامل فرضیه‌ای است که محدودیت‌های انتقال جرم، قابلیت مولکول‌های مونومر را برای دست‌یابی به برخی مراکز فعال روی ذره کاتالیزور، به سبب وجود خلل و فرج یا آثار ساختاری دیگر که انتقال به مراکز را مانع می‌شود، تحت تاثیر قرار می‌دهد.

شدت جریان برگشتی زیاد، راکتور بستر سیال را به راکتور CSTR شامل فاز امولسیون نزدیک کرده و می‌توان با تخمین خوبی از این راکتور به جای راکتور بستر سیال گازی استفاده کرد [۱۸]. هم‌چنین، به علت بزرگی نسبت جریان برگشتی به خوراک تازه ورودی به راکتور (نسبت جریان برگشتی به خوراک تازه، تقریباً ۴۰ به ۱ است)، فرضیه خوب مخلوط شده برای فاز گازی معتبر خواهد شد [۷]. بنابراین راکتور بستر سیال با سامانه برگشتی، مانند یک CSTR با جریان برگشتی است که شامل فاز جامد خوب مخلوط شده در تعامل

جدول ۲- پارامترهای سرعت واکنش پلیمر شدن برای مدل پیشنهادی [۱۲].

واکنش	ثابت سرعت	واحد	مرکز نوع ۱	مرکز نوع ۲
واکنش شکل‌گیری مراکز فعال	$k_f(j)$	s^{-1}	۱	۱
واکنش‌های شروع	$k_{i1}(j)$	L/mol.s	۱	۱
	$k_{i2}(j)$		۰/۱۴	۰/۱۴
	$k_{h1}(j)$		۱	۱
	$k_{h2}(j)$		۰/۰۱	۰/۰۱
	$k_{hr}(j)$		۲۰	۲۰
واکنش‌های انتشار	$k_{p11}(j)$	L/mol.s	۸۵	۸۵
	$k_{p12}(j)$		۱۵	۱۵
	$k_{p21}(j)$		۶۴	۶۴
	$k_{p22}(j)$		۶/۲	۱/۵
	واکنش‌های انتقال		$k_{f11}(j)$	L/mol.s
$k_{f12}(j)$		۰/۱۱	۰/۰۰۶	
$k_{f21}(j)$		۰/۰۰۱	۰/۰۰۲۱	
$k_{f22}(j)$		۰/۱۱	۰/۰۰۶	
$k_{fh1}(j)$		۰/۳۷	۰/۸۸	
$k_{fh2}(j)$		۰/۳۷	۰/۸۸	
$k_{fr1}(j)$		۰/۱۲	۰/۰۲۴	
$k_{fr2}(j)$		۰/۲۴	۰/۰۴۸	
$k_{fs1}(j)$		۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	
$k_{fs2}(j)$		۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	
واکنش غیرفعال شدن	$k_{ds}(j)$	s^{-1}	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱

جدول ۱- ساز و کار واکنش‌های ابتدایی کوپلیمر شدن اتیلن [۱].

توضیح و واکنش
شکل‌گیری و شروع به کار مراکز فعال $N(0,j) + Mi \xrightarrow{k_{ij}(j)} Ni(1,j)$
انتشار $Ni(r,j) + Mk \xrightarrow{k_{pik}(j)} Nk(r+1,j)$
انتقال خود به خود $Ni(r,j) \xrightarrow{k_{fsi}(j)} NH(0,j) + Q(r,j)$
انتقال به مونومر $Ni(r,j) + Mk \xrightarrow{k_{fmik}(j)} Nk(1,j) + Q(r,j)$
انتقال به هیدروژن $Ni(r,j) + H_2 \xrightarrow{k_{fr}(j)} NH(0,j) + Q(r,j)$
انتقال به کمک کاتالیزور $Ni(r,j) + AlEt_3 \xrightarrow{k_{fri}(j)} N1(1,j) + Q(r,j)$
غیرفعال شدن $Ni(r,j) \xrightarrow{k_{ds}(j)} Nd(j) + Q(r,j)$

ثابت‌های سرعت پیشنهادی توسط Kissin [۱۶] برای سامانه‌های کاتالیزوری مشابه به دست آمد. سپس، ثابت‌های سرعت انتشار و انتقال در مراکز منفرد برای ایجاد نتایج مطابق با نتایجی که به طور تجربی توسط Usami [۱۷] معین شده بودند، اصلاح شدند. تمام ثابت‌های سرعت واکنش‌های مورد استفاده در شبیه‌سازی در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

شبیه‌سازی

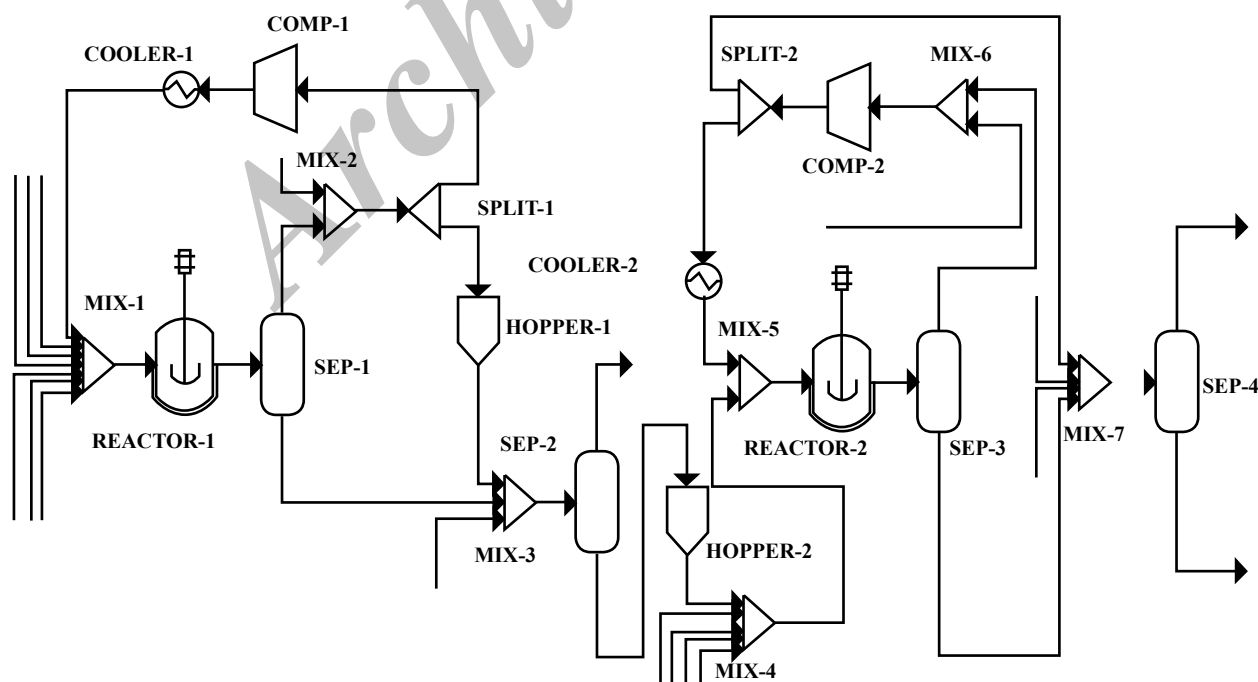
می‌توان مدل‌سازی و شبیه‌سازی یک راکتور بستر سیال برگشتی که برای تولید پلیمر به کار می‌رود را تا حد زیادی به وسیله فرضیه‌های مناسب راحت‌تر کرد. زمانی که سامانه راکتور بستر سیال با یک جریان برگشتی قابل ملاحظه و یک درصد تبدیل کم در هر بار عبور از سراسر بستر وجود داشته باشد، گرادیان غلظت عمودی در سراسر بستر، بسیار کوچک است و می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. هم‌چنین می‌توان فرض کرد، هر دو فاز گاز و جامد در بستر سیال به طور کامل مخلوط می‌شوند. با وجود این، حتی اگر گاز جریان پیستونی قالبی خالص را در سراسر بستر سیال فازی گازی کم است آن‌جا که درصد تبدیل در راکتور بستر سیال فازی گازی کم است (حدود ۵-۳ درصد) حجم بسیار زیادی از مواد اولیه واکنش نداده به وسیله جریان برگشتی دوباره به راکتور برگشت داده می‌شود که این

اولیه مورد نیاز واکنش پلیمرشدن از قبیل مونومر (اتیلن)، کومونومر (۱-بوتن)، گازهای خنثی (پروپان و اتان)، هیدروژن، کاتالیزور و کمک‌کاتالیزور وارد مخزن اختلاط (Mix-1) می‌شوند. این مواد با جریان برگشتی که شدت جریان زیادی دارد، مخلوط شده و سپس به وسیله جریان خوراک (Feed) به عنوان خوراک اصلی به راکتور ۱ وارد می‌شوند. در راکتور ۱، واکنش‌های پلیمرشدن در مجاورت کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتا در دمای 75°C و فشار نسبی ۲۵ bar انجام می‌شود. زمان اقامت راکتور ۱ حدود ۲ h است و حدود ۱۵ تا ۳۰ درصد از کل پلیمرشدن در این راکتور انجام می‌شود. هر چند این مقدار بسته به انواع مختلف پلی‌اتیلن متفاوت است. شرایط پلیمرشدن با زیاد نگه داشتن غلظت پروپان کنترل می‌شود. مونومر با کنترل شرایط دما و فشار مورد نیاز برای تولید هر نوع پلی‌اتیلن در مجاورت کاتالیزور پلیمر می‌شود و مولکول‌هایی با زنجیرهای متفاوت بلند و پایدار تولید می‌شوند. هنگامی که هیدروژن به واکنش اضافه می‌شود، رشد زنجیرهای پلیمرشدن متوقف می‌شوند. پلیمر تولید شده به همراه مواد اولیه واکنش نداده و خنثی پس از خروج از راکتور ۱ وارد برج جداسازی شده (SEP-1) و پلیمر به همراه کاتالیزور و کمک‌کاتالیزور از پایین جداساز و گازهای خنثی و مواد اولیه واکنش نداده از بالای برج جدا می‌شوند. گازهای خنثی به همراه خوراک گازی واکنش نداده وارد کمپرسور ۱ (Comp-1) می‌شود و فشار نسبی آن از ۲۵ به ۲۷ bar در شرایط پلی‌تروپیک می‌رسد. سپس، این جریان خروجی از

با یک فاز گازی خوب مخلوط شده است [۱۱]. در همین راستا، مدل کامل فرایند تولید پلی‌اتیلن سبک خطی با استفاده از راکتورهای بستر سیال مبتنی بر فناوری Spherilene [۶]، که شامل بخش‌های مختلفی از جمله راکتورها، جریان‌های خوراک ورودی و برگشتی، کمپرسورها، مبدل‌ها و برج‌های جداسازی گاز در محیط نرم‌افزاری Aspen Polymer Plus شبیه‌سازی شد. هم‌چنین، با یک فرض معقول به جای راکتورهای بستر سیال از دو راکتور CSTR متوالی که شامل دو فاز گاز و جامد بودند، استفاده شد. در شبیه‌سازی از معادلات حالت ترمودینامیکی POLY-SRK برای جریان‌های پلیمری و NRTL-RK برای جریان‌های غیرپلیمری استفاده شده است. تمام عملیات انجام شده در این فرایند در حالت پایا بوده و برای حل معادلات حاکم بر کل فرایند از روش حل عددی Broyden استفاده شده است. روش Broyden در اصل بهبود یافته روش نیوتن - گوسی - برایدن است و از خطی‌سازی تقریبی بهره می‌گیرد. این روش برای فرایندهای با چند جریان برگشتی و چند جریان جانبی خروجی استفاده می‌شود.

شرح فرایند تولید پلی‌اتیلن

فرایند کلی تولید پلی‌اتیلن سبک خطی شبیه‌سازی شده، در شکل ۳ نشان داده شده است. تمام داده‌های ورودی و اولیه برای شبیه‌سازی برگرفته از داده‌های صنعتی واحد LLDPE پتروشیمی جم (جدول ۳) است. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، در ابتدا تمام مواد



شکل ۳- نمودار کلی جریان فرایند تولید پلی‌اتیلن در فضای نرم‌افزار شبیه‌سازی.

معادله‌های زیر به دست آمد:

$$\ln(M_w) = 11.622 - 0.288 * \ln(MFI) \quad (1)$$

یا

$$M_w = 111.525 * MFI^{0.288} \quad (2)$$

این معادله برای تبدیل نتایج MFI آزمایشگاهی به منظور تخمین وزن مولکولی متوسط وزنی برای مقایسه با مدل پیش‌بینی کننده به کار رفته است. رابطه بین چگالی و ساختار پلیمر پیچیده است. چگالی به وسیله هم تعداد و هم طول شاخه‌های زنجیر کوتاه و تاحدی به وسیله وزن مولکولی پلیمر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. یک معادله تجربی برای مرتبط ساختن چگالی پلی‌اتیلن خطی به کومونومر در پلیمر گسترش یافته عبارت است از:

$$\rho = 0.966 - AC_x^B \quad (3)$$

در این معادله C_x درصد مولی کومونومر در پلیمر (SFRAC) است و A و B پارامترهای وابسته به کومونومر هستند. این مدل به گونه‌ای انتخاب شده که چگالی پلیمر زمانی که حجم کومونومر به صفر می‌رسد به 0.966 g/cm^3 برسد. برای انواع ۱- بوتن، A و B به ترتیب 0.02386 و 0.514 است. بنابراین، MFI و ρ به کمک معادله‌های زیر قابل محاسبه است که نیازمند M_w و SFRAC است:

$$\rho = 0.966 - [0.02386 * (SFRAC)^{0.514}] \quad (4)$$

$$MFI = (M_w / 111525)^{-3.472} \quad (5)$$

M_w و SFRAC به کمک Aspen محاسبه می‌شود.

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی تجزیه و تحلیل شد و با داده‌های تجربی و صنعتی واحد LLDPE پتروشیمی جم مقایسه شده است. خطاهای مربوط به شبیه‌سازی برای بعضی از خواص محصول به دست آمد. هم‌چنین با روش تحلیل حساسیت، آثار تغییر کمیت‌ها و خواص ورودی در بازه عملیاتی واحد صنعتی، روی کمیت‌ها و خواص خروجی بررسی شد. شرایط عملیاتی واحد صنعتی LLDPE برای تولید یک نوع ویژه پلی‌اتیلن بنام LL 16503 در جدول ۳

کمپرسور وارد مبدل گرمایی ۱ (Cooler-1) می‌شود که وظیفه خنک کردن جریان برگشتی اول را دارد. دمای جریان از 63°C به 78°C می‌رسد و در انتها این جریان برگشتی با سایر جریان‌های ورودی مخلوط شده و به عنوان جریان خوراک (Feed) وارد راکتور ۱ می‌شود. جریان محصول خروجی از پایین برج جداسازی (Sep-1) به همراه دو جریان ورودی جانبی وارد مخزن اختلاط (Mix-3) شده و به شکل یک جریان کلی وارد برج جداسازی (Sep-2) می‌شود. از پایین برج جریان پلیمری به همراه پروپان و بوتن برای اصلاح فشار وارد مخزن (Hopper-2) می‌شود و این جریان با جریان‌های خوراک ورودی وارد مخزن اختلاط (Mix-4) می‌شود. سپس، این جریان به همراه جریان برگشتی دوم به عنوان خوراک راکتور ۲ با یک‌دیگر مخلوط شده (Mix-5) و وارد راکتور ۲ می‌شود. راکتور ۲ در شرایط عملیاتی با دمای 80°C و فشار نسبی 25 bar کار می‌کند و 70 تا 85 درصد پلیمر شدن در این راکتور انجام می‌شود. زمان اقامت نیز در راکتور ۲ حدود $1/5 \text{ h}$ است که به وسیله پروپان کنترل می‌شود. جریان خروجی از راکتور ۲ که حاوی محصول پلیمری و گازهای واکنش نداده و خنثی است، وارد برج جداسازی (Sep-3) می‌شود. سپس، جریان بالای برج وارد کمپرسور پلی‌تروپیک ۲ (Comp-2) می‌شود و فشار نسبی جریان از 25 به 27 bar افزایش می‌یابد. پس از آن، جریان مزبور وارد مبدل گرمایی ۲ (Cooler-2) شده و خنک می‌شود. در نهایت به همراه جریان خوراک ورودی به عنوان خوراک وارد راکتور ۲ می‌شود. جریان محصول خروجی از پایین برج جداسازی (Sep-3) نیز پس از مخلوط شدن با چند جریان در مخزن اختلاط (Mix-7) وارد برج جداسازی نهایی (Sep-4) شده و محصول نهایی از پایین برج خارج می‌شود که همان LLDPE است.

پیش‌بینی خواص

از نکات برجسته این شبیه‌سازی، پیش‌بینی خواصی چون ρ ، MFI، M_n ، M_w و PDI است. این نرم‌افزار پس از انجام شبیه‌سازی کامل و ورود اطلاعات صنعتی و تجربی قادر است که خواصی چون ρ ، MFI، M_n ، M_w و PDI را به شکل مستقیم محاسبه کند. خواصی چون ρ و MFI نیز به طور غیرمستقیم به کمک معادلات Sinclair محاسبه می‌شوند [۱۹].

Sinclair مجموعه‌ای از داده‌ها را از مقالات و نوشته‌های تجاری جمع‌آوری کرد. وی سپس یک نمودار شاخص ذوب در برابر وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) از داده‌های گزارش شده رسم کرد. از این داده‌ها، به نظر می‌رسد که MFI و M_w را می‌توان به قانون توانی مرتبط ساخت. با گرفتن رگرسیون خطی روی داده‌های رسم شده

راکتور در هر دو حالت صنعتی و شبیه‌سازی انجام شد. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از شبیه‌سازی و نتایج تجربی - صنعتی مقایسه شده و درصد خطای شبیه‌سازی مشخص شده است. مقایسه نشان می‌دهد، شبیه‌سازی به خوبی داده‌های تجربی را پیش‌بینی می‌کند. به دلیل این که بخش عمده‌ای از خوراک ورودی به راکتور ۲ خروجی محصول از راکتور ۱ است، نتایج برای راکتور ۲ دارای خطای بیشتری است. بیشینه خطا (۸/۸۸٪) مربوط به توان گرمایی مبدل خنک‌کننده راکتور ۲ است که دلیل آن خطا در پیش‌بینی مقدار جریان برگشتی و ترکیب درصد مواد در این جریان است.

اثر مونومر

مونومر اتیلن به عنوان هیدروکربن سیرنشده در این فرایند شرکت دارد. با تغییر در شدت جریان ورودی آن به دو راکتور، شرایط خروجی بررسی شد و خواص پلیمر در حالت مختلف به وسیله شبیه‌سازی به دست آمد. نتایج حاصل در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان طور که از شکل‌ها مشخص است، با افزایش سرعت جریان جرمی ورودی مونومرهای اتیلن به راکتور ۱، سرعت جریان جرمی پلیمر تولید شده در هر دو راکتور افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش سرعت پلیمرشدن (سرعت واکنش انتشار) با افزایش غلظت مونومر است. هم‌چنین، با افزایش سرعت جریان جرمی ورودی اتیلن

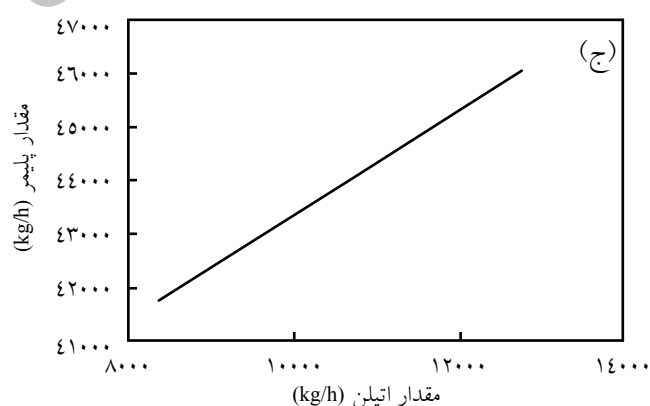
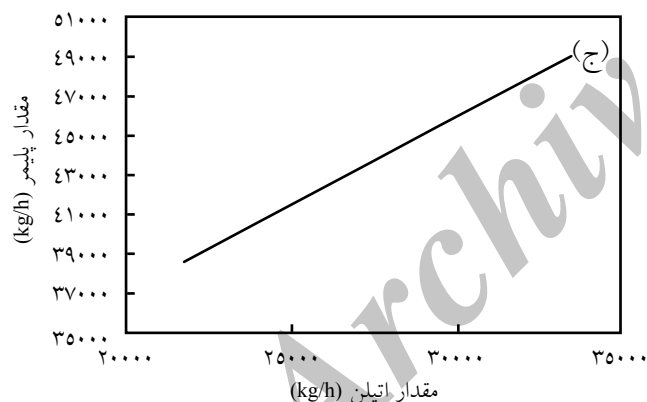
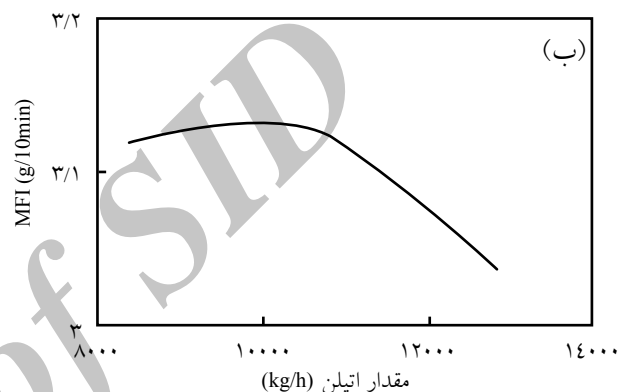
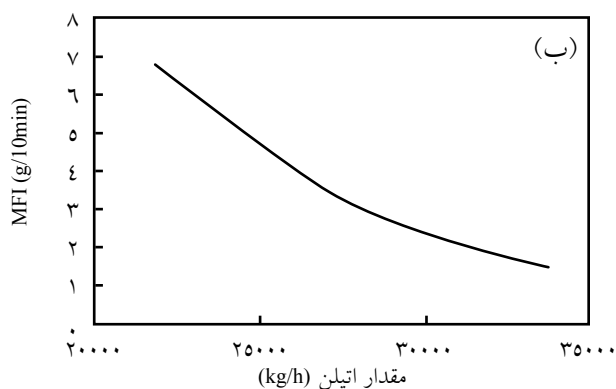
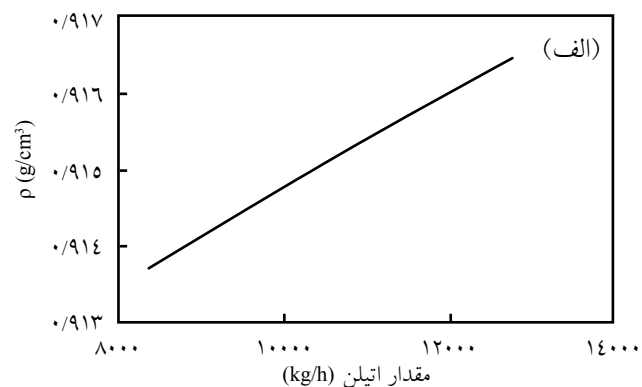
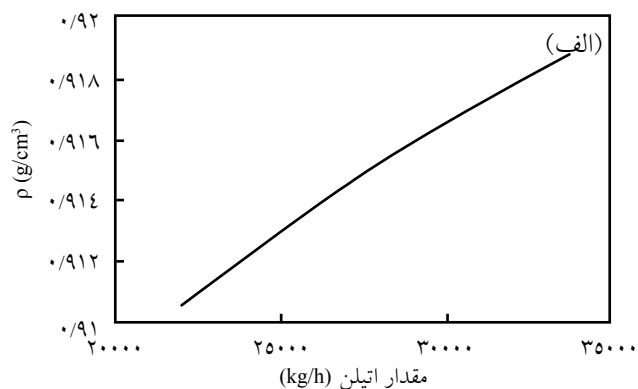
جدول ۳- اطلاعات صنعتی کمیت‌های ورودی و شرایط عملیاتی راکتورهای واحد LLDPE پتروشیمی جم.

کمیت	راکتور صنعتی ۱	راکتور صنعتی ۲
دمای راکتور (°C)	۷۵	۸۰
فشار راکتور (bar)	۲۵	۲۵
حجم راکتور (m ³)	۲۶۷	۶۹۷
مواد	سرعت جریان جرمی (kg/h)	
هیدروژن	۱۶/۴۳	۴۹/۸۸
اتیلن	۱۱۳۸۵/۴۰	۲۹۹۵۷/۰۵
اتان	۱۶۹/۰۴	۵۵۱/۹۷
پروپان	۱۰۶۷۵/۶۸	۸۹۵۰/۶۹
بوتن	۱۵۶۴/۶۴	۵۴۳۷/۳۴
کاتالیزور	۴/۳۶	۴/۳۶
کمک کاتالیزور	۲۶/۱۶	۲۶/۱۶
پلیمر تولید شده	۱۳۱۰۰	۴۳۶۰۰

ارایه شده است. برای مقایسه بین نتایج حاصل از شبیه‌سازی و نتایج حاصل از مقدارهای اندازه‌گیری شده تجربی و صنعتی، مقایسه‌ای بین خواص ρ ، MFI و سرعت جریان جرمی LLDPE خروجی از دو

جدول ۴- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی واحد LLDPE.

تجهیزات	پارامتر مورد نظر	خطای شبیه‌سازی (%)	مقدار شبیه‌سازی	مقدار صنعتی
راکتور ۱	M_{LLDPE} (kg/h)	۰/۵۹	۱۳۰۲۳	۱۳۱۰۰
راکتور ۲	M_{LLDPE} (kg/h)	۰/۲۲	۴۳۵۰۶	۴۳۶۰۰
راکتور ۱	MFI (g/10 min)	-	۳۸	-
راکتور ۲	MFI (g/10 min)	۲/۶۷	۳/۰۸	۳,۰۰
راکتور ۱	ρ (g/cm ³)	۰/۱۹	۰/۹۱۷۸	۰/۹۱۶۰
راکتور ۲	ρ (g/cm ³)	۰/۰۴	۰/۹۱۵۶	۰/۹۱۶۰
راکتور ۱	PDI	-	۳/۹۵	-
راکتور ۲	PDI	-	۴/۷۶	-
راکتور ۱	M_w (kg/kmol)	-	۳۹۰۲۷	-
راکتور ۲	M_w (kg/kmol)	-	۸۰۵۵۳	-
راکتور ۱	HEAT DUTY (kW)	۲/۷۰	-۱۲۸۸۰	-۱۳۲۳۷
راکتور ۲	HEAT DUTY (kW)	۸/۸۸	-۳۲۵۰۰	-۳۵۶۶۹
کمپرسور ۱	WORK (kW)	۳/۹۶	۲۵۹۹	۲۵۰۰
کمپرسور ۲	WORK (kW)	۰/۶۲	۴۹۶۹	۵۰۰۰

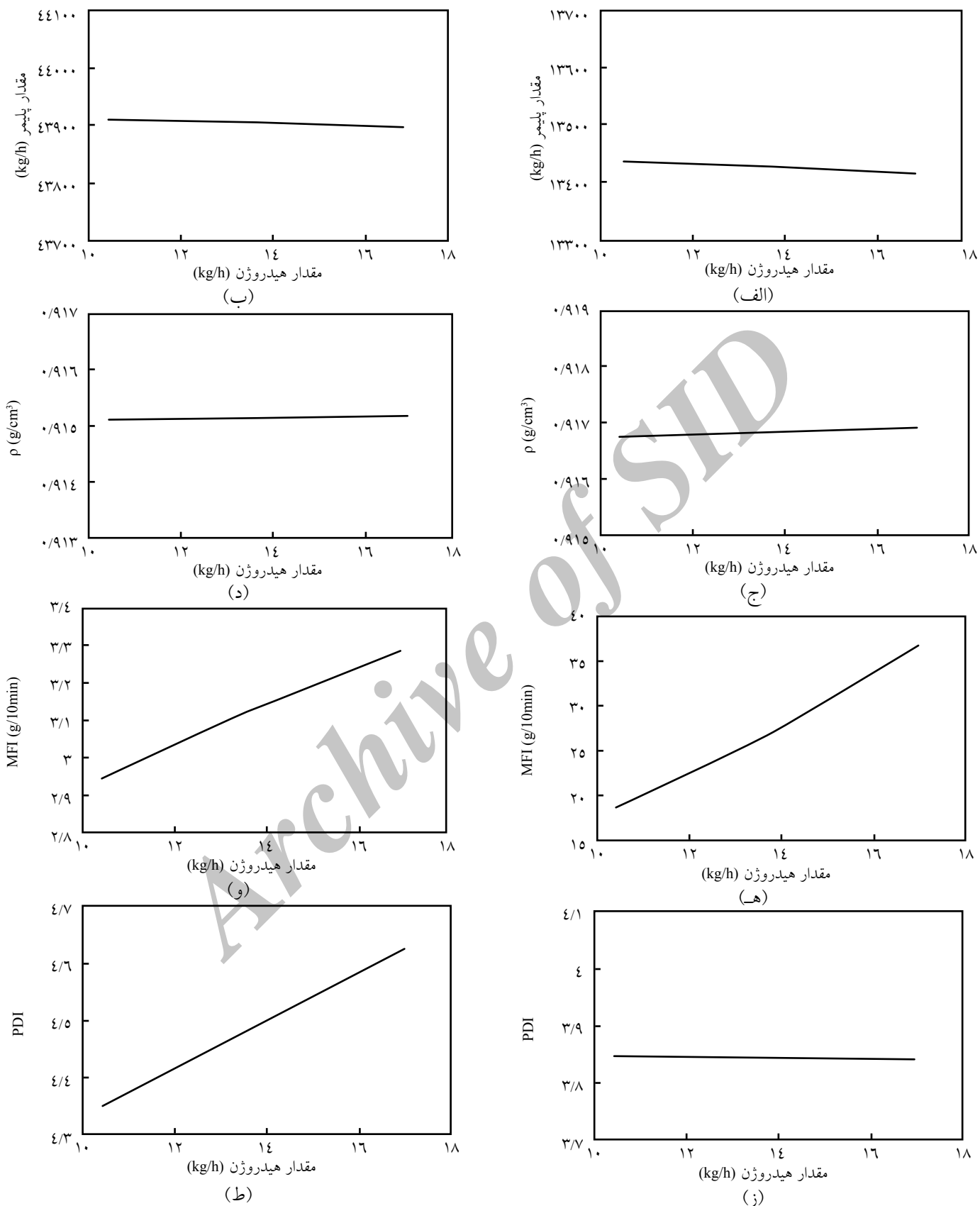


شکل ۵- نمودار تغییرات سرعت جریان جرمی: (الف) ρ ، (ب) MFI و (ج) پلی‌اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی اتیلن ورودی به راکتور ۲.

مشاهده می‌شود. به دلیل کاهش مقدار نسبت هیدروژن به مونومر (با افزایش مونومر) و در نتیجه افزایش وزن مولکولی با توجه به معادله (۲)، مقدار MFI محصول کاهش می‌یابد [۱۹]. مطابق جدول ۳ از آن جا که حجم راکتور ۲ حدود سه برابر راکتور ۱ است و سرعت جریان جرمی خوراک تازه ورودی به راکتور ۲ نیز حدود دو برابر خوراک راکتور ۱ است، بنابراین تغییرات سرعت جریان جرمی به راکتور ۲ اثر بیشتری روی خواص محصول نهایی نشان می‌دهد.

شکل ۴- نمودار تغییرات سرعت جریان جرمی: (الف) ρ ، (ب) MFI و (ج) پلی‌اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی اتیلن ورودی به راکتور ۱.

به راکتور ۱، ρ در هر دو راکتور افزایش پیدا می‌کند که دلیل آن افزایش مونومرهای واکنش داده در شاخه اصلی به شاخه‌های جانبی است. در واقع، با افزایش اتیلن نسبت کومونومر به مونومر کاهش یافته و در نتیجه درصد شاخه‌ای شدن کاهش می‌یابد [۱۲]. اما در راکتور ۱ مقدار MFI به طور کلی کاهش اندکی نشان می‌دهد. با افزایش سرعت جریان جرمی اتیلن ورودی به راکتور ۲، افزایش سرعت جریان جرمی محصول، افزایش ρ و کاهش MFI محصول خروجی از راکتور ۲

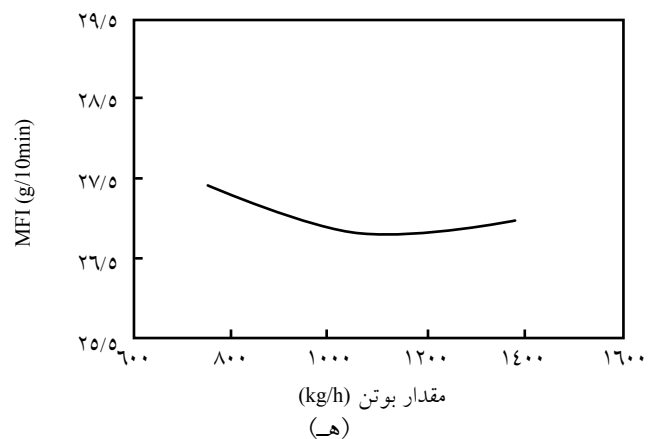
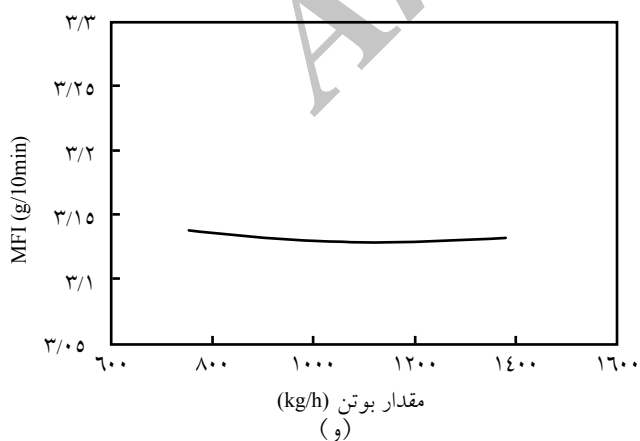
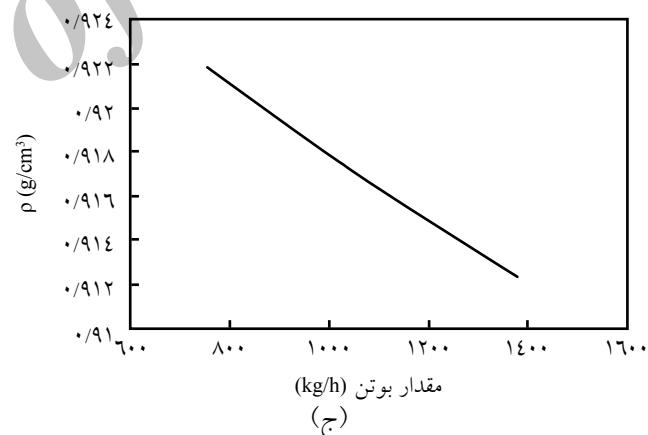
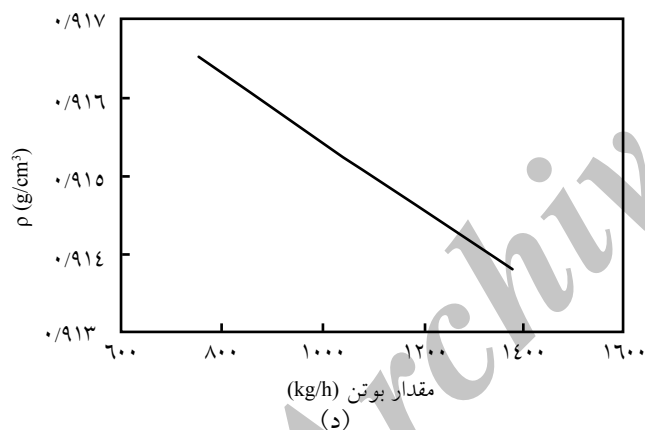
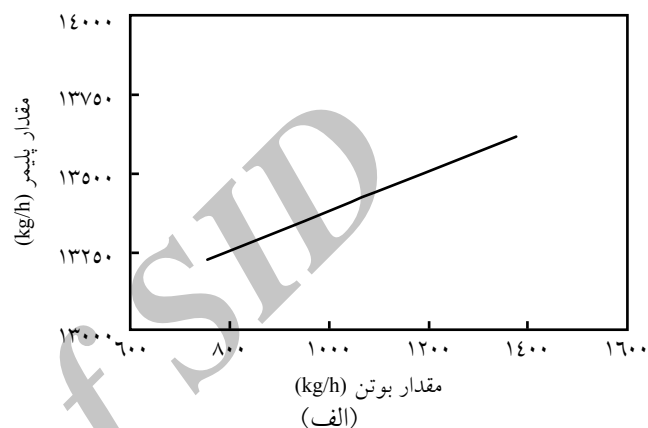
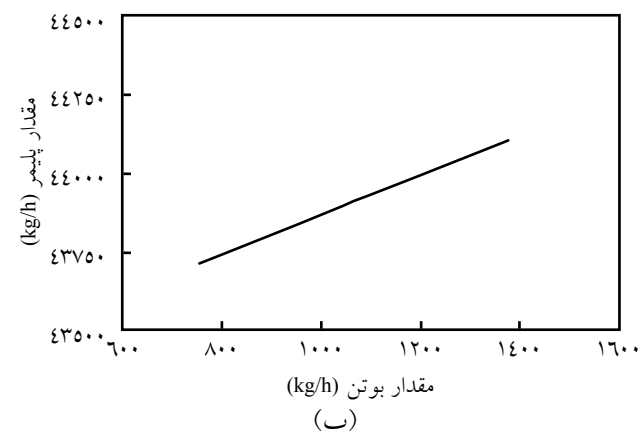


شکل ۶- نمودار تغییرات سرعت جریان جرمی ρ ، MFI و PDI پلی‌اتیلن خروجی از: (الف)، (ج)، (ه) و (ز) راکتور ۱ و (ب)، (د)، (و) و (ط) راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ۱.

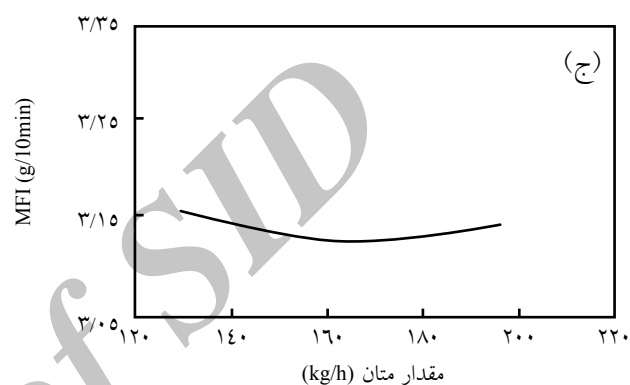
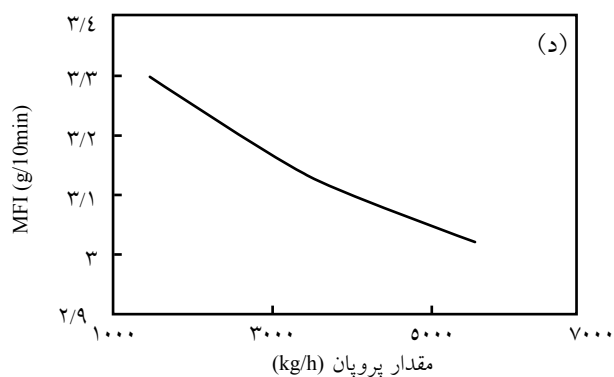
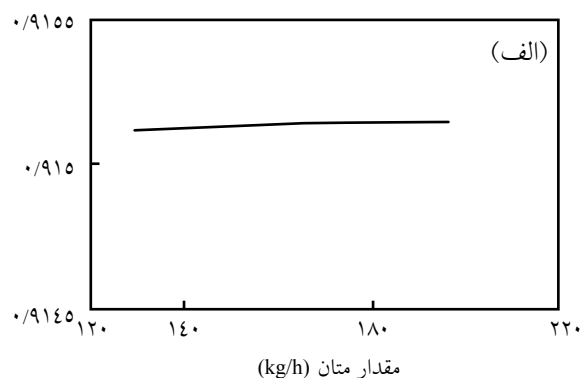
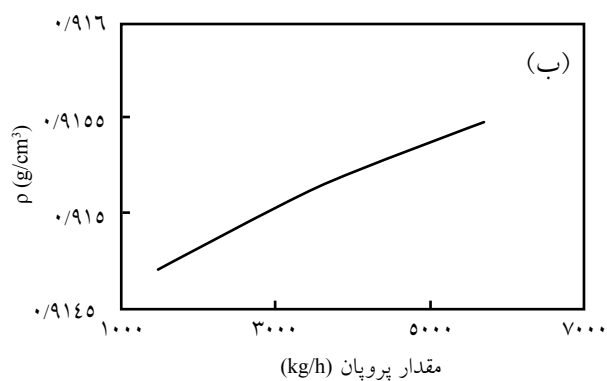
اثر هیدروژن

جرمی هیدروژن ورودی به راکتور غلظت هیدروژن در راکتور افزایش می‌یابد. به دلیل ازدیاد سرعت واکنش‌های انتقال به هیدروژن، وزن مولکولی کاهش و با کاهش وزن مولکولی مقدار MFI محصول افزایش می‌یابد [۱۵، ۱۹]. هم‌چنین، افزایش سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ۲، افزایش MFI و PDI و نیز عدم تغییر سرعت جریان و ρ پلی‌اتیلن خروجی از این راکتور را نتیجه می‌دهد.

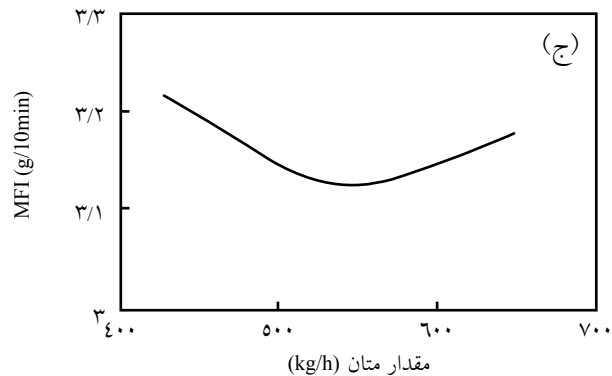
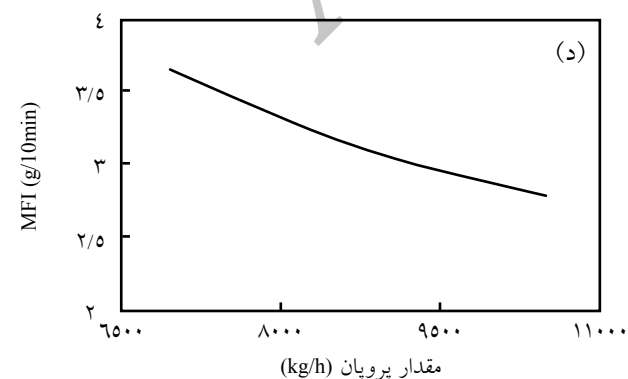
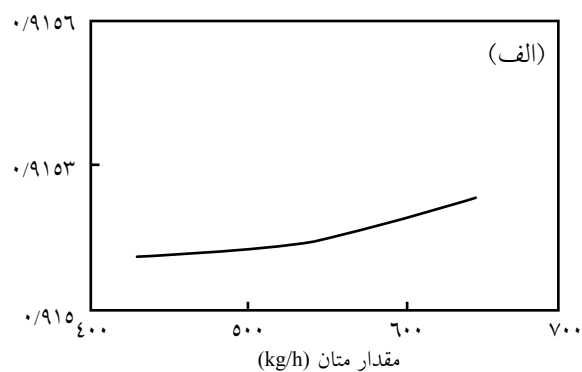
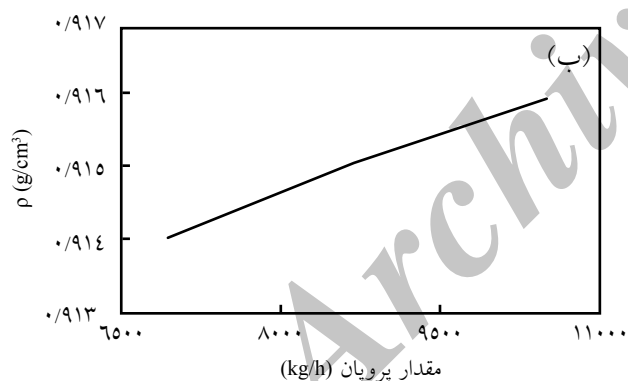
هیدروژن به عنوان عامل انتقال به زنجیر در پلیمر شدن اتیلن به کار می‌رود و نقش آن کنترل وزن مولکولی است. در شکل ۶ مشخص است، با افزایش سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ۱، MFI پلی‌اتیلن خروجی از راکتورهای ۱ و ۲ افزایش می‌یابد. اما، سرعت جریان پلیمر تولید شده، ρ و PDI تغییر چندانی نمی‌کنند. با افزایش سرعت جریان



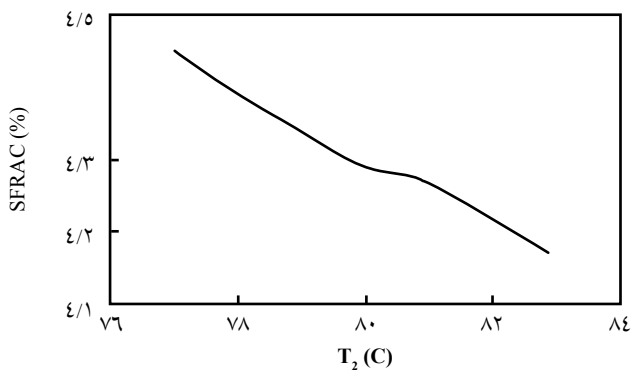
شکل ۷- نمودار تغییرات سرعت جریان جرمی، ρ و MFI پلی‌اتیلن خروجی از: (الف)، (ج) و (ه) راکتور ۱ و (ب)، (د) و (و) راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی بوتن ورودی راکتور ۱.



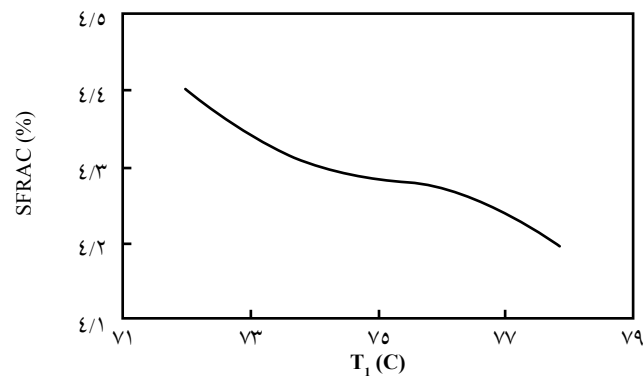
شکل ۸- نمودار تغییرات ρ و MFI پلی‌اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی: (الف) و (ج) اتان و (ب) و (د) پروپان ورودی به راکتور ۱.



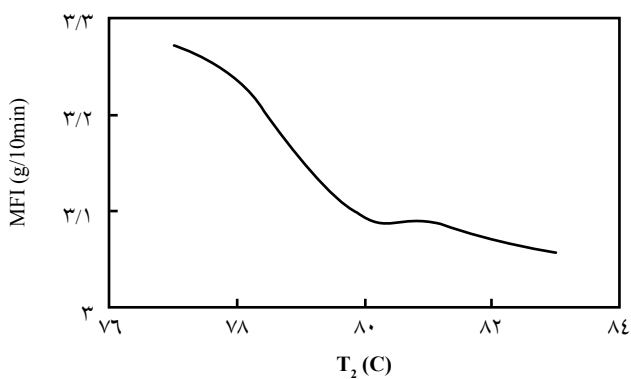
شکل ۹- نمودار تغییرات ρ و MFI پلی‌اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی: (الف) و (ج) اتان و (ب) و (د) پروپان ورودی به راکتور ۲.



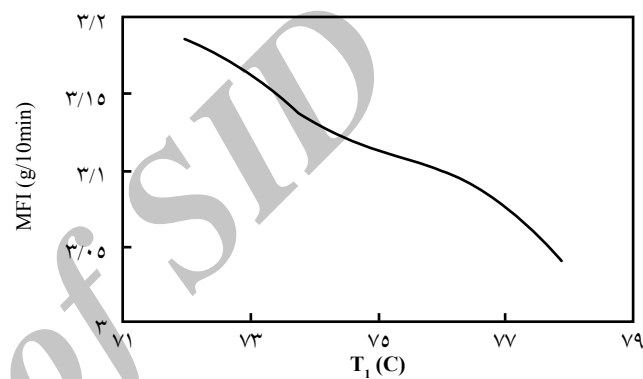
(ب)



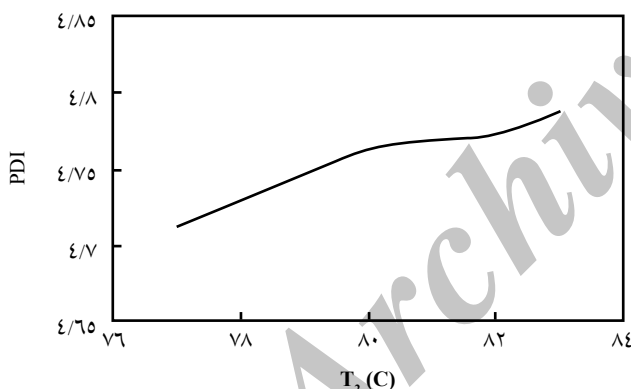
(الف)



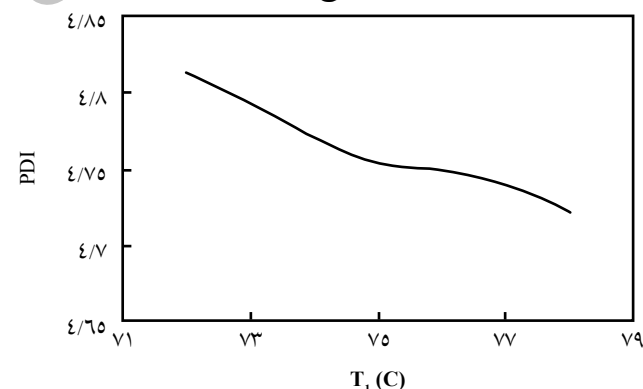
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۱۰- نمودار تغییرات: (الف) و (ب) SFRAC، (ج) و (د) MFI و (ه) و (و) PDI پلی‌اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به تغییرات دمای راکتورهای ۱ (T₁) و ۲ (T₂).

به راکتور ۱، نسبت کومونومر به مونومر بیشتر شده و در نتیجه درصد شاخه‌ای شدن افزایش می‌یابد که این امر منجر به کاهش چگالی پلیمر تولیدی می‌شود [۱۲]. در ضمن، افزایش سرعت جریان جرمی کومونومر ورودی به راکتور ۱ اثر چندانی روی MFI خروجی از دو راکتور ندارد.

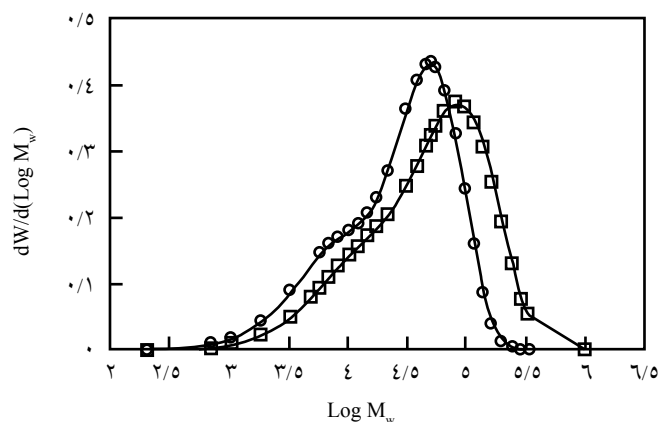
اثر گازهای خنثی (پروپان و اتان)

اتان و پروپان به عنوان دو گاز خنثی به داخل دو راکتور منتقل می‌شود و

اثر کومونومر

۱- بوتن به عنوان کومونومر در واکنش‌های پلیمر شدن وارد شده و موجب تولید پلی‌اتیلن شاخه‌ای می‌شود. با تغییر در مقدار سرعت جریان جرمی آن می‌توان انواع مختلف پلی‌اتیلن را تولید کرد. همان طور که از شکل ۷ مشخص است، با افزایش سرعت جریان جرمی کومونومر ورودی به راکتور ۱، سرعت جریان جرمی از راکتورهای ۱ و ۲ به دلیل افزایش غلظت کومونومر و سرعت واکنش انتشار، افزایش می‌یابد. هم‌چنین، با افزایش سرعت جریان جرمی کومونومر ورودی

نمودار توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر تولید شده از دو راکتور را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، محصول پلیمری خارج شده از راکتور ۱ دارای وزن مولکولی کمتر و هم‌چنین توزیع وزن مولکولی باریک‌تری است. اما، محصول پلیمری خروجی از راکتور ۲ دارای وزن مولکولی بیشتر و تعداد شاخه‌های بیشتر نسبت به پلیمر خروجی از راکتور ۱ و هم‌چنین توزیع وزن مولکولی پهن‌تری است. این نتایج با داده‌های تجربی و نمودار توزیع وزن مولکولی ارایه شده توسط سایر پژوهشگران هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۳].



شکل ۱۱- نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمر خروجی از: راکتور ۱ (○) و راکتور ۲ (□).

نتیجه‌گیری

فرایند کامل تولید پلی‌اتیلن سبک خطی با کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتا در دو راکتور متوالی بستر سیال که مبتنی بر فناوری Spherilene است، در محیط نرم‌افزار Aspen Polymer Plus شبیه‌سازی شد. از آن جا که درصد تبدیل در دو راکتور متوالی بسیار کم است و جریان برگشتی بزرگی وجود دارد، به جای راکتورهای بستر سیال از دو راکتور متوالی CSTR استفاده شد. هم‌چنین از یک مدل سینتیکی پویا استفاده شد که برگرفته از مدل سینتیکی ارایه شده توسط McAuley و همکاران است. این مدل سینتیکی برای شبیه‌سازی قابلیت پیش‌بینی خواص مهم پلیمر را فراهم می‌سازد. در نهایت نیز نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی پتروشیمی جم مقایسه شد که حاکی از اعتبار و دقت شبیه‌سازی در پیش‌بینی خواص است. نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی به خوبی اثر تغییرات پارامترهای ورودی عملیاتی را بر خواص پلیمر تولید شده از دو راکتور نشان می‌دهد.

اختصارات

k_{ds} ثابت سرعت غیرفعال‌سازی خود به خود (s^{-1})
 $k_{fm i}$ ثابت سرعت انتقال به هیدروژن برای زنجیر پلیمر ختم‌شونده به مونومر i ($L/mol.s$)
 $k_{fm ik}$ ثابت سرعت انتقال به مونومر k برای زنجیر پلیمر ختم‌شونده به مونومر i ($L/mol.s$)
 $k_{ff i}$ ثابت سرعت انتقال به کمک‌کاتالیزور برای زنجیر پلیمری ختم‌شونده به مونومر i ($L/mol.s$)
 $k_{fs i}$ ثابت سرعت انتقال خود به خود برای زنجیر پلیمر ختم‌شونده به مونومر i ($L/mol.s$)

هدف از استفاده از آنها کنترل زمان اقامت در راکتورهاست. می‌توان سرعت پلیمرشدن را در هر دو راکتور با تغییراتی در سرعت جریان ورودی این دو گاز کنترل کرد. از شکل‌های ۸ و ۹ نیز به طور واضح مشخص است که با افزایش سرعت جریان جرمی ورودی دو گاز اتان و پروپان به راکتورهای ۱ و ۲، افزایش ناچیز p و کاهش MFI پلی‌اتیلن خروجی از هر دو راکتور مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی، با افزایش سرعت جریان اتان و پروپان، سرعت جریان پلیمر تولید شده از دو راکتور کاهش می‌یابد. از آن جا که حجم راکتور ۲ حدود سه برابر راکتور ۱ است و سرعت جریان جرمی خوراک تازه ورودی به راکتور ۲ نیز حدود دو برابر خوراک راکتور ۱ است، تغییرات سرعت جریان جرمی به راکتور ۲ اثر بیشتری روی خواص محصول نهایی نشان می‌دهد.

اثر دمای راکتورها

همان‌طور که از شکل ۱۰ کاملاً مشخص است، با افزایش دمای راکتورهای ۱ و ۲، SFRAC و MFI پلی‌اتیلن خروجی از هر دو راکتور کاهش می‌یابد. PDI پلیمر خروجی از راکتور ۱ به مقدار ناچیزی کاهش پیدا می‌کند، اما PDI پلیمر خروجی از راکتور ۲ اندکی افزایش می‌یابد. باید توجه داشت، به دلیل این که تابعیت دمایی همه ثابت‌های سینتیکی در محدوده وسیعی از دماها در مقالات داده نشده است، آثار دما روی خواص محصول به دست آمده از شبیه‌سازی در محدوده کم بررسی چندانی زیاد نیست.

توزیع وزن مولکولی

یکی دیگر از مزیت‌های برجسته این شبیه‌سازی پیش‌بینی توزیع وزن مولکولی پلیمر تولید شده خروجی از هر دو راکتور است. شکل ۱۱

P فشار (bar)
 PDI شاخص چندتوزیعی
 $Q(r_i, j)$ مولکول مرده به طول r تولید شونده در مرکز نوع j
 SFRAC کسر مولی کومونومر در پلیمر
 T دما (K)
 V حجم راکتور (m^3)
 ρ چگالی (g/cm^3)

زیروندها

۱ غلظت اتیلن
 ۲ غلظت بوتن
 ۳ غلظت هیدروژن
 i نوع مونومر
 j نوع مرکز فعال

k_{fi} ثابت سرعت فعال‌سازی به وسیله مونومر i ($L/mol.s$)
 k_{fr} ثابت سرعت فعال‌سازی به وسیله کمک‌کاتالیزور ($L/mol.s$)
 k_{fi} ثابت سرعت شکل‌گیری به وسیله مونومر i ($L/mol.s$)
 k_{pik} ثابت سرعت انتشار برای زنجیر پلیمر ختم‌شونده به مونومر i واکنش داده با مونومر k ($L/mol.s$)
 M_i مونومر نوع i
 M_n وزن مولکولی متوسط عددی پلیمر ($kg/kmol$)
 M_w وزن مولکولی متوسط وزنی پلیمر ($kg/kmol$)
 MFI شاخص جریان مذاب پلیمر ($g/10\ min$)
 N مرکز نوع i تولید شده به واسطه واکنش تشکیل (mol/s)
 $Nd(j)$ مرکز نوع j غیرفعال شونده به شکل خود به خود (mol/s)
 N مرکز نوع j تولید شده به واسطه انتقال به هیدروژن (mol/s)
 $Ni(r_i, j)$ مولکول پلیمر زنده به طول r رشد‌کننده در مرکز نوع j با مونومر انتهایی i ($L/mol.s$)

مراجع

- Kiashemshaki A., Mostoufi N., and Sotudeh-Gharebagh R., Two-phase Modeling of a Gas Phase Polyethylene Fluidized Bed Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3997–4006, 2006.
- Alizadeh M., Mostoufi N., Pourmahdian S., and Sotudeh-Gharebagh R., Modeling of Fluidized Bed Reactor of Ethylene Polymerization, *Chem. Eng. J.*, **97**, 27–35, 2004.
- Fernandes F.A.N. and Lona Batista L.M.F., Fluidized-Bed Reactor and Physical-Chemical Properties Modeling for Polyethylene Production, *Comput. Chem. Eng. Supplement*, **23**, 803-806, 1999.
- Mun T.C., Production of Polyethylene Using Gas Fluidized Bed Reactor, National University of Singapore, HT022626U, 1-20, 2005.
- Petrochemical Processes Handbook, Hydrocarbon Processing*, 116-120, 2003.
- Spherilene Technology, <http://www.lyondellbasell.com/technology>, viewed on 2010.
- McAuley K.B., Talbot J.P., and Harris T.J., A Comparison of Two-phase and Well-mixed Models for Fluidized-bed Polyethylene Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2035–2045, 1994.
- Choi K.Y. and Ray W.H., The Dynamic Behavior of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2261–2279, 1985.
- Fernandes F.A.N. and Lona L.M.F., Heterogeneous Modeling for Fluidized-bed Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 963–969, 2001.
- Wu S.Y. and Baeyens J., Segregation by Size Difference in Gas Fluidized Beds, *Powder Technol.*, **98**, 139–150, 1998.
- Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 2nd ed., 144, 1999.
- McAuley K.B., MacGregor J.F., and Hamielec A.E., A Kinetic Model for Industrial Gas-phase Ethylene Copolymerization, *AIChE. J.*, **36**, 837–850, 1990.
- Ghafelebashi Zarand S.M. and Mortazavi S.M.M, Mathematical Modeling of Ethylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst, ESCAPE-15, Barcelona, Spain, 29 May-1 June, 2005.
- Khare N.P., *Predictive Modeling of Metal-Catalyzed Polyolefin Processes*, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, November 14, 2003.
- Decarvalho A.B., Gloor P.E., and Hamielec A.E., A Kinetic Mathematical Model for Heterogenous Ziegler-Natta Copolymerization, *Polymer*, **30**, 280-296, 1989.
- Kissin Y.V., *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer-Verlag, New York,

- 1987.
17. Usami T., Gotoh, Y., and Takayama S., Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low-Density Polyethylene, *Makromolecules*, **19**, 2722-2726, 1986.
18. Chatzidoukas C., Perkins J.D., Pistikopoulos E.N., and Kiparisides C., Optimal Grade Transition and Selection of Closed-loop Controllers in a Gas-phase Olefin Polymerization Fluidized Bed Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3643-3658, 2003.
19. Sinclair K.B., Characteristics of Linear LDPE and Description of UCC Gas Phase Process, Process Economics Report, SRI International, Menlo Park, CA, 1983.

Archive of SID