قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ۴. صفحه ۲۱۶–۱۳۱۰ ۱۳۹۰ ISSN: 1016-3255

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

على فرهنگيان كاشاني'، حسين عابديني'*، محمد رضا كلائي"

۱_ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، گروه مهندسی شیمی فرایند، صندوق پستی ۱۳۶۵–۱۷۷۷ ۲_ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵–۱٤۹۶۵ ۳_ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۳۶۵–۱۷۷۷

دریافت: ۸۹/۱۲/۲۲، پذیرش: ۹۰/۷/۳

در این پژوهش، فرایند کامل تولید پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE) در دو راکتورمتوالی بستر سیال فاز گازی و نیز سایر بخشهای فرایند به کمک نرمافزار Aspen Polymer Plus در حالت پایدار شبیه سازی شده است. هر دو راکتور بستر سیال به شکل راکتورهای مخزنی همزن دار پیوسته (CSTR) متوالی فرض شدهاند که متشکل از دو فاز پلیمری و گازی اند. برای جریانهای پلیمری از معادله حالت POLY-SRK و برای جریانهای غیر پلیمری از معادله حالت NRTL-RK استفاده شده ریگار- ناتا برای شبیه سازی فرایند تولید LDPE در دو راکتور متوالی به کار گرفته شد. شبیه ساز زیگار- ناتا برای شبیه سازی فرایند تولید LDPE در دو راکتور متوالی به کار گرفته شد. شبیه ساز مذاب (MFI)، چگالی (*α*)، شاخص چندتوزیعی (PDI)، وزن مولکولی متوسط عددی (_nM) و وزنی مذاب (MFI)، چگالی (*α*)، شاخص چندتوزیعی (SFRAC) را فراهم می سازد. نتایج حاصل از شبیه ساز با دادههای است. عملکرد بسیار خوب و دقیق شبیه ساز است. عملکرد بسیار در مقایسه با دادههای صنعتی به ترتیب بیانگر خطای نسبی ۲/۰۲ و ۶/۰۲ درصد در پیش بینی سرعت جریان جرمی پلیمر (MLDPE) و محصول نهای ایم کار ۲ و محصول نهایی

چکيده

واژههای کلیدی

راکتور بستر سیال، پلیمرشدن، پلیاتیلن، کاتالیزور زیگلر ــ ناتا، شبیهسازی

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: h.abedini@ippi.ac.ir

مقدمه

راکتورهای بستر سیال فاز گازی پلیمرشدن در دهه ۱۹۵۰ ابداع شدند. از مزیتهای استفاده از راکتورهای بستر سیال برای تولید پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE) در فاز گازی می توان به فشار و دمای عملیاتی کم، انتقال گرمای بهتر، مخلوط شوندگی 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 کمک کاتالیزور به طور مداوم به راکتور خورانده می شود [۳–۱]. گازهای واکنش نکرده و خنثی نیز پس از عبور از یک کمپرسور و مبدل های گرمایی با جریان های خوراک تازه ترکیب می شوند و دوباره به پایین راکتور باز می گردند. از آن جا که واکنش به شدت گرمازاست، گرما باید به وسیله مبدل های گرمایی از چرخه گازی، پیش از این که به راکتور برگردد، گرفته شود. هم چنین، درصد تبدیل در هر بار عبور از سراسر بستر، بسیار کم است. بنابراین، جریان برگشتی بسیار بزرگی از جریان خوراک های واکنش نداده ایجاد می شود.

اولین واحد صنعتی تجاری پلیمرشدن فاز گازی با استفاده از راکتور بستر سیال توسط Union Carbide در سال ۱۹۹۸ ساخته شد. موفقیت این فناوری جدید منجر به گسترش و توسعه فرایندهای تولید LLDPE شد. امروزه، فرایند فاز گازی این شرکت با عنوان فرایند



UNIPOL شناخته می شود. فناوری تجاری بسترسیال گازی دیگری توسط Naphtachimie در دهه ۱۹۷۰ توسعه یافت [٤]. فناوری جدید Spherilene شرکت Lyondell-Basell نیز (شکل ۲)[٥]، فرایند پیشرفته فاز گازی در دو راکتور متوالی بستر سیال برای تولید گستره کامل چگالی محصولات پلی اتیلن، از سبک خطی (LLDPE) تا متوسط (MDPE) و سنگین (HDPE) است. در فرایند فناوری Spherilene قابلیت تولید انواع HDPE (۲۹۳۰ – ۰/۹۲۰)، Spherilene قابلیت تولید انواع LDPE (۲۹۳۰ – ۰/۹۲۰)، وجود دارد. محصولات نیز گستره کامل مقادیر شاخص جریان مذاب از مادا یا ۲۰۱۰ تا ۲۰۰۱ و ایز توزیع وزن مولکولی یک نمایی و دونمایی را تحت پوشش قرار می دهد [۲].

به تازگی مدلسازی و شبیه سازی تولید LLDPE در راکتورهای بستر سیال توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب کرده است. در همین راستا، تلاش های پژوهشی فراوانی درباره مدل سازی و شبیه سازی تلاش ها منجر به درک واقعی تر رفتار راکتور و نیز خواص پلیمر تولید شده در آن شده است. راکتورهای بستر سیال به عنوان راکتورهای شده در آن شده است. راکتورهای بستر سیال به عنوان راکتورهای تک فاز، دوفاز یا سه فاز مدل سازی و شبیه سازی شده اند [۲]. درباره تولید HDPE در راکتورهای بستر سیال، مدل هایی مانند وراکتورهای TST تک فاز [۷] و دوفاز [۸] و راکتور جریان پیستونی قالبی سه فاز ناهمگن (PFR) [۹] به کار برده شده اند. اس و راکتورهای بستر سیال مطرح کردند که از ۱۰ گسترده شده است [۱۱]. در این پژوهش، برای اولین بار واحد کامل تولید HDPE پتروشیمی جم شامل دو راکتور متوالی برای شبیه سازی استفاده شده است که مبتنی بر فناوری Spherilene [۲] است. در کارهای پیشین



اغلب فقط یک راکتور شبیه سازی شده است، اما در کار حاضر دو راکتور متوالی صنعتی به علاوه سایر بخش های 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، MgCl₂/TiCl₄، با کمک کاتالیزور آلومینیم تری اتیل، Al(C₂H₅)₃، است که برای تولید انواع پلیاتیلن به کار میرود [۱۳]. هم چنین، 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، ارایه یک شبیهساز با دقت زیاد برای پیش بینی 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.

مدلسازي سينتيكي

در این بخش یک مدل سینتیکی پویا برای تولید LLDPE در دو راکتور CSTR متوالی ارایه شده است. این مدل سینتیکی بر مبنای وجود دو نوع مرکز فعال در کاتالیزور ناهمگن زیگلر ناتاست که برگرفته از مدل سینتیکی پویای ارایه شده توسط McAuley و همکاران است [۱۲] و قادر به پیش بینی خواص مهم LLDPE چون شاخص جریان مذاب (MFI)، چگالی (م)، شاخص چندتوزیعی مولی کویلیمر (SFRAC) است.

ساز و کار ارایه شده برای این مدل سینتیکی، شامل واکنش های اصلی و معین کننده در پلیمرشدن اتیلن است و مدلسازی براساس ثابتهای کلی واکنش انجام شده است. می توان فرض کرد، تمام مراکز فعال ساز و کارهای واکنش یکسان، اما با سرعتهای متفاوت انجام می دهند. برای هر واکنش ابتدایی، ثابت های سرعت واکنش های پلیمرشدن مستقل از طول زنجیر فرض شدهاند.

دو نظریه برای مدلسازی پلیمرشدن کاتالیزوری زیگلر – ناتای پلی اولفین ها استفاده می شود. نظریه اول نفوذی و نظریه دوم سینتیکی است. نظریه نفوذی شامل فرضیه ای است که محدودیت های انتقال جرم، قابلیت مولکول های مونومر را برای دست یابی به برخی مراکز فعال روی ذره کاتالیزور، به سبب وجود خلل و فرج یا آثار ساختاری دیگر که انتقال به مراکز را مانع می شود، تحت تاثیر قرار می دهد.

در نتیجه، مراکز متفاوت، مونومر را در سرعتهای مختلف پلیمر می کنند که منجر به تولید پلیمر با توزیع وزن مولکولی پهن می شود. نظریه سینتیکی شامل فرضیهای است که وجود انواع مختلفی از مراکز (هر مرکز با واکنش پذیری نسبی مربوط به خود) را در کاتالیزور مطرح می کند. انجام آزمایش های فراوان، مدارک قانع کننده ای را فراهم آورده است که نظریه دوم، تشریح درست تری از واقعیت را ارایه می دهد [12]. بنابراین در پژوهش حاضر، از معادلات سینتیکی بر مبنای نظریه دوم استفاده شده است.

پليمرشدن اتيلن را مي توان به عنوان رخدادي حدواسط بين کاتالیزور جامد و شبکه پلیمر، جایی که مراکز فعال قرار دارند، تصور کرد. از مونومر حالت گازی تا پلیمر حالت جامد، اتیلن یک تبدیل چشم گیر فیزیکی _ شیمیایی را در مدت زمان بسیار کوتاه تجربه مى كند. محيط پليمرشدن با تركيب كاتاليزور، فرايند پليمرشدن، ترکیب واکنش دهندهها، 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 كامل رفتار سينتيک هومو_ كوپليمرشدن اتيلن، به سبب پيچيدگي ساز و کارهای به کار گرفته شده، گسترش نیافته است. با وجود این، واکنش های مهم ابتدایی به دست آمدند که شامل شکل گیری مراکز فعال، جای گیری مونومر در داخل زنجیرهای پلیمر درحال رشد، واکنش های انتقال زنجیر و خنثی سازی کاتالیزور هستند. اکثر ساز وكارهاي پيشنهادي براساس اطلاعاتي درباره سرعت پليمرشدن، توزيع وزن مولكولي، ساختار زنجير پليمر و تمركز مراكز 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 [٤]. واکنش های اولیه که معمولاً در مدلسازی سینتیکی به کار می رود، را می توان در جدول ۱ خلاصه کرد [۱].

تعیین تجربی ثابتهای سرعت برای سامانه های با مراکز چندگانه یا منفرد، کاری دشوار و پراهمیت است. DeCarvalho [۱۵]، یک روش پژوهشی را بررسی کرد که شامل جداسازی عرضی نمونه های پلیمر به وسیله SEC و TREF به همراه تجزیه و تحلیل کسرهای مقطعی C NMR بود. در این روش نمونه پلیمر را می توان به کسرهای تولید شده در انواع مراکز منفرد تقسیم کرد. سپس، عوامل مهم سرعت را می توان 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 نشده اند، از تحلیل مرتبه بزرگی تخمینی برای شدت جریان برگشتی زیاد، راکتور بستر سیال را به راکتور CSTR شامل فاز امولسیون نزدیک کرده و می توان با تخمین خوبی از این راکتور به جای راکتور بستر سیال گازی استفاده کرد [۱۸]. هم چنین، به علت بزرگی نسبت جریان برگشتی به خوراک تازه، تقریبا ٤٠ به ۱ است)، راکتور (نسبت جریان برگشتی به خوراک تازه، تقریبا ٤٠ 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

جدول۲- پارامترهای سرعت واکنش پلیمرشدن برای مدل پیشنهادی [۱۲].

| مرکز نوع ۲ | مرکز نوع ۱ | واحد | ثابت سرعت | واكنش |
|--|-------------------------------|-----------------|---|------------------------------|
| 1 | 1 | S ⁻¹ | k _f (j) | واکنش شکل گیری مراکز فعال |
|) •/١٤ ١ •/• ١ ٢. |) •/١٤ ١ •/• ١ ٢. | L/mol.s | $\begin{array}{c} k_{i1}\left(j\right) \\ k_{i2}\left(j\right) \\ k_{h1}\left(j\right) \\ k_{h2}\left(j\right) \\ k_{h2}\left(j\right) \\ k_{hr}\left(j\right) \end{array}$ | واکنش های شروع |
| ۸٥ ١٥ ٦٤ ٦/٢ | ۸٥ ١٥ ٦٤ ١/٥ | L/mol.s | $\begin{array}{c} k_{p11} (j) \\ k_{p12} (j) \\ k_{p21} (j) \\ k_{p22} (j) \end{array}$ | واکنش لهای انتشار |
| ·/···Y ·/۱۱ ·/۱۱ ·/۳۷ ·/۳۷ ·/۳۷ ·/۱۲ ·/۲٤ ·/···۱ ·/···۱ | <pre>./</pre> | L/mol.s | $\begin{array}{c} k_{f11}\left(j\right)\\ k_{f12}\left(j\right)\\ k_{f21}\left(j\right)\\ k_{f22}\left(j\right)\\ k_{f22}\left(j\right)\\ k_{fn1}\left(j\right)\\ k_{fn2}\left(j\right)\\ k_{fn2}\left(j\right)\\ k_{fn2}\left(j\right)\\ k_{fs1}\left(j\right)\\ k_{fs1}\left(j\right)\\ k_{fs2}\left(j\right)\end{array}$ | واکنش های انتقال |
| •/••• | •/••• | S ⁻¹ | k _{ds} (j) | واکنش غیرفعال شدن |

جدول۱- ساز و کار واکنش های ابتدایی کوپلیمرشدن اتیلن [۱].

| توضيح و واکنش |
|--|
| شکل گیری و شروع به کار مراکز فعال N(0,j) + Mi <u></u> Ni(1,j) |
| انتشار Ni(r,j) + Mk <u></u> Nk(r+1,j) |
| انتقال خود به خود Ni(r,j) → NH(0,j) + Q(r,j) |
| انتقال به مونومر Ni(r,j) + Mk <u></u> Nk(1,j) + Q(r,j) |
| انتقال به هیدروژن Ni(r,j) + H ₂ <u></u> NH(0,j) + Q(r,j) |
| انتقال به کمککاتالیزور Ni(r,j) + AlEt ₃ N1(1,j) + Q(r,j) |
| غيرفعال شدن Ni(r,j) → Nd(j) + Q(r,j) |

ثابتهای سرعت پیشنهادی توسط Kissin [۱٦] 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.

شبيهسازى

می توان مدلسازی و شبیه سازی یک راکتور بستر سیال برگشتی که برای تولید پلیمر به کار می رود را تا حد زیادی به وسیله فرضیه های مناسب راحت تر 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 می توان از آن چشم پوشی کرد. هم چنین می توان فرض کرد، هر دو فاز گاز و جامد در بستر سیال به طور کامل مخلوط می شوند. با وجود این، حتی اگر گاز جریان پیستونی قالبی خالص را درسراسر بستر سیال تجربه کرده باشد، از آن جا که درصد تبدیل در راکتور بستر سیال فازی گازی کم است (حدود ٥–٣ درصد) حجم بسیار زیادی از مواد اولیه واکنش نداده به وسیله جریان برگشتی دوباره به راکتور برگشت داده می شود که این

با یک فاز گازی خوب مخلوط شده است [۱۱]. در همین راستا، مدل کامل فرایند تولید پلی اتیلن سبک خطی با استفاده از راکتورهای بستر سیال مبتنی بر فناوری Spherilene [۲]، که شامل بخشهای مختلفی از جمله راکتورها، جریانهای خوراک ورودی و برگشتی، کمپرسورها، مبدلها و برجهای جداسازی گاز در محیط نرمافزاری به جای راکتورهای بستر سیال از دو راکتور STR متوالی که شامل دو فاز گاز و جامد بودند، استفاده شد. در شبیه ساز از معادلات حالت ترمودینامیکی POLY-SRK برای جریانهای پلیمری و NRTL-RK برای جریان های 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. تمام عملیات انجام Spyden در اصل بهبود یافته روش نیوتن – گوسی – برایدن است و از خطی سازی تقریبی بهره می گیرد. این روش برای فرایندهای با چند جریان برگشتی و چند جریان جانبی خروجی استفاده می شود.

شرح فرايند توليد پلىاتيلن

فرایند کلی تولید پلی اتیلن سبک خطی شبیه سازی شده، در شکل ۳ نشان داده شده است. تمام داده های ورودی و اولیه برای شبیه سازی برگرفته از داده های صنعتی واحد LLDPE پتروشیمی جم (جدول ۳) است. همان طور که از شکل ۳ مشخص است، در ابتدا تمام مواد

اوليه مورد نياز واكنش يليمرشدن از قبيل مونومر (اتيلن)، كومونومر (۱–بوتن)، گازهای خنثی (پروپان و اتان)، هیدروژن، کاتالیزور و كمك كاتاليزور وارد مخزن اختلاط (Mix-1) مي شوند. اين 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 می شوند. در راکتور ۱، واکنش های پلیمرشدن در مجاورت کاتالیزور ناهمگن زیگلر – ناتا در دمای C°۷ و فشار نسبی ۲۵ bar انجام می شود. زمان اقامت راکتور ۱ حدود ۲ h است و حدود ۱۵ تا ۳۰ درصد از کل پلیمرشدن در این راکتور انجام می شود. هر چند این مقدار بسته به انواع مختلف پلی اتیلن متفاوت است. شرایط پلیمرشدن با زیاد نگه داشتن غلظت پرویان کنترل می شود. مونومر با کنترل شرایط دما و فشار مورد نیاز برای تولید هر نوع پلی اتیلن در مجاورت کاتالیزور پلیمر می شود و مولکول هایی با زنجیرهای متفاوت بلند و یایدار تولید می شوند. هنگامی که هیدروژن به واکنش اضافه می شود، رشد زنجيرهاي يليمر شدن متوقف مي شوند. يليمر توليد 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 کمک کاتالیزور از پایین جداساز و گازهای خنثی و مواد اولیه واکنش نداده از بالای برج جدا می شوند. گازهای خنثی به همراه خوراک گازی واکنش نداده وارد کمپرسور ۱ (Comp-1) می شود و فشار نسبی آن از ۲۵ به ۲۷ bar در شرایط پلی تروپیک میرسد. سپس، این جریان خروجی از

حسین عابدینی و همکا*ر*ان



مجله علمی _ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ٤، مهر _ آبان ۱۳۹۰

معادلههای زیر به دست آمد:

يا

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

$$M = 111.525*MFI^{-0.288}$$
(Y)

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 می گیرد. یک معادله تجربی برای مرتبط ساختن چگالی پلیاتیلن خطی به کومونومر در پلیمر گسترش یافته عبارت است از:

$$\rho = 0.966 - AC_v^{B} \tag{(7)}$$

در این معادله C_x درصد مولی کومونومر در پلیمر (SFRAC) است و A و B پارامترهای وابسته به کومونومر هستند. این مدل به گونه ی انتخاب شده که چگالی پلیمر زمانی که حجم کومونومر به صفر می رسد به $^{\circ}$ می رسد به $^{\circ}$ ۹۳۲ و Grm و A به ترتیب می رسد به $^{\circ}$ ۹۳۲ و SFRAC برسد. برای انواع ۱– بوتن، A و B به ترتیب می رسد به $^{\circ}$ ۹۸۲ و SFRAC است. بنابراین، M و SFRAC است: قابل محاسبه است که نیازمند M و SFRAC است:

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

 $MFI = (M_{..}/111525)^{-3.472}$

M_w و SFRAC به کمک Aspen محاسبه می شود.

نتايج و بحث

(٤)

(0)

نتایج به دست آمده از شبیه ساز تجزیه و تحلیل شد و با داده های تجربی و صنعتی واحد LLDPE پتروشیمی جم مقایسه شده است. خطاهای مربوط به شبیه ساز برای بعضی از خواص محصول به دست آمد. هم چنین با روش تحلیل حساسیت، آثار تغییر کمیت ها و خواص ورودی در بازه عملیاتی واحد صنعتی، روی کمیت ها و خواص خروجی بررسی شد. شرایط عملیاتی واحد صنعتی LLDPE برای تولید یک نوع ویژه پلی اتیلن بنام L16503 LL در جدول ۳ کمیرسور وارد مبدل گرمایی ۱ (Cooler-1) می شود که وظیفه خنک کردن جریان بر گشتی اول را دارد. دمای جریان از ۲۳ به ۷۸°C می رسد و در انتها این جریان بر گشتی با سایر جریان های ورودی مخلوط شده و به عنوان جریان خوراک (Feed) وارد راکتور ۱ می شود. 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) می شود. از پایین برج جريان پليمري به همراه يرويان و بوتن براي اصلاح فشار وارد مخزن (Hopper-2) می شود و این جریان با جریان های خوراک ورودی وارد مخزن اختلاط (Mix-4) می شود. سپس، این جریان به همراه جریان برگشتی دوم به عنوان خوراک راکتور ۲ با یک دیگر مخلوط شده (Mix-5) و وارد راکتور ۲ می شود. راکتور ۲ در شرایط عملیاتی با دمای C° ۸۰ و فشار نسبی ۲۵ bar کار میکند و ۷۰ تا ۸۵ درصد پلیمرشدن در این راکتور انجام می شود. زمان اقامت نیز در راکتور ۲ حدود h است که به وسیله پرویان کنترل می شود. جریان خروجی از راکتور ۲ که حاوی محصول پلیمری و گازهای واکنش نداده و خنثی است، وارد برج جداسازی (Sep-3) می شود. سپس، جریان بالای برج وارد کمپرسور پلی تروپیک ۲ (Comp-2) می شود و فشار نسبی جریان از ۲۵ به ۲۷ افزایش می یابد. پس از آن، جریان مزبور وارد مبدل گرمایی ۲ (Cooler-2) شده و خنک می شود. در نهایت به همراه جریان خوراک ورودی به عنوان خوراک وارد راکتور ۲ می شود. جریان محصول خروجی از پایین برج جداسازی (Sep-3) نیز پس از مخلوطشدن با چند جریان در مخزن اختلاط (Mix-7) وارد برج جداسازی نهایی (Sep-4) شده و محصول نهایی از پایین برج خارج می شود که همان LLDPE است.

پیش بینی خواص

از نكات برجسته این شبیه سازی، پیش بینی خواصی چون ρ ، MFI و MFI و PDI (M_w , M_n) این نرم افزار پس از انجام شبیه سازی كامل و ورود اطلاعات صنعتی و تجربی قادر است كه خواصی چون SFRAC و PDI (M_w , M_n) NDI و SFRAC را به شكل مستقیم محاسبه كند. خواصی چون MFI و ρ نیز به طور غیر مستقیم به كمك معادلات Sinclair محاسبه می شوند [19].

Sinclair مجموعهای از دادهها را از مقالات و نوشتههای تجاری جمع آوری 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 می توان به قانون توانی مرتبط ساخت. با گرفتن رگرسیون خطی روی دادههای رسم شده

| عملياتي | شرايط | و | ورودى | کمیتھای | صنعتى | اطلاعات | جدول۳– |
|---------|-------|---|-------|----------|---------|---------|----------|
| | | | م. | روشیمی ج | LLDI پت | واحد PE | لكتورهاي |

| راکتور صنعتی ۲ | راکتور صنعتی ۱ | کمیت |
|----------------|----------------|------------------------------|
| ٨. | ٧٥ | دماي راكتور (C°) |
| 70 | ٢٥ | فشار راکتور (bar) |
| 797 | 777 | حجم راكتور (m ³) |
| جرمی (kg/h) | مواد | |
| ٤٩/٨٨ | 17/27 | هيدروژن |
| 1990/.0 | 1130/2. | اتيلن |
| 001/97 | 179/• 2 | اتان |
| ٨٩٥٠/٦٩ | 1.70/71 | پروپان |
| 0230/32 | 1078/78 | بوتن |
| ٤/٣٦ | ٤/٣٦ | كاتاليزور |
| 77/17 | 77/17 | كمك كاتاليزور |
| ٤٣٦٠٠ | 18100 | پليمر توليد شده |

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

راکتور در هر دو حالت صنعتی و شبیه سازی انجام شد. همان طور که در جدول ٤ مشاهده می شود، نتایج حاصل از شبیه ساز و نتایج تجربی – صنعتی مقایسه شده و درصد خطای شبیه ساز مشخص شده است. مقایسه نشان می دهد، شبیه ساز به خوبی داده های تجربی را پیش بینی می کند. به دلیل این که بخش عمده ای از خوراک ورودی به راکتور ۲ خروجی محصول از راکتور ۱ است، نتایج برای راکتور ۲ دارای خطای بیشتری است. بیشینه خطا (۸۸/۸٪) مربوط به توان گرمایی مبدل خنک کننده راکتور ۲ است که دلیل آن خطا در پیش بینی مقدار جریان بر گشتی 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 شبیه ساز به دست آمد. نتایج حاصل در شکلهای ٤ و ٥ نشان داده شده است. همان طور که از شکلها مشخص است، با افزایش سرعت جریان جرمی ورودی مونومرهای اتیلن به راکتور ١، سرعت جریان جرمی پلیمر تولید شده در هر دو راکتور افزایش می یابد که دلیل آن افزایش سرعت پلیمرشدن (سرعت واکنش انتشار) با افزایش غلظت مونومر است. هم چنین، با افزایش سرعت جریان جرمی ورودی اتیلن

جدول ٤- مقایسه نتایج شبیه ساز با داده های صنعتی واحد LLDPE.

| مقدار صنعتى | مقدار شبيهساز | خطای شبیه ساز (٪) | پارامتر مورد نظر | تجهيزات |
|----------------|---------------|--------------------------|---------------------------|-----------|
| 1771 | 18.26 | •/0٩ | M _{LLDPE} (kg/h) | راکتور ۱ |
| ٤٣٦٠٠ | ٤٣٥٠٦ | •/77 | M _{LLDPE} (kg/h) | راکتور ۲ |
| - | ۳۸ | - | MFI (g/10 min) | راکتور ۱ |
| ٣,٠٠ | Ψ/•Λ | $\chi/2V$ | MFI (g/10 min) | راکتور ۲ |
| •/917• | ·/91VA | •/19 | ρ (g/cm ³) | راکتور ۱ |
| •/٩١٦• | •/9107 | •/• ٤ | ρ (g/cm ³) | راکتور ۲ |
| - | ٣/٩٥ | - | PDI | راکتور ۱ |
| - | ٤/٧٦ | - | PDI | راکتور ۲ |
| - | 4.1 | - | M _w (kg/kmol) | راکتور ۱ |
| - | ۸.00٣ | - | M _w (kg/kmol) | راکتور ۲ |
| -18780 | -17// | ۲/۷۰ | HEAT DUTY (kW) | راکتور ۱ |
| <u> </u> ٣٥٦٦٩ | - 270 • • | $\Lambda/\Lambda\Lambda$ | HEAT DUTY (kW) | راکتور ۲ |
| 70 | 7099 | ٣/٩٦ | WORK (kW) | کمپرسور ۱ |
| 0 • • • | ٤٩٦٩ | •/٦٢ | WORK (kW) | کمپرسور ۲ |

۲۰۰۰ مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ٤، مهر ـ آبان ۱۳۹۰



شکل ٥- 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 می شود. 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 می یابد [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 راکتور۲ اثر بیشتری روی خواص محصول نهایی نشان می دهد.



شکل ٤- نمودار تغییرات سرعت جریان جرمی: (الف) φ، (ب) MFI و (ج) پلی اتیلن خروجی از راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی اتیلن ورودی به راکتور ۱.

به راکتور ۱، ρ در هر دو راکتور افزایش پیدا می کند 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 می یابد [۱۲]. اما در راکتور ۱ مقدار MFI به طور کلی کاهش اندکی نشان می دهد. 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

www.SID.ir

مجله علمی ــ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال بیست و چہارم، شمارہ ٤، مہر ــ آبان ۱۳۹۰



راکتور ۲ نسبت به سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ۱.

مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چپارم، شماره ٤، مهر ـ آبان ۱۳۹۰

اثر هیدروژن

هیدروژن به عنوان عامل انتقال به زنجیر در پلیمرشدن اتیلن به کار می رود و نقش آن کنترل وزن مولکولی است. در شکل ٦ مشخص است، با افزایش سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ١، MFI پلی اتیلن خروجی از راکتورهای ١ و ٢ افزایش می یابد. اما، سرعت جریان پلیمر تولید شده، ρ و PDI تغییر چندانی نمی کنند. با افزایش سرعت جریان

جرمی هیدروژن ورودی به راکتور غلظت هیدروژن در راکتور افزایش می یابد. به دلیل ازدیاد سرعت واکنش های انتقال به هیدروژن، وزن مولکولی کاهش و با کاهش وزن مولکولی مقدار MFI محصول افزایش می یابد [۱۵،۱۹]. همچنین، افزایش سرعت جریان جرمی هیدروژن ورودی به راکتور ۲، افزایش MFI و PDI و نیز عدم تغییر سرعت جریان و ρ پلی اتیلن خروجی از این راکتور را نتیجه می دهد.





۲۱۲ مجله علمی _ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ٤، مهر _ آبان ۱۳۹۰



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

اثر كومونومر

۱- بوتن به عنوان کومونومر در واکنش های پلیمرشدن وارد شده و موجب تولید پلی اتیلن شاخه ای می شود. با تغییر در مقدار سرعت جریان جرمی آن می توان انواع مختلف پلی اتیلن 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 کونومر و سرعت واکنش انتشار، افزایش می یابد. هم چنین، با افزایش سرعت جریان جرمی کومونومر ورودی

به راکتور ۱، نسبت کومونومر به مونومر بیشتر شده و در نتیجه درصد شاخهای شدن افزایش می یابد که این امر منجر به کاهش چگالی پلیمر تولیدی می شود [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 می شود و

www.SID.ir

مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چہارم، شمارہ ٤، مہر ـ آبان ۱۳۹۰

نمودار توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر تولید شده از دو راکتور را نشان میدهد. همان طور که از شکل مشخص است، محصول پلیمری خارج شده از راکتور ۱ داری وزن مولکولی کمتر و همچنین توزیع وزن مولکولی باریک تری 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 پهن تری است. این نتایج با دادههای تجربی و نمودار توزیع وزن مولکولی ارایه شده توسط سایر پژوهشگران هم خوانی دارد [۱۲،۱۳].

نتيجه گيري

فرایند کامل تولید پلی اتیلن 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 شبیه سازی 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. هم چنین از یک مدل سینتیکی پویا استفاده شد که برگرفته از مدل سینتیکی ارایه شده توسط McAuley و ممکاران است. این مدل سینتیکی برای شبیه ساز قابلیت پیش بینی خواص مهم پلیمر را فراهم می سازد. در نهایت نیز نتایج به دست آمده از شبیه ساز با داده های صنعتی پتروشیمی جم مقایسه شد که حاکی از اعتبار و دقت شبیه ساز در پیش بینی خواص است. نتایج به دست آمده از شبیه ساز به خوبی اثر تغییرات پارامترهای ورودی

اختصارات

k_{ds} ثابت سرعت غیرفعال سازی خود به خود (^{s-1}) h_i t ثابت سرعت انتقال به هیدروژن برای زنجیر پلیمر ختم شونده به مونومر (L/mol.s) i به مونومر k ثابت سرعت انتقال به مونومر k برای زنجیر پلیمر ختم شونده به مونومر (L/mol.s) i ختم شونده به مونومر (L/mol.s) k_{fri} t ثابت سرعت انتقال خود به خود برای زنجیر پلیمر ختم شونده به مونومر k_{fri} (L/mol.s)



شکل ۱۱-نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمرخروجی از: (٥) راکتور ۱ و (٦) راکتور ۲.

هدف از استفاده از آنها کنترل زمان اقامت در راکتورهاست. می توان سرعت پلیمرشدن را در هر دو راکتور با تغییراتی در سرعت جریان ورودی این دو گاز کنترل کرد. از شکل های 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 ۹ و کاهش MFI پلی اتیلن خروجی از هر دو راکتور مشاهده می شود. با توجه به نتایج به دست آمده از شبیه ساز، با افزایش سرعت جریان اتان و پروپان، سرعت جریان پلیمر تولید شده از دو راکتور کاهش می یابد. 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 می دهد.

اثر دمای راکتورها

همان طور که از شکل ۱۰ کاملاً مشخص است، با افزایش دمای راکتورهای ۱ و ۲، SFRAC و MFI پلی اتیلن خروجی از هر دو راکتور کاهش می یابد. PDI پلیمر خروجی از راکتور ۱ به مقدار ناچیزی کاهش پیدا می کند، اما PDI پلیمر خروجی از راکتور ۲ اندکی افزایش می یابد. باید توجه داشت، به دلیل این که تابعیت دمایی همه ثابت های سینتیکی در محدوده وسیعی از دماها در مقالات داده نشده است، آثار دما روی خواص محصول به دست آمده از شبیه ساز در محدوده کم بررسی چندان زیاد نیست.

توزيع وزن مولكولي

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

۲ مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چپارم، شماره ٤، مهر ـ آبان ۱۳۹۰

P فشار (bar) PDI شاخص چندتوزیعی Q(r,j) مولکول مرده به طول r تولید شونده در مرکز نوع j SFRAC کسر مولی کومونومر در پلیمر (K) T دما (K) γ حجم راکتور(m³) γ چگالی (g/cm³)

زيروندها

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

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 Polymeriza-

(L/mol.s) مونومرi (L/mol.s) k_{hi} ثابت سرعت فعال سازی به وسیله کمک کاتالیزور (L/mol.s) k_{hr} ثابت سرعت شکل گیری به وسیله مونومرi (L/mol.s) k_j ثابت سرعت انتشار برای زنجیر پلیمر ختم شونده به مونومر i واکنش داده با مونومر k (L/mol.s) M_i فرز مولکولی متوسط عددی پلیمر (L/mol.s) M_i وزن مولکولی متوسط عددی پلیمر (kg/kmol) M_w وزن مولکولی متوسط وزنی پلیمر (kg/kmol) (kg/kmol) M_w مرکز نوع i تولید شده به واسطه واکنش تشکیل (mol/s) N(۱) N (j) مرکز نوع j تولید شده به شکل خود به خود (mol/s) N(r,j) مونومر انتهایی i (L/mol.s)

tion, 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.
- 16. Kissin Y.V., Isospecifc Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, Springer-Verlag, New York,

1987.

- Usami T., Gotoh, Y., and Takayama S., Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low-Density Polyethylene, *Makromolecules*, 19, 2722-2726, 1986.
- Chatzidoukas C., Perkins J.D., Pistikopoulos E.N., and Kiparissides 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.

 Sinclair K.B., Characteristics of Linear LDPE and Description of UCC Gas Phase Process, Process Economics Report, SRI International, Menlo Park, CA, 1983.