

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



بررسی افزایش فعالیت کاتالیزور پلی اتیلن با تزریق هگزان پساب واحد پلی اتیلن سنگین

علی قنواتی - امین احمدپور*

شرکت پتروشیمی امیرکبیر - امور تحقیق و توسعه، ماهشهر، ایران

ahmadpour_amin@yahoo.com*

چکیده

برای افزایش فعالیت کاتالیست‌های زیگلر ناتا^۱ از عوامل فعال کننده مانند ارتقاء دهنده‌ها استفاده می‌شود. به همین جهت بررسی و مطالعه تأثیر ترکیبات موجود در هگزان پساب (ضایعاتی) از واحد کاتالیست‌سازی به عنوان پروموتور بر روی عملکرد کاتالیست و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر تولیدی مورد اهمیت قرار گرفت. طرح استفاده از هگزان پساب در تابستان ۱۳۸۷ با مشخص شدن تأثیر هگزان ضایعاتی بر روی کاهش مصارف کاتالیست و هیدروژن تزریقی به راکتور پلیمریزاسون پلی اتیلن سنگین پتروشیمی امیرکبیر مطرح گردید. که ابتدا دلیل آنرا احتمال وجود تیتانیوم آزاد در هگزان پساب دانسته، ولی با انجام آزمایشات مختلف بر روی هگزان پساب مشخص گردید هیچگونه تیتانیومی در هگزان پساب وجود نداشته و مقدار آن Nile می‌باشد. لذا به دنبال آن بحث وجود ترکیبات هالو کربن با ترکیبات کلره مطرح شد که با توجه به وجود کلر در $TiCl_4$ و شستشوی مراحل ساخت کاتالیست به وسیله هگزان و عمل دکانتاسیون این احتمال به واقعیت نزدیک بوده و جهت بررسی ابتدا یک نمونه از هگزان پساب جهت مشخص نمودن وجود ترکیبات هالوژن یا پروموتورهای موجود در آن بوسیله دستگاه TOX^۲ مورد آنالیز قرار گرفت که مشخص شد هگزان پساب دارای مقدار ۶۱۰ ppm ترکیبات کلره می‌باشد. بعد از آن بوسیله دستگاه GC-MASS نوع این ترکیبات کلره مورد آنالیز قرار گرفت که وجود ترکیب اتیل کلراید در آن تأیید شد. سپس بوسیله انجام آزمون پلیمریزاسیون اتیلن در فاز دوغابی در راکتور با فشار ۸/۵bar و دمای ۸۴ درجه سانتیگراد در حضور کاتالیزور زیگلرناتا (THT) اقدام به تولید پلی اتیلن سنگین در دو مرحله بدون تزریق هگزان برگشتی و با تزریق هگزان پساب گردید که نتایج حاصله نشان داد وجود ترکیبات هالوژن موجود در هگزان پساب باعث افزایش عملکرد کاتالیست شده که به میزان ۵۰ درصد فعالیت کاتالیست زیگلرناتای مورد استفاده را ارتقاء بخشید. بعد از تولید پودر پلی اتیلن توزیع اندازه ذرات پودر حاصله در دو مرحله مورد آنالیز قرار گرفت که مشخص شد بعد از تزریق هگزان پساب میزان پودر فاین زیر ۶۳ میکرون به میزان ۸ درصد کاهش یافته و psd پودر تولیدی از ۱۳۹ میکرون به ۱۷۹ میکرون افزایش یافته و بدنبال آن خواص Impact پلیمر تولیدی بعد از استفاده از ترکیبات هالوژن موجود در هگزان پساب آنالیز گردید که نتایج آن نشان داد از $13/9 \text{ mj/mm}^2$ به $16/9 \text{ mj/mm}^2$ افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: ارتقاء دهنده (promoter)، هگزان پساب (waste hexane)، ترکیبات هالوژن (Halocarbon compounds)، فاز دوغابی (Slurry)، توزیع اندازه ذرات (particle size distribute)

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



مقدمه:

با توجه به اینکه در حال حاضر از کاتالیست زیگلر-ناتای نسل سوم (THT) در واحدهای پلی اتیلن سنگین پتروشیمی اراک، پتروشیمی امیرکبیر، پتروشیمی مارون و پتروشیمی جم جهت تولید پلی اتیلن سنگین استفاده می‌شود. دارای مشکلات متعددی مانند: ۱- فعالیت کم و محصول دهی پایین کاتالیست ۲- ایجاد مشکلات فرایندی متعدد مانند فولینگ جداره راکتور ۳- ایجاد ذرات فاین کاتالیستی و پلیمری و به طبع آن گرفتگی و انسداد لاین هاو پمپ هاو مبدل ها ۴- مصرف بالای مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت کاتالیست ۵- تولید حجم بالای هگزان ضایعاتی در مرحله ساخت کاتالیست ۶- آلودگی زیست محیطی پساب ساخت کاتالیست می باشد. نیاز به راهکاری برای بهبود عملکرد سیستم کاتالیستی فوق به نحوی که مسایل و مشکلات آن به حداقل رسانده شود احساس شد. لذا در طی مراحل ساخت این کاتالیست جهت شستشوی کاتالیست به وسیله هگزان با عمل دکانتاسیون هگزان از بستر کاتالیست طی چهار مرحله جدا می‌شود که بعنوان هگزان ضایعاتی دورریز می‌گردد. با بررسی‌های اولیه انجام شده مشخص شد که می‌توان با افزودن کنترل شده این هگزان به عنوان پروموتور به راکتور پلیمریزاسیون عملکرد کاتالیست را به مقدار قابل توجهی افزایش داد. که در این پژوهش به بررسی دلایل تاثیر هگزان برگشتی از واحد کاتالیست سازی به عنوان پروموتور بر بهبود عملکرد کاتالیست و فرایند تولید از جمله شرایط راکتور پلیمریزاسیون و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر تولیدی پرداخته می‌شود.

کاتالیست استفاده شده در واحد پلی اتیلن سنگین پتروشیمی امیرکبیر از نوع کاتالیست زیگلر-ناتای نسل سوم بوده که با توجه به گریدهای مختلف واحد در سه نوع THE - THB - THT ساخته می‌شود. که هر کدام با توجه به توزیع جرم مولوکولی پلیمر تولید شده توزیع پهن یا متوسط یا توزیع باریک انتخاب می‌شوند. در نوع کاتالیست THE هگزان پساب (ضایعاتی) در مراحل ساخت آن وجود نداشته، ولی در نوع کاتالیست THB - THT دارای هگزان ضایعاتی بوده که این هگزان ضایعاتی در صورت جمع‌آوری در یک مخزن و برگرداندن آن به سیستم هگزان واحد با یک Rate مشخص و ثابت می‌تواند باعث کاهش مصارف کاتالیست و کاتالیست ATE و هیدروژن راکتور شده که قابلیت کاهش مصرف کاتالیست را تا ۵۰٪ دارد و از لحاظ اقتصادی سود قابل توجهی داشته، لذا بررسی علت تاثیر آن بر روی کاتالیست از لحاظ علمی و تجربی با ارزش بوده. به این دلیل که کاتالیست و مواد اولیه آن در کشور ما وارداتی بوده و هرگونه پیشرفت در این زمینه ارزش اقتصادی بالایی دارد.

کاتالیستهای THE - THB - THT از نوع کاتالیستهای زیگلر-ناتای نسل سوم بوده که استفاده از هگزان پساب (ضایعاتی) بر روی فعالیت و خواص آن از جمله مورفولوژی، فضاگزینی تاثیر مثبت داشته و باعث ارتقا کیفیت و خواص آن نسبت به کاتالیست‌های هم‌رده خود بوده که در جدول زیر به آن اشاره می‌شود.

جدول (۱): نسل‌های مختلف کاتالیست

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجربان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



Generation	Activity	Stereo selectivity	Morphology
First	Low	Low	Lack
Second	Low-medium	Medium	Lack
Third	Good	High	Medium
Forth	High	High	Good
Fifth	High	High	Good
Sixth	Very high	High	Good
Seventh	Very high	High	Good
Eighth	Very high	High	Good

جدول (۲): کاتالیست زیگلر نانا و فرایند استفاده آن در واحد پلی اتیلن سنگین

GRADE	PROCESS	CATALYST	ACTIVATOR
I 1 I 2 I 3 I 4	K1	THE	ATE
BL 2 BL 3	BM	THT	ATE
BL 4 BL 5 BL 6 BL 7 BL 8	K2	THB	AIP
EX 1	BM	THT	ATE
EX 2	K1	THE	ATE
EX 3 EX 4 EX 5	BM	THT	ATE

شرح مقاله:

در بررسی تاثیر هگزان ضایعاتی بر روی کاتالیست بحث ترکیبات هالو کربن یا ترکیبات کلره مطرح شده که در زیر اشاره ای به آنها می شود.

ارتقا دهنده ها: (Promoters)

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir

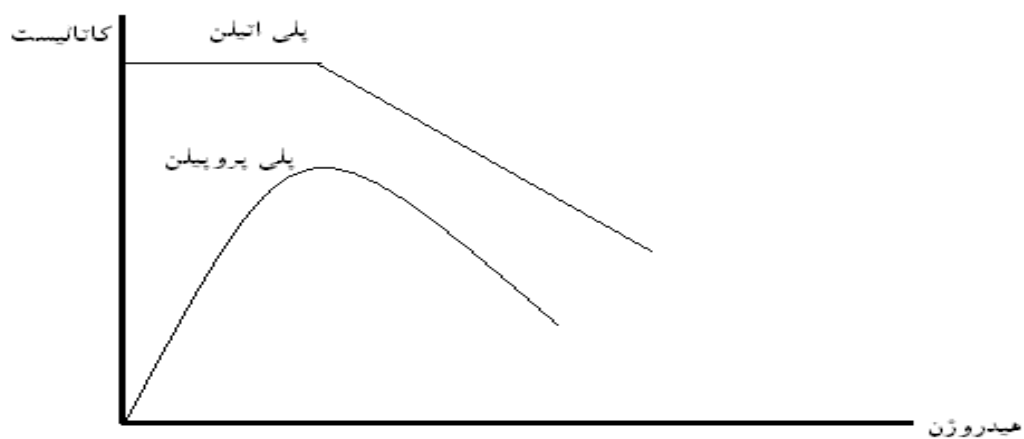


هالوکربنها به عنوان دسته ایی از مواد که شامل یک شاخه ی هیدروکربنی به همراه یک یا چند اتم هالوژن می باشد که امروزه در صنعت پلیمریزاسیون به عنوان پروموتور کاربرد داشته و توانسته است برخی از مشکلات کاتالیستهای صنعتی را حل نموده و باعث بهبود فرایند پلیمریزاسیون و نیز بالا رفتن کیفیت برخی از گریدهای صنعتی گردیده است .

{ CL -I-Br-F } ترکیبات هالو کربنه بوده که بر روی جرم مولوکولی و توزیع آن اثر گذاشته و باعث افزایش فعالیت کوکاتالیست (ATE) شده و آنرا از حالت دایمر به مونومر با فعالیت بیشتر تبدیل نموده که فعالیت ATE در حالت مونومر بسیار بیشتر از حالت دایمر می باشد و به دنبال آن باعث افزایش تعداد سایتهای فعال کاتالیست شده که منجر به فعالیت بیشتر کاتالیست می شود. و به دنبال آن مصرف هیدروژن کمتر شده که این امر خود باعث افزایش فعالیت کاتالیست می شود. (در تولید پلی اتیلن کاهش مصرف هیدروژن باعث افزایش فعالیت کاتالیست می شود. چون زیاد بودن مقدار هیدروژن و مصرف بالای آن باعث تبدیل Ti^{+3} به Ti^{+4} شده و به دلیل اینکه Ti^{+4} در واکنش شرکت نمی کند این امر سبب کاهش فعالیت کاتالیست و دی اکتیو شدن آن می شود).

ترکیبات هالو کربن شامل: CH_2Br_2 , $CFCl_3$, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, CH_2I_2 می باشند.

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
مجربان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
www.Energyconf.ir



شکل (۱): نمودار تاثیر هیدروژن بر روی فعالیت کاتالیست

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

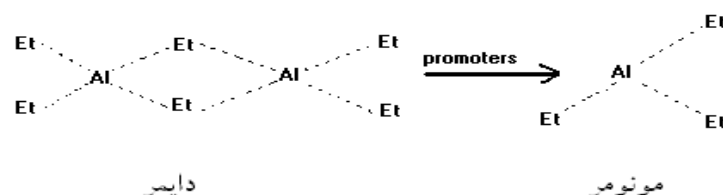
دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجربان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



شکل (۲): تبدیل teal از حالت دایمر به مونومر

مراحل انجام کار و آزمون‌ها:

در این پژوهش به بررسی تاثیر ترکیبات غیر معمول موجود در هگزان پساب برگشتی از واحد کاتالیست سازی بر عملکرد کاتالیست و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر از جمله شرایط راکتور پلیمریزاسیون، تولید ذرات فاین و فولینگ و مورفولوژی پودر پلی اتیلن تولیدی پرداخته می شود. ابتدا یک نمونه از هگزان پساب برگشتی از واحد کاتالیست سازی گرفته و آزمونهای مختلف جهت مشخص نمودن نوع ترکیبات موجود در آن بر روی نمونه انجام گردید و بعد از مشخص شدن نوع ترکیبات موجود از جمله ترکیبات هالوکربن اقدام به انجام پلیمریزاسیون با تزریق هگزان پساب همراه با کاتالیست وبدون استفاده از هگزان پساب برگشتی در دومرحله گردید که میزان تاثیر هگزان پساب بر روی افزایش فعالیت کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر تولیدی در دومرحله از جمله مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات (PSD) و تست ضربه (impact) مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



مواد اولیه:

در این بخش به شرح مواد مصرفی در این پژوهش و برخی از ویژگی‌های آنها خواهیم پرداخت. مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از:

۱- هگزان خالص C_6H_{14}

هگزان یک محیط برای توزیع ذرات کاتالیست حلال برای گازهای واکنش دهنده و انتقال دهنده حرارت از محل‌های واکنش به خارج از سیستم می‌باشد و هیچ نقشی در واکنش ندارد ولی وجود برخی ناخالصی‌ها نظیر آب، مواد قطبی و مواد آروماتیک در آن به شدت بر روی کاتالیست تاثیر منفی می‌گذارند.

۲- اتیلن C_2H_4

اتیلن ماده اصلی تشکیل دهنده پلی اتیلن می‌باشد که با حل شدن در هگزان (بصورت جزئی) خود را به سایت‌های کاتالیست می‌رساند و تحت شرایط دمایی مشخص پلیمریزه می‌شود و پلی اتیلن سنگین تولید می‌نماید و وجود برخی ناخالصی‌ها همراه با اتیلن نظیر مونواکسید کربن، دی اکسید کربن، آب و استیلن به شدت بر روی اکتیویته کاتالیست تاثیر منفی می‌گذارد.

۳- هیدروژن H_2

هیدروژن در هگزان بصورت جزئی حل می‌شود و در واکنش بر روی سایت‌های کاتالیست با اتیلن رقابت می‌کند و بدین سان طول زنجیر اتیلن را کنترل می‌نماید و در واقع نقش اصلی آن کنترل وزن مولکولی زنجیرهای پلی اتیلن می‌باشد.

۴- کاتالیست THT

کاتالیست ماده ای است که واکنش را شدیداً تسریع و تسهیل می‌نماید فلز اصلی آن Ti می‌باشد که بر روی سطح منیزیم اتیلات (پایه) گسترانده شده است. ماهیت و نوع سایت‌های Ti بر روی پایه کاتالیست تاثیر ویژه ای بر نوع پلی اتیلن تولیدی و گسترش وزن مولکولی آن دارد امری که سبب تنوع کاتالیست‌های پلیمریزاسیون اتیلن گردیده است (THT-THB-THE) مواد قطبی، آب، مونواکسید کربن، دی اکسید کربن و استیلن به شدت بر روی فعالیت سایت‌های کاتالیست و اکتیویته کاتالیست تاثیر می‌گذارند و سبب مسموم نمودن کاتالیست می‌شوند.

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



۵- کمک کاتالیست TEAL

کمک کاتالیست، سبب احیاء Ti در چرخه تولید پلی اتیلن می شود (Ti احیاء Ti^{3+} می باشد که یون اصلی تولید پلی اتیلن می باشد) و همچنین با برخی سموم نظیر آب و اکسیژن واکنش می دهد که ماده حاصله تاثیر منفی بسیار کمتری بر فعالیت کاتالیست دارد.

۶- کومونومر یک بوتن BUT1

در هگزان حل می شود و در واکنش پلیمریزاسیون با اتیلن رقابت می کند به طبع هنگامیکه در زنجیر پلی اتیلن قرار می گیرد ایجاد شاخه جانبی می نماید (شاخه متیل در صورت استفاده از پروپیلن و شاخه اتیلن در صورت استفاده از بوتن ۱) در پلی اتیلنی که دانسیته پایین تر در مقایسه با نوع دیگر پلی اتیلن دارد از کومونومر بیشتری استفاده می شود علاوه بر اینکه بوتن ۱ تاثیر بیشتری بر کاهش دانسیته در مقایسه با پروپیلن دارد تقریباً مصرف هر یک کیلوگرم بوتن ۱ معادل مصرف ۲ کیلوگرم پروپیلن می باشد.

۷- هگزان برگشتی (ضایعاتی)

هگزان برگشتی در طی مراحل ساخت کاتالیست جهت شستشوی کاتالیست به وسیله هگزان خالص بدست می آید که با عمل دکانتاسیون هگزان از بستر کاتالیست طی چهار مرحله جدا می شود که بعنوان هگزان ضایعاتی دورریز میگردد لذا با بررسی های اولیه انجام شده مشخص شد که می توان با افزودن کنترل شده این هگزان به راکتور پلیمریزاسیون عملکرد کاتالیزور را به مقدار قابل توجهی افزایش داد

آزمون ها

بمنظور شناسایی مواد اولیه و همچنین بررسی رفتار محصول نهایی آزمون های گوناگون تعیین خواص ضروری است بررسی های زیر به کمک تست های انجام شده جهت کنترل خواص انجام شد:

- بررسی ساختار و شناسایی مواد موجود در هگزان پساب
- بررسی رفتار پلیمریزاسیونی هگزان پساب برگشتی

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجربان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



- بررسی خواص فیزیکی - مکانیکی محصول نهایی

۱- نتایج آزمون GC

جهت مقایسه GC ترکیبات موجود در هگزان پساب با هگزان خالص اقدام به انجام آزمون GC در دو مرحله بر روی هگزان خالص و هگزان پساب گردید که از این آزمون مشخص شد هگزان پساب با هگزان خالص از نظر GC اختلافی چندانی نداشته که نتیجه این آزمون در جدول (۳) و جدول (۴) نشان داده شده است.

جدول (۳) : نتیجه آزمون GC بر روی هگزان خالص

Component	Spec.	Result
Saturated Hydrocarbons	99.7wt.% Min	> 99.7
Unsaturated Hydrocarbons	0.1g Bromine/100g Hexane Max.	Nil
UV- Absorption Extinction at 240-280 nm Extinction at 280-400 nm	0.15 MAX 0.05 MAX	0.03 < 0.05
Boiling Range (IBP,FBP)	63-70 °c	66-70
Water	50 Vol. ppm Max.	42
Benzene	100Vol. ppm Max.	<20
Cyclohexane	2wt. %Max.	2.74
Total Sulfur	2mg/Kg Hexane Max.	-
Sp. Gravity	0.673+0.01gr/cm ³	0.678
Aromatic	0.01 wt. % Max.	<20
Alchole,keton,Aldehyde, Acid	1.0 mmol RCOOH/l Hexane Max.	-

جدول (۴): نتیجه آزمون GC بروی هگزان برگشتی

Component	Spec.	Result
Saturated Hydrocarbons	99.7wt.% Min	> 99.7
Unsaturated Hydrocarbons	0.1g Bromine/100g Hexane Max.	
UV- Absorption Extinction at 240-280 nm Extinction at 280-400 nm	0.15 MAX 0.05 MAX	0.01 < 0.01
Boiling Range (IBP,FBP)	63-70 °c	64-71
Water	50 Vol. ppm Max.	80
Benzene	100Vol. ppm Max.	< 20
Cyclohexane	2wt. %Max.	1.7
Total Sulfur	2mg/Kg Hexane Max.	-
Sp. Gravity	0.673+0.01gr/cm ³	0.672
Aromatic	0.01 wt. % Max.	< 20 ppm
Alcohol, keton, Aldehyde, Acid	1.0 mmol RCOOH/l Hexane Max.	-

۲- نتایج آزمون Total-Ti

جهت اندازه‌گیری Ti در هگزان پساب از دستگاه SPECTROPHOTOMETER DR2400 مدل HACH استفاده گردید. که بعد از انجام آزمون فوق مشخص شد میزان Ti در هگزان پساب از واحد کاتالیست سازی در حد trace می باشد.

جدول (۵): نتیجه آزمون T-Ti بروی هگزان برگشتی

NO.	Sample Type	Analysis	Result	Unit
1	Waste Hexane	T-Ti	Trace	ppm

بعد از انجام آزمون فوق مشخص گردید مقدار Total-Ti در نمونه هگزان پساب در حد trace بوده و احتمال تاثیر تیتانیوم هنگام استفاده از هگزان پساب از واحد کاتالیست سازی در راکتور پلیمریزاسیون بروی فعالیت کاتالیست منتفی بوده یعنی عامل افزایش فعالیت کاتالیست در راکتور پلیمریزاسیون هنگام استفاده از هگزان پساب نمی تواند تیتانیوم باشد.

۳- نتایج آزمون ترکیبات هالوژن

جهت اندازه گیری ترکیبات هالوژن یا کلر پیوندی (Organic Chlorid) در نمونه هگزان پساب وهگزان خالص در دو مرحله از دستگاه TOX با روش ASTM-D5808 استفاده گردیده. نتایج آن در جدول (۶) موجود می باشد.

جدول (۶): نتایج آزمون ترکیبات هالوژن در هگزان پساب وهگزان خالص

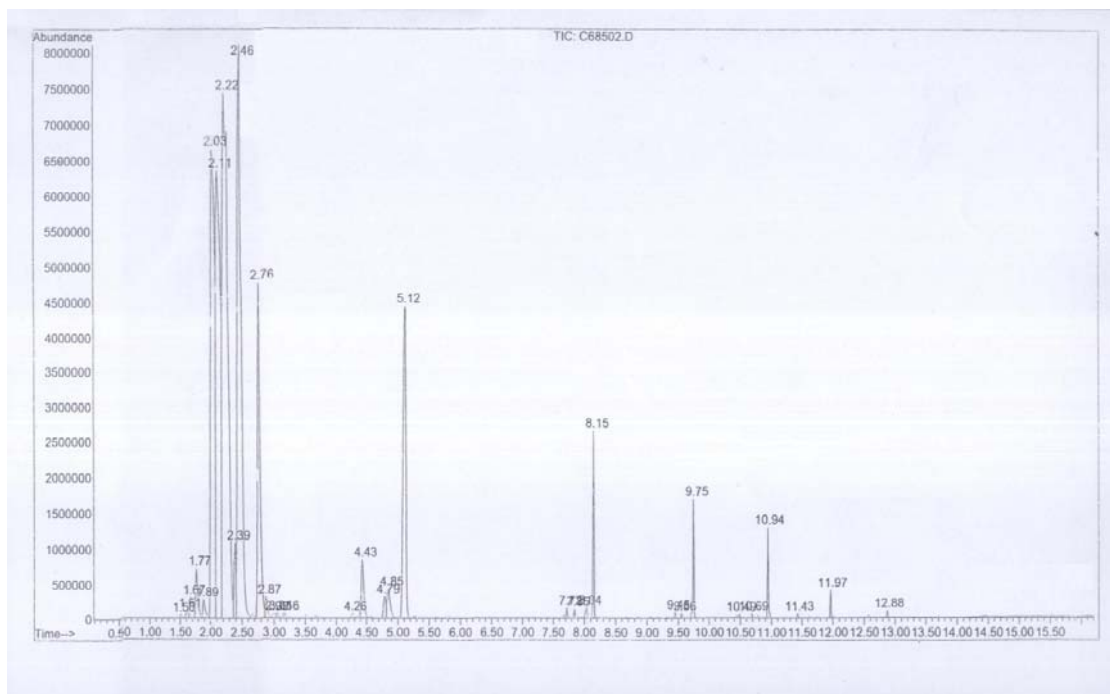
NO.	Sample Type	Analysis	Result	Unit
1	Pure hexane	Organic Chloride	Trace	ppm
2	Waste hexane	Organic Chloride	610	ppm

بعد از آزمون اندازه گیری ترکیبات هالوژن در دو مرحله از هگزان خالص وهگزان پساب مشخص گردید هگزان پساب از واحد کاتالیست سازی دارای 610 ppm ترکیبات کلره می باشد که می تواند علت اصلی تاثیر هگزان پساب بر روی افزایش فعالیت کاتالیست در راکتور پلیمریزاسیون تولید پلی اتیلن سنگین باشد.

۴- نتایج آزمون GC-MASS

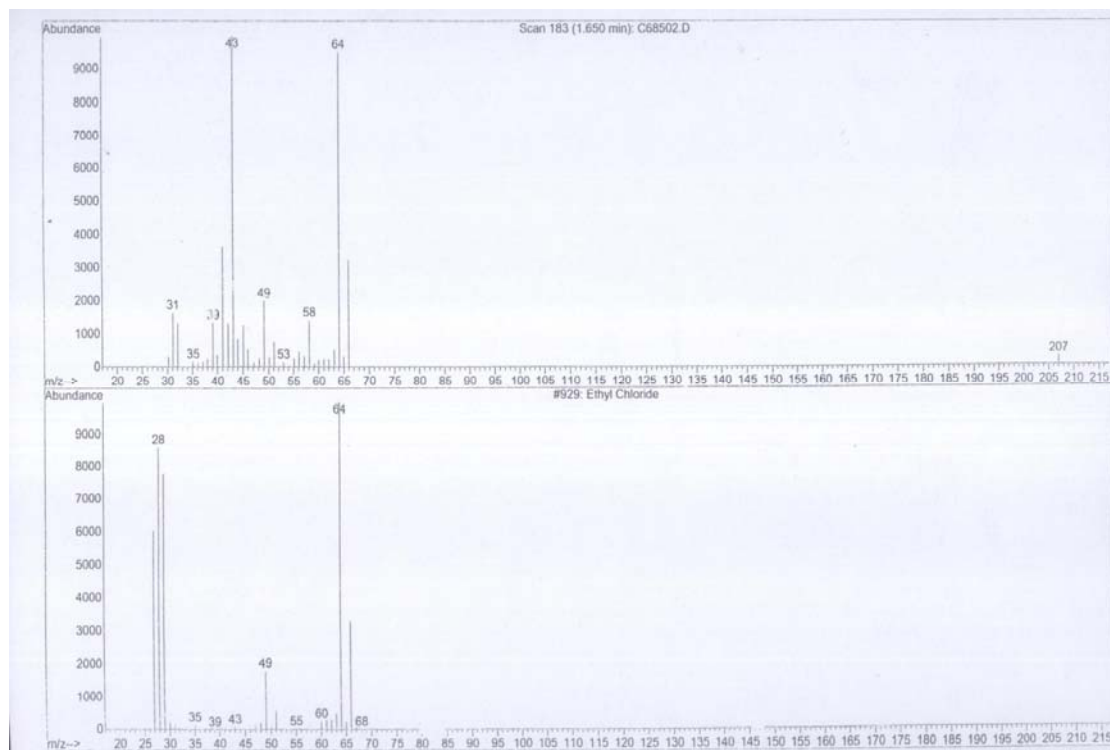
جهت شناسایی و آنالیز اجزاء موجود در هگزان پساب (ضایعاتی) از دستگاه گاز کروماتوگرافی- اسپکترومتر جرمی (GC-MASS) استفاده شد که کروماتوگرام حاصله نشان داد که نمونه دارای بیش از حداقل ۱۰ ترکیب می باشد. با توجه به آنالیز کروماتوگرام واسپکتروگرام های به دست آمده مشخص شد ترکیبات مختلفی از جمله هگزان، اکتان، دکان، دودکان، سیکلوهگزان، متیل پنتان و ... در آن وجود دارد. اما از آن جا که شناسایی هالوژنها مدنظر بود بررسی های بیشتر با استفاده از روش نمایش گزینشی یون ها (SIM) انجام شد و مشخص شد که مقدار کمی ترکیب اتیل کلراید $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ وجود دارد. علاوه بر آن آنالیزهای اسپکتروگرام نشان داد که مقدار کمی اتانول و ایزوپروپیل الکل در نمونه وجود دارد.

برای تشخیص این که منشاء الکل وهالوکربن از حلال نمونه ویا محصولات واکنش است حلال مورد استفاده نیز آنالیز گردید. آنالیز حلال توسط سیستم نشان داد که ترکیبات بسیاری از جمله هگزان، اکتان، دکان، دودکان، سیکلوهگزان، متیل پنتان و ... در آن وجود دارد اما ترکیبات اتانول و ایزوپروپیل الکل مربوط به حلال نیست و منشاء آن ها واکنش های انجام شده و یا سایر واکنش گر ها در هنگام ساخت کاتالیست می باشد.



شکل (۳): نتایج اول آزمون GC-MASS

با توجه به آنالیز کروماتوگرام و اسپکتروگرام‌های بدست آمده در نمودار بالا ترکیبات مختلفی برحسب زمان در پیک های 2.22- 10.94- ,9.75-dodecane ,8.15-decane ,5.12-octane ,2.76-cyclohexane ,2.46-methylcycloheptane ,hexane ,tetradecane ,11.97-hexadecane ,12.88-octadecane مشخص شده است.

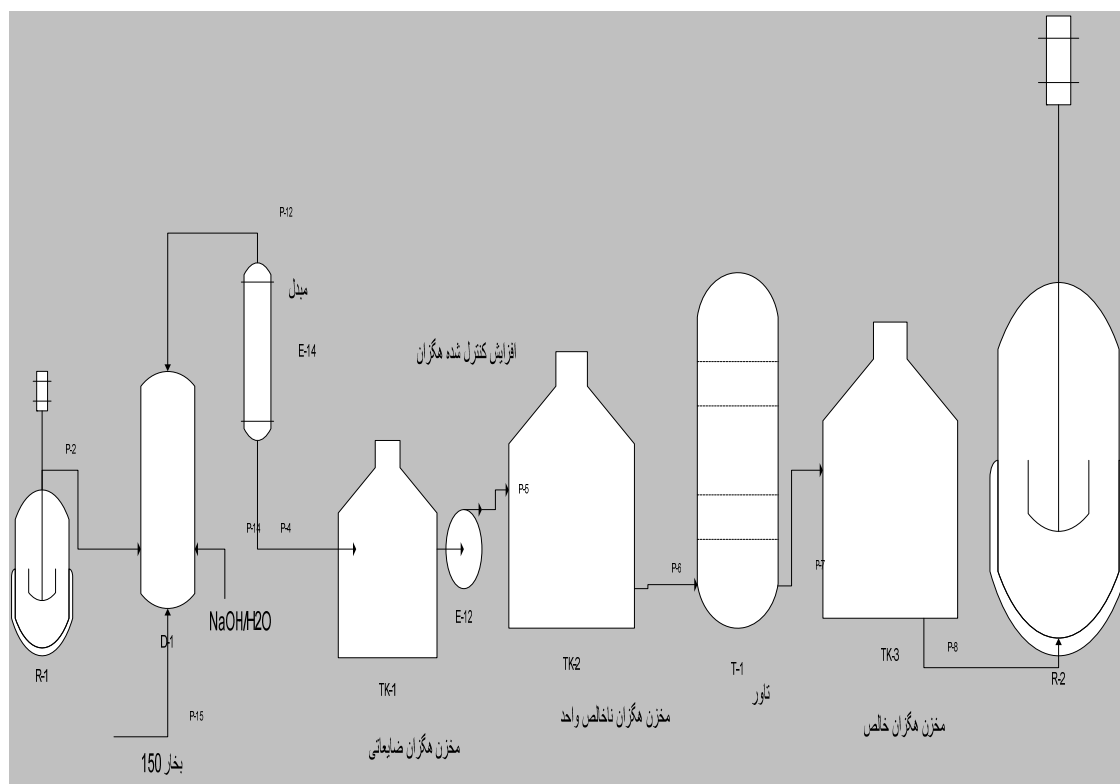


شکل (۳): نتایج دوم آزمون GC-MASS

۵- آزمون پلیمریزاسیون اتیلن

بعد از مشخص شدن وجود ترکیب هالوژن (اتیل کلراید) موجود در هگزان پساب (ضایعاتی) از واحد کاتالیست ساز اقدام به انجام تست پلیمریزاسیون در راکتور دوعابی تولید پلی اتیلن سنگین گرید لوله (EX3) گردید که تاثیر این ترکیبات رابرو روی افزایش فعالیت کاتالیست THT و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر تولیدی بررسی کنیم.

انجام تست در راکتور پلیمریزاسیون در دمای ۸۴ درجه سانتی گراد و فشار ۸/۵ بار در حلال هگزان به روش دوعابی با استفاده از کاتالیست THT جهت تولید پودر پلی اتیلن سنگین گرید (EX3(GM5010 T2N) لوله گردید که بعد از تست مشخص شد استفاده از هگزان پساب و تزریق آن به هگزان خالص ورودی به راکتور به عنوان پروموتور در مقادیر مختلف باعث افزایش فعالیت کاتالیست تا ۵۰ درصد می شود که در جدول (۷) و شکل (۶) تاثیرات مقادیر مختلف هالوگرن (اتیل کلراید) موجود در هگزان پساب به عنوان پروموتور بر فعالیت سیستم کاتالیستی زیگلر-ناتا (THT) بر پایه تیتانیوم در فرایند پلیمریزاسیون پلی اتیلن سنگین نشان داده شده است.



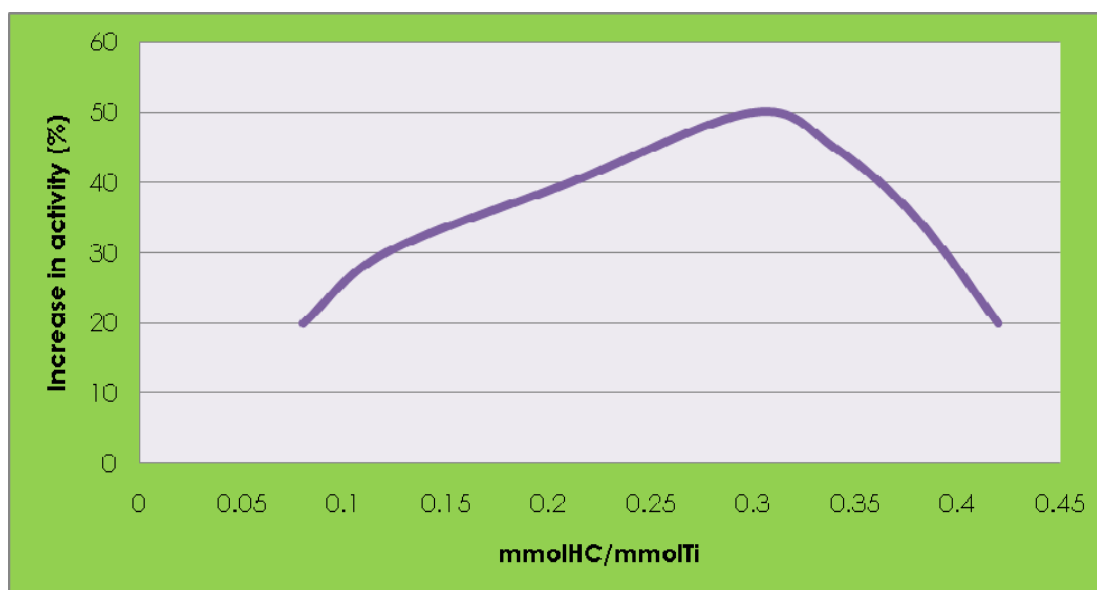
شکل (۵): فرایند بازیابی هگزان پساب برگشتی و تزریق کنترل شده آن به راکتور پلیمریزاسیون

جدول (۷): تاثیر هالوکربن موجود در هگزان پساب برگشتی روی فعالیت کاتالیست در پلیمریزاسیون اتیلن

Halocarbon in Hexane Mother liquor	HC/Ti (mm ratio)	Activity (kgPE/mmTi)	Increase in activity (%)
Without Promoter	0	6	-
With Promoter	0.08	6.9	20

With Promoter	0.12	7.8	30
With Promoter	0.21	8.4	40
With Promoter	0.30	9	50
With Promoter	0.34	8.7	45
With Promoter	0.38	8.1	35
With Promoter	0.42	7.2	20

Polymerization conditions are: P:8.5 bar, T:84°C, t: 1 h



شکل (۶): تاثیر نسبت مولی هالوکربن موجود در هگزان پساب برگشتی بر Ti روی فعالیت کاتالیست

۶- نتایج آزمون خواص فیزیکی - مکانیکی

۶-۱- نتایج آزمون توزیع اندازه ذرات PSD

در این آزمون جهت مشخص نمودن توزیع اندازه ذرات پودر پلی اتیلن تولیدی در دو مرحله از دستگاه 200LS-N HOSOKAVA در این آزمون جهت مشخص نمودن توزیع اندازه ذرات پودر پلی ALPINE AIRGET استفاده گردید. در مرحله اول بدون استفاده از تزریق هگزان برگشتی در اکتور پلیمریزاسیون توزیع اندازه ذرات پودر پلی

اتیلن تولیدی مورد بررسی قرار گرفت که مشخص گردید بیش از ۱۰ درصد پودر فاین زیر ۶۳ میکرون دارد و متوسط توزیع اندازه ذرات کل (psd) آن حدود ۱۳۹ میکرون می باشد. در مرحله دوم با تزریق هگزان برگشتی به راکتور پلیمریزاسیون توزیع اندازه ذرات پودر پلی اتیلن تولیدی آنالیز گردید و مشخص شد پودر فاین زیر ۶۳ میکرون آن حدود ۲ درصد می باشد که در مقایسه با نمونه قبل بیش از ۸ درصد کاهش داشته و همچنین متوسط توزیع اندازه ذرات آن ۱۷۹ میکرون بوده که نسبت به نمونه قبل ۴۰ میکرون افزایش داشته است. که در جداول شماره (۸) و (۹) و شکل شماره (۷) نشان داده شده است.

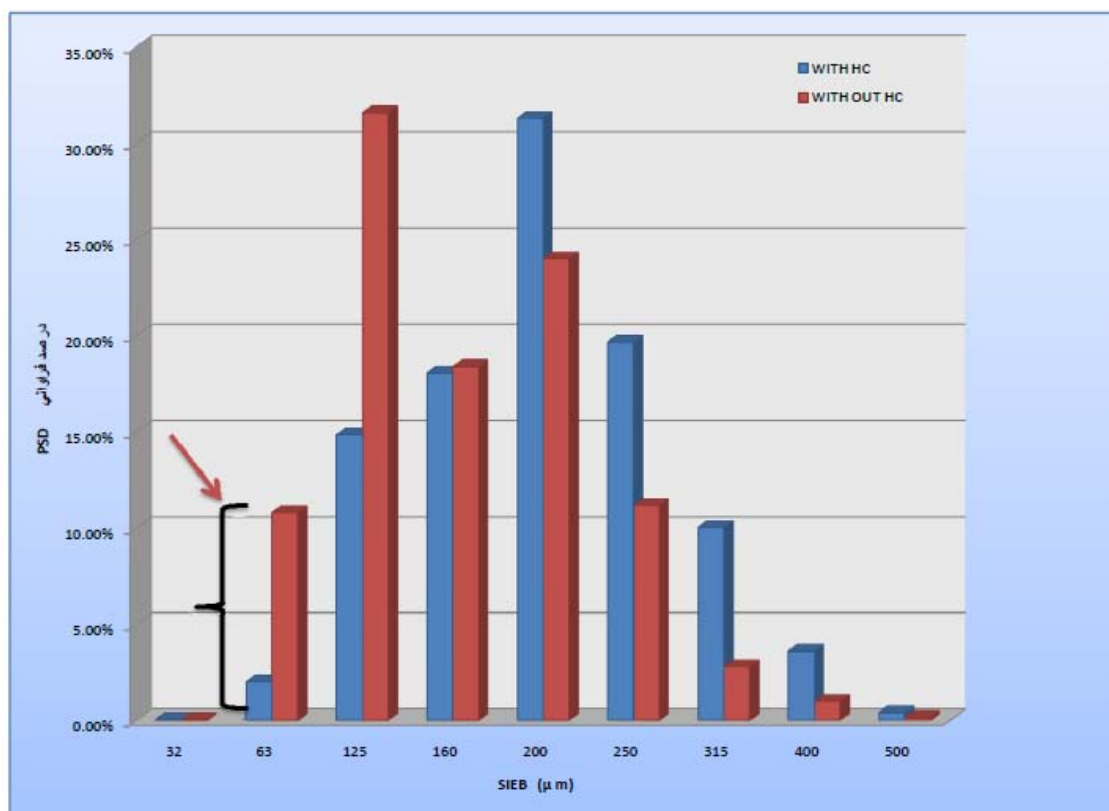
جدول (۸): توزیع اندازه ذرات بدون استفاده از هگزان پساب

	Sieb			Siebfraktion	Einw.	Rückst.	Netto	ΣNetto	Netto	ΣNetto
	μm	μm		μm	g	g	g	g		
<	32	0	-	32			0.00	0.01	0.05%	0.05%
<	63	0	-	63	25.00	22.30	2.70	2.71	10.79%	10.84%
<	125	0	-	125	25.00	14.40	7.90	10.61	31.58%	42.42%
<	160	0	-	160	25.00	9.80	4.60	15.21	18.39%	60.81%
<	200	0	-	200	25.00	3.80	6.00	21.21	23.99%	84.80%
<	250	0	-	250	25.00	1.00	2.80	24.01	11.19%	95.99%
<	315	0	-	315	25.00	0.30	0.70	24.71	2.80%	98.79%
<	400	0	-	400	25.00	0.05	0.25	24.96	1.00%	99.79%
<	500	0	-	500	25.00	0.01	0.04	25.00	0.16%	99.95%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
>	500	500	-	∞					0.05%	100.0%
d ₅₀ / μm =				138						

S-Wert =	0.40
----------	------

جدول (۹): توزیع اندازه ذرات بعد از استفاده از هگزان پساب برگشتی

	Sieb			Siebfraktion	Einw.	Rückst.	Netto	ΣNetto	Netto	ΣNetto
	μm	μm		μm	g	g	g	g		
<	32	0	-	32			0.00	0.01	0.05%	0.05%
<	63	0	-	63	25.00	24.50	0.50	0.51	2.01%	2.06%
<	125	0	-	125	25.00	20.80	3.70	4.21	14.84%	16.90%
<	160	0	-	160	25.00	16.30	4.50	8.71	18.05%	34.95%
<	200	0	-	200	25.00	8.50	7.80	16.51	31.29%	66.25%
<	250	0	-	250	25.00	3.60	4.90	21.41	19.66%	85.91%
<	315	0	-	315	25.00	1.10	2.50	23.91	10.03%	95.94%
<	400	0	-	400	25.00	0.20	0.90	24.81	3.61%	99.55%
<	500	0	-	500	25.00	0.10	0.10	24.91	0.40%	99.95%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
<							0.00	0.00	0.00%	0.00%
>	500	500	-	∞					0.05%	100.0%
d ₅₀ / μm =				179						
S-Wert =				0.32						



شکل (۷): نمودار توزیع اندازه درات پودر پلی اتیلن تولیدی قبل و بعد از استفاده از هگزان پساب

۲-۶- نتایج آزمون Impact

این آزمون طبق استاندارد ISO 179/1Ea با استفاده از دستگاه CEAST در دمای ۲۴ درجه سانتی گراد با وزنه 1j بر روی تعداد ۶ عدد نمونه با قالب ساخته شده بوسیله دستگاه پرس COLLIN P200P با طول ۸ cm و عرض ۱ cm با عمق شکاف حدود ۲mm وضخامت ۴mm انجام گرفته است. که آزمون در دو مرحله بر روی پودر پلی اتیلن سنگین تولیدی گرید لوله EX3(GM5010 T2N) بدون تزریق هگزان پساب برگشتی به راکتور پلیمریزاسیون و با تزریق هگزان پساب برگشتی به راکتور پلیمریزاسیون مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته است. که با مقایسه نتایج ثبت شده در جدول شماره (۹)، جدول شماره (۱۰) و همچنین شکل شماره (۸) افزایش خواص Impact محصول پلی اتیلن تولیدی در اثر استفاده از هالوکربن موجود در هگزان برگشتی نشان داده شده است.

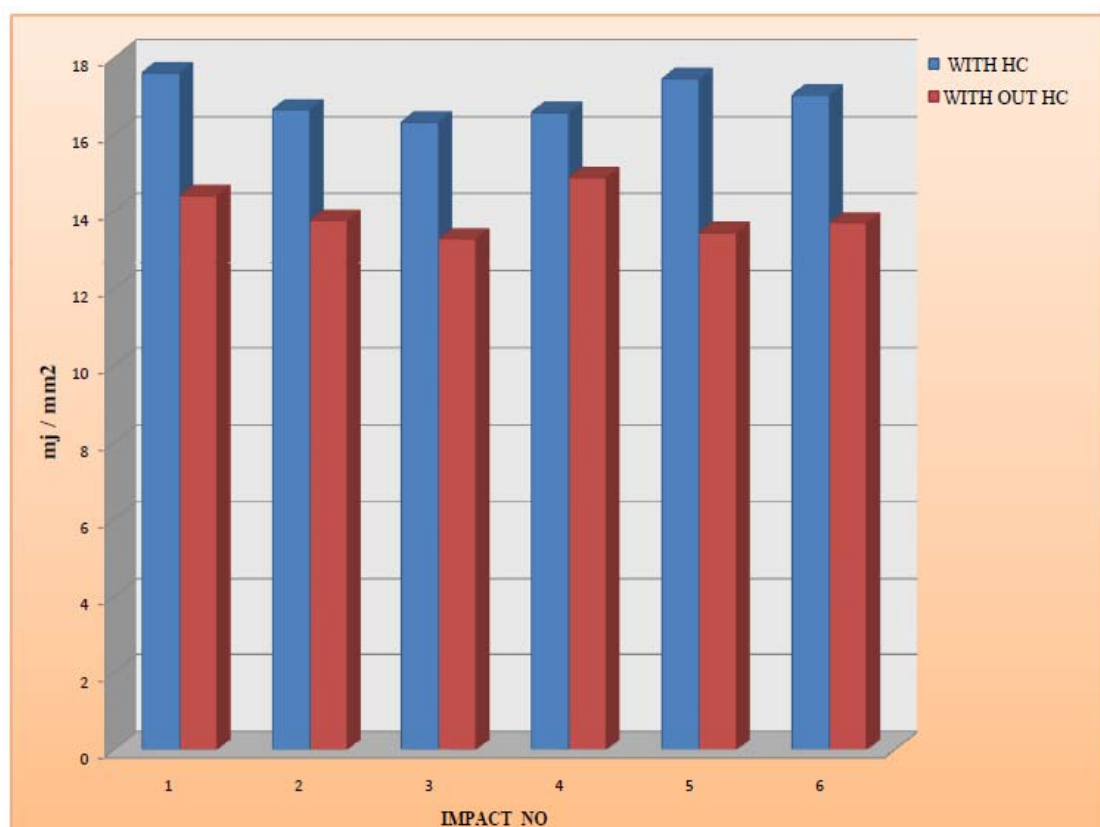
جدول (۱۰): نتایج آزمون Impact بر روی پلی اتیلن تولیدی قبل از استفاده از هگزان پساب

N0.	Sample Type	Thickness mm	Energy(j)	Result mj/mm ²	Specification
1	HDPE	4	0.450	14.40	> 12
2	HDPE	4	0.430	13.76	> 12
3	HDPE	4	0.415	13.28	> 12
4	HDPE	4	0.465	14.88	> 12
5	HDPE	4	0.420	13.44	> 12
6	HDPE	4	0.428	13.69	> 12
IMPACT AVERAGE			0.435	13.91	> 12

جدول (۱۱): نتایج آزمون Impact بر روی پلی اتیلن تولیدی بعد از استفاده از هگزان پساب

N0.	Sample Type	Thickness mm	Energy(j)	Result mj/mm ²	Specification
1	HDPE	4	0.550	17.60	> 12
2	HDPE	4	0.520	16.64	> 12
3	HDPE	4	0.511	16.32	> 12
4	HDPE	4	0.518	16.57	> 12
5	HDPE	4	0.545	17.44	> 12
6	HDPE	4	0.532	17.02	> 12
IMPACT AVERAGE			0.529	16.92	> 12

در جدول شماره (۱۰)، جدول شماره (۱۱) و شکل شماره (۸) نتایج خواص Impact پلیمر تولیدی قبل و بعد از استفاده از ترکیبات هالوژن موجود در هگزان پساب نشان می دهد که از $13/9 \text{mj/mm}^2$ به $16/9 \text{mj/mm}^2$ افزایش یافته است.



شکل (۸): نمودار مقایسه Impact پلیمر تولیدی قبل و بعد از استفاده از هگزان پساب

نتیجه گیری

انجام آزمون ها و بررسی نتایج حاصله در فصل دوم و سوم بر روی تاثیر ترکیبات موجود در هگزان پساب از واحد کاتالیست سازی به عنوان پروموتور بر روی عملکرد کاتالیست و خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر تولیدی نشان می دهد که ابتدا نتایج انجام آزمون TOX بر روی هگزان پساب جهت مشخص نمودن وجود ترکیبات هالوژن یا پروموتورهای موجود در آن مشخص نموده که هگزان پساب دارای مقدار 610 ppm ترکیبات کلره می باشد جدول (۶). و بعد از آن بوسیله دستگاه GC-MASS نوع این ترکیبات کلره مورد آنالیز قرار گرفته که وجود ترکیب اتیل کلراید در آن تایید شده شکل (۴). و سپس نتایج انجام آزمون پلیمریزاسیون اتیلن در فاز دوغابی درراکتور با فشار $8/5 \text{ bar}$ و دمای 84°C در حضور کاتالیزور زیگلر-ناتا (THT) در دو مرحله بدون تزریق هگزان پساب و با تزریق هگزان پساب نشان داده که وجود ترکیبات هالوژن موجود در هگزان پساب باعث افزایش عملکرد کاتالیست شده که به میزان 50% فعالیت کاتالیست زیگلر-ناتا مورد استفاده را ارتقاء بخشید جدول (۷) و شکل (۵). بعد از تولید پودر پلی اتیلن توزیع اندازه ذرات پودر حاصله در دو مرحله مورد آنالیز قرار گرفت که مشخص نموده بعد از تزریق هگزان پساب میزان پودر فاین زیر 63 میکرون به میزان 8% کاهش یافته و psd پودر تولیدی از 139 میکرون به 179 میکرون افزایش یافته جدول (۸). جدول (۹) و شکل (۵). و بدنبال آن خواص Impact پلیمر تولیدی قبل و بعد از استفاده از ترکیبات هالوژن موجود در هگزان پساب آنالیز گردیده که نتایج آن نشان داده Impact پلیمر حاصله از $13/9 \text{ mj/mm}^2$ به $16/9 \text{ mj/mm}^2$ افزایش یافته است جدول (۱۰)، جدول (۱۱) و شکل (۸). این پروژه باعث اصلاح سیستم کاتالیزور زیگلر-ناتا نسل سوم (THT) مورد استفاده در تولید پلی اتیلن سنگین شده که از طریق بازیافت هگزان پساب از واحد ساخت کاتالیست و بکارگیری به عنوان پروموتور در خلال فرایند پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفته و اثرات افزایشی قابل توجهی بر عملکرد کاتالیست و اقتصاد فرایند و همچنین قابلیت افزایش خواص محصول پلی اتیلن سنگین تولیدی از کلاس PE80 به خواص محصول با کلاس PE100 دارد. تاثیر مثبت پروموتورهای مورد استفاده بر روی فعالیت کاتالیست و اندازه ذرات پلیمر تولیدی حاکی

از آن است که با استفاده از پروموتورها در صنعت عمده مشکل آنرا که ناشی از فاین یاذرات ریزمی باشد حل کرد. پروموتورها با افزایش فعالیت کاتالیست باعث رشد ذرات پلیمری شده و باعث می شود که در هنگامیکه از پروموتور استفاده میشود ذراتی به مراتب بزرگتر از حالتی که از پروموتور استفاده نمی شود تولید شده و همین عامل باعث میشود بخش عظیمی از مشکلات صنعت پلیمریزاسیون اتیلن حل گردد. از جمله تاثیرات ترکیبات هالوکربن و یا ترکیبات کلره که در هگزان پساب مطرح بوده:

۱. افزایش فعالیت کاتالیست به میزان ۵۰٪

۲. افزایش مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات (PSD) Particle size distribution.

۳. کاهش تولید پودر Fine و به دنبال آن کاهش رسوب بر روی جداره راکتور و مبدلهای راکتور.

۴. کم شدن تعداد Shut down های واحد جهت انجام عملیات Hot cooking بر روی راکتور جهت تمییزکاری.

۵. جداسازی بهتر پودر از هگزان در دستگاههای سانتریفیوژ و جلوگیری از وجود ذرات Fine در مخازن.

عکسهای گرفته شده در واحد پلی اتیلن سنگین پتروشیمی امیرکبیر نشان دهنده وضعیت رسوبات پودر Fine درون لاینهای مبدل راکتور می باشد.

(قبل از استفاده از هگزان پساب و بعد از استفاده از هگزان پساب برای مدت زمان دو ماه ساعت کارکرد راکتور بوده است).

فهرست منابع

- [1] Mark K. Reinking , Philip D. Bauer , Jett W. Seyler , "A study of halocarbon promoter influence on catalyst reactivity and polymer Mn in vanadium-based ethylene polymerizations", Applied Catalysis, 1999, Vol. 189, pp- 23–24.
- [2] He-Kuan Luo, Rui-Guo Tang, Hua Yang, Qin-Fang Zhao, Jing-Yan An, "Studies on highly efficient promoters for titanium-based Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization", Applied Catalysis, 2000, Vol. 203, pp- 269–273.
- [3] Mehrdad Seifali Abbas-Abadi, Naeemeh Bahri-Laleh, Mehdi Nekoomanesh Haghghi, Shahram Mehdipour- Ataei, Zahra Akbari, Seyed Heydar mirjahanmardi,

Mohamad Reza Tavasoli, "Effect of Halocarbon Promoters on the Activity of Ziegler-Natta Catalyst in Ethylene Polymerization", The 6th International Chemical Engineering Congress & Exhibition, Kish Island, 2009.

- [4] P. Galli, G. Vecellio, *Technology, driving force behind innovation of polyolefin technology*, Prog. Pol. Sci., 2001, 26, 1287.
- [5] Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C., Bacon, D. W., *Gas phase ethylene polymerization: production processes, polymer properties and reactor modeling*, Ind. Eng. Chem. 1994, Res., 33, 449.
- [6] Second Edition Handbook Of pe pipe-Plastic Pipe Institute
- [7] Ahmadjo., S, Jamjah, R., Zohuri, G.H., Damavandi, S., Nekoomanesh Haghighi, M., Javaheri, M., "Preparation of Highly Active Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene", Iran. Polym. J, 2007, 16 (1), 31.
- [8] Maahs, G., Rombusch, K., Zaar, W., "Copolymerization of ethylene employing an organic chlorine, compound-activated Ziegler-Natta catalyst", US Pat. 4,181790, Chemische Werke Huels., 1980.
- [9] D.L. Beran, K.J. Cann, R.J. Jorgensen, EP 120501, 1984.
- [10] F.J. Karol, WO 88 02377, 1988.
- [11] K.J. Cann, J.W. Nicoletti, F.J. Karol, US 5,442,018 , 1995.
- [12] Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C., Bacon, D. W., *Gas phase ethylene polymerization: production processes, polymer properties and reactor modeling*, Ind. Eng. Chem. 1994, Res., 33, 449.
- [13] Final document operating manual Amir Kabir petrochemical
- [14] Sadegh Abedi & Dr. Vahid Haddadi-Asl, *Olefins Co-ordination Polymerization*
- [15] Kewin J. Cann, Union Carbide Chemical and plastics Company Inc., "Organohalide Promotion of Vanadium Catalysts for Ethylene Polymerization", Polymer Materials Science and engineering, 1991, V.64