

شبیه سازی حالت پایدار پلیمریزاسیون دوغابی پلی اتیلن سنگین (HDPE)

شکوفه حکیم، علیرضا عقیلی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

E-mail: S.hakim@ippi.ac.ir

چکیده

شبیه سازی پلیمریزاسیون اتیلن در فاز دوغابی در حالت پایدار با کاتالیزور زیگلر-ناتا برای تولید پلی اتیلن سنگین (HDPE) انجام شده است. نتایج به دست آمده از این شبیه سازی با داده های مربوط به راکتور اول واحد پلی اتیلن سنگین مجتمع پتروشیمی اراک مقایسه گردیده است. مدل مورد نظر قابلیت پیش بینی میزان تولید محصول، متوسط وزن ملکولی، شاخص پراکندگی، غلظت مونومر، کومونومر و هیدروژن داخل راکتور را دارد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن سنگین، شبیه سازی، پلیمریزاسیون، دوغابی

مقدمه

پلیمریزاسیون الفین ها در راکتورهای متوالی CSTR در فاز دوغابی (Slurry)، یکی از فرایندهای صنعتی و تجاری تولید پلیمرها توسط کاتالیزورهای هتروژن زیگلر-ناتا است. مدلسازیهای سینتیکی مختلفی برای پلیمریزاسیون اتیلن به کار برده شده اند [۱-۳ و ۸]. طبق نظر ری (Ray) [۴]، مدلسازی ریاضی پلیمریزاسیون الفینها با کاتالیزورهای هتروژن در سه مقیاس بررسی می شود: ۱- مقیاس میکرو (microscale) که دیدگاه سینتیک و واکنش های شیمیایی را بیان می کند. ۲- مقیاس ماکرو (macroscale) که بیان کننده معادلات کلی بقای جرم و انرژی است. ۳- مقیاس مزو (mesoscale) که مقیاسی بین دو مقیاس قبلی است و بیان کننده پدیده های انتقال در داخل ذرات است. مدلسازیهای انجام شده تاکنون [۱ و ۳]، در این مقیاس ها انجام گرفته و تأثیر پارامترهای گوناگون روی خواص پلیمر و شرایط عملیاتی فرایند گزارش شده است. در منبع [۱] نشان داده شده است که پدیده های نفوذ در مقیاس مزو (mesoscale) نقش فرعی را در کل فرایند به عهده دارند. بدین ترتیب می توانیم در ساده ترین حالت از پدیده های نفوذ صرف نظر کنیم [۵ و ۲].

در این تحقیق از مقیاس مزو (mesoscale) صرف نظر شده و نتایج این مدلسازی با داده های مربوط به راکتور اول واحد پلی اتیلن سنگین مجتمع پتروشیمی اراک مقایسه گردیده است.

مدلسازی فرایند پلیمریزاسیون در مقیاس ماکرو (macroscale)

راکتورهای پلیمریزاسیون اتیلن می توانند به صورتهای متوالی و یا موازی در کنار یکدیگر قرار گیرند. برای یکی از گریدهای (grade) اکستروژن HDPE در مجتمع پتروشیمی اراک دو راکتور همزن دار به صورت سری هستند و محتویات راکتور اول به راکتور دوم می رود. از آنجا محتویات راکتور دوم به راکتور نهایی (Post reactor) رفته و واکنش پلیمریزاسیون در آن کامل می شود. هیدروژن، مونومر، کاتالیزور، کوکاتالیزور و حلال هگزان به راکتور اول و کومونومر (۱- بوتن)، مونومر و حلال به راکتور دوم خوراند می شوند. به این ترتیب زنجیرهای هموپلیمری با جرم مولکولی نه چندان زیاد در راکتور اول تولید شده و در راکتور دوم با ترکیب با کومونومر به صورت کوپلیمر درمی آیند و جرم مولکولی را

مایع و گاز می‌باشند. برای سرعت مصرف مونومر رابطه زیر صادق است [۷و۶]:

$$r_i = \sum_{j=1}^2 K_{PTi}(j)[M_i]Y(0, j) \quad (2)$$

که در این رابطه $Y(0, j)$ ممان صفرم زنجیرهای پلیمر در حال رشد از نوع j و $[M_i]$ غلظت مونومر و K_{PTi} ثابت سرعت شبه سینتیک رشد می‌باشد.

مدلسازی فرایند پلیمریزاسیون در مقیاس میکرو (microscale)

برای مدلسازی در مقیاس میکرو، مکانیزم‌هایی پیشنهاد شده است [۲، ۶ و ۷]. در این مکانیزم‌ها با استفاده از ثوابت سرعت شبه سینتیکی (Pseudo-kinetic rate constants)، معادلات دیفرانسیل برای کلیه اجزاء داخل راکتور و ممانهای صفرم، یکم و دوم زنجیرهای پلیمری در حال رشد و مرده به دست آمده می‌آید. در این مقاله از همان روابط استفاده شده است. مکانیزم فرایندهای پلیمریزاسیون در جدول ۱ نشان داده شده است. ثوابت سرعت مورد استفاده از منبع [۲] می‌باشند.

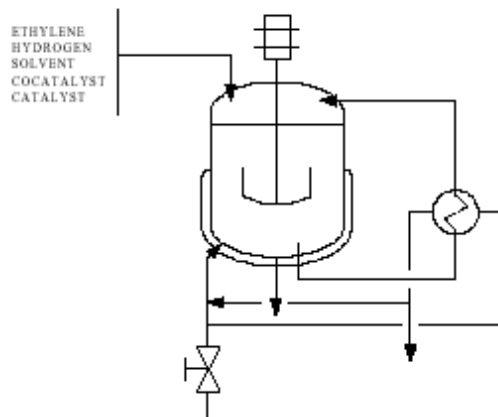
نتایج و بحث

یک مدلسازی حالت پایدار برای پلیمریزاسیون دوغابی (Slurry) پلی اتیلن سنگین ارائه شده است. در حالت پایدار دستگاه معادلات دیفرانسیل به دستگاه معادلات جبری غیرخطی تبدیل می‌شود و از روش نیوتن-رافسون برای حل آن استفاده شده است. نتایج این مدلسازی با داده‌های مربوط به راکتور اول واحد HDPE مجتمع پتروشیمی اراک برای تولید گرید (grade) اکستروژن مقایسه گردیده است. در این نوع فرایند به این دلیل که جرم مولکولی پلیمر تهیه شده در راکتور اول خیلی زیاد نیست می‌توانیم از پدیده‌های انتقال در ذرات صرف نظر کنیم. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

افزایش می‌دهند. دمای راکتور اول 84°C و فشار ۸bar و برای راکتور دوم دما 82°C و فشار ۴bar می‌باشد.

این مدلسازی به دلیل صرف نظر کردن از پدیده‌های نفوذ برای راکتور اول در نظر گرفته شده، زیرا پلیمر تشکیل شده در راکتور اول دارای اندازه ذرات کوچک و جرم مولکولی نسبتاً پایینی می‌باشد و می‌توانیم از پدیده‌های نفوذ در مقیاس مزو (mesoscale) در آن صرف نظر کنیم.

در شکل ۱ نمای مقیاس ماکرو نشان داده شده است. حلال و کوکاتالیزور به صورت مایع و مابقی به صورت گاز وارد راکتور می‌گردند. انتقال حرارت کلی به صورت سیستم سردسازی توسط مبدل‌های حرارتی و ژاکت در اطراف راکتور می‌باشد.



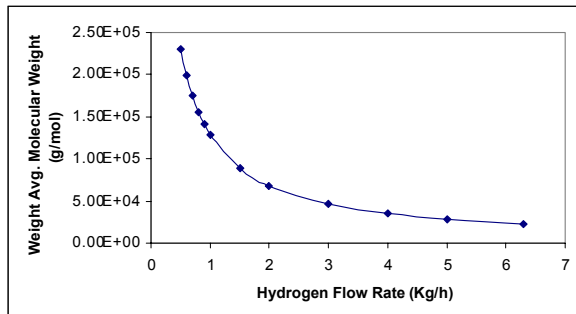
شکل ۱- نمای راکتور در مدلسازی

روابط کلی انتقال جرم برای جزء i داخل راکتور به صورت زیر است [۲]:

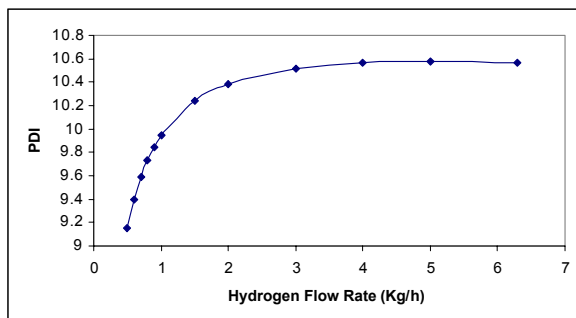
$$\frac{dN_i^T}{dt} = n_{in,i} \cdot g + n_{in,i} \cdot L - r_i \cdot V - \frac{N_i^L \cdot L}{V \cdot L} \cdot V_{out} - \frac{N_i^g \cdot g}{V \cdot g} \cdot V_{out} \quad (1)$$

که در این رابطه N_i^T مجموع کل مولهای جزء i در دو فاز مایع و گاز، $n_{in,i}$ و $n_{in,i} \cdot L$ دبی‌های ورودی جزء i به صورت گاز و مایع، r_i سرعت مصرف جزء i در راکتور، N_i^L و N_i^g به ترتیب مولهای جزء i در فازهای مایع و گاز در داخل راکتور، V^L و V^g حجم فازهای مایع و گاز داخل راکتور و V_{out}^L و V_{out}^g به ترتیب دبی‌های خروجی از راکتور به صورت

پلیمرهای تولید شده از مرکز بسیار فعال می‌باشد. شکل‌های ۳ و ۴ تأثیر میزان هیدروژن ورودی روی متوسط جرم مولکولی و PDI پلیمر تولید شده در راکتور اول را نشان می‌دهند.



شکل ۳- تأثیر میزان هیدروژن ورودی روی متوسط جرم مولکولی



شکل ۴- تأثیر میزان هیدروژن ورودی روی شاخص پراکندگی (PDI)

تقدیر و تشکر

از همکاری صمیمانه جناب آقای مهندس مجید چگنی معاون واحد HDPE مجتمع پتروشیمی اراک به جهت در اختیار نهادن اطلاعات واحد سپاسگزاری می‌گردد.

مراجع

- 1) Soares J.B.P, Hamielec A.E., "General dynamic mathematical modeling of heterogenous Ziegler-Natta and metallocene catalyzed copolymerization", Polym. React. Eng., Vol. 3, p 261, 1995.
- 2) Soares J.B.P, Hamielec A.E., "Copolymerization of olefins in a series of continous stirred - tank slurry- reactors using heterogenous

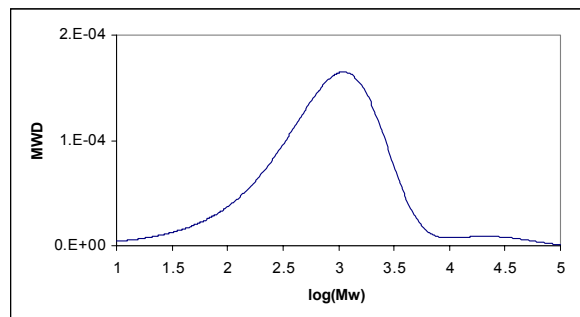
مقدار محاسبه شده	داده صنعتی
میزان تولید (ton/h)	3.9592
دبی خروجی مایع (L/s)	6.3659
غلظت اتیلن (mol/L)	6.22×10^{-4}
غلظت هیدروژن (mol/L)	8.51×10^{-2}
مقدار محاسبه شده	3.9703
میزان تولید (ton/h)	6.4494
دبی خروجی مایع (L/s)	6.92×10^{-4}
غلظت اتیلن (mol/L)	6.56×10^{-2}
غلظت هیدروژن (mol/L)	

جدول ۲- مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های صنعتی

نتایج جدول ۲ بیانگر تطابق نسبتاً خوب بین مدل‌سازی ارائه شده با داده‌های صنعتی است.

همچنین متوسط جرم مولکولی عددی و وزنی پلیمر تولید شده به ترتیب برابرند با $2/11 \times 10^3 \text{ g/mol}$ و $2/23 \times 10^4 \text{ g/mol}$ و شاخص پراکندگی $PDI = 10/57$ محاسبه می‌شود.

شکل ۲ توزیع جرم مولکولی پلیمر تهیه شده از راکتور اول را نشان می‌دهد و مشخص است که از مدل چند مرکز (multiple-site) استفاده شده است.



شکل ۲- توزیع جرم مولکولی

نشان داده شده است [۸] که کاتالیزورهای زیگلر-ناتایی که دارای حداقل یک مرکز بسیار فعال هستند در شرایطی که غلظت هیدروژن زیاد باشد چنین توزیع جرم مولکولی را از خود نشان می‌دهند. زیرا مرکز بسیار فعال نسبت به غلظت هیدروژن تقریباً تأثیر ناپذیر است اما مراکز دیگر به شدت حساس می‌باشند. به همین دلیل نمودار توزیع جرم مولکولی مانند شکل ۲ به سمت چپ متمایل می‌شود و PDI به شدت افزایش می‌یابد. پیک کوچک سمت راست نمودار نشان دهنده

- 6) Mc Auley K.B., Mac Gregor J.F., Hamielec A.E., "A kinetic model for industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization", *AIChE J.*, Vol. 36, p 837, 1990.
- 7) de Carvalho A.B., Gloor P.E., Hamielec A. E., "A kinetic mathematical model for heterogenous Ziegler-Natta Copolymerization", *Polym.*, Vol. 30, p 280, 1989.
- 8) Khare N.P., Seavey K.C., Liu Y.A., "Steady-State and dynamic modeling of commercial Slurry high-density polyethylene process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, p 5601, 2002.
- Ziegler-Natta and metallocene catalysts. I, General dynamic mathematical model", *Polym. React. Eng.*, Vol. 4, p 153, 1996.
- 3) Fontes C., Mendes M.J., "Modeling and Simulation of an industrial slurry reactor for ethylene polymerization", *Latin American Applied Research*, Vol. 31, p 345, 2001.
- 4) Ray W.H., "Modeling of Addition Polymerization Processes", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 69, p 626, 1991.
- 5) Mattos Neto A.G., Pinto J.C., "Steady-State modeling of slurry and bulk propylene polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, p 4043, 2001.

جدول ۱- مکانیزم واکنشهای پلیمریزاسیون

تشکیل مراکز	$N^*(j) + A \longrightarrow N(0,j)$	$K_f(j)$
شروع	$N(0,j) + M_i \longrightarrow N_i(1,j)$	$K_{i1}(j)$
رشد	$N_i(r,j) + M_k \longrightarrow N_k(r+1,j)$	$K_{pik}(j)$
انتقال به مونومر	$N_i(r,j) + M_k \longrightarrow N_k(1,j) + Q(r,j)$	$K_{tmik}(j)$
انتقال به کوکاتالیزور	$N_i(r,j) + A \longrightarrow N_2(1,j) + Q(r,j)$	$K_{tAi}(j)$
انتقال به هیدروژن	$N_i(r,j) + H_2 \longrightarrow N_H(0,j) + Q(r,j)$ $N_H(0,j) + M_i \longrightarrow N_i(1,j)$ $N_H(0,j) + A \longrightarrow N_2(1,j)$	$K_{tHi}(j)$ $K_{HA}(j)$ $K_{pi}(j)$
انتقال خودبخود	$N_i(r,j) \longrightarrow N_H(0,j) + Q(r,j)$	$K_s(j)$
دی اکتیواسیون	$N_i(r,j) \longrightarrow N_d(j) + Q(r,j)$ $N_H(0,j) \longrightarrow N_d(j)$ $N(0,j) \longrightarrow N_d(j)$	$K_d(j)$ $K_d(j)$ $K_d(j)$
واکنش با ناخالصیها	$N_i(r,j) + IM \longrightarrow N_{dIMH}(0,j) + Q(r,j)$ $N_H(0,j) + IM \longrightarrow N_{dIMH}(0,j)$ $N(0,j) + IM \longrightarrow N_{dIM}(0,j)$ $N_{dIMH}(0,j) \longrightarrow N_H(0,j) + IM$ $N_{dIM}(0,j) \longrightarrow N(0,j) + IM$	$K_{dIM}(j)$ $K_{dIM}(j)$ $K_{dIM}(j)$ $K_a(j)$ $K_a(j)$