



اثر پارامترهای مهم عملیاتی بر خواص محصول و شرایط کارکرد در راکتور دوغابی پلی اتیلن سنگین

Effects of Important Operating Parameters on Product Properties and Operation of HDPE Slurry Reactor

محمد سلطانیه*، احمد رضوانی سعادت آبادی، علی دشتی، جعفر مختاری

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۸۶۳۹

دریافت: ۸۲/۷/۲۹، پذیرش: ۸۵/۱۲/۱۳

چکیده

در این پژوهش، مدل کاملی برای راکتور مخزنی هم‌زن دار برای پلیمر شدن اتیلن در مجاورت کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا ارائه شده است. در مدل یاد شده علاوه بر اثر وجود مراکز فعال چندگانه اثر دیگر پارامترهای مهم از جمله غلظت کاتالیزور، کمک کاتالیزور، هیدروژن، مونومر، ناخالصی‌ها و فشار روی متوسط‌های جرمی و عددی طول زنجیر محصول پلیمری، متوسط شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری و زمان اقامت مورد نیاز راکتور در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاتالیزور، هیدروژن، حلال و کمک کاتالیزور، متوسط‌های وزنی و عددی طول زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد. در حالی که با افزایش غلظت مونومر و فشار سامانه متوسط‌های وزن مولکولی افزایش می‌یابد. اثر عوامل سامانه بر شاخص چندتوزیعی و زمان اقامت روندی یکسان ندارد و در برخی از مقادیر روند وابستگی تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن سنگین، راکتور دوغابی، کاتالیزور زیگلر - ناتا، پلیمر شدن، شبیه‌سازی

مقدمه

است. توضیحات و فرضیه‌های مختلفی برای این پدیده‌ها، تاکنون پیشنهاد و ارائه شده است [۱-۳]. اما، اغلب آنها را می‌توان در دو گروه عمده دسته بندی کرد.

گروهی از پژوهشگران پیشنهاد می‌کنند که در طول پلیمر شدن، مقاومت‌های انتقال جرم و گرما،

گستره توزیع وزن مولکولی، گستره توزیع ترکیب شیمیایی و سرعت واکنش کاهش مشاهده شده در پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر - ناتای ناهمگن و در بعضی واکنش‌های پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر - ناتای همگن موضوع مورد پژوهش قابل توجهی در بین پژوهشگران بوده

Key Words

high density polyethylene, slurry reactor, Ziegler-Natta catalyst, polymerization, simulation

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: msoltanieh@sharif.edu

جدول ۱- شرایط عملیاتی راکتور پلیمر شدن.

مقدار	مشخصه
۱۰۰۰	حجم راکتور فاز مایع (L)
۱۵۰	حجم راکتور فاز گاز (L)
۶	فشار راکتور (atm)
۶۰	دمای راکتور (°C)
۲	تعداد مراکز فعال کاتالیزور
2.7×10^{-6}	غلظت مرکز فعال نوع اول (mol/L)
2.7×10^{-6}	غلظت مرکز فعال نوع دوم (mol/L)
۰/۰۱	درصد هیدروژن در خوراک
2×10^4	ضریب کلی انتقال گرما (cal/m ² .K.h)
۲۰۰	سطح کل انتقال گرما (m ²)

به سطح کاتالیزور و مراکز فعال و دیگری دیدگاه میکروسکوپی مربوط به سینتیک پلیمر شدن، غلظت اجزای فعال سامانه در هر بازه زمانی و اثر آن روی خواص پلیمر تولیدی. دیدگاه اول، نیازمند نوشتن معادله‌های موازنه مولی هر جزء حول راکتور است و با توجه به فازهای مایع - گاز ارتباط تعادلی اجزای سامانه در این دو فاز باید مورد توجه قرار گیرد، که بر اساس قاعده هنری به شکل زیر بیان می‌شود:

$$x_i k_i = y_i P \quad (1)$$

که در این حالت x_i کسر مولی جزء حل شده در حلال، y_i کسر مولی آن در فاز گاز و k_i ثابت هنری جزء مربوط است. در این معادله P فشار کل سامانه است. برای محاسبه ثابت‌های هنری مونومر، کومونومر و هیدروژن از معادلات (۲) تا (۴) استفاده شد. مقادیر ثابت‌های ارائه شده در این معادله‌ها در جدول ۲ آمده است.

$$k_1 = A - \frac{B}{T(K)} + \frac{C}{T(K)^2} \quad (2)$$

برای مونومر دوم

$$k_2 = A k_1 \exp\left(\frac{B}{T(K)}\right) \quad (3)$$

برای هیدروژن

$$k_{H_2} = A \quad (4)$$

علت پدیده‌های مشاهده شده هستند. در حالی که گروه دیگر، آثار انتقال را ناچیز می‌دانند و توضیح می‌دهند که علت پدیده‌های مشاهده شده در طول پلیمر شدن، وجود انواع مراکز فعال چندگانه در کاتالیزور است [۱۰-۲]. رویکرد عمومی، در نظر گرفتن آثار هر دوی اینها به طور هم‌زمان است. مدل‌های ریاضی متفاوتی بر اساس این رویکرد پیشنهاد شده است. معروف‌ترین مدلی که مقاومت‌های انتقال جرم و گرما را علت پدیده‌های مشاهده شده می‌داند، مدل چند ذره‌ای است. در این مدل دو سطح انتقال جرم و گرما را در نظر می‌گیرند. ذره پلیمری که در این مدل درشت ذره نامیده می‌شود، با تجمع ریزذرات تشکیل می‌شود. هر ریزذره شامل ذره کاتالیزوری جامد است که در تمام آنها مرکز فعال روی سطح آن قرار دارد و با پلیمر در حال رشد احاطه می‌شود. در این مدل، تعداد ریزذرات و عوامل انتقال در ذرات درشت و ریز تخمین زده می‌شود [۱۱].

در دسته دوم از مدل‌ها، مقاومت‌های جرم و گرما، ناچیز فرض می‌شوند و در عوض روی مرکز کاتالیزور، انواع چندگانه از مراکز فعال را در نظر می‌گیرند. بر اساس شواهد تجربی فراوان، هر نوع مرکز فعال ثابت‌های سینتیکی ویژه‌ای دارد و پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی، توزیع ترکیب شیمیایی و نظم فضایی بسیار متفاوت تولید می‌کند [۲]. با توجه به شواهد تجربی و اثبات علمی این نظریه توسط پژوهشگران [۲، ۳، ۶، ۷، ۱۲] برای شبیه‌سازی بر مبنای این دسته مدل‌ها مدل‌سازی انجام شده است.

مبانی نظری مدل سازی

در ابتدا ضمن اشاره اجمالی به سامانه راکتور پلیمر شدن، کاتالیزور، کمک کاتالیزور، هیدروژن، حلال و ناخالصی‌ها، مدل دینامیکی ریاضی و محدودیت‌ها و شرایط آن بیان می‌شود.

با توجه به این که به طور معمول در فرایندهای صنعتی تولید هموپلیمرها و کوپلیمرهای پلی اولفین از جمله پلی اتیلن از چند مجموعه راکتورهای پیوسته مخزنی هم‌زدن دار استفاده می‌شود. بنابراین، مدل سازی برای این سامانه راکتور به روش ناپیوسته انجام شده است. کاتالیزور مورد استفاده در راکتور، کاتالیزور زیگلر - ناتای همگن پایه دار از نوع $TiCl_4/MgCl_2$ به همراه کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم (TEAI) بود. از حلال هگزان که در فرایندهای تجاری کاربرد دارد، استفاده شد. شرایط عملیاتی راکتور در جدول ۱ آمده است.

نکته قابل توجه این است که مدل سازی طوری انجام شد که هر نوع کاتالیزوری را می‌توان با توجه به تغییر ثابت‌های سینتیکی مربوط در شبیه‌سازی ارزیابی کرد، یعنی در واقع مدل ریاضی نوشته شده قابلیت کاربرد عمومی دارد. مدل مورد استفاده از دو دیدگاه مورد توجه قرار می‌گیرد. یکی دیدگاه ماکروسکوپی یعنی نحوه و مقدار دسترسی مونومر

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی پلیمر شدن و مقادیر مربوط [۲،۳].

پارامتر	i	k	مرکز نوع ۱	مرکز نوع ۲
k_f (L/mol.s)	-	-	۷۰	۷۰
k_d (s^{-1})	-	-	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱
k_{dIM} (L/mol.s)	-	-	۲۰۰۰	۲۰۰۰
k_{HA} (L/mol.s)	-	-	۲۰/۰	۲۰/۰
k_a (s^{-1})	-	-	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۳
k_{ij} (L/mol.s)	۱	-	۷۰	۷۰
	۲	-	۰/۱۴	۰/۱۴
k_{Hi} (L/mol.s)	۱	-	۷۰	۷۰
	۲	-	۰/۱	۰/۱
k_{tHi} (L/mol.s)	۱	-	۰/۳۷	۰/۰۸۸
	۲	-	۰/۳۷	۰/۰۸۸
k_{beta} (s^{-1})	۱	-	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱
	۲	-	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱
k_{tAi} (L/mol.s)	۱	-	۰/۱۲	۰/۰۲۴
	۲	-	۰/۲۴	۰/۰۴۸
k_{pik} (L/mol.s)	۱	۱	۸۵/۰	۸۵/۰
	۱	۲	۱۵/۰	۲/۰
	۲	۱	۶۴/۰	۶۴/۰
	۲	۲	۷۵	۷۵
k_{tmik} (L/mol.s)	۱	۱	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۲۱
	۱	۲	۰/۱۱	۰/۰۰۶
	۲	۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲۱
	۲	۲	۰/۱۱	۰/۰۰۶

خوراک و فشار بر خواص مهم محصول پلیمری شامل متوسط‌های وزنی و عددی طول پلیمر، متوسط شاخص چندتوزیعی و زمان اقامت مورد نیاز برای رسیدن به مقدار مطلوب تبدیل اتیلن مورد توجه قرار گرفته و رفتار آنها مشخص شده است. قبل از بحث در مورد رفتارهای مشاهده شده، لازم است درباره اصولی که در تمام منحنی‌ها مشاهده می‌شود، مطالبی ذکر شود تا بعداً در تفسیر نتایج از آنها استفاده شود.

۱- هر عاملی که باعث شود مراکز فعال آغازی، در غلظت ثابت مونومرها در محلول افزایش یابد، باعث کوتاهتر شدن طول زنجیرهای تشکیل شده روی مراکز فعال آغازی می‌شود. این عامل باعث کاهش زمان اقامت مورد نیاز در راکتور نیز می‌شود. علت این است که افزایش مراکز فعال آغازی در محلول در غلظت ثابت مونومرها باعث کاهش سهم مونومرهایی می‌شود که به مراکز محلول در سامانه می‌رسد، در

جدول ۲- ثابت‌های مربوط به قاعده هنری اجزای اصلی سامانه [۲،۳].

اجزا	A	B	C
مونومر ۱	$۰/۲۷۵ \times ۱۰^۳$	$۰/۱۳۹۶ \times ۱۰^۶$	$۰/۱۷۹۳ \times ۱۰^۶$
مونومر ۲	۰/۴۲۲	$۰/۷۰۴۶ \times ۱۰^۳$	-
هیدروژن	۱۰۰۰	-	-

از دیدگاه میکروسکوپی، برای مدل‌سازی ابتدا باید بر مبنای ساز و کار پلیمر شدن زیگلر - ناتا، سینتیک واکنش‌ها را در نظر گرفت. سینتیک پلیمر شدن شامل مراحل تشکیل مراکز فعال، واکنش‌های آغاز، انتشار، انتقال به مونومر، انتقال به کمک کاتالیزور، انتقال به هیدروژن، واکنش‌های غیرفعال شدن و واکنش با ناخالصی هاست که بر مبنای مدل جامع پیشنهادی مک اولی و همکاران [۵] مورد استفاده قرار گرفته است. با به کارگیری سینتیک واکنش‌های یادشده که در متن مقاله به آن اشاره شده، معادلات موازنه جمعیتی تمام اجزای سامانه به شکل دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی به دست می‌آید. پارامترهای سینتیکی و مقادیر آنها در جدول ۳ آمده است. از حل هم‌زمان این دستگاه معادلات در هر بازه زمانی غلظت اجزای فعال سامانه تخمین زده می‌شود. در ادامه با استفاده از روش ممان‌ها دستگاه معادلات مربوط به ممان‌های صفر، اول و دوم زنجیرهای پلیمر در حال رشد و اختتام یافته حاصل می‌شود که باید به طور هم‌زمان این معادلات حل شود. با توجه به ارتباط ممان‌های حاصل با متوسط‌های وزنی (\bar{N}_w) و عددی (\bar{N}_n)، طول زنجیرهای پلیمری و شاخص متوسط چندتوزیعی (PDI)، این خواص تخمین زده می‌شود.

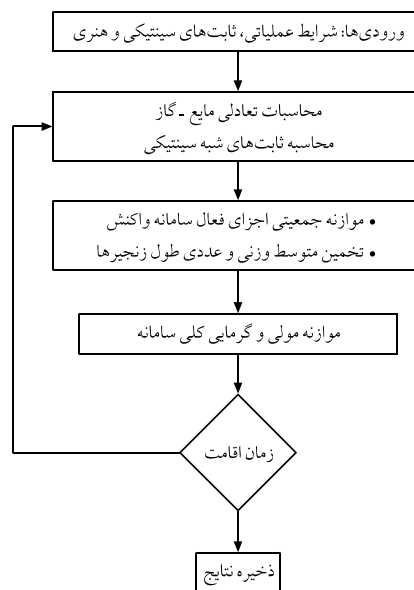
روش تحلیلی و اهداف پژوهش

در ادامه یک برنامه رایانه‌ای برای شبیه‌سازی راکتور دوغابی پلی اتیلن سنگین، بر مبنای مدل ارائه شده توسط سورس و هامیلک [۲] نوشته شد که اساس آن بر وجود انواع مراکز چندگانه روی سطح کاتالیزور ناهمگن زیگلر - ناتا و متالوسن است. سینتیک واکنش از مرجع [۵] گرفته شده است. شکل ۱ الگوریتم برنامه اجرا شده را نشان می‌دهد و جزئیات مدل‌سازی برنامه رایانه‌ای توسط مختاری [۱۳] به دست آمده است. برنامه به کمک نرم‌افزار Matlab 6.5 و با استفاده از بخش Simulink این نرم‌افزار نوشته شده است. به دلیل در دسترس نبودن نتایج در مقالات برای مقایسه و ارزیابی دقت پیش‌بینی‌های شبیه‌سازی، نتایج به طور کیفی ارزیابی شده است.

بر اساس این برنامه رایانه‌ای اثر افزایش پارامترهای مهم چون کاتالیزور، کمک کاتالیزور، هیدروژن، مونومر، حلال، ناخالصی‌های

۳- هر عاملی که باعث تبدیل زنجیرهای زنده پلیمری بیشتری به زنجیرهای غیرقابل رشد شوند، موجب افزایش شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری و کاهش طول متوسط زنجیرهای پلیمری می شوند. طبیعی است عواملی که مانع از رشد زنجیرهای پلیمری می شوند، متوسط طول زنجیرهای تشکیل شده را روی مراکز فعال کاهش می دهند.

۴- هر عاملی که موجب تبدیل مراکز فعال آغازی بیشتری از نوع $N(0, j)$ به مراکز $N(0, j)$ شود که روی آنها اتم های هیدروژن و ناخالصی ها قرار دارد، باعث افزایش زمان اقامت مورد نیاز در راکتور می شود. زیرا، تا زمانی که این ناخالصی ها از روی مرکز فعال جدا نشوند، این مراکز در تشکیل زنجیرهای جدید شرکت نمی کنند و این موضوع باعث طولانی تر شدن فرایند تشکیل زنجیرهای جدید می شود. زمان اقامت در مورد مراکز هیدروژن دار کمتر از موقعی است که ناخالصی ها روی مرکز قرار گرفته اند و بیشتر از مراکز فعال آغازی $N(0, j)$ است.



شکل ۱- نمودار جریانی الگوریتم محاسبات رایانه ای.

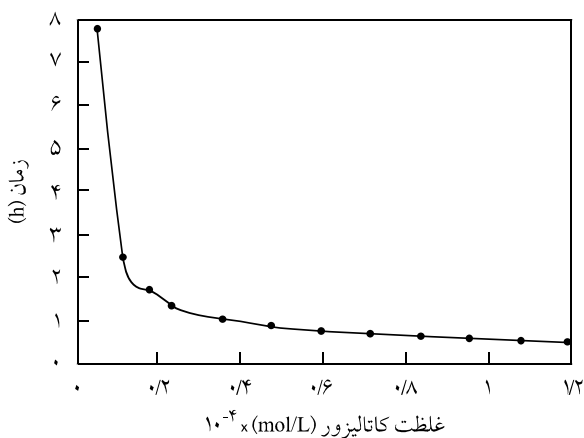
نتیجه طول زنجیرهای تشکیل شده روی این مراکز کم می شود. در ضمن احتمال رسیدن مونومرهای محلول در سامانه به این مراکز فعال و در زنجیر قرار گرفتن آنها افزایش یافته و در نتیجه زمان اقامت مورد نیاز کاهش می یابد.

۲- هر عاملی که باعث شود زمان اقامت مورد نیاز برای تبدیل معین اتیلن افزایش یابد، باعث افزایش مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور شده و موجب افزایش شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری می شود. مثلاً اگر زمان اقامت از ۴۰ به ۶۰ min افزایش یابد، طبیعی است که با افزایش زمان اقامت، کمک کاتالیزورهای بیشتری باعث فعال شدن مراکز بالقوه فعال می شوند. بنابراین، مصرف کاتالیزور نیز افزایش می یابد.

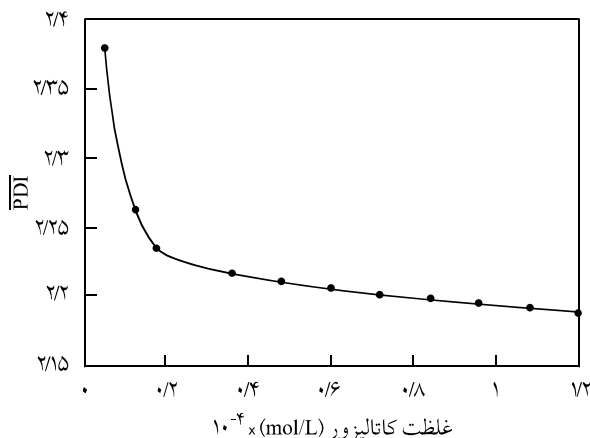
نتایج و بحث

اثر افزایش غلظت کاتالیزور

برای بررسی اثر افزایش غلظت کاتالیزور بر پارامترهای مورد نظر، غلظت کاتالیزور در محدوده بین 6×10^{-6} تا 10^{-4} mol/L $\times 10^{-4}$ تغییر داده شد. در شکل ۲ اثر غلظت کاتالیزور بر زمان اقامت مورد نیاز و شاخص چندتوزیعی محصول پلیمر نشان داده شده است. برای تفسیر نتیجه مشاهده شده در شکل ۲، با توجه به مرحله تشکیل مرکز فعال طبق

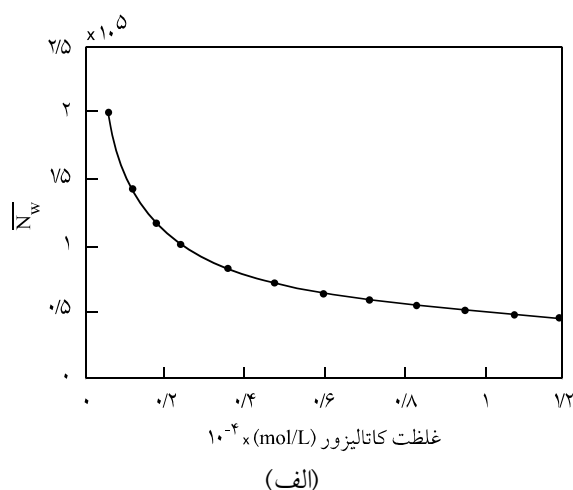
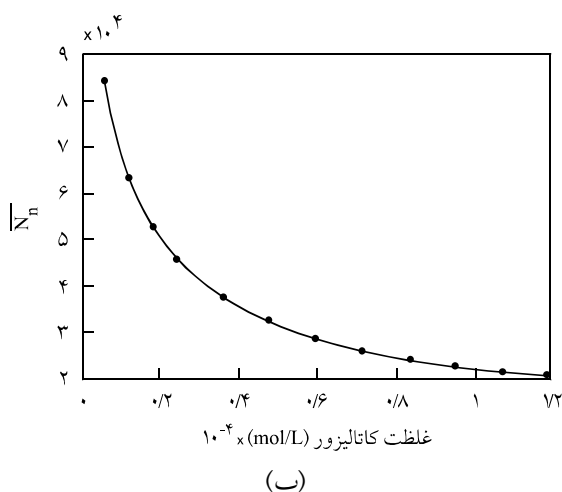


(ب)



(الف)

شکل ۲- اثر غلظت کاتالیزور بر: (الف) میانگین شاخص چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



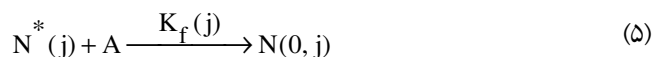
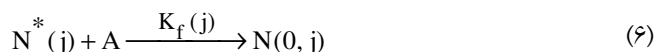
شکل ۳- اثر غلظت کاتالیزور بر: (الف) متوسط‌های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

زنجیرهای تشکیل شده روی مراکز فعال می‌شود و در نتیجه منجر به رفتار کاهشی مشاهده شده در مورد \bar{N}_w و \bar{N}_n می‌شود.

واکنش مربوط می‌توان چنین نوشت:
مرحله تشکیل مرکز فعال

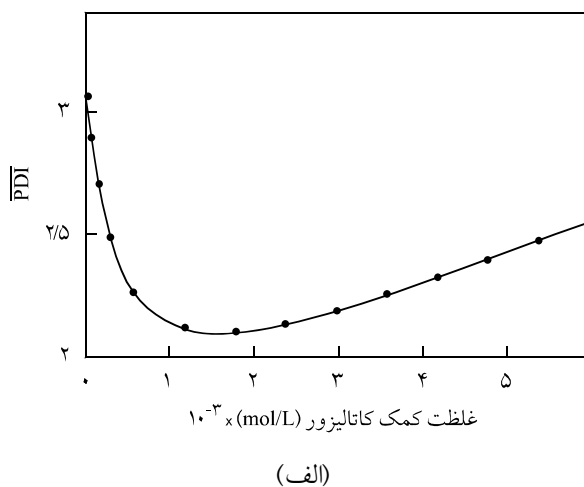
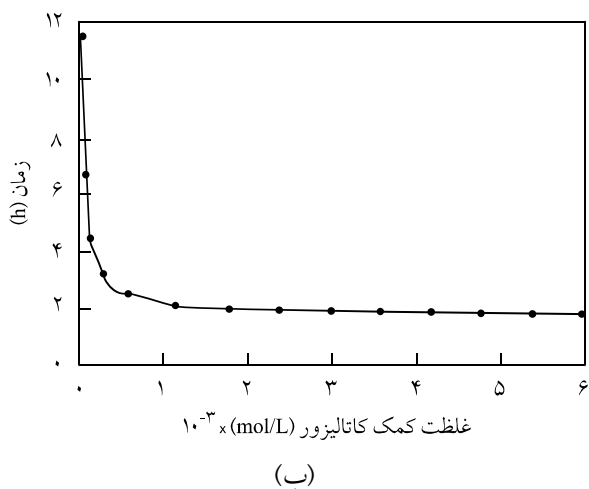
اثر افزایش غلظت کمک کاتالیزور

برای بررسی اثر افزایش غلظت کمک کاتالیزور بر پارامترهای گفته شده در بالا، غلظت کمک کاتالیزور در محدوده $3/74 \times 10^{-5}$ تا 6×10^{-3} mol/L تغییر داده شد. در شکل ۴ اثر غلظت کمک کاتالیزور بر زمان اقامت مورد نیاز و شاخص چندتوزیعی محصول مشاهده می‌شود. برای توضیح پدیده‌های مشاهده شده مراحل زیر بررسی شد:

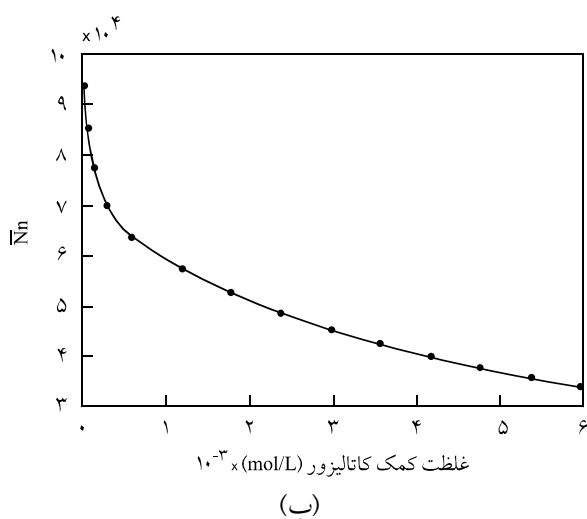


با افزایش غلظت کاتالیزور که منجر به افزایش $N^*(j)$ می‌شود، $N(0, j)$ در محلول افزایش می‌یابد. بنابراین مطابق بند (۱)، زمان اقامت مورد نیاز در راکتور کاهش می‌یابد. در بند (۲) نیز مشاهده شد که این موضوع باعث کاهش متوسط شاخص چندتوزیعی محصول می‌شود.

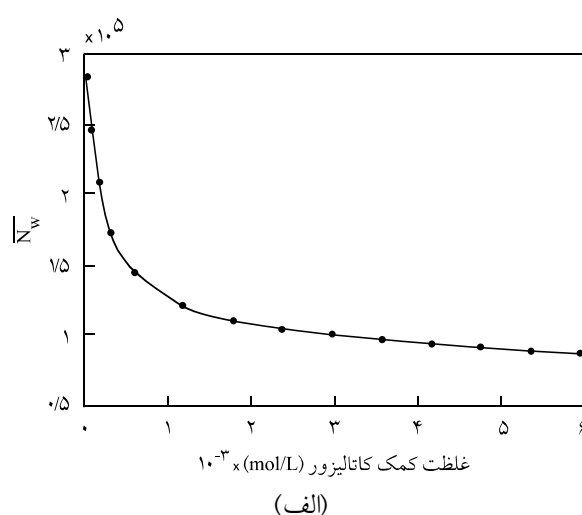
در شکل ۳، اثر افزایش غلظت کاتالیزور بر متوسط‌های وزنی و عددی طول زنجیر مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت کاتالیزور، غلظت $N(0, j)$ در محلول افزایش می‌یابد. این موضوع مطابق بند (۱)، منجر به کاهش طول



شکل ۴- اثر غلظت کمک کاتالیزور بر: (الف) میانگین شاخص چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



(ب)



(الف)

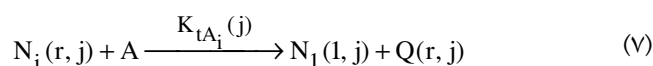
شکل ۵- اثر غلظت کمک کاتالیزور بر: (الف) متوسط های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

چندتوزیعی محصول می شود. در نتیجه مشاهده می شود دو عامل متضاد بر شاخص چندتوزیعی محصول اثر می کنند. یکی باعث افزایش و دیگری موجب کاهش آن می شود. در غلظت های کم کمک کاتالیزور اثر مرحله تشکیل مرکز فعال بیشتر است. در نتیجه روند کاهشی در شاخص چندتوزیعی مشاهده می شود و در غلظتی خاص از کمک کاتالیزور مرحله انتقال به کمک کاتالیزور اهمیت بیشتری می یابد. بالاخره با افزایش $N(0, j)$ در محلول در غلظت ثابت مونومرها مطابق بند (۱) مقادیر \bar{N}_w و \bar{N}_n کاهش می یابند (شکل ۵).

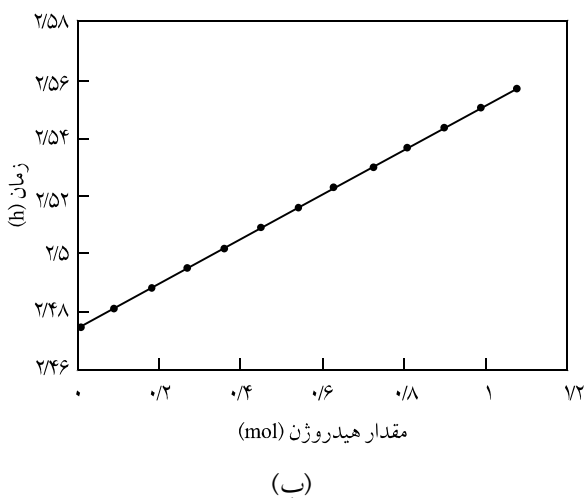
اثر افزایش غلظت هیدروژن

برای بررسی اثر افزایش غلظت هیدروژن بر پارامترهای گفته شده در

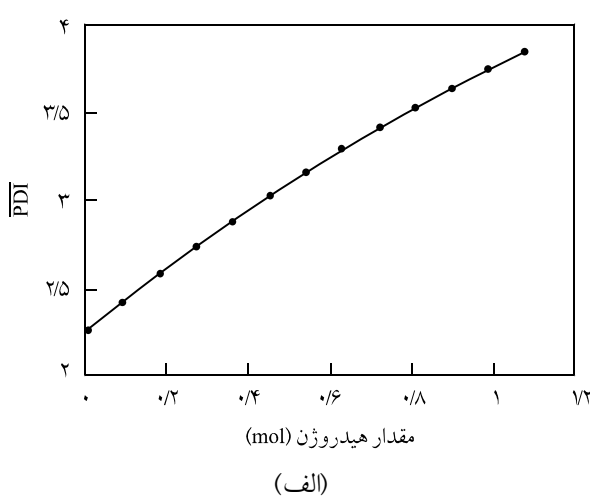
مرحله انتقال به کمک کاتالیزور



همان طور که در مرحله تشکیل مرکز فعال مشاهده می شود، با افزایش غلظت کمک کاتالیزور $N^*(j)$ های بیشتری فعال می شوند و در نتیجه $N(0, j)$ ها در محلول افزایش می یابند. پس، مطابق بند (۱)، زمان اقامت مورد نیاز راکتور کاهش می یابد و مطابق بند (۲)، افزایش غلظت کمک کاتالیزور باعث کاهش شاخص چندتوزیعی محصول می شود. از طرفی در مرحله انتقال به کمک کاتالیزور، افزایش غلظت باعث تبدیل زنجیرهای فعال پلیمری بیشتری به زنجیرهای غیرقابل رشد $Q(r, j)$ می شوند. بنابراین، مطابق بند (۳) این موضوع باعث افزایش شاخص

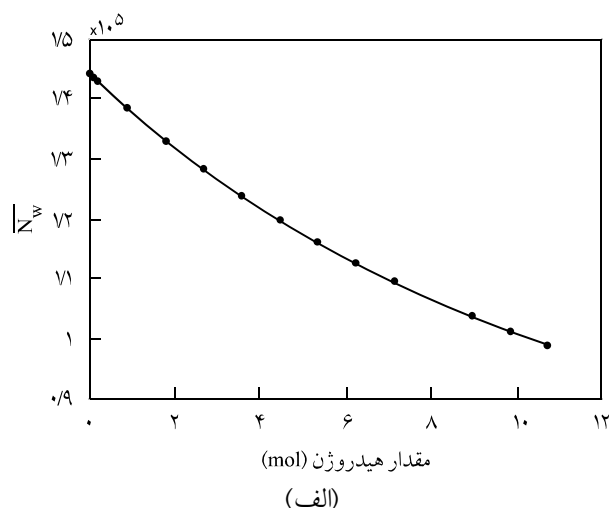
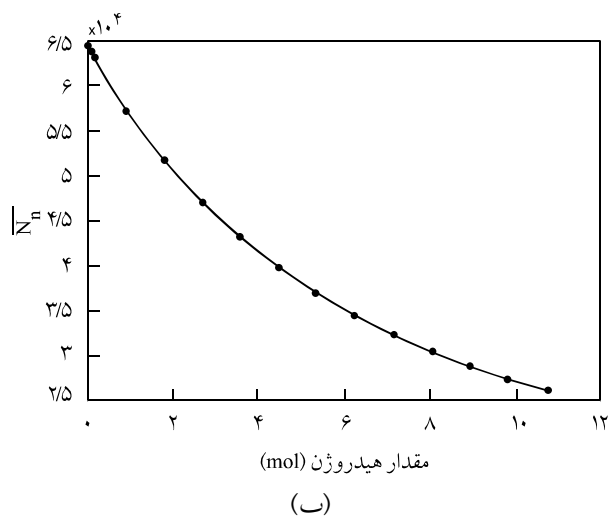


(ب)



(الف)

شکل ۶- اثر مقدار هیدروژن بر: (الف) میانگین شاخص چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.

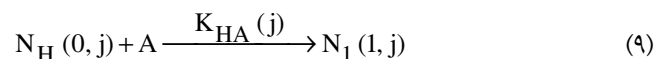
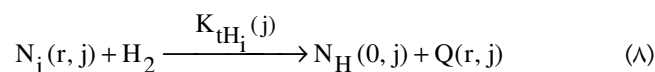


شکل ۷- اثر مقدار هیدروژن بر: (الف) متوسط‌های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

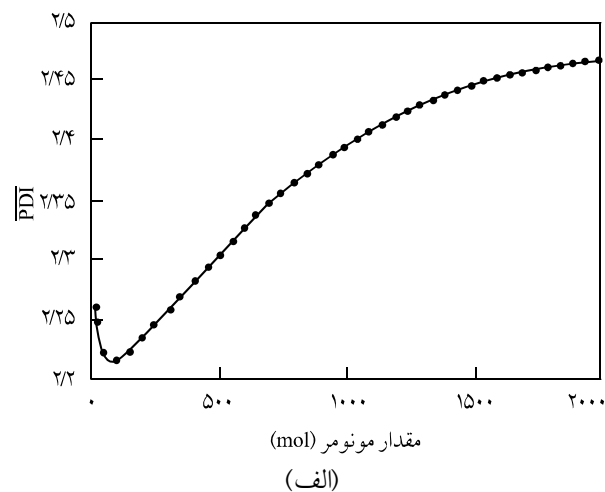
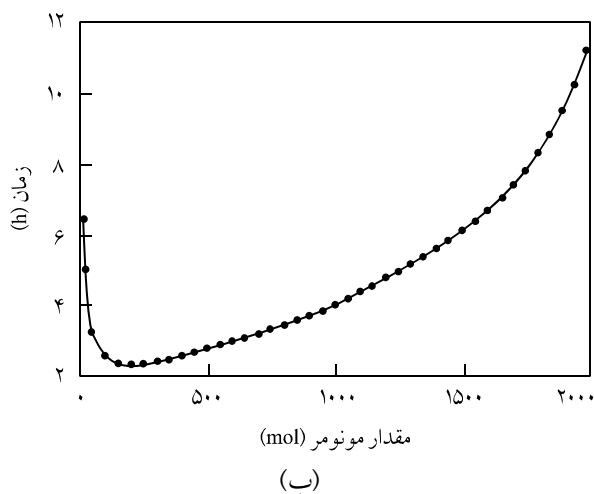
به هیدروژن اهمیت زیادی می‌یابد. مشاهده می‌شود که در واکنش (۸)، زنجیرهای زنده بیشتری به زنجیرهای غیرقابل رشد تبدیل می‌شوند. بنابراین، مطابق بند (۳) افزایش غلظت هیدروژن منجر به افزایش شاخص چندتوزیعی محصول می‌شود. از طرفی در واکنش (۸) مشاهده می‌شود که مراکز فعال هیدروژن دار $N_H(0, j)$ در محلول افزایش می‌یابد، بنابراین مطابق بند (۴) زمان اقامت مورد نیاز افزایش و مطابق بند (۲) شاخص چندتوزیعی محصول نیز افزایش می‌یابد. پس همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود شاخص چندتوزیعی و زمان هر دو روند افزایشی دارند. مطابق بند (۳) افزایش $Q(r, j)$ باعث کاهش طول زنجیرهای پلیمری می‌شود و در نتیجه روند کاهشی در شکل ۷ برای \bar{N}_w و \bar{N}_n مشاهده می‌شود.

بالا، تعداد مول‌های هیدروژن در محدوده ۰/۰۱۸ تا ۱۰/۸ mol تغییر داده شد. برای توضیح پدیده‌های مشاهده شده در شکل‌های ۶ و ۷ مرحله انتقال به هیدروژن بررسی شد.

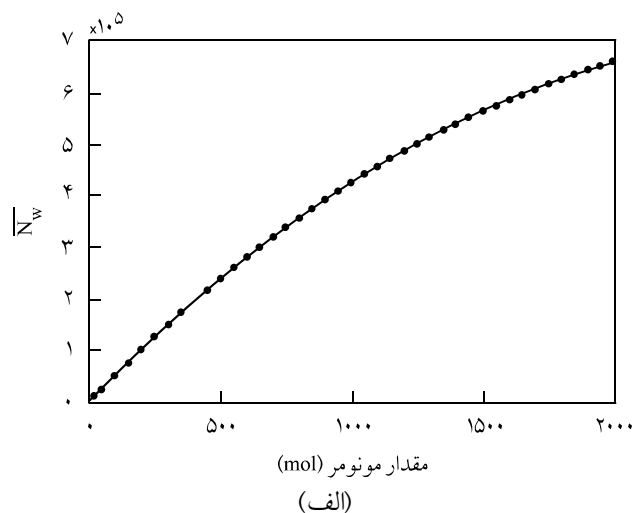
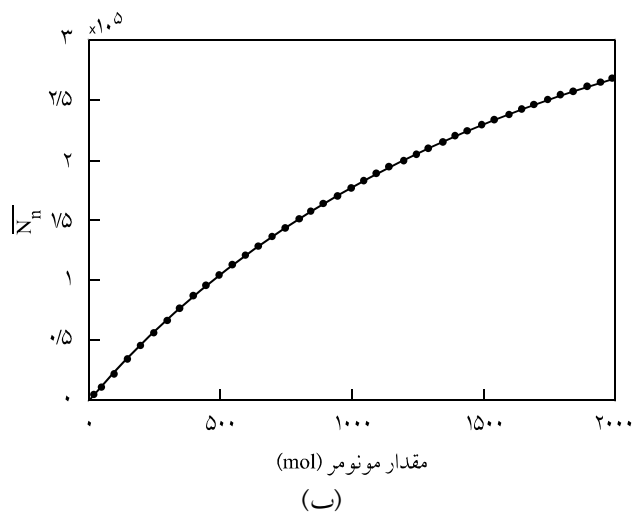
مرحله انتقال به هیدروژن



همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت هیدروژن مرحله انتقال



شکل ۸- اثر مقدار مونومر بر: (الف) میانگین شاخص چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



شکل ۹- اثر مقدار مونومر بر: (الف) متوسط های وزنی (\bar{M}_w) و (ب) عددی (\bar{M}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

می یابند، در نتیجه روند افزایشی در شکل ۹ برای \bar{M}_w و \bar{M}_n ها مشاهده می شود.

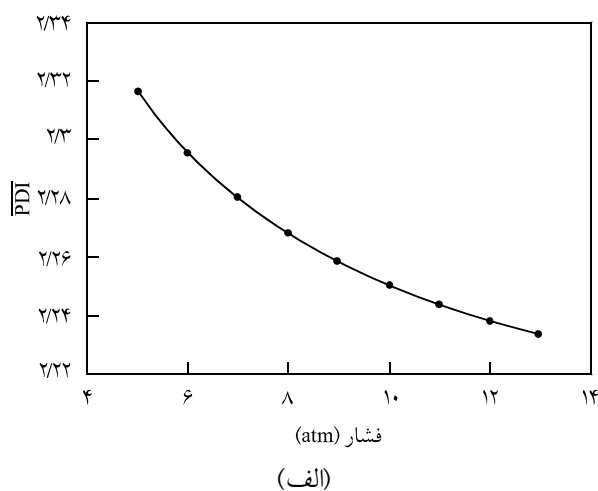
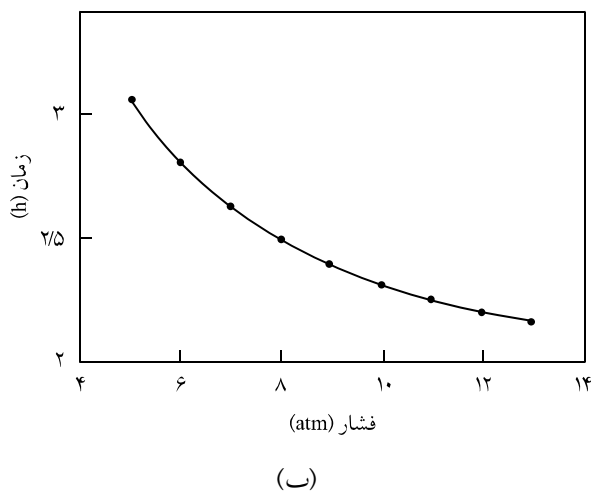
اثر افزایش غلظت مونومر

برای بررسی اثر افزایش غلظت مونومر بر پارامترهای مورد ارزیابی، تعداد مول های مونومر در محدوده ۲۰ تا ۲۰۰۰ mol تغییر داده شد. مطابق شکل ۸ طبیعی است که در غلظت خیلی کم مونومر، به علت رقت زیاد زمان اقامت برای دست یابی به مقدار تبدیل معین زیاد خواهد بود. همچنین، در غلظت خیلی زیاد مونومر نیز زمان اقامت مورد نیاز برای دست یابی به مقدار تبدیل معین زیاد خواهد بود. پس در مقدار حد واسطه این دو حد، غلظتی وجود دارد که در آن زمان اقامت مورد نیاز کمترین مقدار ممکن خواهد بود. به همین ترتیب شاخص چندتوزیعی محصول نیز مطابق بند (۲) رفتاری مشابه خواهد داشت.

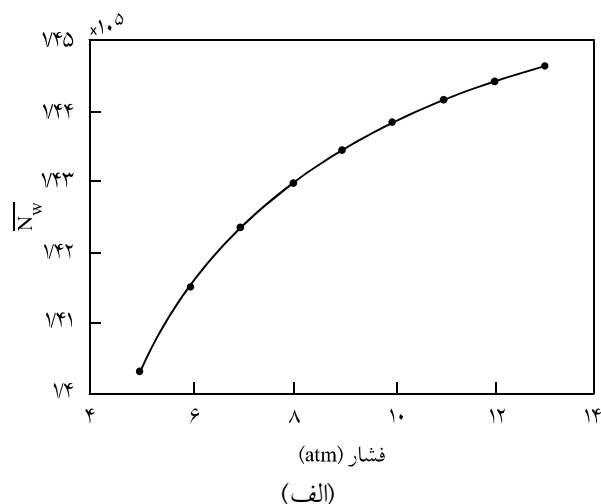
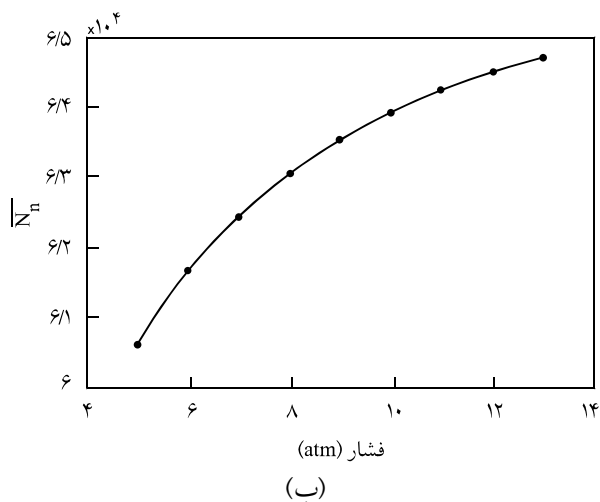
به طور کلی، با افزایش غلظت مونومر سهم مراکز فعال مونومر افزایش می یابد و در نتیجه طول زنجیرهای تشکیل شده روی این مراکز نیز افزایش

اثر افزایش فشار راکتور

برای بررسی اثر افزایش فشار راکتور بر زمان اقامت مورد نیاز و متوسط های عددی و وزنی طول زنجیرهای پلیمری و متوسط شاخص چندتوزیعی محصول، فشار راکتور در محدوده ۵ تا ۱۳ atm تغییر داده شد. افزایش فشار راکتور باعث افزایش انحلال پذیری اجزای گازی به ویژه اتیلن (به عنوان مونومر اصلی) در حلال می شود، در نتیجه همان طور که در شکل ۱۰ مشخص است، زمان اقامت مورد نیاز برای تبدیل مقدار معین اتیلن کاهش می یابد. همین طور مطابق بند (۲) شاخص چندتوزیعی محصول نیز کاهش و مطابق بند (۲) مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور نیز با کاهش زمان اقامت مورد نیاز در راکتور

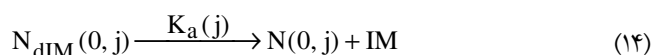
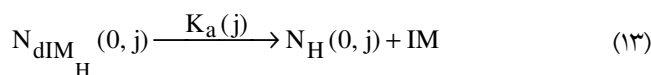
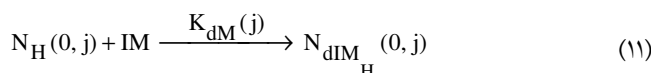
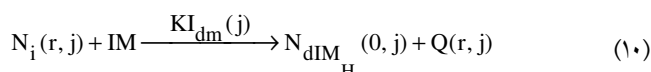


شکل ۱۰- اثر فشار بر: (الف) میانگین شاخص چند توزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



شکل ۱۱- اثر فشار بر: (الف) متوسط‌های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

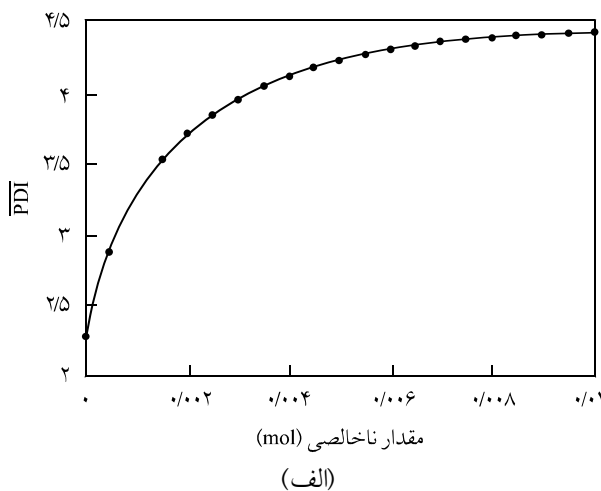
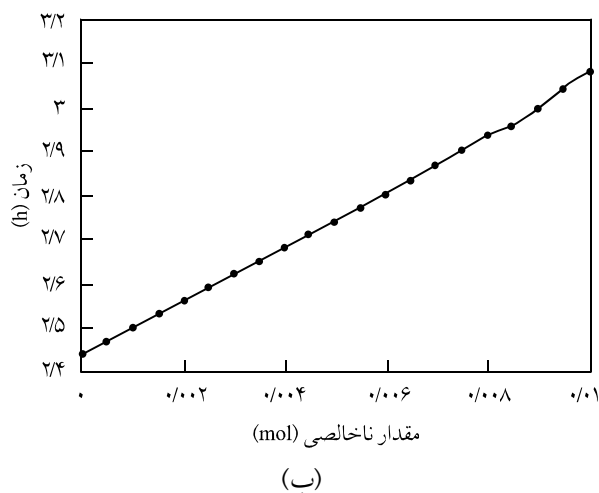
مراحل تشکیل و واکنش با ناخالصی‌ها



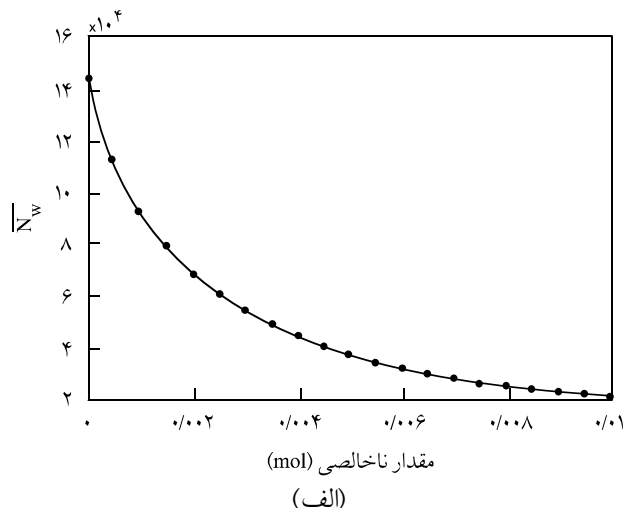
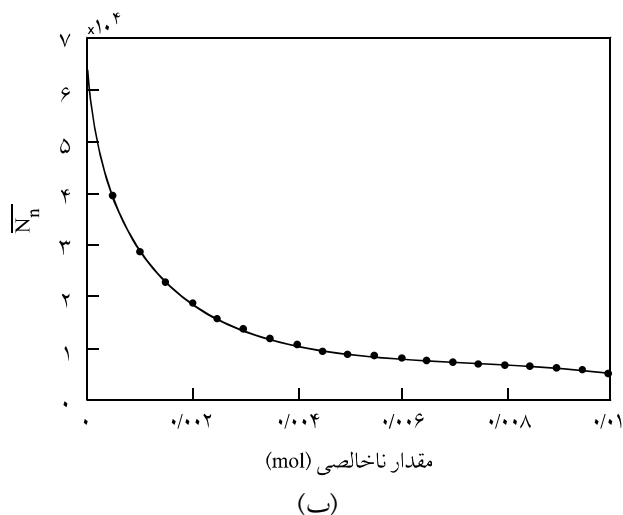
کاهش می‌یابد. با کاهش مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور تعداد مول‌های مراکز فعال در محلول نیز کاهش می‌یابد، در نتیجه طول زنجیرهای تشکیل شده روی مراکز فعال مطابق بند (۱) افزایش می‌یابد. این رفتار در شکل ۱۱ با افزایش \bar{N}_w و \bar{N}_n مشاهده می‌شود.

اثر افزایش ناخالصی‌های خوراک

برای بررسی اثر افزایش ناخالصی‌های خوراک بر زمان اقامت مورد نیاز و متوسط‌های عددی و وزنی طول پلیمر و متوسط شاخص چندتوزیعی محصول پلیمر، تعداد مول‌های ناخالصی‌های خوراک در محدوده ۰ تا ۰/۰۱ mol تغییر داده شد. برای تفسیر نتایج دیده شده در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ واکنش‌های زیر بررسی شد:



شکل ۱۲- اثر مقدار ناخالصی‌ها بر: (الف) میانگین چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



شکل ۱۳- اثر مقدار ناخالصی ها بر: (الف) متوسط های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

که حاصل آن با کاهش \bar{N}_w و \bar{N}_n در شکل ۱۳ مشاهده می شود.

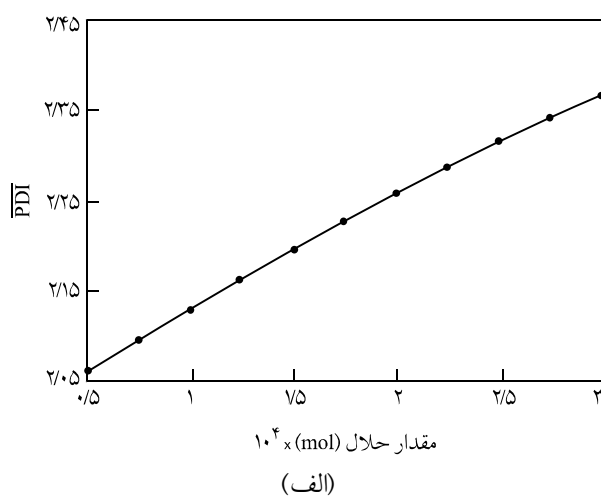
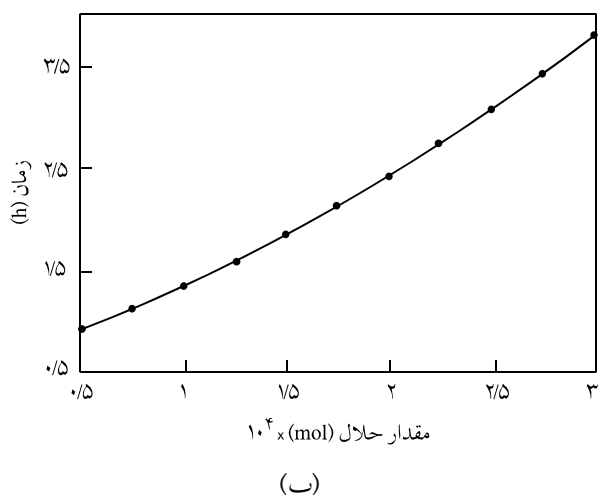
اثر افزایش حلال

برای بررسی اثر افزایش مول های حلال بر زمان اقامت مورد نیاز و متوسط های عددی و وزنی طول پلیمر و متوسط شاخص چند توزیعی محصول پلیمر، تعداد مول های حلال در محدوده ۵۰۰ تا ۳۰۰۰۰ mol تغییر داده شد.

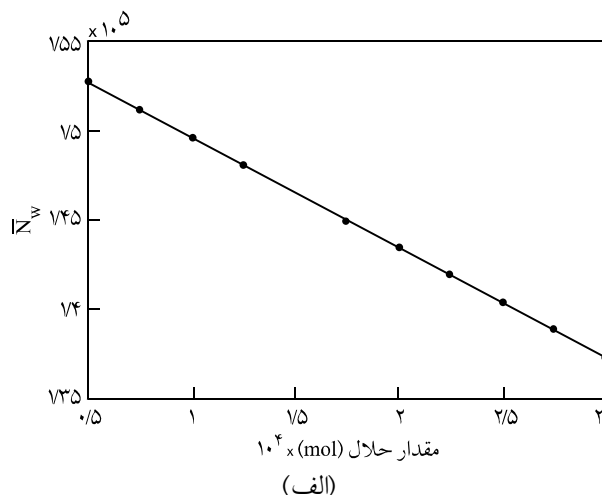
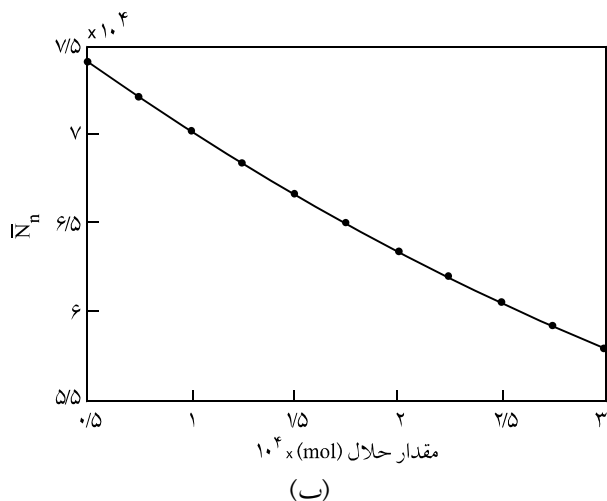
در تفسیر نتایج حاصل باید توجه شود که افزایش مول های حلال باعث کاهش غلظت تمام اجزای واکنش دهنده محلول در حلال می شود و طبیعی است که این کاهش غلظت احتمال رسیدن این اجزای را به یکدیگر کم می کند. در نتیجه زمان اقامت مورد نیاز را برای تبدیل

همان طور که در معادلات (۱۰) تا (۱۲) مشاهده می شود، افزایش ناخالصی های خوراک باعث ایجاد مراکز فعال با ناخالصی های روی آنها می شود و مطابق بند (۴)، هر نوع افزایش مراکز باعث افزایش زمان اقامت مورد نیاز در راکتور می شود. همچنین، طبق بند (۲) افزایش زمان اقامت باعث افزایش شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری و افزایش مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور می گردد.

مطابق مرحله تشکیل مرکز فعال، افزایش مصرف این دو باعث افزایش مراکز فعال آغازی از نوع $N(0, j)$ و نیز به علت افزایش ناخالصی ها باعث افزایش سایر انواع مراکز فعال در محلول می شود که در غلظت ثابت مونومر باعث کاهش سهم این مراکز از مونومرهای موجود می شود، در نتیجه طول زنجیرهای تشکیل شده روی این مراکز کاهش خواهد یافت،



شکل ۱۴- اثر مقدار حلال بر: (الف) میانگین شاخص چندتوزیعی و (ب) زمان اقامت مورد نیاز.



شکل ۱۵- اثر مقدار مول حلال بر: (الف) متوسط‌های وزنی (\bar{N}_w) و (ب) عددی (\bar{N}_n) طول زنجیرهای پلیمری.

همواره غلظتی از کمک کاتالیزور و مونومر موجود است که در آن شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری به حداقل می‌رسد.

علائم و اختصارات

z: مرکز نوع زام

$N(0, z)$: مراکز فعال آغازی روی مرکز زام

$N^*(j)$: مراکز بالقوه فعال روی مرکز زام

$N_H(0, z)$: مراکز هیدروژن دار روی مرکز زام

$N_{dIM}(0, z)$: مرکز آغازی با ناخالصی روی مرکز زام

$N_{dIM_H}(0, z)$: مرکز آغازی با ناخالصی و هیدروژن

\bar{N}_w : متوسط وزنی طول زنجیر پلیمری

\bar{N}_n : متوسط عددی طول زنجیر پلیمری

PDI : متوسط شاخص چندتوزیعی محصول پلیمری

IM: ناخالصی

A: کمک کاتالیزور

H_2 : هیدروژن

$N_i(t, z)$: زنجیر پلیمری به طول t، روی مرکز نوع z ام که به مونومر انتهایی x ختم شده است.

$Q(t, z)$: زنجیر پلیمری غیر قابل رشد به طول t، روی مرکز زام

غلظت معینی از اتیلن، همان طور که در شکل ۱۴ مشخص است، افزایش می‌دهد. از طرفی مطابق بند (۲)، افزایش زمان اقامت در راکتور باعث افزایش شاخص چندتوزیعی محصول و افزایش مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور می‌شود.

مطابق مرحله تشکیل مرکز فعال افزایش مصرف کاتالیزور و کمک کاتالیزور باعث افزایش مراکز فعال آغازی در محلول می‌شود و چون این افزایش در غلظت ثابت مونومرهاست. بنابراین، سهم مراکز فعال از مونومرها کم شده و طول زنجیرهای تشکیل شده روی این مراکز، همان طور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود، کاهش می‌یابد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، مدل کاملی برای راکتور مخزنی هم‌زن دار برای پلیمر شدن اتیلن در مجاورت کاتالیزورهای زیگلر - ناتا ارائه شده است. در این مدل، اثر پارامترهای مختلف بر متوسط‌های وزنی و عددی طول زنجیر پلیمری، شاخص چند توزیعی محصول و زمان اقامت مورد نیاز راکتور در نظر گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش غلظت کاتالیزور، کمک کاتالیزور، هیدروژن و ورود ناخالصی‌ها همراه خوراک به سامانه و همچنین رقیق کردن اجزای محلول به وسیله افزایش مول‌های حلال، باعث کاهش وزن مولکولی محصول پلیمری می‌شود. ولی، افزایش فشار و غلظت مونومر باعث افزایش وزن مولکولی محصول می‌شود. همچنین در غلظت تثبیت شده سایر اجزا در سامانه،

مراجع

1. Khare N.P., Seavey K.C. and Liu Y.A., Steady-state and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-density Polyethylene (HDPE) Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5601-5618, 2002.
2. Soares J.B.P. and Hamielec A.E., General Dynamic Mathematical Modeling of Heterogeneous Ziegler-Natta and Metallocene Catalyzed Copolymerization with Multiple Site Types and Mass and Heat Transfer Resistances, *Polym. React. Eng.*, **3**, 261-324, 1995.
3. Soares J.B.P. and Hamielec A.E., Copolymerization of Olefins in a Series of Continuous Stirred-tank Slurry-reactors Using Heterogeneous Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts, I. General Dynamic Mathematical Model, *Polym. React. Eng.*, **4**, 153-191, 1996.
4. Kittilsen P., Tøgersen R., Rytter E. and Svendsen H., Modeling of Gas-liquid Mass-transfer Limitations in Slurry Olefin Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1090-1096, 2001.
5. 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.
6. Buls V.W. and Higgins T.L., A Particle Growth Theory for Heterogeneous Ziegler Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A1*, **8**, 1037-1053, 1970.
7. Boor J., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic, New York, 1979.
8. Hock C.W., How $TiCl_3$ Catalysts Control the Texture of Polymerized Polypropylene, *J. Polym. Sci., Part A1*, **4**, 3055-3061, 1966.
9. Kakugo M., Sedatashi H., Sakai J. and Yokoyama M., Growth of Propylene Particle in Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization, *Macromolecules*, **22**, 3172-3177, 1989.
10. Wilchinsky Z.W., Looney R.W. and Tornquist G.M., Dependence of Polymerization Activity on Particle and Crystallite Dimensions in Ball Milled $TiCl_3$ and $TiCl_3 \cdot 0.33 AlCl_3$ Catalysts Components, *J. Catal.*, **28**, 351-367, 1973.
11. Floyd S., Choi K.Y., Taylor T.W. and Ray W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis, IV. Modeling of Heat and Mass Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary Layer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2231-2265, 1986.
12. Hutchinson R.A., Chen C.M. and Ray W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1389-1414, 1992.
13. Mokhtari J., *Modeling and Simulation of HDPE Slurry Reactor*, MSc Thesis, Sharif University of Technology, 2003.