



دانشگاه ارومیه

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی

(گرایش شیمی کاربردی - پلیمر)

عنوان:

پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزوری بر مبنای کروم و بررسی برخی از پارامترهای مؤثر در پلیمریزاسیون

مهر ماه ۱۳۹۱



چکیده:

پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کاتالیزور فیلیپس و در فاز دوغابی با موفقیت انجام گرفت. در ادامه کار، تأثیر برخی از پارامترهای مؤثر در پلیمریزاسیون اعم از اثر تری آلکیل آلومینیم، اثر کومونومر ۱- هگزن، اثر هیدروژن و همچنین اثر جایگزینی حلال مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات در اکتیویته کاتالیست، میزان تولید محصول و همچنین آنالیز برخی از مهم ترین خصوصیات محصولات بدست آمده نظیر تعیین سرعت جریان مذاب، تعیین دانسیته حالت مذاب و دانسیته توده‌ای و همچنین آنالیز اندازه ذرات، این تأثیرات را به خوبی نشان می‌دهد.

PARSETHYLENE KISH

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون اتیلن؛ کاتالیزور فیلیپس؛ فاز دوغابی

فصل اول: مقدمه - بررسی منابع

- پیشگفتار ۲
- ۱-۱- پلی اتیلن تجاری ۳
- ۱-۱-۱- تاریخچه پلی اتیلن ۳
- ۱-۱-۲- پلی اتیلن از دیدگاه اقتصادی ۸
- ۱-۱-۳- مقایسه کاتالیزور فیلیپس با سایر کاتالیزورها ۱۰
- ۱-۲- ساختار کاتالیزور فیلیپس و مکانیسم عملکرد آن ۱۳
- ۱-۳- توسعه کاتالیزورهای فیلیپس ۱۴
- ۱-۴- روش‌های آنالیز محصولات پلیمری ۱۶
- ۱-۴-۱- سرعت جریان مذاب ۱۷
- ۱-۴-۲- دانسیته حالت مذاب ۱۷
- ۱-۴-۳- دانسیته توده‌ای ۱۸
- ۱-۴-۴- آنالیز اندازه ذرات ۱۹
- ۱-۵- اهداف کار پژوهشی حاضر ۲۱

فصل دوم: بخش تجربی - مواد و روش‌ها

- ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۳
- ۱-۱-۲- هگزان نرمال (n-Hexane) 23
- ۱-۲-۱- هگزن (1-Hexene) 23
- ۱-۳- محلول تری n-اکتیل آلومینیم (TnOA) در هگزان نرمال 23

- 23 کاتالیزور فیلیپس (Phillips Catalyst) ۴-۱-۲
- 24 اتیلن (Ethylene) ۵-۱-۲
- 24 هیدروژن (H_2) ۶-۱-۲
- ۲۴ دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۲
- ۲۴ راکتور تحقیقاتی ۱-۲-۲
- ۲۵ دستگاه تعیین سرعت جریان مذاب ۲-۲-۲
- ۲۵ دستگاه تعیین دانسیته حالت مذاب ۳-۲-۲
- ۲۵ دستگاه آنالیز اندازه ذرات ۴-۲-۲
- ۲۵ روش‌های تجربی ۳-۲
- ۲۵ شمای کلی راکتور ۱-۳-۲
- ۲۷ بررسی اثر TnOA ۲-۳-۲
- ۲۸ بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن ۳-۳-۲
- ۲۹ بررسی اثر هیدروژن ۴-۳-۲
- ۲۹ کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن ۵-۳-۲
- ۳۰ بررسی اثر جایگزینی حلال ۶-۳-۲

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۳۲ روند کلی واکنش پلیمریزاسیون اتیلن ۱-۳
- ۳۳ بررسی اثر TnOA ۲-۳
- ۳۸ بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن ۳-۳
- ۴۳ بررسی اثر هیدروژن ۴-۳
- ۴۸ کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن ۵-۳

۴۹-۳-۶- بررسی اثر جایگزینی حلال.....

۵۰- نتیجه‌گیری.....

۵۱- فهرست منابع.....

فهرست شکل‌ها

شکل (۱-۱) - ساختار آرایش‌های مولکولی مختلف پلی‌اتیلن..... ۹

شکل (۲-۱) - منحنی توزیع جرم مولکولی محصولات پلیمری تولید شده توسط

سیستم‌های مختلف کاتالیستی..... ۱۱

شکل (۳-۱) - منحنی تغییرات ویسکوزیته در مقابل تغییر سرعت برش..... ۱۲

شکل (۴-۱) - مکانیسم احتمالی پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کاتالیزور فیلیپس..... ۱۴

شکل (۱-۳) - واکنش حذف رطوبت توسط تری‌آلکیل آلومینیم..... ۳۲

شکل (۲-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی قابلیت تولید محصول..... ۳۵

شکل (۳-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی سرعت جریان مذاب..... ۳۶

شکل (۴-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی دانسیته..... ۳۶

شکل (۵-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی دانسیته توده‌ای..... ۳۷

شکل (۶-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی اندازه متوسط ذرات..... ۳۷

شکل (۷-۳) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر TnOA..... ۳۸

شکل (۸-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی قابلیت تولید محصول..... ۴۰

شکل (۹-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی سرعت جریان مذاب..... ۴۱

شکل (۱۰-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی دانسیته..... ۴۱

شکل (۱۱-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی دانسیته توده‌ای..... ۴۲

شکل (۱۲-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی اندازه متوسط ذرات..... ۴۲

- شکل (۳-۱۳) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن ۴۳
- شکل (۳-۱۴) - واکنش انتقال به هیدروژن در پلیمریزاسیون اتیلن ۴۳
- شکل (۳-۱۵) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی قابلیت تولید محصول ۴۵
- شکل (۳-۱۶) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی سرعت جریان مذاب ۴۵
- شکل (۳-۱۷) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی دانسیته ۴۶
- شکل (۳-۱۸) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی دانسیته توده‌ای ۴۶
- شکل (۳-۱۹) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی اندازه متوسط ذرات ۴۷
- شکل (۳-۲۰) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر هیدروژن ۴۷

فهرست جداول

- جدول (۳-۱) - داده‌های مربوط به بررسی اثر TnOA در پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیست بر پایه کروم ۳۴
- جدول (۳-۲) - درصد توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر TnOA ۳۴
- جدول (۳-۳) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کومونومر ۱- هگزن ۳۹
- جدول (۳-۴) - درصد توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کومونومر ۱- هگزن ۴۰
- جدول (۳-۵) - پلیمریزاسیون اتیلن با غلظت متفاوت هیدروژن و داده‌های حاصل از آنالیز پلیمرهای حاصل ۴۴
- جدول (۳-۶) - درصد توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون اتیلن با غلظت متفاوت هیدروژن ۴۴

جدول (۷-۳) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در

حضور هیدروژن ۴۸

جدول (۸-۳) - درصد توزیع اندازه ذرات در کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور

هیدروژن ۴۸

جدول (۹-۳) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در بررسی اثر جایگزینی

حلال ۴۹

جدول (۹-۳) - درصد توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر جایگزینی حلال ۴۹

PARSETHYLENE KISH

پیشگفتار:

پلی اتیلن خطی، متداول ترین نوع پلاستیک، حدود بیش از نیم قرن پیش بطور تصادفی در کمپانی فیلیپس پترولیوم تولید شد و مشخص گردید که اکسید کروم نشانده شده بر روی سیلیکا قابلیت پلیمریزاسیون α -اولفین‌ها را دارا می‌باشد. سیستم کاتالیستی مشابه در حالت اصلاح شده، امروزه توسط کمپانی‌های متعددی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بطوریکه مقادیر بسیار زیادی از پلی اتیلن با دانسیته بالا و همچنین برخی از پلیمرهای با دانسیته پایین توسط این سیستم تولید می‌گردند. امروزه نسل جدید این کاتالیزورها فعالیت بسیار بالایی داشته و محصولات پلیمری حاصل از آنها جهت مصارف مدرن صنعتی با کاربردهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند.

علیرغم بیش از نیم قرن بررسی‌های جهانی و انتشار بیش از ۷۰۰ مقاله، همچنان بحث‌های زیادی حول محور این کاتالیست‌ها وجود دارد. یکی از مشکلاتی که قدمت زیادی در زمینه توسعه این کاتالیست‌ها دارد، حالت‌های اکسیداسیون متعدد فلز کروم و تعداد کم سایت‌های فعال بر روی این نوع کاتالیست‌ها می‌باشد، که موجب شده است موانعی بر سر راه توسعه هرچه بیشتر این کاتالیزورها وجود داشته باشد.

نوشته حاضر، با نگاهی صنعتی و بر پایه تجربیات تجاری دانشمندان کمپانی فیلیپس پترولیوم که مدت زمانی بالغ بر ۶۰ سال را در داشتن امتیاز این کاتالیزورها پیشرو می‌باشند، نگارش شده است.

۱-۱- پلی اتیلن تجاری

۱-۱-۱- تاریخچه پلی اتیلن

LDPE اولین نوع پلی اتیلن تولید شده به شکل تجاری بود که توسط شرکت Imperial Chemical Industries (ICI) در سال ۱۹۳۸ تولید و به بازار عرضه شد [۱-۳]. اساس این فرآیند بر محور پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و تحت فشار بالا بود و محصول تولیدی شامل گستره وسیعی از زنجیرهای پلیمری با شاخه‌های جانبی کوتاه و بلند بود. سرعت شاخه‌دار شدن در این فرآیند در حدی است که حتی شاخه‌های جانبی نیز خود دارای شاخه می‌شوند، ساختاری که گاهی از آن با عنوان "توپ کرکی" یاد می‌شود. ساختار مزبور مانع از آن می‌شود که مولکول پلیمر با مولکول کناری خود در هم پیچیده شود، که این مسئله بطور محسوسی بر رفتار ماده هنگام قالب‌گیری تأثیر می‌گذارد.

فرآیندهای صنعتی تولید HDPE و LLDPE در اوایل دهه ۱۹۵۰ و در نتیجه کشف سه نوع کاتالیست بصورت کاملاً مستقل، در سه مکان مختلف و با سه نوع متفاوت از فلزات واسطه توسعه یافت [۱۰-۲]. مقایسه روشی که این محققان و کمپانی‌های مربوطه در پیش گرفته‌اند بسیار جالب است، که توسط J. P. Hogan بصورت خلاصه ارائه شده است [۴ و ۲]. مشابه بسیاری از اکتشافات بزرگ، هر سه این کشف‌ها هم به نوعی تصادفی بود.

کاتالیزور فیلیپس، که شامل ترکیب Cr/silica و یا Cr/silica-alumina است، در نیمه دوم سال ۱۹۵۱ توسط J. Paul Hogan و Robert L. Banks در لابراتوار تحقیقاتی شرکت فیلیپس در بارتلزویل اوکلاهما کشف شد [۸] و اولین گزارشات بصورت Patent در ۲۷ ژانویه ۱۹۵۳ منتشر گردید. در آن زمان، Hogan و Banks سعی داشتند پروپیلن را دیمریزه کنند، که بطور غیر منتظره‌ای محصولی پلیمری بدست آوردند. کشف مزبور سپس به پلی اتیلن تعمیم داده شد و پلیمرهایی با دانسیته حدود ۰/۹۷-۰/۹۵ g/mL حاصل گردید، که نشانگر تولید پلی اتیلن خطی بود. شرکت فیلیپس بلافاصله فرآیند صنعتی تولید کاتالیست را توسعه داد، که در کمتر از ۴ سال پس از کشف کاتالیست موفق به ارائه امتیاز گردید. امتیاز فیلیپس شامل طراحی سایت،

تولید پلی اتیلن به میزان ۱۰۰۰ lb جهت توسعه بازار مصرف، کمک به راه اندازی سایت و همچنین تبادل اطلاعات مربوطه بصورت کامل بود.

دو سال بعد، یعنی در اکتبر ۱۹۵۳، کشف اتفاقی دیگری توسط Karl Ziegler و همکارانش در موسسه تحقیقاتی ماکس پلانک در مولهایم آلمان رخ داد [۱۰]. کاتالیزور تولید شده توسط Ziegler شامل تیتانیم کلراید ترکیب شده با آلکیل آلومینیم بود. اولین گزارشات سریعاً بصورت Patent در ۱۷ اکتبر ۱۹۵۳ منتشر گردید که در آن پلیمری با دانسیته حدود 0.94 g/mL گزارش شد. Ziegler این کشف را در کمتر از یک سال به ثبت رساند، که در آن تنها مدت آزمایشگاهی را ارائه نمود و خریداران این امتیاز موظف بودند بطور مستقل آن را توسعه دهند. شرکت Hoechst از اولین خریداران این امتیاز بود. یکی از اولین مشکلاتی که وجود داشت و بطور مشخص در این امتیاز به آن اشاره نشده بود، چگونگی کنترل جرم مولکولی پلیمر بود [۲].

سیستم کاتالیستی سوم در نیمه دوم سال ۱۹۵۰ توسط Alex Zletz در موسسه Standard Oil در ایندیانا کشف گردید [۱۱ و ۱۲]. این کاتالیزور شامل مولیبدنیم کاهش یافته بر روی آلومینا بود. اولین Patent ها در ۲۸ آوریل ۱۹۵۱ منتشر گردید که در آن پلیمری با دانسیته حدود 0.96 g/mL گزارش شده بود. این کشف با روشی متفاوت با آنچه در مورد اکتشافات قبلی بیان شد انجام گرفت. جدا از اهمیت آن، موسسه مربوطه مشاوره را استخدام نمود تا جهت بهبود پلی اتیلن خطی تولید شده تلاش کند، که رایزن مربوطه ارزیابی دلسرد کننده ای را ارائه نمود. ارزیابی او منجر به تعویق راه اندازی سایت های تجاری گردید، و این امر تا زمانی ادامه یافت که سیستم های فیلیپس و زیگلر سایت های خود را راه اندازی کرده و در مسیر پیشرفت در زمینه تولید تجاری بودند [۱۶-۱۳ و ۴]. در سال ۱۹۶۱، اولین سایت با تکنولوژی پلی اتیلن Standard Oil ایندیانا در ژاپن راه اندازی گردید، اما متأسفانه این کشف تأثیر بسیار کمی در توسعه صنعت پلی اتیلن خطی داشت و در مدت زمان کمی این فرآیند از بین رفت.

این مسئله، اصل بسیار مهمی را که امروزه نیز در صنعت پلی اتیلن صادق است، بیان می‌دارد. همواره یک مزیت بسیار بزرگ در این که در بازار مصرف باید اولین بود، وجود دارد؛ زیرا همواره اولین محصول خصوصیات فرآیندی را معرفی می‌کند که محصولات متعاقب آن (به بیان دیگر محصولات بهبود یافته) با آن مواجه هستند. پس از کشف کاتالیست در موسسه فیلیپس، بلافاصله بررسی‌ها به منظور راه‌اندازی سایت‌های پایلوت آغاز گردید. در سال ۱۹۵۴، اطلاعات کافی جهت راه‌اندازی یک فرآیند Continuous در اشل تجاری در دست بود. ابتدا یک سایت با تولید روزانه ۱۰۰۰ پوند ساخته شد و در اوایل سال ۱۹۵۵ به بهره‌برداری رسید. در همان سال، راه‌اندازی سایت صنعتی با تولید ۷۵ میلیون پوند HDPE در سال به همراه سایت دیگری با ظرفیت تولید سالانه ۱۸۰ میلیون پوند اتیلن تصویب گردید. با توجه به اینکه هیچ تولید کننده‌ای نمی‌توانست بطور کامل پاسخگوی پتانسیل بازار مصرف این کشف باشد، لذا هیئت مدیره شرکت فیلیپس تصمیم گرفت اکتشاف خود را بصورت امتیاز درآورد. گرچه تا آن زمان هیچ سایت تجاری راه‌اندازی نشده و هیچگونه بازار مصرفی وجود نداشت، با این حال ۹ شرکت از ۷ کشور به سرعت قرارداد خرید امتیاز را در بین سال‌های ۱۹۵۵ و ۱۹۵۶ امضا کردند [۱۷ و ۲]. این شرکت‌ها عبارت بودند از: Union Carbide (ایالات متحده)، Allied (ایالات متحده)، British Petroleum (بریتانیا)، Soltex-Celanese (ایالات متحده)، Rhone Poulenc (فرانسه)، Solvay (ایتالیا)، Eletroteno (برزیل)، BASF (آلمان) و Showa Denko (ژاپن). برای هر یک از این شرکت‌ها اطلاعات تکنیکی، طراحی سایت و همچنین نمونه‌های پلیمری حاصل از یک سایت توسعه یافته در اوکلاهما به منظور ارزیابی بازار در اختیار قرار گرفت.

در سال ۱۹۵۶، اولین سایت فیلیپس به بهره‌برداری رسید. کمی پس از آن، سایت‌های امتیاز دار ساخته شده و مورد بهره‌برداری قرار گرفتند. هموپلیمرهایی با اندیس ذوب کمتر از ۱، اولین گریدهایی از HDPE بودند که توسط فرآیند فیلیپس معرفی گردیدند. فروش محصول (که از آن با نام Marlex یاد می‌شد)، در سال‌های اول به دلیل تازگی آن در بازار خرید به کندی انجام می‌گرفت، اما پس از سال ۱۹۵۸، کاربردهای فراوانی برای HDPE حاصل از سیستم فیلیپس به وجود آمد.

در سال ۱۹۵۸، کوپلیمرهای اتیلن - بوتن به بازار معرفی گردیده و پس از آن به سرعت سایر گریدهای کوپلیمر مزبور توسعه یافتند [۱۸]. در چهار سال اول، فرآیند غالب برای تولید پلیمر، فرآیند محلول (SF)^۱ بود، که در آن محصول پلیمری به محض تولید، در حلال سیکلوهگزان حل می‌شد [۱۹]. در این فرآیند، اتیلن و ۱- بوتن در دمای ۱۷۵-۱۲۵°C و تحت فشار ۲/۹-۳/۵ MPa (۴۰۰-۵۰۰ psi) به سیستم اعمال می‌گردید. کاتالیزورهای اولیه چندان فعال نبودند، بطوریکه محصولی بیش از چند صد کیلوگرم به ازای یک کیلوگرم کاتالیست تولید نمی‌شد. به همین دلیل، باقیمانده کاتالیست در سال‌های اول بوسیله فیلتراسیون و پس از آن توسط سانتریفیوژ از محصول جداسازی می‌شد.

در اوایل دهه ۱۹۵۰، اکتشافات آزمایشگاهی در شرکت فیلیپس منجر به معرفی فرآیند دیگری گردید که بهره بالاتری داشت. بجای انحلال محصول پلیمری، محصول مورد نظر بصورت ذرات غیر محلول در یک حلال هیدروکربنی غوطه‌ور می‌شد. در اوایل سال ۱۹۶۱، این فرآیند دوغابی یا ذره‌ای (PF)^۲ بصورت تجاری در سایت هوستون فیلیپس به بهره‌برداری رسید [۲۰ و ۲۱] و به سرعت امتیاز آن توسط شرکت‌های تحت امتیاز فیلیپس خریداری شد. بعنوان حلال یا بستر پلیمریزاسیون، پارافینی با نقطه جوش پایین و شرایط پلیمریزاسیون در دمای ۷۰-۱۱۰°C و فشار ۴/۲ MPa (۶۰۰ psi) پیشنهاد گردید. ابتدا n- پنتان استفاده شد، سپس ایزوپنتان و در نهایت ایزوبوتان جایگزین شد. بهبود فعالیت کاتالیست تا جایی پیش رفت که نیازی به جداسازی کاتالیست از محصول وجود نداشت و بعنوان ناخالصی بسیار ناچیز در محصول بدست آمده باقی می‌ماند. قابلیت تولید محصول^۳ در حد چندین هزار کیلوگرم به ازای یک کیلوگرم کاتالیست کاملاً طبیعی بود.

در سال ۱۹۶۸، کوپلیمرهای جدیدی معرفی گردیدند که در آنها بجای ۱- بوتن از ۱- هگزن استفاده شده بود. این امر باعث بهبود خواص فیزیکی پلیمرهای تولید شده با کاتالیزورهای Cr/silica گردید. فرآیند جدیدی

1) Solution-form

2) Particle-form

3) Productivity

جهت تولید LLDPE در سال ۱۹۶۹ توسط شرکت فیلیپس معرفی شد [۲۲ و ۲۳] و پلیمرهایی با دانسیته برابر با ۰/۹۲۵ g/mL توسط فرآیند اصلاح شده دوغابی بوسیله کاتالیزورهای کروم تولید گردید.

در دهه ۱۹۷۰، موسسه Union Carbide تکنولوژی بستر سیال فاز گازی را معرفی کرد، که در آن LLDPE به آسانی با استفاده از کاتالیزور زیگلر - ناتا تولید می‌شد. در اواخر دهه ۱۹۸۰، پیشرفت‌های بوجود آمده در شرکت فیلیپس این امکان را فراهم کرد که کاتالیزورهای بر پایه کروم نیز HDPE و LLDPE را در همان شرایط و با همان سهولت تولید نمایند [۲۴-۲۷]. امروزه راکتورهای پیشرفته قابلیت تولیدی بالغ بر ۵۰۰ میلیون کیلوگرم پلی‌اتیلن در سال را دارا می‌باشند.

گرچه کاتالیزورهای فیلیپس عمدتاً جهت تولید پلی‌اتیلن مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما به خوبی قابلیت پلیمریزاسیون سایر اولفین‌ها (نظیر پروپیلن) را نیز دارا می‌باشند. همانطور که پیشتر اشاره شد، Hogan و Banks این کاتالیست را هنگام کار با پروپیلن کشف کرده بودند. اگرچه برخلاف کاتالیزورهای زیگلر - ناتا کاتالیزورهای فیلیپس محصولاتی با جهت‌گیری‌های خاص فضایی تولید نمی‌کنند، اما تولید پلی‌پروپیلن کریستالی توسط این کاتالیزورها در سال ۱۹۸۳ گزارش شده است [۲۸].

در ادامه، پس از ارائه توضیحاتی در رابطه با ساختار پلی‌اتیلن و انواع آن از دیدگاه تجاری، به مقایسه کاتالیزورهای فیلیپس با سایر کاتالیزورهای متداول در پلیمریزاسیون اتیلن و همچنین مطالعه ساختار و مکانیسم کاتالیزورهای بر پایه کروم پرداخته شده است.

۱-۱-۲- پلی اتیلن از دیدگاه اقتصادی

کاتالیزور فیلیپس از ابتدا (ولی نه بطور انحصاری) جهت تولید پلی اتیلن استفاده شده است. پلی اتیلن در ظاهر ساده ترین پلیمر است که از واحدهای تکرار شونده متیلنی تشکیل شده است، ولی با این حال، تولیدکنندگان و مصرف کنندگان پلی اتیلن آن را "ساده ولی پر قابلیت" می خوانند. صدها گرید مختلف از پلی اتیلن وجود دارد که برای مصارف مختلف توسط تولیدکنندگان متعددی به بازار عرضه می گردد. این گریدهای مختلف در جرم مولکولی، توزیع جرم مولکولی، نوع و تعداد شاخه ها، توزیع شاخه ها در مقایسه با توزیع جرم مولکولی و همچنین آرایش مولکولی تفاوت دارند.

از نظر آرایش مولکولی، سه فرم تجاری عمده برای پلی اتیلن وجود دارد:

(۱) پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE)^۴؛

(۲) پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)^۵؛

(۳) پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین (LLDPE)^۶.

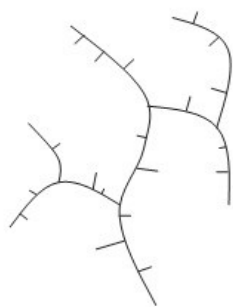
این سه نوع آرایش مولکولی، منجر به ایجاد گستره وسیعی از خصوصیات فیزیکی و خواص قالب گیری می گردد. این مواد عمدتاً در درجه و نوع شاخه دار بودن تفاوت دارند. ساختار آرایش های یاد شده در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

⁴) Low-density Polyethylene

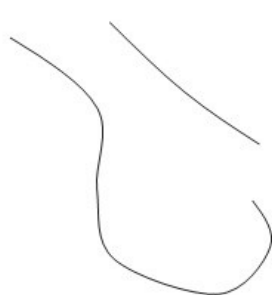
⁵) High-density Polyethylene

⁶) Linear Low-density Polyethylene

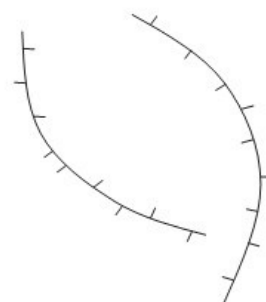
LDPE



HDPE



LLDPE



شکل (۱-۱) - ساختار آرایش‌های مولکولی مختلف پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن یک ماده نیمه کریستالی است که در آن فرم‌های کریستالی و آمورف بهم متصل شده‌اند. شاخه‌دار شدن، کریستالینیته را کاهش داده و موجب می‌شود پلیمر به حالت آمورف سوق پیدا کند. این حالت به آسانی با اندازه‌گیری دانسیته قابل شناسایی است، زیرا فاز کریستالی دانسیته‌ای در حدود 1 g/mL دارد، در حالی که دانسیته فاز آمورف 0.87 g/mL می‌باشد. بنابراین دانسیته اندازه‌گیری شده، معیاری از درجه شاخه‌دار شدن خواهد بود.

پلی‌اتیلن پرمصرف‌ترین نوع پلاستیک در دنیا بوده و در میان سه نوع پلی‌اتیلن ذکر شده، HDPE بیشترین بازار مصرف را به خود اختصاص داده است. کاتالیزور فیلیپس در اصل جهت تولید HDPE مورد استفاده قرار می‌گیرد، هرچند مقادیری از LLDPE نیز توسط کاتالیزورهای کروم تولید می‌گردد. کاتالیزورهای فیلیپس، عهده‌دار تولید حدود $40\% - 50\%$ کل HDPE دنیا می‌باشند. بیشترین استفاده HDPE در صنایع قالب‌گیری جهت تولید بطری‌ها، تانک‌های سوخت و سایر ظروف می‌باشد. امروزه کاتالیزورهای فیلیپس بطور انحصاری جهت تولید این رزین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. سایر مصارف HDPE شامل تولید لوله‌ها، فیلم‌ها، صفحات مختلف و غیره می‌باشد. در میان سه نوع پلی‌اتیلن یاد شده، HDPE بیشترین کاربرد را داشته و کاتالیزور فیلیپس بیشترین امکان را در تولید این ماده در گریدهای مختلف دارا می‌باشد.

۱-۳-۱- مقایسه کاتالیزور فیلیپس با سایر کاتالیزورها

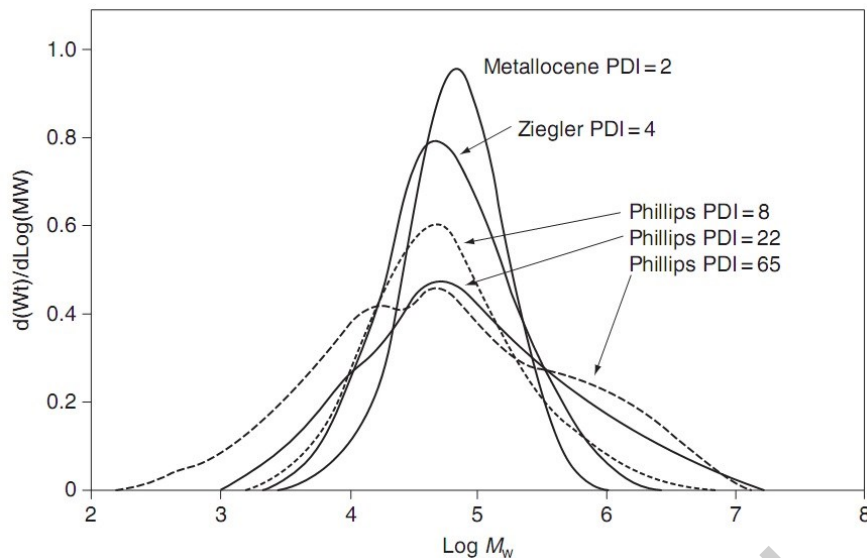
امروزه پلی اتیلن‌های خطی (HDPE و LLDPE)، با سه نوع متفاوت از کاتالیزورهای فلزات واسطه تولید می‌گردند:

(۱) کاتالیزورهای اکسید کروم (کاتالیزورهای فیلیپس)؛

(۲) کاتالیزورهای تیتانیوم کلراید (کاتالیزورهای زیگلر - ناتا)؛

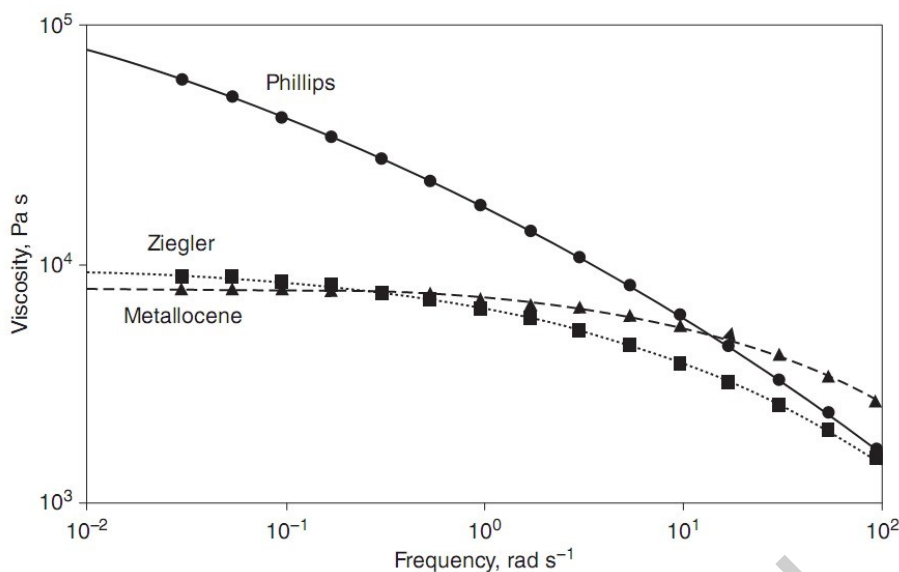
(۳) کاتالیزورهای متالوسن.

این سه نوع کاتالیست بطور چشمگیری متفاوت از همدیگر هستند، مخصوصاً به لحاظ محصول پلیمری که تولید می‌کنند. به عنوان مثال، کاتالیزورهای فیلیپس محصولات با توزیع جرم مولکولی پهن تولید می‌کنند. پلی دیسپرسیته (M_w/M_n) معیاری از توزیع جرم مولکولی در محصولات تولیدی توسط کاتالیزورهای فیلیپس، در محدوده‌ای مابین عدد ۴/۰ تا بیش از ۱۰۰ قرار دارد. در مقابل، متالوسن‌ها (عموماً کاتالیزورهای تک سایتی)، باریک‌ترین توزیع جرم مولکولی را در محدوده ۲/۰ ایجاد می‌کنند. این عدد از لحاظ تئوری، کمترین مقداری است که توسط سیستم‌های غیر زنده با کاتالیزورهای کئوردیناسیونی می‌تواند تولید گردد. مابین این دو حالت، کاتالیست‌های زیگلر - ناتا پلیمرهایی با پلی دیسپرسیته حدود ۵/۰-۴/۰ تولید می‌کنند. این تفاوت‌ها در توزیع جرم مولکولی پلیمرها از کاتالیزوری به کاتالیزور دیگر، بازتاب تعداد سایت‌های فعال موجود در این کاتالیست‌ها می‌باشد. شکل (۱-۲) تفاوت‌های مربوط به توزیع جرم مولکولی پلیمرهای تولید شده توسط سیستم‌های متالوسن، زیگلر - ناتا و همچنین سیستم‌های مختلف کاتالیزورهای فیلیپس را نشان می‌دهد. اندیس‌های دیسپرسیون نشان داده شده به ترتیب ۲/۰ (سیستم‌های متالوسن)، ۴/۰ (سیستم‌های زیگلر - ناتا) و ۶۵-۸ (سیستم‌های فیلیپس) می‌باشند.



شکل (۲-۱) - منحنی توزیع جرم مولکولی محصولات پلیمری تولید شده توسط سیستم‌های مختلف کاتالیستی

انواع پلی‌اتیلن‌ها با توزیع جرم مولکولی متفاوت، نقش بسیار ممتازی را در فرآیند رزین‌های ذوب شده و کاربردهای هریک در فرآیند قالب‌گیری ایفا می‌کند. این نکته در شکل (۳-۱) نشان داده شده است، که ویسکوزیته هریک از سه نوع پلیمر را در مقابل سرعت برش نشان می‌دهد. پلیمر تولید شده توسط سیستم فیلیپس، بطور مشخصی نسبت به دو نوع دیگر از مشخصات برشی بهتری برخوردار است، که ناشی از توزیع پهن جرم مولکولی آن می‌باشد. این خاصیت بدین معنی است که پلیمر ذوب شده به راحتی تحت فشار جریان می‌یابد، اما هنگامی که تحت فشار و برش قرار ندارد، در مقابل جریان پیدا کردن مقاومت می‌کند. بنابراین این نوع پلیمر، به راحتی در سرعت‌های بالای برش اکستروده می‌گردد. این مشخصه که "قدرت ذوب" خوانده می‌شود، باعث می‌گردد که رزین‌های تولید شده توسط کاتالیست‌های کروم به خوبی جهت مصارف اکستروژن مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال، اینگونه پلیمرها در مصارفی نظیر تولید بطری‌ها و سایر ظروف، لوله‌ها و صفحات رزینی عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده‌اند.



شکل (۳-۱) - منحنی تغییرات ویسکوزیته در مقابل تغییر سرعت برش

خصوصیات فیزیکی قابل قبول در موارد قالب‌گیری نیز ناشی از توزیع پهن جرم مولکولی می‌باشد. در حالت ساده، می‌توان نقش زنجیرهای کوتاه‌تر را بعنوان "روان کننده" جریان زنجیرهای بلند در طول فرآیند قالب‌گیری در نظر گرفت. این زنجیرهای بلند همچنین تسلط بیشتری بر روی خصوصیات پلیمر در محصول قالب‌گیری شده دارد. بنابراین، پلیمری با توزیع پهن جرم مولکولی در بسیاری از مصارف تجاری از برتری قابل توجهی برخوردار می‌باشد. جهت تولید پلیمرهایی با جرم مولکولی مشابه، تولیدکنندگانی که از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا استفاده می‌کنند مجبور شده‌اند کاتالیزور مربوطه را از مراحل مختلف واکنش‌ها و شرایط مختلف پلیمریزاسیون عبور دهند (یک فرآیند تولید بسیار پیچیده).

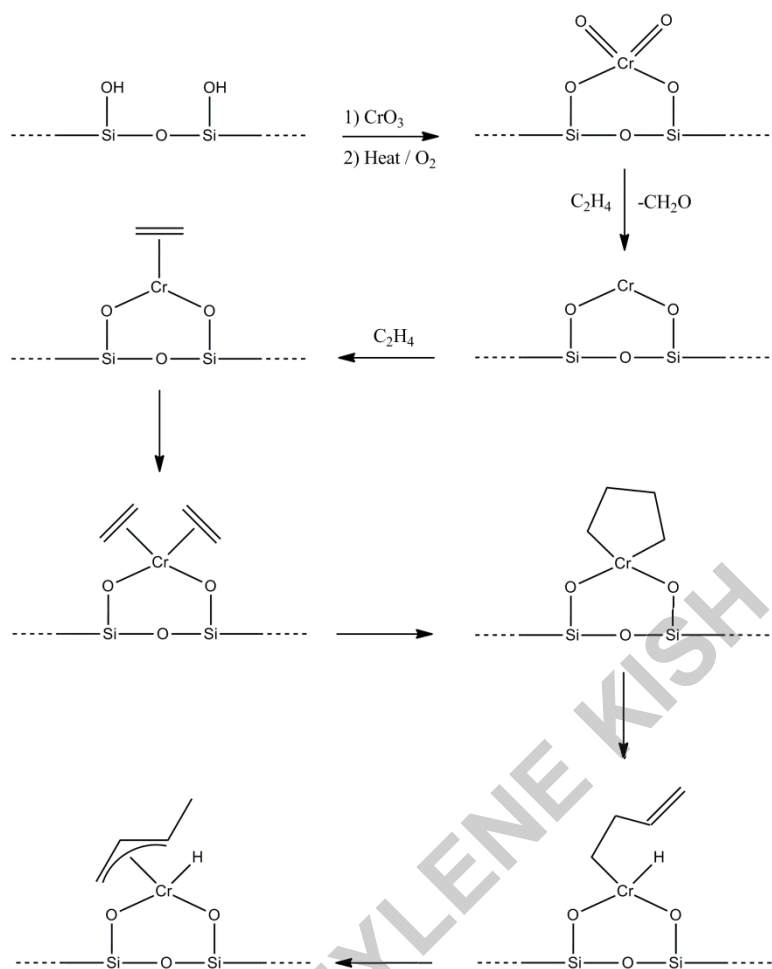
تولید زنجیرهای بلند شاخه‌دار (LCB)^۷ نیز بطور قابل توجهی بر خصوصیات پلی‌اتیلن‌های سنتز شده توسط این کاتالیزورها تأثیر می‌گذارد. رزین‌های تولید شده با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا معمولاً یا فاقد این مشخصه هستند و یا این ویژگی در آن‌ها بسیار کم است، در حالی که رزین‌های تولید شده با کاتالیزورهای فیلیپس و متالوسن بطور قابل توجهی این مشخصه را دارا می‌باشند. این مشخصات مختلف نشان می‌دهند که

⁷) Long-chain Branching

این سه نوع مختلف از کاتالیزورها اساساً رقابتی در بازار برای یکدیگر ایجاد نمی‌کنند، بلکه هریک قسمتی از تقاضای بازار را تأمین می‌نمایند. رزین‌های فیلپس و زیگلر - ناتا باهم بیشترین بازار پلی‌اتیلن خطی را تأمین می‌کنند (حدود ۹۵٪)، اما کاتالیزورهای متالوسن تاکنون صرفاً برای تأمین بخش کوچکی از مصارف مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عمدتاً تولید فیلم‌های با دانسیته پایین می‌باشد.

۱-۲- ساختار کاتالیزور فیلپس و مکانیسم عملکرد آن

همانطور که در بخش‌های پیشین بطور اجمالی بیان شد، کاتالیزور فیلپس از نشاندن یک ترکیب معدنی کروم‌دار (نظیر CrO_3) بر روی بستر سیلیکا یا سیلیکا - آلومینا حاصل می‌شود. عمل نشاندن ترکیب کروم‌دار بر روی بستر سیلیکا توسط کلسیناسیون در اکسیژن حاصل می‌شود، که منجر به تشکیل کروم شش ظرفیتی بر روی آن می‌گردد [۲۹]. هنگامی که کاتالیست مزبور در مجاورت اتیلن قرار می‌گیرد، کروم شش ظرفیتی به کروم دو ظرفیتی کاهش می‌یابد و تبدیل به گونه فعال پلیمریزاسیون می‌گردد. در مواردی جهت احیای فلز مرکزی و تبدیل آن به گونه فعال پلیمریزاسیون، بجای اتیلن از مونواکسید کربن استفاده می‌شود و پس از آن، کاتالیزور فعال شده وارد سیستم پلیمریزاسیون می‌گردد [۳۰]. البته تاکنون مکانیسم دقیق احیای کروم و همچنین پلیمریزاسیون اولفین‌ها توسط این کاتالیست ارائه نشده است و فرضیه‌های بسیاری در این زمینه وجود دارد. با اینحال، محتمل‌ترین مکانیسم عملکرد این کاتالیست در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) - مکانیسم احتمالی پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کاتالیزور فیلیپس

۳-۱- توسعه کاتالیزورهای فیلیپس

با وجود پیشرفت‌های چشمگیری که تاکنون در زمینه توسعه کاتالیزورهای فیلیپس حاصل شده است، اما همچنان تحقیقات گسترده در اشل آزمایشگاهی ادامه دارد. می‌توان گفت از اوایل دهه ۱۹۷۰ بررسی‌های بسیار گسترده‌ای بر روی بهینه‌سازی این کاتالیزورها انجام گرفته است، که حاصل آن انتشار صدها مقاله و Patent در مجلات علمی مختلف می‌باشد.

در سال ۱۹۷۱، Hogan و همکارش [۳۱] تولید بستر جدیدی را جهت نشانیدن ترکیب کروم‌دار گزارش کردند. این بستر جدید که یک ترکیب تیتانیوم‌دار بود، موجب افزایش اندیس ذوب در محصول پلیمری حاصل

می‌گردید. در سال ۱۹۸۲، McDaniel و همکارش [۳۲] نوعی از کاتالیزور فیلیپس را تولید کردند که در آن ترکیب کروم‌دار بر روی بستری از آلومینیم فسفات بازی نشانده شده و یک ترکیب حاوی بور بعنوان کواکالیست به آن افزوده شده بود. کاتالیزور مزبور، محصولی را تولید می‌کرد که به لحاظ کنترل جرم مولکولی در برابر معرف‌های مربوطه نظیر هیدروژن به خوبی عمل می‌کرد. یک سال بعد، این گروه تحقیقاتی گزارشی را منتشر کردند [۳۳] که در آن غلظت آلومینیم فسفات در بستر کاتالیزور کاهش یافته و از یک ترکیب ارگانومتالیک بعنوان کواکالیست استفاده گردیده بود. کاتالیزور جدید علاوه بر پاسخ‌دهی مناسب به اثر هیدروژن، محصولاتی با اندیس ذوب متنوع تولید می‌کرد.

علاوه بر بهینه‌سازی محصولات پلیمری تولید شده، تحقیقات بسیار زیادی نیز بر روی راندمان تولید محصول در این سیستم کاتالیستی انجام گرفته است. در سال ۱۹۹۱، Kral و همکارانش [۳۴] کاتالیزوری را تولید کردند که در آن علاوه بر تری‌اکسید کروم، گروه‌های سیلیل کرومات هم وجود داشت. کاتالیزور اخیر، قابلیت تولید بسیار بالایی را نسبت به سیستم‌های کاتالیستی پیش از خود نشان می‌داد. در ادامه، در سال ۱۹۹۴ Evertz و همکارانش [۳۵] نسل جدیدی از کاتالیزور فیلیپس را معرفی کردند که در آن بستر اصلی کاتالیزور، ژل آلومینیم سیلیکات اصلاح شده با فلئوراید بوده که در دماهای بالا تحت اکسیداسیون قرار گرفته بود. این کاتالیزور علاوه بر فعالیت بسیار زیاد، محصولاتی با جرم مولکولی بسیار بالا تولید می‌کرد.

پس از آن در سال ۱۹۹۵، Mueller و همکارانش [۳۶] گزارش کردند که کاتالیزوری را با بستری از سیلیکون آلومینیم فسفات با فرمولاسیون جدید کشف کرده‌اند که فعالیت بسیار بالایی داشته و جهت هموپلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون اتیلن بسیار مناسب است. در سال ۲۰۰۰، Rohde [۳۷] با کاهش دادن برخی از انواع کاتالیزورهای فیلیپس در حضور ترکیبات آلی حاوی پیوندهای دوگانه و همچنین استفاده از یک ترکیب ارگانومتالیک، به سیستمی دست یافت که جهت پلیمریزاسیون اتیلن بسیار مناسب بود.

تحقیقات و اکتشافات یاد شده، همگی از یک نظر مشترک هستند، و آن هتروژن بودن سیستم کاتالیستی است. امروزه تحقیقاتی نیز در زمینه تولید کاتالیزورهای هموزن فیلیپس در حال انجام است، که از آن جمله

می‌توان به گزارش Theopold و همکارانش [۳۸] در سال ۲۰۰۵ اشاره کرد. این گروه موفق شدند با سنتز کمپلکس‌های کروم از طریق کئوردینه کردن لیگندهای نیتروژن‌دار، نوع جدیدی از کاتالیزور فیلیپس را بصورت هموزن سنتز کنند که دستاورد مهمی در توسعه و بهبود این سیستم کاتالیستی محسوب می‌شود.

پس از ارائه توضیحاتی در رابطه با پلی‌اتیلن و تاریخچه آن و همچنین سیستم‌های کاتالیستی مختلف بالاخص سیستم فیلیپس که مد نظر این پروژه تحقیقاتی است، در ادامه به شرح مختصری در ارتباط با برخی از روش‌های متداول آنالیز محصولات پلیمری پرداخته شده است، که از نظر می‌گذرد.

۱-۴- روش‌های آنالیز محصولات پلیمری

روش‌های متنوع بسیاری جهت آنالیز فیزیکی و شیمیایی پلیمرها وجود دارند، که برخی از این تست‌ها مستقیماً بر روی پودر پلیمری حاصل و برخی دیگر بر روی محصولات قالب‌گیری شده انجام می‌گیرند. در کار پژوهشی پیش رو، چهار نوع تست که از انواع تست‌های فیزیکی هستند بر روی محصولات پلیمری انجام گرفته‌اند، که عبارتند از: آنالیز سرعت جریان مذاب (MFR)^۸، تعیین دانسیته حالت مذاب، تعیین دانسیته توده‌ای^۹ و آنالیز اندازه ذرات (PSA)^{۱۰}. در ادامه این بخش، توضیح مختصری درباره هر یک از این روش‌ها ارائه می‌گردد.

⁸) Melt Flow Rate

⁹) Bulk density

¹⁰) Particle Size Analysis

۱-۴-۱- سرعت جریان مذاب

سرعت جریان مذاب که گاهی از آن با نام شاخص جریان مذاب (MFI)^{۱۱} یاد می‌شود، در حقیقت اندازه‌گیری سهولت جریان یافتن یک پلیمر ترموپلاستیک در حالت ذوب شده می‌باشد. این مفهوم بصورت جرمی از پلیمر بر حسب گرم که طی ۱۰ دقیقه از میان منفذی با طول و قطر مشخص و تحت فشار اعمال شده توسط وزنه‌هایی با جرم مشخص و در دمای مشخص جریان می‌یابد، تعریف می‌شود. متد این روش بر اساس استانداردهای ASTM D1238 و ISO 1133 تنظیم شده است.

سرعت جریان مذاب روشی غیرمستقیم در اندازه‌گیری جرم مولکولی است، بدین صورت که سرعت‌های بالای جریان مذاب نشان‌دهنده جرم مولکولی کم می‌باشند و برعکس. در عین حال با اندازه‌گیری سرعت جریان مذاب، قابلیت سیالیت یک ماده هنگامی که تحت فشار قرار می‌گیرد، بدست می‌آید. همچنین سرعت جریان مذاب متناسب با عکس ویسکوزیته ماده ذوب شده در شرایط انجام تست می‌باشد، با ذکر این نکته که در محاسبه ویسکوزیته در این حالت، نیروی وارده نیز باید مد نظر قرار گیرد. نسبت دو مقدار محاسبه شده برای سرعت جریان مذاب یک ماده تحت وزنه‌های متفاوت، عموماً جهت محاسبه گستره توزیع جرم مولکولی بکار برده می‌شود [۳۹].

اندازه‌گیری سرعت جریان مذاب پلی‌اولفین‌ها بسیار متداول است، که در مورد پلی‌اتیلن این اندازه‌گیری در دمای ۱۹۰°C انجام می‌گیرد.

۱-۴-۲- دانسیته حالت مذاب

دانسیته حالت مذاب یک پلیمر همانگونه که از نامش پیداست، جرم واحد حجم پلیمر پس از ذوب شدن و شکل یافتن می‌باشد. تعیین دانسیته حالت مذاب به دو روش انجام می‌گیرد: یکی با استفاده از ستون‌های

^{۱۱}) Melt Flow Index

تعیین دانسیته که متد آن بر اساس استاندارد ASTM D1505 تنظیم شده است و دیگری روش دستگاهی. بدیهی است که با افزایش میزان شاخه‌دار شدن زنجیرهای پلیمری، دانسیته پلیمر مزبور کاهش می‌یابد و برعکس. دیمانسیون این آنالیز معمولاً برحسب g/cm^3 یا g/mL بیان می‌شود.

۱-۴-۳- دانسیته توده‌ای

تعیین دانسیته توده‌ای، در واقع اندازه‌گیری جرم واحد حجم مواد پودری شکل می‌باشد. مقدار دانسیته توده‌ای یک ماده به ساختار و دانه‌بندی، وزن مخصوص دانه‌ها، ذرات آلی یا معدنی موجود در دانه‌ها و همچنین تخلخل ذرات بستگی دارد. گرچه این آنالیز بندرت مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد، ولی نتایج حاصل از آن در بررسی‌های کمی بسیار مهم و مؤثر است.

در مورد پلیمرهای پودری شکل نظیر پلی‌اتیلن، تعیین دانسیته توده‌ای از آنالیزهای بسیار مهم به شمار می‌رود. به منظور محاسبه دانسیته توده‌ای، ظرفی استوانه‌ای شکل با وزن و حجم مشخص و کاملاً دقیق اختیار می‌شود. مقداری از پودر پلیمری (با حجم اندکی بیش از گنجایش ظرف یاد شده) درون ظرف مخصوص ریخته می‌شود که ته آن متحرک بوده و قابلیت باز و بسته شدن داشته باشد. ظرف استوانه‌ای شکل در زیر ظرف حاوی پودر پلیمری قرار می‌گیرد. با باز شدن یکباره ته ظرف بالایی، پودر پلیمر به درون ظرف پایینی ریخته می‌شود و به دلیل عدم نیروی خارجی، ذرات پلیمر تنها با نیروی گرانش و وزن مخصوص خود درون ظرف تعیین دانسیته توده‌ای قرار می‌گیرند. اضافی پودر پلیمری به آرامی و با تیغه مخصوصی از بالای ظرف کنار زده می‌شود، بطوریکه مقدار ماده دقیقاً برابر با گنجایش ظرف باشد. با توزین ظرف حاوی پلیمر و با در دست داشتن وزن ظرف خالی، مقدار دقیق وزن پلیمر مشخص می‌گردد. با توجه به اینکه حجم ظرف نیز مشخص می‌باشد، مقدار دانسیته توده‌ای پلیمر از رابطه (۱-۱) بدست می‌آید:

$$\text{وزن پلیمر} / \text{حجم ظرف} = \text{دانسیتة توده‌ای} \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

رابطه (۱-۱)

با در دست داشتن دانسیته توده‌ای و همچنین وزن مخصوص دانه‌ها، درصد تخلخل ذرات از

رابطه (۲-۱) بدست می‌آید [۴۰]:

$$\text{درصد تخلخل ذرات} = \left(1 - \frac{\text{دانسیتة توده‌ای}}{\text{وزن مخصوص دانه‌ها}} \right) \times 100$$

رابطه (۲-۱)

لازم به ذکر است که در محاسبه دانسیته توده‌ای، به دلیل وجود فضاهای خالی مابین ذرات نسبت به حالتی که پلیمر ذوب گردیده و شکل یافته است، عدد بدست آمده همواره کوچکتر از دانسیته حالت مذاب می‌باشد.

۱-۴-۴- آنالیز اندازه ذرات

منظور از آنالیز اندازه ذرات، تعیین درصد ذراتی از پودر پلیمری است که در یک بازه مشخص از نظر اندازه برحسب میکرومتر قرار گرفته‌اند. در روش سنتی، الک‌هایی با قطر منافذ مشخص به ترتیب افزایش قطر از پایین به بالا بر روی هم سوار می‌شوند و مجموعه حاصل، بر روی یک Shaker قرار می‌گیرد. وزن مشخصی از

پودر پلیمری درون الک بالایی ریخته می‌شود و در اثر لرزش حاصل از Shaker، ذرات پلیمر بر اساس قطر بین الک‌ها توزیع می‌شوند. با توزین مقدار پلیمر باقیمانده در هریک از الک‌ها، درصد ذراتی که در بازه اندازه منافذ الک مزبور و الک بالایی خود قرار گرفته‌اند، تعیین می‌گردد.

در روش دستگاهی، علاوه بر درصد ذرات، اندازه متوسط ذرات (APS)^{۱۲} نیز قابل تعیین است. سهولت انجام آنالیز و همچنین دقت بسیار بالا، از مزایای روش دستگاهی به شمار می‌رود.

PARSETHYLENE KISH

¹²) Average Particle Size

۱-۵- اهداف کار پژوهشی حاضر

نظر به اهمیت و کاربرد بسیار گسترده پلی اتیلن و تحقیقات گسترده در زمینه تولید گریدهای مختلف متناسب با مصارف گوناگون و با سیستم‌های کاتالیستی متفاوت، در کار حاضر نیز با بهره‌گیری از کارهای گذشته اقدام به تولید دو گرید از پلی اتیلن با استفاده از کاتالیزور فیلیپس در فاز دوغابی^{۱۳} شده است. در این کار، کاتالیزور مورد استفاده کاتالیزور فیلیپس صنعتی مورد استفاده در شرکت پلیمر آریا ساسول می‌باشد. در این شرکت تولید پلی اتیلن با تکنولوژی پلیمریزاسیون فاز گازی با کاتالیزور فیلیپس صورت می‌گیرد. در کار حاضر کاتالیزور مذکور در پلیمریزاسیون دوغابی پلی اتیلن بکار گرفته خواهد شد و پارامترهای مختلف از قبیل اثر تری‌آلکیل آلومینیم، اثر کومونومر ۱-هگزن و همچنین اثر هیدروژن بر روی اکتیویته کاتالیست و همچنین برخی از خصوصیات محصولات پلیمری حاصل بررسی خواهد شد. کل فرآیند پلیمریزاسیون دوغابی در حلال هگزان تولید داخل انجام خواهد گرفت و قابلیت استفاده از این حلال در کار با این کاتالیزورهای حساس بررسی و امکان‌سنجی خواهد شد.

¹³⁾ Slurry phase

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

۲-۱-۱- هگزان نرمال (n-Hexane)

مایعی بی‌رنگ، شفاف و با بوی نسبتاً نافذ می‌باشد که بعنوان حلال در سیستم پلیمریزاسیون استفاده شده است. گرید تولید داخل این ماده از طرف مجتمع پتروشیمی تبریز و گرید وارداتی آن از طرف شرکت پلیمر آریا ساسول در اختیار این پروژه قرار گرفته است.

۲-۱-۲- هگزن (1-Hexene)

مایعی بی‌رنگ و شفاف است که بوی بسیار تندی دارد. این ماده در بخشی از کار بعنوان کومونومر در سیستم پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده از شرکت Merck آلمان خریداری شده است.

۲-۱-۳- محلول تری n- اکتیل آلومینیم (TnOA) در هگزان نرمال

محلولی بی‌رنگ است که در سیستم پلیمریزاسیون بعنوان خشک کننده حلال و همچنین حذف کننده ناخالصی‌ها بکار برده شده است. این محلول از طرف مجتمع پتروشیمی تبریز در اختیار این طرح قرار گرفته است.

۲-۱-۴- کاتالیزور فیلیپی (Phillips Catalyst)

کاتالیزور فیلیپس مورد استفاده در این پروژه، جامدی پودری شکل با ذرات یکنواخت و به رنگ زرد کم‌رنگ می‌باشد که به دلیل سمیت بالا و همچنین غیرفعال شدن آن در اثر تماس با هوای آزاد، در یک ظرف مخصوص و تحت اتمسفر بی‌اثر نیتروژن نگهداری شده و مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده از طرف شرکت پلیمر آریا ساسول در اختیار این پروژه قرار داده شده است.

۲-۱-۵- اتیلن (Ethylene)

گازی بی‌رنگ و آتشگیر می‌باشد که بعنوان مونومر در سیستم پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده از طرف مجتمع پتروشیمی تبریز در اختیار این طرح قرار داده شده است.

۲-۱-۶- هیدروژن (H_2)

گازی بی‌رنگ و بشدت آتشگیر می‌باشد که در بخشی از کار بعنوان عامل کنترل کننده جرم مولکولی محصول بکار برده شده است. این ماده نیز از طرف مجتمع پتروشیمی تبریز در اختیار این پروژه قرار گرفته است.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۲-۲-۱- راکتور تحقیقاتی

کلیه واکنش‌های پلیمریزاسیون در این پروژه در راکتور تحقیقاتی بوچی ۵ لیتری واقع در آزمایشگاه واحد تولید پلی‌اتیلن مجتمع پتروشیمی تبریز انجام گرفته است.

۲-۲-۲- دستگاه تعیین سرعت جریان مذاب

داده‌های مربوط به سرعت جریان مذاب نمونه‌های حاصل از این پروژه با استفاده از دستگاه Melt Flow@on-3300 ساخت کمپانی KARG آلمان بدست آمده است.

۲-۲-۳- دستگاه تعیین دانسیته حالت مذاب

داده‌های مربوط به دانسیته حالت مذاب نمونه‌های سنتز شده در این پروژه با استفاده از دستگاه D-H100 ساخت کمپانی Toyoseiki ژاپن حاصل شده است.

۲-۲-۴- دستگاه آنالیز اندازه ذرات

آنالیز اندازه ذرات نمونه‌های حاصل از این طرح با استفاده از دستگاه Malvern Series 2600 ساخت کمپانی Malvern Instruments بریتانیا انجام گرفته است.

۲-۳- روش‌های تجربی

۲-۳-۱- شمای کلی راکتور

پیش از بررسی جزئیات هریک از واکنش‌ها، در ابتدا لازم است توضیحاتی در ارتباط با شمای کلی راکتور و همچنین روش‌های تزریق واکنشگرها به درون آن ارائه گردد.

راکتور تحقیقاتی مورد استفاده در این طرح شامل ۵ ورودی است، که ۴ ورودی آن مربوط به خطوط اتیلن، هیدروژن، نیتروژن و حلال بوده و ورودی پنجم آب مورد نیاز حمام جهت اعمال حرارت به راکتور و نیز کنترل دما را تأمین می‌کند. حلال ورودی به راکتور ابتدا وارد مخزن حلال می‌گردد که در قسمت فوقانی راکتور تعبیه شده است، و از آنجا به درون استوانهٔ مدرجی که پیپت تانک نام دارد وارد می‌شود. ورود حلال به درون راکتور از طریق پیپت تانک انجام می‌گیرد.

نقش نیتروژن در این میان بعنوان عامل ایجاد اتمسفر بی‌اثر در کلیهٔ قسمت‌های راکتور بسیار مهم است، زیرا ورود اکسیژن و رطوبت به درون راکتور حتی در مقادیر بسیار کم، واکنش پلیمریزاسیون را متوقف می‌سازد. بنابراین باید توجه داشت، موادی غیر از آنچه توسط خطوط ورودی به راکتور وارد می‌شوند نیز باید کاملاً عاری از اکسیژن بوده و تحت اتمسفر بی‌اثر به درون آن تزریق گردند. از جملهٔ این مواد، محلول تری‌آلکیل آلومینیم است، که درون ظرف مخصوصی تحت محیط بی‌اثر نگهداری می‌شود. هنگام انتقال این ماده به درون راکتور، حتماً باید ظرف حاوی محلول و همچنین پیپت مورد استفاده تحت جریان نیتروژن باشند. بدین منظور، ۴ خروجی نیتروژن در قسمت جلویی راکتور تعبیه شده است. کاتالیزور نیز علاوه بر اینکه باید تحت اتمسفر نیتروژن از ظرف اصلی به درون ظرف کوچکتر انتقال یابد، هنگام تزریق به درون راکتور نیز باید در محیط بی‌اثر قرار داشته باشد. موادی نظیر ۱-هگزن در این طرح که در ظروف معمولی مواد شیمیایی نگهداری می‌شوند، باید پیش از تزریق توسط پیپتی که متصل به جریان نیتروژن است و با آن انتقال و تزریق صورت می‌گیرد، کاملاً گاز زدایی گردند.

در ادامهٔ این فصل، بیشتر به جزئیات کمی هریک از واکنش‌ها پرداخته می‌شود و بدلیل ارائهٔ توضیحات مربوط به شمای کلی راکتور و همچنین نقل و انتقال مواد در این بخش، از تکرار مجدد آن در بخش‌های بعدی خودداری می‌گردد.

۲-۳-۲- بررسی اثر TnOA

جهت بررسی تأثیر مقادیر مختلف TnOA بر روی فعالیت کاتالیست و بدنبال آن میزان محصول تولید شده، لازم است مقدار کاتالیزور تزریقی به راکتور، مقدار حلال، فشار اتیلن و همچنین دمای اعمال شده به راکتور در هر بیج پلیمریزاسیون ثابت در نظر گرفته شوند، تا صرفاً تغییر مقدار TnOA اثر احتمالی خود را بر روی فعالیت کاتالیست نشان دهد. بدین منظور مقدار ثابت ۲ لیتر حلال، ۷۰۰ میلی گرم کاتالیزور و فشار ۸ bar اتیلن در هر بیج در نظر گرفته شد، که پس از رسیدن دمای راکتور به ۷۰°C، تزریق اتیلن انجام می گرفت. در ابتدا حلال به درون راکتور تزریق شده و پس از آن در هر بیج مقادیر مختلف TnOA با غلظت ۰/۶ M به آن افزوده شد. این مقادیر به ترتیب ۳۰، ۲۰، ۱۰، ۵، ۱ و ۰/۵ میلی لیتر بود و در نهایت یک بیج بدون افزودن TnOA مورد آزمایش قرار گرفت. پس از تزریق TnOA، همزن راکتور را فعال نموده و بمدت ۵ دقیقه فرصت داده شد تا محتویات درون راکتور کاملاً یکنواخت گردد. لازم به ذکر است که همزن راکتور سرعتی برابر با ۷۵۰ rpm داشته و عمل همزدن تا اختتام واکنش و تخلیه راکتور ضروری می باشد.

پس از گذشت ۵ دقیقه، تزریق کاتالیزور به درون راکتور انجام گرفت و پس از تنظیم فشار اولیه راکتور در ۰/۳ bar، اعمال دما صورت گرفت. بدیهی است که رفته رفته با افزایش دمای راکتور و بالا رفتن فشار بخار حلال درون آن، فشار راکتور بیشتر می شود. با رسیدن دمای راکتور به ۷۰°C، تزریق اتیلن به راکتور آغاز گردید. در هر لحظه از واکنش مقادیر دما، فشار و همچنین شدت جریان اتیلن ورودی به راکتور بر حسب گرم بر ساعت که معیاری از فعالیت کاتالیست می باشد، علاوه بر نمایشگرهای تعبیه شده بر روی راکتور، بر روی

کاغذ ثبات نیز ثبت می‌گردد. زمان واکنش از لحظه اعمال جریان اتیلن به راکتور، ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

پس از گذشت زمان یاد شده، جریان اتیلن را قطع نموده و اندکی فرصت داده شد تا اتیلن باقیمانده در راکتور نیز مصرف شده و فشار راکتور کاهش یابد. متعاقب کاهش فشار، اعمال کاهش دمای راکتور نیز تا رسیدن دما به زیر 30°C انجام گرفت و سپس محتویات راکتور به درون ظرف مخصوص جمع‌کننده محصول تخلیه گردید. محصول بدست آمده پس از خشک شدن کامل، مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۳-۳- بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن

در این بخش از کار، اثر کومونومر ۱-هگزن در کوپلیمریزاسیون اتیلن بررسی می‌گردد که موجب ایجاد گروه‌های آویزان چهار کربنی در طول زنجیر پلی اتیلن می‌شود. این گروه‌های آویزان اثر مستقیم بر روی مورفولوژی و خواص فیزیکی محصول دارد. پیش از پرداختن به جزئیات آزمایش، لازم است به این نکته اشاره شود که با توجه به توضیحاتی که در فصل بعد در مورد بررسی اثر TnOA ارائه شده است، بیشترین مقدار فعالیت کاتالیست با افزودن ۱ میلی‌لیتر از TnOA بدست آمده است، بنابراین انتظار می‌رود که در ادامه کار نیز از این مقدار TnOA استفاده شود. با توجه به اینکه ۱- هگزن مورد استفاده کاملاً خشک نبوده و حاوی مقدار جزیی رطوبت می‌باشد، در این بخش از ۲ میلی‌لیتر TnOA در هر بیج استفاده شده است تا نسبت به از بین رفتن رطوبت موجود در ۱- هگزن نیز اطمینان حاصل شود. در ادامه که به بررسی اثر هیدروژن خواهیم پرداخت، مقدار TnOA افزوده شده به راکتور همان ۱ میلی‌لیتر خواهد بود.

مشابه آزمایشات مربوط به اثر TnOA، ابتدا ۲ لیتر حلال به درون راکتور تزریق شده و پس از آن به ترتیب مقادیر مختلف ۱- هگزن به ازای هر بیج و همچنین ۲ میلی‌لیتر TnOA به راکتور افزوده شد. مقادیر ۱- هگزن به ترتیب برابر با ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر بود. در ادامه، پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار ۷۰۰ میلی‌گرم کاتالیست به درون راکتور تزریق گردیده و پس از افزایش دما و حصول دمای 70°C ، ورود اتیلن به راکتور

انجام گرفت. در این مورد نیز زمان در نظر گرفته شده ۳۰ دقیقه بود. تخلیه راکتور و استحصال محصول همانند آزمایشات بخش قبل انجام گرفت.

۲-۳-۴- بررسی اثر هیدروژن

به منظور بررسی اثر هیدروژن بر روی خواص محصول، ابتدا ۲ لیتر حلال و سپس ۱ میلی لیتر TnOA وارد راکتور گردیده و بقیه مراحل مشابه بخش های پیشین انجام گرفت. پس از تنظیم فشار اولیه راکتور در ۰/۳ bar و پیش از اعمال دما، مقادیر متفاوتی از فشار هیدروژن به ازای هر بچ به راکتور تزریق شد و سپس اعمال دما و انجام سایر مراحل صورت گرفت. این فشارها به ترتیب عبارت بودند از: ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۰۹ و ۰/۱ bar. در انتها محصولات حاصل از هر بچ جهت بررسی خصوصیات فیزیکی مورد آنالیز قرار گرفتند.

۲-۳-۵- کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن

با تلفیق آزمایشات انجام یافته در دو بخش قبل، به بررسی کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن پرداخته شد. با توجه به توضیحات مربوط به بررسی اثر هیدروژن در فصل بعد، بیشترین مقدار فعالیت کاتالیست در فشار ۰/۰۳ bar حاصل شده است، بنابراین در آزمایشات این بخش فشار هیدروژن در مقدار یاد شده تنظیم و کومونومر ۱- هگزن در دو مقدار ۱۰ و ۲۰ میلی لیتر به درون راکتور تزریق گردید. در این قسمت نیز بدلیل حضور ۱- هگزن در محیط واکنش، از ۲ میلی لیتر TnOA استفاده شد. مقادیر حلال و کاتالیزور، فشار اتیلن، دمای اعمال شده به راکتور، زمان در نظر گرفته شده و نیز سایر مراحل واکنش مشابه آزمایشات قبلی می باشد.

۲-۳-۶- بررسی اثر جایگزینی حلال

تمامی واکنش‌هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، همگی در حلال هگزان تولید داخل انجام شده‌اند، بنابراین انجام پذیری این واکنش‌ها در حلال تولید داخل به اثبات رسیده است. اما در ادامه به منظور مقایسه قابلیت تولید محصول و فعالیت کاتالیست در حلال تولید داخل با حلال خارجی، واکنش پلیمریزاسیون در حلال خارجی در شرایطی کاملاً مشابه با پلیمریزاسیون در حلال ایرانی تولید داخل انجام گرفت. به منظور زدودن هر گونه ناخالصی و رطوبت جذب شده در جریان نمونه‌گیری و انتقال از شرکت پلیمر آریا ساسول به پتروشیمی تبریز، حلال مذکور آب زدایی شد و تحت اتمسفر بی اثر تقطیر گردید. حلال مذکور در درون راکتور به مدت یکساعت اکسیژن زدایی شد. پس از گاز زدایی کامل حلال، ۱ میلی لیتر TnOA به آن افزوده شد تا شرایط واکنش عیناً مشابه حلال تولید داخل باشد. سایر مراحل واکنش نظیر واکنش‌های قبلی می‌باشد.

۳-۱- روند کلی واکنش پلیمریزاسیون اتیلن

واکنش اصلی پلیمریزاسیون اتیلن به صورت پلیمریزاسیون دوغابی و در حلال هگزان انجام گرفت، و فشار گاز اتیلن به کار برده شده ۸ بار می باشد. در اثر تماس مونومر اتیلن با ذرات کاتالیزور سوسپانسی شده در حلال هگزان، بر طبق مکانیسم احتمالی ذکر شده در بخش ۱-۲ پلیمریزاسیون اتیلن انجام می پذیرد. ذرات پلیمری همزمان با تشکیل، در هگزان غوطه ور شده و موجب کدر شدن آن می گردند. پس از اتمام واکنش، جهت جدا نمودن محصول پلیمری کفایست محتوای راکتور از درون کیسه ای که به آن کیسه جمع کننده گفته می شود، عبور داده شود. در اینحالت پلی اتیلن تولید شده درون کیسه باقی مانده و از حلال جداسازی می شود. نیروی محرک واقعی برای انجام فرآیند، کاتالیست می باشد. کلید موفقیت در تولید پلی اولفین ها تصور کاتالیست به عنوان یک پایه و اساس برای توسعه فرآیند و به دنبال آن محصول دهی بوده است.

از عوامل تأثیرگذار بر انجام واکنش پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزورهای فلزات واسطه، حضور تری آلکیل آلومینیم به مقدار مناسب در محیط واکنش است. این ماده طبق واکنش صفحه بعد رطوبت و ناخالصی های احتمالی موجود در حلال را که حتی مقدار ناچیزی از آن موجب متوقف شدن واکنش پلیمریزاسیون می گردد، از بین می برد.



شکل (۳-۱) - واکنش حذف رطوبت توسط تری آلکیل آلومینیم

همانطور که در معادله بالا مشاهده می‌شود، حذف رطوبت با تشکیل هیدروکسید آلومینیم و آزاد شدن آلکان مربوطه انجام می‌گیرد. ترکیباتی نظیر تری‌آلکیل آلومینیم اصطلاحاً مواد جاروب کننده^{۱۴} نامیده می‌شوند.

نکته‌ای که ذکر آن در این قسمت ضروری به نظر می‌رسد، اینست که در مورد کاتالیزورهای زیگلر - ناتا، تری‌آلکیل آلومینیم علاوه بر اینکه از بین برنده رطوبت محیط است، کوکاتالیست واکنش نیز می‌باشد، بنابراین در مورد این دسته از کاتالیزورها مقدار بکار رفته از این ماده باید کاملاً محاسبه شده و رعایت گردد. اما در مورد کاتالیزورهای فیلیپس اساساً نیازی به کوکاتالیست نیست و این ماده صرفاً از بین برنده رطوبت و ناخالصی‌های احتمالی یا اصطلاحاً ماده جاروب کننده می‌باشد. بنابراین در اینحالت مقدار تری‌آلکیل آلومینیم باید در یک مقدار مینیمم مناسب تنظیم شود تا علاوه بر عملکرد قابل قبول در حذف رطوبت و ناخالصی‌ها، موجب ایجاد مزاحمت برای کاتالیزور و کاهش فعالیت آن نگردد. بررسی این اثر یکی از اهداف این پروژه می‌باشد که در ادامه به جزئیات نتایج آن پرداخته شده است.

۳-۲- بررسی اثر TnOA

داده‌های مربوط به قابلیت تولید محصول، سرعت جریان مذاب، دانسیته، دانسیته توده‌ای و همچنین اندازه متوسط ذرات در مقادیر متفاوت از TnOA برای محصولات بدست آمده در جدول ۳-۱ گردآوری شده است. همچنین درصد اندازه ذرات در بازه‌های مختلف در جدول ۳-۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۳-۱، هنگامیکه مقدار TnOA کمتر از یک میلی‌لیتر به محیط واکنش افزوده شده است، واکنش پلیمریزاسیون ناموفق بوده است. علت این امر را می‌توان به وجود برخی از ناخالصی‌های موجود در محیط و ناکافی بودن مقدار TnOA نسبت داد، در نتیجه این ناخالصی‌ها موجب مسموم شدن سایت‌های فعال کاتالیزور گردیده و از فعالیت آن جلوگیری

¹⁴) Scavenger

می‌کنند. همچنین با توجه به جدول زیر، در حالتی که مقدار TnOA در شرایط پلیمریزاسیون انجام شده یک میلی‌لیتر می‌باشد، کاتالیزور بیشترین فعالیت را از خود نشان داده است.

جدول (۱-۳) - داده‌های مربوط به بررسی اثر TnOA در پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیت بر پایه کروم

TnOA (ml)	Productivity [g(Polym.)/g(Cat.).h]	MFI	Density (kg/m ³)	Bulk Density (g/cm ³)	APS (μm)
30.0	442.86	0.48	957.80	0.360	323
20.0	400.00	0.45	N.M	0.360	337
10.0	428.57	0.62	957.10	0.353	333
5.0	377.71	0.75	956.55	0.350	345
1.0	771.42	1.38	958.75	0.280	394
0.5	N.R	-	-	-	-
0.0	N.R	-	-	-	-

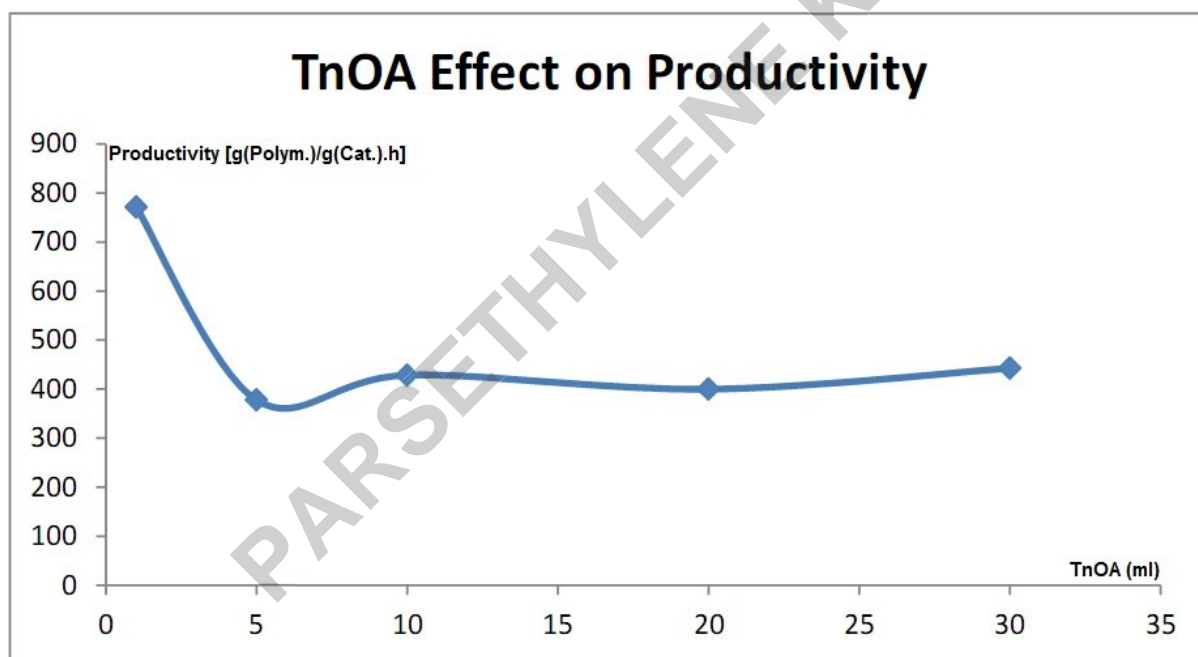
N.M= Not Measured, N.R= No Reaction

جدول (۲-۳) - درصد توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر TnOA

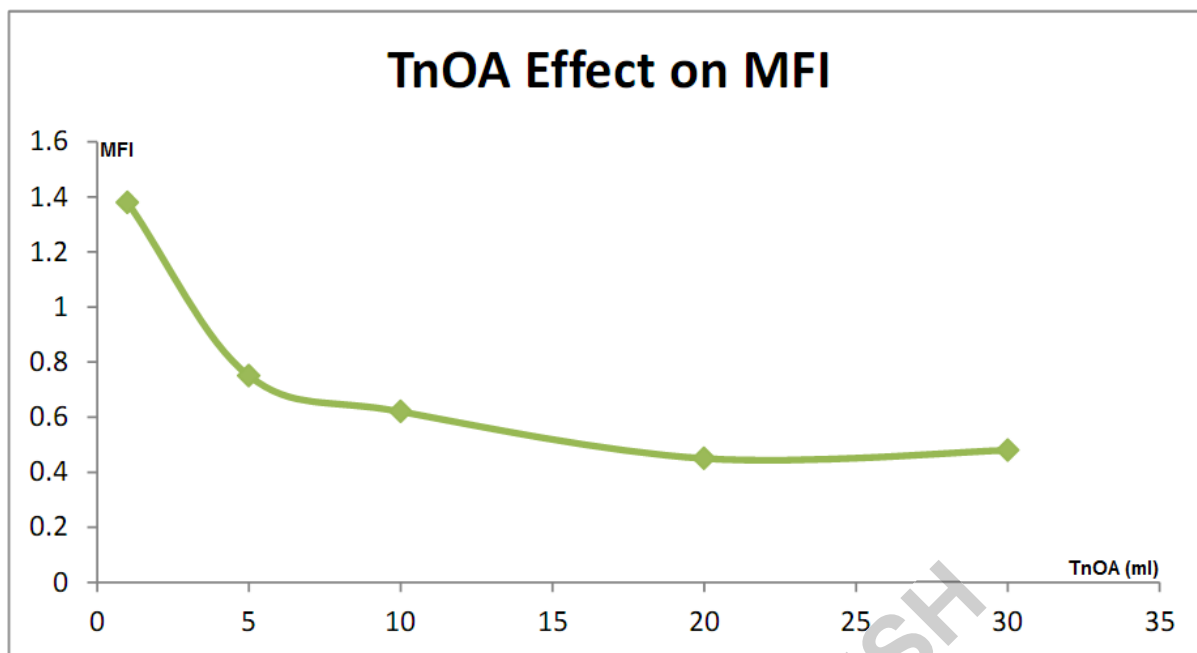
TnOA (ml)	≥ 1.00 mm (%)	500 μm ≤ P.S < 1.00 mm (%)	250 μm ≤ P.S < 500 μm (%)	125 μm ≤ P.S < 250 μm (%)	< 125 μm (%)
30.0	0.03	1.41	76.71	21.66	0.18
20.0	0.04	1.78	79.36	18.24	0.58
10.0	0.01	1.88	78.17	19.50	0.44
5.0	0.03	2.78	80.26	16.66	0.27
1.0	4.35	8.08	70.28	16.88	0.41
0.5	-	-	-	-	-
0.0	-	-	-	-	-

با مشاهده داده‌های جداول فوق، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش بیشتر TnOA، فعالیت کاتالیزور و متعاقب آن قابلیت تولید محصول با کاهش چشمگیری مواجه شده است، که علت این امر احتمالاً تشکیل کمپلکس آلومینیم - کروم در غلظت‌های بالای TnOA می‌باشد. تشکیل کمپلکس مانع از رسیدن اتیلن به سایت‌های فعال کاتالیزور گردیده و از واکنش پلیمریزاسیون جلوگیری می‌کند.

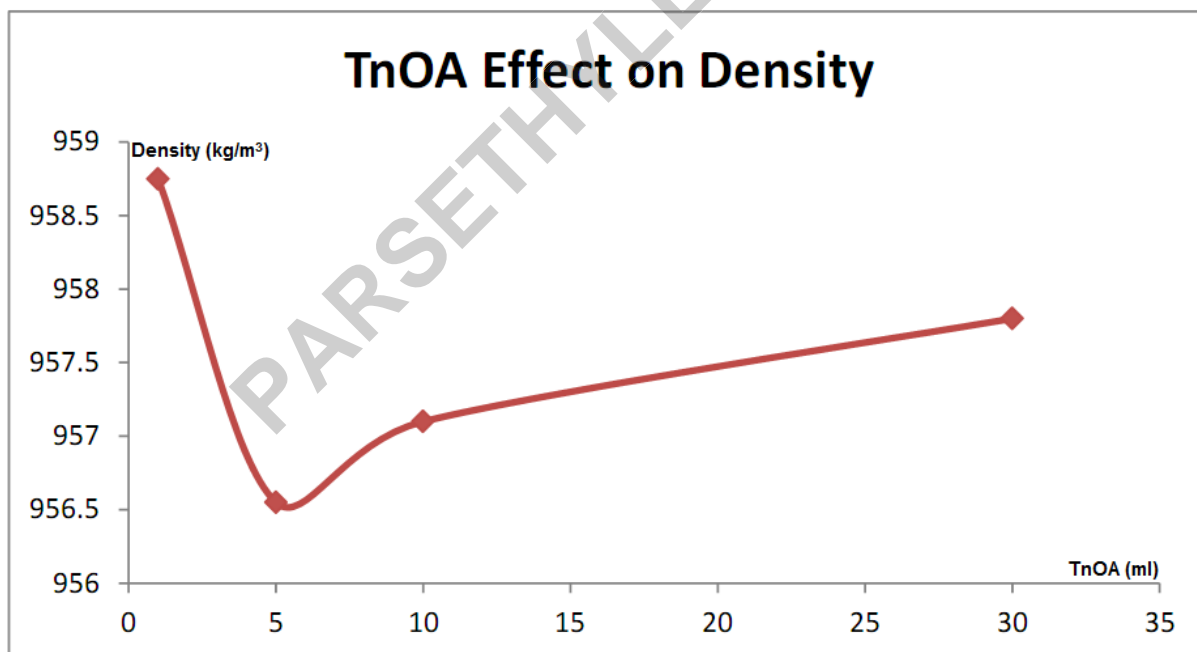
با توجه به جدول ۳-۲، با افزودن مقادیر بیشتر از ۱ میلی لیتر TnOA، درصد ذراتی که در بازه بین ۲۵۰ تا ۵۰۰ میکرون قرار دارند افزایش یافته است، که این امر نشاندهنده خطی تر شدن توزیع اندازه ذرات می باشد. خطی تر شدن توزیع اندازه ذرات منجر به کاهش سرعت جریان مذاب محصول می گردد که در جدول ۳-۱ این مسئله کاملاً مشهود است. می توان گفت تغییر در توزیع اندازه ذرات در واقع تغییر در مورفولوژی پلیمر است. دیاگرام های مربوط به تأثیر تغییر در مقدار TnOA بر روی قابلیت تولید محصول، سرعت جریان مذاب، دانسیته، دانسیته توده ای و همچنین اندازه متوسط ذرات به ترتیب در شکل های ۳-۲، ۳-۳، ۳-۴، ۳-۵ و ۳-۶ و نیز هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.



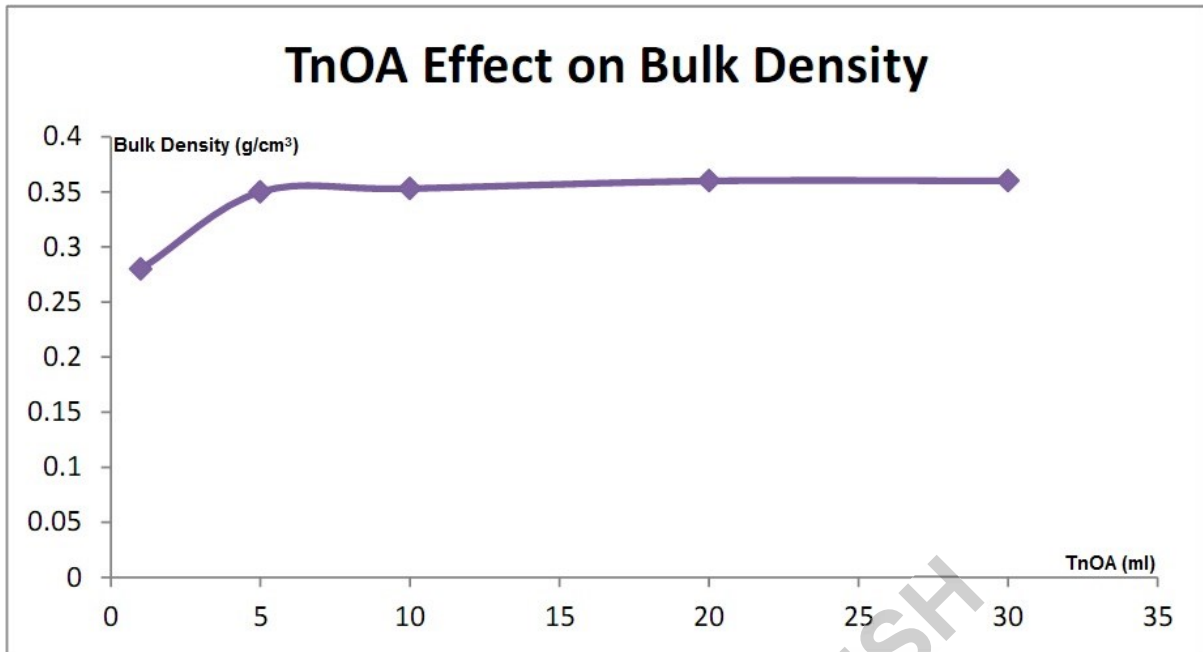
شکل (۳-۲) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی قابلیت تولید محصول



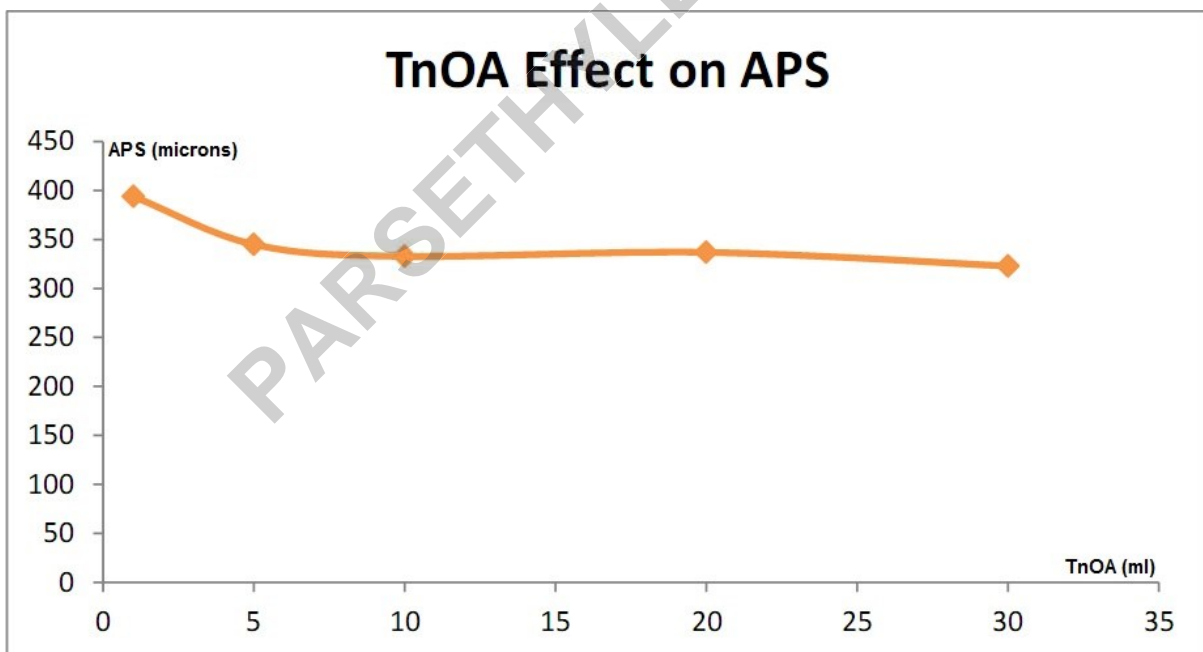
شکل (۳-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی سرعت جریان مذاب



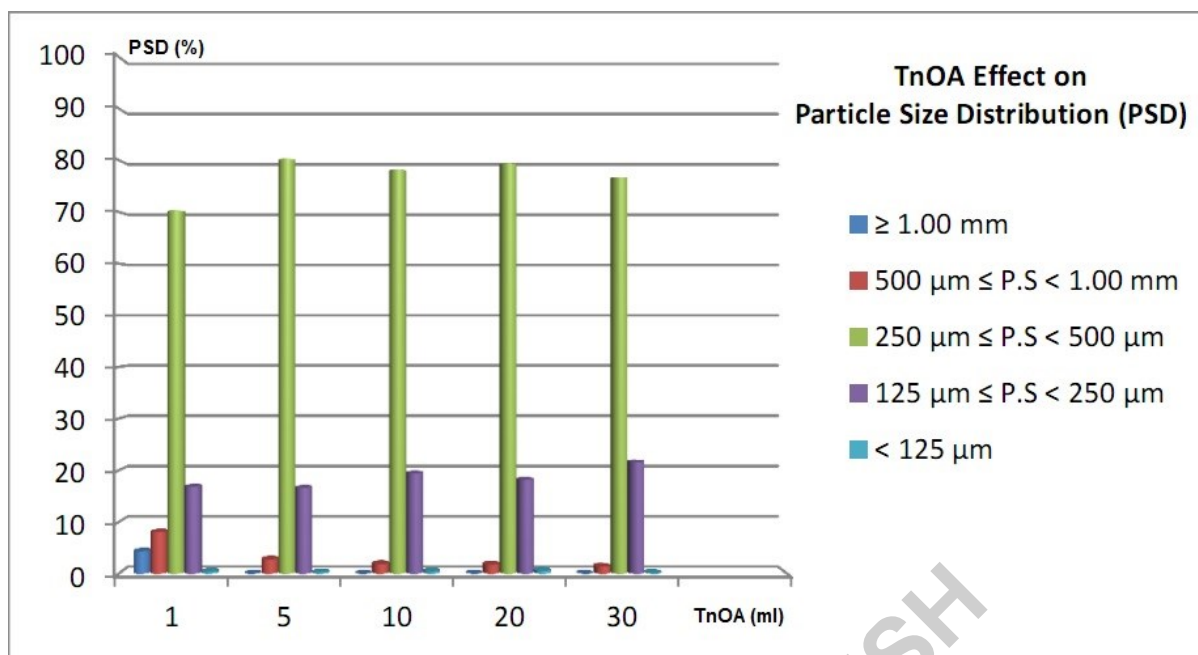
شکل (۴-۳) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی دانسیته



شکل (۳-۵) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی دانسیته توده‌ای



شکل (۳-۶) - دیاگرام مربوط به اثر TnOA بر روی اندازه متوسط ذرات



شکل (۷-۳) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر TnOA

۳-۳- بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن

کوپلیمریزاسیون اتیلن با کومونومرهای پروپن، ۱- بوتن، ۱- پنتن، ۱- هگزن و ۱- اکتن تشکیل پلی اتیلن خطی بادانسیته پایین را می دهد (LLDPE). این کوپلیمرها درصنعت ازاهمیت ویژه ای برخوردارند و نسبت به هموپلیمرها سرعت رشد بیشتری دارند. به واسطه شرکت α - اولفین ها درپلیمریزاسیون اتیلن، شاخه های کوتاهی درزنجیرهای پلیمری ایجاد می شودکه وجود این شاخه ها موجب می شود که کوپلیمر بدست آمده دمای ذوب پایین، کریستالینیته پایین ودانسیته پایین را از خود نشان دهد. فیلم های ساخته شده بااین کوپلیمرها دارای قدرت انعطاف پذیری بالا و قابلیت پروسه پذیری بهتری می باشند.

کاربرد عمده این کوپلیمرها درصنایع بسته بندی، درتهیه فیلم های با قابلیت عبور بخار آب پایین، درتولید فیلم های الاستیک، درتولید روپوش کابل ها و درزمینه تجهیزات پزشکی می باشد. همچنین این کوپلیمرها درتولید فویل ها و فیبرهای الاستیک و به عنوان افزودنی ها و غیره می توانند کاربردهای فراوانی داشته باشند.

داده‌های مربوط به بررسی اثر کومونومر ۱-هگزن در جدول ۳-۳ و درصد توزیع اندازه ذرات در جدول ۳-۳-۴ گردآوری شده است. با توجه به جدول ۳-۳، می‌توان نتیجه گرفت که در کار حاضر و در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن با کاتالیزور فیلیپس بکار رفته، برخلاف انتظار با مقادیر ۱-هگزن بکار گرفته شده در پلیمریزاسیون اتیلن در این کار بر خلاف انتظار تأثیر قابل ذکری بر دانسیته محصولات مشاهده نشده است و افزودن کومونومر صرفاً باعث کاهش فعالیت کاتالیست شده است. کاهش فعالیت کاتالیست در این حالت موجب تولید الیگومرها و پلیمرهایی با جرم مولکولی پایین می‌گردد، که این اثر در MFI کاملاً مشخص است. همانگونه که در این جدول مشاهده می‌شود، افزایش مقدار ۱-هگزن موجب افزایش مقدار MFI گردیده است.

جدول (۳-۳) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کومونومر ۱-هگزن

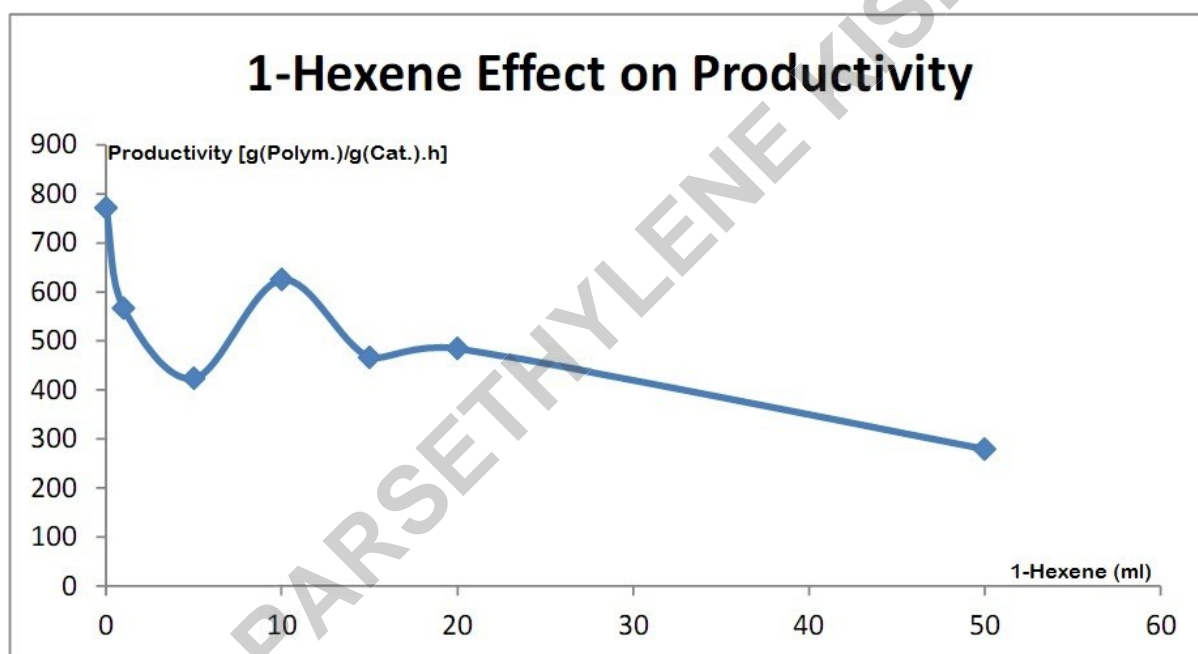
1-Hexene (ml)	Productivity [g(Polym.)/g(Cat.).h]	MFI	Density (kg/m ³)	Bulk Density (g/cm ³)	APS (μm)
0.0	771.42	1.38	958.75	0.280	394
1.0	566.66	1.75	959.50	0.350	367
5.0	423.52	1.12	958.65	0.330	368
10.0	625.00	2.99	960.30	0.370	386
15.0	466.66	2.16	959.30	0.370	361
20.0	484.21	2.00	953.80	0.380	347
50.0	279.33	0.80	954.40	0.364	N.M

N.M= Not Measured

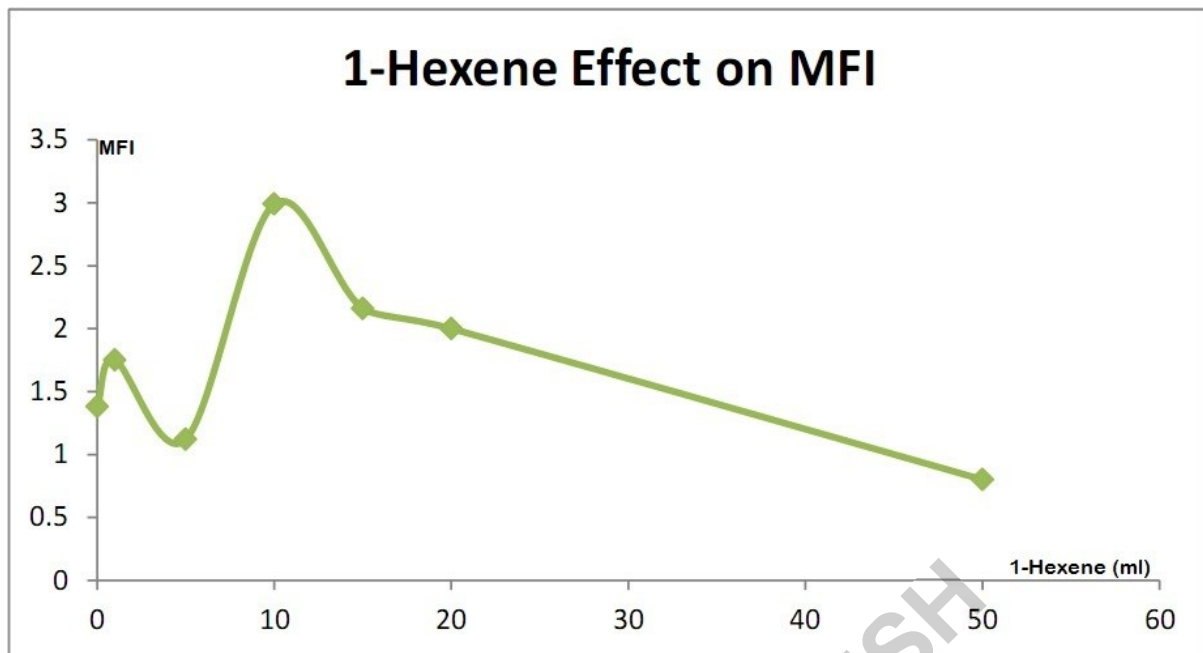
از طرف دیگر، افزایش تولید الیگومرها و پلیمرهایی با جرم مولکولی پایین، منجر به کاهش اندازه متوسط ذرات شده است که این اثر افزایش دانسیته توده‌ای محصولات را به دنبال داشته است. دیاگرام‌های مربوط به جدول ۳-۳ و همچنین هیستوگرام جدول ۳-۴ به ترتیب در شکل‌های ۳-۸ تا ۳-۱۳ آورده شده است.

جدول (۴-۳) - درصد توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کومونومر ۱-هگزن

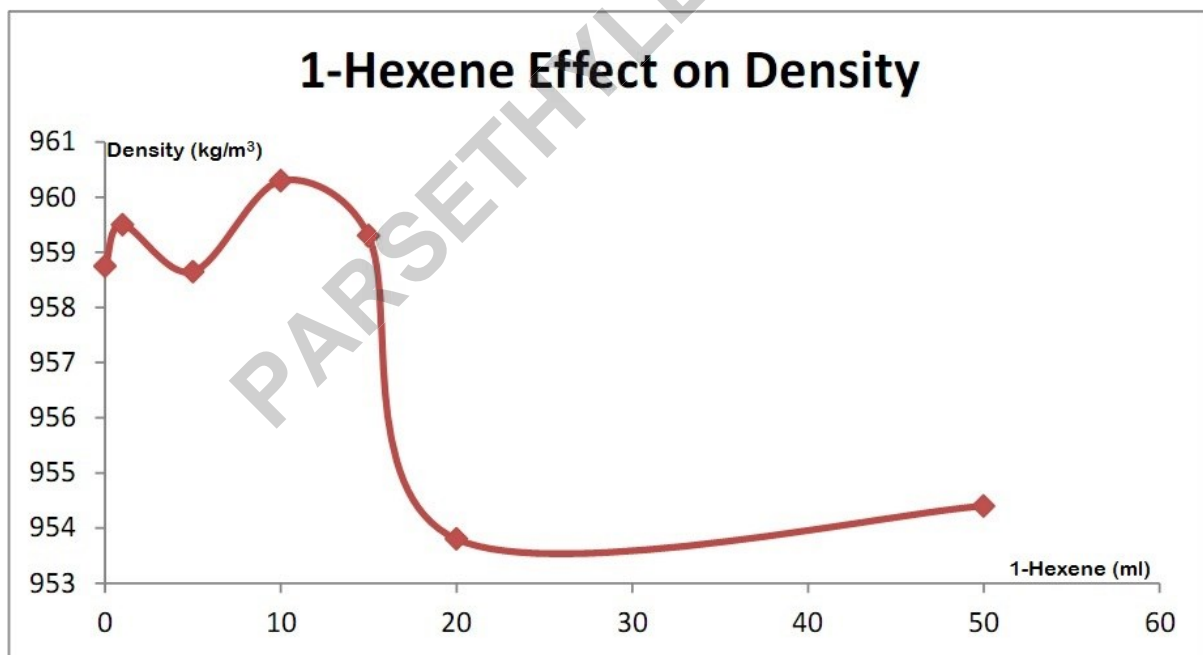
1-Hexene (ml)	≥ 1.00 mm (%)	$500 \mu\text{m} \leq \text{P.S} < 1.00$ mm (%)	$250 \mu\text{m} \leq \text{P.S} < 500 \mu\text{m}$ (%)	$125 \mu\text{m} \leq \text{P.S} < 250 \mu\text{m}$ (%)	$< 125 \mu\text{m}$ (%)
0.0	4.35	8.08	70.28	16.88	0.41
1.0	-	4.28	84.37	11.18	0.17
5.0	-	4.05	83.65	12.12	0.18
10.0	-	8.20	88.34	3.35	0.11
15.0	0.04	4.15	83.37	12.18	0.26
20.0	0.03	3.13	84.11	12.53	0.20
50.0	0.36	5.56	82.92	10.94	0.22



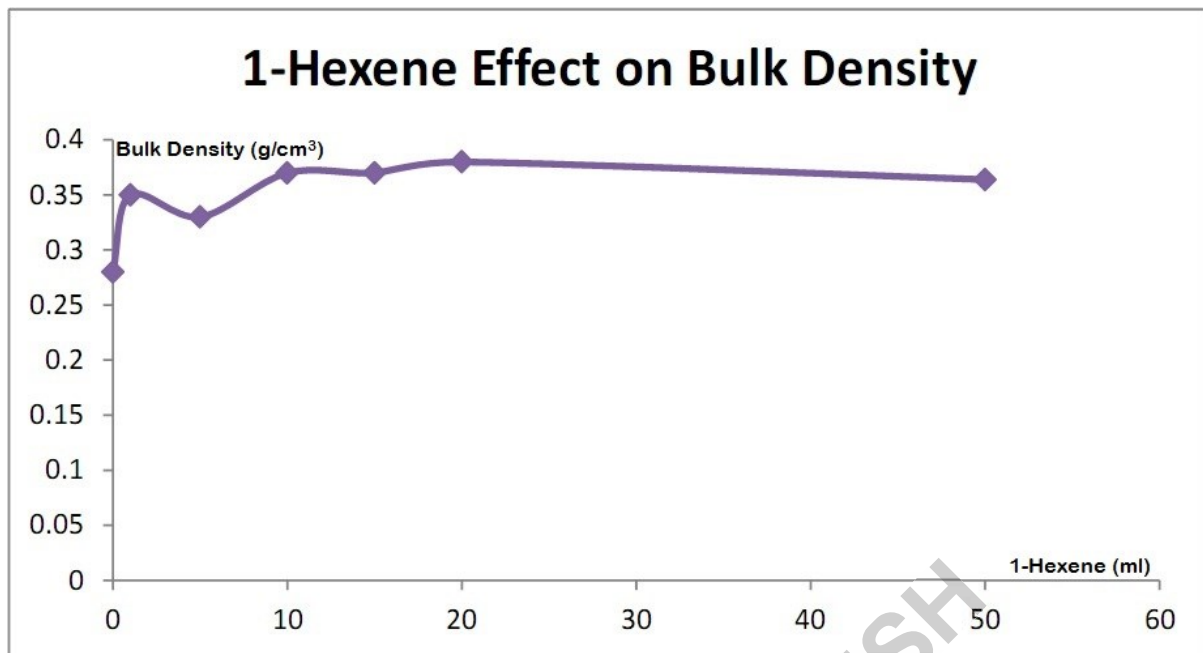
شکل (۸-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی قابلیت تولید محصول



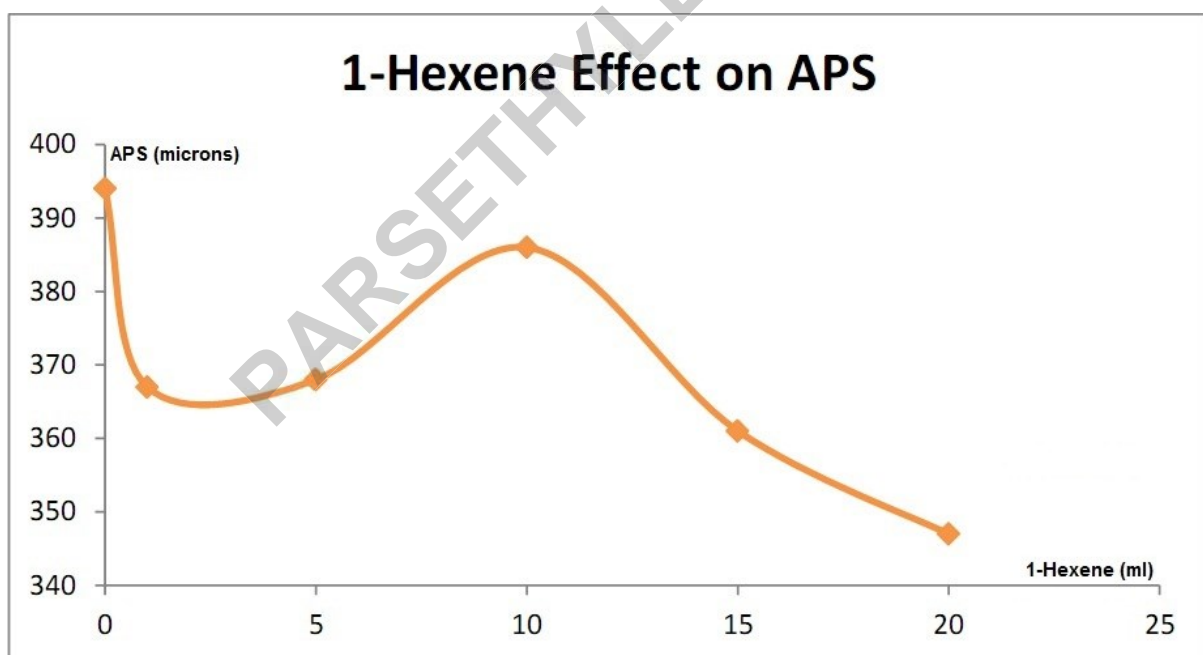
شکل (۹-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱-هگزن بر روی سرعت جریان مذاب



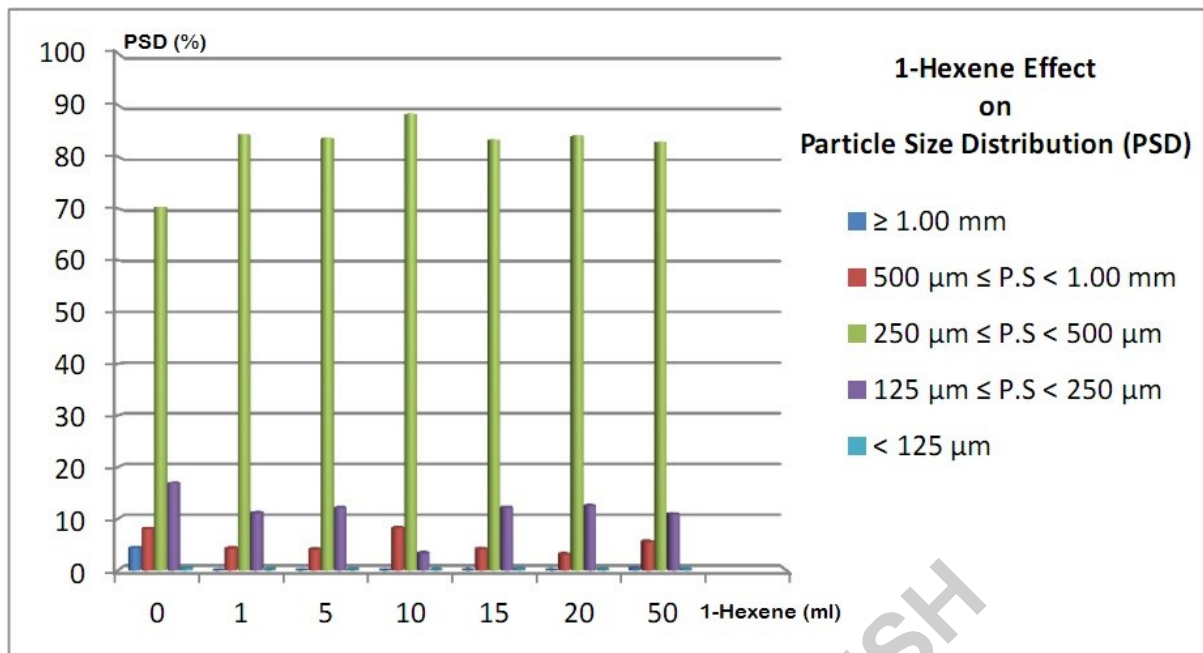
شکل (۱۰-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱-هگزن بر روی دانسیته



شکل (۱۱-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی دانسیته توده‌ای



شکل (۱۲-۳) - دیاگرام مربوط به اثر کومونومر ۱- هگزن بر روی اندازه متوسط ذرات



شکل (۳-۱۳) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر کومونومر ۱-هگزن

۳-۴- بررسی اثر هیدروژن

جداول ۳-۵ و ۳-۶ به ترتیب داده‌های مربوط به بررسی اثر تغییر در غلظت هیدروژن را نشان می‌دهند. همانطور که می‌دانیم، هیدروژن به عنوان عامل انتقال، باعث غیرفعال شدن زنجیرهای پلیمری در حال رشد و آغاز پلیمریزاسیون با مراکز فعال جدید می‌گردد که نتیجه آن، کاهش جرم مولکولی و یا اصطلاحاً کنترل جرم مولکولی پلیمرها می‌باشد. واکنش انتقال به هیدروژن در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل (۳-۱۴) - واکنش انتقال به هیدروژن در پلیمریزاسیون اتیلن

جدول (۳-۵) - پلیمریزاسیون اتیلن با غلظت متفاوت هیدروژن و داده‌های حاصل از آنالیز پلیمرهای حاصل

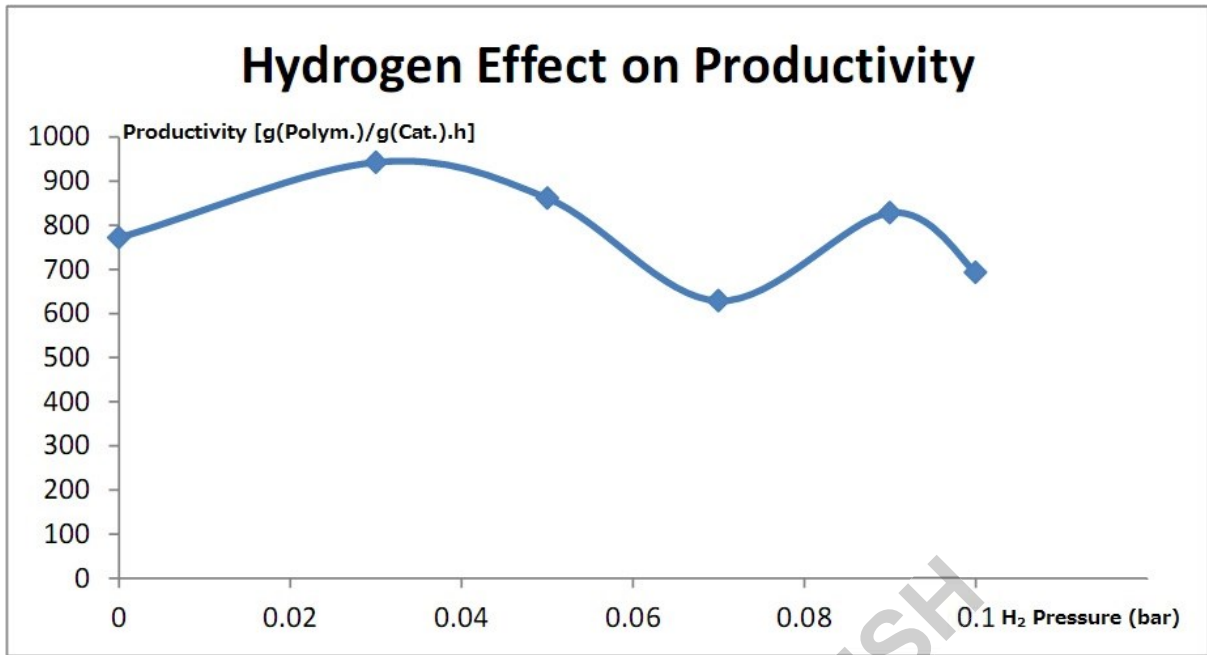
H ₂ Pres. (bar)	Productivity [g(Polym.)/g(Cat.).h]	MFI	Density (kg/m ³)	Bulk Density (g/cm ³)	APS (μm)
0.00	771.42	1.38	958.75	0.280	394
0.03	942.85	4.70	962.20	0.350	379
0.05	861.53	3.30	960.10	0.300	443
0.07	628.57	3.40	961.60	0.310	434
0.09	828.57	5.00	963.45	0.330	373
0.10	693.33	4.60	N.M	0.330	378

N.M= Not Measured

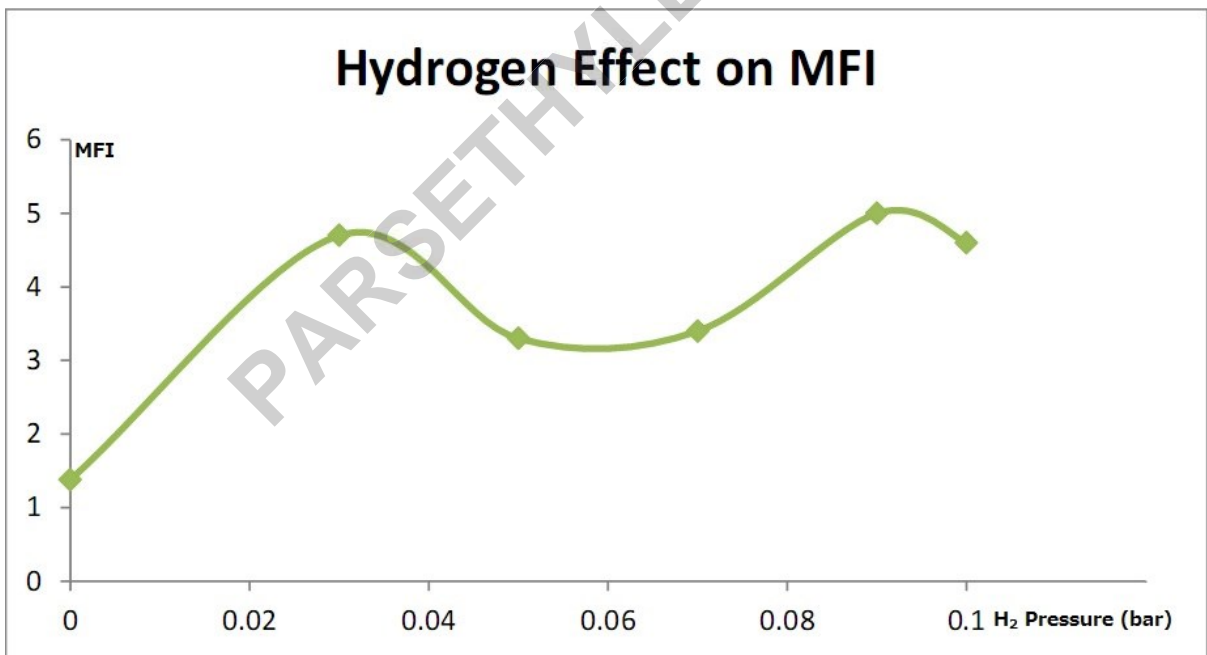
جدول (۳-۶) - درصد توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون اتیلن با غلظت متفاوت هیدروژن

H ₂ Pres. (bar)	≥ 1.00 mm (%)	500 μm ≤ P.S < 1.00 mm (%)	250 μm ≤ P.S < 500 μm (%)	125 μm ≤ P.S < 250 μm (%)	< 125 μm (%)
0.00	4.35	8.08	70.28	16.88	0.41
0.03	-	3.51	93.16	3.28	0.05
0.05	-	9.70	84.10	6.10	0.10
0.07	-	15.15	83.67	1.10	0.08
0.09	0.02	6.34	90.38	3.23	0.01
0.10	-	6.61	81.30	12.09	-

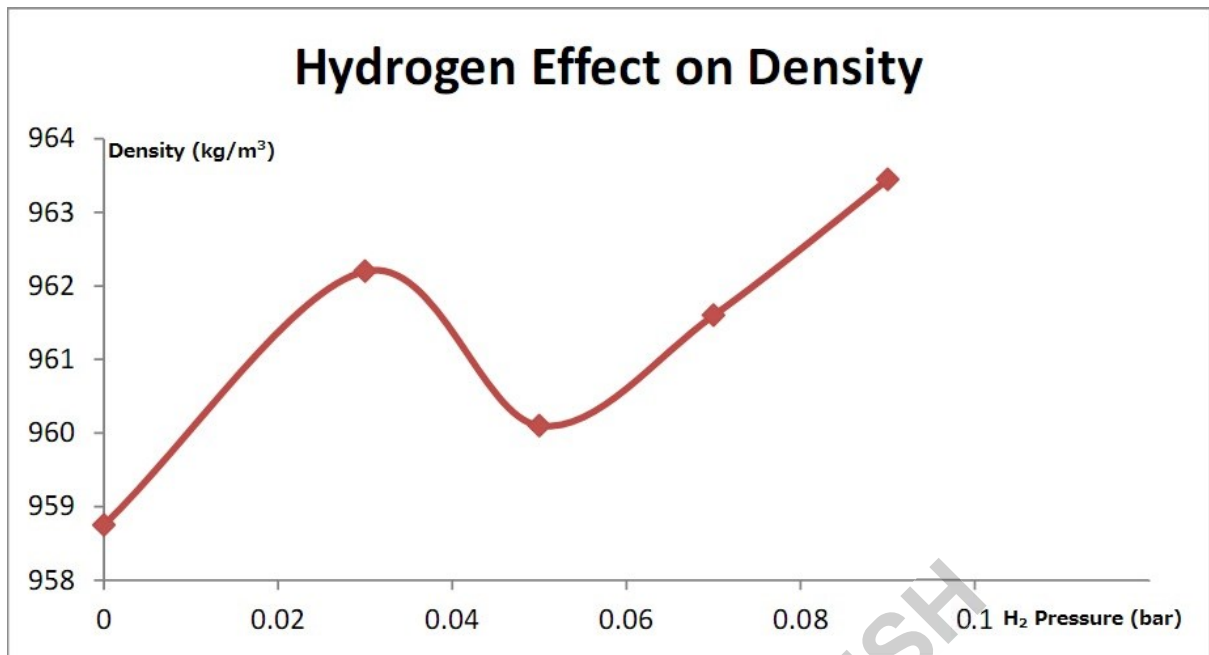
با توجه به جدول ۳-۵ و بر طبق انتظار، با افزایش غلظت هیدروژن MFI پلیمرهای تولید شده افزایش نشان داده است. یکی از عوامل تاثیر گذار بر MFI جرم مولکولی پلیمرهای تولید شده میباشد که میتوان در این مورد افزایش MFI را به کاهش جرم مولکولی پلیمر تولید شده در اثر افزایش غلظت هیدروژن نسبت داد. افزایش غلظت هیدروژن در ابتدا به دلیل ایجاد سایت‌های جدید فعال موجب افزایش فعالیت کاتالیزور می‌گردد، اما غلظت بیش از حد آن تاثیر عکس بر میزان فعالیت کاتالیزور خواهد داشت، که این مسئله به غیرفعال شدن سریع مراکز فعال نسبت داده می‌شود. دیاگرام‌های جدول ۳-۵ و نیز هیستوگرام جدول ۳-۶ به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۵ تا ۳-۲۰ آورده شده است.



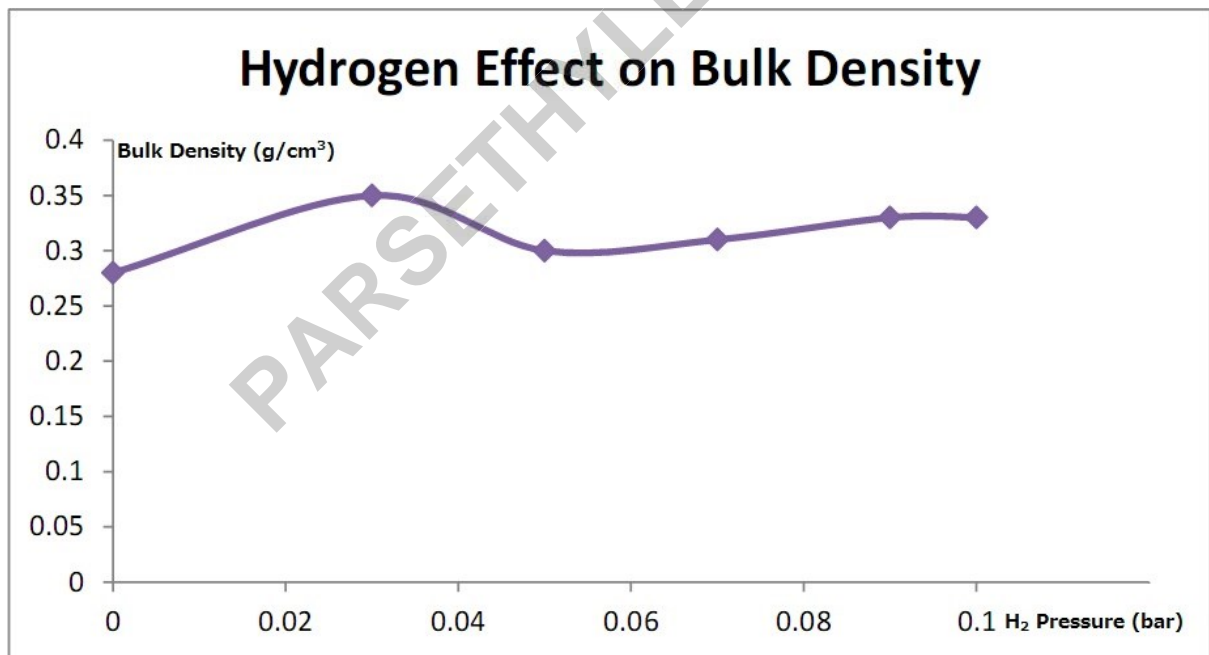
شکل (۳-۱۵) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی قابلیت تولید محصول



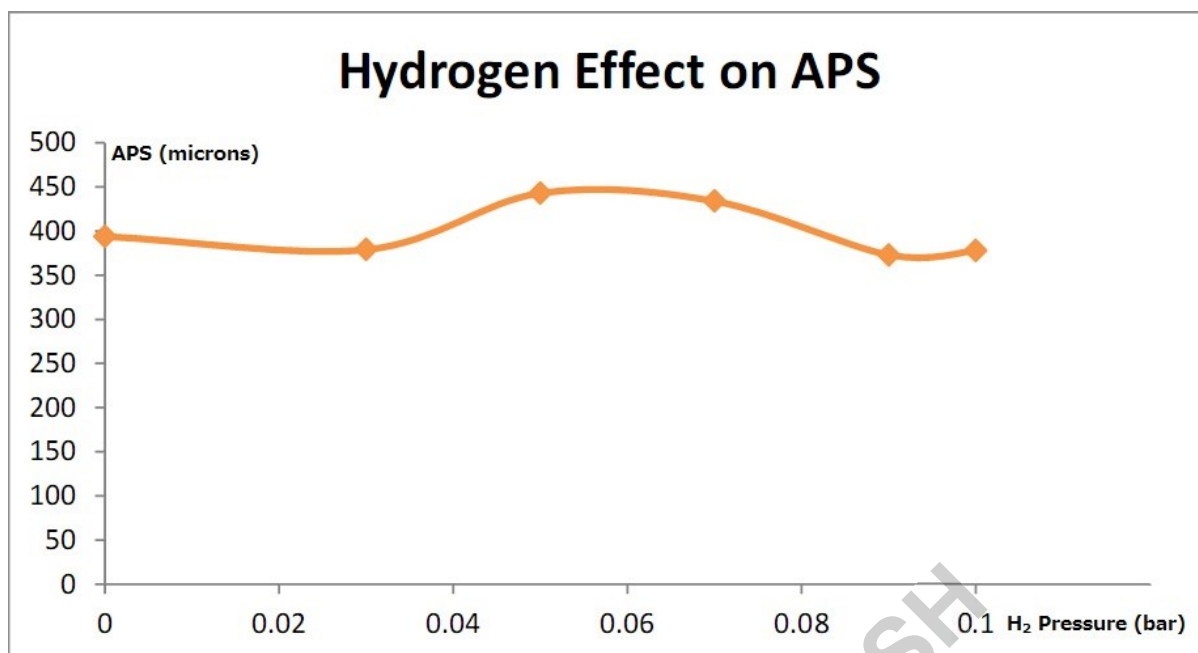
شکل (۳-۱۶) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی سرعت جریان مذاب



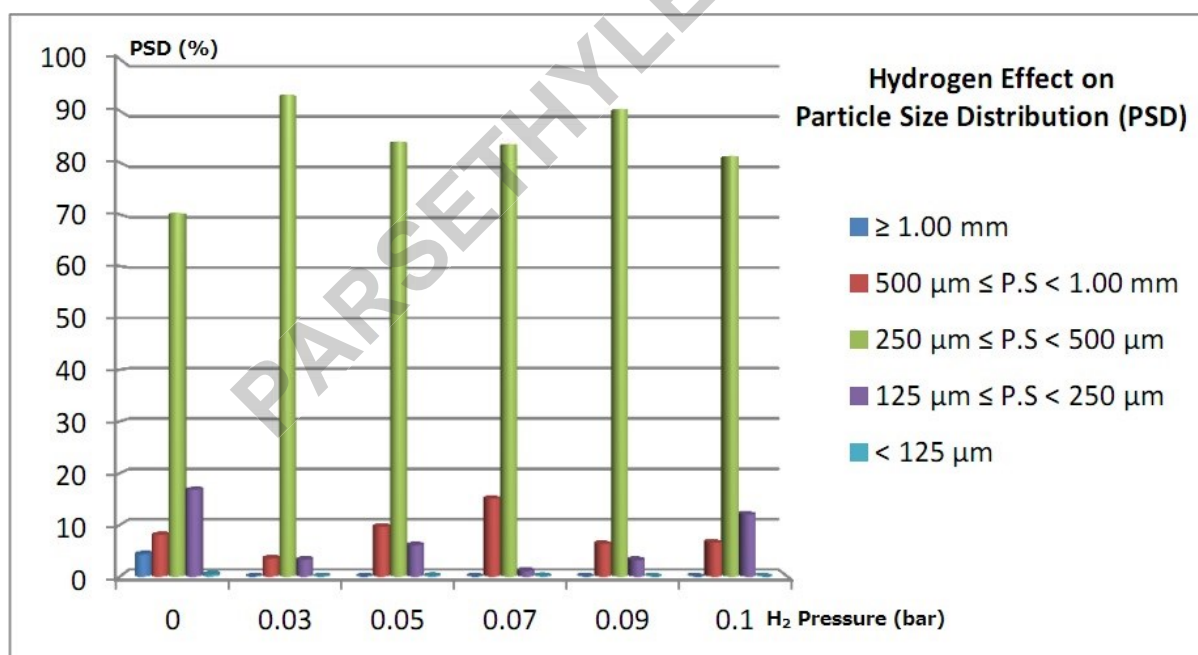
شکل (۱۷-۳) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی دانسیته



شکل (۱۸-۳) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی دانسیته توده‌ای



شکل (۳-۱۹) - دیاگرام مربوط به اثر هیدروژن بر روی اندازه متوسط ذرات



شکل (۳-۲۰) - هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر هیدروژن

۳-۵- بررسی کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن

داده‌های بدست آمده مربوط به بررسی اثر کومونومر ۱- هگزن در حضور ۰/۰۳ bar هیدروژن و همچنین درصد توزیع اندازه ذرات محصولات بدست آمده به ترتیب در جداول ۷-۳ و ۸-۳ درج شده است. در جدول ۷-۳ مشاهده می‌شود که در این مورد نیز با افزایش ۱- هگزن تغییر محسوسی در دانسیته پلیمر به وجود نیامده است، ولی کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیست مشاهده می‌گردد. می‌توان چنین بیان کرد که در این حالت افزایش ۱- هگزن بر روی سایت‌های فعال کاتالیست تأثیر منفی گذاشته و از فعالیت کاتالیزور جلوگیری کرده است.

جدول (۷-۳) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن

1-Hexene (ml)	Productivity [g(Polym.)/g(Cat.).h]	MFI	Density (kg/m ³)	Bulk Density (g/cm ³)	APS (μm)
10.0	514.28	1.90	958.70	0.360	365
20.0	371.42	1.80	957.80	0.350	355

جدول (۸-۳) - درصد توزیع اندازه ذرات در کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن در حضور هیدروژن

1-Hexene (ml)	≥ 1.00 mm (%)	500 μm ≤ P.S < 1.00 mm (%)	250 μm ≤ P.S < 500 μm (%)	125 μm ≤ P.S < 250 μm (%)	< 125 μm (%)
10.0	-	6.30	84.00	9.60	0.10
20.0	-	6.72	83.40	9.80	0.08

۳-۶- بررسی اثر جایگزینی حلال

به منظور مقایسه قابلیت تولید محصول و اکتیویته پلیمریزاسیون در حلال تولید داخل با حلال خارجی، واکنش پلیمریزاسیون در حلال خارجی در شرایطی کاملاً مشابه با پلیمریزاسیون در حلال ایرانی تولید داخل انجام گرفت. این کار به منظور امکان‌سنجی تعویض هگزان وارداتی مورد استفاده در شرکت پلیمر آریا ساسول با نمونه مشابه تولید داخل که در پتروشیمی تبریز نیز مورد استفاده است انجام می‌گیرد. لذا تمام شرایط پلیمریزاسیون به منظور مقایسه درست، یکسان انتخاب شده است. بررسی داده‌های حاصل از آزمایشات ما تفاوت معناداری نشان نداد لذا می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که تعویض حلال اثر چندانی قابل توجهی در محصول‌دهی و روند کنترل پلیمریزاسیون نداشته و جایگزینی حلال مذکور بدون ایجاد مشکل می‌تواند انجام گیرد. کنترل میزان رطوبت حلال و اکسیژن محلول از پارامترهای بسیار مؤثر در پلیمریزاسیون می‌باشد که حتماً باید کنترل شده و در محدوده تعریف شده برای پلیمریزاسیون در فاز گازی قرار گیرد.

جدول (۳-۹) - داده‌های مربوط به خواص فیزیکی محصولات در بررسی اثر جایگزینی حلال

Solvent Grade	Productivity [g(Polym.)/g(Cat.).h]	MFI	Density (kg/m ³)	Bulk Density (g/cm ³)	APS (μm)
Iranian	771.42	1.38	958.75	0.280	394
Imported	758.38	1.32	958.00	0.293	398

جدول (۳-۱۰) - درصد توزیع اندازه ذرات در بررسی اثر جایگزینی حلال

Solvent Grade	≥ 1.00 mm (%)	500 μm ≤ P.S < 1.00 mm (%)	250 μm ≤ P.S < 500 μm (%)	125 μm ≤ P.S < 250 μm (%)	< 125 μm (%)
Iranian	4.35	8.08	70.28	16.88	0.41
Imported	4.25	9.03	71.81	15.58	0.33

نتیجه گیری:

(۱) پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیزور فیلیپس در فاز دوغابی با موفقیت انجام گرفت.

(۲) امکان انجام پلیمریزاسیون اتیلن در حلال هگزان تولید داخل مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که تعویض حلال اثر چندان قابل توجهی در محصول دهی و روند کنترل پلیمریزاسیون نداشته و جایگزینی حلال مذکور بدون ایجاد مشکل می تواند انجام گیرد.

(۳) پارامترهای مؤثر در پلیمریزاسیون اتیلن و همچنین برخی از مهم ترین خصوصیات محصولات بدست آمده در این پروژه مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند.

PARSETHYLENE KISH

References:

- [1] E. W. Fawcett; R. O. Gibson; M. W. Perrin; J. G. Patton; E. G. Williams. British Patent **1937**, 472,590.
- [2] H. R. Sailors; J. P. Hogan. *J. Macromol. Sci. Chem. A15*, **1981**, 1377-1402.
- [3] H. R. Sailors; J. P. Hogan. *Polym. News* 7, **1981**, 4, 152-167.
- [4] J. P. Hogan; D. D. Norwood; C. A. Ayres. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 36, **1981**, 49-60.
- [5] J. P. Hogan. *The Chemist*, **1937**, 2, 46.
- [6] K. W. Doak; A. Schrage. in *High Polymers*, R. A. V. Raff; K. W. Doak (Eds.), Vol. XX, Part I, Interscience, New York, **1965**, p. 351.
- [7] A. Zletz. U.S. Patent **1954**, 2,692,257.
- [8] J. P. Hogan; R. L. Banks. U.S. Patent **1958**, 2,825,721.
- [9] A. Clark; J. P. Hogan; R. L. Banks; W. C. Lanning. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152-1155.
- [10] K. Ziegler; H. Breil; H. Martin; E. Holzkamp. German Patent **1960**, 973,626.
- [11] E. F. Peters; A. Zletz; B. L. Evering. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, 49, 1879-1882.
- [12] E. Field; M. Feller. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, 49, 1883-1884.
- [13] M. Harris; M. Tishler. in *Chemistry in the Economy*, American Chemical Society, Washington, DC, **1973**, pp. 70-71.
- [14] E. L. D'Ouille. in *Polyethylene*, 2nd Ed., A. Renfrow; P. Morgan (Eds.), Interscience, New York, **1960**, p. 35.
- [15] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, 2nd Ed., Wiley, New York, **1976**, p. 255.
- [16] O. O. Juveland; E. F. Peters; J. W. Shepard. *A.C.S Polym. Preprints* **1969**, 10, 263.
- [17] J. P. Hogan. in *High Polymers*, G. E. Ham (Ed.), Vol. 18: Copolymerization, Interscience-Wiley, New York, **1964**, pp. 89-113.

- [18] E. Pritchard; R. M. McGlamery; P. J. Boeke. *Mod. Plastics* **1959**, 37, 132.
- [19] A. Clark; J. P. Hogan. in *Polyethylene*, 2nd Ed., A. Renfraw; P. Morgan (Eds.), Interscience, New York, **1960**, p. 29.
- [20] R. G. Rohlfing. U.S. Patent **1965**, 3,226,205.
- [21] D. D. Norwood. U.S. Patent **1966**, 3,248,179.
- [22] P. P. McCurdy (Ed.). *Chem. and Eng. News*, Vol. 47, American Chemical Society, Washington, DC, **1969**, p. 15, Issue No. 17.
- [23] J. P. Hogan. U.S. Patent **1972**, 3,666,736.
- [24] A. Wood; D. Rotman. in *Phillips Broadens PE Line with Novel Linear Grade*, Chem. Week, May 5, **1993**, 12.
- [25] E. A. Benham; M. P. McDaniel; M. A. Smith; W. M. Whitte; J. D. Ratzlaff. in *A Low-density Linear Polyethylene by the Phillips Slurry Process*, SPO-93, Schotland International Business Forum on Specialty Polyolefins, Houston, TX, **1993**, Sep. 23.
- [26] M. A. Smith; E. A. Benham; C. M. Didier; M. P. McDaniel; J. D. Ratzlaff; W. M. Whitte. in *Novel Low-density Linear Polyethylene (LDLPE) Made Via the Phillips Process*, MAACK Conference, Zurich, Switzerland, **1993**, Oct. 5.
- [27] E. A. Benham; P. D. Smith; M. P. McDaniel. *Polym. Eng. and Sci. (SPE)* 28, **1988**, 22, 1469-1472.
- [28] J. P. Hogan; R. L. Banks. U.S. Patent **1983**, 4,376,851.
- [29] M. P. McDaniel. *Adv. Catalysis* **1985**, 33, 47.
- [30] H. L. Krauss; H. Stach. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, 4, 393.
- [31] J. P. Hogan; D. R. Witt. U.S. Patent **1971**, 3,622,521.
- [32] M. P. McDaniel; M. M. Johnson. U.S. Patent **1983**, 4,364,842.
- [33] M. P. McDaniel. U.S. Patent **1983**, 4,397,765.
- [34] B. V. Kral; G. O. Tsien; C. Wu. U.S. Patent **1991**, 5,034,364.

[35] K. Evertz; R. Saive; G. Funk; P. Koelle; R. Konrad; H. Gropper. U.S. Patent **1994**, 5,352,658.

[36] H. J. Mueller; H. G. Braun; B. L. Marcinke; U. Mueller. U.S. Patent **1995**, 5,405,819.

[37] W. Rohde. U. S. Patent **2000**, 6,147,171.

[38] L. A. McAdams; G. P. Buffone; C. D. Incarvito; A. L. Rheingold; K. H. Theopold. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1082.

[39] A. V. Shenoy; D. R. Saini. in *Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Parameter*, Part I: Advances in Polymer Technology, Vol. 6, No. 1, pp. 1-58.

[40] G. R. Blake; K. H. Hartge. in *Methods of Soil Analysis*, 2nd Ed., A. Klute (Ed.), Part I: Physical and Mineralogical Methods: Agronomy Monograph No. 9, pp. 363-375.

PARSETHYLENE KISHI

Abstract:

Polymerization of ethylene in the presence of Phillips catalyst was performed successfully in slurry phase, followed by the investigation of some effective parameters in the polymerization such as trialkyl aluminum effect, 1-hexene co-monomer effect, hydrogen effect and also solvent replacement effect. The obtained changes in the catalyst activity, productivity and analyses of some important properties of the products such as melt flow rate determination, density and bulk density determinations and also particle size analysis remarkably show these effects.

Keywords: Ethylene polymerization; Phillips catalyst; Slurry phase



University of Armia

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF M.SC. IN CHEMISTRY**

(APPLIED CHEMISTRY – POLYMER)

Title:

**Polymerization of Ethylene With a Chromium-based Catalyst and
Investigation of Some Effective Parameters in the Polymerization**

October 2012