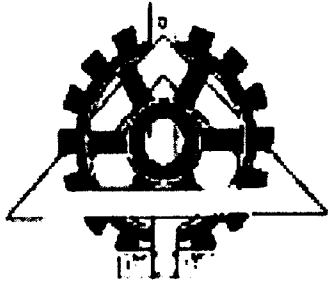


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۳۹۹۰۱



دانشگاه تهران
دانشکده فنی

گروه مهندسی شیمی

مدلسازی و شبیه سازی پلیمریزاسیون
پلی اتیلن سبک خطی در
پتروشیمی تبریز

015869

نگارش: بهزاد نبوی کیا

۳۹۶۰۱

استاد راهنما: آقای دکتر محمد علی موسویان

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

رشته مهندسی شیمی

تاجستان ۸۰

۳۹۶۰۱

این پایاننامه در تاریخ ۱۳۸۰/۶/۲۱ در حضور هیئت محترم داوران دفاع گردید.

۱- رییس تحصیلات تکمیلی

۲- استادراهنما . جناب آقای دکتر موسویان



۳- عضو هیئت داوران . جناب آقای دکتر مستوفی

۴- عضو هیئت داوران . جناب آقای دکتر رضائیان



تقدیم به پدر و مادرم

به پاس فداکاری های بیدریعشان، عزیزانیکه با تحمل و رنج فراوان، یگانه مشوقان من در آموزش هر چه بیشتر بودند. امید است که توانسته باشم گوشه ای از زحماتشان را جبران نمایم.



تقدیر و تشکر

در اینجا لازم می دانم که از زحمات بی شمار استاد ارجمند، آقای دکتر موسویان، استاد دانشکده فنی و همچنین واحد تحقیق و توسعه پتروشیمی تبریز بالاخص جناب آقای مهندس اسکندری تشکر نمایم.

چکیده

در پتروشیمی تبریز پلی اتیلن سبک خطی یا پلی اتیلن سنگین با ظرفیت اسمی صد هزار تن در سال بوسیله راکتور بستر سیال تولید میشود .

منظور از انجام این پروژه دستیابی به دانش فنی پلیمریزاسیون در راکتور بستر سیال می باشد. که برای این منظور یک مدل ریاضی بر پایه سایتهای متعدد ارائه شده است که بتواند ویژگیهای پلی اتیلن تولیدی بوسیله کاتالیست زیگلر - ناتا را پیش بینی نماید . که از این ویژگیها می توان به توزیع جرم مولکولی و ترکیب پلیمر تولیدی اشاره کرد.

در مدل ریاضی ارائه شده ، سینیتیک واکنش در نظر گرفته شده بر پایه سایت های متعدد با فعالیت های متفاوت ، برای کوپلیمریزاسیون اولفین ها بوسیله کاتالیست زیگلر - ناتا می باشد . این سینیتیک شامل مراحل تشکیل ، انتشار و فساد سایت های فعال و همچنین انتقال خود به خود و انتقال بوسیله هیدروژن و مونومر و ارگانومتالیک ها میباشد.

مدل ریاضی ارائه شده سرعت پلیمریزاسیون ، ترکیب کوپلیمر و توزیع جرم مولکولی پلیمر تولیدی را پیش بینی میکند.

برای اثبات صحت مدل در پیش بینی جرم مولکولی و ترکیب کوپلیمر و سرعت پلیمریزاسیون یک شبیه سازی کامپیوتری صورت گرفته و نتایج حاصل از شبیه سازی کامپیوتری با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است که نتیجه شبیه سازی منطبق بر نتایج تجربی می باشد.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: بررسی عمومی پلیمرها و پلی اتیلن
۲	۱-۱- طبقه بندی پلیمرها
۳	۲-۱- پلی اتیلن
۶	فصل دوم: بررسی واکنشهای کوپلیمریزاسیون با مکانیسم رادیکالی آزاد
۷	۱-۲- کوپلیمرها
۸	۲-۲- کوپلیمر شدن زنجیری رادیکالی آزاد
۹	۳-۲- کوپلیمر شدن و ناهمگونی ترکیبی
۱۲	فصل سوم: روشهای تولیدی پلی اتیلن سبک خطی
۱۳	۱-۳- بررسی فرآیندهای مختلف تولید LLDPE
۱۴	۲-۳- فرآیندهای فشار بالا
۱۵	۳-۳- فرآیندهای سوسپانسیون
۱۶	۴-۳- فرآیند گازی
۱۷	۵-۳- فرآیند محلول
۱۷	۶-۳- آشنایی با مجتمع پتروشیمی تبریز
۱۸	۷-۳- واحدهای مجتمع
۲۰	۸-۳- واحد پلی اتیلن سبک خطی پتروشیمی تبریز
۲۱	۹-۳- شرح فرآیند تولید LLDPE در بستر سیال
۲۴	۱۰-۳- بررسی راکتور بستر سیال
۲۸	فصل چهارم: بررسی کاتالیست زیگلر-ناتا
۲۹	۱-۴- کاتالیزور ناهمگن
۳۱	۲-۴- کاتالیست زیگلر-ناتا
۳۳	۳-۴- روش تولید کاتالیست زیگلر-ناتا در پتروشیمی تبریز
۳۸	فصل پنجم: مدل ریاضی سینتیک کوپلیمریزاسیون بروی کاتالیست ناهمگن زیگلر-ناتا
۳۹	۱-۵- مقدمه
۴۰	۲-۵- فرضیه وجود اکتیویته مختلف برای سایت‌های مختلف
۴۲	۳-۵- مکانیسم واکنش



صفحه	عنوان
۴۷	۴-۵- تشریح مدل ریاضی
۶۲	۵-۵- توضیح برنامه کامپیوتری
۶۶	فصل ششم: بررسی و نتیجه گیری
۶۷	۱-۶- نتایج تجربی
۷۴	۲-۶- بررسی نتایج حاصل از مدل
۷۴	۱-۲-۶- تأثیر جزء مولی مونومر پلی اتیلن
۷۷	۲-۲-۶- گستره جرم مولکولی
۷۹	۳-۲-۶- تأثیر غلظت هیدروژن بر روی توزیع جرم مولکولی
۸۴	۴-۲-۶- سرعت پلیمریزاسیون
۸۶	ضمیمه- برنامه کامپیوتری
۱۰۱	مراجع

فصل اول

بررسی عمومی پلیمرها و پلی اتیلن

اگرچه شیمی پلیمرها شاخه‌ای از شیمی آلی می باشد ولی دارای روشهای سنتز و تکنیکهای شناسایی خاص خود می باشد. از خصوصیات اصلی پلیمرها می توان به اندازه بزرگ مولکولهایشان و این واقعیت که از واحدهای تکراری در طول زنجیرشان تشکیل شده اند، اشاره نمود. بطور کلی وزن مولکولی درشت مولکولها بدون محدودیت تا بیش از چند هزار می رسد. در صورتیکه وزن مولکولی ریز مولکولها از ۲۸ (اتیلن) تا چند صد تغییر می کند و بیشترین ۵۰ تا ۱۰۰ می باشد. جرم مولکولی و ساختار این درشت مولکولها تعیین کننده خواص فیزیکی، ماهیت آنها و موارد استفاده نهایی این مواد می باشد.

۱-۱) طبقه بندی پلیمرها

طبقه بندی پلیمرها می تواند بر اساس سه دسته بندی زیر انجام گیرد:

۱- طبقه بندی پلیمرها بر اساس گروه هیدروکربنی

۲- طبقه بندی بر اساس خاصیت

۳- طبقه بندی پلیمرها بر اساس استفاده نهایی

در طبقه بندی پلیمرها بر اساس گروه هیدروکربنی، پلیمرها به دو گروه آلی و معدنی تقسیم می شوند: پلیمرهای آلی، پلیمرهایی هستند که استخوانبندی اصلی آنها را اتم کربن تشکیل می دهد. اتمهایی مثل هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و غیره به کربن متصل می باشند. تعداد این پلیمرها به حدی می باشد که هر وقت صحبت از پلیمر می شود در واقع به این گروه اطلاق می گردد. پلیمرهای معدنی به پلیمرهایی اطلاق می شود که در استخوانبندی خود اتم کربن ندارند. مثل شیشه و لاستیکهای سیلیکون.

در طبقه بندی پلیمرها بر اساس خاصیت پلیمرها به دو دسته ترموپلاستیک و ترموست تقسیم میگردند: پلیمرهای ترموپلاستیک به پلیمرهایی گفته می شود که با گرما نرم می شوند و قابلیت تبدیل به هر شکلی را دارند، بطوریکه بعد از سرد شدن آنها حفظ می کنند. در این پلیمرها این عمل میتواند چندین بار تکرار شود. مثل پلی اتیلن ها، پلی وینیل کلراید، نایلن و واکسها.

پلیمرهای ترموست، پلیمرهایی هستند که تحت تغییرات حاصل از گرما، تغییر شکل داده و توده ای غیرقابل حل ایجاد می کنند. مثل اوره و پلی فرمالدئید.

در طبقه بندی پلیمرها بر اساس استفاده نهایی از آنها می توان پلیمرها را به چهار دسته تقسیم کرد:

۱- الاستومرها: پلیمرهایی هستند که تحت ولکانیزه به محصولاتی لاستیکی تبدیل می شوند. این پلیمرها از خود قدرت (Strenght) خوبی نشان می دهند. مثل لاستیکهای طبیعی، لاستیک پلی بوتادین و لاستیکهای سیلیکون.

۲- پلاستیکها: پلیمرهایی هستند که به شکل سخت و سفت استفاده می شوند. مثل پلی اتیلن و پلی استایرن، PVC، پلی متیل اکریلات

۳- فیبرها: پلیمرهایی هستند که می توانند به رشته هایی طویل تبدیل شوند. معمولا طول آنها بیشتر از ۱۰۰ برابر قطر آنها می باشد. مثل نایلون، تریلن و پلی استر (فیبرها).

۴- رزین های مایع: پلیمرهایی هستند که در چسبها، ترکیبات Potting و مهر و مومهای مایع استفاده می شوند. مثل اپوکسی، سیلانتهای پلی سولفاید.

۱-۲) پلی اتیلن

پلی اتیلن جزء پلیمرهای ترموپلاستیک می باشد که بعضی از خواص آن کریستالی و بعضی آمورف می باشد. فاز کریستالی سبب می شود که دمای نقطه نرم شدن (High Softening Temp) و سختی (Rigidity) پلیمر بالا رود و فاز آمورف سبب می شود که قابلیت انعطاف پلیمر (Flexibility) و مقاومت در مقابل ضربه آن (High Impact Strenght) افزایش پیدا می کند. پلی اتیلن به علت تنوع کاربرد آن بیشترین حجم تولید پلیمر در جهان را دارا می باشد.

پلی اتیلن به دو دسته تقسیم می شود:

۱- پلی اتیلن با دانسیته پایین: پلیمری است با شاخه های بسیار و دانسیته پایین. سنتز این پلیمر

بوسیله رادیکال آزاد در فشار بالا می باشد.

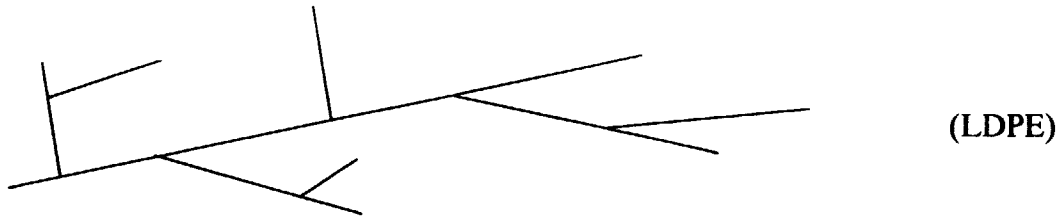
۲- پلی اتیلن خطی: پلیمری می باشد که شاخه های آن کم و یا بسیار ناچیز می باشد. پلی اتیلن

خطی خود شامل پلی اتیلن سبک خطی و پلی اتیلن سنگین می شود.

پلی اتیلن دارای شکلهای ساختمانی متفاوتی می باشد که به ترتیب عبارتند از:

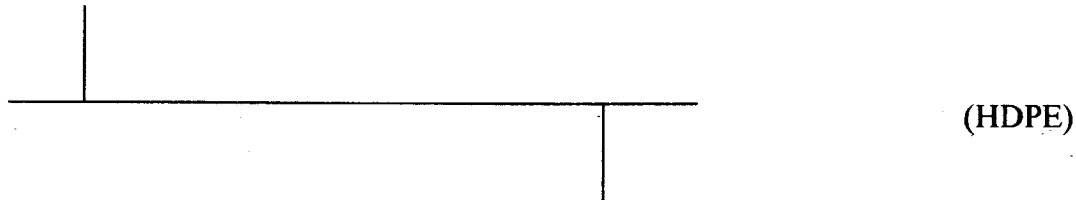
۱- پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین: این پلیمر دارای شاخه های زیادی می باشد که بعضی از آنها

کوتاه و بعضی دیگر بلند می باشند. شکل زیر نمادی از این مولکول می باشد.



۲- پلی اتیلن با دانسیته بالا: این پلیمر، مولکولی است خطی با تعداد شاخه های بسیار کم که آن را

می توان به صورت زیر نمایش داد.



۳- پلی اتیلن سبک خطی: این پلیمر دارای مولکول خطی است که در طول این پلیمر شاخه هایی کوتاه

به صورت منظم پخش شده است. این شاخه ها با پلیمریزاسیون یک الفین مثل بوتن، هگزان یا اکتان، با اتیلن

بوجود می آید. این پلیمر از نظر خطی بودن مثل پلی اتیلن سنگین و از نظر دانسیته شبیه به پلی اتیلن با

دانسیته پایین می باشد. شکل نمادی این پلیمر به صورت زیر است:



هر کدام از این نوع پلی اتیلن ها دارای خواصی می باشند که بصورت جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول شماره ۱ - خواص انواع پلی اتیلن

PROPERTIES	LDPE	HDPE	LLDPE
MFI (g/10 min)	0.24-85	0.01-250	0.1-100
Density (g/cm)	0.916-0.931	>0.940	0.900-0.940
	108-115	132	115-128
Spherulities Size (mic)	<1	2-6	2-4

فصل دوم

بررسی واکنش‌های کوپلیمریزاسیون

با مکانیسم رادیکالی آزاد

۱-۲) کوپلیمرها

پلیمرهایی که دارای یک نوع واحد ساختاری در زنجیر خود هستند، هموپلیمر خوانده می شوند. گونه های پلیمری که بیش از یک نوع واحد ساختاری دارند را کوپلیمر می نامند. کوپلیمرها را می توان بصورت زیر تقسیم بندی کرد:

۱- کوپلیمرهای اتفاقی

اگر واحدهای A و B بصورت آماری در طول زنجیر توزیع شده باشند، این گونه ها را کوپلیمرهای اتفاقی می نامند که می توان این نوع کوپلیمرها را بصورت زیر نشان داد:

— AABABBBBAABABABBBAAABBBABAA —

۲- کوپلیمرهای متناوب

این نوع نیز وقتی یافت می شود که واحدهای A و B متناوبا در طول زنجیر قرار گیرند. این نوع کوپلیمرها را در واقع می توان هموپلیمری با واحدهای تکراری AB در نظر گرفت. پلیمرهای تراکمی که از مولکولهای پایه دو عاملی (AA, BB) منشاء می گیرند را می توان جزء کوپلیمرهای متناوب به حساب آورد، که بعنوان مثال میتوان نایلون ۶,۶ را ذکر کرد.

۳- کوپلیمرهای دسته ای

برخی از مولکولهای کوپلیمر دارای تعداد کمی دسته می باشند که هر کدام از آنها بصورت هموپلیمر به هم وصل شده اند. طول هر دسته می تواند از چند واحد تا چند هزار واحد تغییر کند. این پلیمرها که کوپلیمرهای دسته ای خوانده می شوند در سالهای اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند.

— AAA_ABBB_BBBAAA_AAA —

۴- کوپلیمرهای پیوندی

این نوع پلیمر شدن هنگامی رخ می دهد که ردیفهای هموپلیمر B به عنوان زنجیرهای جانبی به زنجیر هموپلیمر A وصل شوند. از اینگونه ها با نام کوپلیمرهای پیوندی یاد می شود.