بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود
دانشکده: فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد .M. Sc

گرایش : محیط زیست

عنوان :

شبیه سازی دو راکتور سری بستر سیال فاز گازی تولید پلی اتیلن های دوستدار محیط زیست از نوع HDPE در حالت پایا

استاد راهنما :

دکتر محمدرضا کلائی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا عقیلی

نگارش :

مهدی مزیدی

زمستان ۱۳۹۱

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
Shahrood Branch
Faculty of Chemical Engineering
Department of Chemical ((M.Sc.)) Thesis
On: Environment

subject:

Steady State Simulation of Two-Gas Phasa Fluidized Bed Reastor in Series for Production of Environmentally Friendly Polymers of the Type of High Density Polyethlene

Thesis Advisor:
M.R.Kalaee Ph.D

Consulting Advisor:
A.R.Aghili Ph.D

BY:
Mehdi Mazidi

Winter 2013

سپاسگزاری:

با تشکر و سپاس از استاد ارجمند جناب آقای دکتر کلائی که راهنمایی این پایان نامه را برعهده داشتند و همچنین با تشکر از جناب آقای دکتر عقیلی که زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و از دوست خوبم جناب آقای مهندس فرهنگیان که در تکمیل این پایان نامه کمک شایانی به بنده نمودند.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که همیشه آغوششان پر مهر،

دستانشان گرم و چشمانشان نگران است

و نهایت آرزویم، لبخند رضایت ایشان است

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده ۱

مقدمه ۲

فصل اول - کلیات

۱-۱ هدف ٤

۱-۲ پیشینه تحقیق ٤

فصل دوم: پلی اتیلن، فرآیند مختلف تولید راکتورهای پلیمرایزاسیون اتیلن

۲-۱مقدمه ای در مورد پلی اتیلن ۷

۲-۲ انواع پلی اتیلن و کاربرد های آن ۸

۲-۲-۱ پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) ۸

۲-۲-۲ پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE) ۹

۲-۲-۳ پلی اتیلن خطی با دانسیته (LLDPE) ۹

۲-۲-۴ پلی اتیلن با دانسیته متوسط (MDPE) ۹

۲-۲-۵ پلی اتیلن با دانسیته پایین (VLDPE) ۱۰

۲-۳- کاربرد ۱۰

۲-۴- ویژگی های مهم پلی اتیلن ۱۱

۲-۴-۱ چگالی (ρ) ۱۱

۲-۴-۲ شاخص جریان مذاب(MFI) ۱۱

۲-۴-۳ توزیع وزن مولکولی PDI ۱۲
۲-۵ خصوصیات و ویژگی های ذاتی (HDPE)..... ۱۲
۲-۶ مهمترین فرآیند های تولید تجاری HDPE ۱۲
۲- ۶-۱ فرآیند بستر سیال..... ۱۲
۲-۶-۲ فرآیند اسفریلین (SPHERILENE) ۱۵
۲-۶-۲-۱ ویژگی های مهم تکنولوژی فرآیند اسفریلین ۱۶
۲-۶-۲-۱-۱ ایمنی ومحیط زیست..... ۱۶
۲-۶-۲-۱-۲ قابلیت ها فرآیند..... ۱۷
۲-۶-۲-۱-۳ قابلیت های تولید ۱۷
۲-۶-۲-۱-۴ انعطاف پذیری ۱۷
۲- ۶- ۳ فرآیند محلولی درفشار پایین..... ۱۸
۲-۶-۴ فرآیند دوغابی ۱۹
۲- ۷ انواع راکتورگازی فرآیند تولید HDPE ۲۰
۲- ۷- ۱ راکتورهای بستر سیال گازی (FBR) ۲۰
فصل سوم : واکنش های پلیمریزاسیون، کوپلیمریزاسیون و کاتالیست های مختلف پلیمریزاسیون اتیلن
۳-۱ واکنش های پلیمریزاسیون..... ۲۵
۳-۱-۱ واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای..... ۲۵
۳- ۱-۲ واکنش های پلیمریزاسیون زنجیره ای..... ۲۷
۳-۲ واکنش های کو پلیمریزاسیون ۲۷
۳-۳ انواع کاتالیست های پلیمریزاسیون ۲۸

۳- ۴ پلیمریزاسیون کاتالیزوری زیگلر – ناتا ۳۰
۳-۴- ۱ شیمی کاتالیست های زیگلر ناتا ۳۱
۳-۴-۲ پارامترهای مؤثر بر عملکرد کاتالیزور های زیگلر- ناتا ۳۳
۳-۴-۳ کمک کاتالیزور ۳۳
۳-۴-۴ الکترون دهنده ها ۳٤
۳-۴-۵ انواع کاتالیزور های زیگلر – ناتا ۳۵
۳-۴-۵-۱ کاتالیزور های زیگلر- ناتای همگن ۳۵
۳-۴-۵-۲ کاتالیزور های زیگلر – ناتای ناهمگن ۳۵
۳-۴-۵-۳ کاتالیزور های زیگلر – ناتای ناهمگن ۳۵
۳-۴-۶ توسعه کاتالیزور های زیگلر – ناتا ۳٦
۳- ۴- ۶- ۱ نسل اول ۳٦
۳- ۴- ۶-۲ نسل دوم ۳٦
۳-۴-۶-۳ نسل سوم ۳٦
۳- ۴-۶- ۴ نسل چهارم ۳۷
۳-۴- ۶-۵ نسل پنجم ۳۷
۳- ۴-۶-۶ نسل ششم (متالوسن ها) ۳۷
۳- ۴- ۷ -تئوری های مختلف پلیمریزاسیون زیگلر – ناتا ۳۸

فصل چهارم : مدل سازی راکتور فرآیند تولید HDPE

۴-۱ سطوح مختلف مدل سازی ٤۰

۴-۱-۱مدل سازی در مقیاس کوچک ٤٠
۴-۱-۲ مدل سازی در مقیاس حد واسط..... ٤٠
۴-۱-۳ مدل سازی در مقیاس بزرگ ٤١
۴-۲ ایجاد توسعه مدل های مختلف ٤١
۴-۳ مدل سازی سینتیکی راکتور ٤٢
۴-۳-۱ انتخاب ثابت های سرعت واکنش پلیمریزاسیون اتیلن..... ٤٣
۴-۳-۲ واکنش های سینتیکی کوپلیمریزاسیون اتیلن جهت HDPE دو راکتور ٤٦

فصل پنجم: شبیه سازی راکتور فرآیند تولید HDPE

۵-۱- شبیه سازی راکتور فرآیند تولید HDPE در راکتور بستر سیال فاز گازی..... ٥٠
۵-۲- شرح کامل عملیات انجام گرفته در شبیه سازی ASPEN POLYMER PLUS..... ٥٠
۵-۳- شرح فرآیند تولید HDPE در شبیه ساز ٥٢
۵-۴ -پیش بینی خواص مهم پلیمر توسط شبیه ساز ٥٥
۵-۴-۱ پیش بینیMFI و P ٥٥

فصل ششم : نتایج و بحث

نتایج و بحث ٥٨
۶-۱مقایسه نتایج شبیه ساز مبتنی بر به کارگیری کاتالیست زیگلر– ناتای دو سایتی با داده های صنعتی ٥٨
۶-۲ اثر کمیت های عملیاتی مختلف بر خواص HDPE مبتنی بر استفاده از کاتالیست زیگلر – ناتا با مراکز فعال دوسایتی ٦٠
۶-۲-۱ تأثیر تغییرات شدت جریان جرمی مونومر های ورودی برخواص پلیمر خروجی از هر دو راکتور ٦٠

۶- ۲-۲ تأثیر تغییرات ناشی از شدت جریان جرمی هیدروژن ورودی بر خواص پلیمر خروجی از هر دو راکتور ٦٦

۶-۲-۳ تأثیر تغییرات شدت جریان جرمی کو مونومر برروی خواص پلیمر خروجی از هردو راکتور ٦٨

۶- ۲- ۵ تأثیرات تغییرات جریان کاتالیست ورودی بر خواص پلی اتیلن خروجی از دو راکتور ۷۰

۶-۲-۶ نمودار توزیع وزن مولکولی محصول خروجی از راکتور ۷۲

فصل هفتم : نتیجه گیری، چالش ها و پیشنهادات

۷-۱ نتیجه گیری ۷٤

۷-۲ چالش های موجود و پیشنهادات ۷٤

۷-۲-۱ کاهش محصولات خارج از مشخصات مورد نظر در طول اتقال گرید ۷٤

۷-۲-۲ کنترل برداشت گرمای تولید شده ۷۵

۷-۲-۳ حدف سموم واکنش ۷٦

۷-۲-۴ کنترل الکتریسیته ساکن ۷٦

۷- ۲-۵ شکل گیری ژل ۷۷

۷-۲-۶ تکنولوژی های هیبرید ۷۷

علایم اختصاری ۷۷

ABSTRACT ۹٦

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول (۲-۱). خصوصیات ذاتی HDPE ۱۲

جدول (۲-۲). شرایط و ویژگی های تکنولوژی بستر سیال UNION CARBIDE و BP [3] CHEMICALS ۱٤

جدول (۲-۳). فرآیندهای تولید پلی اتیلن و شرایط عملیاتی راکتورها ۲۰

جدول (۴-۱). واکنش های پلیمریزاسیون اتیلن پیشنهاد شده توسط مک آلی و همکارانش..... ٤٤

جدول (۴-۲). پارامتر ها سرعت واکنش پلیمریزاسیون برای مدل پیشنهاد ی ارائه شده در جدول (۴-۱) ٤٥

جدول (۴-۳). واکنش های کوپلیمریزاسیون صورت گرفته در راکتور های تولید HDPE ٤٧

جدول (۵-۱). اطلاعات صنعتی ورودی و شرایط عملیاتی واحد HDPE واحد صنعتی مذکور ۵۲

جدول (۶-۱). مقایسه نتایج شبیه ساز با داده های تجربی واحد HDPE ٦۰

جدول شماره (۶-۲). آنالیز حساسیت برای تاثیر تغییرات مقدار خوراک ورودی بر خروجی دو راکتور ٦۱

فهرست شکل ها

عنوان
صفحه

شکل(۲-۱). پلی اتیلن ۷

شکل(۲-۲). یک مولکول پلی اتیلن خطی با HDPE ۹

شکل (۲-۳). یک مولکول پلی اتیلن شاخه ای یا LDPE ۹

شکل (۲-۴). کاربرد انواع پلی اتیلن در صنایع ۱۰

شکل (۲-۵). میزان کاربرد HDPE در تولید صنایع مختلف ۱۱

شکل (۲-۶). راکتور بستر سیال شرکت UNION CARBIDE [3] ۱٤

شکل (۲-۸). نمای شماتیک از فرآیند و راکتورهای بستر سیال شرکت LYONDELLBASELL ۱٦

شکل (۲-۹). فرآیند تولید پلی اتیلن شرکت MITSUI CHEMICAL ۱۹

شکل (۲-۱۰). فرآیند تولید پلی اتیلن شرکت CHEVRON PHILLIPS CHEMICA ۱۹

شکل (۲-11). نمای شماتیک راکتور بستر سیال فاز گازی تولید پلی اتیلن ۲۲

شکل (۲-۱۲). راکتور بستر سیالDYE [3] ۲۳

شکل (۲-۱۳). راکتور بستر سیال GOINS [3] ۲٤

شکل (۳-۱). کاتالیست زیگلر – ناتا با مراکز فعال چندگانه ۲۸

شکل (۳-۲). پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر ناتا..... ۲۹

شکل (۳-۳). مکانیزم پیشنهادی برای فعالسازی کاتالیست توسط کمک کاتالیست. ۳۲

شکل (۳-۴). مکانیزم پیشنهاد توسط کوزی برای اضافه شدن اتیلن جهت رشد زنجیره پلیمر..... ۳۳

شکل (۵-۱). نمای کلی از PFD تولید پلی اتیلن درفضای نرم افزار شبیه سازی ASPEN..... ۵۱

شکل(۵-۲) . نمای شماتیک فرآیند تولید HDPE..... ۵۵

شکل (۶-۱). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P ، MFI پلی اتیلن خروجی از راکتور یک (الف ، ج ، ه) و راکتور دو (ب، د، و) نسبت به تغییرات شدت جریان جرمی اتیلن ($M_{ETHYLENE}$) ورودی به راکتوریک ۶۳

شکل (۶-۲). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P ، MFI و پلی اتیلن خروجی از راکتوردو (ز، ح ، ط) نسبت به تغییرات شدت جریان اتیلن ($M_{ETHYLENE}$)ورودی به راکتور دو ۶۴

شکل (۶-۳). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P، MFI و پلی اتیلن خروجی از راکتور یک (ب، د ، و) و راکتور دو (الف ، ج ، ه) نسبت به تغییرات شدت جریان جرمی پروپیلن ($M_{PROPYLENE}$) ورودی به راکتوریک ۶۵

شکل (۶-۵). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P ، MFI پلی اتیلن خروجی از راکتوردو (الف ، ب، ج) نسبت به تغییرات شدت جریان هیدروژن ($M_{HYDROGEN}$)ورودی به راکتور دو ۶۸

شکل (۶-۶). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P ، MFI پلی اتیلن خروجی از راکتور یک (ب ، د ، و) و راکتور دو (الف ، ج ، ه) نسبت به تغییرات شدت جریان جرمی بوتن (M_{BUTENE}) ورودی به راکتوریک ۷۰

شکل (۶- ۷). نمودار تغییرات $M_{POLYMER}$، P ، MFI پلی اتیلن خروجی از راکتور یک (الف ، ج، ه) و راکتور دو (ب، د، و) نسبت به تغییرات شدت جریان جرمی کاتالیست ($M_{CATLYST}$) ورودی به راکتوریک..... ۷۱

شکل (۶-۸). نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمر خروجی از راکتور یک (O) و راکتور دو (□).... ۷۲

چکیده

در این تحقیق برای اولین بار مدل کامل فرآیند تولید پلی اتیلن سنگین (HDPE) در دو راکتور سری بستر سیال فاز گازی و نیز سایر بخش های فرآیند توسط نرم افزار Aspen polymer plus در حالت پایدار شبیه سازی شده است. هر دو راکتور بستر سیال به صورت راکتور های تانکی همزن دار پیوسته (CSTR) سری که متشکل از دو فاز پلیمر ی و گازی می باشند فرض شده اند برای جریان های پلیمری از معادله حالت POLy-SRKو برای جریان های غیر پلیمری از معادله حالت -NRTL RK استفاده شده است . درهمین راستا یک مدل سینتیکی دینامیکی بر مبنای وجود دونوع سایت فعال دریک کاتالیزور ناهمگن زیگلر- ناتا برای تولید HDPE درهر دوراکتور سری به کارگرفته شده این مدل سینتیکی برگرفته از مدل سینتیکی دینامیکی ارائه شده توسط مک آلی (McAuley) و همکارانش بوده وبا بهره گیری از آن، شبیه ساز قادر به پیش بینی خواص مهم HDPE همچون شاخص جریان مذاب (MFI)دانسیته (ρ) شاخص توزیع پلیمر (PDI) متوسط وزن مولکولی عددی و وزنی (M_W, M_N) وکسر مولی کوپلیمر (SFRAC) می باشد. از طرفی این شبیه ساز درمحدوده وسیعی از تغییرات پارامترهای ورودی به دو راکتور قابلیت استفاده را داشته وبه خوبی خواص کاربردی را پیش گویی می کند همچنین نتایج حاصل از شبیه ساز بادداده های تجربی واحد صنعتی مربوطه مقایسه شدند که حاکی از عملکرد بسیار خوب و دقیق شبیه ساز بود .

مقدمه

امروزه پلیمر های مختلف جایگاه ویژه ای رابه خود اختصاص داده اند یکی از مهمترین پلیمر ها ، پلی اتیلن ها می باشند که در طیف گسترده ای از محصولات پتروشیمی مثل انواع فیلم ، پلاستیک ها ، روکش ها ، سیم ها ، عایق ها ، ظروف بسته بندی داروها وصنایع غذایی وغیره به کار می روند. از این رو با توجه به موارد استفاده گوناگون پلی اتیلن ها وافزایش تقاضای داخلی وخارجی، ارتقاء تنوع تولید وافزایش آن هدف اصلی صنایع پتروشیمی قرار گرفته است . درهمین راستا گروهای علمی وپژوهشی دانشگاه های مختلف و مراکز تحقیقاتی وابسته به صنایع پلیمر وپتروشیمی در سراسر جهان در تلاش برای رسیدن به دستاورد ها و راهکارهای جدید برای تولید انواع پلی اتیلن با خصوصیات مطلوب فراتر از انتظار جهت بکارگیری در واحد های صنعتی پتروشیمی می باشند . تحقیقات زیادی تا به امروز در زمینه های مدل سازی، شبیه سازی، و کنترل فرآیند های تولید انواع مختلف پلی اتیلن صورت گرفته که موجب بهبود خواص، افزایش تولید و تولید گریدهای مختلف واحدهای پلیمریزاسیون گردیده است. تحقیق حاضر در راستای اهداف ذکر شده جهت شبیه سازی یک واحد پتروشیمی تولید کننده پلی اتیلن سنگین انجام گرفته است .

فصل اول

کلیات

۱-۱ هدف

هدف از این کار تحقیقاتی استفاده از یک مدل سینتیکی بر مبنای استفاده از کاتالیست زیگلر – ناتا با مراکز فعال دو گانه جهت شبیه سازی راکتورهای بستر سیال فاز گازی (FBR)[1] واحد تولید پلی اتیلن سنگین (HDPE)[2] یک واحد صنعتی بوده که در نهایت با استفاده از این مدل سازی سینتیکی فرآیند پلیمریزاسیون اتیلن در واحد (HDPE) این مجتمع به صورت کامل که دربرگیرنده راکتورها ، کمپورسور ها، مبدل ها ، برج های جداساز و غیره بوده شبیه سازی گردیده ونتایج شبیه ساز با مقادیر واقعی مقایسه شده که نشان دهنده نتایج خوب با حداقل خطای شبیه ساز بوده.

۱-۲ پیشینه تحقیق

درزمینه های مدل سازی، شبیه سازی و کنترل فرآیند های تولید HDPE در انواع راکتورهای پلیمریزاسیون موجود به خصوص FBR ها، تحقیقات گسترده ای در دانشگاه ها، مراکز تحقیقاتی سراسر جهان صورت گرفته که باعث پیشرفت و ارتقاء واحدهای تولید **HDPE** گردیده است . درمقوله مدل سازی، شبیه سازی وکنترل محققان بزرگی ازجمله مک آلی [3] هسو [4] و باکن [5]، مک گریگور[6]، بایننز[7]، تالبوت[8] و هریس[9]، فرناندز[10] و لونا[11] و سووارز[12]، علیزاده[13]، مستوفی[14]و ستوده قره باغ[15]و فرهنگیان کاشانی[16]، کلایی[17] و بسیاری دیگر در تلاش می باشند . درفصل های بعدی به تعدادی از دستاوردهای و تحقیقات این محققین اشاراتی شده است.

[1] Fluidized bed reactor(FBR)
[2] High density polyethylene(HDPE)
[3] Mc Auley. KB
[4] Hsu. J. c. c
[5] Bacon. J. w.
[6] Macgregor. J. f.
[7] Baeyens. J.
[8] Talbot. J. P
[9] Harris. T. J.
[10] Fernandes. F. A. N
[11] Lona L. M. F
[12] Soares j. B. P
[13] Alizadeh. M.
[14] Mostoufi. N.
[15] Sotudeh-Gharebagh. R.
[16] Farhangian. A.
[17] Kalaee. M.

۱- ۳ روش کار و تحقیق

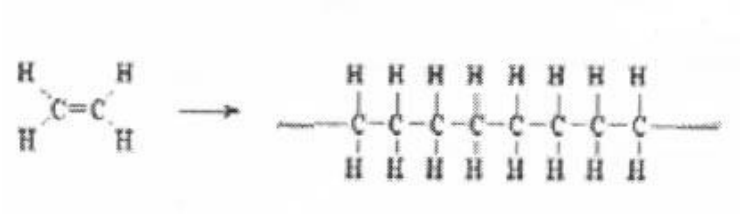
روش تحقیق به این صورت بوده که ابتدا مط العات کتابخانه ای و اینترنتی به کمک اساتید راهنما و مشاور در زمینه آشنایی با انواع پلی اتیلن ها، اصلاحات روابط مربوط به خواص فیزیکی و شیمیایی پلی اتیلن ها، روش های مختلف پلیمریزاسیون اتیلن و مدل سازی ها و شبیه سازی های صورت گرفته برای فرآیند های پلیمری به خصوص فرآیند های پلیمریزاسیون اتیلن تحت به کارگیری از کاتالیست های ناهمگن زیگلر – ناتا و با به کارگیری از FBR و سایر راکتورها صورت گرفت . در مرحله بعد جهت شبیه سازی یک واحد صنعتی تولید HDPE اطلاعات مربوط به کمیت های ورودی وخواص پلیمر تولیدی از آن مورد نظر جمع آوری گردید . سپس بع د از مدل سازی سینتیکی واکنش های صورت گرفته در دو FBR سری واحد صنعتی HDPE در راستای شبیه سازی واحد مورد نظر از بسته نرم افزار ی Aspen Polymer Plus در حالت پایدار استفاده شد. فرآیند تولید پلیمر مورد نظر به همراه تمام تجهیزات به صورت کامل در نرم افزار شبیه سازی گردید تمام کمیت های مورد نظر شبیه سازی به نرم افزار وارد و بعد از اجرای کامل نرم افزار نتایج مورد نظر بدست آمد . جهت ارزیابی شبیه ساز، نتایج بدست آمده از نرم افزار شبیه سازی با دا ده های صنعتی و تجربی واحد پتروشیمی مورد نظر مقایسه شدند که حاکی از عملکرد بسیار دقیق و نزدیک نتایج شبیه ساز با اطلاعات واحد صنعتی می باشد.

فصل دوم

پلی اتیلن، فرآیند مختلف تولید راکتورهای پلیمرایزاسیون اتیلن

۲-۱مقدمه ای در مورد پلی اتیلن

پلی اتیلن ها خانواده ای از رزین ها می باشند که از طریق پلیمریزاسیون گاز اتیلن ($C_2 H_4$) بدست می آیند. از طریق کاتالیست و روش پلیمریزاسیون این ماده می توان خواص مختلفی همچون چگالی ، شاخص جریان مذاب (MFI)[۱۸]، بلورینگی، درجه شاخه ای و شبکه ای شدن وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی را درآنها، کنترل کرد.



شکل(۲-۱). پلی اتیلن

این ماده اولین بار به طوراتفاقی توسط شیمیدان آلمانی هانس ون پکمانو[۱۹]سنتز شد . او درسال ۱۸۹۸ هنگام حرارت دادن دی آز ومتان، ترکیب مو مِی شکل سفیدی را سنتز کرد که بعد ها پلی اتیلن نام گرفت. اولین روش سنتز صنعتی پلی اتیلن نیز به صورت تصادفی توسط اریک ناوست ورینولرگیسون از شیمیدان های (ICI) در سال ۱۹۳۳ کشف شد. این دو با حرارت دادن مخلوط اتیلن و بنزالدیید در فشار بالا ماده آلی موم مانند بدست آورند. علت این واکنش وجود ناخالصی های اکسیژن دار در دستگاه های مورد استفاده بود که به عنوان ماده آغاز گر پلیمریزاسیون عمل کرده بود.

در سال ۱۹۳۵ مایکل پرین یکی دیگر از شیمیدان ICI این روش را توسعه داد وتحت فشار بالا پلی اتیلن را سنتز کرد.

یکی از اتفاقات مهم در سنتز پلی اتیلن، کشف چندین کاتالیزور جدید بود که پلیمریزاسیون اتیلن را در دما فشار ملایم تری نسبت به روش های دیگر امکان پذیر می کرد . درسال ۱۹۵۵ زیگلر[۲۰] آلمانی و ناتای[۲۱] ایتالیایی موفق به کشف کاتالیزوری شدند که به کمک آن در دهه بعد پلی اتیلن (HDPE,LLDPE) در دما و فشار متفاوت تولید شدند معمولاً HDPE را تحت فشار و دمای نسبتاً

[18] Melt flow index
[19] Hansvon Pechmanv
[20] Ziegler
[21] Natta