



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

# گواهی نامه ثبت اختراع



۰۱۵۱۸۷ الف/۸۹

## مشخصات مالک:

شرکت پتروشیمی مارون (۵۰٪) به نشانی خوزستان - پتروشیمی مارون کد پستی ۶۳۵۳۱۶۹۳۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (۵۰٪) به نشانی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

## مشخصات مخترع:

سید حیدر میرجهانمردی به شماره ملی ۵۲۹۹۷۴۵۱۲۵ به نشانی خوزستان - پتروشیمی مارون کد پستی ۶۳۵۳۱۶۹۳۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
محمدرضا توسلی زاده به شماره ملی ۰۰۶۳۹۹۸۳۰۰ به نشانی خوزستان - پتروشیمی مارون کد پستی ۶۳۵۳۱۶۹۳۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
هادی بازیانی به شماره ملی ۱۸۶۱۳۲۷۱۹۶ به نشانی خوزستان - پتروشیمی مارون کد پستی ۶۳۵۳۱۶۹۳۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
مهدی نکومنش حقیقی به شماره ملی ۰۰۴۳۷۴۳۲۱۸ به نشانی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
مهرداد سیفعلی عباس آبادی به شماره ملی ۳۳۰۹۴۲۳۵۲۲ به نشانی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
محمود افضلی به شماره ملی ۶۶۱۹۷۴۲۸۷۴ به نشانی خوزستان - پتروشیمی مارون کد پستی ۶۳۵۳۱۶۹۳۱۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع افزایش فعالیت کاتالیزورهای زیگلر ناتا در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن و کوپلیمرهای مربوطه

## طبقه بندی بین المللی:

## حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

عمل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۲/۱۱/۲۱ - ۸۲۰۲۱	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه اصلی: ۱۳۹۲/۰۳/۲۱ - ۱۳۹۴۵۰۱۴۰۰۳۰۴۴۴۴	سال از تاریخ: ۲۰ سال از تاریخ ۱۴۱۲/۰۳/۲۱ تا ۱۳۹۲/۰۳/۲۱
--	--	--

اداره کل مالکیت صنعتی  
رئیس اداره ثبت اختراعات  
مهرداد الیاسی  
تاریخ: ۱۹/۰۳/۹۳  
امضاء:

\* هنگام گواهی نامه: توصیف ادها، خلاصه توصیف و نقشه  
\* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح مندرج در فرم گواهی نامه می باشد

۱۳۹۲/۰۳/۲۱

۵۵۰۰  
سال

عنوان: افزایش فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن و کوپلیمرهای

مربوطه

مهرداد سیفعلی عباس آبادی<sup>۱</sup>، مهدی نکومنش حقیقی<sup>۱</sup>، محمدرضا توسلی<sup>۲</sup>، محمود افضلی<sup>۲</sup>،

سید حیدر میرجهان مردی<sup>۲</sup>، هادی بازیانی<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲- شرکت پتروشیمی مارون

چکیده:

استفاده از ترکیبات آلی هالوژندار (هالو کربن) برای افزایش فعالیت کاتالیستهای زیگلر-ناتا - THT, THE, THS- در پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون اتیلن به روش دوغابی مورد نظر قرار گرفته است. سیستم کاتالیزوری شامل کاتالیست زیگلر-ناتا و ترکیبات آلکیل آلومینیوم به عنوان کوکاتالیست می باشد. نسبت مولی ترکیبات هالوکربنی به تیتانیوم بین  $30 \times 10^{-6}$  تا  $1 \times 10^{-6}$  می باشد و باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری به میزان ۱۰ تا ۳۳۰٪ می شود.

کلمات کلیدی: (کو) پلیمریزاسیون اتیلن، روش دوغابی، هالوکربن، کاتالیست، زیگلر-ناتا.

## زمینه فنی اختراع:

اختراع فوق مربوط به فرایند (کو) پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن با استفاده از کاتالیست های زیگلر ناتای تیتانیومی و در حضور ترکیبات آلی هالوژن دار می باشد.

در این اختراع به منظور بالا بردن فعالیت کاتالیست های زیگلر ناتای تجاری موجود برای (کو) پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن، از پروموتورهای هالو کربنی استفاده شده است. استفاده از هالوکربنها در مقدار بهینه، باعث افزایش فعالیت کاتالیستی به میزان ۱۰ تا ۳۳۰٪ می شود. پلیمریزاسیون در واحد پلی اتیلن سنگین انجام شده است که دمای راکتور اول در حدود  $83^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  و فشار راکتور بین ۷ تا ۸ بار می باشد که توسط اتیلن و هیدروژن تامین می شود. در این راکتور نسبت مولی اتیلن به هیدروژن بین ۷ تا ۱۵ می باشد. سیستم کاتالیزوری مورد استفاده شامل حداقل یک کاتالیست تیتانیومی بر پایه منیزیم اتوکساید یا منیزیم هالید، کوکاتالیست تری متیل آلومینیوم، تری اتیل آلومینیوم و تری ایزوبوتیل آلومینیوم و بویژه تری اتیل آلومینیوم با نسبت مولی الومینیم به تیتانیم ۲ تا ۶۰ و حداقل یک پروموتور هالوکربنی می باشد. هالوکربنهای اشباع استفاده شده شامل ۱ تا ۶ اتم هالوژن و با ساختار خطی یا حلقوی می باشند. در راکتور دوم که خوراک آن شامل اتیلن و ۱- بوتن یا ۱- هگزن می باشد دمای آن در حدود ۶۸ تا ۷۲ درجه سانتیگراد و فشار آن در حدود ۲ تا ۳ بار می باشد. در این راکتور نسبت مولی هیدروژن به اتیلن در بین ۰/۲ تا ۰/۳ می باشد. استفاده از هالوکربنها علاوه بر افزایش اکتیویته کاتالیست باعث بهبود توزیع اندازه ذرات، کاهش فاین در راکتور، کاهش مقدار تیتانیم باقی مانده در محصول و کاهش مصرف هیدروژن می شود.

## مشکلات فنی و بیان اهداف:

کاتالیستهای موجود در واحدهای تولید پلی اتیلن سنگین کشور معمولا از نسل های دوم و سوم کاتالیستهای زیگلر-ناتا می باشد. فعالیت این دسته از کاتالیستها پایین بوده و برای تولید یک میزان مشخص پلی اتیلن سنگین کاتالیست بیشتری در مقایسه با نسلهای جدیدتر این کاتالیستها می طلبد و با در نظر گرفتن اینکه این کاتالیستها دارای قیمت نسبتا بالایی می باشند، لذا بهره وری تولید را پایین

می آورند. علاوه بر این تولید فاین-ذرات ریز پلیمری زیر ۶۳ میکرون - و واکس در آنها باعث تولید کلوخه در واحد و سایر قسمتهای واحد تولید پلی اتیلن میشود. استفاده از ترکیبات آلی هالوژن دار تا حد زیادی این مشکلات را مرتفع می نماید که در ادامه بدان می پردازیم.

هدف از این اختراع، استفاده از ترکیبات آلی کلردار در جهت افزایش فعالیت کاتالیست، افزایش اندازه ذرات، کاهش میزان تولید واکس و الیگومر و نیز فاین می باشد. افزایش فعالیت کاتالیست، کاهش مصرف آنرا به دنبال داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می باشد. کاهش میزان واکس، الیگومر و نیز فاین، کاهش تولید کلوخه، افزایش سرعت انتقال و در نهایت بالا رفتن میزان تولید را به دنبال دارد.

### شرح دانش پیشین:

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در ابتدای شناخته شدنشان توسط زیگلر دارای فعالیت پایینی بودند و برای پلیمریزاسیون نیاز به مقادیر زیاد کاتالیزور بود که باعث می شد مقدار کاتالیزور باقی مانده در محصول نهایی زیاد باشد و صنعتگران را مجبور به شست و شوی محصول در بخش انتهایی فرایند می کرد. پروموتور<sup>۱</sup> یا دوباره فعال کننده<sup>۲</sup> ها موادی هستند که برای افزایش فعالیت کاتالیزورها مورد استفاده قرار می گیرند. با استفاده از این مواد هزینه تمام شده پلیمر نیز کمتر می شود زیرا که قیمت پروموتورها کمتر از قیمت کاتالیزور می باشد. سمیت این مواد کم است و به دلیل داشتن نقطه جوش پایین به راحتی از پلیمر جدا می شوند. برای حل مشکل کم بودن فعالیت کاتالیست های زیگلر-ناتا و بویژه نوع وانادیومی آن استفاده از ترکیبات کلره در گزارشهای متعددی دیده شده است ( US Patent ۴,۸۹۲,۸۵۳ و ۵,۵۳۴,۴۷۲ ) اما بر روی کاتالیست های بر پایه تیتانیم مطالعات کمتری انجام شده است. با استفاده از کاتالیست های زیگلر-ناتا بر پایه تیتانیم کنترل جرم مولکولی به صورت عالی انجام می شود اما کنترل توزیع جرم مولکولی توسط این کاتالیستها به صورت ضعیف انجام می شود. هالوکربنها را می توان موقع ساخت کاتالیزور به سیستم افزود ( US Patent ۶,۵۳۸,۰۷۸ B۲ ) و

---

<sup>۱</sup> Promoter

<sup>۲</sup> Reactivators

یا زمان پلیمریزاسیون به رآکتور وارد نمود. جلوس و همکارانش برای بالا بردن فعالیت سیستم کاتالیزوری مورد استفاده شان، که شامل کاتالیزور تیتانیومی بود و از پلیمریزاسیون فاز گازی استفاده می شد، از ترکیبات هالوکربن استفاده کردند (US patent, ۵,۹۹۰,۲۵۱). افزودن این ترکیبات باعث افزایش ۱۰ الی ۱۰۰ درصدی فعالیت سیستم کاتالیزوری مورد استفاده شد. ایشان اظهار داشتند مقدار هالوکربن یک مقدار بهینه دارد که در پایین تر از آن مقدار، تاثیر کمی بر روی اکتیویته دارند و در بالاتر از آن مقدار، فعالیت کاتالیزوری کاهش می یابد. بنابراین استفاده از مقدار بهینه هالوکربن نکته مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. لازم به ذکر است این اختراع در اداره ثبت اختراعات آمریکا با شماره US20110152483A1 به ثبت رسیده است.

### ارائه راه حل

به طور کلی در این اختراع، استفاده از روش پلیمریزاسیون دوغابی برای تهیه HDPE و یا کوپلیمرهای حاوی اتیلن و حداقل یک  $\alpha$ -الفین دیگر مد نظر می باشد. کاتالیست های مورد استفاده شامل کاتالیست های زیگلر ناتای تیتانیومی بر پایه منیزیم اتوکساید و منیزیم هالید به ویژه منیزیم کلراید می باشند و به حالت دوغاب به رآکتور اضافه می شوند. حلال مورد استفاده برای حل کردن کاتالیزور از خانواده هیدروکربنهایی مانند هپتان، هگزان و پنتان انتخاب می شود. کوکاتالیست مورد استفاده شامل ترکیبات آلی آلومینیومی مانند تری متیل آلومینیوم، تری اتیل آلومینیوم و تری ایزوبوتیل آلومینیوم و بویژه تری اتیل آلومینیوم می باشد.

برای حل مشکلات فنی این دسته از کاتالیستها- که در بخشهای قبل به این مشکلات اشاره شد- از ترکیبات آلی هالوژن دار استفاده می شود. ترکیبات آلی هالوژن دار به دو طریق مورد استفاده قرار می گیرند. در روش اول، واکنش (کو) پلیمریزاسیون در حضور ترکیبات آلی هالوژن دار که به عنوان پروموتور مورد استفاده قرار می گیرند انجام می شود و در روش دوم، در حین ساخت کاتالیست از ترکیبات آلی هالوژن دار استفاده می شود. هالوکربنهای مورد استفاده به صورت اشباع بوده و حاوی ۱ تا ۶ اتم کربن و با ساختار خطی یا حلقوی می باشند. مثالهایی از هالوکربنهای اشباع شامل کلرو متان، دی کلرو متان،

کلروفرم، تترا کلرید کربن، برمومتان، دی برمومتان، برمو متان، تترا برمید کربن، یدومتان، دی یدومتان، یدو فرم، تترا یدید کربن، اتیلن کلرید، اتیلن برمید، اتیلن یدید، ۱- کلرو پروپان، ۱- برم پروپان، ۱- یدو پروپان، ۱ و ۳- دی کلرو پروپان، ۲- کلرو- ۲- متیل پروپان، ۱- کلرو بوتان، ۱- برم بوتان، ۱- یدو بوتان، ۱ و ۴- دی کلرو بوتان، سیکلو پنتیل کلرید، کلرو سیکلو هگزان می باشد. ابتدا هالوکربن در یک حلال هیدروکربنی مانند هگزان، هپتان و پنتان رقیق شده و سپس وارد رآکتور می شود. پلیمرهای تهیه شده اندازه ذرات بزرگتر تا حدود ۵۰ درصد، توزیع اندازه ذرات باریک تر، میزان واکس و میزان تیتانیوم باقی مانده کمتری دارند (مقدار پلیمر محلول به این صورت اندازه گیری می شود. مثالهای زیر اختراع ارائه شده را بیشتر توصیف می کند.

**مثال ۱:** پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن در حضور هالو کربن حاوی یک اتم هالوژن به داخل رآکتور اول با دمای ۸۴ درجه سانتیگراد و فشار ۷/۵ بار، نسبت مولی ۸ هیدروژن به اتیلن، حلال هگزان و کو کاتالیست تری اتیل آلومینیوم که نسبت Al/Ti برابر ۴ شود. هالوکربن سیکلوهگزیل کلراید با نسبت مولی ۳ به تیتانیوم به رآکتور ۱ افزوده میشود. در رآکتور ۲ با نسبت مولی هیدروژن به اتیلن ۰/۳ و مصرف ۱۴۰ کیلوگرم ۱- بوتن در ساعت در ظرفیت تولید ۳۸ تن پلی اتیلن در ساعت، نتایج بیانگر این است که مصرف کاتالیست در حدود ۷۰ درصد کاهش یافته است. مصرف هیدروژن ۵۰ درصد پایین آمده است. میزان فاین ۷۰ درصد کاهش یافته است و اندازه ذرات ۵۰ درصد بزرگتر شده است.

**مثال ۲:** پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن در حضور هالو کربن حاوی دو اتم هالوژن فرایند پلیمریزاسیون همانند فرایند ذکر شده در مثال ۱ می باشد با این تفاوت که از ۱ و ۴- دی کلرو بوتان به عنوان هالو کربن استفاده شده است. در این حالت نتایج بیانگر این است که مصرف کاتالیست در حدود ۳۵ درصد کاهش یافته است. مصرف هیدروژن ۲۵ درصد پایین آمده است. میزان فاین ۳۵ درصد کاهش یافته است و اندازه ذرات ۲۵ درصد بزرگتر شده است.

**مثال ۳:** پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن در حضور هالو کربن حاوی ۳ اتم هالوژن

فرایند پلیمریزاسیون همانند فرایند ذکر شده در مثال ۱ می باشد با این تفاوت که از کلروفورم به عنوان هالو کربن استفاده شده است. در این حالت نتایج بیانگر این است که مصرف کاتالیست در حدود ۳۰ درصد کاهش یافته است. مصرف هیدروژن ۲۰ درصد پایین آمده است. میزان فاین ۳۰ درصد کاهش یافته است و اندازه ذرات ۲۰ درصد بزرگتر شده است.

**مثال ۴:** پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن در حضور ترکیب هالو کربن ها

فرایند پلیمریزاسیون همانند فرایند ذکر شده در مثال ۱ می باشد با این تفاوت که از ترکیب کلروفورم و کلروسیکلو هگزان به عنوان هالو کربن استفاده شده است. نتایج بیانگر این است که در حضور نسبت مولی ۰/۰۰۳ کلروفورم و نسبت مولی ۲ سیکلو هگزیل کلراید به تیتانیم، مصرف کاتالیست در حدود ۵۰ درصد کاهش یافته است. مصرف هیدروژن ۴۰ درصد پایین آمده است. میزان فاین ۵۰ درصد کاهش یافته است و اندازه ذرات ۴۰ درصد بزرگتر شده است.

**مثال ۵:** ساخت کاتالیست زیگلر-ناتا در حضور هالو کربن حاوی یک اتم هالوژن انجام می شود. هالو کربن سیکلو هگزیل کلراید با نسبت مولی  $10^{-6}$  به حلال به راکتور ساخت افزوده میشود. نتایج بیانگر این است که مصرف کاتالیست در حدود ۳۰ درصد کاهش یافته است. مصرف هیدروژن ۲۰ درصد پایین آمده است. میزان فاین ۵۰ درصد کاهش یافته است و اندازه ذرات ۳۰ درصد بزرگتر شده است.

## مزایا:

- ۱- کاهش مصرف کاتالیست در واحدهای زیگلر-ناتا
- ۲- کاهش ایجاد گرفتگی و تولید کلوخه مخصوصا در راکتور دوم پلیمریزاسیون
- ۳- انتقال راحتتر پودر در سیستم انتقال پودر از راکتورهای پلیمریزاسیون به اکسترودر
- ۴- افزایش اندازه ذرات پلیمر تولیدی
- ۵- کاهش میزان فاین و واکس
- ۶- بهبود خواص فیزیکی مکانیکی محصول نهایی
- ۷- پهنتر شدن توزیع جرم مولکولی محصول نهایی و بهبود فرایند پذیری آن
- ۸- عدم تخریب پلیمر و تشکیل ژل و بهبود خواص نوری محصول نهایی

## کاربرد:

در تمامی واحدهای تولید پلی اتیلن سنگین که از روش دوغابی استفاده می کنند.