

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 2
Pages 3-13
ISSN: 2252-0449

Technologies and Catalysts for the Production of Polyethylene by Slurry Process: Patent Review

Hossein Bazgir* and Zahra Issaabadi

Department of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 18 July 2021, Accepted: 11 September 2021

Abstract

For more than sixty years, thousands of patents and articles have been published annually on various manufacturing methods and comparing the properties and performance of manufactured polyethylenes. High density polyethylene (HDPE) is one of the most widely used polyethylene in different grades, including pipes, films, fibers, bottles, etc., which about 50 million tons of this product is produced in slurry processes worldwide. Several technologies have been presented for the production of polyethylene in industrial plants. Each of these technologies has special operating conditions and type of catalyst and produces a specific product grade. High density polyethylene can be produced by gas phase or slurry. In this article, the processes and catalysts for the production of polyethylene in the slurry phase are reviewed. These processes include Hostalen slurry process by Basell, CX slurry process by Mitsui, MarTECH process by Phillips, Innovene S process by Inoes, and Bosstar process by Borealis. Hostalen and CX technology are similar in general terms and the main process, but they have differences that are discussed in this article. Commercialized catalysts used in the polyethylene production process, including TH series from Basell, RZ and PZ series from Mitsui, and BCH and BCE series from Sinopec, are also reviewed.

Key Words

polyethylene,
polymerization,
slurry process,
catalyst,
Hostalen process

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hossein.bazgir95@gmail.com

فناوری‌ها و کاتالیزگرهای تولید پلی‌اتیلن با فرایند دوغابی: مروری بر ثبت اختراعات

حسین بازگیر*، زهرا عیسی‌آبادی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۷۷-۱۱۲

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۲۰

از حدود بیش از ۶۰ سال پیش تا کنون، سالانه هزاران مورد ثبت اختراع و مقاله درباره روش‌های مختلف ساخت و مقایسه خواص و عملکرد پلی‌اتیلن‌های تولیدی منتشر می‌شود. پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) یکی از پرمصرف‌ترین پلی‌اتیلن‌ها در انواع مختلف شامل لوله، فیلم، الیاف، بطری و غیره است که در حدود 5×10^6 t از این محصول در فرایندهای دوغابی در سطح دنیا تولید می‌شود. فناوری‌های متعددی برای تولید پلی‌اتیلن در واحدهای صنعتی ارائه شده است. هر یک از این فناوری‌ها، مرور شرایط عملیاتی و نوع کاتالیزگر ویژه‌ای دارند و محصول اختصاصی تولید می‌کنند. پلی‌اتیلن پرچگالی می‌تواند به وسیله فاز گازی یا دوغابی تولید شود. در این مقاله، فرایندها و کاتالیزگرهای تولید پلی‌اتیلن در فاز دوغابی مرور می‌شوند. این فرایندها شامل فرایند دوغابی Hostalen مربوط به شرکت Basell، فرایند CX مربوط به شرکت Mitsui، فرایند MarTECH از شرکت Phillips، فرایند Innovene S از شرکت Inoes و فرایند Borstar از شرکت Boralis است. فناوری‌های Hostalen و CX از لحاظ کلیات و فرایند اصلی شبیه به هم هستند، اما تفاوت‌هایی دارند که در این مقاله بررسی می‌شوند. همچنین، کاتالیزگرهای تجاری شده به کاررفته در فرایند تولید پلی‌اتیلن از جمله مجموعه TH از شرکت Basell، مجموعه‌های RZ و PZ از شرکت Mitsui و BCH و BCE از شرکت Sinopec مرور می‌شوند.

چکیده



حسین بازگیر



زهرا عیسی‌آبادی

واژگان کلیدی

پلی‌اتیلن،
پلیمر شدن،
فرایند دوغابی،
کاتالیزگر،
Hostalen فرایند

مقدمه

امروزه پلی‌اولفین‌ها از جمله پرتولیدترین و پرمصرف‌ترین پلیمرهای سنتزی در جهان هستند و روزبه‌روز بر مصرف این پلیمرها در زندگی بشر افزوده می‌شود. در دهه ۱۹۶۰ میلادی، با کشف مشترک و هم‌زمان دو دانشمند زیگلر و ناتا در زمینه کاتالیزگرهای بسیار فعال در پلیمرشدن اولفین‌ها و آلفا اولفین‌ها، تحول عظیمی در صنعت کاتالیزگرهای دنیا به وقوع پیوست. این کشف عظیم باعث شد، این دو دانشمند جایزه نوبل زمان خود را دریافت کنند. امروزه، حجم وسیعی از پلی‌اتیلن‌های موجود در ناتا تولید می‌شوند [۱]. تولید و مصرف بسیار زیاد این زنجیره محصولات، خود ضامن توسعه چشمگیر این کاتالیزگرها از زمان‌های گذشته تا به امروز شده است. پلی‌اتیلن در واحدهای صنعتی با روش‌های مختلف از جمله دوغابی، فاز گازی و فاز حلالی می‌تواند تولید شود. فرایند دوغابی به دلیل نیاز به فشار و دمای کمتر و همچنین ساده‌تر بودن نسبت به سایر فرایندها بسیار مورد علاقه صنعتگران است.

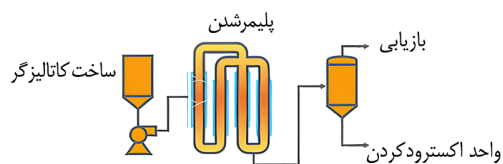
فرایند پلیمرشدن دوغابی می‌تواند در واکنشگاه‌های باچینش حلقه‌ای یا متوالی اعمال شود که شامل دو یا سه واکنشگاه هم‌خورده پیوسته (continuous stirred-tank reactor, CSTR) متوالی، تک‌واکنشگاه دوحلقه‌ای (single double-loop reactor)، و واکنشگاه‌های حلقه‌ای دوگانه (dual loop-reactors)، چینش ترکیبی از واکنشگاه حلقه‌ای و بستر سیال است. هر یک از فرایندهای کاتالیزی، شرایط و محصول ویژه‌ای دارند که توسط شرکت‌های صاحب فناوری ایجاد شده‌اند. در این مقاله، فناوری‌های ارائه‌شده توسط شرکت‌های معتبر تولیدکننده پلی‌اولفین‌ها با فرایند فاز دوغابی بررسی می‌شوند [۲].

بحث

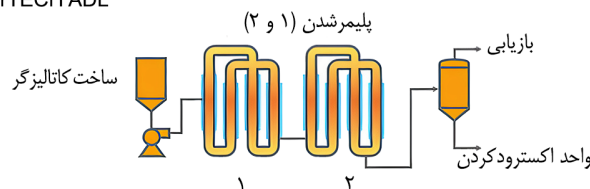
اصول فرایند دوغابی

در فرایند دوغابی، کاتالیزگر از پیش تهیه‌شده باید در حلال هیدروکربنی نظیر هگزان، هپتان، ایزوبوتان و غیره به‌صورت دوغاب تهیه شود. در فرایند دوغابی، اجزای شرکت‌کننده شامل حلال (اغلب حلال‌های هیدروکربنی مانند هگزان یا ایزوبوتان)، کاتالیزگر (شامل کاتالیزگرهای زیگلر ناتا، متالوسنی، Philips و فرامتالوسنی)، کمک کاتالیزگر (ترکیب آلومینیمی شامل تری‌اتیل آلومینیم، تری‌ایزوبوتیل آلومینیم، دی‌اتیل آلومینیم کلرید، اتیل آلومینیم دی‌کلرید و غیره)، مونومر اتیلن و کومونومر (شامل ۱-بوتن، ۱-هگزن و غیره) هستند. در این فرایند، از هیدروژن

MarTECH SL



MarTECH ADL



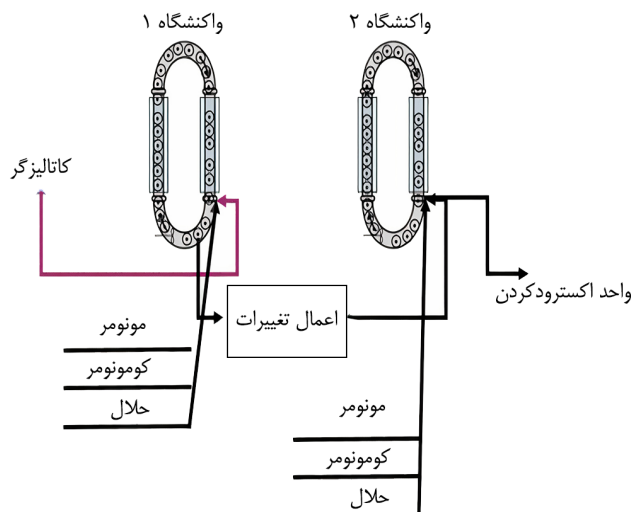
شکل ۱- نمایی از فرایند شرکت Philips [۵].

به‌عنوان عامل انتقال زنجیر و کنترل‌کننده جرم مولکولی استفاده می‌شود [۳]. بنابراین، می‌توان فرایندهای دوغابی را به دو دسته بی‌همزن و باهمزن تقسیم‌بندی کرد که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود. دسته اول، فرایندهای بی‌همزن هستند که توسط شرکت‌هایی از جمله Chevron-Phillips و Inoes ارائه می‌شوند.

فناوری MarTECH شرکت Chevron-Phillips

فناوری MarTECH شرکت Philips به دو صورت تک حلقه‌ای و دوحلقه‌ای مجزا ارائه می‌شود (شکل ۱). این فرایند در سال ۱۹۶۱ برای نخستین بار توسط شرکت Philips ارائه شد. بخشی از این فرایند با همکاری شرکت توتال در سال ۱۹۶۵ تکمیل شد. در بخش اول این فرایند، کاتالیزگر تهیه می‌شود. در ادامه، فرایند پلیمرشدن در واکنشگاه حلقه‌ای انجام می‌شود. واکنشگاه می‌تواند به‌صورت تک حلقه‌ای (MarTECH SL) یا دوحلقه‌ای پیشرفته (MarTECH ADL) باشد. توزیع زمان ماند (RTD) در راکتور حلقه‌ای مانند اتوکلاو CSTR است، ولی به‌جای همزن از نوعی پمپ محوری برای به گردش درآوردن مواد واکنشگر در یک حلقه استفاده می‌شود.

در فرایند Philips، ایزوبوتن به‌عنوان رقیق‌کننده استفاده می‌شود که دمای جوش کمتری نسبت به هگزان دارد. بنابراین، جداسازی ناگهانی گاز از مایع پس از خروج از واکنشگاه با سهولت بیشتری انجام می‌شود. بدین دلیل، دیگر نیازی به مراحل گریز از مرکز و خشک‌کردن نیست که در فرایندهایی مانند CX و Hostalen استفاده می‌شوند. فرایند Philips موجب توسعه کاتالیزگرهای پایه کروم شد. این کاتالیزگرها ذاتاً پلی‌اتیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی بسیار پهن تولید می‌کنند. بنابراین، نیاز به واکنشگاه دوم کاهش می‌یابد. این مزایا سبب شده است تا فرایند Philips



شکل ۲- نمایی از فرایند شرکت Inoes [۶].

مختلف HDPE، با چگالی متوسط (MDPE)، LLDPE و کم چگالی (LDPE) را امکان پذیر ساخته است. این فناوری می تواند به صورت تک واکنشگاه یا دو واکنشگاه مجزا با کنترل جداگانه باشد. در شکل ۲، فرایند Innovene نشان داده شده است.

در کنار این فرایندها، برخی فرایندهای دیگر نیز وجود دارند که در آن ها از ترکیب فرایندهای دوغابی و فاز گازی (فرایندهای فازی مختلط) استفاده می شود. کاربردی ترین این فرایندها مربوط به شرکت Borealis است که در ادامه شرح داده می شود [۷].

فناوری Borstar Supercritical شرکت Borealis

نخستین بار در سال ۱۹۹۵، فناوری Borstar طراحی و راه اندازی شد. در این فرایند، ترکیبی از واکنشگاه های دوغابی حلقوی و واکنشگاه های بستر سیال (FBR) به کار رفته است تا تولید گستره کاملی از محصولات پلی اتیلن امکان پذیر باشد. فرایند شامل واکنشگاه دوحلقه ای در فاز دوغابی است. پلیمر شدن در پروپان ابر بحرانی انجام می شود. به دنبال آن، پس از یک مرحله گاززدایی یک یا دو واکنشگاه فاز گازی FBR قرار دارند. پلی اتیلن حل پذیری کمی در پروپان ابر بحرانی نسبت به ایزوبوتان دارد، بنابراین قابلیت جرم گرفتگی آن در حلقه های واکنشگاه کمتر است. برای استفاده از پروپان ابر بحرانی به عنوان سیال تعلیق در حلقه ها، نیاز به فشار بیشتر ۵۶-۸۰ bar و دمای حداقل ۸۵ °C است. همچنین، فشار عملیاتی بیشتر موجب می شود، واکنشگاه در غلظت های بیشتر هیدروژن عمل کند که تولید پلیمرهای با وزن مولکولی کمتر (شاخص مذاب بیشتر) را ممکن می سازد. حل پذیری کمتر پلیمر و گستره وسیع تر غلظت هیدروژن موجب تولید گستره بسیار پهن

از فرایندهای صنعتی مهم و مؤثر دوغابی تولید پلی اتیلن باشد. تقریباً یک سوم HDPE جهان با واکنشگاه های فرایند Philips تولید می شود. این فرایند، طی سال های پی در پی اصلاح شده است و کارخانه های جدید با واکنشگاه تک حلقه ای و ظرفیت مؤثر 320×10^3 t/year کار می کنند. بیشتر واکنشگاه های Philips برای تولید HDPE استفاده می شوند. البته برخی از انواع پلی اتیلن کم چگالی خطی (LLDPE) با این فرایند و کاتالیزگرهای متالوسن پایه دار قابل تولید هستند که طی آن کومونومر (معمولاً هگزن) درجا ساخته می شود. از آنجا که مقادیر زیاد هگزن در فاز پیوسته باعث حل پذیری افزایش یافته اجزای LLDPE و در نتیجه جرم گرفتگی و گرفتگی واکنشگاه می شود، بنابراین، تولید درجای کومونومر یک مزیت است. زیرا باعث می شود، غلظت کومونومر در فاز پیوسته کم بماند. افزون بر این، کاتالیزگرهای متالوسن توزیع وزن مولکولی بسیار باریکی دارند، بدون آنکه دارای اجزای با بلورینگی کم باشند که در پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزگر زیگلر ناتا مشاهده می شود. همچنین، حل پذیری مواد بی شکل در ایزوبوتن کمتر از هگزان است که مشکل تولید انواع با چگالی کمتر را در این فرایند کاهش می دهد. در مرحله آخر، فرایند بازیابی محصولات جانبی و مواد اولیه باقی مانده در فرایند به منظور بازگردانی بخشی از مواد قابل استفاده به فرایند انجام می گیرد و محصول نهایی به سمت واحد تولید گرانول می رود. این فرایند می تواند برای تولید طیف گسترده ای از انواع تجاری پلی اتیلن پرچگالی تک قله ای و دوقله ای از جمله لوله، فیلم، انواع تزریقی، غشاها، مخازن ذخیره و غیره استفاده شود. از جمله مزایای آن، می توان به کاهش هزینه ها به دلیل نداشتن تجهیزاتی مانند همزن و کاهش زمان تولید محصول در اثر سرعت زیاد اشاره کرد [۴-۶].

فناوری Innovene S شرکت Inoes

در دهه ۱۹۸۰، شرکت Inoes فناوری Innovene را به دو صورت فاز گازی (Innoven G) و فاز دوغابی (Innoven S) ارائه کرد. در این فرایند نیز از ایزوبوتن به عنوان رقیق کننده استفاده می شود. در وضعیت متوالی، یک واحد جداسازی ناگهانی گاز از مایع بین دو واکنشگاه وجود دارد که هیدروژن باقی مانده را حذف می کند. بنابراین، کنترل محصول با وزن مولکولی زیاد تولیدی در واکنشگاه دوم بهبود می یابد. این فناوری نسبت به سایر فرایندهای دوغابی ارائه شده نسبتاً هزینه کمتری دارد. استفاده از مجموعه کاتالیزگرهای تولیدی همین شرکت با نام تجاری Incat و سایر کاتالیزگرهای تجاری زیگلر ناتا و Philips، تولید محصول پلی اتیلن در انواع

دهه ۱۹۷۰ توسعه یافته است. از آنجا که فعالیت کاتالیزگرهای زیگلر ناتای اولیه نسبتاً کم بود، مجموعه‌ای از راکتورهای CSTR برای پیش بردن واکنش به سمت کامل شدن مورد نیاز قرار گرفت. آن زمان حذف باقی مانده کاتالیزگر نیز ضروری بود که هزینه‌های سرمایه‌گذاری را به مقدار زیادی افزایش می‌داد.

امروزه با توسعه کاتالیزگرهای بسیارفعال، پلیمرشدن در یک یا دو واکنشگاه بدون نیاز به حذف باقی مانده کاتالیزگر کامل می‌شود. با وجود اینکه فرایند دوغابی اولین روش پلیمرشدن اتیلن بود، این فرایند همچنان تا به امروز به شکل تجاری و رقابتی ادامه داشته است. هر سه این فرایندها، آرایش مشابهی از دو یا سه اتوکلاو همزن دار در شرایط عملیاتی تقریباً مشابه در حالت متوالی دارند و از هگزان به عنوان رقیق کننده در فرایند تولید HDPE استفاده می‌شود. این سه فرایند برای تولید LLDPE نامناسب هستند. زیرا قسمت بی شکل این پلیمر که نسبتاً درخور توجه است، در هگزان حل شده و باعث جرم گرفتگی و گرفتگی واکنشگاه می‌شود. واکنشگاه‌های اتوکلاو می‌توانند به شکل متوالی یا موازی عملیاتی شوند. در فرایند متوالی، کاتالیزگر همراه اتیلن و هیدروژن فقط به راکتور اول تزریق می‌شود. چون هیدروژن برای کنترل وزن مولکولی استفاده می‌شود و می‌تواند موجب افت سرعت پلیمرشدن شود، باید زمانی به کار رود که کاتالیزگر در بیشترین حد فعالیت ذاتی آن باشد. مثلاً وقتی کاتالیزگر با رخ نمای کاهشی به کار برده شود، هوموپلیمر با وزن مولکولی کم در واکنشگاه اول ساخته می‌شود.

کوپلیمرهای با وزن مولکولی بیشتر در واکنشگاه‌های بعدی تولید می‌شوند. معمولاً مزیت افزودن کومونومر در واکنشگاه‌های دوم و سرانجام واکنشگاه سوم گرفته می‌شود. مقدار کم کومونومر آلفا اولفین می‌تواند سرعت پلیمرشدن اتیلن را افزایش دهد، در نتیجه بازده تولید را زیاد نگه دارد. این ترتیب افزایش کاتالیزگر، هیدروژن و کومونومر صرف نظر از نوع کومونومر یا محیط پلیمرشدن، برای اغلب سامانه‌های چندواکنشگاهی عمومیت دارد. بسته به نوع کاتالیزگر استفاده شده، واکنشگاه سوم می‌تواند برای تولید اجزای با وزن مولکولی زیاد (HMW) یا وزن مولکولی فرا زیاد (UHMW) استفاده شود. در وضعیت موازی، واکنشگاه‌ها می‌توانند در شرایط یکسان عمل کنند و خروجی واحد را افزایش دهند یا در شرایط متفاوت عمل و پلیمرهای متفاوت تولید کنند [۹-۱۱]. نمایی کلی از واحدهای دوغابی با واکنشگاه همزن دار در شکل ۳ نشان داده شده است.

فرایندهای شرکت Mitsui و Basell

شرکت Mitsui، یکی از اولین شرکت‌های تولیدکننده پلی اتیلن با

توزیع وزن مولکولی در حلقه اصلی می‌شود.

هدف از به کارگیری پیش پلیمرساز تک حلقه‌ای، بهبوددهی شکل شناسی ذرات کاتالیزگر و زمان دهی به کاتالیزگرهای بسیارفعال برای رسیدن به اندازه‌ای معین برای تزریق به حلقه اصلی است. فرایند پیش پلیمرسازی ضروری است، زیرا در شرایط عملیاتی پلیمرشدن در حلقه اصلی، سرعت‌های موضعی واکنش بسیار زیاد است. در این حالت ممکن است، یک پارچگی ذرات کاتالیزگر اولیه، به ویژه ذرات بسیار فعال آن، بدون پیش پلیمرشدن از دست برود و ذرات متلاشی شوند. مرحله جداسازی ناگهانی گاز از مایع میان واکنشگاه‌ها، همه پروپان‌ها و هیدروژن‌های مصرف نشده را در واکنشگاه‌های حلقه‌ای جدا می‌کند و اجازه می‌دهد، واکنشگاه‌های دوغابی و فاز گازی در شرایط مستقل کار کنند. به طور کلی، فرایندهای فاز مختلط برای تولید پلی اتیلن و پلی پروپیلن بدین ترتیب هستند که زنجیرهای با وزن مولکولی کم در حلقه ساخته شده و محصولات با وزن مولکولی بیشتر در راکتور FBR تولید می‌شوند. مزیت پایان واکنش در FBR آن است که بدون خطر ناشی از حل پذیری، مقادیر متفاوتی از کومونومر بوتن را می‌توان افزود. زیرا، حل پذیری پلی اتیلن بی شکل در پروپان ابربحرانی در راکتور حلقه‌ای کم است، ولی صفر نیست. بدین دلیل، فرایند پلی اتیلن Borstar، یک فرایند نوسانی (swing) خوانده می‌شود. این فرایند قابلیت تولید LLDPE با گستره چگالی کمتر از 0.29 g.cm^{-3} تا بیش از 0.79 g.cm^{-3} را دارد. این FBR، به نوعی در دمای 80°C و فشار تقریبی 20 bar عمل می‌کند. در بعضی از شرح فرایندهای Borstar اشاره شده، همزنی در کف نصب شده است که به سیال کردن و اختلاط در ناحیه بحرانی بالای صفحه توزیع کننده کمک می‌کند. محدودیت اصلی این فرایند پیچیدگی آن است و بنابراین به سرمایه‌گذاری بیشتری نسبت به سایر فرایندهای تولید پلی اتیلن نیاز دارد. تعداد معدودی از واحدهای تولیدی با این فناوری در سطح دنیا وجود دارد [۸].

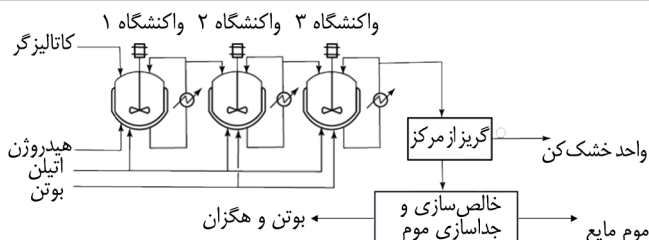
فناوری‌های با واکنشگاه همزن دار

سایر شرکت‌های تولیدکننده پلی اتیلن و دارای فناوری مانند Maruzen-Equistar، Mitsui و LyondellBasell، فناوری تولیدی پلی اتیلن را در واکنشگاه‌های دارای همزن ارائه می‌کنند. این‌ها اولین فرایندهای تجاری برای تولید پلی اولفین‌ها بوده‌اند. فرایند پایه شامل واکنشگاه‌های همزن دار پیوسته (CSTR) در آرایش متوالی هستند که پلیمرشدن روی کاتالیزگر ناهمگن معلق در رقیق کننده خنثی (مانند هگزان) رخ می‌دهد. انواع فرایندهای دوغابی از اوایل

جدول ۱- تفاوت‌ها و شباهت‌های فرایندهای دوغابی شرکت‌های (CX) Mitsui و (Hostalen) Basell.

Hostalen	CX	پارامتر
هگزان	هگزان	حلال
بوتن-پروپیلن	بوتن-پروپیلن	کومونومر
۷۵-۸۶	۷۷-۸۶	دمای واکنش (°C)
۰/۳-۱	۰/۲-۰/۷	فشار واکنش (Mbar)
۳/۵-۴	۳-۳/۵	میانگین زمان اقامت (h)
۹۵-۹۹	۹۵-۹۸	درصد تبدیل واکنش (%)
۰/۹۳-۰/۹۷	۰/۹۳-۰/۹۷	محدوده چگالی محصول (g/cm ³)
۰/۲-۵۰	۰/۰۱-۵۰	محدوده شاخص مذاب
باریک تا پهن	باریک تا پهن	توزیع وزن مولکولی و کومونومر

تغییرات شامل تغییر در بخش استحصال موم، جریان‌های عبوری و بازگشتی هگزان و همچنین اعمال صافی‌های جداکننده ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ در خط اصلی دوغاب پلی‌اتیلن است. به‌عنوان مثال، شرکت Basell در مطالعات خود، فرایند جدیدی شامل صافی‌های جداکننده ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ در بخش‌های مختلف سامانه اعمال کرده که این تغییرات در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۲]. با اعمال این صافی‌ها، مقدار ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ محصول به

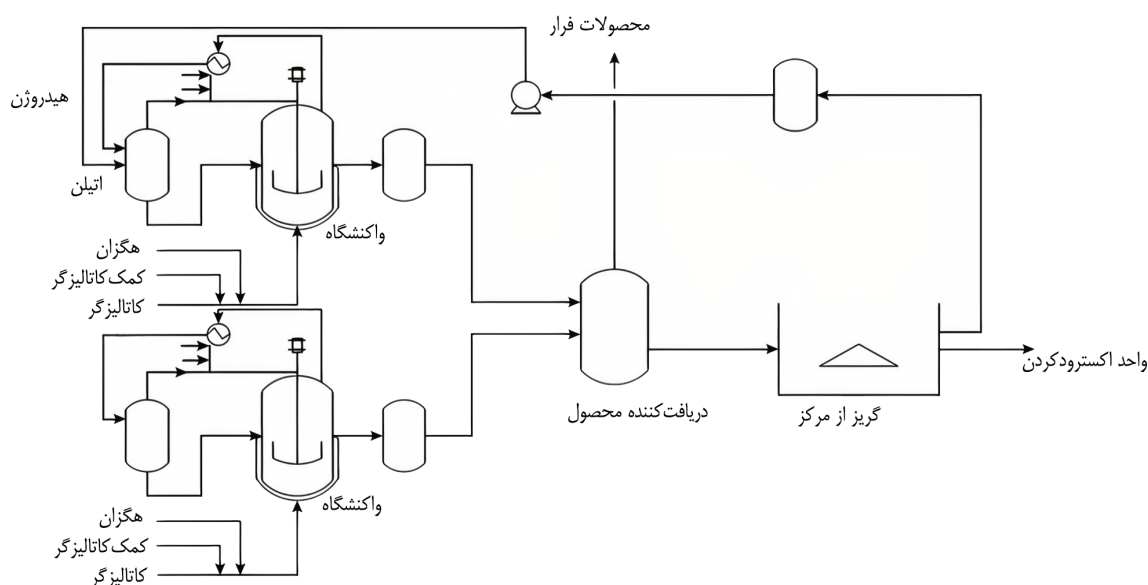


شکل ۳- نمای کلی فرایند دوغابی با واکنشگاه همزن‌دار [۱۰].

استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر ناتا بود که نخستین بار در سال ۱۹۵۴ پلی‌اتیلن را در فاز محلولی تولید کرد. بعدها در سال ۱۹۷۰، این شرکت فناوری فرایند دوغابی را با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر ناتا برپایه منیزیم کلرید، تحت عنوان CX ارائه کرد. به دلیل سادگی فرایند و هزینه کم تولید محصول، این فناوری در سراسر دنیا و داخل کشور نیز استفاده شد. فرایند CX، شامل دو واکنشگاه است که به‌طور متوالی یا موازی به یکدیگر متصل می‌شوند و حلال استفاده شده هگزان است. مونومر اتیلن و کومونومر بوتن یا پروپیلن در این سامانه استفاده می‌شود (شکل ۴).

در کنار فناوری CX، شرکت Basell که اکنون به‌نام Lyondell Basell معروف است، فناوری دوغابی خود را با نام Hostalen در سال ۱۹۵۰ ارائه کرد. این فناوری شامل سه واکنشگاه متوالی یا موازی است (شکل ۵). در جدول ۱، فرایندهای CX و Hostalen مقایسه شده‌اند.

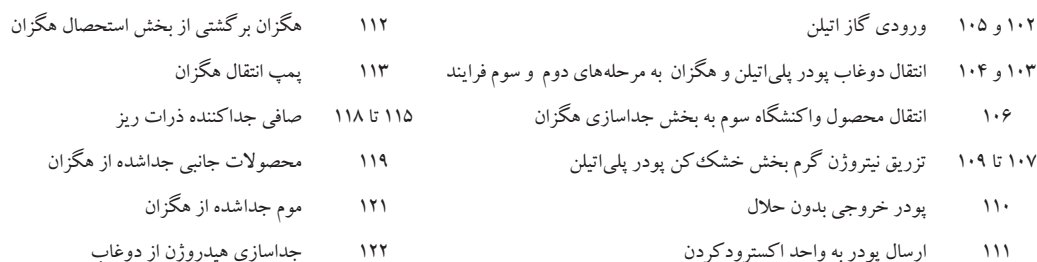
در مطالعات انجام‌شده، شرکت‌های Basell، Sabic و Inoes فرایند اولیه ارائه شده در سال‌ها پیش را بهبود بخشیده‌اند. این



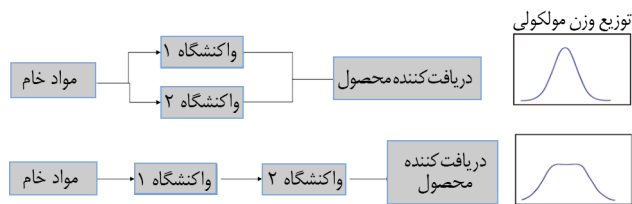
شکل ۴- نمایی از فناوری شرکت Mitsui [۱۰].



زیر ۲٪ می‌رسد. همچنین، این شرکت در جدیدترین و به‌روزترین فرایند Hostalen، تجزیه‌گر تعیین غلظت کمک کاتالیزگر را در خط برگشتی هگزان به واکنشگاه اول به‌منظور کنترل غلظت آلومینیم قرار داده است که به کاهش مقدار کمک کاتالیزگر مصرفی کمک می‌کند (شکل ۷) [۱۳]. سایر نوآوری‌ها در زمینه سایر قسمت‌های فرایند



شکل ۶- فرایند جدید Hostalen با استفاده از صافی‌های جداکننده ذرات ریز [۱۲].



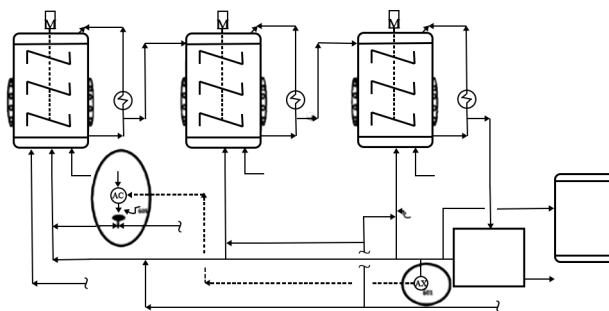
شکل ۸- چینش واکنشگاه های همزن دار در حالت های موازی و متوالی [۱۲].

نوع تجاری با نام های BCH و BCE ارائه شده اند. مجموعه BCE این کاتالیزگرها در تولید انواع لوله PE-100 بسیار خوب عمل می کنند و دارای فعالیت بیشتری نسبت به نمونه TH هستند. همچنین، مقدار ذرات ریز کمتر از $63 \mu m$ و موم کمتری نسبت به سایر کاتالیزگرهای تجاری در فرایند تولید می شود (جدول ۳) [۱۱-۱۳].

مشکلات فرایند دوغابی

در کنار کاتالیزگرهای ارائه شده توسط شرکت های یادشده، امروزه در سطح دنیا سالانه تعداد زیادی از ثبت اختراعات در ارتباط با کاتالیزگرهای استفاده شده در فرایند دوغابی هستند. دلیل این حجم از توجه به تولید کاتالیزگرهای جدید، مشکلاتی هستند که در فرایند دوغابی پلی اتیلن سبب تولید محصولات نامطلوب و هدررفت انرژی می شوند. این مشکلات در فرایندهای پلیمرشدن و کوپلیمرشدن در واکنشگاه های اول و دوم و محصول نهایی بروز پیدا می کنند که شامل:

- ۱- تولید موم به عنوان محصول جانبی،
- ۲- وجود ذرات ریز کمتر از $63 \mu m$ و



شکل ۷- قرارداد تحلیلگر کمک کاتالیزگر در فرایند Hostalen [۱۳].

محصولات، واکنشگاه ها می توانند در مدل های متوالی یا موازی در کنار هم قرار گیرند (شکل ۸) [۱۵].

کاتالیزگرهای استفاده شده در فرایند Hostalen، مجموعه ای از کاتالیزگرها با نام تجاری TH شامل THB، THS، THT و THE هستند. هر یک از این کاتالیزگرها برای مجموعه ای از انواع در فرایند Hostalen استفاده می شوند (جدول ۲). مجموعه دیگری از کاتالیزگرهای تجاری شده این شرکت، کاتالیزگرهای Avant Z و Avant C هستند که برای استفاده در فرایند دوغابی پلی اتیلن مصرف می شوند.

کاتالیزگرهای تجاری شده شرکت Mitsui برپایه منیزیم کلرید با نام های تجاری RZ و PZ که نخستین بار در سال ۱۹۷۰ ارائه شدند، دسته دیگری از کاتالیزگرهای استفاده شده در فرایند دوغابی هستند. کاتالیزگرهای BC، مجموعه دیگری از کاتالیزگرها هستند که در فرایند دوغابی با واکنشگاه های همزن دار و غیرهمزن دار استفاده می شوند. این کاتالیزگرها مربوط به شرکت Sinopec هستند که در دو

جدول ۲- کاتالیزگرهای مجموعه TH استفاده شده در فرایند Hostalen.

T	حرف اول واژه Trager به معنای نگه دارنده	این پایه از منیزیم کلرید تشکیل شده است.
H	نشانه شیمیایی هیدروژن	نشانه این است که هیدروژن به عنوان عامل تنظیم کننده وزن مولکولی به کار می رود.
E	حرف اول واژه Eng به معنای باریک	کاتالیزگر مزبور ترجیحاً برای تهیه پلیمر با توزیع وزن مولکولی باریک به کار می رود.
T	حرف اول واژه Tempering	کاتالیزگر مزبور به یک فاز گرمادهی در دماهای زیاد نیاز دارد.
S	حرف اول واژه Switch	کاتالیزگر یادشده برای تهیه محصولات با توزیع وزن مولکولی دوقله ای به کار می رود.
B	حرف اول واژه Boring	این کاتالیزگر برای تهیه محصولات با وزن مولکولی دوقله ای به کار می رود.

جدول ۳- کاتالیزگرهای تجاری شرکت‌های مختلف.

کاتالیزگر	شرکت سازنده	فرایند	فعالیت ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{Cat}}$)
PZ	Mitsui	دوغابی-گازی	۲۸-۳۲
RZ		دوغابی-گازی	>۲۰
TH (S, E, T, B)	Basell	دوغابی	۲۰-۸۰
Avant		دوغابی	۶۰-۱۲۰
BCE	Sinopec	دوغابی-گازی	>۸
BCH		دوغابی-گازی	۵۸-۶۸

۳- مصرف زیاد کاتالیزگر.

بررسی‌های انجام‌شده در ثبت اختراع‌ها و مقالات ارائه‌شده مشخص می‌کند، یکی از معضلات اصلی فرایند دوغابی تشکیل حجم درخور توجه موم در مقایسه با محصول نهایی است. موم به‌عنوان محصول جانبی فرایند پلیمرشدن، یکی از عوامل ایجاد گرفتگی در واکنشگاه‌ها و مبدل‌های گرمایی است. همچنین، وجود موم در محصول نهایی می‌تواند سبب تغییر خواص محصول شود [۱۶]. با گذشت ۷۰ سال از اولین کاتالیزگر زیگلر ناتا، هنوز علت اصلی تشکیل موم در فرایند دوغابی به‌طور کامل و واضح مشخص نشده است. اما در مطالعات، مهم‌ترین عوامل تشکیل موم را فعالیت کم کاتالیزگر، وجود عامل انتقال به زنجیر (هیدروژن)، غلظت زیاد کمک کاتالیزگر و سایر عوامل فرایندی می‌دانند. گاهی وجود این عوامل از جمله نیازهای ضروری واحدهای تولید پلی‌اتیلن است. به‌عنوان مثال، وجود هیدروژن به‌عنوان عامل کنترل‌کننده جرم مولکولی، از مهم‌ترین پارامترهای تولید پلی‌اتیلن دوقله‌ای است. شرکت‌های تولیدکننده کاتالیزگر، به‌منظور کاهش مقدار موم در فرایند تولید، به تغییر در ساختار کاتالیزگر می‌پردازند که در ادامه به برخی از این مطالعات اشاره می‌شود.

شرکت Basell در سال ۲۰۰۶، راهکار کاهش مقدار موم تولیدی در فرایند دوغابی را وجود ترکیب SiCl_4 به‌عنوان اتصال‌دهنده در ساخت کاتالیزگر برپایه منیزیم اتوکسید معرفی کرده است. در این فرایند، در مشتقات سیلانی نظیر دی‌سیکلوپنتیل دی‌متوکسی سیلان، مقدار موم نسبت به نمونه بدون ترکیبات سیلانی ۶۹٪ کاهش می‌یابد [۱۷]. در عین حال، شرکت Sabic Technology نیز در ثبت اختراع‌های خود به دنبال حذف موم از فرایند دوغابی است. در فرایند ارائه‌شده این شرکت، روش حذف موم را وجود مقدار اندکی کومونومر ۱-بوتن در واکنشگاه اول فرایند پلیمرشدن دوقله‌ای معرفی کرده است. در این ثبت اختراع با اعمال درصد

اندکی از کومونومر به واکنشگاه اول، مقدار موم محصول ۳۷٪ کاهش یافته است. از سویی، شرکت Sabic در سال ۲۰۱۷ یکی دیگر از عوامل تشکیل موم را دما و فشار واکنشگاه سوم در فرایند Hostalen دانسته و با تغییر در دما و فشار واکنشگاه سوم سبب کاهش مقدار موم شده است [۱۸، ۱۹]. این شرکت در سایر مطالعات، به تغییر در ترکیب درصد کاتالیزگر به‌منظور کاهش مقدار موم تولیدی اشاره دارد که از ترکیب اکسیژن‌دار (متیل اگوئینول و دی‌متوکسی بنزن) برای کاهش مقدار موم محصول استفاده می‌شود. اگرچه با افزودن دهنده داخلی به ساختار کاتالیزگر، مقدار موم تا حدودی کاهش یافته است، اما فعالیت کاتالیزگر به طرز چشمگیری کمتر شده که نشانگر اثر منفی وجود دهنده اکسیژن‌دار بر عملکرد کاتالیزگر است [۲۰]. همچنین، سایر ثبت اختراع‌ها نیز استفاده از دهنده‌ها را به‌منظور کاهش مقدار موم ارائه کرده‌اند [۲۱].

موضوع پراهمیت دیگر در فرایند دوغابی و فاز گازی، تولید ذرات با اندازه کمتر از $63 \mu\text{m}$ است. این ذرات به‌عنوان ذرات بسیار ریز شناخته می‌شوند که مشکلاتی اعم از گرفتگی خطوط انتقال، کاهش بازدهی مرکزگریزها و خشک‌کن‌ها را در فراوری پلی‌اتیلن موجب می‌شوند.

در مطالعات انجام‌شده، حجم زیادی از ثبت اختراع‌ها در فرایند دوغابی به کاهش مقدار ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ اشاره کرده‌اند. در این میان، عواملی همچون شرایط فرایند پلیمرشدن از جمله وجود هیدروژن و همزن نامناسب، فرایندهای ابتدایی واکنش پلیمرشدن از جمله قطعه‌قطعه شدن (fragmentation) شدید کاتالیزگر می‌تواند سبب تشکیل ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ شود. برای حل این مشکل، راه حل‌های متعددی از جمله استفاده از دهنده‌هایی مانند بنزوئیل کلرید و اتیل بنزوات می‌توانند سبب کاهش مقدار ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ شوند [۲۲]. کاتالیزگرهای جدید تجاری اغلب دارای دهنده‌های داخلی هستند که می‌توانند به کاهش تشکیل ذرات ریز

نتیجه‌گیری

بنابر مطالعات انجام‌شده، فناوری فاز دوغابی برای پلیمرشدن پلی اتیلن می‌تواند به‌تنهایی یا به‌طور ترکیب با سایر روش‌ها از جمله فاز گازی استفاده شوند. واکنشگاه‌های فاز دوغابی می‌توانند به‌صورت همزن‌دار (فناوری‌های Hostalen و CX) یا غیرهمزن‌دار (فناوری‌های MarTECH، Borstar و Innovene S) باشند. همان‌طور که اشاره شد، در فرایندهای دوغابی همزن‌دار از حلال هیدروکربنی به‌عنوان جزء اصلی در فرایند استفاده شده و بخش اعظم انتقال گرمای سامانه به‌وسیله حلال کنترل می‌شود. این سامانه‌ها به‌صورت دو یا سه‌واکنشگاه متوالی بوده که در شرایط موازی یا متوالی می‌توانند کار کنند. همچنین، کاتالیزگر استفاده‌شده در این فرایند می‌تواند از مجموعه کاتالیزگرهای تجاری شامل مجموعه‌های RZ، Avant، BCE، BCH، TH و PZ باشد. نسل‌های جدید کاتالیزگرهای تجاری بسیار متفاوت از نسل‌های اولیه زیگلر ناتاست و بسیاری از مشکلات کاتالیزگرهای پیشین را با تغییر در ساختار کاتالیزگر برطرف می‌کنند. از طرفی، روش دیگر پلیمرشدن دوغابی بدون همزن مانند فناوری شرکت Philips به‌وسیله یک پمپ قوی عمل می‌کند که حول یک حلقه، ترکیب محصول و حلال (عموماً ایزوبوتان) را به‌گردش درمی‌آورد. کاتالیزگرهای استفاده‌شده در این فرایندها، از نسل‌های اولیه یا نسل‌های جدید زیگلر ناتا بوده که امکان تولید انواع مختلف پلی اتیلن را در این فرایند فراهم می‌کنند. همچنین، سایر فناوری‌ها مانند Borstar از ترکیب واکنشگاه‌های دوغابی و فاز گازی استفاده می‌کنند تا کاتالیزگر در شرایط بهتر عملیاتی شود و کنترل بیشتری روی محصول داشته باشد.

مراجع

- Daftari besheli M., *Comparison of Catalytic Ethylene Polymerization in Slurry and Gas Phase*, Ph.D. Thesis, University of Twente, Netherlands, 2009.
- Peacock A., *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*, CRC, 114-145, 2000.
- Dintcheva N.T., Jilov N., and La Mantia F.P., Recycling of Plastics from Packaging, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 191-203, 1997.
- Malpass D.B., *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*, John Wiley and Sons, 147-163, 2010.
- Vasile C. and Pascu M., *Practical Guide to Polyethylene*, iSmithers Rapra, 111, 143, 2005.
- Weed J. and Lewis B., Characterization of Low-Density Polyethylene, *Inject. Mold.*, **30**, 12-25, 2012.
- Khare N.P., Seavey K.C., Liu Y.A., Ramanathan S., Lingard S., and Chen C.-C., Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5601-5618, 2002.
- Mattos Neto A.G., Freitas M.F., Nele M., and Pinto J.C., Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2697-2715, 2005.
- Severn J.R. and Chadwick J.C., *Tailor-Made Polymers: Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*, John Wiley and Sons, 2008.
- Nifant'ev I., Smetannikov O., Tavtorkin A., Chinova M.,

کمتر از $63 \mu\text{m}$ کمک کنند.

فعالیت کاتالیزگر، یکی دیگر از موارد بحث‌شده در فرایند دوغابی است به‌دلیل حساسیت زیاد کاتالیزگرهای زیگلر ناتا به کمترین ناخالصی، فعالیت این کاتالیزگرها بیشترین تعداد ثبت اختراع را دارد. اغلب از ترکیباتی به‌عنوان پیش‌برنده، نظیر ترکیبات کلردار، در فرایند ساخت کاتالیزگر به‌منظور بهبود عملکرد آن استفاده می‌شود [۲۳، ۲۴].

نسل جدید کاتالیزگرهای زیگلر ناتا

با بررسی سیر تحولات ثبت اختراع‌ها در سال‌های ۱۹۸۰ تا ۲۰۲۱، تغییر مواد اولیه و جایگزینی آن‌ها با سایر ترکیبات نسبت به کاتالیزگرهای زیگلر ناتای اولیه مشاهده می‌شود. این تغییرات شامل تغییر در ترکیب تیتانیمی، تیتانیم تراکلرید به تیتانیم تتراآلکوکسید و ترکیب کمک کاتالیزگر به نسل جدیدتر ترکیبات آلومینیمی مانند اتیل آلومینیم سسکوئی کلرید (EASC) هستند. فرایند ساخت کاتالیزگر با ترکیبات جدید کاملاً با زیگلر ناتای اولیه متفاوت است. این کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگرهای قدیمی زمان تهیه کمتر، فعالیت بیشتر و محصولات جانبی کمتری تولید می‌کند. به نظر می‌رسد، شرکت‌های پیشرو در زمینه ساخت این کاتالیزگرها مانند Inoes و SABIC طی سال‌های آتی، سهم عظیمی از کاتالیزگرهای تجاری برپایه تیتانیم آلکوکسیدها را خواهند داشت. در سال‌های ۲۰۰۷ تا ۲۰۲۱، این دو شرکت در بیش از ۲۰ ثبت اختراع بین‌المللی به جایگزینی تیتانیم آلکوکسیدها اشاره کرده‌اند [۲۵-۳۰].

- and Ivchenko P., Titanium-Magnesium Nanocatalysts of Polymerization, *Pet. Chem.*, **56**, 480-490, 2016.
11. Rohrbach P. and Perzlmeier J., Multi-Reactor Slurry Polymerization Process, *US Pat. 4441755*, 2021.
 12. Visscher F., Guzman C., and Daniel G., Management of Polymer Fines in Multimodal Polyethylene Production, *EP Pat. 3510055B*, 2020.
 13. Kuehl R. and Carvajal R., Methods for Controlling Aluminum Alkyl Feed to a Slurry Polymerization Process, *EP Pat. 3137515*, 2020.
 14. Prang H., Process for the Preparation of a Dried Powder, *WO Pat. 2017140648A1*, 2017.
 15. Zhang C., Shao Z., Chen X., Yao Z., Gu X., and Biegler L.T., Kinetic Parameter Estimation of HDPE Slurry Process from Molecular Weight Distribution: Estimability Analysis and Multistep Methodology, *AIChE J.*, **60**, 3442-3459, 2014.
 16. Bayat M.H., Abdouss M., and Javanbakht M., Quantification of Polyethylene Wax in Semibatch Laboratory Reactor and a Study of Different Parameters on Wax Production as a By-Product in the Slurry Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1027-1031, 2013.
 17. Alt F.P., Boehm L., and Gundert F., Modified Ziegler Catalyst, Process for Preparing it and Process for Preparing Poly-1-Olefins in its Presence, *EP Pat. 1539836A2*, 2006.
 18. Tepzz B.T., Bimodal Polyethylene, *EP Pat. 3169713B1*, 2018.
 19. Job D., Miran M., and Monfadhel J., Process for Manufacturing Polyethylene, *EP Pat. 3551670B1*, 2017.
 20. Meppelder G.J.M., Kruck J.J.M., Janssen E.J.C., and Chan R.L.K., Catalyst System and Process for the Production of Polyethylenes, *US Pat. 66207572019*, 2018.
 21. Jiang B., Polyethylene Composition Having High Impact and Stress Cracking Resistance, *US Pat. 6545106B1*, 2020.
 22. Jan S.D., Process for the Polymerization of Olefins, *EP Pat. 1660546A1*, 2003.
 23. Bazvand R., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh M., and Abedini H., Effect Of Modifiers on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts in Olefin, *Polymerization*, **4**, 22-31, 1393.
 24. Jandaghian M., Maddah Y., Nikzinat E., Masoori M., Sepahi A., and Rashedi R., Commercial Methods for the Synthesis of Ziegler-Natta Catalysts for the Production of Polyethylene: A Patent Review, *Polymerization*, **11**, 42-50, 2021.
 25. John A., Kooi C., and Marie G., Polymer Composition, *EP Pat. 1778769B*, 2015.
 26. Thomas F., Ameye Andre F., and Dominique J., Polyolefin Powder, *EP Pat. 2021385B*, 2020.
 27. Dayton D., Process for the Polymerization of Olefines, *US Pat. 6545106B*, 2011.
 28. Be B., Ethylene Polymer Composition, *US Pat. 7232866*, 2007.
 29. Haute P. and Multimodal D., Multimodal High Density Polyethylene, *EP Pat. 3303424B*, 2020.
 30. Niclasina S., Johanna A., Gerrits N., Hendrika F., and Van K., Polyethylene Homo-or Copolymer Having Improved Wear Properties, *US Pat. 10144788*, 2018.