

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 12, Number 4
Pages 57-66
ISSN: 2252-0449

Investigation of Factors Affecting Fine Formation in High Density Polyethylene Production Process

Hossein Bazgir^{1*}, Reza Rashedi¹, Zahra Issaabadi², and
Naeimeh Bahri-Laleh^{2*}

1. Research and Development Center, Jam Petrochemical Company, Assaluyeh, Boushehr, Iran

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

Received: 17 October 2021, Accepted: 5 March 2022

Abstract

Morphological control is one of the important issues in the development of catalysis industries in the polyethylene production process. New generations of catalysts for the production of polyolefins exhibit different behaviors during the fragmentation process. In the initial stages of polymerization, fragmentation occurs with the rapid penetration of ethylene monomer into the pores of catalyst with low mechanical strength, which causes the formation of fine particles. On the other hand, particles formed during the polymerization process may be broken due to collision with each other, the stirrer or the wall of the reactor, and particles smaller than the standard size can be produced. In the case of catalysts with low mechanical strength, the formation of fine particles would occur considerably. These particles with a smaller size than usual ($>63\ \mu\text{m}$) are known as fine powder. The presence of fine powder particles is one of the important problems in the polyolefin industry, especially polyethylene, and causes problems such as the formation of a layer on the reactor wall and hot spots, clogging in the gas phase reactors and peripheral equipment such as heat exchangers, pumps, dryers, and the production of undesirable and non-standard products. Today, in the polyolefin industry, they are always looking for a way to reduce the amount of fine powder particles in the polymerization process. In this article, due to the importance of this issue, substantial factors of the formation of these particles, including process and catalysis factors are discussed.

Key Words

Ziegler-Natta catalyst,
high density polyethylene,
fine particles,
polymerization,
polyolefin

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.bazgir@ippi.ac.ir and n.bahri@ippi.ac.ir

بررسی عوامل اثرگذار بر تشکیل ذرات پودر ریز در فرایند تولید پلی اتیلن پرچگالی

حسین بازگیر^{۱*}، رضا راشدی^۱، زهرا عیسی آبادی^۲، نعیمه بحری لاله^۲

۱- بوشهر، عسلویه، پژوهش و فناوری شرکت پتروشیمی جم

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۷/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴

کنترل شکل‌شناسی از مسائل مهم در توسعه صنایع کاتالیزی در فرایند تولید پلی اتیلن است. نسل‌های جدید کاتالیزگرهای تولید پلی اولفین‌ها، رفتارهای متفاوتی طی فرایند قطعه‌قطعه شدن نشان می‌دهند. طی لحظات اولیه پلیمرشدن، با نفوذ سریع مونومر گازی اتیلن به درون حفره‌های کاتالیزگر در کاتالیزگرهای با استحکام مکانیکی کم، قطعه‌قطعه شدن رخ می‌دهد که سبب تشکیل ذرات ریز می‌شود. از سویی، ممکن است ذرات تشکیل‌شده در حین فرایند پلیمرشدن طی هم‌زدن در اثر برخورد به یکدیگر، هم‌زن یا دیواره واکنشگاه، شکسته شده و ذرات کمتر از اندازه استاندارد تولید شوند. این ذرات با اندازه کمتر از حد معمول ($63 \mu m$) تحت عنوان پودر ریز شناخته می‌شوند. وجود ذرات پودر ریز از معضلات مهم در صنعت پلی اولفین‌ها، به‌ویژه پلی اتیلن است. آن‌ها موجب بروز مشکلاتی از جمله تشکیل لایه روی دیواره واکنشگاه و نقاط داغ، ایجاد گرفتگی در واکنشگاه‌های فاز گازی و تجهیزات جانبی نظیر مبدل‌های گرما، پمپ‌ها، خشک‌کن‌ها و تولید محصولات نامطلوب خارج از استاندارد می‌شوند. امروزه در صنعت پلی اولفین‌ها، همواره به دنبال راهی برای کاهش مقدار تشکیل ذرات پودر ریز طی فرایند پلیمرشدن هستند. در این مقاله با توجه به اهمیت این موضوع، به عوامل مهم تشکیل این ذرات شامل عوامل فرایندی و کاتالیزی پرداخته می‌شود.

بسپارش

فصلنامه علمی

سال دوازدهم، شماره ۴،

صفحه ۶۶-۵۷، ۱۴۰۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



حسین بازگیر



رضا راشدی



زهرا عیسی آبادی



نعیمه بحری لاله

واژگان کلیدی

کاتالیزگر زیگلر-ناتا،
پلی اتیلن پرچگالی،
ذرات پودر ریز،
پلیمرشدن،
پلی اولفین

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.bazgir@ippi.ac.ir و n.bahri@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌اولفین‌ها، پرمصرف‌ترین پلیمرهای سنتزی در جهان به‌شمار می‌روند و دامنه کاربرد آن‌ها در زندگی امروزی انسان فراتر از حد تصور است. حدود ۷۰ سال پیش، Ziegler و همکار سنتز پلی‌اتیلن را در فشار کم و دمای متوسط با کاتالیزگرهای فلزات واسطه و ترکیبات آلی آلومینیم به‌عنوان کمک کاتالیزگر گزارش کردند [۱]. از آن پس تا امروز، پژوهشگران بسیاری به‌طور اختصاصی برای بهبود فعالیت کاتالیزگر و خواص نهایی پلیمر در صنعت و دانشگاه‌ها مشغول پژوهش هستند.

از زمان آغاز به کار اولین واحدهای تولیدی پلی‌اتیلن تاکنون، تشکیل پودر ریز یکی از مشکلات اصلی صنایع پلی‌اتیلن است که همواره درصدد حذف یا کاهش آن بوده‌اند. با توجه به تعددبودن فرایندهای تولید پلی‌اتیلن، هیچ‌یک از روش‌های تولید نتوانستند از تولید این ذرات ریز به‌طور صددرصد جلوگیری کنند. امروزه با گذشت چند دهه از کشف اولین کاتالیزگرهای تولید پلی‌اتیلن نظیر کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، فیلیپس، متالوسن و سایر، هنوز هم بسیاری از واحدهای تولیدی پلی‌اتیلن در فازهای دوغابی و گازی دچار مشکل تولید ذرات ریز هستند [۲]. تولید ذرات ریز با اندازه کمتر از حد معمول (معمولاً $63 \mu\text{m}$)، افزون بر اینکه سبب نایک‌نواختی محصول پلی‌اتیلن تولیدی می‌شود، خواص محصول نهایی را نیز تغییر می‌دهد. این مسئله می‌تواند سبب مشکلات متعدد فرایندی در واکنشگاه‌های پلیمرشدن و نیز پس از آن شود. این مشکلات شامل تشکیل لایه‌ای از ذرات ریز بر دیواره واکنشگاه‌های فاز گازی که عمدتاً نقاط داغ تشکیل می‌دهند، ایجاد گرفتگی در مبدل‌های گرما، پمپ‌ها، دستگاه‌های گریز از مرکز (برای جداسازی حلال و محصول)، خشک‌کن (برای خشک کردن پودر) و تجهیزات پایین‌دستی نظیر اکسترودر می‌شوند [۳]. در این مقاله با توجه به اهمیت موضوع، فرایند تشکیل ذرات ریز، عوامل تشدیدکننده و جدیدترین نوآوری‌ها در زمینه کنترل مقدار این ذرات مرور می‌شوند. عوامل مرتبط با تشکیل این ذرات شامل انواع تنش‌های واردشده بر ذرات کاتالیزگر، فشار مونومر اتیلن، کمک کاتالیزگر، دما، مقدار هیدروژن و پیش پلیمرشدن هر یک به‌طور جداگانه بحث می‌شوند.

بحث

فرایند تشکیل ذرات پودر ریز

فرایند پلیمرشدن اتیلن به‌دلیل پیچیدگی بسیار طی سالیان متوالی بررسی شده است. در این فرایند، زنجیرهای پلی‌اتیلن که محصول

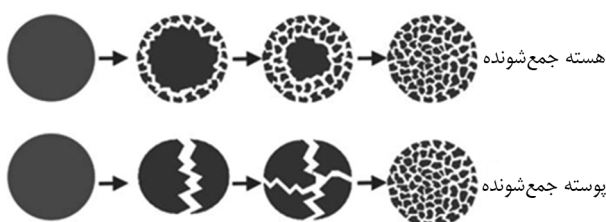
نهایی را تشکیل می‌دهند، در ابتدا در اطراف و منافذ کاتالیزگر شروع به رشد می‌کنند و باگذشت زمان، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. به‌دلیل شرایط محیطی واکنش از برخورد ذرات با یکدیگر، دیواره واکنشگاه و همزن، فرایند قطعه‌قطعه شدن ذرات رخ می‌دهد که به پیدایش ذرات ریز با اندازه غیراستاندارد، معمولاً کمتر از $63 \mu\text{m}$ منجر می‌شود. فرایند قطعه‌قطعه شدن طی سالیان گذشته توسط پژوهشگران بررسی شده است. آن‌ها مدل‌های نظری روابط مقدار منافذ، سطح مقطع و ریزساختار کاتالیزگر را با رفتار قطعه‌قطعه شدن ذرات بررسی کرده‌اند.

به‌طور کلی بسته به نوع و مقدار حفره‌ها، دو نوع رفتار قطعه‌قطعه شدن برای کاتالیزگر در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که کاتالیزگر دارای مقدار حفره‌های عمیق و زیادی باشد، فرایند قطعه‌قطعه شدن در مرکز آغاز می‌شود و به سطح ذرات می‌رسد. این مدل به هسته جمع‌شونده (shrinking core) شناخته می‌شود. از سویی، در صورتی که منافذ کاتالیزگر سطحی و کم باشند، فرایند قطعه‌قطعه شدن از سطح کاتالیزگر شروع شده و به مرکز می‌رسد که به آن مدل دوبخشی پیوسته (continuous bisection) گفته می‌شود (شکل ۱). از سویی پژوهشگران معتقدند، طی فرایند پلیمرشدن به‌دلیل واردشدن تنش ناگهانی بر ذرات کاتالیزگر احتمال وقوع هر دوی این مدل‌ها نیز وجود دارد [۴].

توزیع اندازه ذرات محصول از جمله مهم‌ترین متغیرهای نشان‌دهنده مقدار پودر ریز است، به‌طوری که هرچه توزیع اندازه ذرات محصول باریک‌تر باشد، درصد ذرات ریز تشکیل‌شده نیز کمتر می‌شود. درواقع در صنعت، پودر پلی‌اتیلن مناسب باید دارای توزیع اندازه ذرات باریک‌تر باشد.

عوامل اثرگذار بر تشکیل ذرات پودر ریز

عوامل اثرگذار بر تشکیل ذرات پودر ریز به دو دسته عمده عوامل فرایندی و غیرفرایندی تقسیم می‌شوند. منظور از عوامل فرایندی، عواملی همچون فشار مونومر گازی و هیدروژن، مقدار و نوع کمک کاتالیزگر، دما و زمان واکنش، انجام عملیات پیش پلیمرشدن



شکل ۱- سازوکارهای پیشنهادی برای فرایند قطعه‌قطعه شدن [۴].

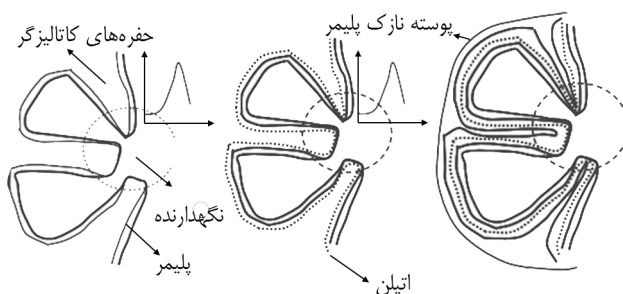
روی کاتالیزگر، اندازه ذرات کاتالیزگر و توزیع آن هستند. عوامل غیرفرایندی شامل تنش‌های ایجادشده در واکنش (از طریق همزن)، تنش‌های درون‌ذره‌ای کاتالیزگر به دلیل رشد ذرات و اعمال تنش از درون ذرات به پوسته بیرونی، هستند [۵]. اثر عوامل یادشده بر مقدار پودر ریز در ادامه به تفصیل بحث می‌شود.

اثر تنش‌های اعمال شده بر ذرات کاتالیزگر

یکی از اثرگذارترین عوامل بر نوع شکل‌شناسی ذرات پلیمر، تنش‌های اعمال شده بر ذرات کاتالیزگر در لحظات اولیه آغاز واکنش است. در ابتدای واکنش، کاتالیزگر که دارای منافذ سطحی و عمقی متعدد است، در تماس با مونومر گازی اتیلن قرار می‌گیرد. این فرایند سبب تشکیل لایه‌ای از پوسته اولیه روی ذرات کاتالیزگر و نفوذ اتیلن به درون حفره‌های عمیق کاتالیزگر می‌شود. با پیشرفت واکنش، نفوذ افزایش می‌یابد و رقابت میان رشد ذرات کاتالیزگر از لایه‌های درونی و بیرونی شروع می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ قسمت ۱ مشاهده می‌شود، ابتدا حفره‌های کاتالیزگر شروع به پرشدن از مونومر اتیلن می‌کند و رفته‌رفته پوسته نازک از پلیمر بر جداره داخلی حفره‌های نگه‌دارنده تشکیل می‌شود (شکل ۲ قسمت ۱، خطوط پیوسته پلیمر).

در شکل ۲ بخش ۲، خطوط نقطه‌چین وجود مونومر اتیلن را در میان حفره‌ها با گذشت زمان واکنش پلیمر شدن نشان می‌دهند. این لایه‌های پلیمری رفته‌رفته رشد می‌کنند و در نهایت تمام حفره از پلیمر پر می‌شود. ذرات کاتالیزگر تبدیل به ذرات پلیمری می‌شوند که دارای پوسته نازک از جنس پلیمر و حفره‌های پرشده از پلیمر هستند (شکل ۲ بخش ۳).

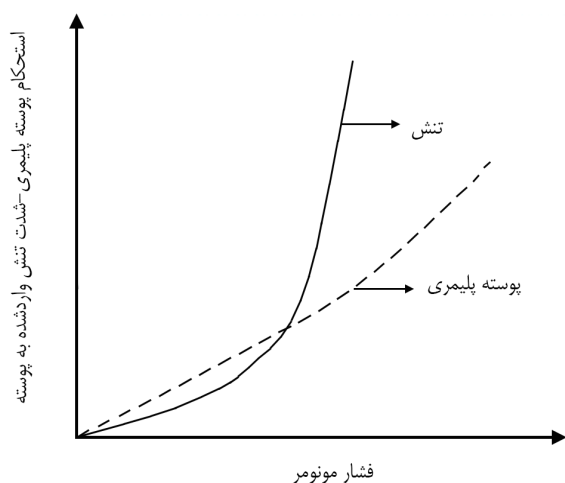
تنش‌های اعمال شده بر ذرات کاتالیزگر وابسته به نوع کاتالیزگر و مقاومت نگه‌دارنده آن و نوع، مقدار و عمیق یا سطحی بودن حفره‌هاست. در مطالعات انجام شده مشخص شد، تشکیل ذرات



شکل ۲- رشد پلیمر از حفره‌های درونی کاتالیزگر به سمت سطح بیرونی [۶].

پودر ریز وابسته به مقدار استحکام ذرات کاتالیزگر در فرایند پلیمر شدن در رقابت با تنش‌های اعمالی است. بدین صورت که در فشارهای کم مونومر اتیلن، پوسته پلی‌اتیلن تشکیل شده در اطراف ذرات کاتالیزگر بدان استحکام می‌بخشد. تنش اعمالی از حفره‌های عمیق به پوسته در حدی نیست که باعث خرد شدن ذرات و تشکیل پودر ریز شود. اما با افزایش فشار مونومر و گذر از حد تنش بحرانی قابل تحمل پوسته، پلیمر تشکیل شده در حفره‌های عمیق کاتالیزگر بر پوسته بیرونی فشار زیادی وارد می‌کند و فرایند قطعه‌قطعه شدن تشدید می‌شود [۶].

همان‌طور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، در فشارهای کم مونومر، تنش‌های درونی (ناشی از ورود مونومر به منافذ کاتالیزگر) وارد شده بر ذرات کمتر از مقدار استحکام ذرات هستند. ولی با افزایش فشار مونومر، شدت تنش‌های اعمال شده از استحکام پوسته پلیمری بیشتر می‌شود. همین مسئله سبب غلبه تنش‌های درونی بر پوسته پلیمری می‌شود و شدت تشکیل ذرات ریز افزایش می‌یابد. از سویی، در فرایند تولید پلی‌اتیلن با روش دوغابی یا فاز گازی، کاتالیزگر در قسمت‌های دیگر تهیه شده و فرایند انتقال کاتالیزگر به وسیله خطوط انتقال ویژه انجام می‌شود. در بخش‌های تهیه کاتالیزگر، دور همزن، سرعت انتقال و خطوط انتقال کاتالیزگر به واکنشگاه پلیمر شدن می‌تواند سبب بروز قطعه‌قطعه شدن شدید در فرایند پلیمر شدن شوند. همچنین، یکی از مراحل تهیه و آماده‌سازی سامانه کاتالیزگر برای استفاده در فاز گازی، توزیع پودر کاتالیزگر در روغن‌های خثی تجاری (به عنوان فاز پخش کننده ذرات) است. وجود روغن در اطراف کاتالیزگر مانع نفوذ شدید مونومر اتیلن به



شکل ۳- نحوه ارتباط تنش وارد شده بر پوسته و استحکام پوسته پلیمری با فشار مونومر اتیلن [۷].

خلل و فرج آن می شود که افزایش استحکام کاتالیزگر را به دنبال دارد. چنانچه روغن نتواند به خوبی در خلل و فرج کاتالیزگر نفوذ کند، ممکن است کاتالیزگر تحت تنش وارد شده از اختلاط شکسته یا خرد شود که تشکیل ذرات پودر ریز را در پی دارد. افزون بر این، سرعت زیاد همزن نیز می تواند باعث شکستن ذرات کاتالیزگر و تولید ذرات پودر ریز در حین پلیمر شدن شود [۷].

اثر اندازه ذرات کاتالیزگر و توزیع آن

نگهدارنده های تجاری که به عنوان ترکیب اولیه برای ساخت کاتالیزگرهای زیگلر ناتا استفاده می شوند، معمولاً اندازه ذراتی در محدوده $800-2000 \mu m$ دارند. با توجه به فرایند ساخت کاتالیزگر و تنش اعمال شده بر ذرات اولیه معمولاً اندازه کاتالیزگر نهایی نسبت به نگه دارنده اولیه بسیار کمتر می شود (شکل ۴). شرکت Hoechst به عنوان یکی از پیشگامان صنعت پلی اوفین و کاتالیزگرهای مربوط، در سال ۱۹۸۸ به بررسی اثر اندازه ذرات نگهدارنده و توزیع آن بر اندازه ذرات پلی اتیلن نهایی و توزیع آن پرداخت. در این راستا برای ساخت کاتالیزگر، اندازه ذرات ترکیب منیزیم اتوکسید اولیه با دستگاه آسیاب آزمایشگاهی به محدوده $125-63 \mu m$ رسانده شد. نتایج حاکی از آن بود، هر چه اندازه ذرات منیزیم اتوکسید اولیه کمتر و توزیع اندازه ذرات آن باریک تر باشد، مقدار تشکیل ذرات ریز کمتر و توزیع اندازه ذرات محصول هم باریک تر می شود.

درواقع با کاهش اندازه منیزیم اتوکسید اولیه، اندازه ذرات کاتالیزگر ساخته شده افزایش می یابد. این افزایش اندازه سبب کاهش تشکیل ذرات پودر ریز می شود. به واسطه آسیاب کردن منیزیم اتوکسید و کاهش اندازه آن، توزیع اندازه ذرات کاتالیزگر و

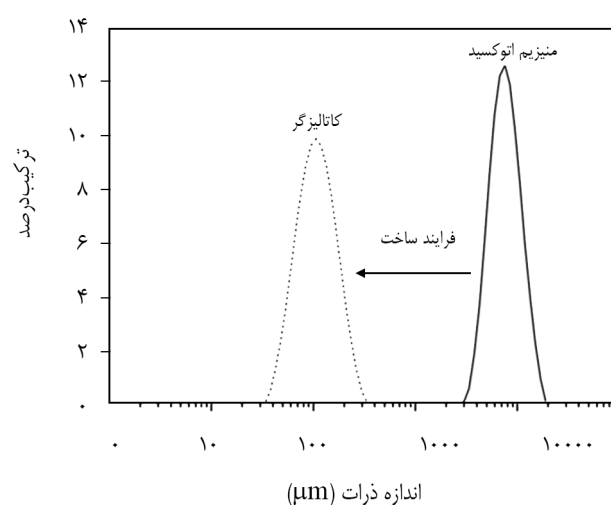
به دنبال آن، توزیع اندازه ذرات پودر پلی اتیلن نهایی نیز باریک می شود. باریک شدن توزیع اندازه ذرات، شاهدهی بر کاهش تشکیل ذرات ریز است. صنعت تولید پلی اتیلن، نیازمند توزیع اندازه ذرات باریک و کنترل شده تر است. چرا که در توزیع اندازه ذرات پهن جداسازی پودر از هگزان و انتقال از بخش پلیمر شدن به بخش اکستروود کردن با مشکلات متعددی مواجه است. همچنین در محصول نهایی، به ویژه در رده های فیلم، نقاط ژل ناشی از عدم ذوب ذرات درشت در اکستروودر کمتر دیده می شوند [۸].

در ثبت اختراع دیگری از شرکت Hoechst، به تهیه پراکنه منیزیم اتوکسید در فاز مایع به عنوان روشی برای کاهش تشکیل ذرات پودر ریز اشاره شده است. در این روش، منیزیم اتوکسید ابتدا آسیاب و اندازه ذرات آن به محدوده $10-15 \mu m$ رسانده می شود. پیش از آغاز واکنش، ساخت کاتالیزگر و تماس با ترکیباتی نظیر تیتانیم تتراکلرید و کمک کاتالیزگر، ترکیب با همزن مکانیکی در محدوده $60-100 h$ با وجود حلال هیدروکربنی نظیر هگزان به شدت هم زده می شود. این فرایند به بهبود عملکرد نگهدارنده در برابر تنش های محیطی و فرایندی کمک می کند و مقدار ذرات پودر ریز کمتر از $63 \mu m$ را به زیر ۲٪ می رساند [۹، ۱۰].

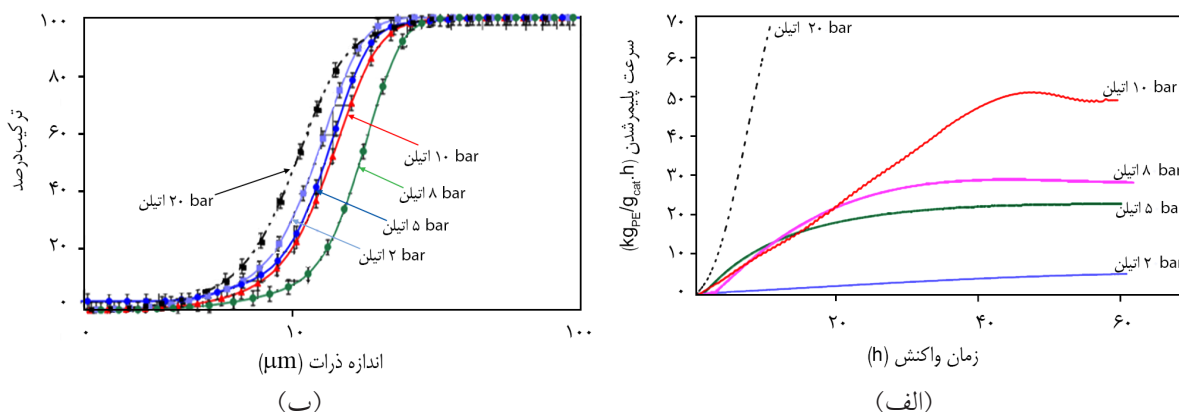
اثر فشار مونومر اتیلن

همان طور که اشاره شد، فشار مونومر (در فرایند فاز گازی و دوغابی) از مهم ترین عوامل اثرگذار بر تشکیل ذرات پودر ریز است. مطالعات نشان می دهد، با ازدیاد فشار مونومر، سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد. این افزایش سرعت پلیمر شدن به دلیل تشکیل مواضع فعال کاتالیزگری جدید است. به عبارت دیگر در فشارهای کم، پوسته تشکیل شده در اطراف ذرات کاتالیزگر قابلیت کنترل تنش های درونی کاتالیزگر ناشی از نفوذ مونومر به حفره های عمیق کاتالیزگر را دارد. بدین دلیل، ذرات فعال در درون پوسته باقی می ماند و امکان پلیمر شدن وجود ندارد. با افزایش فشار مونومر اتیلن، استحکام پوسته تشکیل شده در اطراف ذرات کاتالیزگر کمتر از تنش اعمال شده در اثر رشد ذره می شود که سبب قطعه قطعه شدن ذرات کاتالیزگر می شود. این مسئله، مواضع فعال بیشتری را برای نفوذ مونومر و تشکیل پلیمر در دسترس قرار می دهد و سبب افزایش سرعت پلیمر شدن می شود. با افزایش فشار بیش از حد مونومر، فرایند تشکیل ذرات ریز هم تشدید می شود و روند افزایشی می گیرد [۱۱-۱۳]. در شکل ۵ الف اثر فشار مونومر اتیلن بر سرعت پلیمر شدن نشان داده شده است.

با افزایش فشار مونومر اتیلن از ۲ bar به ۲۰ bar، سرعت



شکل ۴- اندازه ذرات نگه دارنده اولیه و کاتالیزگر نهایی [۱۰].



شکل ۵- اثر افزایش فشار اتیلن بر: (الف) سرعت واکنش پلیمر شدن در فاز دوغابی و (ب) اندازه ذرات پلیمر تولیدی [۱۱].

فرایند پلیمر شدن می شود.

یکی دیگر از علل کاهش اندازه ذرات پودر در فشارهای زیاد هیدروژن، غیرفعال شدن یا کاهش فعالیت ذرات کاتالیزگر است. درواقع هیدروژن، به دلیل تشدید واکنش های انتقال امکان غیرفعال سازی یا کاهش فعالیت را در برخی از مواضع فعال فراهم می کند. درنتیجه، ذرات پلیمر تشکیل شده از کاتالیزگرهای در تماس با هیدروژن رشد کافی برای رسیدن به اندازه مناسب ندارند که تشکیل ذرات ریز را تشدید می کنند. افزون بر مقدار هیدروژن، زمان تزریق آن نیز متغیر اثرگذاری دیگر بر مقدار تشکیل ذرات ریز است. به عبارت دیگر با توجه به تأثیر منفی هیدروژن بر فعالیت مواضع فعال با تزریق هیدروژن در زمان های طولانی تر امکان تشکیل ذرات ریز کمتر می شود [۱۶-۱۴].

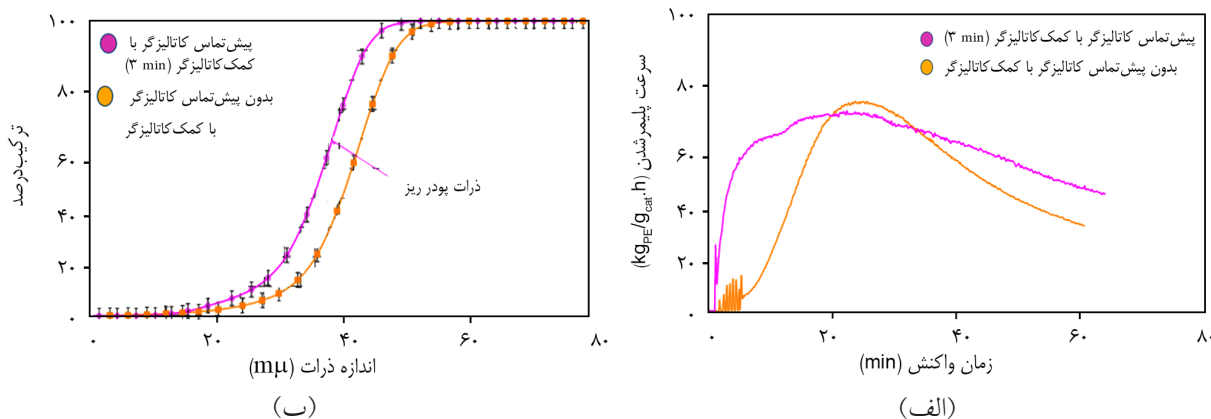
اثر کمک کاتالیزگر

همان طور که اشاره شد، از مهم ترین عوامل تشکیل ذرات ریز در پلیمر شدن اتیلن، فرایند رشد ذرات است. این فرایند در اثر عوامل مختلف از جمله شدت فعالیت کاتالیزگر تشدید می شود. به عبارت دیگر، کاتالیزگرهای پیش فعال سازی نشده پیش از آغاز فرایند پلیمر شدن، شدت فعالیت کمتری نسبت به کاتالیزگرهای پیش فعال سازی شده با کمک کاتالیزگر دارند، همین مسئله سبب تشکیل و رشد ذرات با سرعت کمتر شده و درنتیجه، مقدار تنش وارد شده به کاتالیزگر در لحظات اولیه فرایند پلیمر شدن کمتر می شود. از سوی دیگر، همواره غلظت زیاد کمک کاتالیزگر سبب تشدید فرایند پلیمر شدن نمی شود. درواقع برای افزایش محصول دهی کاتالیزگر، مقدار بهینه ای برای کمک کاتالیزگر وجود دارد. این غلظت بهینه با توجه به نوع کاتالیزگر و ساختار شیمیایی آن و کمک کاتالیزگر متفاوت است. بنابراین، دو متغیر زمان و مقدار

پلیمر شدن رو به افزایش می رود و در فشار ۲۰ bar به حداکثر مقدار می رسد. از سوی دیگر، همان طور که در شکل ۵ ب نشان داده شده است، نخست با افزایش سرعت پلیمر شدن (از ۲ bar به ۲۰ bar اتیلن) اندازه ذرات بزرگ تر می شود. با افزایش بیشتر فشار مونومر (از ۸ تا ۱۰ bar و ۲۰ bar) و افزایش شدید سرعت پلیمر شدن، اندازه ذرات پلیمر ریز تر و مقدار تشکیل ذرات پودر ریز افزایش می یابد. درواقع با افزایش سرعت پلیمر شدن و تشدید واکنش، مقدار تنش های وارد شده به ذرات کاتالیزگر بیشتر می شود. همین افزایش تنش، سبب تشکیل ذرات پودر ریز بیشتر می شود. به عبارت دیگر، با افزایش فشار مونومر اتیلن، سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد که سبب تشدید واکنش و افزایش تنش های درونی ذرات کاتالیزگر می شود. افزایش تنش های وارد شده، تشدید فرایند قطعه قطعه شدن را به دنبال دارد که در نهایت ذرات پودر ریز بیشتری تشکیل می شوند.

اثر هیدروژن

به طور کلی، در فرایند تولید پلی اتیلن به منظور کنترل جرم مولکولی آن از هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده می شود. وجود هیدروژن در ساختار پلی اتیلن سبب تغییرات فیزیکی مانند تغییر طول زنجیرها، تحرک پذیری زنجیرها و مقدار بلوری شدن محصول می شود. با توجه به مطالعات انجام شده، از عوامل تشکیل ذرات ریز طی فرایند پلیمر شدن، بلورینگی زیاد پلیمر تشکیل شده است. درواقع، استحکام پلیمر تشکیل شده به درصد بلورینگی مربوط است و با افزایش آن کاهش می یابد. وجود هیدروژن سبب تشکیل زنجیرهای کوتاه پلی اتیلن با مقدار بلورینگی بیشتر می شود. از این رو، شکنندگی ذره در حال رشد افزایش می یابد که سبب تولید ذرات ذرات پودر ریز در حین



شکل ۶- اثر زمان پیش فعال سازی کاتالیزگر با کمک کاتالیزگر بر: (الف) سرعت پلیمر شدن و (ب) اندازه ذرات پودر پلیمر [۱۶].

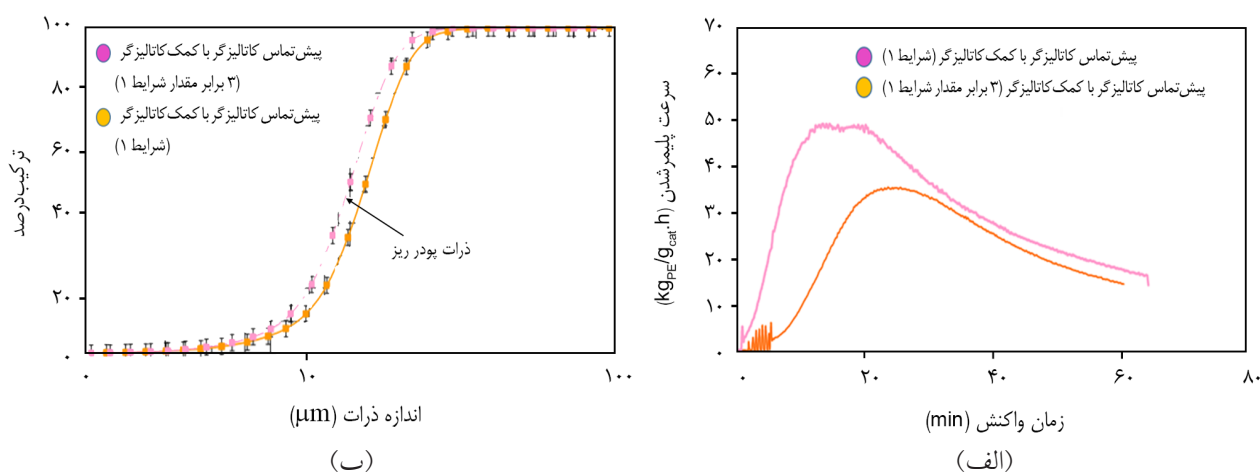
از واکنشگاه اصلی استفاده می شود. در واقع، فرایند پیش پلیمر شدن نوعی فرایند پلیمر شدن با سرعت آهسته و شرایط واکنش ملایم تر است که در دما، فشار و زمان کمتر انجام می شود. این فرایند می تواند هم با مونومر گازی اتیلن و هم با کومونومرهای پروپیلن، ۱-بوتن یا ۱-هگزن انجام شود [۲۰]. وجود مونومر در این مرحله سبب رشد آهسته ذرات پلیمر در قسمت پیش پلیمر شدن می شود و ذرات کاتالیزگر به طور آنی در معرض تنش های فاز گازی به دلیل دما و فشار زیاد قرار نمی گیرند. همین موضوع، سبب کاهش تشکیل ذرات ریز و توزیع اندازه ذرات باریک تر در مرحله اصلی پلیمر شدن می شود. از جمله متغیرهای اثرگذار بر نقش پیش پلیمر شدن در کاهش مقدار ذرات ریز، مقدار مونومر پیش پلیمر شده و زمان پیش پلیمر شدن است. معمولاً در فناوری های دومرحله ای از مونومر غیر از اتیلن برای پیش پلیمر شدن استفاده می شود که سبب بهبود کنترل توزیع اندازه ذرات و شکل شناسی بهتر پلیمر نهایی می شود [۲۱، ۲۲].

کمک کاتالیزگر در مرحله پیش از پلیمر شدن بر عملکرد کاتالیزگر در فرایند اثرگذار هستند.

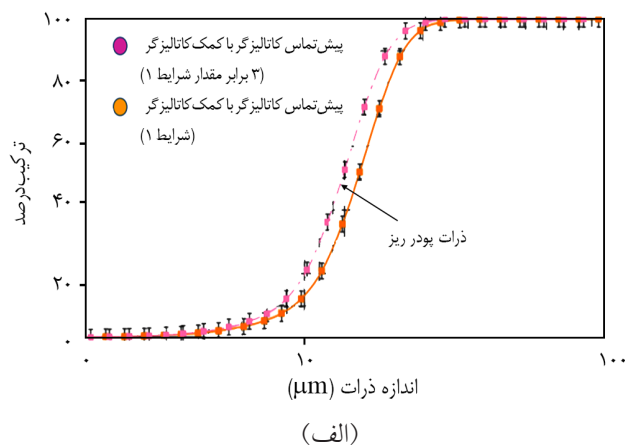
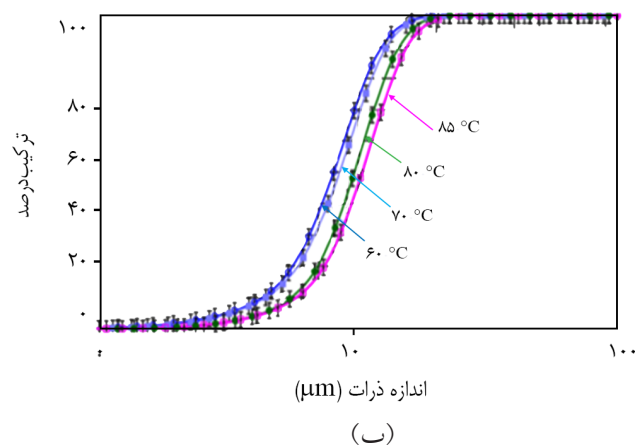
مطالعات انجام شده نشان می دهد، با افزایش زمان پیش تماس کاتالیزگر با کمک کاتالیزگر سرعت پلیمر شدن افزایشی است و مقدار تشکیل ذرات ریز هم افزایش می یابد. از سوی دیگر، با افزایش مقدار کمک کاتالیزگر نیز روند مشابهی مشاهده می شود. به عبارت دیگر، وجود کمک کاتالیزگر در مرحله پیش از پلیمر شدن سبب تشکیل مواضع فعال بیشتر و پایدارتر در فرایند می شود. همین موضوع سبب افزایش سرعت پلیمر شدن و در نتیجه آن تشکیل مقدار بیشتری از ذرات ریز می شود (شکل های ۶ و ۷) [۱۷-۱۹].

اثر پیش پلیمر شدن

در فرایندهای صنعتی فاز گازی مانند Spherilene از شرکت Basell به دلیل شدت واکنش در فاز گازی، از فرایند پیش پلیمر شدن قبل



شکل ۷- اثر مقدار کمک کاتالیزگر در مرحله پیش تماس بر: (الف) سرعت پلیمر شدن و (ب) اندازه ذرات پودر پلیمر [۱۶].



شکل ۸- اثر دمای واکنش بر: (الف) سرعت پلیمر شدن و (ب) اندازه ذرات پلیمر [۲۲].

کلردار بنزوئیل کلرید در ساخت کاتالیزگر زیگلر ناتا به منظور کاهش مقدار ذرات پودر ریز اشاره شده است. در این فرایند از ترکیب الکترون دهنده داخلی بنزوئیل کلرید در کنار ترکیب تیتانیم تترا بوتوکسید و کمک کاتالیزگر ایزوبوتیل آلومینیم دی کلرید و پایه منیزیم اتوکسید در ساخت کاتالیزگر استفاده می شود. نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از کاهش مقدار تشکیل ذرات پودر ریز به کمترین مقدار ممکن است. اما در این ثبت اختراع هیچ گونه اطلاعاتی در زمینه فعالیت کاتالیزگر و اثر ترکیب الکترون دهنده کلردار بر فعالیت کاتالیزگر ارائه نشده است. در ثبت اختراع دیگری از شرکت Solvay که در سال های اخیر با نام Inoes شناخته می شود، از ترکیب منیزیم اتوکسید و تیتانیم تترا بوتوکسید در دمای ۱۵۰ °C به منظور ساخت کاتالیزگر استفاده می شود. اولین مزیت این روش، استفاده از مقدار حلال کمتر و دستیابی به فعالیت مناسب در پلیمر شدن اتیلن در فاز دوغابی است. همچنین، با بررسی اطلاعات ارائه شده در این ثبت اختراع مشخص شد، توزیع اندازه ذرات پلیمر نهایی با استفاده از این کاتالیزگر باریک و کمتر از یک است که نشانگر کاهش مقدار ذرات پودر ریز در فرایند پلیمر شدن دارد [۲۵-۲۷].

شرکت Sabic نیز در زمینه کاهش مقدار ذرات پودر ریز و بهبود عملکرد کاتالیزگر روش های مختلفی ارائه داده است. دو مورد از ثبت اختراع ارائه شده شامل موارد زیر است:

- ۱- منیزیم اتوکسید + سیلیسیم تترا کلرید + تیتانیم تترا بوتوکسید + الکترون دهنده خارجی دی متوکسی بنزن و
 - ۲- منیزیم اتوکسید + تیتانیم تترا کلرید + تیتانیم تترا بوتوکسید.
- در هر دو مورد ثبت اختراع، فرایند پلیمر شدن دوغابی به کار رفته است. همچنین، در مقایسه با این دو مجموعه کاتالیزگر نمونه بدون ترکیب کلردار سیلیسیم تترا کلرید و الکترون دهنده خارجی (کاتالیزگر ۳)

اثر دمای واکنش پلیمر شدن

دما یکی دیگر از متغیرهای کنترل کننده واکنش پلیمر شدن و مقدار تشکیل پودر ریز است. با ازدیاد دما، سرعت واکنش پلیمر شدن افزایش می یابد (شکل ۸الف). با افزایش سرعت پلیمر شدن مقدار تنش های وارد شده بر کاتالیزگر بیشتر شده که همین مسئله می تواند سبب تشکیل ذرات پودر ریز شود (شکل ۸ب). از سویی با افزایش دما، واکنش های انتقال زنجیر بیشتر می شوند. در نتیجه، زنجیرهای با طول کوتاه تر تشکیل شده که سبب افزایش فاز بلوری پلیمر نهایی می شوند. در اثر وجود ذرات شکننده با بلورینگی زیاد، ذرات ریز بیشتری نیز تولید می شوند [۲۳، ۲۴].

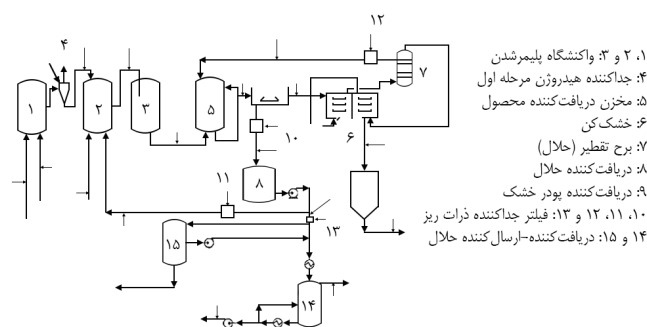
راهکارهای ارائه شده به منظور عدم تشکیل ذرات پودر ریز

در میان فرایندها و راهکارهای ارائه شده برای جلوگیری از تشکیل ذرات پودر ریز، اعمال تغییرات در فرایند ساخت کاتالیزگر، استفاده از ترکیبات الکترون دهنده، تغییر نوع منبع فلزی برای ساخت کاتالیزگر و غیره پیشنهاد شده اند. در جدیدترین نوآوری های به کار رفته، استفاده از الکترون دهنده های بنزوآتی و همچنین ترکیبات سیلانی کلردار و غیر کلردار نظیر تترا اتوکسی سیلان یا سیلیسیم تترا کلرید طی فرایند ساخت کاتالیزگر به منظور باریک کردن توزیع اندازه ذرات بررسی شده است [۲۴]. در ثبت اختراع شرکت Sinopec در سال ۲۰۱۸، اثر وجود ترکیب سیلانی تترا اتوکسی سیلان در کنار اتم فلزی تیتانیم تترا آلکوکسید بررسی شده است. اطلاعات حاصل از این ثبت اختراع نشان می دهد، وجود الکترون دهنده تترا اتوکسی سیلان می تواند تشکیل ذرات پودر ریز را کاهش دهد [۲۴].

در ثبت اختراع دیگری از شرکت Solvay، به استفاده از ترکیب

جدول ۱- نتایج حاصل از ثبت اختراعات شرکت Sabic [۲۷، ۲۸].

کاتالیزگر	مقدار فعالیت ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$)	توزیع اندازه ذرات
۱	۲۵	۱
۲	۲۴	۰/۶۹
۳	۸/۶	۱/۳
۴	۱۲	۱



شکل ۹- فرایند جدید شرکت Basell با استفاده از صافی های جداکننده ذرات پودر ریز [۲۹].

جمله فشار مونومر، هیدروژن، مقدار کمک کاتالیزگر و زمان بندی پیش تماس کاتالیزگر و کمک کاتالیزگر، پیش پلیمر شدن، دمای واکنش، اندازه ذرات کاتالیزگر و توزیع آن و مجموعه تنش های فیزیکی وارد شده بر ذرات در مرحله ساخت کاتالیزگر و پلیمر شدن می تواند در تشکیل ذرات پودر ریز مؤثر باشند. در این میان با افزایش متغیرها نظیر فشار مونومر، دما و مقدار کمک کاتالیزگر، شدت واکنش پلیمر شدن افزایش می یابد. این افزایش می تواند سبب تشدید فرایند قطعه قطعه شدن ذرات و در نتیجه تشکیل ذرات پودر ریز بیشتر شود. از سویی، در اثر وجود متغیرهایی مانند هیدروژن و دما، واکنش های انتقال افزایش می یابند. این مسئله سبب تشکیل زنجیرهای با طول کوتاه می شود که در نتیجه افزایش مقدار بلوری شدن و شکنندگی ذرات را به دنبال دارد و فرایند تشکیل پودر ریز نیز تشدید می شود. همچنین، راهکارهای متعددی در زمینه کاهش مقدار ذرات پودر ریز با استفاده از انواع الکترون دهنده های داخلی کلردار و غیرکلردار، تغییر ماده اولیه در ساخت کاتالیزگر و غیره بررسی شدند.

در مقایسه با کاتالیزگر ۱ و نمونه بدون تیتانیوم تتراکلرید (۴) در مقایسه با کاتالیزگر ۲ در جدول ۱ بررسی شده اند [۲۸].

نتایج نشان می دهد، در وجود ترکیب کلردار سیلیسیم تتراکلرید و الکترون دهنده خارجی (کاتالیزگر ۱) در مقایسه با کاتالیزگر ۳، توزیع اندازه ذرات باریک تر و فعالیت بیشتری حاصل می شود. همچنین برای کاتالیزگر ۲ دارای دو نوع ترکیب تیتانیومی مشخص شد، در وجود هر دو نوع ترکیب تیتانیومی توزیع ذرات باریک تر و فعالیت کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگر ۴ بیشتر است. افزون بر ثبت اختراعات مربوط به تغییر فرمول بندی کاتالیزگر برای جلوگیری از تشکیل ذرات پودر ریز، شرکت Basell در مطالعات فرایندی خود فرایند جدیدی با صافی های جداکننده ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ در بخش های مختلف سامانه اعمال کرده که این تغییرات در شکل ۹ نشان داده شده است. در این شکل، صافی های جداکننده ۱۰ تا ۱۳ ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ را جدا می کنند. این تغییرات در فرایند Hostalen شرکت Basell اعمال شده است. با اعمال این صافی ها مقدار ذرات ریز کمتر از $63 \mu\text{m}$ محصول به زیر ۲٪ می رسد [۲۹].

نتیجه گیری

در بررسی های انجام شده مشخص شد، متغیرهای متعددی از

مراجع

1. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., and Martin H., Polymerisation Von Äthylen Und Anderen Olefinen, *Angew. Chemie*, **67**, 426, 1955.
2. Chammingkwan P., Wannaborworn M., Terano M., Taniike T., and Phiriyawirut P., Particle Engineering of Magnesium Ethoxide-Based Ziegler-Natta Catalyst through Post-Modification of Magnesium Ethoxide, *Appl. Catal. A: Gen.*, **626**, 118337, 2021.
3. Mohamadi Z., Moradi G., and Teimoury H.R., Comparison of Mg-Ethoxide Based Ziegler Natta Catalysts Using Different Internal Donors Employed for Ethylene Polymerization, *J. Polym. Res.*, **28**, 1-10, 2021.
4. Jiang B., Ye J., Liao Z., Shi X., Huang Z., Wang J., and Yang Y., Experimental Investigation on Mechanisms of Fine Particles Generation for the Borealis Borstar Multistage Olefin Polymerization Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46589, 2018.

5. Fisch A.G., dos Santos J.H.Z., Secchi A.R., and Cardozo N.S.M., Heterogeneous Catalysts for Olefin Polymerization: Mathematical Model for Catalyst Particle Fragmentation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 11997-12010, 2015.
6. Banat Y., *Fines Generation in Gas-Phase Ethylene Polymerization*, Ph.D Thesis-Research UT, Graduation UT, 2006.
7. Martins A.R., Cancelas A.J., and McKenna T.F.L., A Study of the Gas Phase Polymerization of Propylene: The Impact of Catalyst Treatment, Injection Conditions and the Presence of Alkanes on Polymerization and Polymer Properties, *Macromol. React. Eng.*, **11**, 1600011, 2017.
8. Chen J., Catalyst Component for Ethene Polymerization and Catalyst Thereof, *Chinese Pat. CN102344514*, 2010.
9. Fisch A.G., Effects of the Ethoxide in the Coordination Sphere of Titanium on the Performance of $MgCl_2$ -Based Ziegler-Natta Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 6141-6152, 2018.
10. Friedhelm G. and Schneider S., Catalyst Components for the Polymerization of Olefins and Catalysts Therefrom Obtained, *EP Pat. EP2582731B1*, 2011.
11. Seifali Abbas-Abadi M., The Production of High Efficiency Ziegler-Natta Catalyst with Dual Active Sites Nature Using Cyclohexyl Chloride as Promoter With Super Activity and Produced Superior Polyethylene with Controllable Molecular Weight Distribution, *Des. Monomers Polym.*, **20**, 524-531, 2017.
12. McKenna T.F.L., Growth and Evolution of Particle Morphology: An Experimental and Modelling Study, *Macromol. Symp.*, 65-73, 2007.
13. Alves R.F., Casalini T., Storti G., McKenna T.F.L., Gas-Phase Polyethylene Reactors—A Critical Review of Modeling Approaches, *Macromol. React. Eng.*, 2000059, 2021.
14. Zhou Y., Zhang R., Ren H., He X., Liu B., Zhao N., and Liu B., Ethylene Polymerization over Novel Organic Magnesium Based V/Ti Bimetallic Ziegler-Natta Catalysts, *J. Organomet. Chem.*, **908**, 121066, 2020.
15. Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., Mirmohammadi S.A., A DFT Study on the Effect of Hydrogen in Ethylene and Propylene Polymerization Using a Ti-Based Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **719**, 74-79, 2012.
16. Alt F.P., Böhm L.L., Enderle H., and Berthold J., Bimodal Polyethylene-Interplay of Catalyst and Process, *Macromol. Symp.*, 135-144, 2001.
17. Akram M.A., Liu X., Jiang B., Zhang B., Ali A., Fu Z., and Fan Z., Effect of Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene/1-Hexene Copolymerization and Active Center Distribution of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst, *J. Macromol. Sci. Part A*, 1-11, 2021.
18. Zhang H., Lee Y., Park J., Lee D., and Yoon K., Control of Molecular Weight Distribution for Polypropylene Obtained by a Commercial Ziegler-Natta Catalyst: Effect of a Cocatalyst and Hydrogen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 101-108, 2011.
19. Fallah M., Bahri-Laleh N., Didehban K., and Poater A., Interaction of Common Cocatalysts in Ziegler-Natta-Catalyzed Olefin Polymerization, *Appl. Organomet. Chem.*, **34**, e5333, 2020.
20. Fernandes F.A.N. and Lona L.M.F., Fluidized Bed Reactor for Polyethylene Production. the Influence of Polyethylene Prepolymerization, *Brazilian J. Chem. Eng.*, **17**, 163-170, 2000.
21. Yang Y., Zou X., Xiao F., and Dong H., Integrated Product-Process Design Approach for Polyethylene Productio, *Chem. Eng. Trans.*, **61**, 1009-1014, 2017.
22. Ghafelebashi Zaranda S.M. and Safinejad A., Determination of Kinetic Parameters for Ethylene Polymerization (with and Without Hydrogen) by Ziegler-Natta Catalyst, *Polyolefins J.*, **7**, 121-130, 2020.
23. Chen K., Mehdiabadi S., Liu B., and Soares J.B.P., Estimation of Apparent Kinetic Constants of Individual Site Types for the Polymerization of Ethylene and A-Olefins with Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. React. Eng.*, **10**, 551-566, 2016.
24. Owi W. and Chen U., Catalyst Component for Ethene Polymerization and Catalyst Thereof, *Chinese Pat. CN102344514A*, 2010.
25. Thomas F.A., Andre F., and Dominique J., Polyolefin Powder, *EP Pat. EP2021385B*, 2006.
26. Stephan D. and Dominique J., Process for the Polymerization of Olefins, *EP Pat. EP1660546A1*, 2003.
27. Niclasina S. and Johanna A., Polyethylene Homo- or Copolymer Having Improved Wear Properties, *US Pat. US10144788B2*, 2015.
28. Nicolaas H.F., Process for The Production of Polyethylene, *WO Pat. WO2010006756A1*, 2010.
29. Visscher F., Guzman C., and Daniel G., Management of Polymer Fines in Multimodal Polyethylene Production, *EP Pat. 3510055B*, 2020.