

Polymerization
Quarterly, 2025
Volume 15, Number 2
Pages 69-76
ISSN: 2252-0449

An Overview of Reactor Fouling and Factors Affecting It in the Polyethylene Slurry Process

Zahra Issaabadi and Hassan Arabi

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

Received: 22 August 2024, Accepted: 23 April 2025

Abstract

Today, polyethylene is one of the most widely used polyolefins in the world, which has many applications in various industries such as parts production, automotive manufacturing, storage tanks, and household appliances due to its unique properties. Different processes such as slurry, gas phase, and solvent processes are used to produce polyethylene. The slurry process in series or parallel reactors is one of the most common polyethylene production processes due to the ease of production compared to other processes. The slurry process includes a polymerization media, catalyst, cocatalyst, ethylene monomer, comonomer, and a molecular mass control agent (hydrogen). One of the problems that most slurry units for polyethylene production face is fouling of the internal surface of the polymerization reactors. Reactor fouling is a phenomenon that, by forming a polymer layer on the internal surface of the reactor and heat exchangers, reduces the rate of heat transfer through the cooling water to the reactor wall and disrupts the performance of the heat exchangers and the reactor. During the polymerization process, fouling is formed on the internal surface of the reactor for various reasons, such as lack of precise control of the reaction temperature, the presence of impurities in the input feed, the microstructure of the catalyst, and the polymerization conditions. In this article, the factors affecting the formation of fouling in the slurry process are reviewed and solutions for reducing it in the slurry process of polyethylene production are proposed.

Key Words

fouling,
slurry process,
polyethylene,
Ziegler-Natta,
catalyst

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.arabi@ippi.ac.ir

مروری بر جرم‌گرفتگی واکنشگاه و عوامل اثرگذار بر آن در فرایند دوغابی پلی اتیلن

زهرای عیسی‌آبادی و حسن عربی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمرشدن،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱، پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۳

امروزه پلی اتیلن یکی از پرمصرف‌ترین پلی‌اولفین‌ها در سطح جهان است که با توجه به خواص منحصر به فرد آن در صنایع مختلف مانند تولید قطعات، خودروسازی، مخازن ذخیره، لوازم خانگی کاربردهای فراوانی دارد. برای تولید پلی اتیلن، فرایندهای متفاوت از قبیل دوغابی، فاز گازی و فرایندهای حلالی استفاده می‌شوند. فرایند دوغابی در واکنشگاه‌های متوالی یا موازی به دلیل سهولت تولید محصول نسبت به سایر فرایندها، از متداول‌ترین فرایندهای تولید پلی اتیلن است. فرایند دوغابی شامل محیط پلیمرشدن، کاتالیزگر، کمک کاتالیزگر، مونومر اتیلن، کومونومر و عامل کنترل‌کننده جرم مولکولی (هیدروژن) است. از مشکلاتی که اغلب واحدهای دوغابی تولید پلی اتیلن با آن مواجه هستند، جرم‌گرفتگی سطح داخلی و تجهیزات داخلی واکنشگاه‌های پلیمرشدن است. جرم‌گرفتگی واکنشگاه، پدیده‌ای است که با تشکیل لایه پلیمر بر سطح واکنشگاه و تبادلگرهای گرمایی سبب کاهش میزان انتقال گرما از طریق آب سردکننده به جداره واکنشگاه و ایجاد اختلال در عملکرد تبادلگرهای گرمایی و واکنشگاه می‌شود. جرم‌گرفتگی طی فرایند پلیمرشدن به دلایل مختلف نظیر عدم کنترل دقیق دمای واکنش، وجود مقادیری ناخالصی در خوراک ورودی، ریزساختار کاتالیزگر و شرایط پلیمرشدن بر سطح داخلی واکنشگاه تشکیل می‌شود. در این مقاله، عوامل مؤثر بر تشکیل جرم‌گرفتگی در فرایند دوغابی مرور شده و راهکارهایی درباره کاهش آن در فرایند دوغابی تولید پلی اتیلن مطرح می‌شود.

بسیارش
فصلنامه علمی
سال پانزدهم، شماره ۲،
صفحه ۷۶-۶۹، ۱۴۰۴
ISSN: 2252-0449

چکیده



زهرای عیسی‌آبادی



حسن عربی

واژگان کلیدی

جرم‌گرفتگی،
فرایند دوغابی،
پلی اتیلن،
زیگلر-ناتا،
کاتالیزگر

در حال حاضر، پلی‌اولفین‌ها به‌عنوان یکی از پرتولیدترین و پرمصرف‌ترین پلیمرهای سنتزی در جهان شناخته می‌شوند و روزبه‌روز مصرف آن‌ها در زندگی بشر افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های خدمات پردازش اطلاعات (Information Handling Services, IHS) تا سال ۲۰۳۰ سالانه حدود ۶۰۰ Mt از انواع محصولات پلی‌اولفینی تولید خواهد شد. در دهه ۱۹۶۰ میلادی با کشف مشترک و هم‌زمان دو دانشمند زیگلر و ناتا در زمینه کاتالیزگرهای بسیار فعال برای پلیمرشدن اولفین‌ها و آلفا‌اولفین‌ها، صنعت کاتالیزگرها به‌طور چشمگیری تحول یافت. این کشف بزرگ باعث شد تا این دو دانشمند در سال ۱۹۶۳ جایزه نوبل را دریافت کنند. امروزه، حجم درخور توجهی از پلی‌اولفین‌ها به‌صورت‌های گوناگون با استفاده از سامانه کاتالیزی زیگلر-ناتا تولید می‌شوند. تولید و مصرف بسیار زیاد این زنجیره محصولات، توسعه شایان توجهی در فناوری کاتالیزگر را از گذشته تا به امروز به‌همراه داشته است. به‌منظور تولید پلی‌اولفین‌ها از جمله پلی‌اتیلن، فرایندهای متفاوتی از قبیل دوغابی، فاز گازی و فرایندهای حلالی استفاده می‌شوند [۴-۱]. فرایند دوغابی به‌دلیل سهولت تولید محصول نسبت به سایر فرایندها، از متداول‌ترین فرایندهای تولید پلی‌اتیلن است. فرایند دوغابی تولید پلی‌اتیلن شامل محیط پلیمرشدن، کاتالیزگر و کمک‌کاتالیزگر، مونومر، کومونومر و هیدروژن است. محصول واکنش شامل حلال و ذرات پلی‌اتیلن تولیدی به‌شکل دوغاب است. محیط واکنش پلیمرشدن را بخش‌های جزئی از مونومر، کومونومر، کمک‌کاتالیزگر و موم تولیدی طی فرایند پلیمرشدن است.

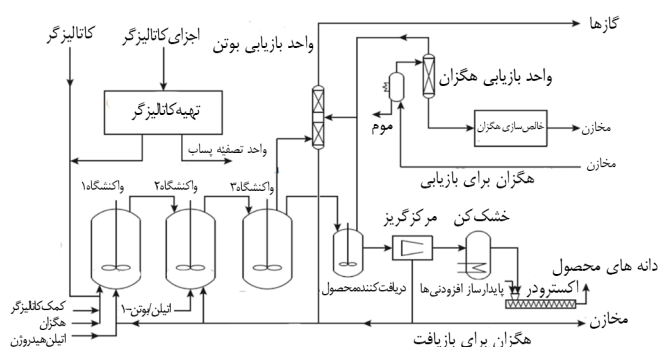
از زمان آغاز به‌کار اولین واحدهای تولیدی پلی‌اتیلن تاکنون، جرم‌گرفتگی سطح تجهیزات ازجمله اساسی‌ترین مشکلات این صنعت بوده است. جرم‌گرفتگی پدیده‌ای است که با تشکیل لایه پلیمر بر سطح واکنشگاه و تبادلگر گرمایی (بسته به مسیرهای ورودی و خروجی سیال مخلوط پلیمری) سبب کاهش میزان انتقال گرما از طریق آب‌سردکن به جداره واکنشگاه و ایجاد اختلال در عملکرد تبادلگرهای گرمایی و واکنشگاه می‌شود. ادامه این روند و تشکیل لایه ضخیم‌تر روی سطح داخلی واکنشگاه پلیمرشدن، موجب تغییر شرایط پلیمرشدن شده که سبب تغییر در شکل پودر نهایی پلی‌اتیلن می‌شود. این مسئله، با توجه به حساسیت بخش‌های مختلف یک واحد پلیمرشدن از قبیل جداسازهای پودر و حلال (مرکزگریزی) و خشک‌کن‌های پودر به شکل‌شناسی پودر، سبب بروز اختلال در واحد و توقف واکنشگاه می‌شود. بروز این

مشکل در بازه زمانی ۳-۴ ماهه است که هزینه‌های سنگین تعمیر و نگهداری و همچنین توقف تولید را در پی دارد [۵،۶].

بحث

فرایند تولید پلی‌اتیلن در واحدهای پتروشیمی به‌صورت دوغابی از کاربردی‌ترین انواع پلیمرشدن در ایران است. در این باره، شرکت‌های صاحب فناوری همچون Basell و Mitsui لیسانس‌های متفاوتی را ارائه کرده‌اند. در اغلب لیسانس‌های تولید پلی‌اتیلن به روش دوغابی، فرایند شامل دو مرحله است که به دو بخش هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن تقسیم می‌شوند. در مرحله اول، پلی‌اتیلن با جرم مولکولی کم تشکیل می‌شود که وظیفه کنترل فراورشی‌پذیری محصول نهایی را برعهده دارد. در مرحله دوم، بخش جرم مولکولی زیاد که وظیفه کنترل و بهبود خواص را دارد در مجاورت یک کومونومر آلفا‌اولفینی از قبیل ۱-بوتن و ۱-هگزن تولید می‌شود (شکل ۱) [۸-۱۰].

به‌طورکلی، پدیده‌ای که میزان انتقال گرما بین سطح واکنشگاه و سیال مجاور با آن را کاهش می‌دهد، جرم‌گرفتگی نامیده می‌شود. با شروع جرم‌گرفتگی، لایه یکنواخت یا غیریکنواختی از پلیمر روی سطح داخلی واکنشگاه تشکیل می‌شود. در فرایند پلیمرشدن دوغابی، دو مسئله اساسی درباره پدیده جرم‌گرفتگی مطرح می‌شود. اول اینکه، دوغاب تشکیل‌شده در فرایند پلیمرشدن دارای درصد جامد نسبتاً زیاد (۳۰-۴۰٪) از ذرات پلیمر تشکیل‌شده در فاز محیط پلیمرشدن است. معمولاً محیط پلیمرشدن استفاده‌شده در واکنش پلیمرشدن، جزء حلال‌های هیدروکربنی مانند هگزان، هپتان و ایزوبوتان است که مقدار رسانندگی الکتریکی کمی دارد. همچنین، توزیع اندازه ذرات پودر به‌گونه‌ای است که ذرات ریز و درشت به‌طور هم‌زمان در فاز حلال پخش می‌شوند که ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۲۵ μm) تمایل



شکل ۱- نمایی از فرایند دوغابی تولید پلی‌اتیلن [۷].

شدیدی به تجمع‌یافتگی و تشکیل کلوخه دارند.

از طرفی، ذرات پلیمر تشکیل شده به دلیل داشتن بار مثبت تمایل زیادی برای چسبیدن به جداره واکنشگاه دارند. در صورت کلوخه شدن و رخ دادن این پدیده، نیروهای بسیار قوی بین ذرات کلوخه و سطح تجهیزات از قبیل واکنشگاه، همزن و تبادلگرها، جدا کردن این ذرات از سطح را بسیار دشوار می‌کند [۱۱، ۱۲]. در سال‌های اخیر در بسیاری از واحدهای صنعتی تولیدکننده پلی‌اتیلن از طریق فرایند دوغابی به منظور افزایش رسانندگی حلال یا خشی‌سازی بار ذرات پلیمر، ترکیبات ضدالکتریسته ساکن به واکنش پلیمر شدن اضافه می‌شود. عامل ضدالکتریسته ساکن از تشکیل بار ساکن روی ذرات پلی‌اولفین و تشکیل لایه‌هایی از پلیمر بر سطح دیواره واکنشگاه جلوگیری می‌کند. اما استفاده از این ترکیبات محدودیت‌هایی از قبیل کاهش مقدار تولید به دلیل غیرفعال شدن سامانه کاتالیزی و عدم امکان استفاده از این ترکیبات به دلیل ایجاد مشکلات فرایندی دارد [۱۳]. دوم اینکه، تولید موم جزء ناگزیری از فرایندهای دوغابی تولید پلی‌اتیلن است. درواقع موم، پلی‌اتیلن تولیدی با جرم مولکولی کم است که به دلیل دمای ذوب کم، این ترکیبات در شرایط واکنش به شکل کاملاً محلول هستند [۱۶-۱۴]. بخش اعظم موم تولیدی در مرحله دوم فرایند پلیمر شدن ناشی از وجود کومونومر آلفا‌اولفینی (۱-بوتن، ۱-هگزین) است. از نظر ترمودینامیکی، موم محلول در محیط واکنش، تمایل به تشکیل لایه بر سطح داخلی واکنشگاه و سایر تجهیزات از قبیل تبادلگرها دارد. میزان تمایل به چسبندگی موم‌ها وابسته به عوامل مختلف از قبیل دمای واکنش، دمای ذوب موم تولیدی و دمای سطح تجهیزات است. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، واکنش پلیمر شدن گرمازا است و گاهی ممکن است ذرات پلیمر تولیدی بر اثر تفاوت دمای ایجاد شده درون واکنشگاه به سمت سطوح سرد حرکت کنند. دراین میان، ذرات پلیمری ریزتر با سرعت و شدت بیشتری تحت تأثیر این تفاوت به سطوح سرد مانند دیواره واکنشگاه و مسیر پمپ خنک‌کن و تبادلگر آن نزدیک می‌شوند که به علت سرعت کم دوغاب در نزدیکی دیواره توقف می‌کنند. ابتدا زنجیرهای کوتاه پلیمری به علت سبکی و سپس زنجیرهای بلند با T_g کم به دیواره می‌چسبند.

بازگشت این ذرات ریز به داخل تعلیق به ندرت رخ می‌دهد، درنتیجه ذرات نشسته روی سطح تجمع می‌کنند. این تجمع ممکن است به شکل‌گیری نقاط داغ روی سطح و درنتیجه تغییر فعالیت کاتالیزگر با افزایش دما منجر شود. این مسئله می‌تواند باعث رشد بی‌رویه زنجیرهای پلیمر و تولید زنجیرهای با جرم مولکولی زیاد شود. اگر این زنجیرهای تولیدی جرم مولکولی زیادی داشته باشند،

درواقع همان مولکول‌های پلیمری هستند که به عنوان مولکول‌های شکل‌دهنده جرم‌گرفتگی شناخته می‌شوند. تجمع این لایه پلیمری بر بدنه داخلی واکنشگاه می‌تواند موجب کاهش کارایی دیواره در کنترل دمای فرایند شود. همچنین، شکل‌گیری این تجمع پلیمری روی مسیرهای ورودی و خروجی پمپ خنک‌کن و تبادلگر آن موجب کاهش قطر مسیر تبادلگر و پمپ می‌شود. درنهایت، کاهش سرعت حجمی پمپ و قدرت خنک‌سازی تبادلگر به افزایش دمای محیط واکنش منجر می‌شود. البته گاهی نیز ممکن است، تنش‌های موجود میان تعلیق و دیواره موجب کندن مقداری از پلیمرهای تجمع‌یافته و ورود آن به محیط واکنش می‌شود. این قطعات پلیمری، که اصطلاحاً کلوخه گفته می‌شوند، می‌توانند با ورود به چشمه پمپ خنک‌کن باعث کاهش شدت جریان الکتریکی پمپ و ایجاد مشکل در چرخه خنک‌کنندگی واکنشگاه شوند. این تجمع پلیمری در بدترین حالت ممکن است روی سطوح حسگرهای گزارش دمای درون واکنشگاه رخ دهد. دراین صورت می‌تواند با به اشتباه انداختن کارکنان در کنترل دما موجب رشد شدید جرم‌گرفتگی و کنترل‌ناپذیری آن شود. در برخی مواقع نیز اگر لایه پلیمری زیاد رشد کند یا روی مانع‌های واکنشگاه شکل گیرد، می‌تواند با ایجاد مشکل برای همزن واکنشگاه از اختلاط خوب و به دنبال آن هم‌دمایی محیط واکنش جلوگیری کند. این مسئله به نوبه خود می‌تواند با افزایش دمای محیط واکنش، شدت جرم‌گرفتگی را افزایش دهد [۲۱-۱۷].

سازوکار جرم‌گرفتگی

با توجه به اینکه پدیده جرم‌گرفتگی در طول زمان رخ می‌دهد و عوامل مختلفی در ایجاد این پدیده مؤثرند، می‌توان مراحل سازوکار جرم‌گرفتگی را به مراحل زیر تقسیم کرد (شکل ۲):

۱- رسوب‌گذاری: این مرحله از اساسی‌ترین مراحل جرم‌گرفتگی است که با دو عامل نیروی بین ذرات و سیال واکنش و نیروی بین ذرات و دیواره تجهیزات کنترل می‌شود. در این مرحله، ذرات پلیمر تشکیل شده به سمت سطح فلز حرکت کرده و به سطح می‌چسبند [۲۲، ۲۳].

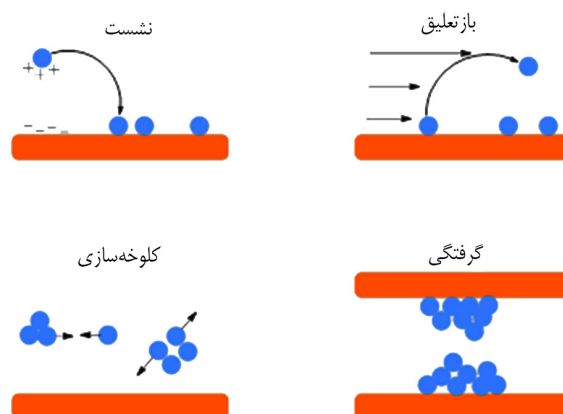
۲- رهایش مجدد: در این مرحله، نیرویی به طور هم‌زمان در سطح واکنشگاه از سمت حلال در جهت رهایش در حلال و نیرویی از سمت سطح برای باقی‌ماندن در سطح فلز به لایه تشکیل شده از ذرات پلیمر وارد می‌شود. برقراری تعادل میان این دو نیرو سبب ایجاد لایه مقاوم در سطح فلز می‌شود.

۳- تجمع ذرات: در این مرحله از پدیده جرم‌گرفتگی، ذرات

واکنشگاه است. در این میان، استفاده از ترکیبات تیتانیم و مشتقات آن به عنوان لایه محافظ به چشم می‌خورد. در پژوهش‌های اخیر، استفاده از مخلوط پلی‌آلفا‌ولفین‌ها و ترکیبات ضدالکتریسته ساکن با ضخامت در حدود $800 \mu m$ در سطح واکنشگاه بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، وجود لایه محافظ میزان جرم‌گرفتگی تشکیل شده را تا ۴۰٪ کاهش می‌دهد. هرچه غلظت ذرات روی سطح کمتر باشد، به علت کاهش تنش روی سطح، جدا شدن ذرات از روی آن آسان‌تر می‌شود. بنابراین، سطح دیواره واکنشگاه باید صیقل داده شود تا خلل و فرج آن کاهش یابد و در نتیجه ذرات ریز در این سطوح به دام نیفتند. همچنین، ذرات کاتالیزگر بسیار ریز هستند و اگر سطح واکنشگاه ناهموار باشد، این ذرات وارد منافذ می‌شوند و پلیمر شدن روی دیواره رخ می‌دهد که به دلیل شرایط دمایی موجب جرم‌گرفتگی می‌شود [۲۸، ۲۹].

ناخالصی در خوراک گازی و مایع

اتیلن و کومونومر ورودی به واکنشگاه پلیمر شدن پیش از مرحله واکنش وارد ستون‌های جذب ناخالصی می‌شوند. این ستون‌ها، سموم خوراک ورودی از قبیل کربن دی‌اکسید، کربن مونواکسید، اکسیژن و غیره را جذب کرده و از ورود آن‌ها به واکنشگاه پلیمر شدن جلوگیری می‌کنند. با گذشت زمان و اشباع شدن سطح جاذب، امکان کاهش کارایی جذب ناخالصی‌ها وجود دارد. با ورود مقادیر بسیار اندک از ناخالصی‌های یاد شده (در حد ppm)، به دلیل حساسیت سامانه کاتالیزی و واکنش‌پذیری شدید کمک‌کاتالیزگر، مراکز فعال کاتالیزگر غیرفعال شده و سبب تشکیل ذرات کلوخه بر سطح داخلی واکنشگاه می‌شود. از سویی، حلال فرایند پلیمر شدن به طور مداوم در واحد تغلیظ خالص سازی شده و مجدداً به واکنشگاه پلیمر شدن بازگردانده می‌شود. هرگونه باقی مانده کمک‌کاتالیزگر، کومونومر و سایر ناخالصی‌های موجود می‌توانند فرایند جرم‌گرفتگی را تشدید کنند [۳۰، ۳۱]. در سال ۱۳۹۴، واحدهای HDPE اراک، کرمانشاه و مارون به دلیل وجود ترکیب ناشناخته‌ای که به طور ناخواسته از کارخانه‌های تولید هگزان وارد این مجموعه شده بود، دچار جرم‌گرفتگی زودرس (کمتر از یک ماه) شدند. زیرا این ترکیب ناشناخته به طرز عجیبی موجب کاهش چشمگیر فعالیت کاتالیزگر و افزایش گرمایی سامانه شده بود. پس از بررسی‌های فراوان مشخص شد، احیای برج‌های جذب که بخشی از قسمت تقطیر هگزان هستند باید به طور متناوب و مکرر صورت پذیرد. این کار موجب شد تا پس از احیا، کار جذب ناخالصی‌های ناشناخته به خوبی انجام و کیفیت حلال هگزان مطلوب شود، به طوری که



شکل ۲- سازوکار تشکیل جرم.

به طور مداوم در تماس با سطح قرار می‌گیرند و با ایجاد نیروهای قوی به یکدیگر متصل می‌شوند.

۴- تشکیل جرم نهایی: در این مرحله، سطح واکنشگاه کاملاً با لایه پلیمری پوشیده می‌شود. این لایه دارای نیروهای قوی بین ذرات با یکدیگر و ذرات با سطح فلزی است [۲۶-۲۴].

پدیده الکتریسته مالشی (Triboelectric Effect)

وقتی دو ذره خنثی به یکدیگر نزدیک و سپس از هم جدا شوند، یکی از آن‌ها دارای بار مثبت و دیگری بار منفی می‌شود. هرچه مقاومت سطحی ذرات بیشتر باشد، بار الکتریکی سطحی ذرات نیز بیشتر می‌شود. به عنوان مثال در پودرهای پلی‌اتیلن، برخورد کشسان ذرات با یکدیگر باعث ایجاد بارهای الکتریکی ساکن می‌شود. با توجه به مقاومت سطحی زیاد پلی‌اتیلن، الکتریسته ساکن به سرعت ایجاد می‌شود. سازوکار انتقال بار در این ذرات شامل سازوکارهای یونی و الکترونی است. برخورد ذرات با یکدیگر و دیواره‌ها باعث پیوستن آن‌ها به یکدیگر و جرم‌گرفتگی می‌شود. این برخوردها باعث افزایش وزن ذرات و حرکت آن‌ها به سمت ورودی گاز در پایین واکنشگاه می‌شود که در نهایت به تجمع‌های درشت منجر می‌شود. همچنین، برخورد ذرات با دیواره‌ها باعث تخلیه بارهای الکتریکی روی دیواره‌های واکنشگاه می‌شود و با تجمع بر آن‌ها، خطر جرم‌گرفتگی را افزایش می‌دهد [۲۷].

بررسی راهکارهای کاهش تشکیل بارهای الکتروستاتیک

پوشش‌دهی سطح داخلی واکنشگاه

از مؤثرترین روش‌های جلوگیری از جرم‌گرفتگی سطح داخلی واکنشگاه‌های پلی‌اتیلنی، ایجاد لایه محافظ روی سطح داخلی

به‌مرور زمان مصرف آلومینیم تری‌اتیل و کاتالیزگر به مقدار بهینه رسید و گرمایی سامانه نیز از مقدار زیاد به مقدار عادی کاهش یافت [۳۲].

عوامل انتقال زنجیر

در فرایند پلیمرشدن پلی‌اتیلن در فاز دوغابی، عامل اصلی انتقال زنجیر هیدروژن است که با انجام واکنش با مراکز فعال و زنجیر پلیمری در حال رشد، سبب کاهش وزن مولکولی و شدت واکنش می‌شود [۳۶-۳۳]. واکنشگاه‌های پلیمرشدن پلی‌اتیلن در فاز دوغابی از نوع مخزنی هم‌خورده پیوسته (continuous stirred tank reactor, CSTR) بوده که اغلب به‌صورت دو واکنشگاه موازی-متوالی یا سه واکنشگاه هستند. به‌عبارت دیگر، در واکنشگاه اول فرایند هوموپلیمرشدن انجام شده و از هیدروژن به‌عنوان عامل کنترل‌کننده طول زنجیر پلیمری استفاده می‌شود که شاخص جریان مذاب (MFI) بیانگر آن است. اما در واکنشگاه دوم در مجاورت ۱-بوتن فرایند کوپلیمرشدن رخ می‌دهد و با شاخه‌دارشدن پلیمر در مجاورت آلفا‌ولفین چگالی آن تنظیم می‌شود. در این مرحله به‌دلیل کنترل جرم مولکولی در مرحله اول، از نسبت زیاد هیدروژن به‌عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده می‌شود. وجود مقادیر زیاد هیدروژن در کنار مراکز فعال کاتالیزی، می‌تواند از جمله عوامل جرم‌گرفتگی در واکنشگاه پلیمرشدن باشد. از طرفی، استفاده از کمک‌کاتالیزگر اغلب در مقادیر زیاد به‌دلیل حذف ناخالصی‌های سامانه استفاده شود. وجود مقدار زیاد کمک‌کاتالیزگر می‌تواند سبب غیرفعال‌سازی مراکز فعال کاتالیزی شود. از طرفی با انجام واکنش‌های انتقال به‌کمک کاتالیزگر با زنجیر پلیمری در حال رشد سبب بروز پدیده جرم‌گرفتگی می‌شود [۳۷، ۳۸].

تغییر ریزساختار کاتالیزگر

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در فرایند پلیمرشدن کوئوردینانسیونی تولید پلی‌اتیلن از کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا برپایه ترکیبات معدنی از قبیل منیزیم اتیلات استفاده می‌شود. ریزساختار و فرمول‌بندی تولید کاتالیزگر از جمله عوامل مهم جرم‌گرفتگی در واکنشگاه‌های پلی‌اتیلن است. با تغییر فرمول‌بندی ساخت کاتالیزگر و نیز پایه نگهدارنده آن و استفاده از پایه و کاتالیزگری که سبب کاهش مقدار پودر ریز می‌شود، می‌توان از شدت جرم‌گرفتگی کاست. در این باره

در سال‌های اخیر، استفاده از پایه‌های نگهدارنده سیلیکایی و همچنین عناصر فلزی تیتانیومی مختلف از قبیل تیتانیم آلکوکسید به چشم می‌خورد که به کاهش مقدار ذرات ریز منجر می‌شود. از جمله عوامل مؤثر بر انتخاب نگهدارنده می‌توان به اندازه اولیه، میزان خلل و فرج، سطح مقطع، میزان مقاومت مکانیکی و غیره اشاره کرد. مطالعات نشان می‌دهد، تغییر ریزساختار کاتالیزگر با اعمال عملیات گرمایی بر نگهدارنده و اصلاح سطح و خردایش آن نیز می‌تواند به کاهش مقدار جرم‌گرفتگی منجر شود [۴۰، ۳۹].

با تغییر ریزساختار کاتالیزگر نیز می‌توان میزان موم تولیدی در فرایند و در نتیجه جرم‌گرفتگی ناشی از آن را کاهش داد. در این باره پژوهشگران، استفاده از دهنده‌ها در فرایند ساخت کاتالیزگر را به‌عنوان مؤثرترین راه برای کاهش مقدار موم شناسایی کرده‌اند. در سال‌های اخیر، شرکت‌های دارای لیسانس فناوری دوغابی از قبیل Phillips، Inoes، Sabic، Basell و سایرین استفاده از دهنده‌های سیلانی، اتری، استری و غیره را در فرمول‌بندی ساخت کاتالیزگر به‌عنوان عامل مؤثر بر کاهش مقدار موم تولیدی در فرایند پلیمرشدن گزارش کرده‌اند [۴۴-۴۱].

کنترل دمای واکنشگاه

کنترل دمای واکنشگاه در تشدید یا تضعیف جرم‌گرفتگی نقش اساسی دارد. اگر دما از حد بهینه کمتر باشد، ذرات پلیمر برای دفع انتقال گرما به سطح سرد می‌چسبند و جامد می‌شوند و لایه‌ای از پلیمر روی سطح شکل می‌گیرد. اگر دمای واکنشگاه از مقدار بهینه بیشتر باشد، ذرات کاتالیزگر روی سطح فعال شده و پلیمرشدن روی سطح واکنشگاه انجام می‌شود [۴۸-۴۵].

نتیجه‌گیری

عوامل مؤثر بر جرم‌گرفتگی در جداره واکنشگاه در فرایند دوغابی تولید پلی‌اتیلن بررسی شد. در این میان، عوامل مختلف مانند کنترل‌ناپذیری دما، ناخالصی در خوراک و ریزساختار کاتالیزگر به‌عنوان مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر جرم‌گرفتگی شناخته می‌شوند. همچنین، درباره رفع جرم‌گرفتگی و جلوگیری از ایجاد و تشدید آن راهکارهای مختلفی چون استفاده از پوشش‌های ضد جرم‌گرفتگی و همچنین عوامل شیمیایی ممانعت‌کننده از تجمع ذرات ارائه شد.

مراجع

1. Thakur A.K., Gupta S.K., and Chaudhari P., Slurry-Phase Ethylene Polymerization Processes: A Review on Multiscale Modeling and Simulations, *Rev. Chem. Eng.*, **38**, 539–568, 2022.
2. Fontes C.H. and Mendes M.J., Analysis of an Industrial Continuous Slurry Reactor for Ethylene–Butene Copolymerization, *Polymer*, **46**, 2922–2932, 2005.
3. Jani F., Adhamdoust S.R., Hosseini S., Afzali S.K., Houshmandmoayed S., and Sepahi A., Process Monitoring of Polyolefin Slurry-Phase Polymerization in Continuous Stirred-Tank Reactor via Analysis of Acoustic Emission Waves, *Braz. J. Chem. Eng.*, **41**, 385–397, 2024.
4. Moeini N., Teimoury H., Salimi M. et al., Influence of the Reaction Conditions on the Ziegler-Natta Catalyzed Ethylene Polymerization: Kinetics and Properties of the Resulting Polymers, *Polymer*, **293**, 126640, 2024.
5. Cardoso M.N. and Fisch A.G., Mechanism of Fouling in Slurry Polymerization Reactors of Olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 9426–9432, 2016.
6. Pang H.-W., Forsuelo M., Dong X. et al., Detailed Multiphase Chemical Kinetic Model for Polymer Fouling in a Distillation Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**, 14266–14285, 2023.
7. Wang D., Yang G., Guo F., Wang J., and Jiang Y., Progress in Technology and Catalysts for Continuous Stirred Tank Reactor Type Slurry Phase Polyethylene Processes, *Petrol. Chem.*, **58**, 264–273, 2018.
8. Bazgir H. and Issaabadi Z., Technologies and Catalysts for the Production of Polyethylene by Slurry Process: Patent Review, *Polymerization (Persian)*, **12**, 3-13, 2022.
9. Bazgir H., Hosseini S.H., Sepahi A., Houshmand Moayed S., Afzali K., and Partovi-Rad A., Influence of Trimodal Polymerization on Melt Rheology, Thermal, and Mechanical Properties of HDPE Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **64**, 2374–2386, 2024.
10. Habashi R.B., Najafi M., and Zarghami R., A Comparative Monte Carlo Simulation of HDPE Synthesis with Bimodal Molecular Weight Distribution: Evaluating Slurry and Solution Processes Using Dual-Site Metallocene Catalyst, *Mol. Simul.*, **50**, 420–439, 2024.
11. Maziero E.V., Salles R.B., Tovar L.P., Tanabe E.H., and Bertuol D.A., Fractionation of Polyethylene Wax by Pilot-Scale Molecular Distillation: New Insights on Process Development, *Chem. Eng. Res. Des.*, **152**, 201–215, 2019.
12. Jongkind M.K., Rivera-Torrente M., Nikolopoulos N., and Weckhuysen B.M., Influence of Pore Structure and Metal-Node Geometry on the Polymerization of Ethylene over Cr-Based Metal–Organic Frameworks, *Chem. Eur. J.*, **27**, 5769–5781, 2021.
13. Bouzid D. and McKenna T.F.L., Improving Impact Poly(propylene) Morphology and Production: Selective Poisoning of Catalyst Surface Sites and the Use of Antistatic Agents, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 13–19, 2006.
14. Li B., Guo Z., Zheng L., Shi E., and Qi B., A Comprehensive Review of Wax Deposition in Crude Oil Systems: Mechanisms, Influencing Factors, Prediction and Inhibition Techniques, *Fuel*, **357**, 129676, 2024.
15. AlMaadeed M.A., Labidi S., Krupa I., and Ouederni M., Effect of Waste Wax and Chain Structure on the Mechanical and Physical Properties of Polyethylene, *Arab. J. Chem.*, **8**, 388–399, 2015.
16. Yetgin S., Gonen M., Savrik S.A., and Balkose D., Polyethylene Wax: Uses, Characterization, and Identification, *Imidic Polym. Green Polym. Chem.*, 265–284, 2021.
17. Hohlen A., Augustin W., and Scholl S., Investigation of Polymer Depositions During the Synthesis in a Heat Exchanger, *Chem. Ing. Tech.*, **92**, 629–634, 2021.
18. Karimi Shoar Z., Pourpasha H., Zeinali Heris S., Mousavi S.B., and Mohammadpourfard M., The Effect of Heat Transfer Characteristics of Macromolecule Fouling on Heat Exchanger Surface: A Dynamic Simulation Study, *Can. J. Chem. Eng.*, **101**, 5802–5817, 2023.
19. Shaikh K., Newaz K.M.S., Zubir M.N.M. et al., A Review of Recent Advancements in the Crystallization Fouling of Heat Exchangers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **148**, 12369–12392, 2023.
20. Rohman F.S., Murat M.N., Idris I. et al., Fouling Resistance Study in Industrial Tubular Reactor for Low Density Polyethylene Production, *Mater. Today: Proc.*, 2023.
21. Rohman F.S., Muhammad D., Azmi A., and Murat M.N., Estimation of Fouling Thickness in Low Density Polyethylene Tubular Reactor Process Using Soft Sensor Model, *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2023.
22. Zhang J., Wang C., and Zhao H., Dynamic Surfaces of Latex Films and Their Antifouling Applications, *J. Colloid Interface Sci.*, **654**, 1281–1292, 2024.
23. Klinkert A., Friedrich Z., Glatt E., Augustin W., and Scholl

- S., Polymer versus Polymerization Fouling: Basic Deposition Mechanisms During Emulsion Polymerization by the Example of a Vinyl Acetate and Versa 10 Copolymer, *Macromol. React. Eng.*, 2300057, 2024.
24. Urrutia J. and Asua J.M., Reactor Fouling in Emulsion Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10502–10510, 2021.
25. Neßlinger V., Rust S., Atlanov J., Pauer W., and Grundmeier G., Monitoring Polymeric Fouling in a Continuous Reactor by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Chem. Ing. Tech.*, **96**, 291–299, 2024.
26. Welzel S. and Nieken U., Fouling During Polymerization in Different Continuous Reactor Setups, *Chem. Ing. Tech.*, **96**, 2024.
27. Field R., Fundamentals of Fouling, in *Membrane Water Treatment*, Peinemann K.-V., Nunes S.P. (Eds.), 1st ed., vol. 4, Wiley-VCH, 1–23, 2010.
28. Mousavi M., Hakim S., and Nekoomanesh M., Effect of Fatty Amine and Perfluorocarbon as Anti-fouling Agent on the Catalyst Activity and Titanium Oxidation State in Slurry Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 257–260, 2006.
29. Abedi S., Majdabadi-Farahani N., Daftari-Besheli M., Ghasempour H., and Azadi F., Promoting Ethylene Polymerization through Cocatalyst Modification, *Polym. Bull.*, **72**, 2377–2388, 2015.
30. Hancock J.M., Robson I., and Vachon J., A Chemist, COs Perspective on Organic Fouling in Ethylene Operations: Update, *Hydrocarb. Proc.*, 2015.
31. Burdett I.D. and Eisinger R.S., Ethylene Polymerization Processes and Manufacture of Polyethylene, in *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, Wiley, 61–103, 2017.
32. Liu Y.A. and Sharma N., Ziegler–Natta Polymerization: HDPE, PP, LLDPE, and EPDM, in *Integrated Process Modeling, Advanced Control and Data Analytics for Optimizing Polyolefin Manufacturing*, Wiley-VCH, 163–265, 2023.
33. Goller A., Obenauf J., Kretschmer W.P., and Kempe R., The Highly Controlled and Efficient Polymerization of Ethylene, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **62**, e202216464, 2023.
34. Mundil R., Bravo C., Merle N., and Zinck P., Coordinative Chain Transfer and Chain Shuttling Polymerization, *Chem. Rev.*, **124**, 210–244, 2023.
35. Han X.-W., Zhang X., Zhou Y. et al., Circular Olefin Copolymers Made de Novo from Ethylene and α -Olefins, *Nat. Commun.*, **15**, 1462, 2024.
36. Li F. and Liu W., Progress in the Catalyst for Ethylene/ α -Olefin Copolymerization at High Temperature, *Can. J. Chem. Eng.*, **101**, 4992–5019, 2023.
37. Aarts J., Syed A., Bouyahyi M., Jasinska-Walc L., Delsman E., and Duchateau R., How Chain Transfer Leads to a Uniform Polymer Particle Morphology and Prevents Reactor Fouling, *Macromolecules*, **54**, 696–702, 2021.
38. Mundil R., Bravo C., Merle N., and Zinck P., Coordinative Chain Transfer and Chain Shuttling Polymerization, *Chem. Rev.*, **124**, 210–244, 2023.
39. Fu Z., Xu J., Zhang Y., and Fan Z., Chain Structure and Mechanical Properties of Polyethylene/Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) In-Reactor Alloys Synthesized with a Spherical Ziegler–Natta Catalyst by Gas-Phase Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 640–647, 2005.
40. Mun T.C., Production of Polyethylene Using Gas Fluidized Bed Reactor, *Hydrocarb. Proc.*, 2003.
41. Hlatky G.G., Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1347–1376, 2000.
42. Nowlin T.E., Lo F.Y., Shinomoto R.S., and Shirodkar P.P., Process and a Catalyst for Preventing Reactor Fouling, Google Patents, 1995.
43. Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt R., Rieger B., and Waymouth R.M., Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 1143–1170, 1995.
44. Murray R.E. and Mawson S., Olefin Polymerization Catalyst System, Google Patents, 2001.
45. Morgan C.K., Pradhan S.A.H., and Ackman M.W., Polymerization Reactor and Related Process, Google Patents, 2014.
46. Carloff R., Heid J., and Pickenaeker O., Stirred-Tank Reactor and Method for Carrying Out a Polymerisation Reaction Using Said Type of Stirred-Tank Reactor, Google Patents, 2012.
47. Ren X., Wang L., Fu H., Wang Y., Hu D., and Feng X., Interfacial Polymerization Process Based on Diffusion Control: Role of Chemical Composition and Morphology on Fouling Resistance, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**, 110511, 2023.
48. Yuan R., Lin R., Lu C., Yang Z., Wang X., and Zhang L., Influence of Polymer on Fouling and Heat Transfer on Metal Surfaces, *Appl. Therm. Eng.*, **225**, 120232, 2023.