

مطالعه و بررسی اثر محیط واکنش در دو حالت خشک و متراکم بر میزان انتقال حرارت و محصول دهی راکتورهای بسپارش فاز گازی

احمدعلی شکری^{۱*}، مینا فراهانی^۲، مهدی بابائی^۳

کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، مرکز اراک

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۸/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۱۹

پیام‌نگار: a.shokri@npc-rt.ir

چکیده

افزایش میزان انتقال حرارت از بستر راکتورهای فاز گازی تولید پلی‌الفین، به عنوان راهکاری برای افزایش حجم تولید راکتورهای موجود مطرح است. کارکرد راکتور فاز گازی در حالت عملیاتی تراکمی به عنوان روشی موثر در افزایش میزان انتقال حرارت، مستلزم انتخاب درست عامل تراکمی است. عامل تراکمی مناسب، علاوه بر افزایش ظرفیت حرارتی گاز گردشی با افزایش حلالیت گاز در ذره بسپار در حال رشد، و در پی آن افزایش غلظت موضعی اتیلن، سرعت واکنش را نیز افزایش می‌دهد. نوع و میزان عامل القای تراکمی (جزء قابل تراکم گاز گردشی)، بر میزان افزایش سرعت بسپارش، جذب حرارت، خواص محصول و هیدرودینامیک بستر موثر است؛ در نتیجه چالش مطرح در این مورد، دستیابی به شرایط بهینه کاربرد عامل القای تراکمی است. مباحث ترمودینامیکی و ارائه مدل فرایندی با قابلیت پیشگویی سرعت بسپارش در شرایط عملیاتی مختلف می‌تواند موضوع مطالعات آتی در این زمینه باشد.

کلیدواژه‌ها: راکتور بستر سیال بسپارش گازی، انتقال حرارت، سرعت بسپارش، حالت تراکمی.

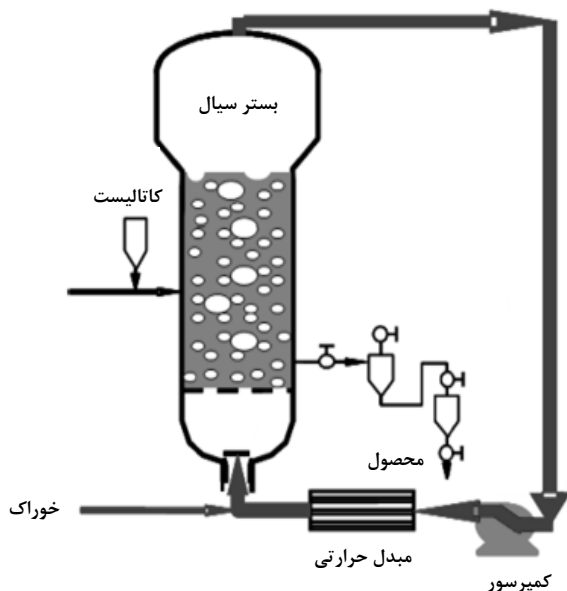
۱. مقدمه

قرار گرفته است. به دلیل گرما زا بودن واکنش بسپارش الفین‌ها، انتقال حرارت از بستر راکتور، یکی از مهمترین عواملی است که سرعت تولید را محدود می‌کند [۱]. بنابراین، به کارگیری روش‌هایی برای افزایش میزان انتقال حرارت، افزایش سرعت تولید و محصول دهی را در پی خواهد داشت. کارکرد راکتور در حالت عملیاتی تراکمی میزان حرارت منتقل شده را افزایش می‌دهد. بسته به نوع عامل القای تراکمی مورد استفاده میزان حرارتی که از بستر گرفته می‌شود و اثری که بر کیفیت فرایند و محصول تولیدی می‌گذارد؛ متفاوت است.

با وجود بازار بزرگ پلی‌الفین‌ها (در حدود ۱۱۳ میلیون تن در سال)، همچنان مصرف این دسته از مواد، همچنان روند رو به رشدی می‌پیماید و سهم عمده‌ای از بازار مصرف پلاستیک‌ها را به خود اختصاص می‌دهد. هزینه کم تولید و برخورداری از طیف وسیعی از خواص که آن‌ها را برای کاربردهای مختلفی قابل مصرف می‌کند، از مهمترین عوامل رشد مصرف پلی‌الفین‌هاست.

به دلیل افزایش تقاضای پلی‌الفین‌ها، افزایش محصول دهی و بازدهی راکتورهای موجود با حجم مشخص، از جنبه اقتصادی مورد توجه

* اراک، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، بخش پژوهش‌های پلیمری



شکل ۱. راکتور بسپارش بستر سیال اتیلن [۳].

رشد ذره در راکتور با نفوذ تکپار گازی و دسترسی به سایت‌های فعال کاتالیست رخ می‌دهد (شکل (۲)). در طی انجام بسپارش، گرما آزاد می‌شود (شکل (۳)). بنابراین، به دلیل گرمازا بودن بسپارش ($110-100$ kJ/mol)، ثابت ماندن دما در گرو انتقال حرارت مناسب از داخل بستر به بیرون است. ظرفیت حرارتی پایین گاز گردش در راکتور سبب می‌شود میزان پیشرفت واکنش در هر چرخه، تنها ۲ تا ۵ درصد باشد. ثابت نگه داشتن دمای راکتور بسپارش موضوع مهمی است؛ زیرا بالا رفتن دمای داخل راکتور می‌تواند آثار را همچون تخریب کاتالیست یا رزین، نرم شدن ذرات بسپار، به هم چسبیدن آن‌ها بر اثر برخورد با یکدیگر و تشکیل کلوخه^۱ در پی داشته باشد. تشکیل کلوخه موجب عدم سیالیت مناسب در راکتور می‌شود. بنابراین، میزان بسپار تولیدی، در راکتوری با حجم مشخص و طی مدت زمان مشخص، با میزان حرارتی که می‌تواند از بستر انتقال یابد، ارتباط مستقیم دارد [۳].

بر اساس منابع موجود بحث انتقال حرارت در واکنش‌های فاز گازی نسبت به سایر واکنش‌های فاز مایع یا دوغابی، از اهمیت بیشتری برخوردار است [۳].

در این نوشتار تلاش شده بازدهی روش‌های انتقال حرارت در فرایند فاز گازی بسپارش و نیز آثار آن بر کیفیت فرایند، هیدرودینامیک بستر و ویژگی‌های محصول بررسی شود.

۲. مفاهیم انتقال حرارت در راکتور فاز گازی

بسپارش واکنشی گرمازا است که حذف آثار ناشی از بالا رفتن دما طی واکنش و تثبیت شرایط عملیاتی بسپارش مستلزم به‌کارگیری روشی مناسب برای انتقال حرارت از محیط داخل راکتور است. درک آنچه درون یک راکتور فاز گازی بسپارش رخ می‌دهد؛ حالت‌های مختلف انتقال حرارت و عملکرد آن‌ها، گام نخست در نیت ارائه روشی جدید و یا بهبود کارایی روش‌های موجود نیز به‌شمار می‌آید.

۱-۲ راکتورهای بسپارش فاز گازی

راکتورهای فاز گازی بسپارش الفین‌ها، به دلیل برخورداری از کمترین آثار آلودگی محیطی، نیاز به سرمایه ثابت پایین و امکان تولید طیف گسترده‌ای از محصولات، به عنوان اصلی‌ترین روش تولید پلی‌الفین‌ها شناخته شده‌اند [۲]. در شکل (۱)، طرح کلی راکتور فاز گازی را مشاهده می‌کنید. خوراک گازی راکتور مخلوطی از اتیلن، همتکپارها، هیدروژن و سایر اجزای خنثی است که علاوه بر فراهم کردن امکان سیالیت، انتقال حرارت را از محیط راکتور نیز میسر می‌کند. به طور کلی، راکتورهای صنعتی بستر سیال در دمای ۷۵ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۰ تا ۴۰ اتمسفر، کار می‌کنند. سرعت ظاهری گاز، ۵ تا ۱۰ برابر حداقل سرعت سیالیت است و کاتالیست پیوسته به راکتور خوراند می‌شود [۳].

با بیشتر شدن قطر راکتور در بخش بالایی آن، ذرات بسپار سیال از جریان گاز جدا می‌شوند، گاز واکنش نکرده از بالای راکتور و بسپار تولیدی از پایین راکتور خارج می‌شود. تکپار جدید به عنوان جایگزین تکپار مصرف شده، با گاز خروجی مخلوط می‌شود، از انتهای راکتور و با عبور از توزیع‌کننده گاز به راکتور وارد می‌شود. راکتور طی یک چرخه پیوسته کار می‌کند؛ در یک بخش از چرخه گاز گردش از طریق حرارت ناشی از بسپارش گرم و در بخش دیگری حرارت جذب شده از طریق سیستم خنک‌کننده خارج از راکتور گرفته می‌شود.

1. Agglomeration

یکی از راه‌های متداول برای افزایش انتقال حرارت در این راکتورها، سرد کردن گاز تا دمای زیر نقطه شبنم آن است تا به صورت دو فازی، مخلوطی از گاز و مایع درآید. به منظور وقوع حالت تراکم در مبدل سرد سازی گاز، نقطه شبنم گاز باید افزایش یابد. در پروانه‌های بهره‌برداري به روش‌های مختلفی اشاره شده است، از جمله آنها افزایش فشار یا کاهش درصد اجزای گاز گردشی تراکم‌ناپذیر را باید برشمرد.

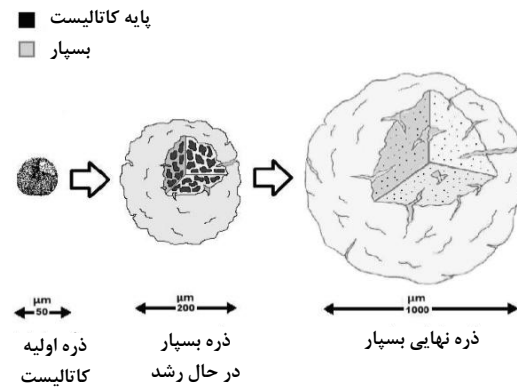
وقتی راکتور بستر سیال در حالت تراکمی کار می‌کند، جریان گاز گردشی نه تنها حاوی اتیلن، نیتروژن، هیدروژن و در برخی موارد همتکپار است؛ بلکه یک عامل القای تراکم نیز دارد. در این حالت، عامل القای تراکم در جریان گاز گردشی با سرد شدن در مبدل خارج از راکتور تا زیر نقطه شبنم آن، مایع می‌شود. جریان دو فازی حاصل می‌تواند از زیر صفحه توزیع کننده یا فاز مایع به صورت جداگانه، به راکتور وارد شود. در هر دو حالت، تبخیر سریع فاز مایع در داخل راکتور، و امکان افزایش میزان حرارت گرفته شده از داخل راکتور، فراهم می‌آید. در پی افزایش انتقال حرارت، بازده بالاتر از حجم مشابه راکتور، و افزایش سرعت محصول دهی، نسبت به حالت خشک رخ می‌دهد [۶].

بر اساس مطالعات انجام شده، می‌توان گفت برای حالت‌های عملیاتی تراکمی متداول، تبخیر مایع سریع است و احتمال این که عامل القای تراکم بیش از چند ثانیه به شکل مایع باقی بماند، وجود ندارد. از آنجا که عوامل القای تراکم باید از نظر شیمیایی خنثی باشند، ترکیباتی چون ایزوپنتان یا نرمال هگزان مستقیماً بر رفتار جایگاه‌های فعال کاتالیست، اثر ندارند. ترکیبات اشباع پنج و شش کربنه به عنوان بهترین عوامل القای تراکم پیشنهاد شده اند. در شکل (۴)، رابطه بین میزان مایع موجود در گاز گردشی و محصول دهی را برای راکتورهای صنعتی مشاهده می‌کنید.

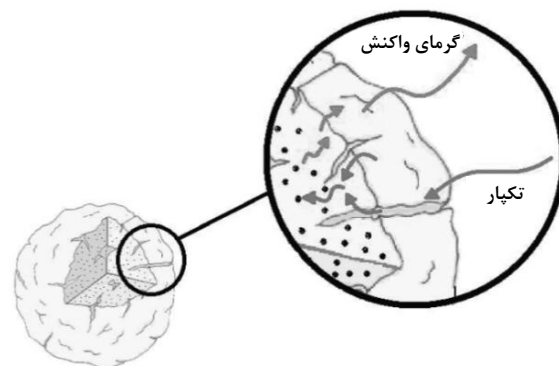
افزایش غلظت جزء قابل تراکم مثل ایزوپنتان، جرم مولکولی گاز گردشی را افزایش می‌دهد، در نتیجه، انرژی لازم برای چرخش گاز افزایش می‌یابد. همچنین، میزان بالای ایزوپنتان ممکن است سبب افزایش چسبندگی رزین شود.

در مجموع می‌توان گفت برای کارکرد راکتور در حالت تراکمی، تحقق شرایط زیر ضروری است:

۱. فاز مایع به سرعت در بستر راکتور تبخیر شود؛



شکل ۲. رشد ذره بسیار [۴].



شکل ۳. جذب تکپار و نفوذ در ذره در حال رشد و آزاد شدن گرمای واکنش با سازو کار هدایت [۵].

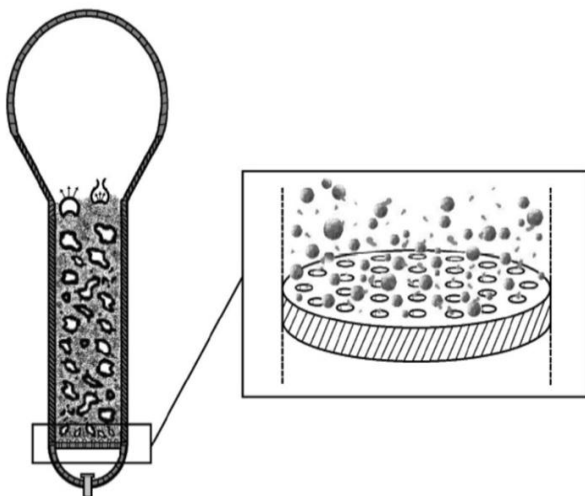
۲-۲ حالت‌های عملیاتی مختلف انتقال حرارت

جریان گاز گردشی علاوه بر فراهم کردن شرایط سیالیت، در جذب حرارت درون راکتور و انتقال آن نقش بسزایی دارد. همانطور که گفته شد، گاز خروجی از بالای راکتور، در یک مبدل حرارتی سرد می‌شود. بسته به میزان سرد شدن و اجزای گاز گردشی، حالت‌های عملیاتی متفاوتی برقرار می‌شود [۶]:

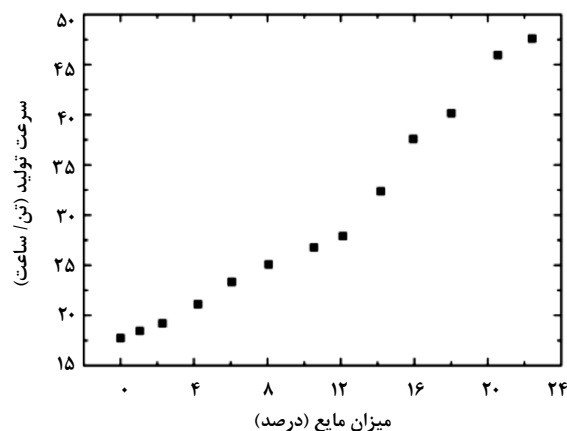
- حالت خشک: گاز خروجی از بالای راکتور تا دمایی بالاتر از نقطه شبنم، سرد شود؛
- حالت تراکمی: زمانی که دمای گاز تا زیر نقطه شبنم کاهش می‌یابد. در این حالت با افزایش میزان انتقال حرارت، ظرفیت تولید راکتور، افزایش می‌یابد؛
- حالت فوق تراکمی: زمانی که میزان مایع موجود در خروجی مبدل بیش از ۱۷/۴٪ وزنی باشد.

در فشار جزئی مربوط به جزء قابل تراکم، معادل ۲/۳ bar تا ۴/۵ bar به ترتیب برای ۱- بوتن و ایزوپنتان و فرض ناچیز بودن افت فشار در مبدل حرارتی، امکان برآورد نقطه شبنم گاز وجود دارد. دمای شبنم ترکیب فاز گازی، با روش ک-ولیو^۱ معادل ۷۷ درجه سلسیوس، برآورده شده است. از مطالب گفته شده می توان نتیجه گرفت که طی برخورد ذرات و قطرات مایع، اثر لایدن فراست وجود ندارد، زیرا دمای سطح ذرات از دمای لایدن فراست (۲۰۰ تا ۲۲۰ درجه سلسیوس) فاصله دارد.

پس این فرض که برخورد کشسان میان ذره و مایع اتفاق می افتد، رد می شود. سناریوی محتمل دیگر، چسبیدن قطره مایع بعد از برخورد آن به ذره است. مطابق شکل (۵)، قبل از آنکه قطره مایع تبخیر شود، در طی سیالیت ممکن است بر اثر برخورد به یک یا چند ذره بچسبد. همچنین ممکن است بخشی از قطره مایع در اثر نیروهای برشی حاصل از جریان گاز، قبل از تبخیر شدن جدا شود، سپس در اثر به هم پیوستن این قطره ها در اثر برخورد، قطرات بزرگتری تشکیل شود که برای تبخیر شدن نیاز به زمان بیشتری دارند. وجود قطرات بزرگتر، احتمال کلوخه شدن و آثار ویرانگر بر سیالیت بستر را تشدید می کند. این پدیده، یکی از دلایلی است که در روش عملیاتی تراکمی، کسر مولی جزء قابل تراکم مورد استفاده را محدود می کند.



شکل ۵. فرایند تبخیر بخش مایع شده از جریان گردشی به محض ورود به راکتور بستر سیال پلی اتیلن [۵].



شکل ۴. رابطه بین میزان مایع موجود در گاز گردشی و سرعت محصول دهی [۳].

۲. از تجمع مایع جلوگیری می شود که باعث خیس شدگی در کف راکتور و تشکیل کلوخه نشود؛
۳. مایع باید در حالتی وارد راکتور شود که کمترین اثر را بر سیالیت بستر بگذارد.
۴. خواص بسیار حاصل تغییر نکند.

۲-۳ توصیف رفتار عامل تراکمی در راکتور فاز گازی

رفتار مایع وارد شده به راکتور با سناریوهای متعددی توصیف شده است. اگر قطره به اندازه کافی کوچک باشد، این احتمال وجود دارد که به محض ورود به راکتور و قبل از آن که هیچ تماسی با ذرات برقرار کند، به صورت یکنواخت، تبخیر شود. اگر دمای ذرات از فاز مایع بسیار بیشتر باشد، برخورد کشسان بین قطرات مایع و ذرات بسیار محتمل است. در این حالت، ذره و قطره، به دلیل فشار بخار بالای ناشی از تبخیر سریع بخشی از قطره که با ذره در تماس است، یکدیگر را می رانند. به این پدیده اثر لایدن فراست^۱ گفته می شود. دمای لایدن فراست برای حالت تراکمی راکتورهای پلی اتیلن از این قرار به دست می آید [۵]:

$$T_{Leid} = T_{sat} + 150 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

بر اساس داده های ارائه شده در پروانه های بهره برداری، جریان گاز حامل مایع در دمای ۵۰ درجه سلسیوس وارد راکتور می شود.

2. K-Value

1. Leidenfrost

جدول ۱. عوامل القای تراکمی مطالعه شده [۴].

عامل القای تراکم	فرمول شیمیایی	نقطه جوش (*C)	فشار بخار (**bar)
نرمال پنتان	C ₅ H ₁₂	۳۶/۱	۳/۶۷
سیکلوهگزان	C ₆ H ₁₂	۸۰/۷	۰/۹۹
نرمال هگزان	C ₆ H ₁₄	۶۸/۸	۱/۴۲
ایزو هگزان	C ₆ H ₁₄	۶۰/۳	۱/۸۲
نرمال اکتان	C ₈ H ₁₈	۱۲۵/۷	۰/۲۳

* نقطه جوش نرمال در فشار ۱ اتمسفر

** فشار بخار در ۸۰ درجه سلسیوس

در اینجا، k_p ثابت سرعت انتشار، C^* غلظت موضعی سایت‌های فعال در یک برش خاص کاتالیست و $[M]_{amorph.pol}^{loc}$ غلظت موضعی اتیلن در فاز بی‌ریخت اطراف برش کاتالیست است. هر عاملی که بر غلظت موضعی اتیلن داخل ذره در حال رشد اثر بگذارد، سرعت موضعی بسپارش و محصول‌دهی کلی را نیز تغییر می‌دهد. غلظت موضعی اتیلن با دو عامل تعیین می‌شود: الف. ترمودینامیک جذب تعادلی تکپار از فاز گاز به فاز بسپار؛ و ب. مقاومت انتقال جرم در ذره بسپار که با نفوذ مؤثر تکپار در ذره در حال رشد بیان می‌شود. انتقال جرم در بسپارهای بلوری، واکنش‌هایی با سرعت زیاد و در ذرات با تخلخل پایین، حائز اهمیت است. بنابراین می‌توان گفت در بسپارش اتیلن، جذب تعادلی عامل تعیین‌کننده است. وجود یک جزء سنگین‌تر در ترکیب درصد فاز گاز، حلالیت جزء سبک‌تر در فاز بی‌ریخت بسپار را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، نفوذ اتیلن در بسپاری که با جزء سنگین‌تر متورم شده، بیشتر است. دلیل این امر آن است که نفوذکننده می‌تواند به عنوان حلال موضعی بر زنجیرهای بسپاری بی‌ریخت داخل ذرات عمل کرده و اثر نرم‌کنندگی داشته باشد [۴].

افزایش همزمان حلالیت و نفوذ، با افزایش فشار جزئی عامل القای تراکم، به افزایش غلظت موضعی اتیلن در فاز بی‌ریخت بسپار در اطراف جایگاه‌های فعال کاتالیستی منجر شده و ازدیاد سرعت بسپارش حاصل آن است که در شکل (۶)، قابل مشاهده است.

بنابراین، مشاهده شده است که سرعت لحظه‌ای بسپارش اتیلن در حضور عامل تراکمی، افزایش نشان می‌دهد. این افزایش به اثر عامل

وقتی یک قطره سرد شده مایع وارد محیط داغ می‌شود، ابتدا دمایی قطره به دلیل انتقال حرارت از محیط راکتور، به سرعت بالا می‌رود. سپس با افزایش دمای قطره و در پی آن سرعت تبخیر، سرعت بالا رفتن دما کند می‌شود. در نهایت قطره به یک دمای پایدار می‌رسد که در آن حرارت انتقال یافته از طریق هدایت، مصرف می‌شود، به این دما؛ وت-بالب^۱ گفته می‌شود. برای تبخیر قطره در حضور ذرات جامد این دمای حالت پایدار ممکن است با دمای وت-بالب متفاوت باشد، زیرا زمانی که قطره و ذرات با هم برخورد می‌کنند، انتقال حرارت صورت می‌گیرد [۵].

در مطالعه‌ای که به بررسی تبخیر قطره عامل القای تراکم پرداخته، گزارش شده است که روند تبخیر قطره در ارتفاع یک تا دو متری از کف راکتور، تکمیل می‌شود [۷].

۳. اثر عوامل تراکمی مختلف بر فرایند بسپارش

همانطور که گفته شد. در راکتورهای بسپارش با حالت عملیاتی تراکمی، جریان گردشی حاوی عامل القای تراکم است. این ترکیب معمولاً یک آلکان اشباع ۴ تا ۶ کربنه است. جریان گردشی تا زیر نقطه شبنم آن، سرد، به صورت جزئی مایع و از انتهای راکتور وارد آن می‌شود. گرمای نهان تبخیر مایع موجود در جریان گردشی، از گرمای ناشی از بسپارش تأمین می‌شود. حضور عامل القای تراکم، علاوه بر تغییر ظرفیت حرارتی جریان گردشی، در راکتور به عنوان نرم‌کننده ذرات بسپاری نیز عمل می‌کند. نرم شدن فاز بی‌ریخت بسپار، حلالیت گاز در ذرات بسپار را افزایش می‌دهد. حاصل افزایش حلالیت، ازدیاد چشمگیر سرعت واکنش است [۸].

گزارش شده است که عوامل القای تراکمی مختلف، می‌توانند تأثیر متفاوتی بر میزان افزایش سرعت واکنش بگذارند. در جدول (۱)، چهار نوع عامل القای تراکم مختلف درج شده است.

۳-۱ اثر عامل تراکمی بر سرعت بسپارش

سرعت بسپارش اتیلن، تابعی درجه یک از غلظت اتیلن در سایت‌های فعال است و سرعت موضعی بسپارش داخل ذره را می‌توان با این رابطه بیان کرد [۹]:

$$R_{pol}^{loc} = k_p C^* [M]_{amorph.pol}^{loc} \quad (2)$$

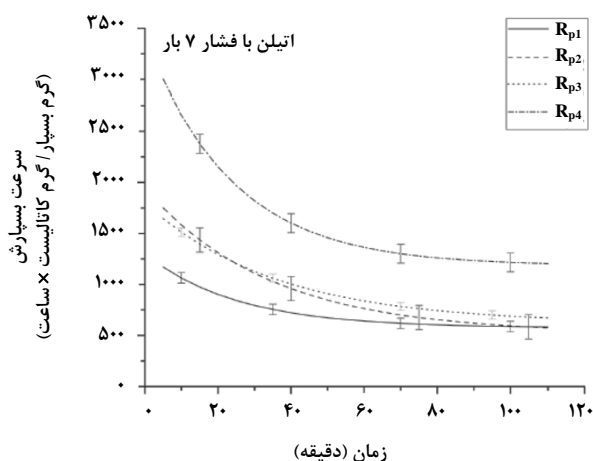
1. Wet-Bulb

تغییرات کسر مولی عامل تراکمی بر میزان انتقال حرارت از بستر، مورد مطالعه قرار گرفته است. معادله حالت پنگ- رابینسون^۱، با اصلاح بوستون- ماتیاس به عنوان بسته ترمودینامیکی برای شبیه‌سازی انتخاب شده است. در همه موارد، غلظت ایزوپنتان چنان تنظیم شده که در خروجی مبدل حرارتی، میزان مایع ۱۷/۴ درصد وزنی باشد [۱۰]. غلظت نیتروژن، پروپان و ایزوبوتان در جدول (۲) درج شده است (کسر مولی واکنش‌گرها ذکر نشده است). افزایش نسبی انتقال حرارت با تقسیم حرارت انتقال یافته با سیال خنثای جایگزین شده (Q) به حرارت انتقالی بیان می‌شود. در حالتی که سیال خنثی نیتروژن است (Q_{base}). همانطور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، پروپان سرعت انتقال حرارت را تا ۴۷٪ و ایزوبوتان ۱۸٪، در مقایسه با حالتی که تنها نیتروژن به کار می‌رود، افزایش می‌دهد.

تراکمی سنگین در افزایش غلظت موضعی اتیلن در جایگاههای کاتالیستی بسیار مرتبط می‌شود که در ذره بسیار درحال رشد پخش شده‌اند. با بیشتر شدن حلالیت عامل تراکمی در بسیار، این اثر بیشتر مشاهده شده است. اثر فشارهای جزئی عامل تراکمی و اتیلن بر سرعت بسیارش بررسی شد. نتایج نشان داده‌اند که هرچه فشار جزئی عامل تراکمی بیشتر شود، سرعت بسیارش با شدت بیشتری افزایش نشان می‌دهد، در حالی که افزایش فشار جزئی اتیلن اثر چشمگیری بر سرعت بسیارش، نشان نداده است [۴].

۳-۲ اثر نوع عامل تراکمی بر میزان انتقال حرارت

همانطور که گفته شد، جایگزینی بخشی از نیتروژن با گاز یا مایعی خنثی نسبت به کاتالیست و واکنش‌گرها و با ظرفیت حرارتی بالاتر، می‌تواند میزان انتقال حرارت از بستر راکتور را افزایش دهد. با شبیه‌سازی واکنش بسیارش اتیلن از طریق نرم‌افزار اسپن پلاس، اثر



شکل ۶. سرعت لحظه‌ای بسیارش اتیلن در ۸۰ °C در حضور ۰ bar، ۱ bar، ۲ bar و ۲/۵ bar ایزوپنتان (به ترتیب R_{p1} ، R_{p2} ، R_{p3} و R_{p4}) [۴].

جدول ۲. جایگزینی عامل تراکمی بجای بخشی از سیال خنثی [۱۰]

Q/Q_{base}	نقطه شبنم (°C)	Q (GJ/h)	کسر مولی ایزوپنتان	کسر مولی جایگزین (پروپان، ایزوبوتان)	کسر مولی نیتروژن	سیال خنثی
۱	۶۲/۵	۱۳۶/۲	۰/۱۷	۰	۰/۴۸	نیتروژن
۱/۴۷	۴۸/۲	۲۰۰/۸	۰/۰۲۲	۰/۶۲۸	۰	پروپان
۱/۱۸	۸۳/۲	۱۶۰/۸	۰/۰۵۰	۰/۲۷۵	۰/۳۲۵	ایزوبوتان

1. Peng- Robinson

از ذره می‌شود و سرعت افزایش دمای ذره کاهش می‌یابد که گام موثری در پیشگیری از تشکیل نقطه داغ^۱ و کلوخه شدن است [۱۱].

۳-۳ اثر عامل تراکمی بر ریخت‌شناسی ذره و خواص بسیار

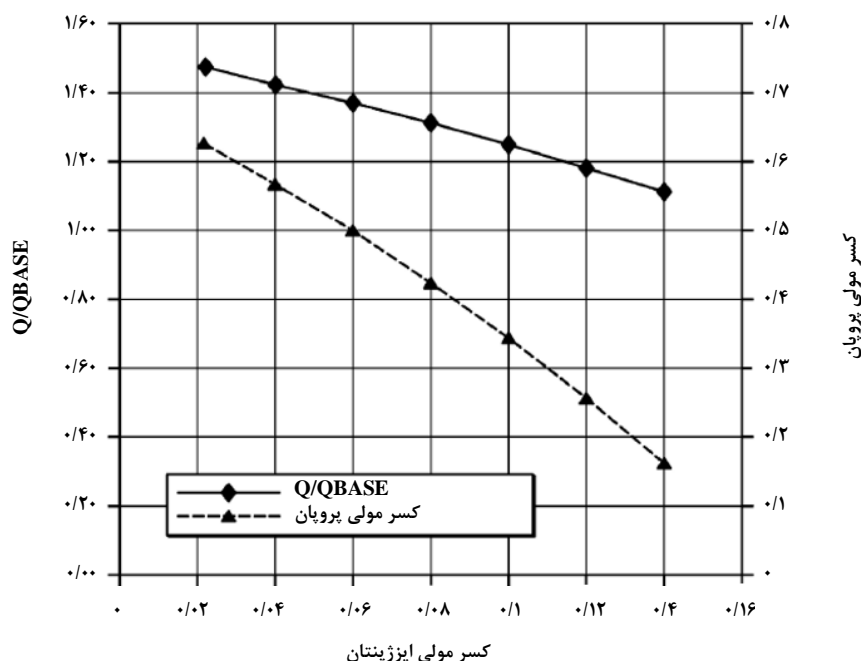
وجود عامل تراکمی، در بسپارش فاز گازی اتیلن، اثر چشمگیری بر بلورینگی و توزیع جرم مولکولی پلی‌اتیلن حاصل می‌گذارد. بلورینگی بسیار تهیه شده در حضور بخار نرمال پنتان یا نرمال هگزان، نسبت به بسپار تهیه شده در حالت خشک (بدون حضور عامل تراکمی)، بالاتر است. این اثر به سینتیک و سازوکار بلوری شدن زنجیرهای بسپاری در حضور عامل تراکمی مربوط می‌شود. در حضور عامل تراکمی، برای جرم مولکولی بالاتر بسپار (در اغلب موارد، بیش از یک میلیون)، افزایش چشمگیر در زمان آسایش زنجیرها، مشاهده می‌شود. همچنین، گزارش شد که در حضور عامل تراکمی، ذرات ضعیف تر شده و میزان تخلخل در آن‌ها افزایش یافته و پدیده کلوخه شدن در راکتور تشدید شده است [۱۲].

از آنجا که پروپان و ایزوپنتان نیز متراکم می‌شوند، غلظت ایزوپنتان با افزایش پروپان یا ایزوپنتان کاهش می‌یابد یا ثابت باقی می‌ماند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید. نتایج حاصل را به شکل معادلات (۳) و (۴) نیز می‌توان بیان کرد [۱۰]:

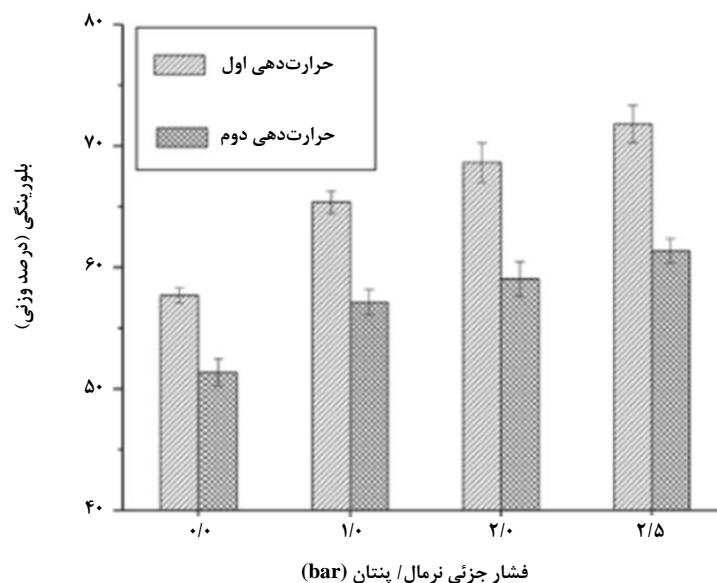
$$X_{\text{propane}} = -8.188 (X_{\text{isopentane}})^2 - 2.5998(X_{\text{isopentane}}) + 0.6882 \quad (3)$$

$$Q/Q_{\text{base}} = -4.8879 (X_{\text{isopentane}})^2 - 2.2436(X_{\text{isopentane}}) + 1.5259 \quad (4)$$

X_{propane} و $X_{\text{isopentane}}$ ، به ترتیب، کسر مولی ایزو پنتان و پروپان‌اند. مسئله دیگر در این مورد، اثر میزان حلالیت عامل القای تراکم (در حالت گازی) در ذره در حال رشد است. نتایج مطالعات اثر حلالیت نرمال هگزان به عنوان عامل القای تراکم نشان داد، زمانی که دمای ذرات بر اثر گرمای واکنش شروع به بالا رفتن می‌کند، در حضور نرمال هگزان، بخشی از انرژی صرف واجذب نرمال هگزان



شکل ۷. تغییرات میزان انتقال حرارت با تغییرات کسر مولی ایزوپنتان [۱۰].

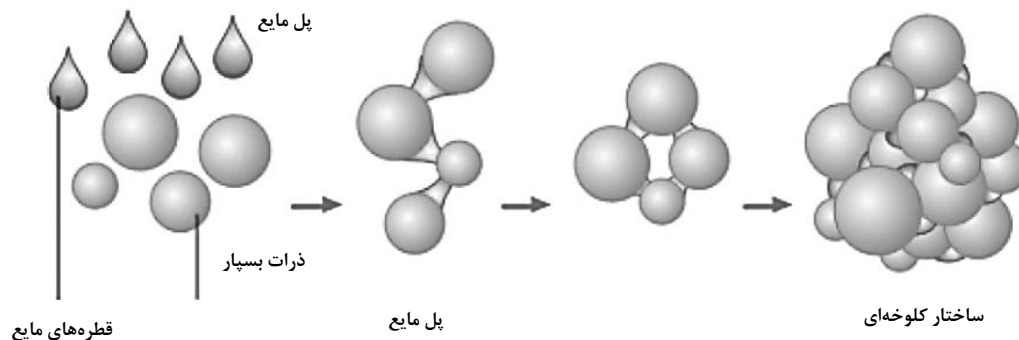


شکل ۸. اثر عوامل تراکمی مختلف بر میزان بلورینگی [۱۲].

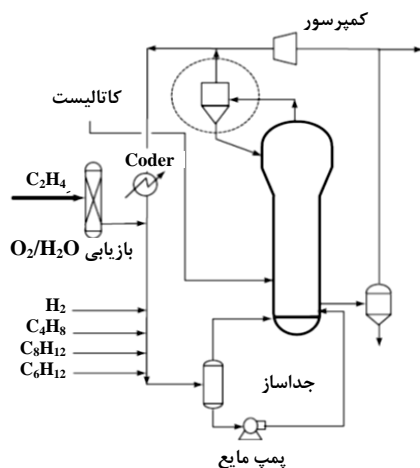
دیواره پایین می‌آیند. به طور کلی، می‌توان گفت حرکت ذرات افزایش می‌یابد. در ابتدا، اندازه حباب‌ها افزایش می‌یابد، سپس تا مقدار ثابتی کوچک می‌شوند. با افزایش دبی جریان مایع یا کاهش دبی گاز، سازوکار پل مایع غالب و کلوخه شدن ذرات بسیار بیشتر می‌شود [۱۳]. در شکل (۹)، روند تشکیل کلوخه از پل مایع را مشاهده می‌کنید.

۳-۴ اثر عامل تراکمی بر هیدرودینامیک بستر سیال

ورود مایع به راکتور فاز گازی می‌تواند با دو سازوکار هیدرودینامیک بستر را تغییر دهد: تبخیر مایع و تشکیل پل مایع بین ذرات. درحالتی که مایع با دبی جریان کم به راکتور تزریق می‌شود، الگوی چرخش ذرات، تحت تأثیر تبخیر مایع موجود در جریان گاز قرار می‌گیرد؛ ذرات بسیار در مرکز راکتور صعود می‌کنند و در نزدیکی



شکل ۹. تشکیل کلوخه ذرات بسیار [۱۳].



شکل ۱۰. فرایند فاز گازی تولید پلی اتیلن با فناوری اینونون [۱۵].

فرایندهای اسفریلین بازل به دو نوع S و C تقسیم بندی می‌شوند. در اسفریلین S، از یک راکتور بستر سیال و کاتالیست زیگلر-ناتا یا کرومی استفاده می‌شود. فرایند اسفریلین C، دارای دو راکتور بستر سیال است که عمدتاً در آن کاتالیست‌های زیگلر-ناتا به کار می‌رود. این فرایندها، خنک سازی به حالت تراکمی را ارائه نمی‌دهند؛ بلکه به جای نیتروژن در آن‌ها، از پروپان که ظرفیت حرارتی بسیار بالاتری نسبت به نیتروژن دارد؛ استفاده می‌شود. در مجموع، می‌توان فرایندهای فازگازی موجود برای پلی‌اتیلن را در جدول (۳) دسته بندی کرد.

شایان ذکر است که در فرایند حالت تراکمی، نسبت گاز به مایع باید به اندازه‌ای کافی بالا باشد که گاز بتواند مایع را در خود نگه دارد. مقدار اضافی عامل القای تراکمی، می‌تواند سبب جمع شدن مایع بر کف راکتور شود و مشکلاتی را در بستر سیال ایجاد کند. علاوه بر این، وجود مقدار زیاد مایع در پایین راکتور، باعث شده تا در هنگام محصول‌گیری، مقداری از آن نیز خارج شود. وجود مایع همراه با محصول باعث می‌شود سیستم محصول‌گیری با ظرفیت کافی کار نکند و بخشی از آن را مایع اشغال کند. نیاز به بخش بازیابی بخار، نیز اهمیت می‌یابد [۱۰].

۵-۳ اثر دما بر سرعت بسپارش در حضور عامل تراکمی

نتایج بررسی اثر دما بر بسپارش در حضور و غیاب عامل تراکمی نشان داد، زمانی که در محیط واکنش عامل تراکمی وجود دارد، برخلاف آنچه انتظار می‌رود با افزایش دما سرعت بسپارش کاهش می‌یابد که این نتایج از آثار رقابتی ناشی از افزایش دما ایجاد می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش دما به دلیل تامین انرژی فعالسازی واکنش، سرعت افزایش می‌یابد و این در واقع سازوکاری است که در حالت خشک رخ می‌دهد. اما افزایش دما حلالیت گاز در فاز بی‌ریخت را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، حضور عامل تراکمی در فاز گازی ظرفیت حرارتی را افزایش می‌دهد که به آن معنی است که اختلاف دما بین ذره و فاز گازی (به ویژه در آغاز بسپارش) نسبت به حالت خشک کمتر است. مجموع این اثرات منجر به کاهش سرعت مؤثر در دمای بالاتر می‌شود [۱۴].

۴. بررسی شرایط عملیاتی فناوری‌های فاز گازی

شرکت یونیون کارباید^۱ برای نخستین بار فناوری تولید پلی‌الفین را، با استفاده از راکتورهای فاز گازی بستر سیالی، به عرصه تجارتي وارد کرد. امروزه راکتورهای پیشرفته این فرایند در حالت تراکمی عمل می‌کنند، که میزان تولید آنها به مراتب بیشتر از قبل شده است.

فرایندهای اینونون جی^۲ و اسفریلین^۳ اصول مشابهی دارند، ولی وضعیت عملیاتی و شرایط آن‌ها متفاوت است. فرایند اینونون (شکل (۱۰))، یک چرخند در خروجی راکتور دارد که ذرات ریز پودر را از جریان برگشتی حذف می‌کند و به ناحیه بالای راکتور برمی‌گرداند. مطابق شکل (۱۰)، یک چرخه جداسازی زیر راکتور قرار دارد که مواد قابل تراکم را از چرخه برگشتی جدا می‌کند. در این فرایند مایعی که در این مرحله جدا شده، از یک نقطه بالای صفحه توزیع‌کننده، به راکتور تزریق و گاز خشک از پایین به راکتور دمیده می‌شود. در سایر فرایندهای حالت تراکمی، مانند فرایند یونیپول^۴، مایع سرد شده پس از اضافه شدن به مخلوط گازی خوراک، در زیر صفحه توزیع‌کننده، به داخل راکتور دمیده می‌شود.

1. Union Carbide
2. Innovene G (INEOS)
3. Spherilene (Basell)
4. Unipol

جدول ۳. شرایط راکتورهای فرایندهای بستر سیال [۱۶].

فرایند	نوع راکتور	حالت عملیات	دمای راکتور (°C)	فشار راکتور (bar)	زمان اقامت (ساعت)
یونیپول	بستر سیال	تراکمی / فوق تراکمی	۹۰-۱۱۰	۲۰-۲۵	۲
لوپوتگ جی	بستر سیال	تراکمی	۹۰-۱۱۰	۲۰-۲۵	۲
اسفریلین	بستر سیال	غیر تراکمی	۹۰-۱۱۰	۲۰-۲۵	۳
اینون	بستر سیال	تراکمی			۲

۵. چشم‌انداز آینده

پس از پیشنهاد کارکرد راکتور در حالت تراکمی به منظور ارائه راهکاری برای افزایش میزان حرارت انتقالی از داخل راکتور، انتخاب عامل تراکمی مناسب مورد توجه محققان قرار گرفت. علاوه بر بررسی افزایش میزان انتقال حرارت، به مطالعه آثار حضور عامل تراکمی بر چگونگی فرایند و محصول تولیدی نیز پرداخته شد [۱۴]. با مطرح شدن وابستگی آثار حضور عامل تراکمی به دمای فرایند، بحث ترمودینامیک و مدل کردن فرایند بر اساس مدل‌های ترمودینامیکی در این زمینه گشوده شد [۱۷ و ۱۸]. به نظر می‌رسد مطالعات آتی در این زمینه با هدف ارائه مدل فرایندی کامل با قابلیت پیش‌گویی رفتار فرایند در شرایط عملیاتی مختلف و با تکیه پدیده انتقال جرم و حرارت، شکل گرفته و نیاز به جزییات ترمودینامیکی بیشتری شامل بحث حلالیت در سیستم‌های چندجزیی احساس می‌شود.

۶. نتیجه‌گیری کلی

روند رو به رشد بازار مصرف پلی‌الفین‌ها، افزایش حجم تولید و بازدهی راکتورهای تولید پلی‌الفین را به صورت یکی از چالش‌های مطرح در این زمینه درآورده است. راکتورهای فاز گازی به دلیل برخورداری از کمترین آثار آسیب‌زای زیست محیطی و صرفه اقتصادی گزاف، فرایند اصلی تولید پلی‌الفین‌ها محسوب می‌شود. در فرایند فاز گازی، به دلیل گرمازا بودن واکنش بسپارش الفین‌ها، انتقال حرارت از بستر راکتور، یکی از مهمترین عواملی است که سرعت تولید را محدود می‌کند. به همین منظور در این مقاله با هدف دستیابی به مناسب‌ترین روش انتقال حرارت در راکتورهای

فاز گازی، به بررسی دو حالت عملیاتی خشک و تراکمی و آثار حضور عامل تراکمی بر فرایند و محصول تولیدی پرداخته شده است. استفاده از عامل القای تراکمی، هیدروکربن‌های اشباع ۴ تا ۶ کربنه، به منظور افزایش ظرفیت حرارتی جریان گردشی و سرد کردن آن تا دمای زیر نقطه شبنم، و به بیانی دیگر عملکرد راکتور در حالت عملیاتی تراکمی، یکی از راهکارهای پیشنهادی به منظور افزایش انتقال حرارت از بستر راکتور به‌شمار می‌آید. حضور عامل تراکمی، از طریق افزایش حلالیت گاز در ذره بسپار در حال رشد، و در پی آن افزایش غلظت موضعی اتیلن نیز، به افزایش سرعت واکنش کمک می‌کند. نوع عامل تراکمی به کار رفته، می‌تواند بر میزان افزایش سرعت واکنش تأثیر متفاوتی بگذارد. هرچه فشار جزئی عامل تراکمی بیشتر باشد، افزایش سرعت بسپارش به میزان بیشتری خواهد بود. جایگزینی نیتروژن با پروپان تا ۴۷٪ میزان انتقال حرارت را افزایش می‌دهد. عامل القای تراکمی بر بلورینگی و خواص بسپار حاصل نیز تأثیرگذار است. با افزایش فشار جزئی عامل القای تراکمی، بلورینگی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، حضور عامل القای تراکمی سبب تشکیل ذرات با ساختار ضعیف‌تر و تخلخل بیشتر می‌شود. کم بودن دبی جریان عامل القای تراکمی، سازوکار تبخیر مایع و بالا بودن آن، سازوکار تشکیل پل مایع را به هیدرودینامیک بستر تحمیل می‌کند، که تشکیل پل مایع، بستر را برای ایجاد کلوخه آماده می‌کند. نسبت گاز به مایع نیز باید به اندازه‌ای کافی زیاد باشد که گاز بتواند مایع را در خود نگه دارد و از جمع شدن مایع در کف راکتور جلوگیری شود. بنابراین، یافتن میزان بهینه عامل القای تراکم به کار رفته، که در کنار افزایش میزان انتقال حرارت و سرعت بسپارش، بر سیالیت بستر و خواص محصول اثر نامطلوبی نگذارد،

- [9] Namkajorn, M., Alizadeh, A., Somsook, E., McKenna, T., "Condensed-Mode Cooling for Ethylene Polymerization: The Influence of Inert Condensing Agent on the Polymerization Rate", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215(9), p: 873-878, (2014).
- [10] Hendrickson, G. G., "Method for operating a gas phase polymerization reactor", Edt.: 2 Google Patent, London, p: 88-112, (2009).
- [11] Alizadeh, A., McKenna, T. F., "Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: The Influence of the Heat of Sorption", *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(5), p: 419-433, (2014).
- [12] Namkajorn, M., Alizadeh, A., Romano, D., Rastogi, S., McKenna, T., "Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: Part III. The Impact of Induced Condensing Agents on Particle Morphology and Polymer Properties", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(13), p: 1521-1528, (2016).
- [13] Zhou, Y., Shi, Q., Huang, Z., Wang, J., Yang, Y., "Effects of liquid action mechanisms on hydrodynamics in liquid-containing gas-solid fluidized bed reactor", *Chemical Engineering Journal*, 285, p: 121-127, (2016).
- [14] Andrade, F. N., McKenna, T. F., "Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: Part IV. The Effect of Temperature in the Presence of Induced Condensing Agents", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218(20), p: 248-256, (2017).
- [15] Lalanne-Magne, C. V., Daire, E. D., Soulier, B. P., Isnard, J. P., "Polymerisation process", Edt.: 2, Google Patents, USA, p: 201-218, (2001).
- [16] Asua, J., "Polymer reaction engineering", Edt.: 2, John Wiley & Sons, UK, p: 425-513, (2008).
- [17] Alizadeh, A., Chmelar, J., Sharif, F., Ebrahimi, M., Kosek, J., McKenna, T. F., "Modeling Condensed Mode Operation for Ethylene Polymerization: Part I. Thermodynamics of Sorption", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(5), p: 1168-1185, (2017).
- [18] Alves, R., Bashir, M. A., McKenna, T. F., "Modeling Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: Part II. Impact of Induced Condensing Agents on Ethylene Polymerization in an FBR Operating in Super-Dry Mode", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(46), p: 13582-13593, (2017).
- حائز اهمیت است. فناوری‌های موجود برای تولید پلی‌الفین‌ها، به منظور افزایش بازدهی راکتورهای خود، امکان ایجاد تراکم گاز در فرایند را فراهم می‌کند، به طوری که شرکت یونیون کار باید با فراهم آوردن حالت عملیاتی تراکمی و فوق تراکمی، بازدهی راکتورهای خود را به مراتب افزایش داده است.
- به نظر می‌رسد مطالعات آتی در این زمینه به مباحث ترمودینامیکی و ارائه مدل فرایندی کامل با قابلیت پیش‌گویی سرعت بسپارش در شرایط عملیاتی مختلف و با تکیه بر پدیده انتقال جرم و حرارت خواهند پرداخت.

مراجع

- [1] Jiang, Y., McAuley, K. B., Hsu J. C., "Heat removal from gas-phase polyethylene reactors in the supercondensed mode", *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), p: 1176-1180, (1997).
- [2] Jejelowo, M., Lynch, D., Wanke, S., "Comparison of ethylene polymerization in gas-phase and slurry reactors", *Macromolecules*, 24(8), p:1755-1761, (1991).
- [3] Zhou, Y., Wang, J., Yang, Y., Wu, W., "Modeling of the temperature profile in an ethylene polymerization fluidized-bed reactor in condensed-mode operation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(12), p: 4455-4464, (2013).
- [4] Alizadeh, A., Namkajorn, M., Somsook, E., McKenna, T., "Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: Part I. The Effect of Different Induced Condensing Agents on Polymerization Rate", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(8), p: 903-913, (2015).
- [5] Alizadeh, A., "Study of sorption, heat and mass transfer during condensed mode operation of gas phase ethylene polymerization on supported catalyst", *Université Claude Bernard-Lyon, Netherlands*, PhD Thesis, p: 110-163, (2014).
- [6] Banat, Y., Al-Obaidi, F., Malek, A. K., "Olefin gas phase polymerisation", Edt.: 4, Google Patents, USA, p: 403-486, (2014).
- [7] Alizadeh, A., McKenna, T. F., "Condensed Mode Cooling in Ethylene Polymerisation: Droplet Evaporation" in *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, p:110-121, (2013).
- [8] Alizadeh, A., Namkajorn, M., Somsook, E., McKenna, T., "Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: Part II. The Effect of Different Condensable Comonomers and Hydrogen on Polymerization Rate", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(9), p: 985-995, (2015).