

# ترکیب راکتورهای ایده‌آل جهت شبیه‌سازی راکتور حلقوی تولید پلی‌پروپیلن

محمدعلی بابانزادی<sup>۱</sup>، محمد نجفی<sup>۲\*</sup>، علی اصغر حمیدی<sup>۳</sup> و فرزین صادق‌وندی<sup>۴</sup>

۱ و ۳- گروه مهندسی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

۴- شرکت پتروشیمی نوید زر شیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

## چکیده

فن‌آوری اسفیریول تحت لیسانس شرکت LyondellBasell یکی از پرکاربردترین فن‌آوری‌های دنیا جهت تولید پلی‌پروپیلن است. در این فرآیند از یک راکتور حلقوی جهت پیش‌پلیمریزاسیون و دو راکتور حلقوی جهت پلیمریزاسیون در فاز مایع جهت تولید هموپلیمر و رندم کوپولیمیر و یک راکتور فاز گاز جهت تولید کوپولیمیر ضربه پذیر استفاده می‌شود. هر کدام از راکتورهای پلیمریزاسیون از ۴ پایه و ۴ اتصال تشکیل شده است. هندسه راکتور و پمپ مورد استفاده به اختلاط بهتر مواد، بهبود انتقال جرم و انتقال حرارت کمک می‌کند. هندسه راکتور به گونه‌ای است که استفاده از راکتورهای ایده‌آل به‌تنهایی موجب ایجاد خطا در نتایج شبیه‌سازی می‌شود به همین علت در این پژوهش سعی شده است با ترکیب راکتورهای ایده‌آل موجود در نرم‌افزار Aspen Plus.v11، دقیق‌ترین نتایج به‌دست آید. در بخش دیگری از پژوهش، اثر متانول به‌عنوان سم کاتالیست بر میزان تولید و میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون بررسی شده است. نتایج به‌دست آمده از طریق مقایسه با داده‌های شرکت صاحب فن‌آوری یا داده‌های موجود در مقالات دیگر محققان، اعتبارسنجی شده‌اند.

**کلمات کلیدی:** پلی‌پروپیلن، راکتور حلقوی، فن‌آوری اسفیریول، زیگلر-ناتا، Aspen Plus.

## مقدمه

تصفیه و تخلیص مواد اولیه، فرآیند پلیمریزاسیون، تصفیه و تخلیص محصولات و تولید گرانول تشکیل می‌شود. تخلیص مواد اولیه شامل حذف انواع مواد مزاحم در فرآیند مانند آب، متانول، دی‌اکسید کربن، اکسیژن، مونواکسید کربن و یا دیگر سموم کاتالیست است. در فرآیند پلیمریزاسیون، مونومرها شامل پروپیلن در حضور کاتالیست در مجاورت هم قرار گرفته تا فرآیند پلیمریزاسیون تکمیل شود. پس از فرآیند پلیمریزاسیون، فرآیند تصفیه و تخلیص محصولات شامل حذف کاتالیست‌های باقی‌مانده و

پلی‌پروپیلن یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای جهان است. در حال حاضر تقاضای جهانی برای پلی‌پروپیلن در حدود ۱۲۰ میلیون تن در سال است. هرچند استفاده از رزین و پلیمرهای نوین در حال گسترش است اما پیش‌بینی‌ها حاکی از رشد مصرف ۶٪ در هر سال برای این ماده است [۱]. به‌طور کلی، فرآیند تولید پلی‌پروپیلن از چهار مرحله

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی najafi.m@ut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5166.3298)

استفاده از آروماتیک مونواسترها مانند اتیل بنزوات به‌عنوان دونور داخلی، شاخص ایزوتاکتیسیت را از ۴۰٪ به ۶۰٪ افزایش داد. استفاده از این دونورها به‌عنوان دونور خارجی این شاخص را تا ۹۹٪ افزایش داد [۱].

قلب هر واحد تولیدی در صنایع پتروشیمی، راکتور آن است. به همین جهت شناخت کافی از راکتور اسفربپول و در دسترس بودن شبیه‌سازی آن کمک شایانی به بهره‌برداران خواهد نمود. وجود فایل‌های شبیه‌سازی می‌تواند به بهره‌برداران در تصمیم‌گیری‌هایی نظیر تغییر گرید محصول تولیدی و یا تغییر در پارامترهای فرآیندی کمک کند و دورنمایی از تاثیرات هر تصمیم بر کل فرآیند در اختیار آنها قرار دهد. علاوه‌براین شناخت عوامل تأثیرگذار فرآیندی مانند غلظت هیدروژن، مونومرها، سموم کاتالیست و شرایط فرآیندی بهینه تنها با شبیه‌سازی صحیح و مناسب راکتور امکان‌پذیر است. راکتور تولید هموپلیمر در فن‌آوری اسفربپول از نوع حلقوی است که در فاز مایع عمل می‌کند به‌طوری‌که ذرات کاتالیست، پلیمر تولیدی دیگر مواد موجود در خوراک به‌صورت یک مخلوط دوغابی، درون راکتور در چرخش هستند. طرح واره‌ای از این راکتور در شکل ۱ آورده شده است.

مونومرهای واکنش نداده و یا حلال استفاده شده قرار دارد. پودر تولید شده در مرحله پلیمریزاسیون جهت شکل‌دهی و افزودن مواد افزودنی به قسمت اکستروژن برده می‌شود.

تاکنون سه نسل فن‌آوری جهت تولید پلی‌پروپیلن معرفی شده‌اند که عبارت‌اند از:

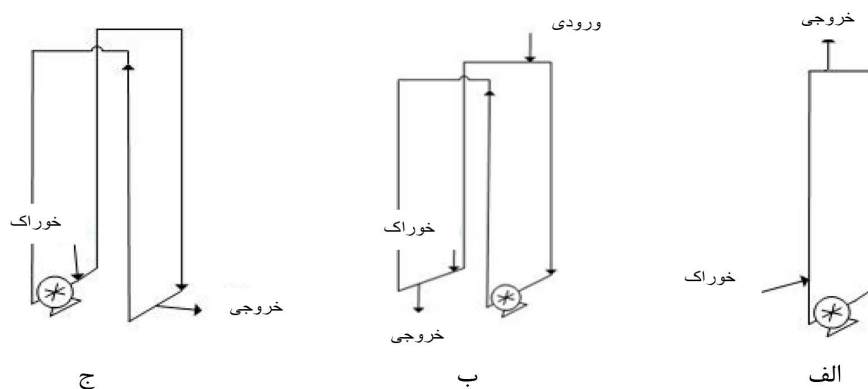
- پلیمریزاسیون در فاز مایع

- پلیمریزاسیون در فاز گاز

- پلیمریزاسیون در هر دو فاز مایع و گاز

به‌علت حلالیت فاز الاستومر موجود در نوع ضربه‌پذیر در پروپیلن مایع، نمی‌توان از راکتور فاز مایع برای تولید این گرید استفاده کرد. در نتیجه از یک راکتور فاز گاز استفاده می‌شود که به این دسته از فرآیندها، فرآیندهای ترکیبی<sup>۱</sup> نیز اطلاق می‌شود.

الکترون دونورها که بازهای لویس هستند در نقش سم کاتالیست، سایت‌های فعالی که موجب تولید اتکتیک پلی‌پروپیلن هستند را اشغال می‌کنند و مانع تولید این دسته پلیمرها می‌شوند. الکترون دونورها به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم‌بندی می‌شوند. دونورهای داخلی در مرحله فعال‌سازی کاتالیست به کاتالیست افزوده می‌شوند و نوع خارجی آن مستقیماً وارد راکتور می‌شود. در ابتدا



شکل ۱ الف) طرح واره راکتور پیش پلیمریزاسیون ب) طرح‌واره راکتور اصلی اول ج) طرح‌واره راکتور اصلی دوم.

نیروی گریز از مرکز در مجاورت خروجی راکتور است. زاکا و همکاران [۳] شبیه‌سازی راکتور حلقوی صنعتی را با تقسیم راکتور به بخش‌های مختلف به واقعیت نزدیک‌تر کردند. آنها در این پژوهش از دو راکتور همزن‌دار ایده‌آل به‌عنوان ورودی و خروجی و دو راکتور لوله‌ای به‌عنوان بقیه راکتور استفاده نمودند. به بیان دیگر، آنها مقاطع ورودی و خروجی را کاملاً هم‌خورده در نظر گرفتند. در این پژوهش، هر دو راکتور لوله‌ای با استفاده از مدل پراکندگی محوری<sup>۱</sup> مدل‌سازی شده‌اند. ضمن آنکه محیط واکنش به‌صورت همگن و رژیم جریان نیز متلاطم در نظر گرفته شده است تا بتوان از گرادیان‌های غلظت و دما در جهت شعاعی صرف‌نظر نمود.

رجیناتو و همکاران [۴] به مدل‌سازی ریاضی راکتور حلقوی بر مبنای راکتور غیرایده‌آل همزن‌دار پرداختند و خواص ماکروسکوپیک سیستم مانند استراتژی‌های کنترل سیستم، تغییر گرید پلیمر تولیدی و خواص پلیمر تولیدی را مورد مطالعه قرار دادند. این مدل با داده‌های صنعتی مطابقت بیشتری دارد و اختلاف چگالی سیال خروجی با سیال داخل راکتور را بهتر توجیه می‌کند. همچنین این مدل به‌خوبی تاثیر غیرخطی تزریق هیدروژن بر سرعت واکنش را توجیه کرده و داده‌های خروجی از مدل با داده‌های صنعتی به خوبی انطباق دارد. آنها نشان دادند که با افزایش غلظت هیدروژن، سرعت واکنش تا دو برابر افزایش می‌یابد. لوکا و همکاران [۵] علاوه‌بر ارائه مدلی جهت شبیه‌سازی راکتور حلقوی، آن را به دو راکتور لوله‌ای تقسیم کرده و پمپ موجود که وظیفه چرخش جریان را بر عهده دارد به‌عنوان یک مخزن همزن‌دار در نظر گرفتند. در این مقاله نشان داده شده است که در نظر گرفتن این پمپ به‌عنوان یک راکتور همزن‌دار در دینامیک حرارتی و اختلاط مدل تاثیرگذار است. ژنگ و همکاران در مقاله‌ای [۶] به شبیه‌سازی پایا و دینامیک فرآیند تولید پلی‌پروپیلن با استفاده از

به‌طور کلی تحقیقات در زمینه بررسی راکتورهای تولید پلی‌پروپیلن به سه دسته عمده تقسیم می‌شوند. در دسته اول محققان سعی کرده‌اند تا با استفاده از روابط ریاضی به مدل‌سازی راکتور حلقوی از منظر انتقال جرم، حرارت و مومنتوم بپردازند. پس از ارائه مدل‌سازی و حل روابط ارائه شده، به اعتبارسنجی آنها از طریق مقایسه با داده‌های تجربی یا صنعتی پرداخته و یا به بررسی تاثیر پارامترهای فرآیندی بر خواص محصول تولیدی پرداخته‌اند. مدل‌سازی در ابعاد متفاوت میکرو، مزو و ماکرو انجام شده است. در دسته دوم، محققان به بررسی پلیمریزاسیون در شرایط آزمایشگاهی پرداخته‌اند. در این بخش از پژوهش‌ها، محققان سعی داشته‌اند تا در مسیر دستیابی به سینتیک واکنش پلیمریزاسیون، بررسی تاثیر شرایط دما، فشار و غلظت مونومر یا هیدروژن بر خواص محصول تولیدی مانند توزیع جرم مولکولی و یا ریخت‌شناسی پلیمر، گام بردارند. در دسته سوم پژوهشگران به شبیه‌سازی فرآیند تولید پلیمر با استفاده از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی به ویژه Aspen Plus پرداخته‌اند. این محققان سعی داشته‌اند تا با استفاده از اطلاعات سینتیک و ترمودینامیکی موجود در کارهای قبلی و یا استخراج این اطلاعات از طریق انجام آزمایش، در مسیر شبیه‌سازی فرآیند با استفاده از نرم‌افزار گام بردارند. به‌عنوان مثال، فررو و همکاران [۲] در شبیه‌سازی راکتور حلقوی تولید پلی‌پروپیلن از مدل راکتور همزن‌دار ایده‌آل استفاده کردند. مدل راکتور همزن‌دار ایده‌آل تنها در صورتی به‌واقعیت نزدیک است که میزان جریان برگشتی به راکتور نسبت به میزان جریان خروجی از آن بسیار بزرگ باشد. مطالعات آنها نشان داد که به‌دلیل ته‌نشینی ذرات پلیمری در راکتور، غلظت محصول پلیمری در جریان خروجی از راکتور با غلظت آن در داخل راکتور متفاوت است و علت این تفاوت، تفاوت در سرعت ته‌نشینی ذرات پلیمری ناشی از نیروی جاذبه و وزن آنها به‌همراه وجود

قسمت‌ها، در کنار استفاده از مفهوم "طول مورد نیاز جهت توسعه جریان"، انجام گرفته است. نتایج شبیه‌سازی با مقایسه با داده‌های شرکت لایسنسور اعتبارسنجی شده است.

#### انواع کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های زیگلر-ناتا جزء پرکاربردترین کاتالیست‌ها هستند. این کاتالیست‌ها از ترکیب نمک فلزات واسطه گروه ۴ تا ۶ (کاتالیست) با آلکیل فلزات گروه ۱ تا ۳ جدول تناوبی (کوکاتالیست) ساخته می‌شوند. نقش کوکاتالیست فعال‌سازی هسته فلزی کاتالیست جهت انجام واکنش است. این فعال‌سازی در دو مرحله آلکیلاسیون و کاهش هسته فلزی انجام می‌گیرد. واکنش آلکیلاسیون شامل انتقال یک گروه آلکیل از یک مولکول به مولکول دیگر است. متداول‌ترین نوع این کاتالیست ترکیب  $TiCl_4$  با پایه  $MgCl_2$  یا  $SiO_2$  است. نوع همگن این کاتالیست اغلب دارای وانادیوم هستند. دسته دوم، کاتالیست‌های متالوسن هستند. در ابتدای کشف این دسته از کاتالیست‌ها که با ترکیبات آلکیل آلومینیوم فعال می‌شدند، نرخ پلیمریزاسیون پایینی داشته و به سرعت غیرفعال می‌شدند. با کشف متیل آلومین اکسان<sup>۵</sup> که محصول هیدرولیز تری‌متیل آلومینیوم است، خواص این کاتالیست به گونه‌ای تغییر کرد که توانست آن را از ابعاد آزمایشگاهی به ابعاد صنعتی برساند و پلیمرهایی مانند HDPE، LLDPE و پلی‌پروپیلن ایزوتکتیک در ابعاد صنعتی با استفاده از این کاتالیست تولید شود. این کاتالیست از قرارگیری یک اتم فلز واسطه در میان دو حلقه سیکلوپنتادی‌انیل ساخته می‌شود. دسته سوم، کاتالیست‌های فیلیپس هستند. این نوع کاتالیست از چند جنبه با کاتالیست‌های زیگلر-ناتا تفاوت دارد. اول اینکه برخلاف کاتالیست زیگلر-ناتا با ترکیبات آلکیل آلومینیوم فعال نمی‌شوند بلکه به

فن‌آوری هایپول<sup>۱</sup> پرداخته‌اند. این شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزارهای پلیمرپلاس<sup>۲</sup> و اسپن داینامیکس<sup>۳</sup> انجام شده است. در این مقاله، مدل با استفاده از داده‌های صنعتی اعتبارسنجی شده و اعتبار مدل دینامیک با استفاده از داده‌های صنعتی در حین تغییر گرید تولیدی بررسی شده است. لی و همکاران [۷] به شبیه‌سازی واحد اسفرفیبول پرداختند. در این مقاله، بخش واکنش در نرم‌افزار gPROMS و بخش جداسازی و تصفیه محصول در نرم‌افزار PRO/II شبیه‌سازی شده است و این دو نرم‌افزار با استفاده از بستر CAPE-OPEN به یکدیگر متصل شده‌اند. مزیت این کار کاهش هزینه‌های محاسباتی در کنار بهبود دقت محاسبات است. نتایج محاسبات نرم‌افزار با داده‌های معتبر مقالات اعتبارسنجی شده است. شارما و همکاران [۸] به بررسی پارامترهای سینتیکی در واحدهای صنعتی تولید پلی‌الفین پرداختند. در این مقاله با استفاده از ابزارهای موجود در نرم‌افزارهای شبیه‌سازی سعی شده است ثوابت سینتیکی تخمین زده شود. جهت برآورد ثوابت سینتیکی ابتدا واحد صنعتی در نرم‌افزار اسپن پلاس شبیه‌سازی شده و سپس با هدف تنظیم پارامترهایی مانند توزیع جرم مولکولی و میزان تولید، ثوابت سینتیکی برای کاتالیست‌ها با یک و چند سایت فعال، تخمین زده شده‌اند. لوکاس و همکاران [۹] به شبیه‌سازی راکتور بستر هم‌خورده<sup>۴</sup> در فاز گاز پرداخته‌اند. در این مقاله فاکتورهای تاثیرگذاری مانند ترمودینامیک مواد واکنش‌دهنده، سینتیک کاتالیست، خواص پلیمر تولیدی و زمان اقامت راکتور همراه با کنترل فرآیند در زمان تغییر گرید محصول تولیدی نیز بررسی شده است. راکتور بستر هم‌خورده به صورت ۴ راکتور کاملاً ختلاطی که به صورت پی‌درپی قرار گرفته‌اند در نظر گرفته شده است.

در پژوهش حاضر شبیه‌سازی با در نظر گرفتن راکتور همزن‌دار ایده‌آل برای قسمت‌های ورودی، خروجی و پمپ و راکتور لوله‌ای ایده‌آل برای دیگر

1. Hypol

2. Polymers Plus

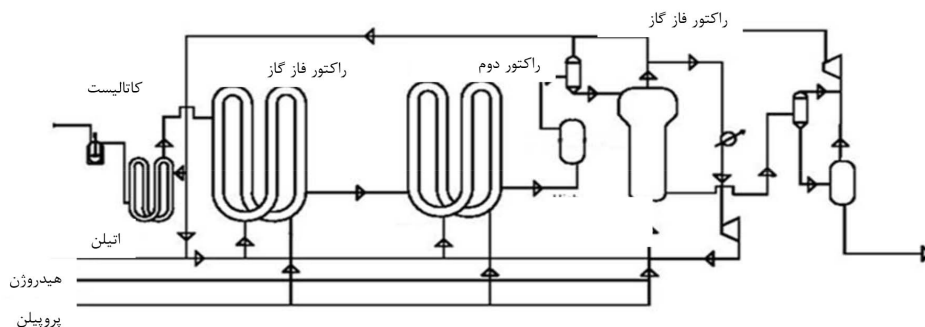
3. Aspen Dynamics

4. Stirred-Bed

5. Methylaluminoxane (MAO)

همچنین امکان تولید محصولات bi-modal را فراهم می‌کند. علت استفاده از راکتور در فاز گاز، حلالیت کم اتیلن در پروپیلن مایع است. جهت حذف هیدروژن و خشک کردن پودر انتقالی به راکتور گازی، بین دو قسمت گاز و مایع از یک فلش درام در دمای بالا استفاده می‌شود. امکان استفاده از دو یا سه راکتور بستر گازی نیز وجود دارد. زمان اقامت در راکتورهای فاز گاز بسیار کمتر از راکتورهای فاز مایع است. در شکل ۲، طرح‌واره‌ای از فرآیند اسفربوپول آورده شده است.

در این فرآیند، کاتالیست جهت فعال‌سازی به‌همراه الکترون‌دونور و تیل<sup>۱</sup> به مخزن فعال‌سازی فرستاده می‌شود. مخزن فعال‌سازی یک مخزن کوچک است که پیوسته هم‌زده می‌شود. مخلوط کاتالیست پیش از ورود به راکتور، به جریان پروپیلن مایع تزریق می‌شود. پروپیلن با مخلوط کاتالیست به راکتور پیش‌پلیمریزاسیون تزریق می‌شود. در این راکتور که در دمای کمتر از ۲۰ °C و فشار ۳۴ bar عمل می‌کند، بخش کوچکی از پروپیلن، پلیمره می‌شود. مخلوط خروجی از راکتور پیش‌پلیمریزاسیون وارد راکتورهای اصلی می‌شود. طراحی راکتورها به گونه‌ای انجام شده است که از طرفی متوسط زمان اقامت تا حد امکان زیاد شده و از طرف دیگر به توزیع زمان اقامت باریکتری دست یابند. شرایط فرآیندی در هر دو راکتور اصلی یکسان است به جز زمان اقامت که در راکتور اول بیشتر است.



شکل ۲ طرح‌واره فرآیند.

وسیله فرآیند تکلیس در دمای بین ۲۰۰ الی ۹۰۰ °C فعال می‌شوند. فرآیند تکلیس عبارت است از فرآیندی که در دمای بالا برای جامدات در حضور هوا انجام می‌شود تا موجب تجزیه حرارتی، تغییر فاز یا حذف ترکیبات فرار شود. دوم اینکه این فرآیند حرارتی بر فعالیت کاتالیست و در نتیجه بر خواص پلیمر تولیدی از جمله توزیع جرم مولکولی یا میزان زنجیره‌های بلند متصل به شاخه اصلی تاثیرگذار است. سوم آنکه برخلاف کاتالیست زیگلر-ناتا که در آن هیدروژن عامل کنترل‌کننده طول زنجیره بود، در اینجا اندازه تخلخل پایه کاتالیست، کنترل‌کننده طول زنجیره است. شواهد حاکی از آن است که پلی‌اتیلن تولیدی با این کاتالیست دارای میزان زیاد شاخه بلند جانبی<sup>۱</sup> (LCB) است که عدم حضور هیدروژن در زمان تولید پلیمر، عامل اصلی این پدیده است. این دسته از کاتالیست‌ها عموماً برای تولید پلی‌اتیلن استفاده می‌شوند [۱].

#### شرح مختصر واحد تولید هموپلیمر

فن‌آوری اسفربوپول تحت لیسانس شرکت LyondellBasell، پیش‌تاز فن‌آوری‌های مورد استفاده در تولید پلی‌پروپیلن بوده که به‌صورت تجاری عرضه شده است. در این طراحی از یک راکتور حلقوی جهت پیش‌پلیمریزاسیون، دو راکتور حلقوی بزرگتر جهت تولید هموپلیمر و رندم کوپولیمیر و یک راکتور در فاز گاز جهت تولید کوپلیمر ضربه‌پذیر استفاده می‌شود. استفاده از دو راکتور حلقوی به باریک‌تر کردن توزیع زمان اقامت کمک نموده و

1. Long Chain Branch  
2. TEAL: Triethylaluminium

شرایط فرآیندی به شرح زیر است:

دما: ۷۰ °C

فشار: ۳۴ الی ۳۵ bar

غلظت فاز جامد در مخلوط: حدود ۵۰ wt. %

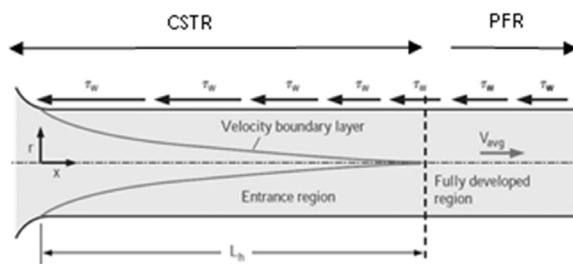
مخلوط خروجی از راکتور اصلی دوم، جهت خالص سازی و فرآوری پلیمر تولید شده به واحدهای بعدی منتقل می شود. جهت انجام شبیه سازی به داده های هیدرودینامیک، ترمودینامیک و سینتیک نیاز است که روش دستیابی به این داده ها در بخش دوم شرح داده شده است.

### روش کار

#### هیدرودینامیک

همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می شود، راکتور شامل ۴ ستون و ۴ اتصال ۱۸۰° بوده که جهت چرخش سیال و ایجاد تلاطم بیشتر از یک پمپ در این راکتور استفاده می شود. هندسه این راکتور و پمپ مورد استفاده شده در آن به اختلاط بهتر مواد، انتقال حرارت و انتقال جرم کمک شایانی می کند. موارد ذکر شده، شناخت دقیق هیدرودینامیک را دشوار می سازد. به علت هندسه راکتور و ورود و خروج جریان های مختلف به راکتور، استفاده از راکتورهای ایده آل به تنهایی، موجب ایجاد خطای زیادی در نتایج می شود چرا که راکتور موجود اختلاف زیادی با هر یک از راکتورهای ایده آل دارد. از طرفی، سرعت بالای چرخش سیال درون راکتور، رژیم جریان را به جریان متلاطم نزدیک می کند. به همین دلیل استفاده از راکتور لوله ای ایده آل جهت شبیه سازی بخشی از راکتور، تا حد مناسبی می تواند شبیه سازی را به واقعیت نزدیک کند اما کماکان در قسمت هایی که اختلاط سیال زیاد است مانند قسمت های ورودی، خروجی و پمپ، استفاده از راکتور همزن دار ایده آل اجتناب ناپذیر است. به این منظور محل ورود خوراک، خروج محصول و پمپ موجود در راکتور به علت اختلاط شدید به عنوان راکتور همزن دار ایده آل و مابقی راکتور به عنوان

راکتور لوله ای ایده آل در نظر گرفته شده است. در شکل ۳ این فرض نشان داده شده است.



شکل ۳ فرض در نظر گرفته شده جهت شبیه سازی راکتورها [۱].

جهت شبیه سازی راکتور همزن دار ایده آل به حجم راکتور و برای شبیه سازی راکتور لوله ای، به طول و قطر آن نیاز است. جهت برآورد حجم راکتور همزن دار از مفهوم جریان توسعه یافته و طول ورودی<sup>۱</sup> استفاده شده است. با توجه به ظرفیت پمپ های راکتورهای اصلی و پیش پلیمریزاسیون و طول لوله ها و همچنین شواهد تجربی مبنی بر عدم رسوب پودر پلیمر در دیواره های راکتور، برای راکتورها، به جز در قسمت های ورودی، خروجی و پمپ، جریان آشفته و پلاگ در نظر گرفته شده است. روابط تجربی فراوانی جهت تخمین طول ورودی وجود دارد. در این پژوهش از رابطه تجربی که ژ [۱۱] برای جریان آشفته ارائه کرده، استفاده شده است. این رابطه به شکل زیر است:

$$L_e(\text{turbulent}) = 1.359D(\text{Re})^{0.25} \quad (1)$$

$$\text{Re}_D = \frac{\rho UD}{\mu} \quad (2)$$

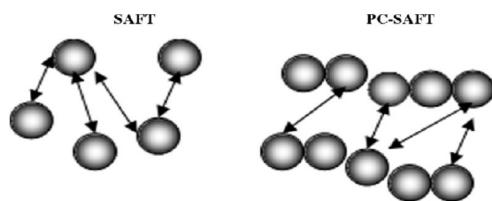
در این رابطه،  $D$  قطر لوله،  $\rho$  چگالی،  $U$  سرعت جریان و  $\mu$  گرانشی سیال است. مطابق مستندات موجود برای راکتور مورد مطالعه، قطر راکتور اصلی و پیش پلیمریزاسیون به ترتیب ۱۵۴ و ۵۷۹/۶ mm گزارش شده است. سرعت جریان با استفاده از داده های پمپ های موجود در راکتورهای اصلی و پیش پلیمریزاسیون تخمین زده شده است. چگالی سیال در حال چرخش درون راکتورها در جدول موازنه مواد توسط شرکت صاحب فن آوری، برای راکتورهای

1. Entry Length

جامد قرار دارند. به‌علت فشار نسبتاً بالای راکتورها، مدل ترمودینامیکی باید به دقت انتخاب شود. ژنگ و همکاران [۶] در مقاله‌ای که به شبیه‌سازی فرآیند هایپول پرداخته‌اند، از رابطه حالت PC-SAFT<sup>۱</sup> جهت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی استفاده کرده‌اند. در رابطه SAFT مولکول‌ها به‌صورت جدا از هم بررسی شده‌اند، این درحالی است که در رابطه PC-SAFT، مولکول‌ها به‌صورت زنجیره‌های متصل به هم در نظر گرفته شده‌اند و روابط برای این زنجیره‌ها ارائه شده‌اند. این تغییر، استفاده از رابطه PC-SAFT را برای سیستم‌های پلیمری مناسب می‌سازد. شکل ۴ تفاوت را به‌خوبی نشان می‌دهد. در مقاله حاضر، ثوابت ترمودینامیکی برای شبیه‌سازی راکتور اسفیریپول مطابق جدول ۱ به‌کار رفته است.

#### سینتیک

در راستای دست‌یابی به نزدیک‌ترین شبیه‌سازی، در دست داشتن ثوابت سینتیکی برای واکنش‌های پلیمریزاسیون ضروری است.



شکل ۳ تفاوت معادلات SAFT و PC-SAFT

اصلی و پیش‌پلیمریزاسیون به‌ترتیب ۵۷۰ و  $528 \text{ kg/m}^3$  گزارش شده است.

فلوید و همکاران در مقاله‌ای [۱۲] به بررسی پلیمریزاسیون الفین‌ها با استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن پرداخته‌اند. در این پژوهش گرانشی جریان راکتور اصلی و پیش‌پلیمریزاسیون به‌ترتیب ۱۰۰ و ۱ cp گزارش شده‌اند. افزایش غلظت پودر پلیمر در راکتور اصلی، دلیل اصلی افزایش گرانشی جریان در این راکتور است. به‌علت رویکرد پژوهش حاضر، اعداد فوق به‌عنوان گرانشی جریان راکتورها استفاده شده و از محاسبه گرانشی جریان دوغابی صرف نظر شده است. پس از محاسبه عدد رینولدز و استفاده از رابطه ۱، طول مورد نیاز جهت توسعه جریان به‌دست می‌آید. با استفاده از این طول و داشتن قطر راکتور، حجم راکتور هم‌زن‌دار ایده‌آل طبق رابطه ۳ به‌دست می‌آید. در رابطه ۳،  $D_R$  قطر راکتور و  $L_h$  طول مورد نیاز از راکتور جهت توسعه جریان است که از رابطه ۱ به‌دست آمده است.

$$V_{CSTR} = D_R \times L_h \quad (3)$$

#### ترمودینامیک

ترمودینامیک محیط واکنش جهت پیش‌بینی تعادل بین فازها و زمان اقامت هریک از فازها درون راکتور اهمیت فراوان دارد. در محیط واکنش، پروپیلن به‌صورت مایع و کاتالیست و پودر پلیمر به‌صورت

جدول ۱ ثوابت ترمودینامیکی مورد استفاده در مقاله ژنگ و همکاران [۶].

نام ماده	پارامتر $\delta$ (A)	پارامتر (mol/g)	پارامتر $\epsilon/k_B$ (K)	پارامتر m
هیدروژن	۲/۹۷۳		۱۲/۵۳	۰/۸۲۸۵
اتیلن	۳/۴۳۴		۱۷۹/۴	۱/۵۵۹
اتان	۳/۵۲۱		۱۹۱/۴	۱/۶۰۷
پروپیلن	۳/۵۳۶		۲۰۷/۲	۱/۹۶
پروپان	۳/۶۱۸		۲۰۸/۱	۲/۰۰۲
پلیپروپیلن	۴/۱۴۷	۰/۰۲۲۸	۲۹۴	
کاتالیست	۲/۶۶۸		۱۹۸/۸	۲۵
کوکاتالیست	۲/۶۶۸		۱۹۸/۸	۲۵
الکترون دونور	۲/۶۶۸		۱۹۸/۸	۲۵

در این راستا ثوابت سینتیکی مورد استفاده توسط ۲ نمایش داده شده است. زاکا و همکاران [۳]، ژنگ و همکاران [۶] و لو و همکاران [۱۳] مورد بررسی قرار گرفته است. ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط لو و همکاران در جدول ۲ ثوابت ارائه شده توسط لو و همکاران.

واکنش	شماره سایت	ماده اول	ماده دوم	ضریب پیش‌نمایی	انرژی فعال‌سازی (lac)	درجه	دمای مینا (°C)
act- H <sub>2</sub>	۱	catalyst	H <sub>2</sub>	۲/۶E-۰۳	۶/۴	۱	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۲	catalyst	H <sub>2</sub>	۲/۶E-۰۳	۶/۴	۱	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۳	catalyst	H <sub>2</sub>	۲/۶E-۰۳	۶/۴	۱	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۴	catalyst	H <sub>2</sub>	۲/۶E-۰۳	۶/۴	۱	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۵	catalyst	H <sub>2</sub>	۱/۸E-۰۳	۶/۴	۱	۶۹
act-mon	۱	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۲	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۳	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۴	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۵	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰۶	۷/۶۴	۱	۶۹
chain-ini	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۱/۲۵۷۷۵ E+۰۲	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۱/۶۹۶۲۵۲E+۰۲	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۷/۰۰۵E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۲/۵۱۴E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۳/۳۱۵E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۲۵۷۷۵ E+۰۲	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۶۹۶۲۵۲E+۰۲	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۷/۰۰۵E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۵۱۴E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۳/۳۱۵E+۰۱	۵/۵۲	۱	۶۹
chat-mon	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۷/۵E-۰۱	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۶/۱E-۰۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۱E-۰۳	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۲E-۰۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۶/۷E-۰۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۷/۵E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۶/۱E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۲/۱E-۰۱	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
act- H <sub>2</sub>	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۲/۲E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
chat- H <sub>2</sub>	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۶/۷E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
deact-spon	۱			۲/۳۰E-۰۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۲			۲/۳۰E-۰۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۳			۲/۳۰E-۰۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۴			۲/۳۰E-۰۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۵			۲/۳۰E-۰۵	۱	۱	۶۹



مرحله بعد حدس جدید با استفاده از درون‌یابی یا برون‌یابی خطی برآورد می‌شود. لازم به ذکر است که جهت سهولت در محاسبات، ثابت سرعت واکنش سموم با کاتالیست برای تمامی سایت‌های فعال یکسان در نظر گرفته شده است. همچنین دمای مرجع برای این ثوابت سرعت  $70^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شده است.

### نتایج و بحث

#### محاسبات هیدرودینامیکی

هر راکتور دارای یک ورودی، یک خروجی و یک پمپ جهت چرخش سیال است. قسمت ورودی، خروجی و پمپ به علت اختلاط زیاد به صورت راکتور همزن دار ایده‌آل و دیگر قسمت‌های راکتور به صورت راکتور لوله‌ای ایده‌آل در نظر گرفته شده است. با انجام محاسبات، طول ورودی مورد نیاز جهت توسعه جریان در قسمت‌هایی که اختلاط بالایی دارند، به دست آمده و این طول جهت محاسبه حجم راکتورهای همزن دار استفاده شده است. طبق مشاهدات تجربی انجام شده در واحد صنعتی توسط بهره‌برداران در زمان تعمیر و نگهداری، پس از بازگشایی راکتورها، هیچ ماده جامدی در دیواره‌های داخلی راکتور باقی نمی‌ماند که این مورد حاکی از رژیم آشفته جریان در راکتور است. طبق محاسبات انجام شده، هر دو راکتور اصلی و پیش‌پلیمریزاسیون دارای جریان آشفته هستند. ورودی‌ها و نتایج محاسبات به ترتیب در جداول ۶ و ۷ آورده شده است.

ثوابت ارائه شده توسط زاکا و همکاران در جدول ۳ آورده شده است. در جدول ۴ ثوابت ارائه شده توسط ژنگ و همکاران آورده شده است.

در جدول ۵ واکنش‌های اولیه پیشنهادی توسط ژنگ و همکاران ارائه شده است.

#### اثر متانول

مواد مختلفی از جمله آب، متانول، کربن مونوکسید و ترکیبات گوگردی به ترتیب از مهم‌ترین سموم کاتالیست زیگلرنا تا هستند. وجود تنها  $50\text{ ppm}$  متانول در خوراک ورودی به راکتورها موجب کاهش  $10\%$  بازده کاتالیست می‌گردد. جهت سهولت در دست‌یابی به ثابت سرعت، واکنش کاتالیست با سموم به شکل زیر تعریف شده است:

(۴) سایت واکنش خالی + سم کاتالیست = سایت غیر فعال

این واکنش از مرتبه اول است و سرعت واکنش طبق رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$r = KC_{poison} \quad (5)$$

با توجه به اسناد ارائه شده توسط شرکت صاحب فن‌آوری، نمودارهایی جهت نشان دادن تاثیر غلظت هر یک از سموم در بازده کاتالیست ارائه شده است. روش کار به این صورت است که ابتدا یک حدس اولیه برای ثابت سرعت زده شده و میزان تولید توسط نرم‌افزار محاسبه می‌شود. با توجه به نتیجه محاسبات، این حدس افزایش یا کاهش می‌یابد و حدس جدیدی به نرم‌افزار داده می‌شود. پس از هر حدس جدید، میزان تولید که توسط نرم‌افزار محاسبه شده است با مدارک ارائه شده توسط شرکت صاحب فن‌آوری صحت سنجی می‌شود. در

جدول ۳ ثوابت ارائه شده توسط زاکا و همکاران.

واکنش	$k_0$	انرژی فعال‌سازی (kCal/gmol)
فعال‌سازی	$0.4/7E+0.2$ (l/gmol.s)	۱۲
انتشار	$4/9E+0.7$ (l/gmol.s)	۱۲
انتقال زنجیره	$4/40E+0.6$ (l/gmol.s)	۱۲
غیرفعال شدن کاتالیست	$7/90E+0.3$ (l/s)	۱۲

جدول ۴ ثوابت ارائه شده توسط ژنگ و همکاران.

واکنش	شماره سایت	ماده اول	ماده دوم	ضریب پیشنمایی	انرژی فعال سازی (lac)	درجه	دمای مینا (°C)
chat-H <sub>2</sub>	۱	catalyst	H <sub>2</sub>	۶۷۷/۲E-۰/۳	۶/۴	۱	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۲	catalyst	H <sub>2</sub>	۶۷۷/۲E-۰/۳	۶/۴	۱	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۳	catalyst	H <sub>2</sub>	۶۷۷/۲E-۰/۳	۶/۴	۱	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۴	catalyst	H <sub>2</sub>	۶۷۷/۲E-۰/۳	۶/۴	۱	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۵	catalyst	H <sub>2</sub>	۱/۸E-۰/۳	۶/۴	۱	۶۹
act-mon	۱	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰/۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۲	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰/۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۳	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰/۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۴	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰/۶	۷/۶۴	۱	۶۹
act-mon	۵	catalyst	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۱/۰۰E-۰/۷	۷/۶۴	۱	۶۹
chain-ini	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۲/۲۵۷۷۵E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۶۹۶۲۵/۲E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۷/۰۰۵۷E+۰/۱	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۲/۵۱۴E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
chain-ini	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		۳/۳۱۵E+۰/۱	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۶۹۶۲۵E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۶/۶۹۶۲۵E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۷/۰۰۵۷E+۰/۱	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۵۱۴E+۰/۲	۵/۵۲	۱	۶۹
propagation	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۳/۳۱۵E+۰/۱	۵/۵۲	۱	۶۹
chat-mon	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۷/۵E-۰/۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۶/۱E-۰/۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۱E-۰/۳	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۲/۲E-۰/۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-mon	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	۶/۷E-۰/۲	۶۵/۴۲	۱	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۱	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۷/۵E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۲	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۶/۱E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۳	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۲/۱E-۰/۱	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۴	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۲/۲E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
chat-H <sub>2</sub>	۵	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	۶/۷E۰۰	۱۰/۷	۰/۵	۶۹
deact-spon	۱			۲/۳۰E-۰/۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۲			۲/۳۰E-۰/۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۳			۲/۳۰E-۰/۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۴			۲/۳۰E-۰/۵	۱	۱	۶۹
deact-spon	۵			۲/۳۰E-۰/۵	۱	۱	۶۹

جدول ۵ واکنش‌های اولیه ارائه شده توسط ژنگ و همکاران.

act-H2	Activation by Hydrogen
act-mon	Activation by Monomer
chain-ini	Chain Initiation
propagation	Propagation
chat-mon	Chain Transfer to Monomer
chat-H2	Chain Transfer to Hydrogen
deact-spon	Spontaneous Deactivation

جدول ۶ داده‌های ورودی محاسبات هیدرودینامیکی.

راکتور	قطر (m)	گرانروی (kg/ms)	چگالی (kg/m <sup>3</sup> )	دبی حجمی (m <sup>3</sup> /h)
پلیمریزاسیون	۰/۵۸	۰/۱	۵۷۰	۷۰۰۰
پیش پلیمریزاسیون	۰/۱۵	۰/۰۰۱	۵۲۸	۲۵۰

جدول ۷ نتایج محاسبات هیدرودینامیکی.

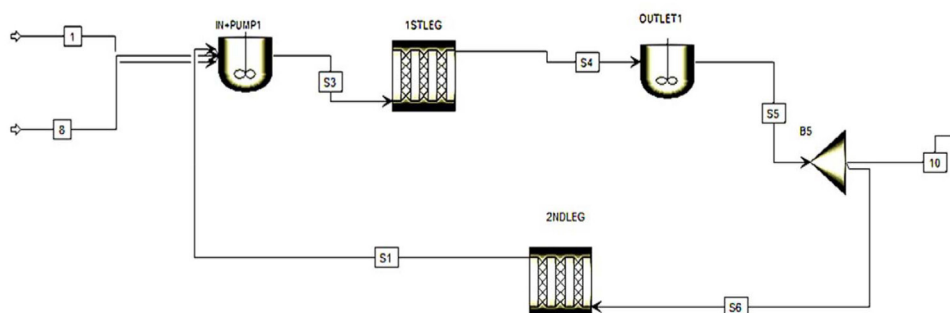
راکتور	طول PFR (m)	حجم CSTR (m <sup>3</sup> )	طول ورودی (m)	عدد رینولدز	سرعت (m/s)	سطح مقطع (m <sup>2</sup> )
پلیمریزاسیون	۲۱/۱۶	۲/۶	۹/۸۴	۲۴۳۵۹/۷	۷/۴	۰/۲۶
پیش پلیمریزاسیون	۱۲/۰۰	۰/۰۹	۴/۹۱	۳۰۳۳۰/۰۴	۳/۷۳	۰/۰۲

راکتور با پسوندهای UP و DOW و بخش‌های افقی راکتور با پسوند HOR و نیز ورودی، خروجی و پمپ نیز به ترتیب با INLET OUT و PUMP نام‌گذاری شده‌اند.

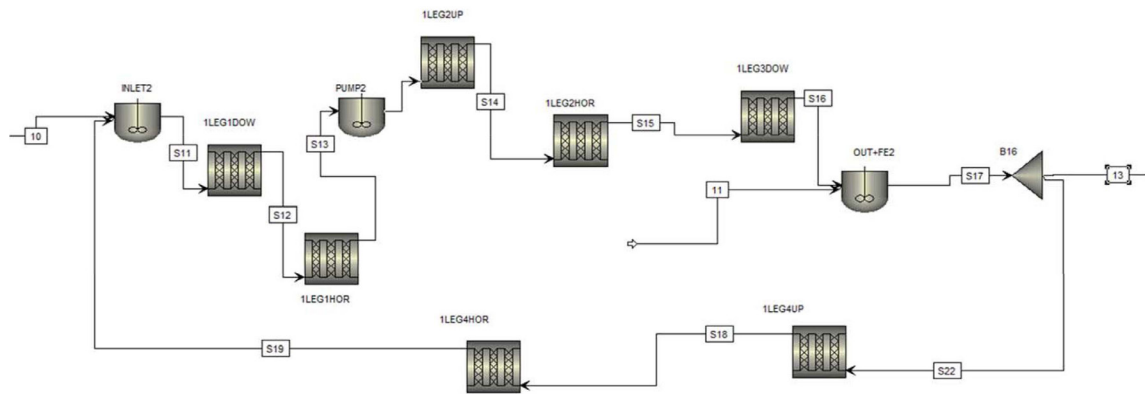
بررسی میزان تولید و درجه پلیمریزاسیون محصول تولیدی

همان‌طور که قبلاً نیز عنوان گردید، در پژوهش حاضر از داده‌های سینتیکی ارائه شده توسط زاکا، ژنگ و لو استفاده شده است. میزان محصول خروجی از هر راکتور همراه با درجه پلیمریزاسیون محصول خروجی از راکتور اصلی دوم در جدول ۸ نشان داده شده است.

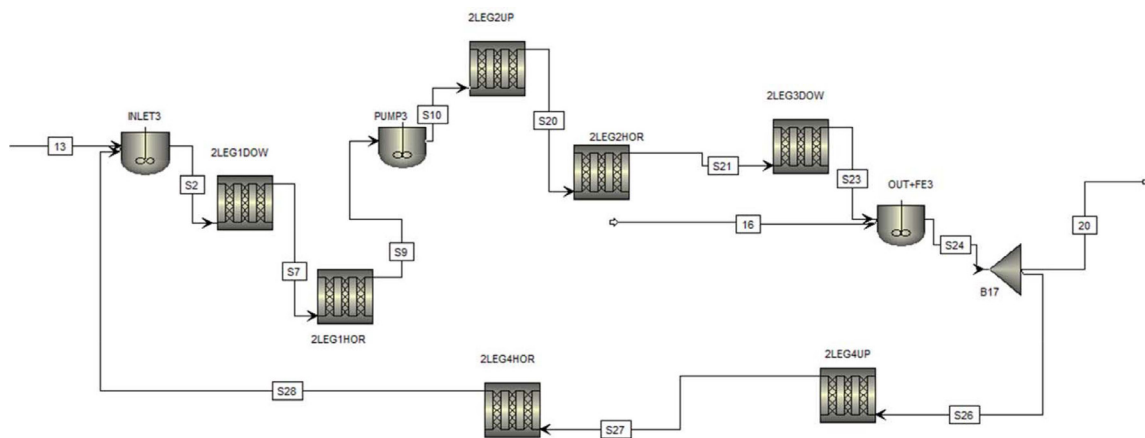
از آنجا که ویسکوزیته جریان در راکتور اصلی در حدود ۱۰۰ برابر بزرگتر از راکتور پیش‌پلیمریزاسیون است، عدد رینولدز راکتور اصلی به‌طور چشمگیری کوچکتر از راکتور پیش-پلیمریزاسیون است اما همچنان این عدد نشان از آشفتگی رژیم جریان در راکتور اصلی دارد بنابراین در نظر گرفتن راکتور لوله‌ای ایده‌آل به‌عنوان بخشی از راکتور که دارای جریان توسعه یافته است، خطای محاسبات را کاهش می‌دهد. با در نظر گرفتن فرضیات بالا، راکتورهای اصلی و پیش‌پلیمریزاسیون در نرم‌افزار شبیه‌سازی شده‌اند که تصویر آنها در **اشکال ۵ تا ۷** آورده شده است. در این تصاویر بخش عمودی



شکل ۵ شبیه‌سازی راکتور پیش‌پلیمریزاسیون.



شکل ۶ شبیه‌سازی راکتور اصلی اول.



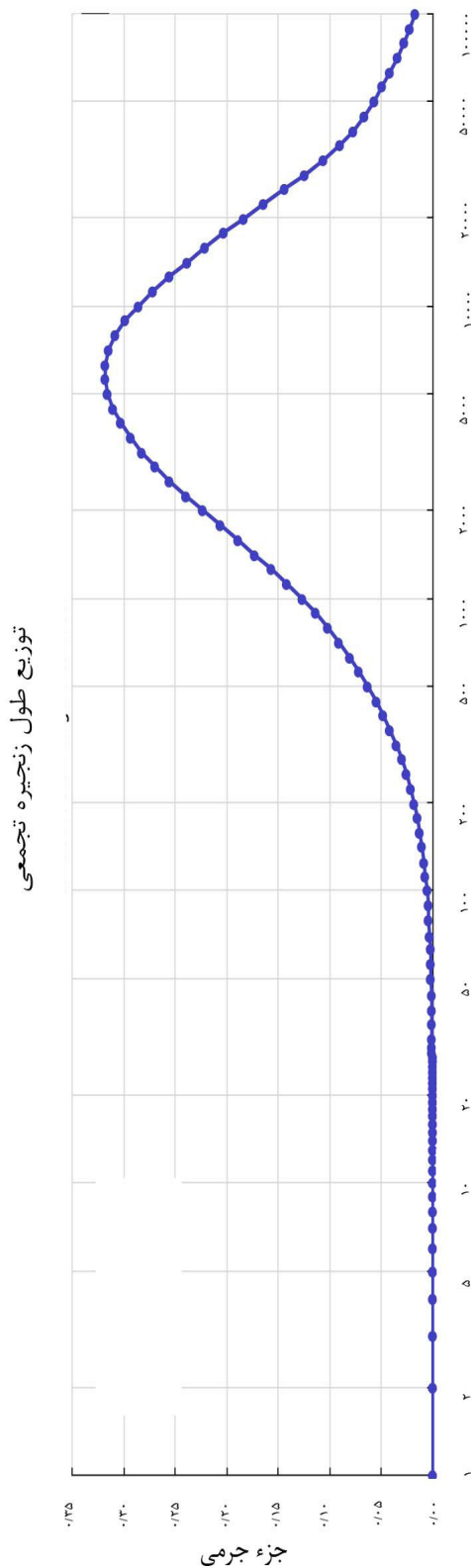
شکل ۷ شبیه‌سازی راکتور اصلی دوم.

جدول ۸ نتایج شبیه‌سازی با استفاده از ثوابت سینتیکی لو و همکاران.

میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون	میزان پلیمر موجود در جریان خروجی از راکتور پیش پلیمریزاسیون (kg/h)	میزان پلیمر موجود در جریان خروجی از راکتور اصلی اول (kg/h)	میزان پلیمر موجود در جریان خروجی از راکتور اصلی دوم (kg/h)	ثوابت سینتیکی مورد استفاده جهت اجرای شبیه‌سازی
۱۹۱۶	۱۰۴	۱۱۶۷۰	۲۰۷۵۱	ثوابت ارائه شده توسط لو و همکاران
۵۹۲۰	۷/۲۸	۷/۳۹	۷/۴	ثوابت ارائه شده توسط زاکا و همکاران
۴۲۶	۳۶۷	۱۴۰۳۴	۲۱۲۵۰	ثوابت ارائه شده توسط ژنگ و همکاران

درجه پلیمریزاسیون بالایی است. در مورد استفاده از ثوابت سینتیکی ژنگ و همکاران، میزان تولید محصول، مطابقت مناسبی با مقادیر ارائه شده توسط شرکت صاحب فن‌آوری دارد و میزان کل تولید تنها ۶/۳٪ با میزان ارائه شده توسط شرکت صاحب فن‌آوری تفاوت دارد اما همان‌طور که در

در مورد استفاده از ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط زاکا و همکاران، میزان پلیمر موجود در جریان خروجی از راکتور اصلی دوم، ۷/۴ kg/h محاسبه شده است که به‌طور چشم‌گیری با میزان تولید در واحد صنعتی تفاوت دارد اما همان‌طور که در **جدول ۸** نیز آورده شده است، محصول تولیدی دارای میانگین عددی



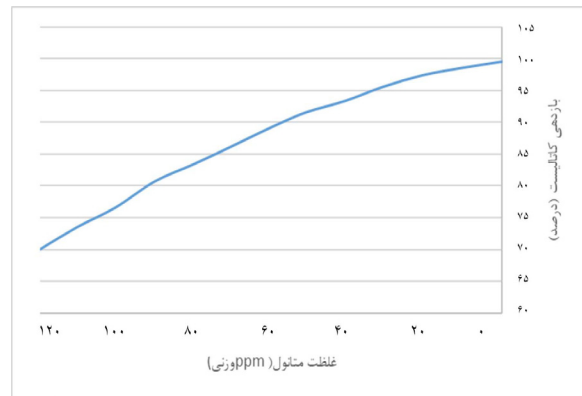
شکل ۸ توزیع عددی درجه پلیمریزاسیون.

**جدول ۸** ملاحظه می‌شود، میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون محصول تولیدی در این حالت، ۴۲۶ به‌دست آمده که بسیار کم است بنابراین سینتیک اعلام شده توسط ژنگ و همکاران مناسب نیست. به‌علت در نظر گرفتن ۵ نوع سایت فعال برای کاتالیست، توزیع درجه پلیمریزاسیون گسترش پیدا کرده است که این امر به‌دلیل تفاوت ضرایب سینتیکی در نظر گرفته شده برای سایت‌های مختلف است. در حالت استفاده از ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط لو و همکاران، نمودار توزیع درجه پلیمریزاسیون محصول خروجی در **شکل ۸** آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون محصول تولیدی به عدد قابل قبول رسیده است. علاوه‌بر این میزان تولید در هر سه راکتور تطابق مناسبی با داده‌های شرکت صاحب فن‌آوری دارد. در مقاله لو و همکاران [۱۳] درجه پلیمریزاسیون در حدود ۱۵۰۰ و پراکندگی<sup>۱</sup> در حدود ۵ گزارش شده است و نتایج به‌دست آمده در پژوهش حاضر، تطابق مناسبی با پژوهش ایشان دارد. همچنین در مقاله لی و همکاران [۷]، بازه قابل قبول برای میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون در حدود ۱۲۰۰ تا ۷۰۰۰ و شاخص پراکندگی بین ۲ تا ۶ اعلام شده است که نتایج پژوهش حاضر تطابق مناسبی با پژوهش ایشان دارد. بنابراین نتایج شبیه‌سازی با استفاده از ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط لو و همکاران، مطابقت مناسبی با داده‌های شرکت لایسنسور دارند.

واحدهای تولید الفین در برخی موارد و در صورت وجود نشستی آب در مبدل‌ها از متانول به‌عنوان ضدیخ استفاده می‌کنند و به همین دلیل امکان وجود این ماده در خوراک ورودی به راکتور وجود دارد. در **شکل ۹** نمودار تاثیر غلظت متانول بر بازده کاتالیست که توسط شرکت صاحب فن‌آوری آورده شده است. سعی و خطا در غلظت‌های ۱۰۰، ۷۰، ۵۰ ppm و ۱۲۰ انجام شده است که نتایج آن در **جدول ۹-۱۳** آورده شده است.

جدول ۹ میزان تولید در غلظت ۵۰ ppm در ثوابت سرعت مختلف.

۵۰ ppm	
k (1/s)	میزان تولید (kg/h)
۱۰۰	۱۹۳۵۴
۳۰۰	۱۸۴۵۱
۴۰۰	۱۸۰۵۵



شکل ۹ نمودار تاثیر غلظت متانول بر بازده کاتالیست ارائه شده توسط شرکت صاحب فن آوری.

جدول ۱۱ میزان تولید در غلظت ۹۰ ppm در ثوابت سرعت مختلف.

۹۰ ppm	
k (1/s)	میزان تولید (kg/h)
۴۰۰	۱۶۸۸۲
۵۰۰	۱۶۳۵۱
۵۶۰	۱۶۰۵۷

جدول ۱۰ میزان تولید در غلظت ۷۰ ppm در ثوابت سرعت مختلف.

۷۰ ppm	
k (1/s)	میزان تولید (kg/h)
۵۰۰	۱۶۸۷۴
۴۵۰	۱۷۱۰۴

جدول ۱۳ میزان تولید در غلظت ۱۲۰ ppm در ثوابت سرعت مختلف.

۱۲۰ ppm	
k (1/s)	میزان تولید (kg/h)
۵۶۰	۱۵۱۶۳
۷۰۰	۱۴۴۵۰
۷۵۰	۱۴۲۱۸
۸۰۰	۱۳۹۹۶

جدول ۱۲ میزان تولید در غلظت ۱۰۰ ppm در ثوابت سرعت مختلف.

۱۰۰ ppm	
k (1/s)	میزان تولید (kg/h)
۵۰۰	۱۵۹۹۲
۶۰۰	۱۵۴۸۰
۶۵۰	۱۵۲۴۳

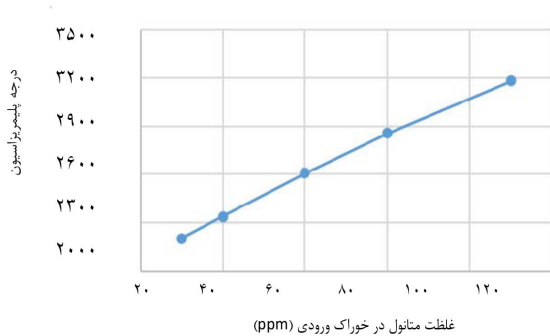
با استفاده از این رابطه برای ثابت سرعت، میزان تولید و میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون در غلظت‌های مختلف متانول در جدول ۱۴ و اشکال ۱۰ و ۱۱ آورده شده است.

طبق جداول فوق، ثابت سرعت متانول با کاتالیست، طبق رابطه ۶ برآورد می‌شود. در این رابطه C بیانگر غلظت آب با واحد ppm و k ثابت سرعت با واحد s/l است.

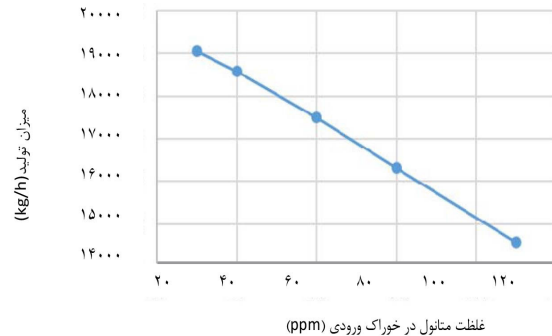
$$k = 73 + 30 \times C \quad (۶)$$

جدول ۱۴ میزان تولید و میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون در غلظت‌های مختلف متانول.

غلظت متانول در خوراک ورودی به راکتورها (ppm)	۳۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۱۰
میزان تولید (kg/h)	۱۹۰۵۲	۱۸۵۸۲	۱۷۴۹۰	۱۶۳۱۵	۱۴۵۶۱
میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون	۲۲۰۲	۲۳۴۰	۲۶۰۸	۲۸۵۵	۳۱۷۹



شکل ۱۱ تاثیر غلظت متانول بر میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون



شکل ۱۰ تاثیر غلظت متانول بر میزان تولید.

### نتیجه گیری

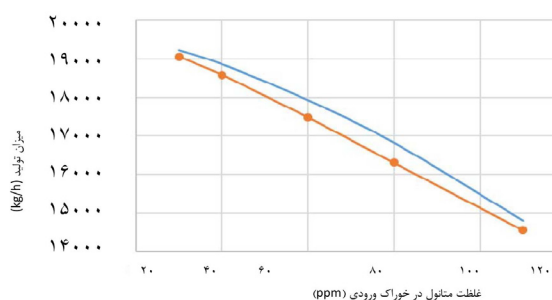
همان طور که در پژوهش لیراوی و همکاران [۱۵] و همچنین بهروزسرنند و همکاران [۱۶] نیز اشاره شده است، نرم افزارهای شبیه سازی فرآیندی می توانند در پیش بینی رفتار فرآیندهای مختلف و مطالعه تاثیر پارامترهای فرآیندی بر میزان و کیفیت محصول تولیدی، کارآمد باشند. لذا در پژوهش حاضر از نرم افزار Aspen Plus به دلیل توانایی آن در شبیه سازی فرآیندهای پلیمری استفاده شده است تا بتوان راکتور مورد استفاده در فرایند تولید پلی پروپیلن را شبیه سازی و مطالعه نمود.

همان طور که در بخش ۳ اشاره شده، در حالت استفاده از ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط زاکا و همکاران، میزان تولید محصول بسیار کم است. دلیل این اختلاف آن است که با توجه به زمان انتشار مقاله، اعداد گزارش شده مربوط به نسل های اولیه کاتالیست زیگلر-ناتا می باشد که فعالیت پایینی دارند بنابراین لازم بوده است که به میزان زیاد در راکتور استفاده شوند اما از آنجا که واحد مورد پژوهش بر اساس استفاده از کاتالیست های نسل چهارم زیگلر-ناتا طراحی شده است، میزان استفاده از کاتالیست در آن بسیار پایین است.

همان طور که در بخش ۳ اشاره شده، در حالت استفاده از ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط ژنگ و همکاران، میزان تولید تا حد مناسبی با داده های

در شکل ۱۲ نتایج پژوهش حاضر با داده های به دست آمده از شکل ۱۰ جهت مقایسه در یک نمودار آورده شده اند. همان طور که مشاهده می شود، نتایج پژوهش تطابق مناسبی با داده های شرکت صاحب فن آوری دارد. در شکل ۱۲ نمودار آبی مربوط به نتایج شرکت صاحب فن آوری و نمودار قرمز رنگ مربوط به نتایج پژوهش حاضر است.

علت کاهش میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون با افزایش غلظت سموم کاتالیست آن است که با ورود سموم به راکتور، تعدادی از سایت های فعال توسط سموم به صورت غیرفعال درآمده و در نتیجه تعداد سایت های فعال کاهش می یابد. با کاهش تعداد سایت های فعال، نسبت غلظت مونومر به سایت های فعال افزایش می یابد در نتیجه سهم هر سایت فعال از مونومرها افزایش می یابد بنابراین هر سایت فعال قادر است زنجیره های پلیمری بلندتری تولید نماید که این امر معادل افزایش میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون است.



شکل ۱۲ مقایسه نتایج بررسی تاثیر غلظت متانول بر میزان تولید در پژوهش حاضر با داده های شرکت صاحب فن آوری.

پلیمر تولیدی به داده‌های شرکت صاحب فن‌آوری نزدیک است. به همین دلیل از این سینتیک جهت مطالعات فرآیندی استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده شد، استفاده از ترکیب راکتورهای ایده‌آل و مفهوم طول مورد نیاز جهت توسعه جریان در کنار استفاده از سینتیک مناسب و رابطه حالت PC-SAFT به‌خوبی می‌تواند جهت شبیه‌سازی واحد هموپلیمر استفاده شود. همچنین نشان داده شده است که با استفاده از داده‌های ارائه شده توسط شرکت صاحب فن‌آوری، می‌توان تاثیر متانول به‌عنوان سم کاتالیست را بر میزان تولید و خواص محصول مطالعه کرد.

شرکت لایسنسور مطابقت دارد اما میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون محصول تولیدی بسیار کم است که علت این مساله آن است که اساساً واحد شبیه‌سازی توسط ژنگ و همکاران از فن‌آوری هایپول استفاده می‌کند که علی‌رغم شباهت‌های بسیار با واحد اسفریپول، دارای تفاوت‌های زیادی نیز می‌باشد که یکی از این تفاوت‌ها، میزان هیدروژن تزریق شده به راکتورها است.

ثوابت سینتیکی ارائه شده توسط لو و همکاران در این پژوهش استفاده شد و همان‌طور که نشان داده شده است، پلیمر تولید شده دارای میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون مناسبی بوده و همچنین میزان

## مراجع

- [1]. Soares, J. B., & McKenna, T. F. (2012). Polyolefin reaction engineering, 187-269, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [2]. Ferrero, M. A., & Chiovetta, M. G. (1990). Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 29(3), 263-287.
- [3]. Zacca, J. J., & Ray, W. H. (1993). Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors, *Chemical Engineering Science*, 48(22), 3743-3765.
- [4]. Reginato, A. S., Zacca, J. J., & Secchi, A. R. (2003). Modeling and simulation of propylene polymerization in nonideal loop reactors, *AIChE Journal*, 49(10), 2642-2654.
- [5]. de Lucca, E. A., Filho, R. M., Melo, P. A., & Pinto, J. C. (2008). Modeling and simulation of liquid phase propylene polymerizations in industrial loop reactors. In *Macromolecular symposia*, 271(1), 8-14, Weinheim: Wiley-Vch Verlag و doi.org/10.1002/masy.200851102.
- [6]. Luo, Z. H., Su, P. L., Shi, D. P., & Zheng, Z. W. (2009). Steady-state and dynamic modeling of commercial bulk polypropylene process of Hypol technology, *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 370-382.
- [7]. Lee, J. C., Kofi, O. S., Kim, S. H., Hong, S. U., & Oh, M. (2015). Polypropylene production simulation with cape-open interfacing of pro/ii and gproms, *Journal of Engineering Science and Technology*, 2, 48-61.
- [8]. Lee, J. C., Kofi, O. S., Kim, S. H., Hong, S. U., & Oh, M. (2015). Polypropylene production simulation with cape-open interfacing of pro/ii and gproms, *Journal of Engineering Science and Technology*, 10, 48-61.
- [9]. Khare, N. P., Lucas, B., Seavey, K. C., Liu, Y. A., Sirohi, A., Ramanathan, S., & Chen, C. C. (2004). Steady-state and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(4), 884-900.
- [10]. Çengel, Y. A., & Cimbala, J. M. (2006). Introduction to computational fluid dynamics, *Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications*.
- [11]. Zhi-qing, W. (1982). Study on correction coefficients of liminar and turbulent entrance region effect in round pipe, *Applied Mathematics and Mechanics*, 3(3): 433-446.
- [12]. Floyd, S., Hutchinson, R. A., & Ray, W. H. (1986). Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis—V. Gas-liquid mass transfer limitations in liquid slurry reactors, *Journal of Applied Polymer Science*, 32(6), 5451-5479.
- [13]. Zheng, Z. W., Shi, D. P., Su, P. L., Luo, Z. H., & Li, X. J. (2011). Steady-state and dynamic modeling of the basell multireactor olefin polymerization process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(1), 322-331, doi: 10.1021/ie101699b.
- [14]. Choi, K. Y., & Ray, W. H. (1985). Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. II. Kinetics of gas phase propylene polymerization with Ziegler–Natta catalysts, *Journal of Applied Polymer Science*, 30(3), 1065-1081, doi: 10.1002/app.1985.070300315.



- [15]. Liravi, M., Mohammadi, M., Haghshenasfard, M., Khaz'ali, A. R., Sarvi, R., & Ezoji, A. A. (2021). Simulation and Analysis of Dew Point Regulation Unit Process of a Gas Refinery and Use of Propane Cooling Cycle in Order to Achieve Optimal Operation Conditions, *Journal of Petroleum Research*, 31(1400-1), 3-19, doi: 10.22078/pr.2020.4197.2910.
- [16]. Behroozsarand, A., Soltanalizadeh Maleki, H., & Hosseini-Dastgerdi, Z. (2023). Optimization of an Integrated Natural gas to Polypropylene Plant by Using Sinus-Cosine Algorithm, *Journal of Petroleum Science and Technology*, doi:10.22078/JPST.2023.5021.1853.



# Simulation of Polypropylene Production Loop Reactor

Mohammadali Babanejadi<sup>1</sup>, Mohammad Najafi<sup>2\*</sup>, Aliasghar Hamidi<sup>3</sup>, and Farzin Sadeghvandi<sup>4</sup>

1,3. Department of Process Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

4. Navid Zar Petrochemical Company, Iran

najafi.m@ut.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5166.3298

Received: July/12/2023

Accepted: September/05/2023

## Introduction

In general, the production process of polypropylene consists of four stages: purification of raw materials, polymerization process, purification of products and granule production. The purification of raw materials includes the removal of all kinds of interfering substances in the process, such as water, methanol, carbon dioxide, oxygen, carbon monoxide, or other catalyst poisons. After the polymerization process, the purification process of the products includes the removal of the remaining catalysts and unreacted monomers or the used solvent. The powder produced in the polymerization stage is taken to the extrusion part for making granules and adding additives. In this study, we worked on Polypropylene production with Spheripol technology.

Sufficient knowledge of the Spheripol reactor and the availability of its simulation will be of great help to the operators. The existence of simulation files can help users in making decisions such as changing the grade of the product or changing the process parameters and provide them with a perspective of the effects of each decision on the entire process. In addition, it is possible to know the influencing factors on the process, such as hydrogen concentration, monomers concentration, catalyst poisons, and optimal process conditions. The homopolymer production reactor in Spheripol technology is of loop type that operates in the liquid phase, so that the catalyst particles, the produced polymer and other materials in the feed are rotating inside the reactor in the form of a slurry mixture in liquid propylene.

In the present study, the simulation was done by considering the ideal stirred reactor for the inlet, outlet and pump and the ideal plug flow reactor for the other parts, along with the use of the concept of "required length for fully developed flow". The simulation results have been validated by comparing with the data of the production plant. It is good to mention that the prepolymerization reaction is happened in small reactors and the main polymerization reaction is occurred in larger reactor. We investigated both smaller and the larger reactor in this study.

## Materials and Methods

### Hydrodynamic

The geometry of the loop reactor and the pump used in it help in better mixing of materials, heat transfer and mass transfer. Also, it is difficult to know hydrodynamics accurately. Due to the geometry of the reactor and the entry and exit of different flows into the reactor, the use of ideal stirred reactors alone causes a large error in the results because the existing reactor is very different from each of the ideal reactors. On the other hand, the high speed of the fluid rotation inside the reactor brings the flow regime closer to the turbulent flow, for this reason, the use of an ideal tubular reactor to simulate some parts of the reactor can bring the simulation closer to reality. For this purpose, the feed inlet, product outlet, and pump in the reactor are considered as an ideal stirred reactors and the rest of the reactor as an ideal plug flow reactor. We used fully developed flow to calculate the volume of

ideal stirred reactor.

### Thermodynamic

The thermodynamics of the reaction environment is very important to predict phase behavior and the residence time of each phase inside the reactor. In the reaction environment, propylene is liquid, catalyst and polymer powder are solid. Due to the relatively high pressure of the reactors, the thermodynamic model must be chosen carefully. We have used PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory) equation of state to predict thermodynamic properties. In the SAFT equation, the molecules are analyzed separately, while in the PC-SAFT equation, the molecules are considered as connected chains and the equations for these chains have been developed. This change makes the use of PC-SAFT equation suitable for polymer systems.

### Reaction Kinetic

In order to achieve the closest simulation, it is necessary to have kinetic constants for polymerization reactions. In this regard, the kinetic constants used by [1-3] have been investigated.

### Methanol Effect

Different substances such as water, methanol, carbon monoxide and sulfur compounds are the most important catalyst poisons of Ziegler-Natta. The presence of only 50 ppm of methanol in the input feed to the reactors causes a 10% decrease in catalyst efficiency. In this study, we tried to develop a kinetic equation for the effect of methanol on production rate. We also investigated the effect of this poison on product properties.

### Results and Discussion Hydrodynamic

Due to high mixing, the inlet, outlet and pump parts are considered as an ideal stirred reactor and other parts of the reactor are considered as an ideal plug flow reactor. By performing calculations, the required length for the development of the flow in the parts with high mixing has been obtained and this length has been used to calculate the volume of ideal stirred reactors. According to the calculations, both main and pre-polymerization reactors have turbulent flow. Since the viscosity of the flow in the main reactor is about 100 times larger than that of the pre-polymerization reactor, the Reynolds number of the main reactor is significantly smaller than that of the pre-polymerization reactor, but still this number indicates the turbulence of the flow regime in the main reactor, so considering the ideal plug flow reactor as a part of the reactor that has a developed flow reduces the calculation error.

### Choosing the Proper Kinetic Constants

In the case of using the kinetic constants provided

by Zacca et al., the amount of polymer in the output stream from the second main reactor was calculated to be 7.4 kg per hour, which is significantly different from the amount of production in the industrial unit, but the final product has a high numerical average of degree of polymerization. Regarding the use of the kinetic constants of Zheng et al., the amount of product production is in good agreement with the values provided by the production plant, but the numerical average of the degree of polymerization of the product in this case is 426, which is very low, so the kinetics announced by Zheng et al. is not suitable.

In the case of using the kinetic constants provided by Lu et al, the numerical average of the degree of polymerization of the product has reached an acceptable number of 1916. In addition, the amount of production in all reactors are in good agreement with the production plant data.

### Effect of Methanol

After performing the simulation and fitting the results, the following equation was obtained for the constant of methanol reaction rate relationship. In this equation, C represents methanol concentration in ppm unit and k is the speed constant in 1/s unit:

$$k=73+30*c \quad (1)$$

$$r=KC_{Poison} \quad (2)$$

### Conclusions

As seen, the use of the combination of ideal reactors and the concept of required length for fully developed flow along with the use of appropriate kinetics and the PC-SAFT equation of state can be well used to simulate the homopolymer unit. It has also been shown that by using the data provided by for catalyst poison, it is possible to study the effect of methanol as a catalyst poison on the production rate and product properties.

### References

1. Zacca, J. J., & Ray, W. H. (1993). Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors. *Chemical Engineering Science*, 48(22), 3743-3765. doi.org/10.1016/0009-2509(93)80218-F
2. Luo, Z. H., Su, P. L., Shi, D. P., & Zheng, Z. W. (2009). Steady-state and dynamic modeling of commercial bulk polypropylene process of Hypol technology. *Chemical engineering journal*, 149(1-3), 370-382. doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.021
3. Zheng, Z. W., Shi, D. P., Su, P. L., Luo, Z. H., & Li, X. J. (2011). Steady-state and dynamic modeling of the basell multireactor olefin polymerization process. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(1), 322-331. doi.org/10.1021/ie101699b