شرح فرایند تولید پلی اتیلن

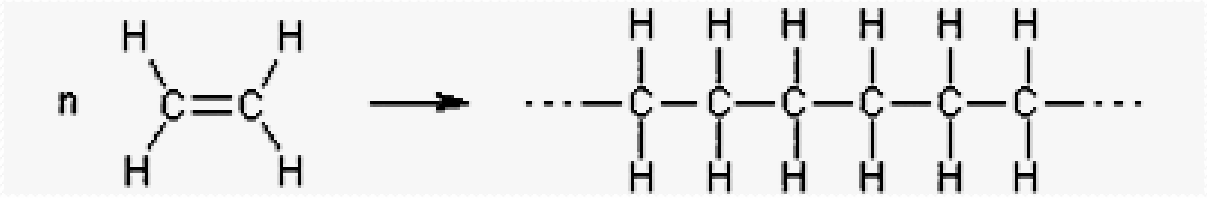
آشنایی با پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن یکی از ساده‌ترین و ارزانترین پلیمرها و پر مصرف ترین ماده پلاستیکی در جهان است.

این پلیمر از پلیمریزاسیون اتیلن بدست می‌آید و بطور خلاصه بصورت PE نشان داده می‌شود. مولکول اتیلن دارای یک پیوند دو گانه C=C است.

مونومر اتیلن

در فرایند پلیمریزاسیون پیوند دو گانه هر یک از مونومرها شکسته شده و بجای آن پیوند ساده‌ای بین اتم‌های کربن مونومرها ایجاد می‌شود و محصول ایجاد شده یک درشت مولکول است.



تاریخچه تولید پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن اولین بار بطور اتفاقی توسط شیمیدان آلمانی Hans Von Pechman سنتز شد. او در سال ۱۸۹۸ هنگام حرارت دادن دی آزومتان ترکیب مومی شکل سفیدی را سنتز کرد که بعدها پلی‌اتیلن نام گرفت.

اولین روش سنتز صنعتی پلی‌اتیلن بطور تصادفی توسط "ازیک ناوست" و "رینولرگیسون" در ۱۹۳۳ کشف شد. این دو دانشمند با حرارت دادن مخلوط اتیلن و بنزالدئید در فشار بالا ، ماده‌ای موم مانند بدست آوردند. علت این واکنش وجود ناخالصی‌های اکسیژن‌دار در دستگاه‌های مورد استفاده بود که بعنوان ماده آغازگر پلیمریزاسیون عمل کرده بود.

در سال ۱۹۳۵ "مایکل پرین" این روش را توسعه داد و تحت فشار بالا پلی‌اتیلن را سنتز کرد که این روش اساسی برای تولید صنعتی LDPE در سال ۱۹۳۹ شد.

انواع پلی اتیلن

- بسته به شرایط پلیمریزاسیون و نوع کاتالیزور سه نوع پلی اتیلن تولید می شود:

- HDPE

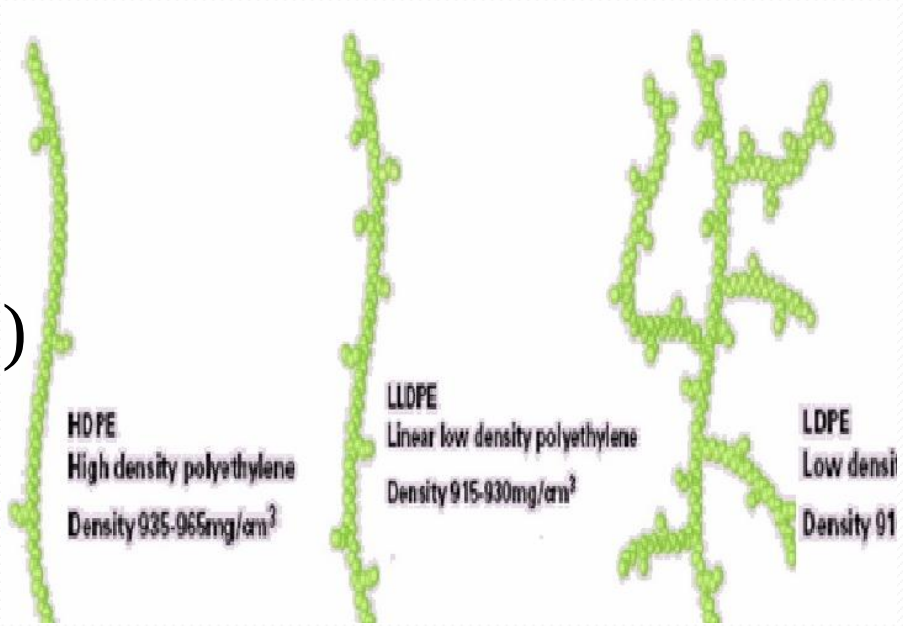
(High Density Polyethylene)

- LLDPE

(Linear Low Density Polyethylene)

- LDPE

(Low Density Polyethylene)



پلی اتیلن سنگین

- دارای ساختاری خطی بوده و شاخه‌های جانبی آن کوتاه (بین ۲ تا ۴ اتم) و تعداد آنها بسیار کم است. درصد تبلور و نقطه ذوب آن نسبت به سایر پلی‌اتیلن‌ها بالاتر است.
- درصد تبلور ۷۷-۵۵ ، دمای ذوب ^{o}C ۱۳۵-۱۲۷می باشد.
- چگالی این محصول بالای $0.941gr/cm^3$ می باشد.
- به دلیل وجود زنجیرهای خطی در حالت مذاب دارای گره‌خوردگی‌های بسیار زیادی است و به این دلیل ویسکوزیته مذاب بالاتری نسبت به دیگر انواع پلی‌اتیلن دارد.
- خواص عایق الکتریکی آن عالی و مقاومت شیمیایی بسیار خوبی دارد.
- دمای انحراف (تغییر شکل) گرمایی (HDT) آن ^{o}C ۹۰-۸۰ می باشد.
- انعطاف‌پذیری و چقرمگی خوبی دارد ولی بسیار کمتر از انواع دیگرPE است و مدول الاستیک این پلی‌اتیلن از سایر انواع دیگر PE بیشتر است.

پلی اتیلن سبک

- پلی‌اتیلن سبک یک نوع پلی‌اتیلن با تعداد زیادی شاخه‌های کوتاه و بلند است.
- یک پلیمر نیمه کریستالی با ۶۲-۴۲ درصد بلور با دمای ذوب ۱۲۰°C-۹۸ است.
- چگالی آن بین ۹۱/. تا ۹۲۵/. است.
- علاوه بر قیمت بسیار کم، به دلیل غیر قطبی بودن دارای مقاومت الکتریکی عالی در محدوده وسیعی از فرکانس می‌باشد.
- در برابر حلالهای قطبی و غیر قطبی از مقاومت شیمیایی عالی برخوردار می‌باشد.
- دمای انحراف گرمایی (HDT) آن ۴۴°C-۴۰ می باشد.
- چقرمگی این ماده بسیار خوب بوده و استحکام کششی آن متوسط است.

پلی اتیلن سبک خطی

- دارای شاخه‌های کوتاه بوده و از شاخه های بلند که در LDPE وجود دارد، بهره مند نیست ولی تعداد شاخه های کوتاه آن از پلی اتیلن سنگین بسیار بیشتر است.
- چگالی این محصول تقریباً در محدوده چگالی LDPEیعنی(۰/۹۱ تا ۰/۹۳) می باشد.
- پلی اتیلن سبک خطی در مقایسه با پلی اتیلن سبک از مقاومت کششی و پارگی در ازدیاد طول بالاتر برخوردار است.
- پلی اتیلن سبک خطی در مقایسه با پلی اتیلن سنگین چقرمگی بیشتری دارد.
- دمای انحراف گرمایی (HDT) آن ۵۵-۸۰^{o}C می باشد.
- این پلیمر خزش کمتری نسبت به پلی اتیلن سبک دارد.
- مثل دیگر انواع پلی اتیلن دارای مقاومت الکتریکی و شیمیایی عالی است.

مقایسه ساختمان مولکولی پلی اتیلن سبک، سبک خطی و سنگین

	LDPE	LLDPE	HDPE
Density	<0.94	<0.94	>0.94
Short chain branching (/1000C)	15-25	15-25	0-5
Long chain branching (/1000C)	30	0	0
Melting point (K)	381	396	403
Molecular structure			

خواص پایه انواع مختلف پلی اتیلن

Property	HDPE	LDPE	LLDPE
Density (g/cm^3)	0.94–0.97	0.91–0.94	0.90–0.94
Degree of crystallinity (% from density)	62–82	42–62	34–62
Degree of crystallinity (% from calorimetry)	55–77	30–54	22–55
Flexural modulus (psi @ 73°F)	145,000–225,000	35,000–48,000	40,000–160,000
Tensile modulus (psi)	155,000–200,000	25,000–50,000	38,000–130,000
Tensile yield stress (psi)	2,600–4,500	1,300–2,800	1,100–2,800
Tensile strength at break (psi)	3,200–4,500	1,200–4,500	1,900–6,500
Tensile elongation at break (%)	10–1,500	100–650	100–950
Shore hardness Type D	66–73	44–50	55–70
Izod impact strength (ft-lb/in. of notch)	0.4–4.0	No break	0.35–No break
Melting temperature (°C)	125–132	98–115	100–125
Heat distortion temperature (°C@66 psi)	80–90	40–44	55–80
Heat of fusion (cal/g)	38–53	21–37	15–43
Thermal expansivity (10^{-6} in/in/°C)	60–110	100–220	70–150

کاربردهای پلی اتیلن سبک

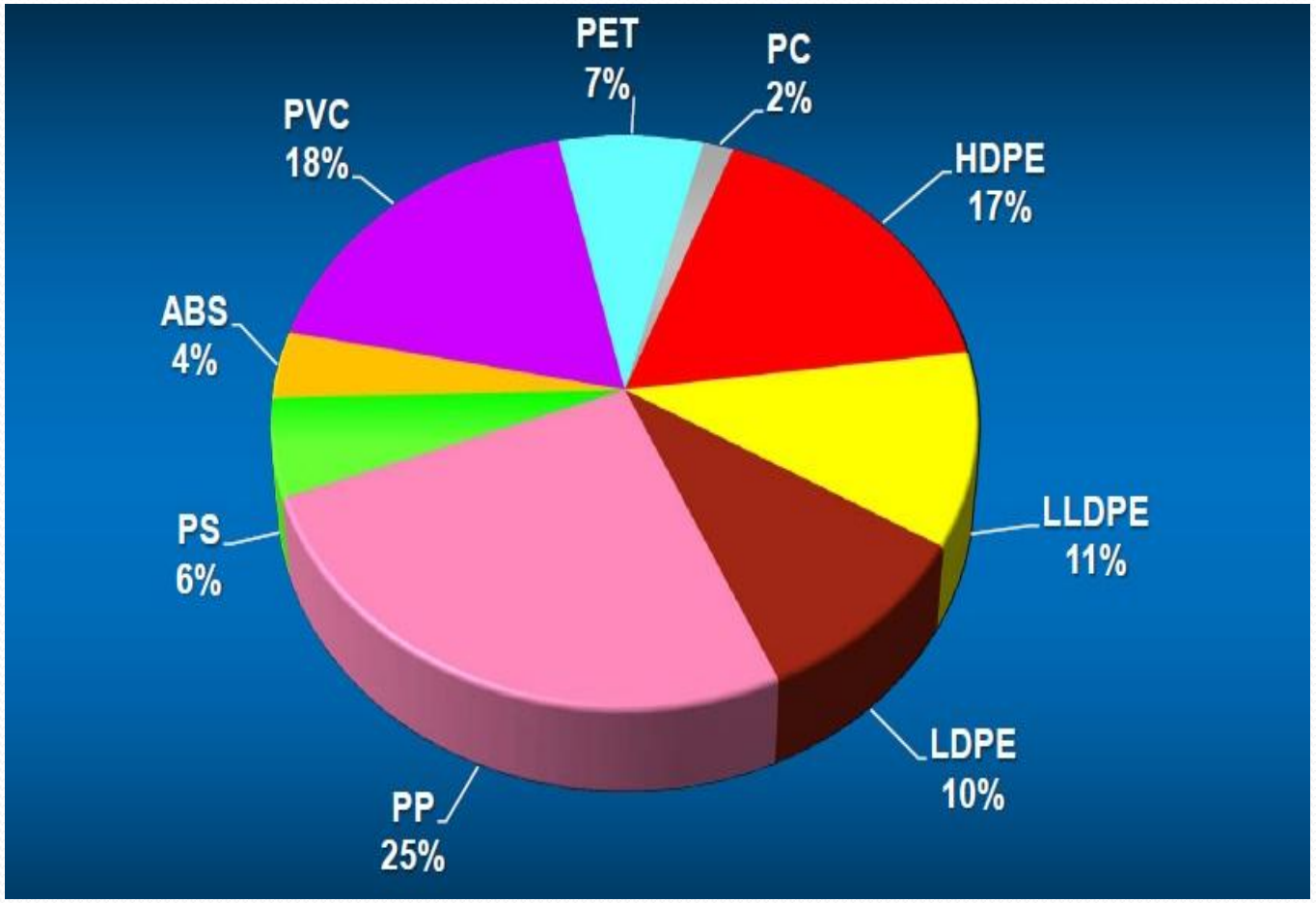
- **فیلم**
  کیسه‌های مخصوص بارهای سنگین
  کیسه زباله
  کیفهای حمل و نقل
  بسته‌بندی
  فیلمهای قابل جمع شدن
  فیلم برای مصارف کشاورزی (مثل گلخانه‌ها)
- **قالبگیری دمشی**
  بطریهای فشاری خصوصاً برای شوینده‌ها
- **لوله**
  لوله آب آشامیدنی و گاز
  لوله‌های کشاورزی
- **سایر موارد کاربرد**
  لوله (مخزن) جوهر خودکار
  کابلهای زیر آب و ...

کاربردهای پلی اتیلن سنگین

- **فیلم**
  کیفهای حمل و نقل
  بسته‌بندی مواد غذایی
- **لوله**
  لوله آب آشامیدنی و گاز
  لوله‌های کشاورزی
- **قالب‌گیری تزریقی**
  ظروف صنعتی
  سبد و سطل و سایر وسایل خانگی
  اسباب بازی
- **قالبگیری دمشی**
  ظروف نگهداری مواد شیمیایی خانگی
- **سایر موارد کاربرد**
  رشته برای طناب
  تور ماهیگیری و پارچه

بررسی عرضه و تقاضای پلی اتیلن در جهان و ایران

مصرف جهانی پلاستیک ها



لیسانس های تولید پلی اتیلن سنگین در واحدهای موجود پتروشیمی

ردیف	نام واحد	روش	صاحب لیسانس	سال بهره‌برداری
۱	پتروشیمی امیرکبیر	سوم	بازل BASELL	۱۳۸۱
۲	پتروشیمی بندر امام	چهارم	میتسوئی Mitsui	۱۳۷۳
۳	پتروشیمی تبریز	پنجم	انگلستان B.P	۱۳۷۵
۴	پتروشیمی مارون	سوم	بازل BASELL	۱۳۸۴
۵	پتروشیمی اراک	اول	هوخست	۱۳۷۳
۶	پلیمر آریا ساسول	سوم	بازل BASELL	۱۳۸۶
۷	الفین دهم پتروشیمی جم	سوم	بازل BASELL	۱۳۸۶

واحدهای موجود تولید کننده انواع پلی اتیلن

ردیف	نام واحد	محل احداث	نوع تولید	اسمی (هزار تن)	تولید (هزار تن)
۱	پتروشیمی اراک	اراک		۱۶۰	۶۵۴/۲۰
۲	پتروشیمی بسپاران بندر امام	ماهشهر-مجتمع پتروشیمی بندر امام	پلی اتیلن سبک،سنگین	۱۶۰	۱۷۳/۴۵۰
۳	پتروشیمی مارون	ماهشهر منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی	پلی اتیلن سنگین	۳۰۰	۹۹/۰۶۲
۴	پتروشیمی امیر کبیر	ماهشهر منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی	پلی اتیلن سبک خطی پلی اتیلن سنگین	۷۴۰	۳۰۰/۷۶۶
5	پتروشیمی تبریز	تبریز	پلی اتیلن سبک،سنگین		۱۰۹/۳۶۱
۶	پتروشیمی لاله	ماهشهر منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی	پلی اتیلن سبک	۳۰۰	تولید آزمایشی
۷	پلیمر آریا ساسول	عسلویه منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس	پلی اتیلن سبک،سنگین،متوسط	۶۰۰	تولید آزمایشی
۸	پتروشیمی جم	عسلویه منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس	پلی اتیلن سبک خطی،سنگین	۶۰۰	تولید آزمایشی
جمع کل				۱۳۳۶/۸۳۹	

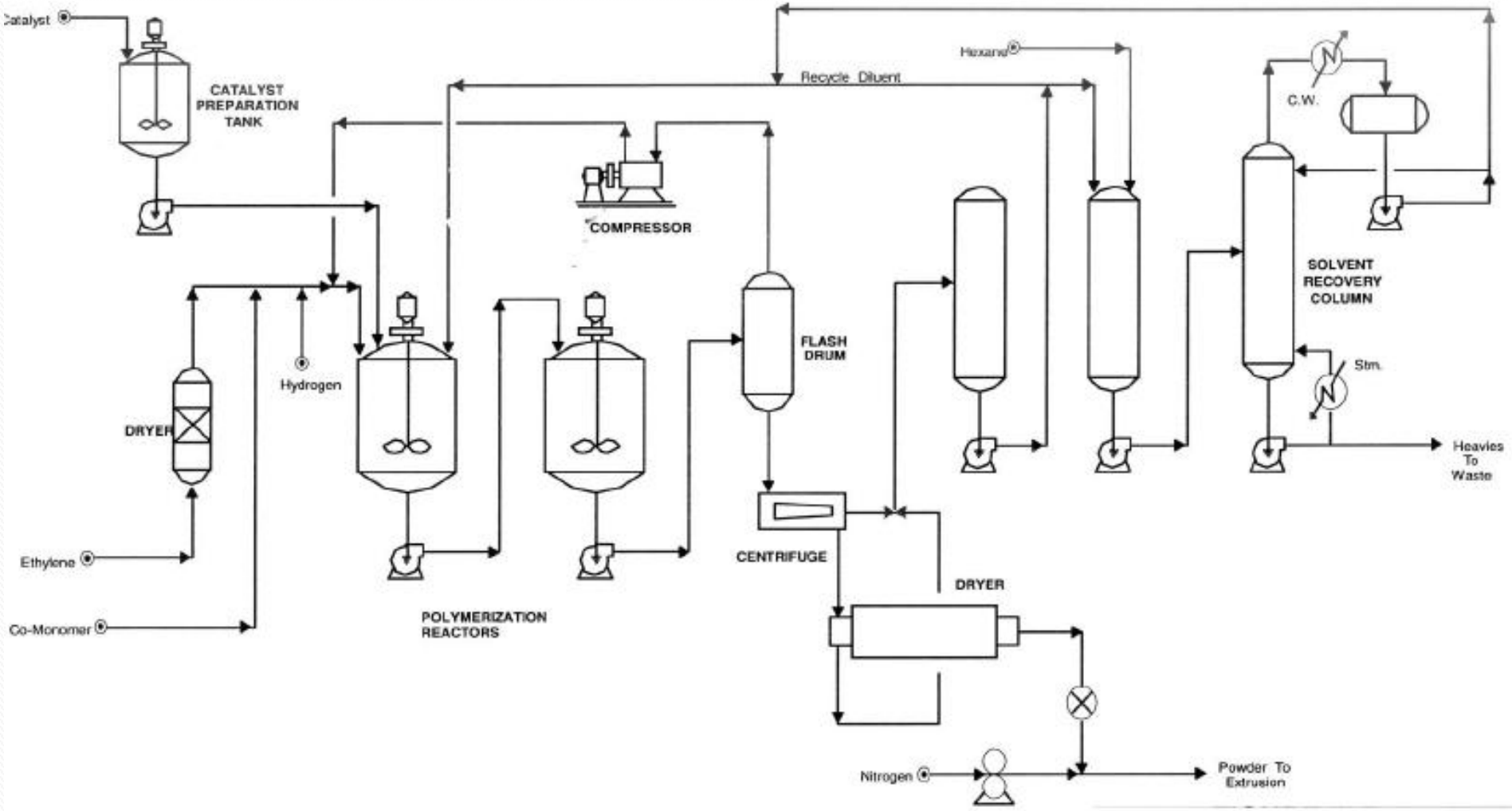
تکنیکهای
تولید پلی اتیلن

Hoechst

شامل سه مرحله ی اصلی است:

- کاتالیست و نیتروژن وارد catalyst tank میشوند سپس به همراه اتیلن وهیدروژن وارد راکتور میشوند.
- رقیق کننده جدا می شود وپلیمر پودری شکل خشک میشود.
- پودر تولید شده با افزودن استابیلایزر به شکل گرانول در می آید.

Slurry process (HDPE)



Slurry Process - CSTR

Process Characteristics

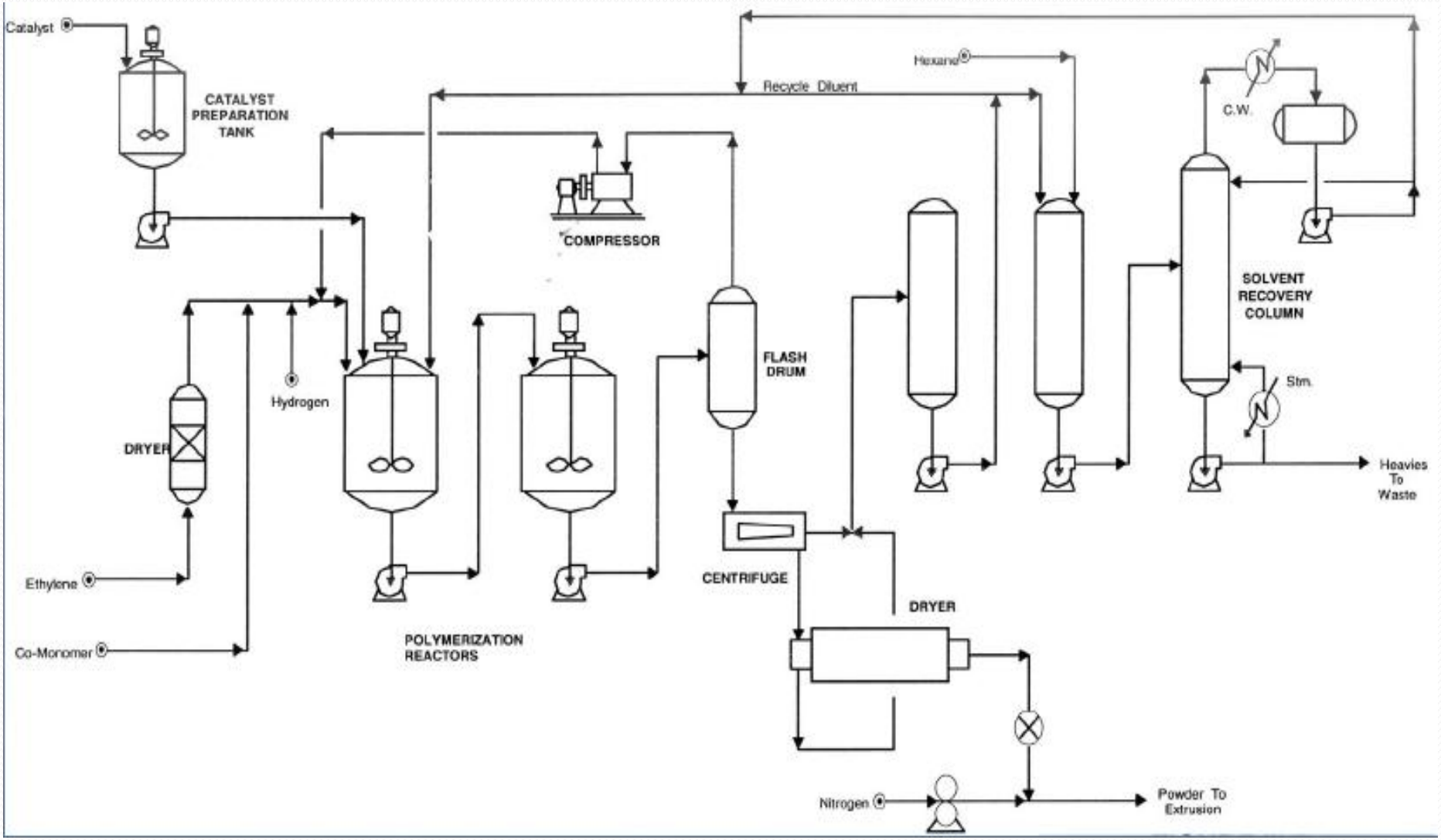
- Catalyst: Ziegler, (metallocene)
- Low reaction pressure and temperature
  - 6-8 bar, 70-90 C
- Reaction heat removed by
  - Overhead condensators
  - Slurry coolers
  - Reactor jacket
- Bimodal product capability
  - Different molecular weight polymer in 1st and 2nd reactor
  - Comonomer built into high molecular weight polymer
- Diluent and polymer separation by centrifuge
- Diluent cleaning for low polymer removal

آماده سازی خوراک

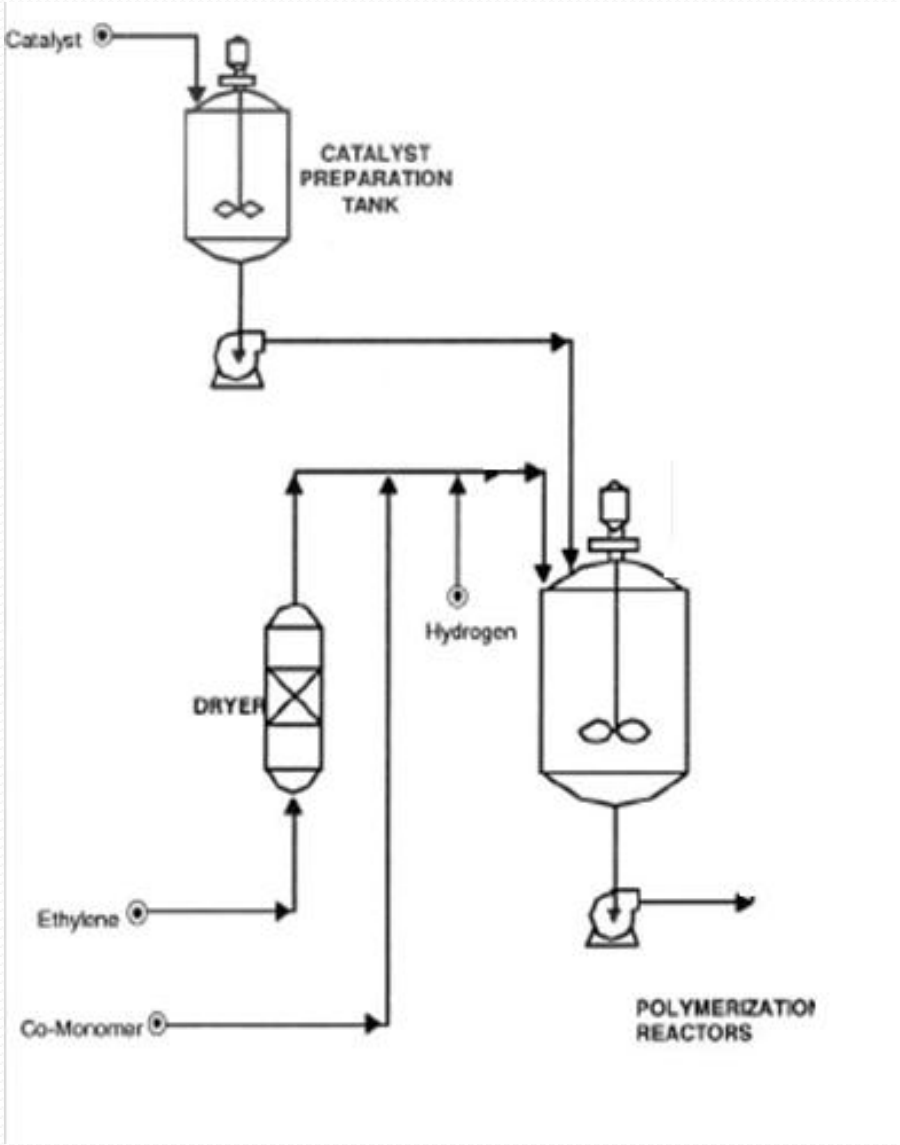
اتیلن: توسط مبدل تا دمای ۴۰ درجه سانتیگراد گرم می شود

کومونومر پروپیلن یا بوتن۱: وارد تبخیر کننده می شود

فعال کننده و کاتالیست: به صورت محلول در هگزان آماده برای ورود به راکتور می شود (3mmol Ti/Lit Hex)


Catalyst
CATALYST PREPARATION TANK
Recycle Diluent
Hexane
C.W.
COMPRESSOR
SOLVENT RECOVERY COLUMN
Stm.
Heavies To Waste
FLASH DRUM
Hydrogen
DRYER
Ethylene
Co-Monomer
POLYMERIZATION REACTORS
CENTRIFUGE
DRYER
Nitrogen
Powder To Extrusion

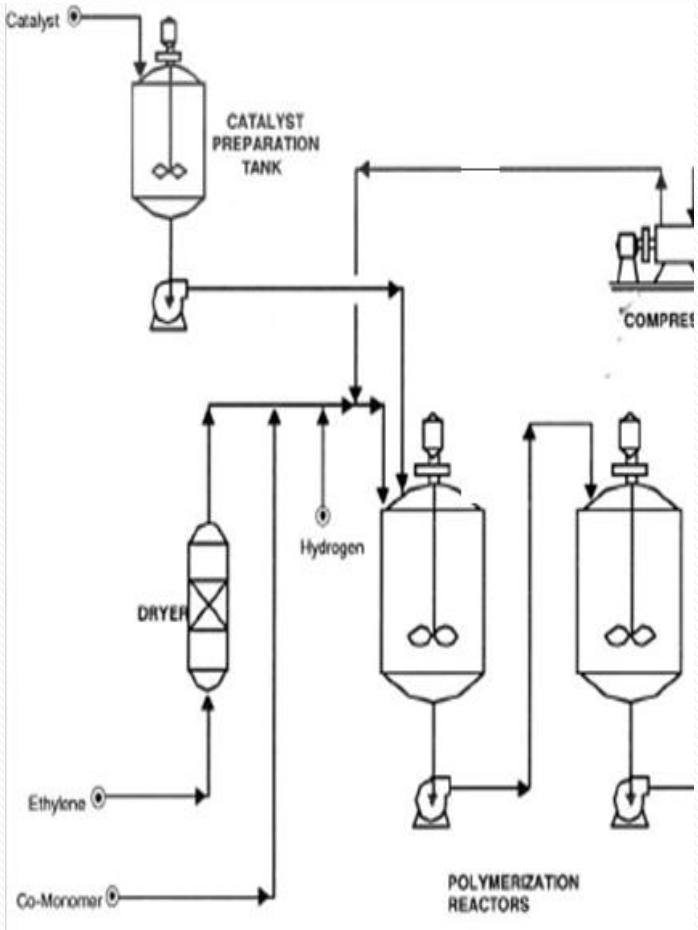
تهیه کاتالیست



- کاتالیست به صورت پودر بوده و با استفاده از هگزان به صورت محلول تهیه می شود.

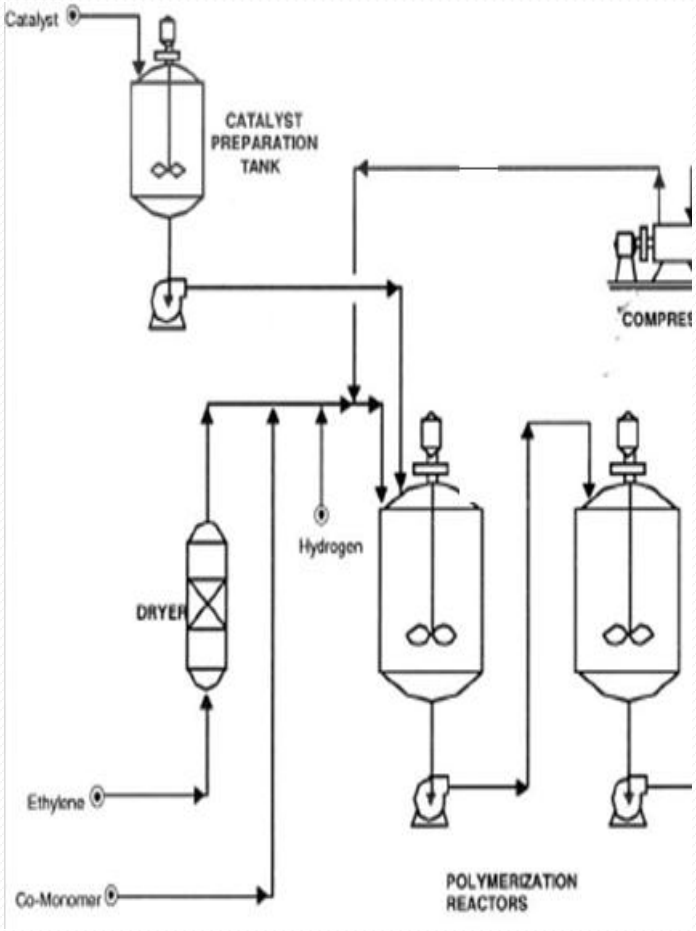
- کمک کاتالیست (تری اتیل آمونیوم) جهت حذف سموم و فعال سازی کاتالیست تهیه می شود. این ماده نیز در هگزان حل می شود.

واکنش پلیمریزاسیون



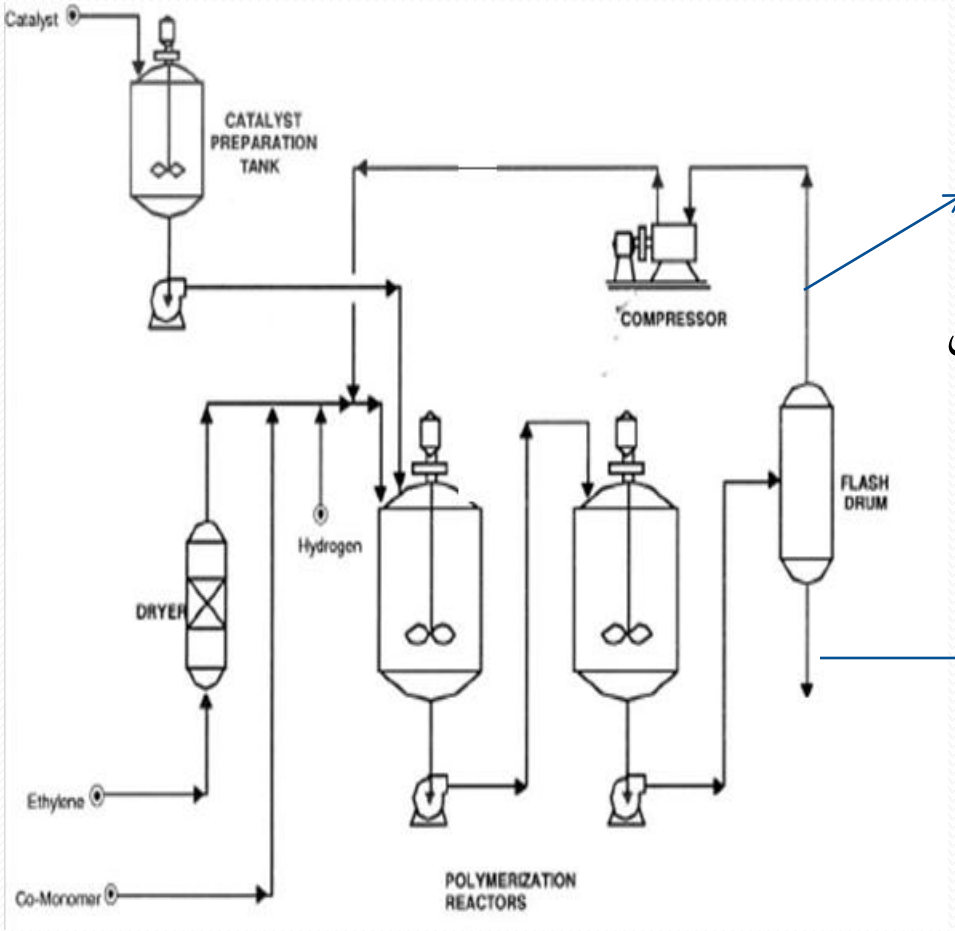
- اتیلن ابتدا در یک dryer خشک و پیش گرم شده و به همراه کومونومر (پروپیلن یا ۱-بوتن) و هیدروژن به راکتور تزریق می شود.
- کاتالیست و کمک کاتالیست که در هگزان حل شده اند با استفاده از یک پمپ به راکتور شارژ می شوند.
- واکنش در راکتور اول در دمای 83-85°C و فشار 5bar و در راکتور دوم در دمای 83-85°C و فشار 3bar در فاز دوغابی انجام می شود.

واکنش پلیمریزاسیون



- پلیمریزاسیون در دو راکتور به صورت سری یا موازی انجام می شود.
- دوغاب تولیدی بوسیله خط سرریز (over flow) از راکتورها خارج می شود.
- دبی هگزان ورودی به راکتور برای ثابت نگه داشتن غلظت دوغاب در راکتورها (400grHD/LitHx) کنترل می شود.
- افزایش غلظت دوغاب منجر به کاهش انتقال حرارت و تولید کلوخه می شود. کاهش غلظت منجر به افزایش مصرف کاتالیست و هگزان می شود.

واکنش پلیمریزاسیون

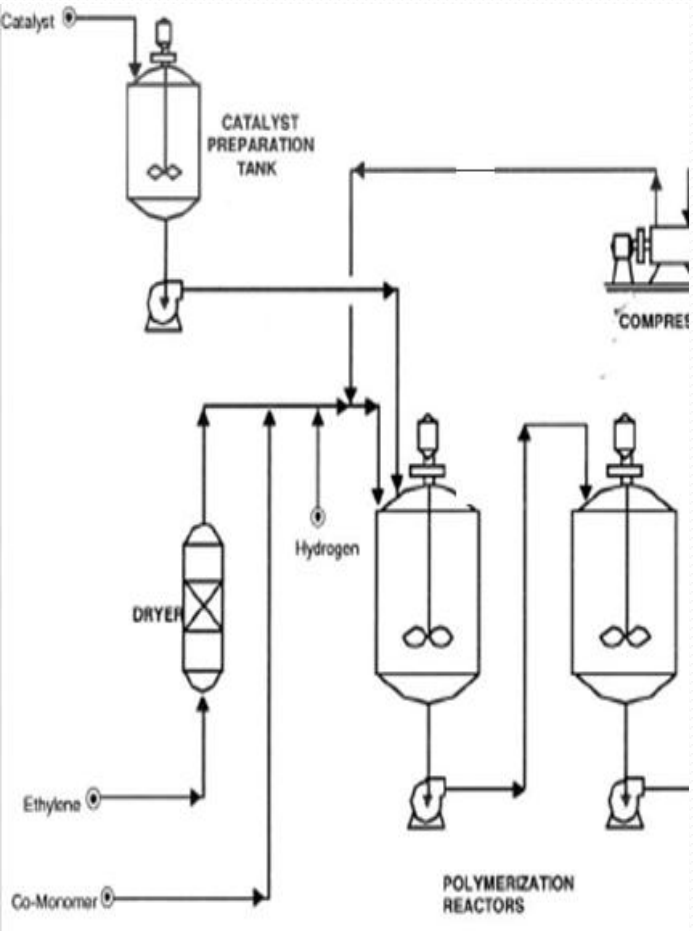


گازهای واکنش نداده

- قسمت عمده دفع گرمای واکنش (۸۰ درصد) با استفاده از این جریان برگشتی سرد می باشد.
- جریان برگشتی: اتیلن، هیدروژن، کومونومر و گازهای بی اثر

پلی اتیلن و مایعات

کنترل وزن مولکولی

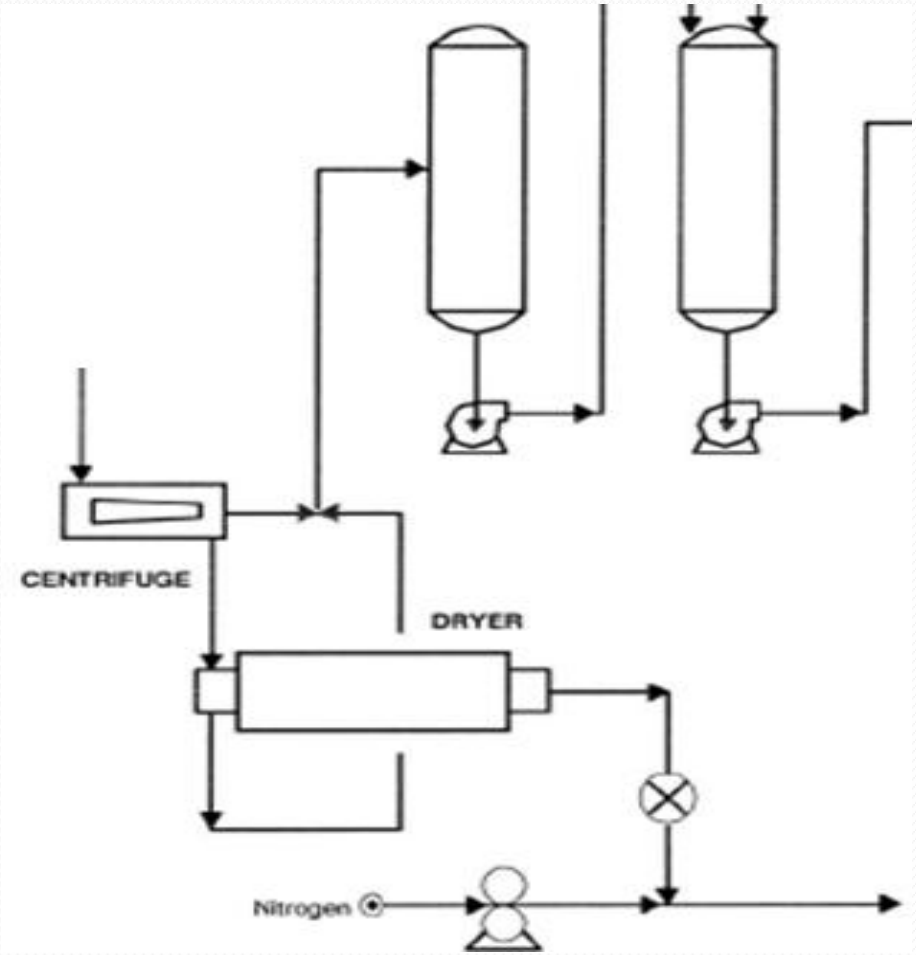


- هیدروژن به عنوان کنترل کننده وزن مولکولی استفاده می شود.
- هیدروژن در واکنش رقابتی با اتیلن شرکت می کند.
- غلظت بالای هیدروژن از برخورد پلیمر با کاتالیست ممانعت کرده و نقش بازدارنده را دارد.
- افزایش دما و فشار در راکتور بر افزایش وزن مولکولی اثر می گذارد.
- نسبت Al/Ti کاتالیست بر وزن مولکولی تاثیر می گذارد.

گریدهای مختلف HDPE پتروشیمی بندر امام

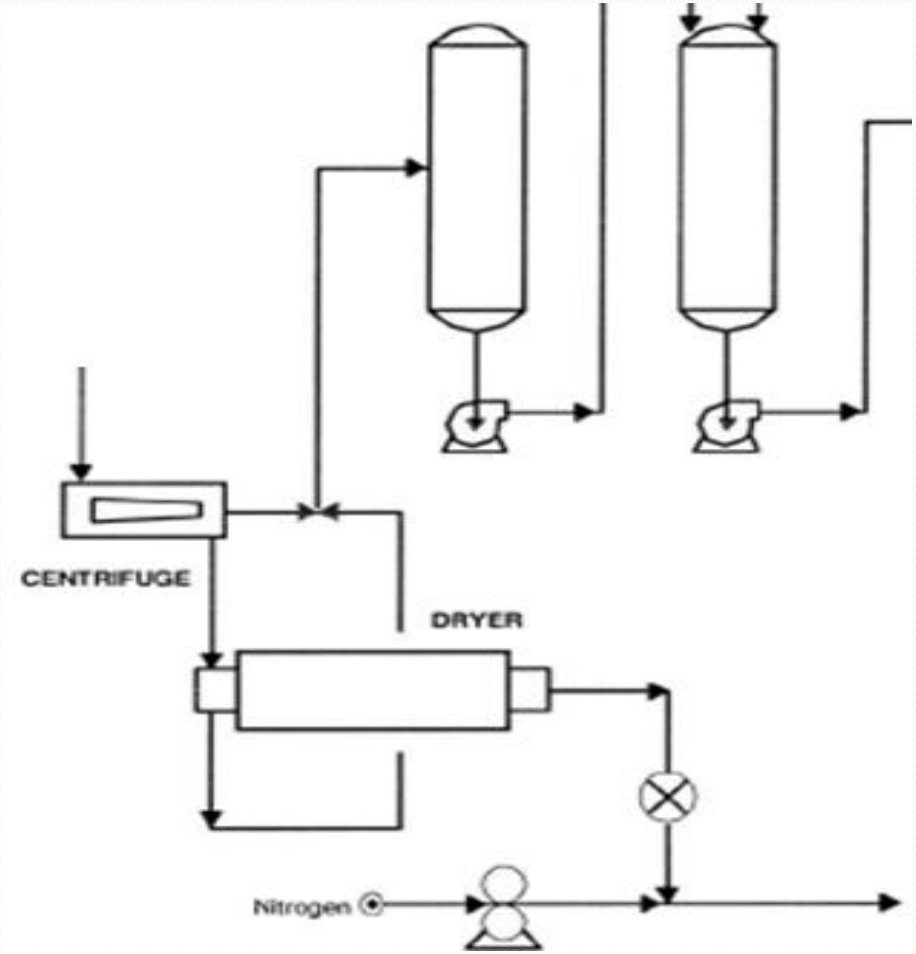
ردیف	گرید	معادل	MFI (g/10min)	Density (g/cc)	کاربرد
1	2100J	Polyran-HI0650	5.80-7.20	0.954-0.957	قطعات براي ماشينهاي صنعتي ، محفظه هاي حمل اجناس و قطعات الكتريكي
2	2200J	Polyran-HI0580	5.40-6.10	0.967-0..970	جعبه جهت حمل و نقل دريائي ، جعبه نوشابه ، حمل ماهي و قطعات ماشينهاي صنعتي
3	2208J	Polyran-HIU580	5.40-6.10	0.967-0.970	جعبه جهت حمل و نقل دريائي ، جعبه نوشابه ، حمل ماهي و قطعات ماشينهاي صنعتي
4	5000S	Polyran-HM0090	0.80-1.00	0.952-0.955	فيبرهاي عمومي و صنعتي ، طناب و تورهاي ماهيگيري
5	3300F	Polyran-HF0090	0.80-1.00	0.952-0.955	بسته بندي بستني ، شيريني جات ، انواع ماكاروني و صنايع غذائي
6	3200B	Polyran-HB0070	0.60-0.80	0.961-0.965	مصارف عمومي براي جعبه هاي حمل و نقل دريائي و اسباب بازي
7	5000B	Polyran-HB0030	0.25-0.35	0.955-0.958	قطعات اتومبيل و بطري هاي محتوي مواد غذائي
8	5000SF	-	0.58-0.75	0.957-0.960	مصارف عمومي جهت لايه هاي فيلم و نوارماشين تحرير
9	5000SR	-	0.32-0.42	0.957-0.959	الياف و نوارماشين تحرير
10	5300B	Polyran-HB0030	0.25-0.35	0.950-0.953	بطري هاي محتوي مواد پاك كننده
11	5300F	Polyran-HF0070	0.60-0.80	0.950-0.953	لايه هاي فيلم براي مصارف عمومي از قبيل بسته بندي مواد غذائي و لوازم التحريرو لوازم خانگي
12	6200B	Polyran-HB0036	0.32-0.40	0.957-0.960	مصارف عمومي و ظروف جهت مواد بهداشتي و آرايشي
13	5200B	Polyran-HB0035	0.27-0.43	0.956-0.962	ظروف تا 20 ليتر و اسباب بازي

جداسازی پودر



- دوغاب تولیدی وارد دستگاه سانتریفیوژ شده و پودر از هگزان جدا می شود.
- پودر جدا شده به واحد خشک کن فرستاده می شود.
- بخشی از هگزان جدا شده به راکتور و بخشی به واحد جداسازی ارسال می گردد.

انتقال پودر



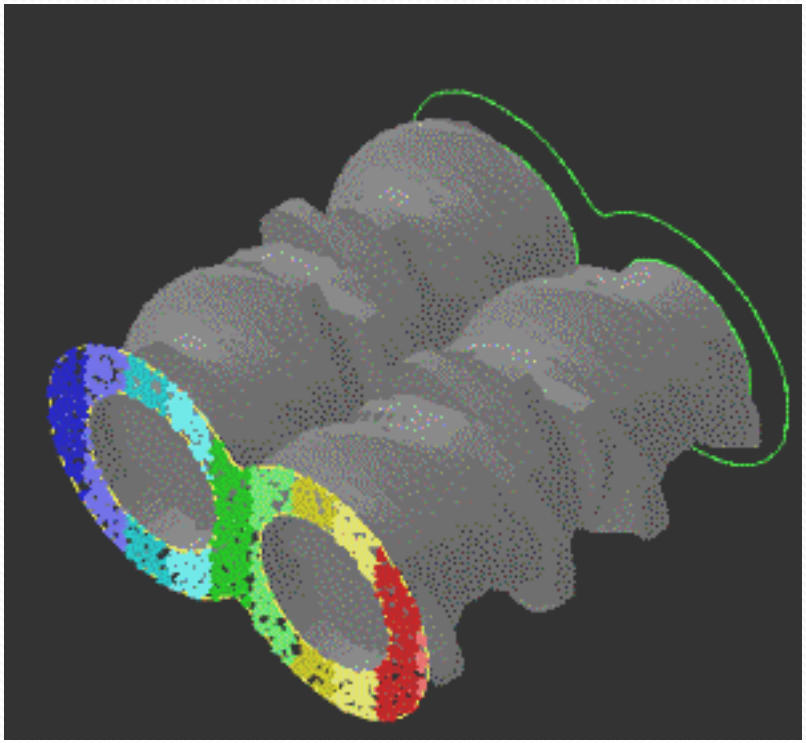
- پودر خروجی از خشک کن دارای دمای بالایی بوده و در مجاورت اکسیژن امکان تجزیه پلیمر و حتی آتش سوزی نیز وجود دارد.

انتقال توسط نیتروژن انجام می شود.

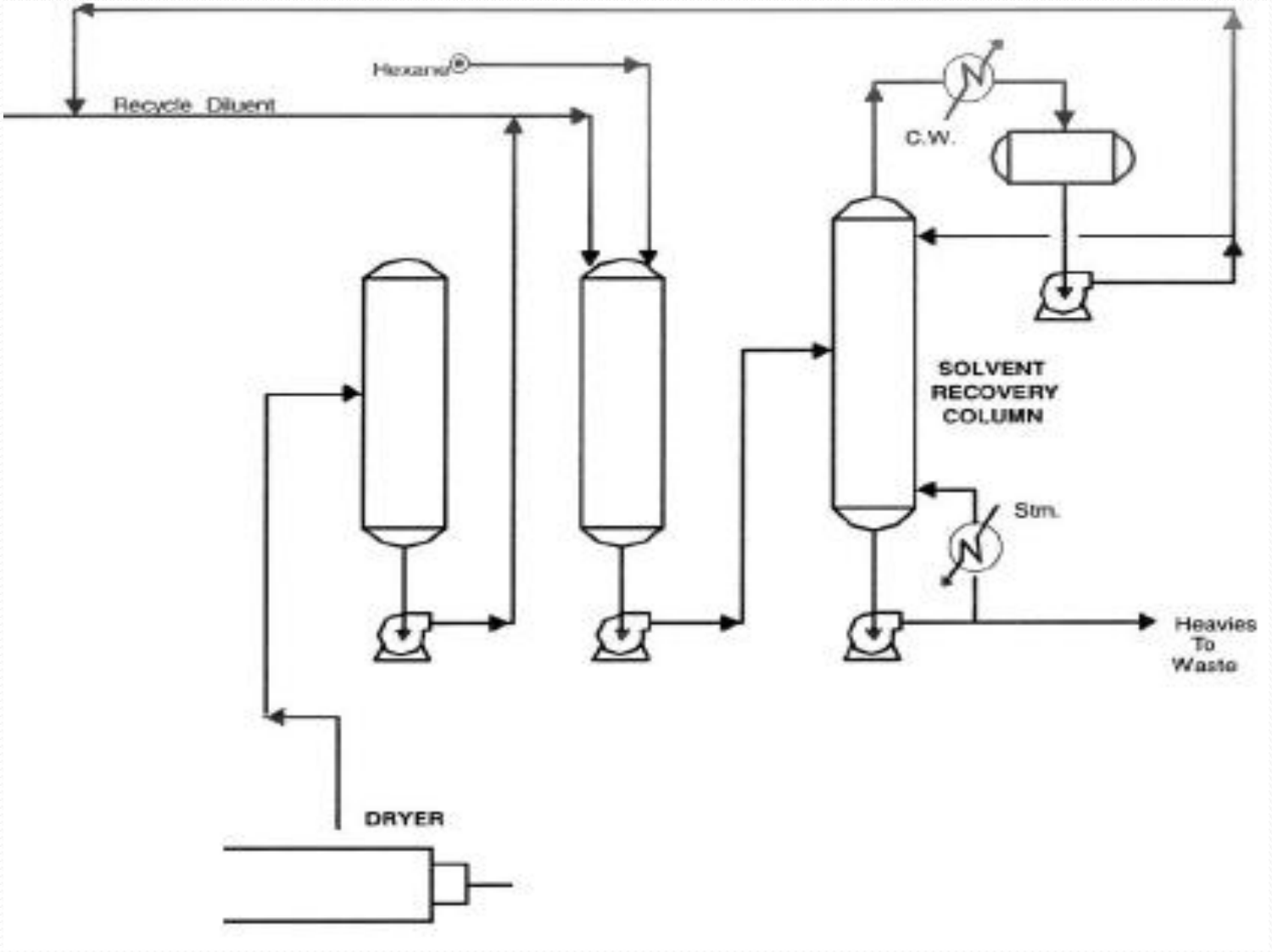
پودر تولیدی وارد واحد اکستروژن شده و با افزودن مواد مورد نیاز به شکل نهایی گرانول تولید و بسته بندی می شود.

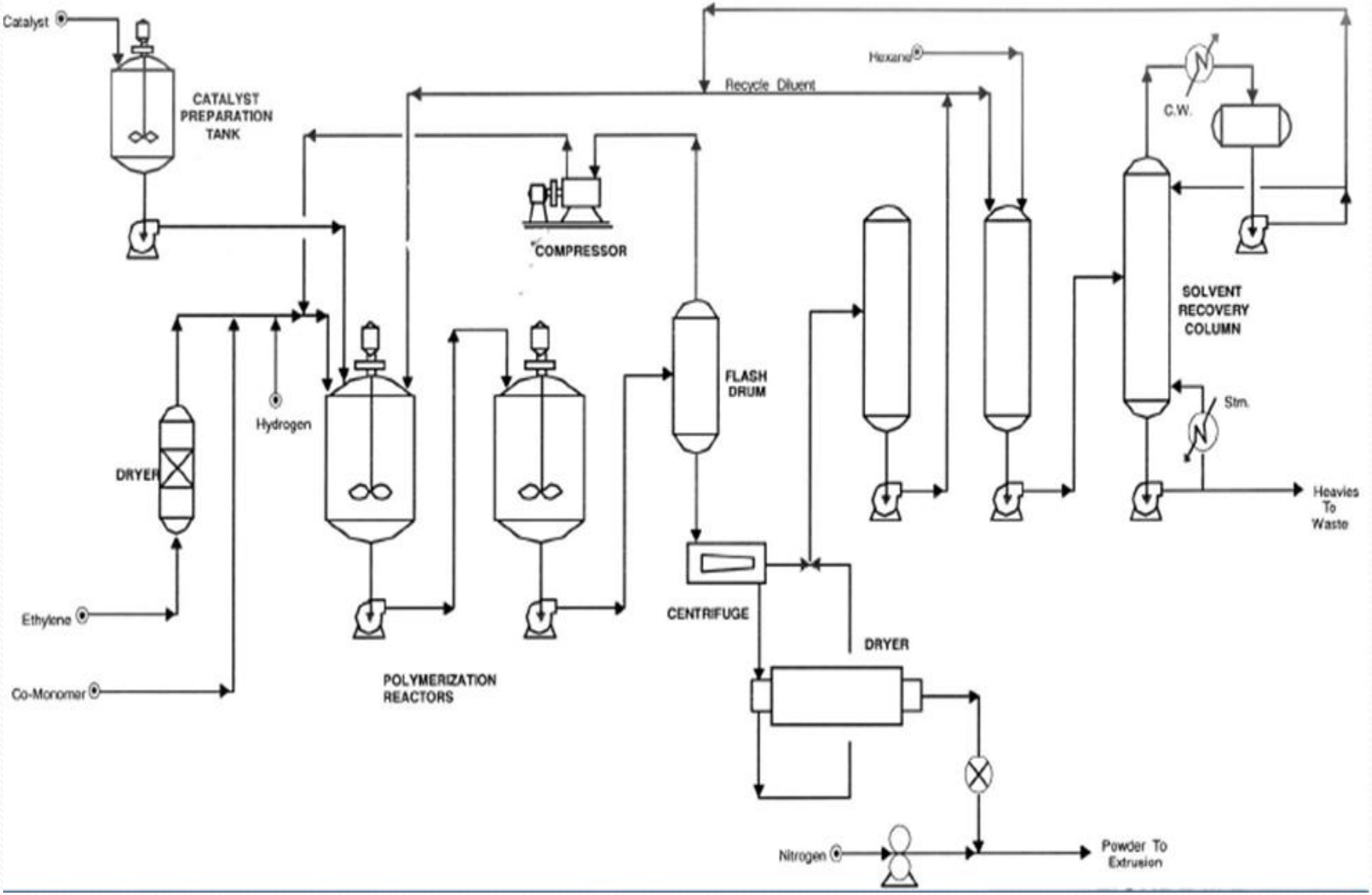
واحد اکستروژن

- ذوب کردن پورد ارسالی
- اختلاط مذاب با پایدارکننده ها و افزودنی های مورد نیاز
- تولید گرانول و بسته بندی

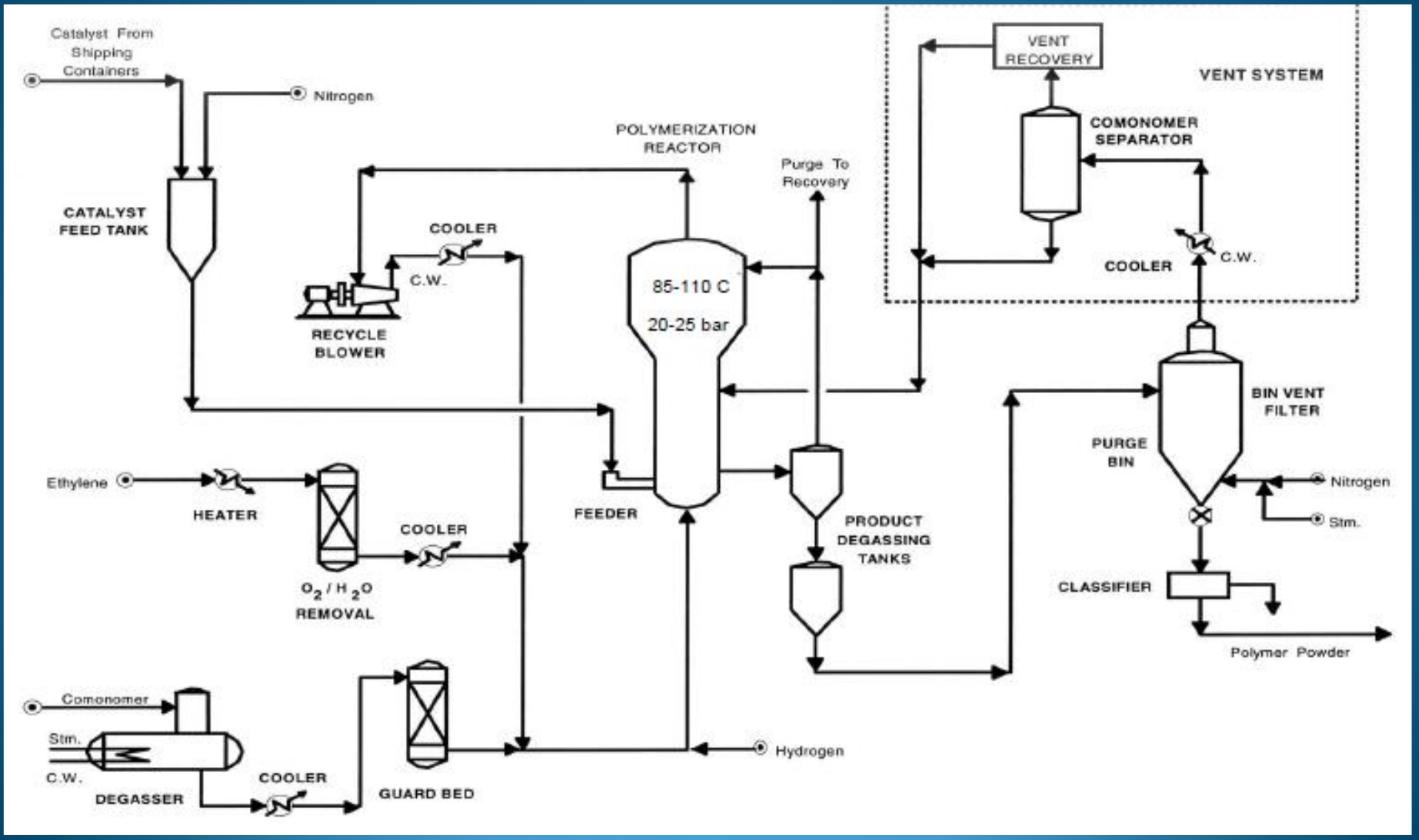


تصفیه هگزان


Hexane
Recycle Diluent
C.W.
SOLVENT
RECOVERY
COLUMN
Stm.
Heavies
To
Waste
DRYER


Catalyst
CATALYST PREPARATION TANK
Recycle Diluent
Hexane
C.W.
COMPRESSOR
SOLVENT RECOVERY COLUMN
FLASH DRUM
Hydrogen
DRYER
Stm.
Heavies To Waste
Ethylene
Co-Monomer
POLYMERIZATION REACTORS
CENTRIFUGE
DRYER
Nitrogen
Powder To Extrusion

Gas phase process (HDPE , LLDPE)



Gas Phase Processes
Characteristics

- Catalyst: chromium, Ziegler, (metallocene)
- Fluidized bed reactor
  - 70-110 C
  - 15-30 bar
  - Long residence time
- Swing technology: LLDPE – HDPE capability
- Simple process design
- Low investment and operating cost
- Bimodal capability with two reactors