



واحد

تولید

پلی پروپیلن



# تاریخچه



Karl Ziegler (center) with members of the Hercules group that commercialized high-density polyethylene as Hi-fax. Courtesy Hercules, Inc.



Guilio Natta at the airport. From the Gordon Research Conferences. CHF Collections.

اولین بار در سال ۱۹۵۴ دانشمند ایتالیایی به نام ناتا (Natta) موفق شد با استفاده از تجربیات زیگلر، کاتالیزوری بسازد که به کمک آن بتوان پروپیلن را پلیمریزه نمود و در سال ۱۹۷۵ شرکت دولتی کاتینی (cantini) توانست پلی پروپیلن را در مقیاس تجارتي به بازار عرضه نماید.

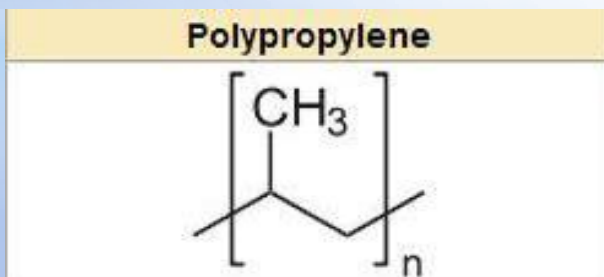
با توجه به مشخصات و ویژگیهای خود به سرعت تبدیل به یکی از مهمترین پلیمرهای با کاربرد عمومی گردید و امروزه دومین پلیمر پر مصرف دنیا به شمار می آید

# پلی پروپیلن چیست؟

از پلیمریزاسیون پروپیلن در شرایط دما و فشار متوسط و در حضور کاتالیست معروف زیگلر-ناتا با فرمول شیمیایی:  $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n-$

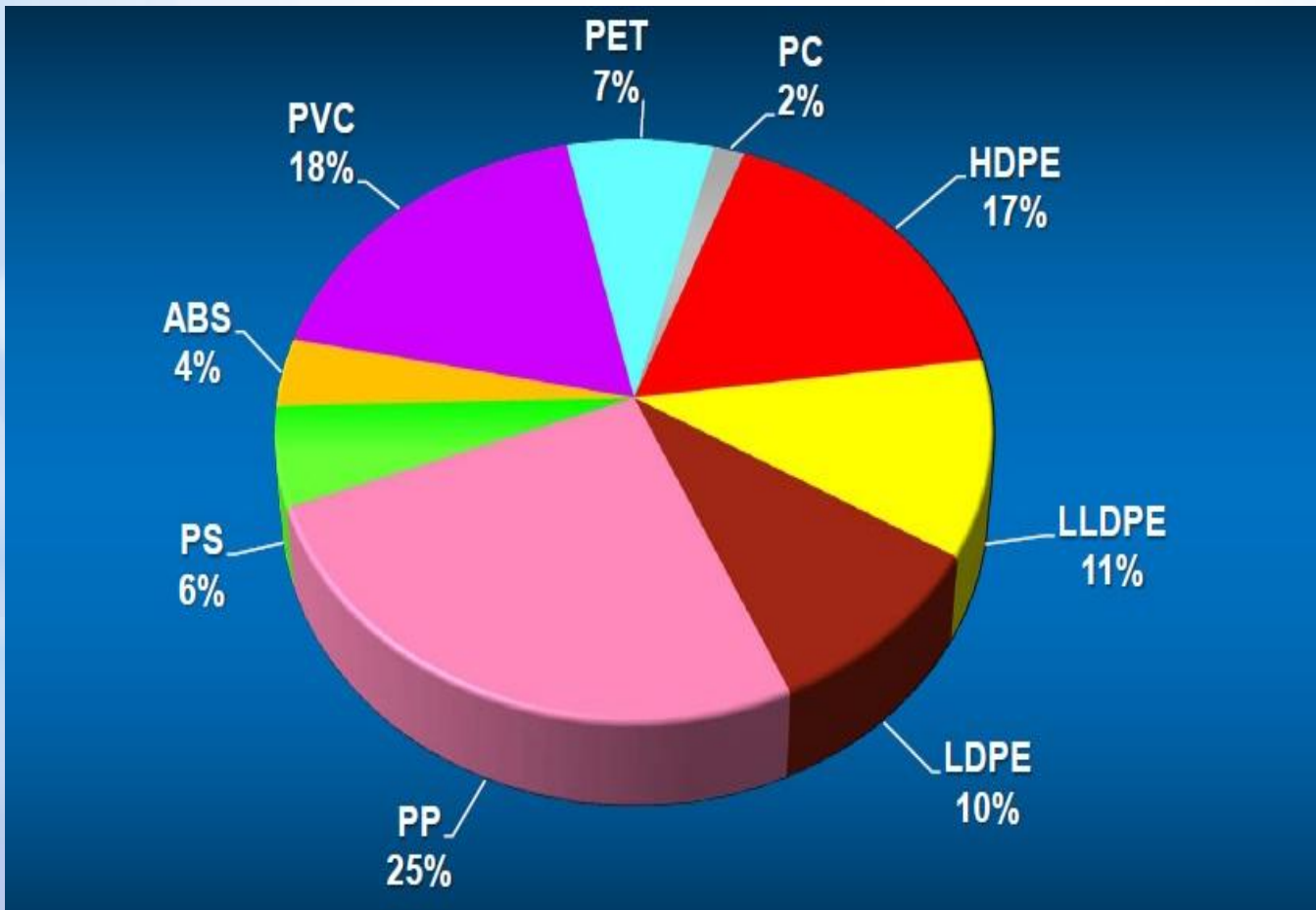
پلی پروپیلن یک پلیمر هیدروکربن خطی است که تقریباً عاری از هرگونه پیوند غیراشباع است. در نتیجه از نظر نوع خواص و ویژگیها، تشابه بسیار زیادی با پلی اتیلن دارد.

اضافه شدن یک گروه متیل به ساختار پلی اتیلن که تنها تفاوت PP با PE بوده و خواص آن را تا حدود زیادی تغییر داده است.



# بررسی عرضه و تقاضای پلی پروپیلن در جهان

مصرف جهانی پلاستیک ها



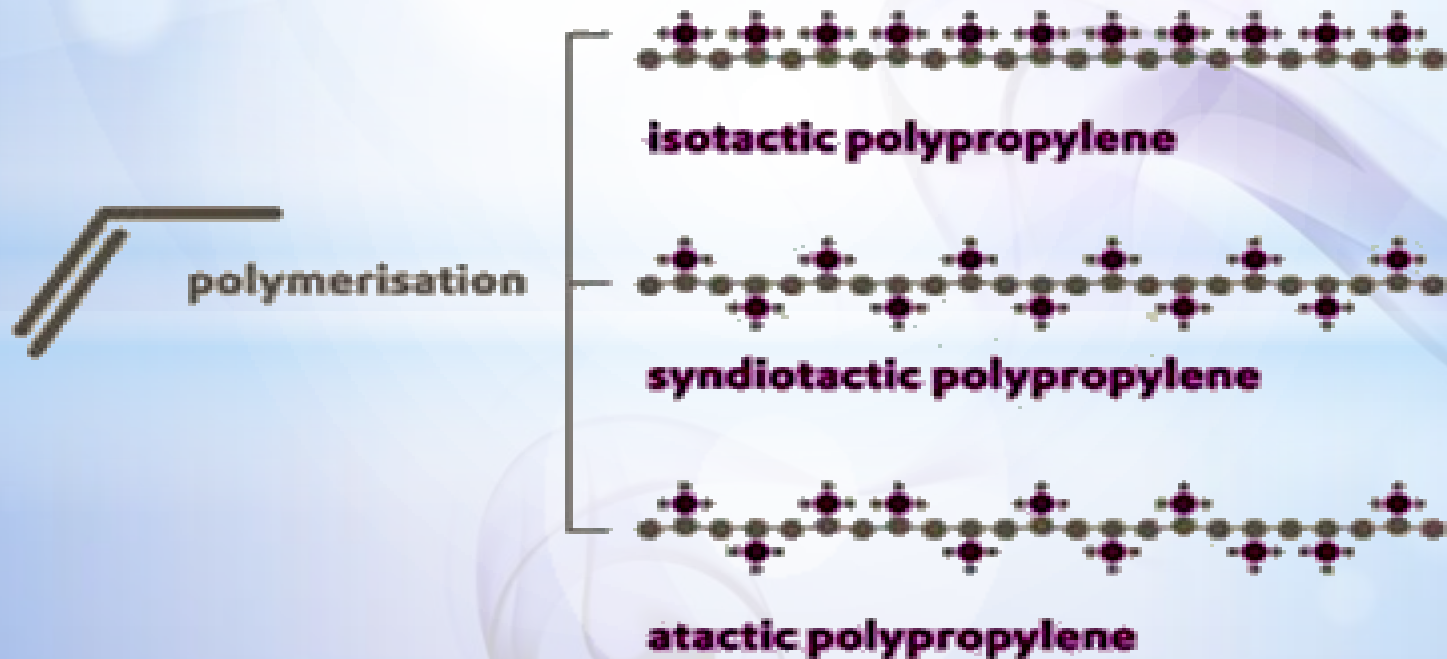
دارای سه پیکربندی فضایی مختلف:

ایزوتاکتیک (iPP): گروه‌های متیلی در یک طرف صفحه عبوری از زنجیر اصلی

سیندیوتاکتیک (sPP): گروه‌های متیل بصورت یک در میان در دو طرف

اتاکتیک (aPP): هیچ نوع نظم خاصی وجود ندارد.

پلیمرهای تجاری موجود، اغلب در حدود ۹۵-۹۰٪ ایزوتاکتیک می‌باشند





## خواص PP

\* PP خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی خوبی در کاربردهای دمای اتاق دارد.

\* PP پلیمری نسبتاً سخت، دارای نقطه ذوب بالا، دانسیته کم (حدود 0.9) و مقاومت ضربه نسبتاً خوب می باشد.

\* PP نسبت به PE انعطاف پذیری پایینی تحت دماهای کم داشته و رفتار شکننده از خود نشان می دهد.

\* خواص مذکور با روشهای ذیل می تواند تغییر کرده و بهبود یابند :

توزیع و مقدار نظم زنجیر (تغییر تاکتیسیته زنجیر)

متوسط طول زنجیر

مخلوط کردن با یک کومونومر مثل اتیلن در داخل زنجیرهای پلیمر

اختلاط با یک اصلاح کننده ضربه

# مشخصات فیزیکی و شیمیایی

General Information	
Form	: Solid Granules
Colour	: Translucent to White
Odour	: Slight Waxy Odour
Melting point/Melting range	: 130-167°C
Flash point	: > 329°C
Ignition temperature	: > 400°C
Decomposition temperature	: > 300°C
Danger of explosion	: Product is not explosive.
Density	: 0.89-0.94 g/cm <sup>3</sup>
Solubility in / Miscibility with Water	: Insoluble
Additional information	: Soluble in boiling, aromatic chlorinated solvents

# موارد مصرف

پلی پروپیلن به صورت عمده در شش دسته مصرف می شود:

Injection Moulding (قالب تزریقی)

Fibres (الیاف)

Sheet/Film (فیلم و صفحه)

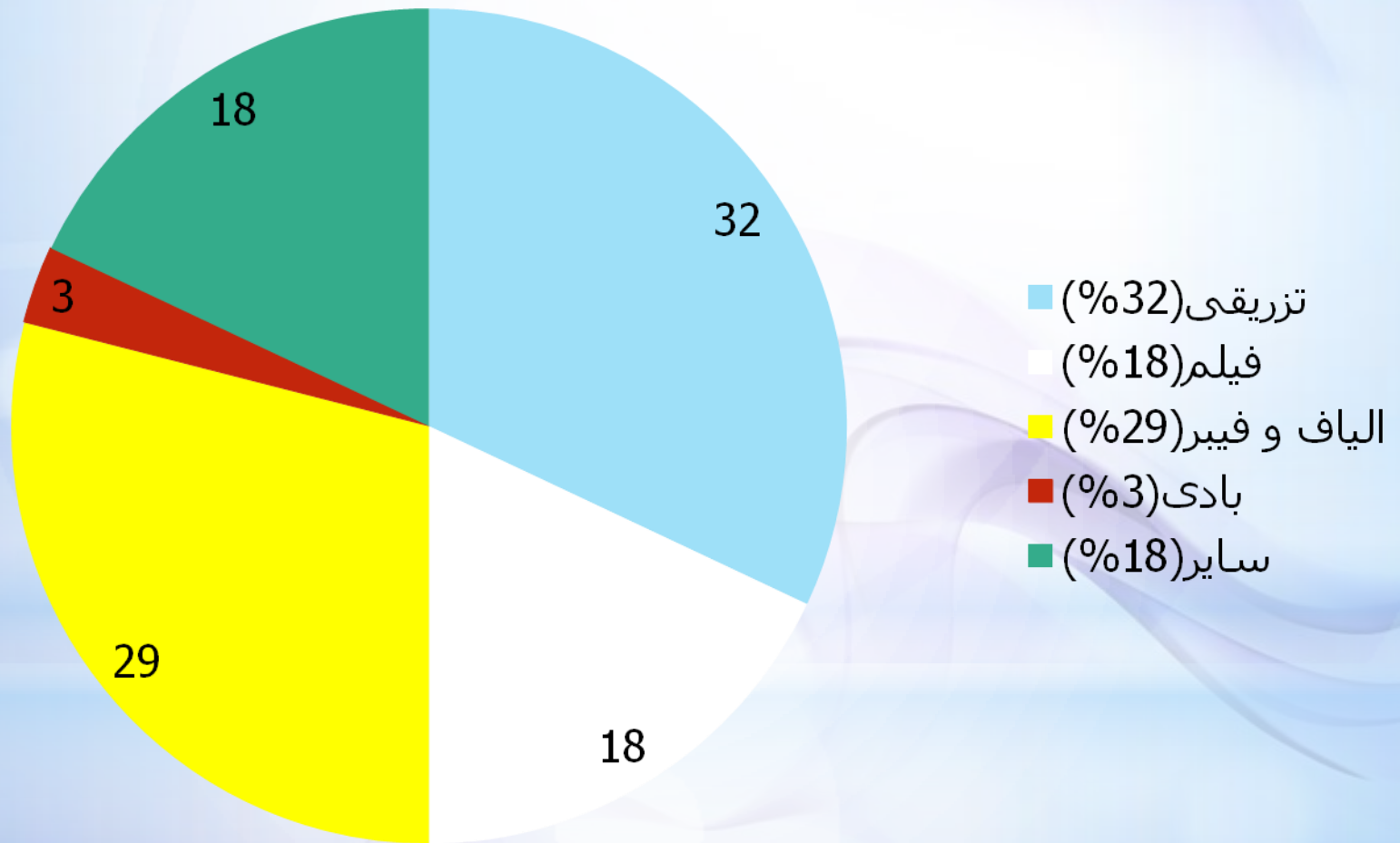
Blow Moulding (قالب های بادی)

Pipe (لوله)

Extrusion Coating (روکش محافظ)



# نمودار میزان مصرف



# قالب گیری تزریقی

ساخت قطعات خودرو: جعبه باطری، صفحات ضربه گیر، صفحات داخلی درها

سرنگهای پزشکی

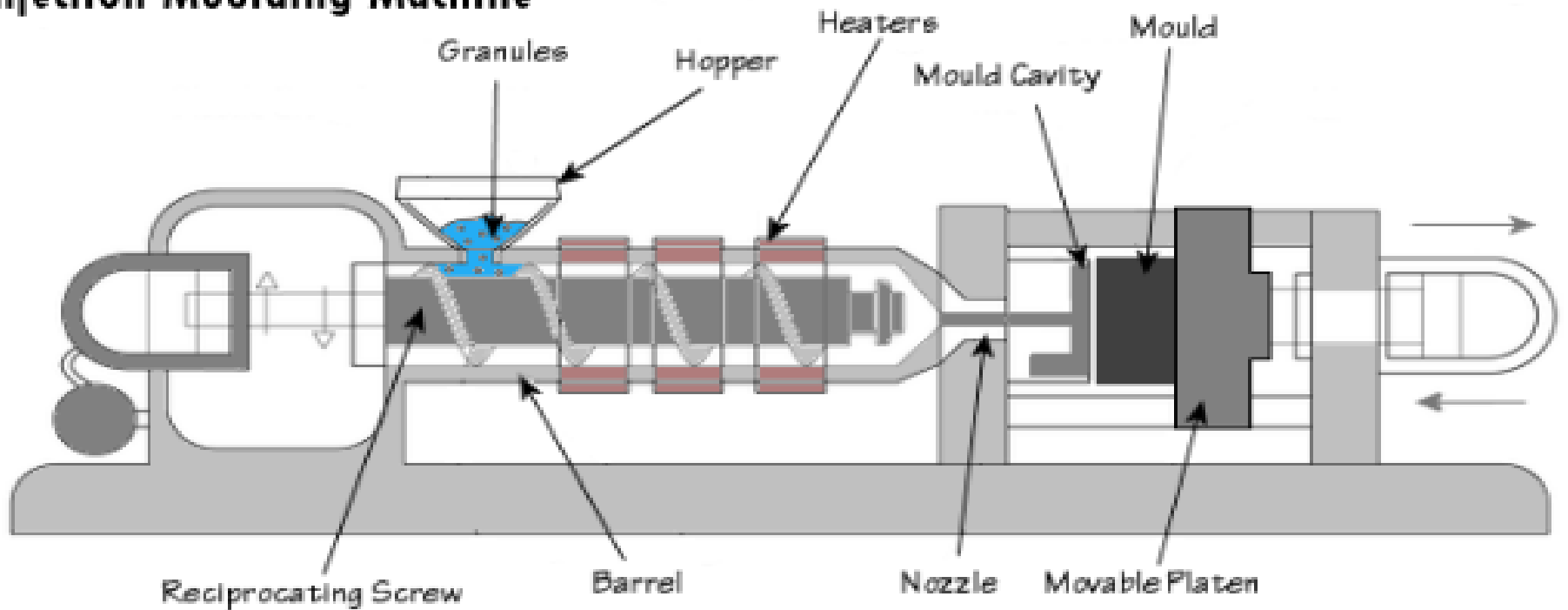
محصولات مصرفی پلاستیکی: ظروف پلاستیکی مورد مصرف در منازل، مبلمان

های پلاستیکی، وسایل سرگرمی، جعبه ابزار و اسباب بازی ها

بسته بندی: در پوش، جعبه های بسته بندی، بسته بندی داروهای مایع و جامد



## Injection Moulding Machine





# فیبر و الیاف

عمده مصرف آن در کارخانجات فرش بافی و گونی

تولید، کیسه و پارچه های پرده

کاربردهای غیر نساجی: نوار پیچی و تسمه زنی، روبانهای دکوری



# فیلمها



بخاطر شفافیت و عایق رطوبتی بودن در بسته بندی مواد غذایی، نوار چسب های حساس به فشار، صفحات محافظ، بسته بندی محصولات شیرینی و دخانیات بکار می روند.



**BlowMoulding** (قالبگیری بادی): ساخت بطری و قوطی

**Pipe** (لوله): لوله فاضلاب، سیم و کابل

**Extrusion Coating** (روکش محافظ): این بخش رفته رفته جایگزین

کاربرد پلی اتیلن سبک LDPE می شود.





# الگوی مصرف پلی پروپیلن در ایران

نوع کاربرد	درصد مصرف	کاربرد	همو پلیمر	کو پلیمر
الیاف	۷۸٪	کیسه	x	
		موکت	x	
		نخ	x	
تزیین	۱۶٪	حصیر	x	
		درب بطری	x	x
		قطعات اتومبیل مصارف سخت صنعتی		x
اکستروژن	۴٪	نوار بسته بندی		x
		فیلم بسته بندی	x	
سایر	۲٪	مصارف خانگی	x	
		مصارف پزشکی		x

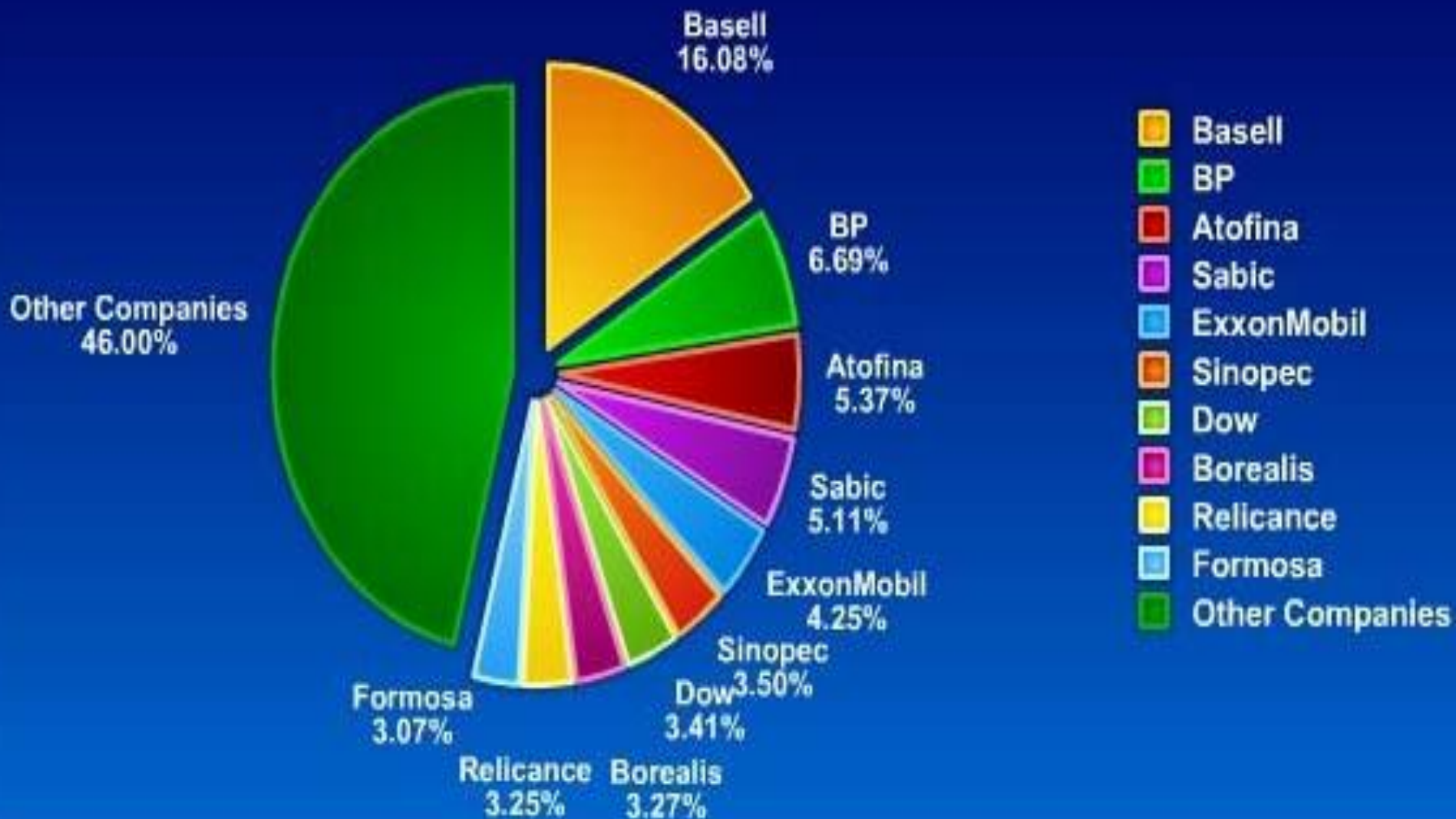
# شرکتهای صاحب دانش فنی تولید پلی پروپیلن در دنیا

تکنولوژی فرآیند	نام شرکت
Hypol	Mitsui Chemicals
Spheripol , Spherizone	Basell
BASF Gas Phase , Novolen	BASF
Horizon	Japan Polypropylene
Uniopol	Exxonmobile
Amoco Gas Phase	Amoco
Slurry	Himont, Montel(Basell)

# تولید کنندگان جهانی

محل تولید	ظرفیت (هزار تن در سال)	شرکت
اروپا، آمریکا، شرق آسیا	۶۲۹۳	Basell
اروپا، آمریکا	۲۶۲۰	BP
اروپا، آمریکا	۲۱۰۰	Atofina
خاورمیانه، اروپا	۲۰۰۰	Sabir
اروپا، آمریکا، شرق آسیا	۱۶۶۵	ExxonMobil
چین	۱۳۷۱	Sinopec
اروپا، افریقا، آمریکا	۱۳۳۵	Dow
اروپا	۱۲۸۰	Borealis
شرق آسیا	۱۲۷۰	Reliance
آمریکا، شرق آسیا	۱۲۰۰	Formosa





## پتروشیمی های تولید کننده مواد اولیه در ایران

ردیف	نام مجتمع	ظرفیت تولید-تن	میزان مصرف در مجتمع - تن	میزان قابل فروش - تن
۱	پتروشیمی اراک	۹۴۰۰۰	۹۴۰۰۰	-
۲	پتروشیمی بندر امام	۹۹۰۰۰	۷۷۰۰۰	۲۲۰۰۰
۳	پتروشیمی تبریز	۵۶	-	۵۶۰۰۰
	جمع	۲۴۹۰۰۰	۱۷۱۰۰۰	۷۸۰۰۰

# تولید کنندگان در ایران

میزان محصول (تن در سال)	تحت لیسانس	سال بهره برداری	نام پتروشیمی
۷۵۰۰۰	Himont	۱۳۷۲	اراک
۵۰۰۰۰	Mitsui- Toatso	۱۳۷۳	بندر امام
۳۰۰۰۰۰	Basell	۱۳۸۵	مارون
۳۰۰۰۰۰	Basell	۱۳۸۷	جم

# میزان مصرف مشتقات پروپیلن



پلی پروپیلن سریعترین میزان رشد مصرف را در میان مشتقات پروپیلن داشته و پیش بینی می شود تا سال ۲۰۲۰ حدود ۷۰ درصد مصرف جهانی پروپیلن را به خود اختصاص دهد.

ایران فقط حدود ۴ درصد کل میزان تولید جهانی را تولید می کند.



# امتیازهای پلی پروپیلن نسبت به دیگر پلیمرها

↗ قیمت نسبتاً ارزان منومر پروپیلن

↗ قیمت پائین پلیمر

↗ طیف گسترده تولید پلیمر با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متغیر

↗ دامنه کاربرد وسیع

↗ افزایش مصرف به صورت آلیاژ با دیگر پلیمرها

↗ جایگزین پلیمرهایی مانند PE، PS و غیره

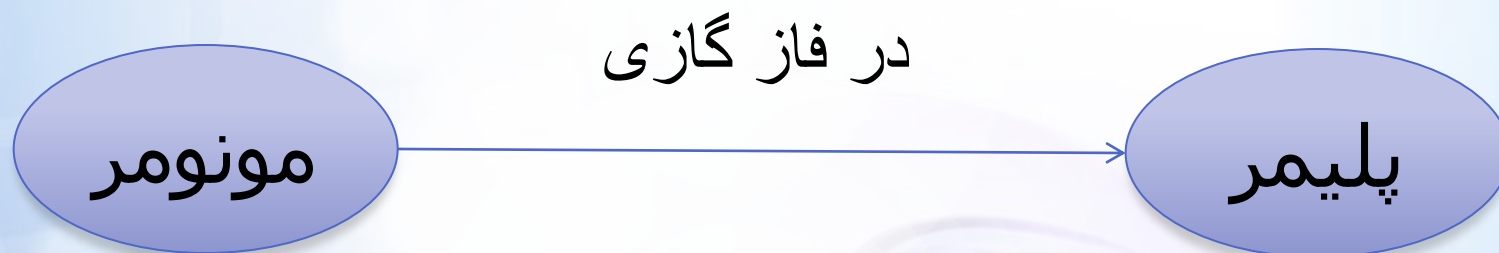
بیش از ۳۰ درصد نیاز چین به پلی پروپیلن از طریق واردات تامین می شود

ارزش بازار پلی پروپیلن چین در سال ۲۰۰۸، بالغ بر ۱۴/۴۳۹ میلیارد دلار بوده است و پیش بینی می شود که چین تا سال ۲۰۲۰، حدود ۴۱ درصد تقاضای جهانی پلی پروپیلن را به خود اختصاص دهد.

# فرآیندهای تولید پلی پروپیلن



# پلیمریزاسیون در فاز گازی

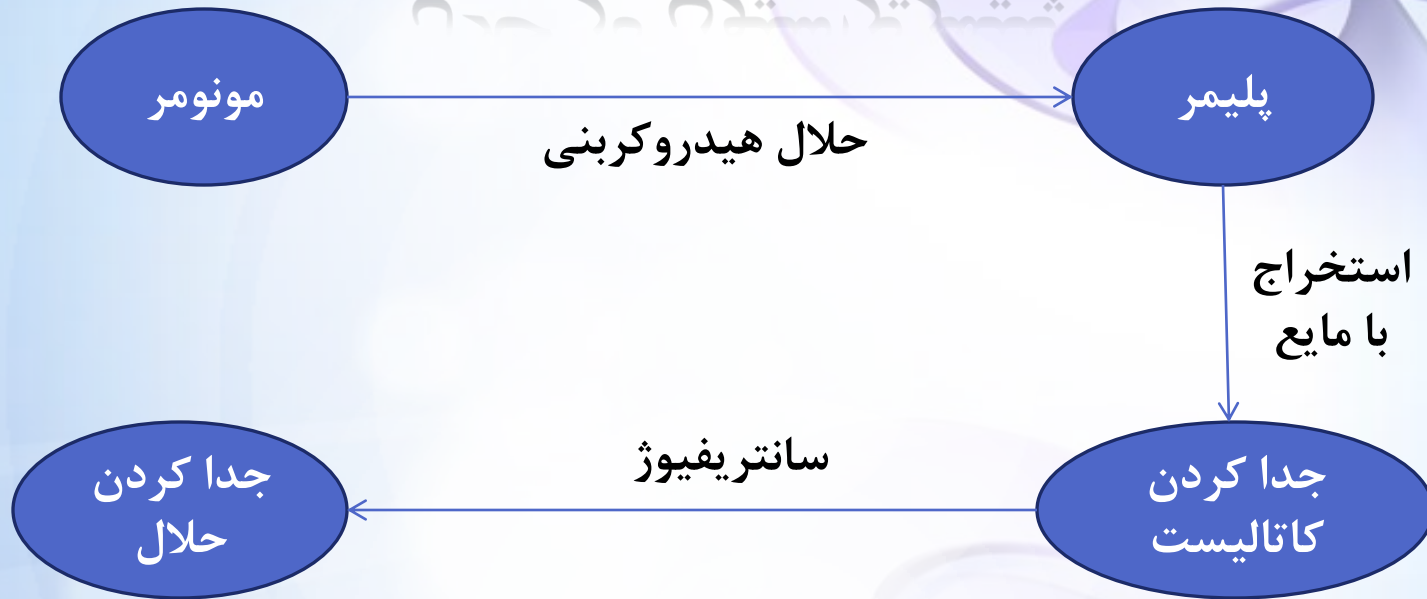


- در این روش به کاتالیست خاص نیاز است تا در مقدار کم، ملکولهای پروپیلن را در فاز گاز به پلیمر تبدیل کند.

- شرکتهای Shell ، Amoco-Chisso ، BASF پیشتاز در این زمینه

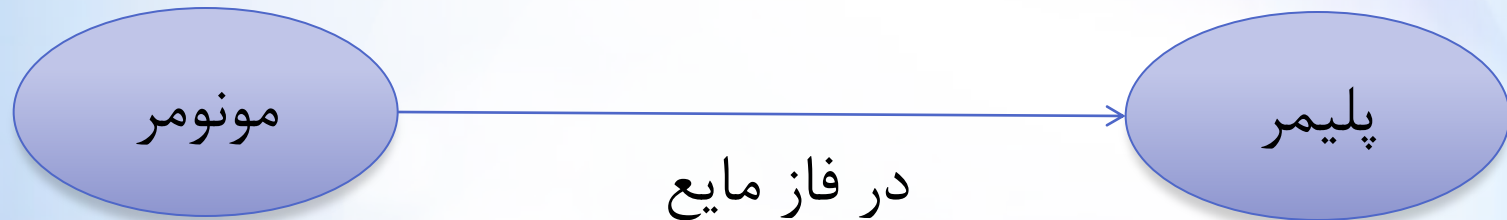


# پلیمریزاسیون در حلال



- واکنش پلیمریزاسیون در یک رآکتور همزن دار و در درجه حرارت ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد ، تحت فشار ۵ تا ۱۰ اتمسفر، انجام می شود.
- در محلول انتخاب شده پلیمر غیرمحلول و پروپیلن عمل نکرده با فلاش کردن دوغاب بازیافت می گردد .
- کاتالیست از طریق استخراج با حلال از محصول پلیمر جدا می گردد .
- محصول نهایی در دستگاههای سانتریفیوژ از حلال جدا شده و به شکل پودر خشک به پلیمر تبدیل می شود.

# پلیمریزاسیون در فاز مایع

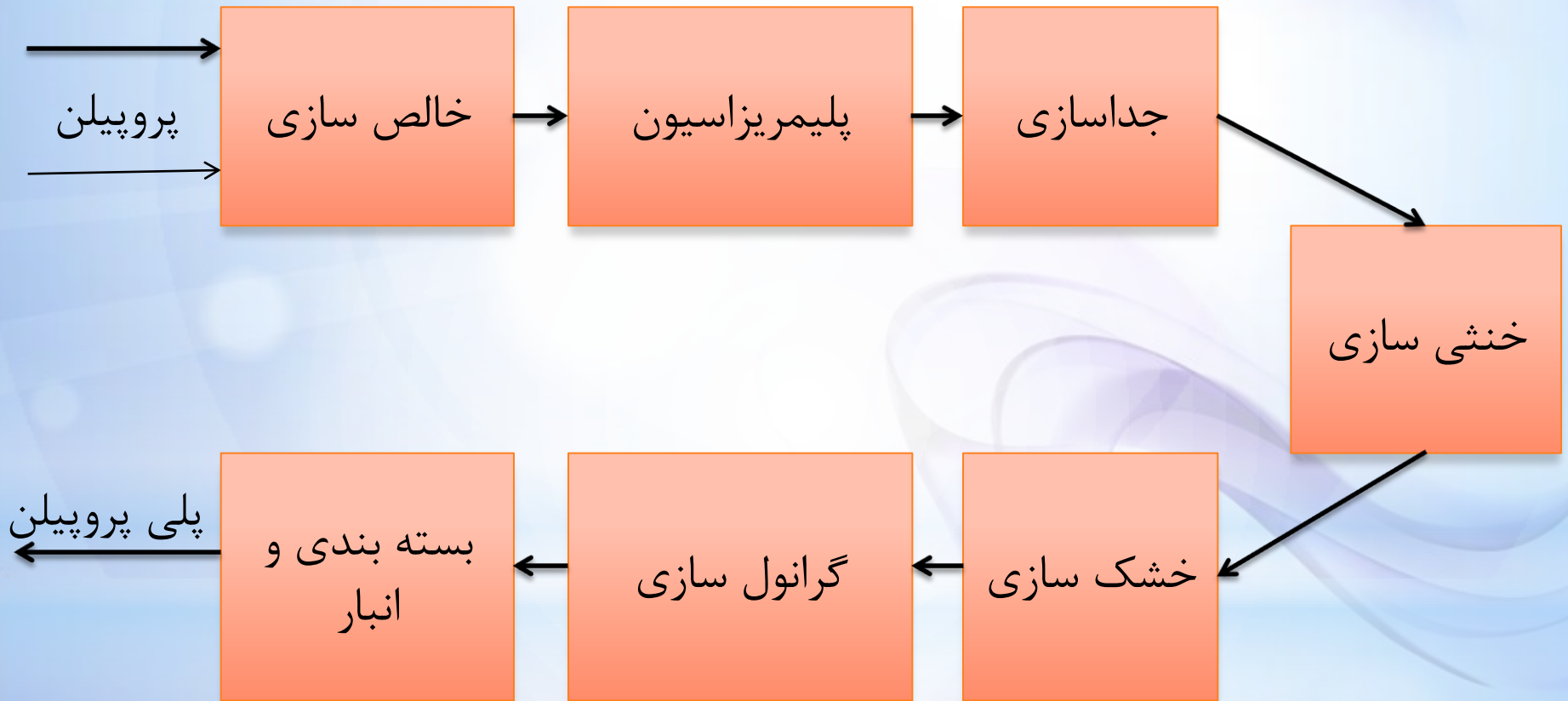


واکنش در فشار بالا صورت می‌گیرد و کاتالیست باقیمانده و پلیمر اتاکتیک بوسیله پروپیلن مایع از رآکتور خارج می‌شود.

محصول پلیمر بوسیله الکل و مواد هیدروکربنی شسته شده و خارج می‌شود. بطور کلی هزینه سرمایه‌ای این روش بالا بوده ولی در این روش پلیمر با درجه خلوص بالا تولید می‌شود.

بیشترین سهم تولید پلی پروپیلن (Montel , Mitsui)

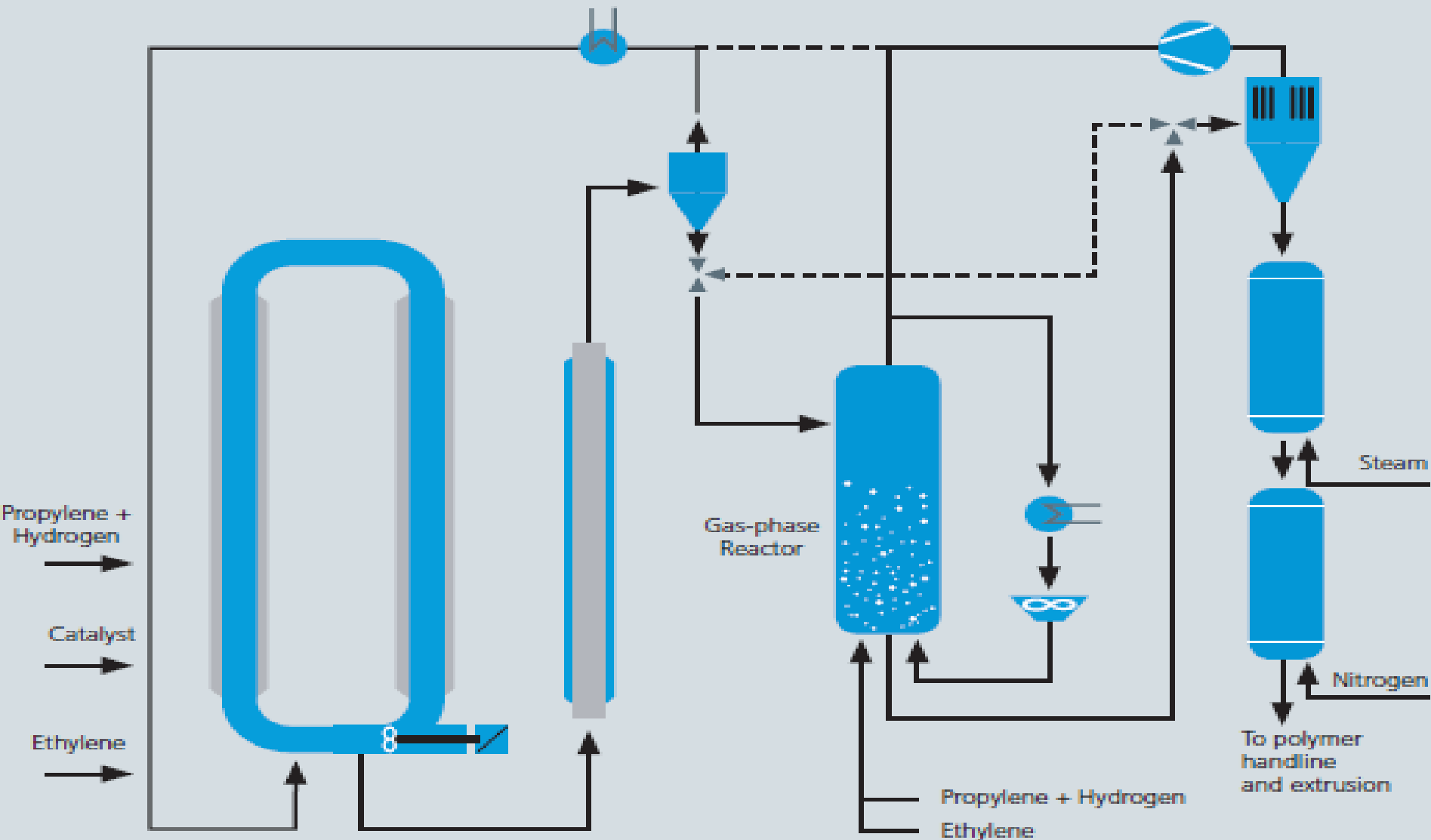
# نمای کلی فرآیند



# BASELL SPHERIPOL شرکت فرآیند

SPHERIPOL

Spheripol simplified process flow diagram





Propylene +  
Hydrogen



Catalyst



Ethylene



تنظیم طول مولکول پلیمر توسط هیدروژن ↗

اضافه کردن ماده کوپلیمر ↗

راکتور لوله ای (PLUG) دو جداره به صورت حلقه (LOOP)

واکنش گرمازا

به منظور جذب گرمای واکنش در جداره خارجی آب خنک

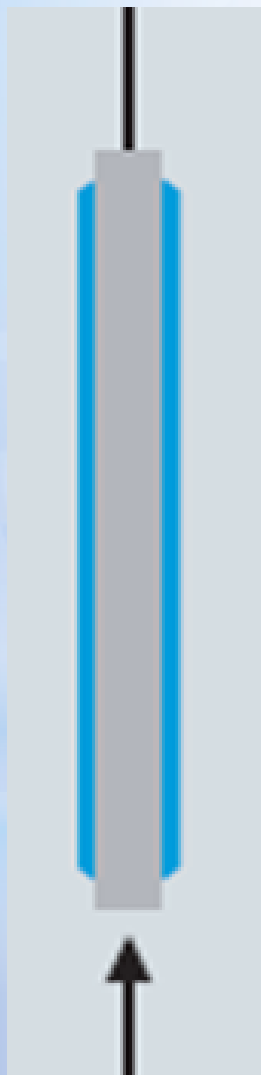
کننده جریان دارد.

دمای راکتور: ۷۰ درجه سانتی گراد و فشار راکتور: ۳۵ بار

این سیستم بصورت بستر سیال (fluidized bed) بوده

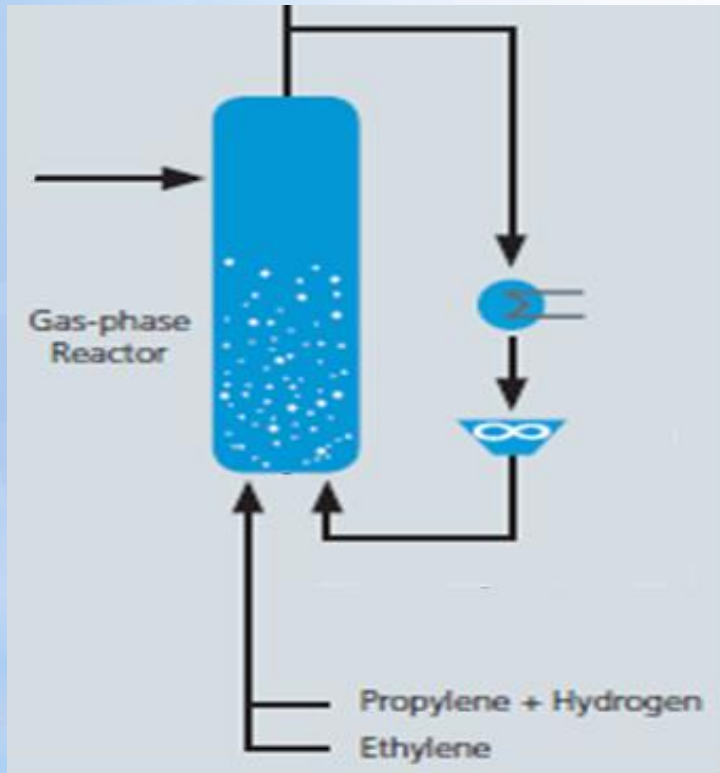
ومواد داخل راکتور پیوسته در گردش می باشند





به دلیل جداسازی پروپیلن از پلیمر در یک مبدل  
حرارتی گرم می شود.

پلیمر و پروپیلن باقیمانده همراه آن بعد از گرم  
شدن در یک مبدل حرارتی بدلیل فشار کم مقدار  
زیادی از پروپیلن آن جدا می شود و به رآکتور  
برگردانده می شود



تولید کوپلیمر با اضافه کردن اتیلن همراه

خوراک اولیه

کوپلیمرها خواص متفاوت با هموپلیمرها دارند.





عبور جریان بخار آب برای حذف کاتالیست و روغن همراه و

خنثی سازی کاتالیست

استفاده از برج جذب سیالی با سیال نیتروژن برای خشک

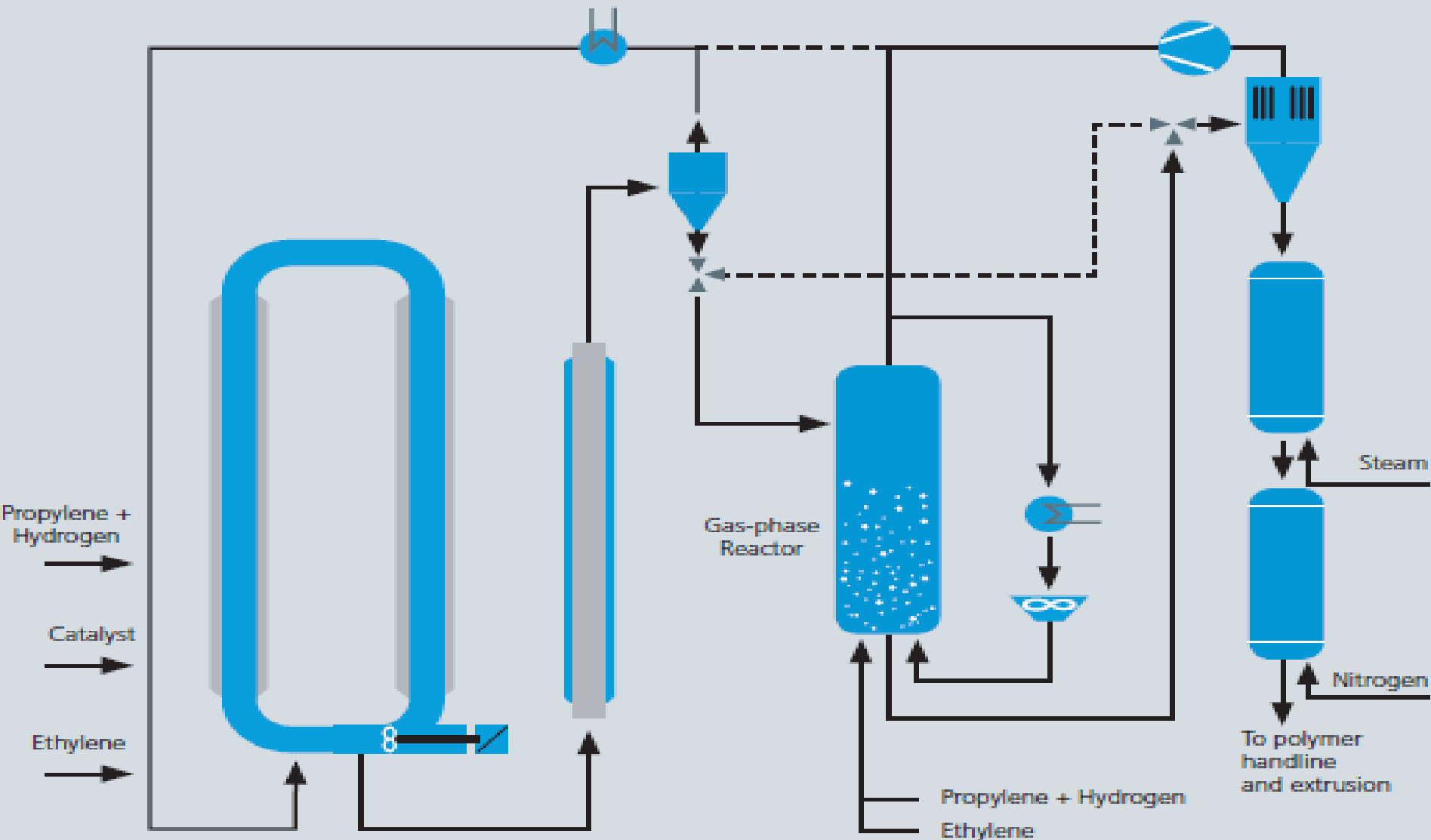
کردن پلیمر

خروجی وارد واحد گرانول سازی و انبار کردن می شود.

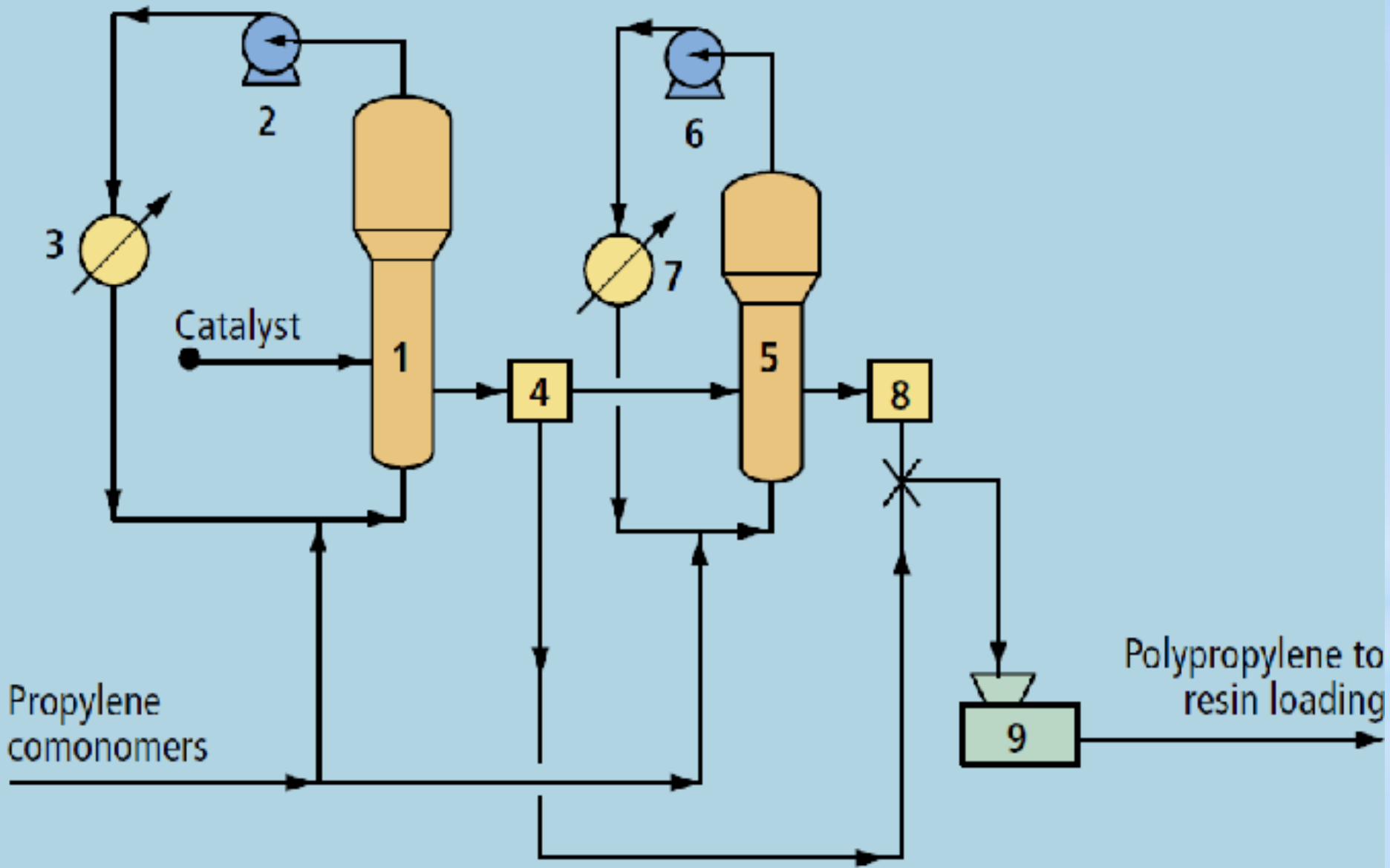
# BASELL SPHERIPOL شرکت فرآیند

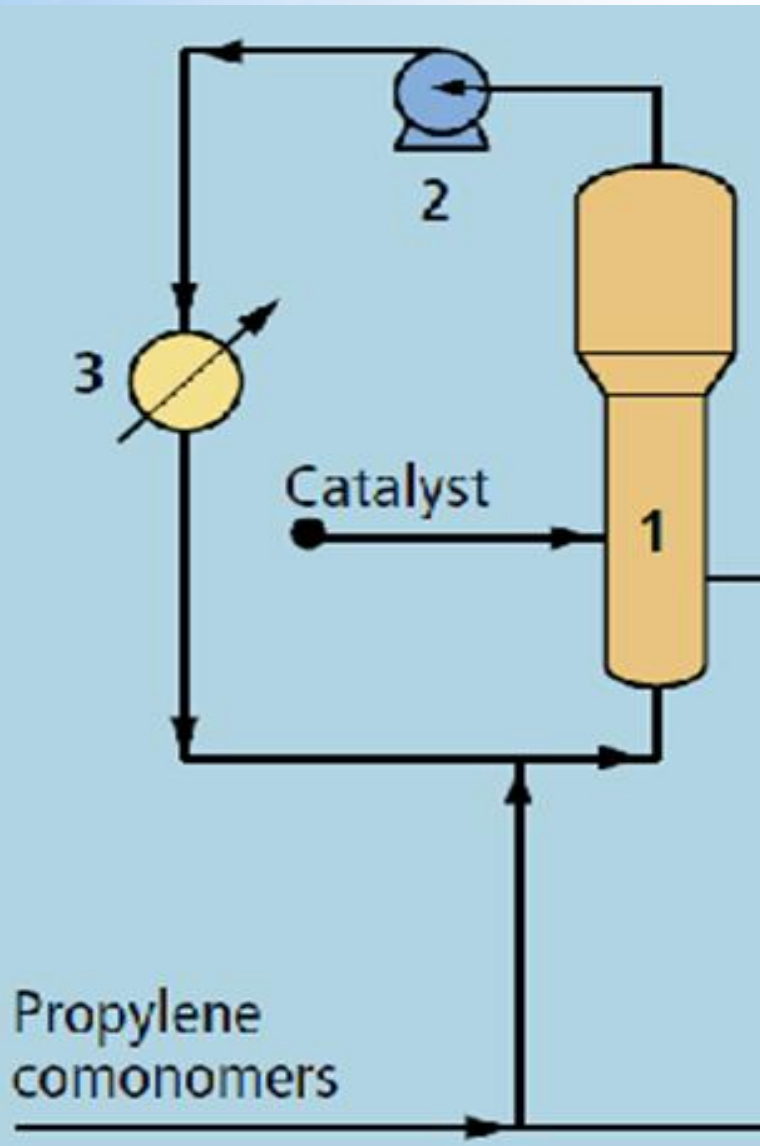
SPHERIPOL

Spheripol simplified process flow diagram



# فرآیند UNIPOL (gas phase)





پروپیلن و کومونومر گازی و کاتالیست وارد راکتور مرحله اول می شوند.

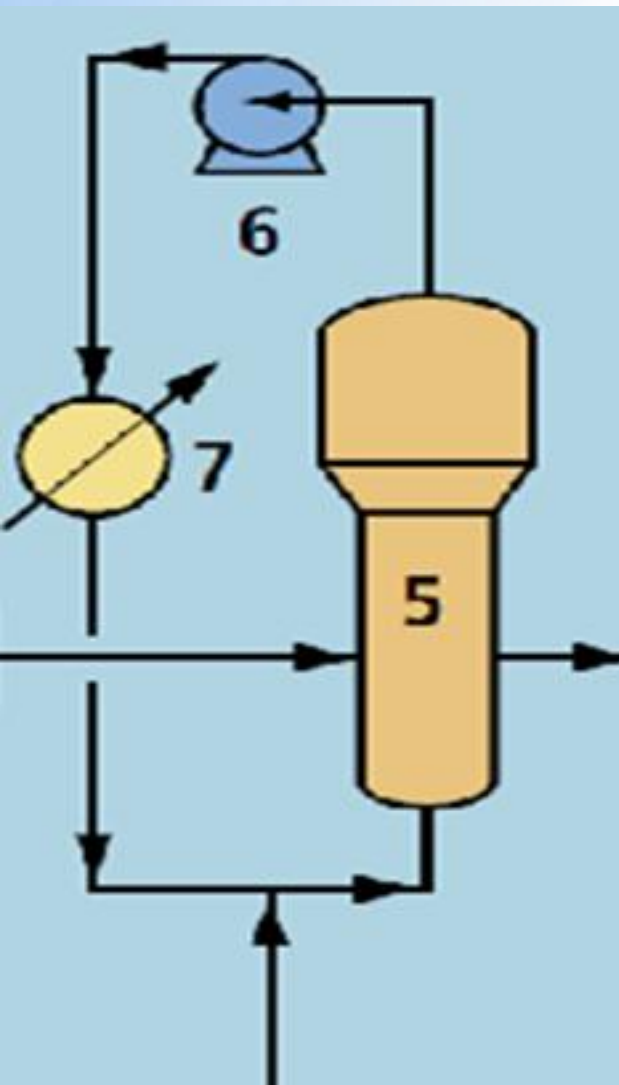
راکتور از نوع Fluidize-bed می باشد.

کمپرسور علاوه بر به گردش درآوردن گاز و سیال کردن بستر واکنش، گرمای واکنش را نیز از بستر خارج می کند.

فشار و دمای راکتور به ترتیب  $34/3$  بار و  $70$  درجه سانتی گراد می باشد.

به دلیل بالا بودن دمای گاز خروجی از راکتور در یک مبدل حرارتی سرد می شود.

back



Propylene  
comonomers

➤ برای تولید کوپلیمر رزین پلیمر تولیدی وارد راکتور دوم می شود.

➤ پروپیلن و اتیلن گازی بدون هیچ گونه کاتالیستی به راکتور دوم فرستاده می شود و در ذرات پلیمر تولیدی کو پلیمر تشکیل می شود.

➤ کارکرد راکتور دوم نیز همانند راکتور اول می باشد و به کمپرسور نیاز دارد و با این تفاوت که فشار راکتور دوم تقریباً نصف راکتور اول می باشد.

➤ گاز در چرخش در یک مبدل حرارتی سرد می شود.

➤ هیدروکربن های باقیمانده توسط نیتروژن از محصول حذف می گردد.

➤ کاتالیست باقیمانده با steam از محصول جدا می گردد.

back



# فرآیند Hypol (slurry) شرکت Mitsui

ابتدا پروپیلن مایع با فشار ۳۹ بار و دمای محیط به برج های خشک کن فرستاده شده و خالص می گردد.

کاتالیست تیتانیوم و دی اتیل آلومینیوم کلراید و هپتان (بعنوان حلال) به صورت مواد معلق همراه با منومر پروپیلن خشک بطور مدام وارد رآکتور می شوند.

عمل پلیمریزاسیون روی سطح کاتالیست که بصورت ذرات معلق در هپتان است انجام می گیرد.

تهیه پلیمر در فاز دوغابی صورت می گیرد.

عمل پلیمریزاسیون در ۵ راکتور و فشار ۵-۱۱ بار و دمای ۷۰-۹۰ درجه سانتی گراد انجام می شود.

پلیمر سپس به مخزن غیر فعال کننده کاتالیست فرستاده شده و در آنجا متانول و مواد تجزیه کننده کاتالیست به آن اضافه می گردد.

کاتالیست محلول در متانول از زیر مخزن خارج و بازیابی می گردد.

پلیمر و هپتان نیز تشکیل یک فاز داده و در دستگاه سانتریفوژ از هم جدا می شوند.

پودر مرطوب پس از خروج از سانتریفوژ به خشک کن های با بستر سیال (Fluidize Bed Dryers) فرستاده می شود و با جریان ازت خشک می شود.