



1) معرفی فرآیندهای تولید پلی پروپیلن

۱- 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، شرکت BASF با بکارگیری فرآیند مداوم در این زمینه پیشتاز محسوب می شود.

۲- پلیمریزاسیون در حلال: در این روش منومر در حلال هیدروکربنی حل شده و واکنش پلیمریزاسیون در یک رآکتور همزن دار و در درجه حرارت ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، تحت فشار ۵ تا ۱۰ اتمسفر، صورت می گیرد. بطور کلی در محلول انتخاب شده پلیمر ایزوتاکتیک غیر محلول و پلیمر بی شکل محلول است و پروپیلن عمل نکرده با فلاش کردن دوغاب بازیافت می گردد. کاتالیست از طریق استخراج با حلال از محصول پلیمر جدا می گردد. سپس محصول نهایی در دستگاههای سانتریفیوژ از حلال جدا شده و به شکل پودر خشک به پلیمر تبدیل می شود.

۳- پلیمریزاسیون در فاز مایع: این واکنش در فشار بالا صورت می گیرد و کاتالیست باقیمانده و پلیمر بی شکل بوسیله پروپیلن مایع از رآکتور خارج می شود. محصول پلیمر را بوسیله الکل و مواد هیدروکربنی شسته و خارج می سازند. بطور کلی هزینه سرمایه ای این روش بالا بوده ولیدر این روش پلیمر با درجه خلوص بالا تولید می شود.

از طریق هر یک از روشهای ذکر شده می توان علاوه بر همو پلیمر، کوپلیمر و تر پلیمر نیز تولید نمود. در تولید کوپلیمر معمولاً از اتیلن استفاده می شود که براساس موقعیت اتیلن در زنجیر کوپلیمر، منظم و غیرمنظم، کوپلیمرهای Impact و Random حاصل می گردد. در تولید تر پلیمر نیز از ۱-بوتن استفاده می شود.

2) معرفی صاحبان دانش فنی

شرکتهای صاحب دانش فنی تولید پلی پروپیلن در دنیا

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

1-2) شرح فرآیند تکنولوژی Hypol شرکت Mitsui

پروپیلن مایع توسط پمپ، با فشار ۳۹ بار و دمای محیط به برج های خشک کن که حاوی Molecular Sieves می باشد ارسال شده و آب، گوگرد و بقیه ترکیبات شیمیائی که موجب غیر فعال شدن کاتالیست ها میگردد، جدا میشود.



کاتالیست تیتانیوم و دی اتیل آلومینیوم کلراید و هپتان (بعنوان حلال) مخلوط شده و بصورت مواد معلق همراه با منومر پروپیلن خشک بطور مداوم 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 پذیرد. عمل پلیمریزاسیون در پنج رآکتور و در فشار ۱۵-۱۱ بار و درجه حرارت ۷۰-۹۰ درجه سانتیگراد انجام میشود. سپس پلیمر به مخزن غیر فعال کننده کاتالیست فرستاده شده و در آنجا متانول و مواد تجزیه کننده کاتالیست به آن اضافه میگردد. کاتالیست غیر فعال که در متانول محلول است از زیر مخزن خارج و بازیابی میگردد. پلیمر و هپتان نیز تشکیل یک فاز داده و در دستگاه سانتریفوژ از هم جدا می شوند. پس از آن پلیمر خشک شده و جهت **Pelletizing** به سیلوها فرستاده میشود.

2-2) شرح فرآیند روش BASF

اساس کاتالیست این روش کاتالیست زیگلر-ناتا است. کاتالیست جامد و حلال تصفیه شده که بصورت سوسپانسیون می باشند، همراه با کاتالیست کمکی که ترکیبی از دی اتیل آلومینیوم کلراید و ماده Synergist، که جهت بالا بردن راندمان و نظم فضائی ملکولی است، به مخزن تغذیه نزدیک رآکتور فرستاده شده و همراه با پروپیلن مایع خشک به رآکتور تزریق می گردد. شرایط عملیاتی رآکتور ۲۵-۳۰ بار و ۷۰-۹۰ درجه سانتیگراد می باشد که این شرایط متغیر بستگی به نوع گرید پلیمری دارد.

واکنش بصورت هتروژن و در بستر پودری انجام می شود. کاتالیست بصورت یکنواخت و مداوم به رآکتور تزریق می گردد، لذا جهت مخلوط کردن از سیستم حلزونی استفاده می شود تا پودر به جریان در نیاید.

مخلوط گاز و پودر پلیمر پس از گذر از سیکلون و Purgevessel از یکدیگر جدا شده و پودر پلیمر بوسیله گاز نیتروژن به سیلوها فرستاده می شود. پس از آن عمل خنثی سازی کاتالیست باقیمانده در محصول توسط سود سوزآور انجام می شود. سپس پودر محصول وارد سیستم گرانول ساز شده و پس از خشک شدن و بوزدائی تصفیه شده و به قسمت بسته بندی ارسال می شود.

3-2) شرح فرآیند Spheripol

در این روش پروپیلن، اتیلن، هیدروژن، کاتالیست، کو کاتالیست و مواد الکترون دهنده وارد یک رآکتور لوله ای دو جداره می شود. به منظوره جذب دمای واکنش در جداره خارجی آب خنک کننده جریان دارد. فشار رآکتور بین ۳۵-۳۰ بار و درجه حرارت ۷۰^oC می باشد تا پروپیلن در حالت مایع باقی بماند. این سیستم بصورت بستر سیال بوده و مواد داخل رآکتور پیوسته در گردش می باشند. سپس پلیمر و پروپیلن باقیمانده همراه آن بعد از گرم شدن در یک مبدل حرارتی وارد سیکلون می شوند و بدلیل فشار کم مقدار زیادی از پروپیلن آن جدا میشود و به رآکتور برگردانده می شود. دانه های پلیمر در خشک کن توسط بخار خشک می شوند. سپس در اکسترودر با مواد افزودنی جهت تنظیم رئولوژی پلیمر و همچنین خنثی سازی TEAL موجود در پلیمر، پراکسید و آب DM در دهانه ورودی اکسترودر به پودر اضافه می شود. پس از آن پلیمر مذاب توسط کاتر به شکل گرانول درآمده و جهت جلوگیری از بهم چسبیدن گرانولها به آن آب سرد اضافه می شود. سپس آب توسط سانتریفوژ جدا و پلیمر پس از خشک شدن به واحد Deodorizer جهت بوزدائی ارسال می گردد. بعد از آن مراحل Blending و بسته بندی انجام می شود.

4-2) شرح فرآیند روش Amoco gas phase

در این روش کاتالیست که عموماً یک روغن معدنی است، با کوکاتالیست که یک آلکیل کلر آزاد و اصلاح کننده است در مخزن اختلاط مخلوط و همراه با پروپیلن به رآکتور تزریق می شود. واکنش بصورت هتروژن در فاز گازی و پلیمریزاسیون در فشار کم انجام شده و از آنجائی



که واکنش گرما زاست، گرمای راکتور با اسپری منومر مایع به داخل آن کنترل می گردد. پس از آن محصول پودر پلیمر جهت گرانول سازی آماده می شود. در مرحله آخر پودر وارد واحد اکستروژن شده و پس از اضافه کردن افزودنی ها ، پلیمر تحت آب به شکل گرانول بریده می شود.

2-5) شرح فرآیند Novolen

این فرآیند شبیه فرآیند آموکو می باشد با این تفاوت که علاوه بر هموپلیمر ، رندم پلیمر و ترپلیمر نیز به ترتیب با استفاده از Ethylene و 1-Butene می توان تولید نمود.

3) انتخاب فرآیند تولید

در حال حاضر بیشترین سهم در انتخاب تکنولوژی واحدهای موجود و خصوصاً نو ظهور تولید پلی پروپیلن در جهان مربوط به تکنولوژی Spheripole شرکت Basell می باشد که بیشتر از ۳۰٪ بازار فروش تکنولوژی تولید این ماده را بخود اختصاص داده و علاوه بر آن دانش فنی تکنولوژی نو Spherizone این شرکت نیز عملاً از سال ۲۰۰۳ بصورت تجاری درآمده است. از دیگر شرکتهای مطرح صاحب دانش فنی شرکت Mitsui است که طی سالهای ۱۹۹۵ با تکمیل و توسعه فرایند Hypol جهت تولید پلی پروپیلن که فاقد مرحله یون زدایی بوده و مرحله حذف پلیمر بی آرایش در آن کاملاً غیر ضروری است، به تولید نسل جدیدی از کاتالیستها با نام (High Yield, High) HY-HS Stereospecificity) پرداخت که بدون نیاز به مرحله یون زدایی، میزان تک آرایشی بودن (Isotacticity) پلیمر را تا حد امکان بالا نگه می دارد. با گسترش فعالیت R&D بر روی HY-HS ، جدیدترین نسل این کاتالیست با نام HY-HS II تولید گشت که امکان داشتن فرآیندی با قابلیت حذف مرحله یون زدایی، جداسازی پلیمرهای تک آرایشی (Non-Atactic) و همچنین عدم گلوله شدن (Non-Pelletizing) را تحقق می بخشد. از طرف دیگر شرکت JPP ژاپن نیز با استفاده از کاتالیست زیگلر ناتا و همچنین یک راکتور افقی لوله ای تکنولوژی Horizone جهت تولید پلی پروپیلن ارائه نموده است.

فرآیند Hypol II و Spheripol از نظر فرآیند تولید بسیار شبیه بهم هستند و تفاوت آنها عمدتاً در کاتالیست مصرفی راکتورها و واحد پلیمریزاسیون این دو تکنولوژی می باشد.

شرکت مهر پترو کیمیا، پروژه تولید پلی پروپیلن با ظرفیت ۲۵۰ هزار تن در سال را تحت دانش فنی HYPOL II شرکت Mitsui Chemicals ژاپن را بعنوان اولین پروژه پایین دست پروپیلن در دست اجرا دارد.

پروژه PP شرکت مهر پترو کیمیا، اولین پروژه PP در ایران تحت دانش فنی شرکت Mitsui Chemicals می باشد. تکنولوژی HYPOL II شرکت مذکور بسیار مشابه تکنولوژی Spheripole شرکت LyondellBasell می باشد که در حال حاضر بیشترین سهم در انتخاب تکنولوژی واحدهای موجود تولید پلی پروپیلن در جهان (بیش از ۳۰٪) را بخود اختصاص داده است.

شرکت Mitsui Chemicals تاکنون بیش از ۳۰۰ مورد سابقه انتقال دانش فنی در رابطه با فرایندهای تولید پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی وینیل کلراید در بیش از ۳۰ کشور را داشته است. سهم تولید پلی اتیلن سنگین این شرکت در حال حاضر ۲۰٪ از تولید جهانی این محصول را تشکیل می دهد.