



۵۹۵

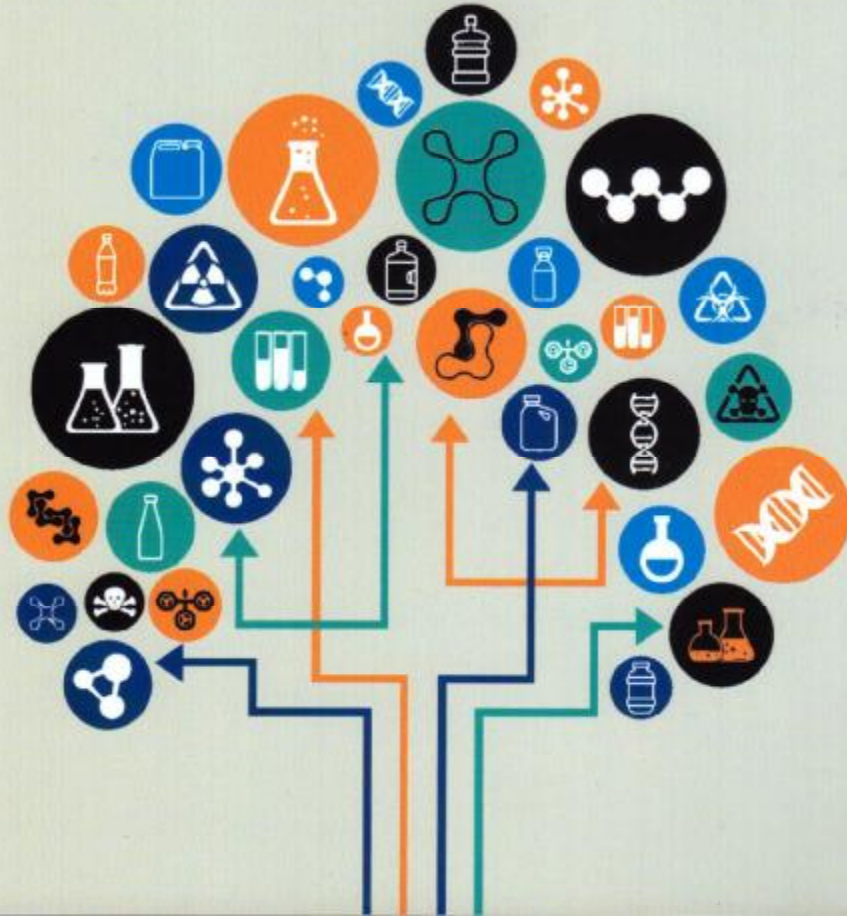
مقدمه‌ای بر پلے اتیلن صنعتے

ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها

دنيس ب. مالپاس

ترجمه محمدحسن پیروی

رضا محمودیان



مقدمه‌ای بر پلی اتیلن صنعتی
ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها

دنيس مالپاس

مترجمان:

محمدحسن پیروی

رضا محمودیان

۱۳۹۴



۵۹۵

مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه شهید بهشتی

مقدمه‌ای بر پلی‌اتیلن صنعتی: ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها

دنيس ب. مالپاس

ترجمه دكتور محمدحسن پيروى، رضا محموديان

Dennis B. Malpass, *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*, U.S.A., 2010.

ویراستار: ندا نوری

حروف‌نگار و صفحه‌آرا: سمیرا دهقان

طراح جلد: امیرشاهرخ فریوسفی

ناظر چاپ: صفر ممیزاد

چاپ اول: ۱۳۹۴

شمارگان: ۱۰۰۰

قیمت: ۹۰۰۰۰ ریال

کلیه حقوق برای دانشگاه شهید بهشتی محفوظ است.

شماره کنگره:	۱۳۹۴ م ۲۷ م ۱۱۸۰ TP
شماره دیوبی:	۱۳۹۴ م ۱۶۳ م ۴۲۳۶/۶۶۸
پدیدآور(ان):	مالپاس، دنيس؛ Malpass, Dennis B.
	پيروى، محمدحسن، مترجم
	محموديان، رضا، مترجم
تالگان:	دانشگاه شهید بهشتی، مرکز چاپ و انتشارات
عنوان:	مقدمه‌ای بر پلی‌اتیلن صنعتی: ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها
فروست:	انتشارات دانشگاه شهید بهشتی؛ ۵۹۵
موضوع:	پلی‌اتیلن--کاربردهای صنعتی.
محل نشر:	تهران
ناشر:	دانشگاه شهید بهشتی، مرکز چاپ و انتشارات
سال نشر:	۱۳۹۴
شابک مجموعه:	۹۷۸ ۹۶۴ ۴۵۷ ۳۳۲۳
مشخصات ظاهری:	چهارده، ۱۴۶ص: مصور، جدول، نمودار

کد ناشر ۱۰۰۱۷۳۴

www.pub.sbu.ac.ir

unipress@mail.sbu.ac.ir

فهرست مطالب

مقدمه مترجم	۹
پیشگفتار	۱۱
فصل اول مقدمه‌ای بر پلیمرهای اتیلن	۱
۱.۱. پیدایش پلی اتیلن	۱
۲.۱. توصیف پایه‌ای پلی اتیلن	۲
۳.۱. انواع پلی اتیلن و نام‌گذاری آن‌ها	۷
۴.۱. وزن مولکولی پلی اتیلن‌ها	۱۷
۵.۱. کاتالیزورهای فلزات واسطه برای پلیمره شدن اتیلن	۲۱
مراجع	۲۴
فصل دوم پلیمره شدن رادیکال آزاد اتیلن	۲۵
۱.۲. مقدمه	۲۵
۲.۲. پلیمره شدن رادیکال آزاد اتیلن	۲۶
۳.۲. آغازگرهای پروکساید آلی	۳۱
مراجع	۳۴
فصل سوم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا	۳۵
۱.۳. تاریخچه مختصر کاتالیزورهای زیگلر-ناتا	۳۵
۲.۳. تعریف‌ها و اصطلاح‌ها	۳۷
۳.۳. مشخصات کاتالیزورهای زیگلر-ناتا	۳۹
۴.۳. کاتالیزورهای زیگلر-ناتای تجاری اولیه	۴۰
۵.۳. کاتالیزورهای زیگلر-ناتای پایه‌دار	۴۱
۶.۳. کاتالیزورهای زیگلر-ناتای پیش‌پلیمرشده	۴۳
۷.۳. مکانیسم پلیمره شدن زیگلر-ناتا	۴۳
مراجع	۴۸
فصل چهارم آلکیل‌های فلزی در سیستم‌های کاتالیزوری پلی اتیلن	۴۹

۴۹	۱.۴ مقدمه
۵۰	۲.۴ آلکیل‌های آلومینیوم در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۵۳	۱.۲.۴ عامل کاهنده فلز واسطه
۵۴	۲.۲.۴ عامل آلکیل‌کننده برای ایجاد مراکز فعال
۵۴	۳.۲.۴ پاک‌کننده سموم کاتالیزور
۵۵	۴.۲.۴ عامل انتقال زنجیر
۵۵	۳.۴ منیزیم آلکیل‌ها در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۵۷	۱.۳.۴ R_2Mg برای تولید پایه‌ها
۵۸	۲.۳.۴ R_2Mg ، عامل کاهنده
۵۹	۴.۴ آلکیل‌های لیتیوم
۶۰	۵.۴ ترکیبات ارگانوبور
۶۱	۶.۴ آلکیل‌های روی
۶۲	۷.۴ ایمنی و کارکردن با آلکیل‌های فلزی
۶۵	مراجع
۶۷	فصل پنجم کاتالیزورهای کروم
۶۷	۱.۵ کاتالیزورهای کروم بر پایه اکسیدهای فلزی
۶۸	۲.۵ شیمی پایه کاتالیزورهای فیلپس
۷۱	۳.۵ نسل‌های کاتالیزورهای فیلپس
۷۲	۴.۵ کاتالیزورهای کروم Union Carbide
۷۴	۵.۵ مکانیسم پلیمره شدن با کاتالیزورهای کروم پایه‌دار
۷۷	مراجع
۷۹	فصل ششم کاتالیزورهای تک‌مکانی
۷۹	۱.۶ مقدمه
۸۰	۲.۶ کاتالیزورهای تک‌مکانی متالوسن
۸۲	۱.۲.۶ کاتالیزورهای تک‌مکانی غیرمتالوستی
۸۵	۳.۶ کو-کاتالیزورهای کاتالیزورهای تک‌مکانی
۸۵	۱.۳.۶ متیل‌آلومینوکسان‌ها (MAO)
۹۰	۲.۳.۶ آریل‌بوران‌ها
۹۱	۳.۳.۶ کو-کاتالیزورهای دیگر برای کاتالیزورهای تک‌مکانی
۹۱	۴.۶ مکانیسم پلیمره شدن با کاتالیزورهای تک‌مکانی
۹۳	مراجع

فصل هفتم مروری بر فرایندهای پلی اتیلن صنعتی ۹۵

۹۵	۱.۷. مقدمه
۹۸	۲.۷. فرایندهای فشاری بالا
۹۹	۱.۲.۷. فرایند اتوکلاو
۱۰۰	۲.۲.۷. فرایند لوله‌ای
۱۰۰	۳.۷. فرایند دوغابی (سوسپانسیون)
۱۰۲	۴.۷. فرایند فاز گازی
۱۰۳	۵.۷. فرایند محلولی
۱۰۵	۶.۷. فرایندهای ترکیبی
۱۰۶	مراجع

فصل هشتم جنبه‌های پایین‌دستی پلی اتیلن ۱۰۷

۱۰۷	۱.۸. مقدمه
۱۰۹	۲.۸. افزودنی‌ها
۱۱۳	۳.۸. فراوری مذاب
۱۱۶	۴.۸. بازار
۱۱۸	۵.۸. محیط زیست
۱۲۳	مراجع

واژه‌نامه فارسی-انگلیسی ۱۲۵

واژه‌نامه انگلیسی-فارسی ۱۳۱

فهرست نشانه‌های اختصاری ۱۳۷

نمایه ۱۴۳

مقدمه مترجم

باتوجه به افزایش تعداد واحدهای صنعتی تولید پلی اتیلن در کشور، که در حال حاضر ۱۵ واحد در حال تولید و حدود ۱۳ واحد در حال ساخت وجود دارد، آشنایی با انواع پلی اتیلن و شناخت کاتالیزورها و فرایندهای تولید آن برای بسیاری از دانشجویان، پژوهشگران و کارشناسان این صنعت ضروری است. در میان کتاب‌های منتشر شده در مورد پلیمرها در کشور، کتابی که اختصاصی و کامل به موضوع پلی اتیلن‌ها بپردازد، اندک است. جناب آقای دنیس. مالپاس، نویسنده کتاب حاضر، در زمینه سنتز و شناسایی و کاربرد الکیل‌های فلزی مورد استفاده در پلیمریزاسیون زیگلر- ناتای الفین‌ها ۳۳ سال سابقه کار و تحقیق دارد و تجربه و دانش خود را، در زمینه شیمی پلی اتیلن‌ها و تولید آن‌ها، در این کتاب خلاصه کرده است. نویسنده در این کتاب به تمامی جنبه‌های پلی اتیلن‌های صنعتی، شامل انواع پلی اتیلن، ویژگی‌ها، روش‌های آنالیز، ساختار، کاتالیزورها، روش‌های تولید، فرایندهای صنعتی، کاربردها، بازار و مسائل محیط زیستی آن پرداخته است. امید است این کتاب مورد استفاده علاقه‌مندان قرار گیرد.

در این کتاب سعی شده است ضمن ترجمه اصطلاحات به فارسی، به اصطلاحات رایج در صنعت پلاستیک هم توجه شود به گونه‌ای که خواننده ضمن مطالعه کتاب با اصطلاحات رایج صنعتی در ایران هم آشنا شود. معادل‌های انگلیسی تمامی اصطلاحاتی که در متن به صورت ایتالیک نوشته شده در واژه‌نامه فارسی- انگلیسی در انتهای کتاب آورده شده است.

از خوانندگان محترم درخواست می‌شود در صورت مشاهده هرگونه اشتباهی ما را مطلع کنند تا در چاپ‌های بعدی آن را تصحیح کنیم.

در پایان، از تمام دوستان و همکارانمان در پتروشیمی سازند و دانشگاه شهید بهشتی، که در ترجمه و چاپ کتاب به ما کمک کرده‌اند، تشکر می‌کنیم. از جناب آقای مهندس فخرالدین مهاجرانی در پتروشیمی سازند که تجربه و دانش خود در زمینه پلی اتیلن‌ها را در اختیارمان گذاشتند، نهایت سپاسگزاری را داریم.

محمد حسن پیروی- دانشگاه شهید بهشتی

رضا محمودیان- پتروشیمی سازند

پیشگفتار

پلی اتیلن، در مقایسه با دیگر پلیمرهای سنتزی ساخت انسان، بیشترین میزان را داراست. امروزه حدود هفتاد و هفت میلیون تن پلی اتیلن در سال تولید می شود و انتظار می رود میزان افزایش آن حدود پنج درصد در سال باشد. در حدود سه دقیقه ای که برای خواندن این پیشگفتار وقت صرف می کنید، بیش از چهارصد تن پلی اتیلن تولید می شود. پلی اتیلن در شش قاره به شکل های گوناگون تولید و کاربردهای آن در گوشه گوشه زندگی ما دیده می شود؛ از کیسه زباله ای که امروز صبح داخل سطل زباله گذاشتید تا پای مصنوعی عمو فرد.

این کتاب، اساساً نوشته ای مقدماتی برای شیمی دانان، مهندسان و دانشجویانی است که می خواهند از اصول پلیمرها و کوپلیمرهای تجاری مهم اتیلن درکی داشته باشند. قرض شده است که خواننده دست کم در مورد شیمی اطلاعاتی دارد، اما دانش پیشین او در مورد پلی اتیلن اندک است. همچنین، به نظر می رسد این کتاب منبع تکمیلی مفیدی در دوره های شیمی پلیمر است. این کتاب به پرسش های اساسی زیر پاسخ می دهد:

— انواع پلی اتیلن کدام اند و چه تفاوت هایی دارند؟

— چه کاتالیزورهایی برای تولید پلی اتیلن استفاده می شود و روش کاربرد آن ها چگونه است؟

— نقش کو-کاتالیزورها در تولید پلی اتیلن چیست؟

— چه فرایندهایی در تولید پلی اتیلن استفاده می شود؟

— سرنوشت پلی اتیلن ها، پس از گذشت عمر مفیدشان، چیست؟

اصطلاحاتی که در فناوری پلی اتیلن های صنعتی استفاده می شود، ممکن است برای نوآموزان گیج کننده باشد. این متن اصطلاحات رایج در صنعت را به خوانندگان می آموزد و شیمی کاتالیزورها و کو-کاتالیزورهای مورد استفاده در تولید پلی اتیلن ها را به روشنی توضیح می دهد. چند تکنیک برای جلب توجه خوانندگان به کار گرفته شده است. واژه نامه ای کامل در پیوست ارائه شده است. واژه نامه فقط علائم و نام های اقتصادی را در بر نمی گیرد، بلکه تعریف هایی مختصر و مفید از واژه هایی ارائه می کند که معمولاً در بحث تولید و ویژگی های پلی اتیلن ها استفاده می شود.

فصل نخست، مروری بر تاریخچه پلی اتیلن است تا ویژگی‌های اصلی و نام‌گذاری این پلیمر چندکاره را بررسی و کاتالیزورهای فلز واسطه (مهم‌ترین کاتالیزورهای پلی اتیلن صنعتی) را معرفی کنیم. پلیمره شدن رادیکال آزاد اتیلن و آغازگرهای پروکساید آلی در فصل دوم مورد بحث قرار می‌گیرند. همچنین، در این فصل، خطرهای پروکساید آلی و فرایندهای فشاربالا خلاصه ذکر شده است. کاتالیزورهای فلز واسطه، که برای تولید نزدیک به سه‌چهارم از تمامی پلی اتیلن تولیدی استفاده می‌شوند، در فصل‌های سه، پنج و شش توصیف شده‌اند. کو-کاتالیزورهای آلکیل فلزی، که همراه با کاتالیزورهای فلز واسطه استفاده می‌شوند، و اکشن‌پذیری خطرناک آن‌ها با هوا و آب در فصل چهارم مرور می‌شود. فصل هفت نگاهی کلی به فرایندهای مورد استفاده در ساخت پلی اتیلن دارد و گستره وسیعی از شرایط عملیاتی هر فرایند را مقایسه می‌کند. موارد مطرح‌شده در فصل هشتم موضوعاتی پیچیده و فراگیرند و بحث مفصل پیرامون آن‌ها خارج از هدف متنی مقدماتی است.

باید از این فرصت استفاده کنم و سپاسگزاری خود را از دوستان و همکارانی که پیشنهادهای سازنده‌ای در مورد محتوای این کتاب ارائه کردند، بیان کنم. سپاسگزارم از دکتر جیمز استیونز^۱ و راجن پیتل^۲ (از شرکت شیمیایی Dow^۳ در فری پورت^۴، ایالت تکزاس)، برای نظرهایی که در مورد توصیف محصولات و کاتالیزورهای تک‌مکانی داشتند. دکتر راسول (ریک) کینگ^۵ (از Ciba^۶ که اکنون زیرمجموعه BASF^۷ است) و دکتر بریان گودال^۸ بخش‌هایی از متن را مرور کردند و توصیه‌هایی برای بهبود آن ارائه کردند. دکتر ملکوم کائوس^۹ از ExxonMobil^{۱۰} مرا به استفاده از چند مقاله برجسته در مورد کاتالیزورها و فناوری‌های فرایندی رهنمون شد و رونوشتی از مقاله کنفرانسی را درباره فرایند فشاربالای ExxonMobil در تولید پلی اتیلن برای من تهیه کرد. دکتر جیمز استریکلر^{۱۱} (از مؤسسه Albemarle در باتن روج^{۱۲}، لس آنجلس) با پیشنهادهای ارزشمند

1. James C. Stevens

2. Rajen Patel

3. Dow Chemical Company

4. Freeport, TX

5. Dr. Roswell (Rick) E. King III

۶. نام شرکت محصولات شیمیایی در بازل سوئیس (مخفف Chemische industrie Basel) که در سال ۲۰۰۸ شرکت BASF آن را خرید.

۷. نام شرکت محصولات شیمیایی آلمانی

8. Dr. Brian Goodall

9. Dr. Malcolm J. Kaus

۱۰. شرکت چندملیتی نفت و گاز در تکزاس امریکا

11. Dr. James Strickler

12. Baton Rouge

در مورد فصل آلکیل‌های فلزی مرا کمک کردند. مرهون دکتر بالاجی سینگ^۱ و دکتر کلیفرد لی^۲ از مؤسسه Chemical Marketing Resources (وبستر^۳، تکزاس) هستم که در مورد بازارها و روش‌های ساخت اطلاعاتی در اختیارم گذاشتند. دکتر بیل بولیو^۴ و دکتر مکس مک‌دانیل^۵ (از Chevron Phillips) اطلاعات مربوط به کاتالیزورهای فیلیپس را مرور کردند و در مورد ریزه‌کاری‌های این کاتالیزورهای مبهم راهنمای من بودند. افراد نام‌برده در بالا، پیشنهادهایی را ارائه کردند که بسیار مفید بود و سعی کردم آن‌ها را در متن بیاورم. به هر حال، مسئولیت هرگونه اشتباه احتمالی به‌عهده من است. در نهایت، می‌خواهم از ناشرم، مارتین اسکریونر^۶، برای دعوت به نوشتن این کتاب و کمک در چاپ آن قدردانی کنم.

در آخر، نباید تشکر از همکاران سابقم در شرکت Texas Alkyls را از یاد ببرم، که بیش از سی سال در تولید و بازاریابی آلکیل‌های فلزی، که نقش تعیین‌کننده‌ای در صنایع پلی‌اتیلن‌ها دارند، با آن‌ها کار کرده‌ام. تجربه و دانشی که طی این سال‌ها آموختم، سهم به‌سزایی در شالوده این کتاب دارد. به‌هرروی، همکاران پیشینم در Texas Alkyls را نام نمی‌برم؛ زیرا فهرستی بسیار طولانی خواهد شد. امیدوارم برای خوانندگان نوشته‌آموزنده‌ای در مورد جنبه‌های اساسی پلی‌اتیلن‌های صنعتی باشد.

دنيس مالپاس

۸ مارس ۲۰۱۰

1. Dr. Balaji B. Singh
3. Webster
5. Dr. Max McDaniel

2. Dr. Clifford Lee
4. Dr. Bill Beaulieu
6. Martin Scrivener

فصل اول

مقدمه‌ای بر پلیمرهای اتیلن

۱.۱. پیدایش پلی اتیلن

پلی اتیلن مدرن در کارهای شیمییدانان صنایع شیمیایی سلطنتی^۱ در ۱۹۳۳ ریشه دارد. اریک فاوست^۲ و رچینالد گیسون^۳، سعی داشتند اتیلن را همراه با بنزالدهید در فشار و دمای بالا مترکم کنند (۱۴۲MPa و ۱۷۰°C). آن‌ها پس مانده‌ای اندک به دست آوردند و نتیجه گرفتند پلی اتیلن است، اما تلاش برای تکرار این آزمایش بدون بنزالدهید به انفجار منجر شد. در اواخر سال ۱۹۳۵، شیمی دان ICI (صنایع شیمیایی سلطنتی)، مایکل پرین^۴، موفق به تهیه پلی اتیلن بیشتری شد. او اتفاقی، از اتیلن دارای مقدار بسیار کمی اکسیژن استفاده کرد. هم اکسیژن و هم پروکساید حاصل از آن پلیمره شدن رادیکال آزاد را شروع کردند. در سال ۱۹۳۹، ICI تولید تجاری پلی اتیلن فشار بالا (HPPE) را شروع کرد که اکنون با نام پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE) شناخته می‌شود. این محصول برای روپوش دار کردن کابل‌های رادار در جنگ جهانی دوم استفاده شد.

کشف پلی اتیلن‌ها با کار محققان دیگر ادامه یافت. برای نمونه در ۱۸۹۸، هانس فن پشمن^۵ با تجزیه دی‌آزومتان ترکیبی به دست آورد که نام آن را «پلی متیلن» گذاشت. پلی متیلن به روش‌های دیگری هم تولید شد که شامل واکنش فیشر-تروپش بود. اغلب این پلیمرها وزن مولکولی پایینی داشتند. در ۱۹۳۰ مارول^۶ و فریدریش^۷، با استفاده از لیتیم آلکیل‌ها پلی اتیلنی با وزن مولکولی پایین تولید کردند اما این یافته را پیگیری نکردند. کارهای جدید روی

1. Imperial Chemical Industries
3. Roginald Gibson
5. Hans Von Pechman
7. Friedrich

2. Eric Fawcett
4. Michael Perrin
6. Marvel

پلی اتیلن را مک میلان^۱، کیفر^۲ و سیمور^۳ (۴ و ۳) تشریح کرده اند. کارهای مهم دیگر در مسیر تکامل پلی اتیلن های صنعتی، شامل موارد زیر است: — در اوایل دهه ۱۹۵۰، هوگان^۴ و بنکس^۵ در ایالات متحده و سیگلر^۶ در آلمان، مستقل از یکدیگر، کاتالیزورهای فلزات واسطه برای تولید پلی اتیلن خطی را کشف کردند. — فرایندهای فاز گازی، LLDPE و کاتالیزورهای پایه دار در اواخر دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ پدیدار شدند. — کامینسکی^۷، سین^۸ و همکاران در اواخر دهه ۱۹۷۰ کشف کردند که با استفاده از متیل آلومینو کسان به صورت کو-کاتالیزور (در فصل ششم بررسی می شود)، در فعالیت کاتالیزورهای تک مکانی متالوسن افزایش زیادی دیده می شود. — در دهه ۱۹۹۰، پلی اتیلن های تولید شده با کاتالیزورهای تک مکانی متالوسن تجاری شدند و کاتالیزورهای تک مکانی بدون متالوسن را بروکهارت^۹ و همکارانش کشف کردند. گاه شمار پیشرفت های برجسته پلی اتیلن ها در قرن بیستم در شکل ۱.۱ ارائه شده است. این فصل ویژگی های اساسی پلی اتیلن را، چونان فرآورده ای که زندگی روزمره را به روش های گوناگون تحت تأثیر قرار داده، معرفی می کند. به هر صورت، پلی اتیلن ماده ای تکنوعی نیست. انواع مختلف آن، فهرست واژه ها و علائم و اختصارات آن ها و تفاوت هایشان با یکدیگر بررسی خواهد شد. فصل نخست (بخش ۵.۱) شامل نگاهی کلی به کاتالیزورهای فلزات واسطه است زیرا مهم ترین نوع کاتالیزورهایی اند که اکنون در صنایع پلی اتیلن استفاده می شوند. جزئیات بیشتر در مورد کاتالیزورهای فلزات واسطه در فصل های بعد ارائه خواهد شد. این فصل ممکن است برای خوانندگانی که از ویژگی های بنیادی و اصطلاحات و علائم و اختصارات پلیمرهای صنعتی چیزی می دانند و اطلاعات پایه ای از کاتالیزورهای این صنعت دارند، مطلب تازه ای نداشته باشد.