

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

مقدمه‌ای بر پلی اتیلن صنعتی
ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها

مقدمه‌ای بر پلی اتیلن صنعتی
ویژگی‌ها، کاتالیزورها، فرایندها

دنيس مالپاس

ترجمه

دکتر محمدحسن پیروی

رضا محمودیان

فهرست مطالب

پیشگفتار.....	نه
مقدمه.....	یازده
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
منابع فصل اول.....	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
منابع فصل دوم.....	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 پیش پلیمر شده.....	۴۳
۷.۳. مکانیسم پلیمره شدن زیگلر-ناتا.....	۴۳
منابع فصل سوم.....	۴۸

۴۹	فصل چهارم: آلکیل‌های فلزی در سیستم‌های کاتالیزوری پلی‌اتیلن.....
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 کار کردن با آلکیل‌های فلزی.....
۶۵	منابع فصل چهارم.....

۶۷	فصل پنجم: کاتالیزورهای کروم.....
۶۷	۱.۵. کاتالیزورهای کروم بر پایه اکسیدهای فلزی.....
۶۸	۲.۵. شیمی پایه کاتالیزورهای فیلیپس.....
۷۱	۳.۵. نسل‌های کاتالیزورهای فیلیپس.....
۷۲	۴.۵. کاتالیزورهای کروم Union Carbide.....
۷۴	۵.۵. مکانیسم پلیمره شدن با کاتالیزورهای کروم پایه‌دار.....
۷۷	منابع فصل پنجم.....

۷۹	فصل ششم: کاتالیزورهای تک‌مکانی.....
۷۹	۱.۶. مقدمه.....
۸۰	۲.۶. کاتالیزورهای تک‌مکانی متالوسن.....
۸۲	۱.۲.۶. کاتالیزورهای تک‌مکانی غیرمتالوسنی.....
۸۵	۳.۶. کوکاتالیزورهای کاتالیزورهای تک‌مکانی.....
۸۵	۱.۳.۶. متیل آلومینوکسان‌ها (MAO).....
۹۰	۲.۳.۶. آریل‌بوران‌ها.....
۹۱	۳.۳.۶. کوکاتالیزورهای دیگر برای کاتالیزورهای تک‌مکانی.....
۹۱	۴.۶. مکانیسم پلیمره شدن با کاتالیزورهای تک‌مکانی.....

منابع فصل ششم	۹۳
فصل هفتم: مروری بر فرایندهای پلی اتیلن صنعتی	۹۵
۱.۷. مقدمه	۹۵
۲.۷. فرایندهای فشاربالا	۹۸
۱.۲.۷. فرایند آتوکلاو	۹۹
۲.۲.۷. فرایند لوله‌ای	۱۰۰
۳.۷. فرایند دوغابی (سوسپانسیون)	۱۰۰
۴.۷. فرایند فاز گازی	۱۰۲
۵.۷. فرایند محلولی	۱۰۳
۶.۷. فرایندهای ترکیبی	۱۰۵
منابع فصل هفتم	۱۰۶
فصل هشتم: جنبه‌های پایین دستی پلی اتیلن	۱۰۷
۱.۸. مقدمه	۱۰۷
۲.۸. افزودنی‌ها	۱۰۹
۳.۸. فراوری مذاب	۱۱۳
۴.۸. بازار	۱۱۶
۵.۸. محیط زیست	۱۱۸
منابع فصل هشتم	۱۲۳
واژه‌نامه فارسی-انگلیسی	۱۲۵
واژه‌نامه انگلیسی-فارسی	۱۳۱
نشانه‌های اختصاری	۱۳۷
نمایه	۱۴۳

پیشگفتار

با توجه به افزایش تعداد واحدهای صنعتی تولید پلی اتیلن در کشور، که در حال حاضر پانزده واحد در حال تولید و حدود سیزده 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، کتابهایی که اختصاصی و کامل به موضوع پلی اتیلنها بپردازند، اندکاند. دنیس مالپاس، نویسنده کتاب حاضر، در زمینه سنتز و شناسایی و کاربرد آلکیل‌های 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 محیط‌زیستی آن پرداخته است. امید است این کتاب مورد استفاده علاقه‌مندان قرار گیرد. در این کتاب سعی شده است ضمن ترجمه، به اصطلاحات رایج در صنعت پلاستیک نیز توجه شود، به گونه‌ای که خواننده ضمن مطالعه کتاب با اصطلاحات رایج صنعتی در ایران هم آشنا شود. معادل‌های انگلیسی اصطلاحاتی که در متن به صورت ایتالیک نوشته شده، در واژه‌نامه فارسی-انگلیسی در انتهای کتاب آورده شده است. از خوانندگان محترم درخواست می‌شود ما را از نظرات اصلاحی خود مطلع کنند تا در چاپ‌های بعدی آن را تصحیح کنیم.

در پایان، از همه دوستان و همکارانمان در پتروشیمی شازند و انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، که ما را در ترجمه، آماده‌سازی و چاپ کتاب یاری کرده‌اند، تشکر می‌کنیم. و نیز از جناب آقای مهندس فخرالدین مهاجرانی در پتروشیمی شازند، 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 شازند

زمستان ۱۳۹۴

مقدمه

پلی اتیلن، در مقایسه با دیگر پلیمرهای سنتزی ساخت انسان، با تفاوت بسیاری بیشترین میزان را داراست. امروزه حدود ۷۷ 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 کopolymerهای تجاری مهم اتیلن درکی داشته باشند. فرض شده است که خواننده در مورد شیمی حداقل 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 کدامند و چه تفاوت هایی دارند؟

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

— نقش کوکاتالیزورها 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 کوکاتالیزورهای 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 ویژگی های اصلی و نامگذاری این پلیمر

چندکاره را بررسی و کاتالیزورهای فلز واسطه (مهم‌ترین کاتالیزورهای پلی‌اتیلن 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 پروکسایدهای آلی و فرایندهای فشاربالا خلاصه ذکر شده است. کاتالیزورهای فلز واسطه، که برای تولید نزدیک به سه‌چهارم از تمامی پلی‌اتیلن تولیدی استفاده می‌شوند، در فصل‌های سه، پنج و شش توصیف شده‌اند. کوکاتالیزورهای آلکیل فلزی، که همراه با کاتالیزورهای فلز واسطه استفاده می‌شوند، و واکنش‌پذیری خطرناک آن‌ها با هوا و آب در فصل چهارم مرور می‌شود. فصل هفت نگاهی کلی به فرایندهای مورد استفاده در ساخت پلی‌اتیلن دارد و گستره وسیعی از شرایط عملیاتی هر فرایند را مقایسه می‌کند. موارد مطرح‌شده در فصل هشت 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 پتیل^۲ (از شرکت شیمیایی Dow^۳ در فری‌پورت^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^۷ BASF است) و دکتر بریان گودال^۸ بخش‌هایی از متن را مرور کردند و توصیه‌هایی برای بهبود آن ارائه کردند. دکتر ملکوم کاوس^۹ از ExxonMobil^{۱۰} مرا به استفاده از چند مقاله^{۱۱} برجسته در مورد کاتالیزورها و فناوری‌های فرایندی رهنمون شد و رونوشتی از مقاله^{۱۲} کنفرانسی را درباره فرایند فشاربالای ExxonMobil در تولید پلی‌اتیلن برای من تهیه کرد. دکتر جیمز استریکلر^{۱۱} (از مؤسسه^{۱۲} Albemarle در باتن روز^{۱۳}، لس‌آنجلس) با پیشنهادهای ارزشمند در مورد فصل آلکیل‌های فلزی مرا کمک کردند. مرهون دکتر بالاجی سینگ^{۱۳} و دکتر کلیفرد

1. James C. Stevens

2. Rajen Patel

3. Dow Chemical Company

4. Freeport, TX

5. 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. Brian Goodall

9. Malcolm J. Kaus

۱۰. شرکت چندملیتی نفت و گاز در تکزاس امریکا

11. James Strickler

12. Baton Rouge

13. Balaji B. Singh

لی^۱ از مؤسسه^۲ Chemical Marketing Resources (وبستر^۲، تکزاس) هستم که در مورد بازارها و روش‌های ساخت اطلاعاتی در اختیارم گذاشتند. دکتر بیل بولیو^۳ و دکتر مکس مک‌دانیل^۴ (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^۵ من است. در نهایت، می‌خواهم از ناشرم، مارتین اسکریونر^۵، 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^۶ این کتاب دارد. به‌هرروی، همکاران پیشینم در Texas Alkyls را نام نمی‌برم زیرا فهرستی بسیار طولانی خواهد شد. امیدوارم برای خوانندگان نوشته^۷ آموزنده‌ای در مورد جنبه‌های اساسی پلی‌اتیلن‌های صنعتی باشد.

دنیس مالپاس

۸ مارس ۲۰۱۰

1. Clifford Lee

2. Webster

4. Max McDaniel

3. Bill Beaulieu

5. Martin Scrivener