

مدل سازی دوفازی بستر سیال تولید پلی اتیلن

علی کیاشمشکی، نوید مستوفی*⁺، رحمت ستوده قره باغ

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، مرکز تحقیقاتی طراحی و شبیه سازی فرایندها، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳

چکیده: در این مقاله، یک مدل دوفازی که در آن راکتور بستر سیال به دوفاز حباب و امولسیون تقسیم شده و واکنش در هر دوفاز حباب و امولسیون در نظر گرفته شده، ارائه شده است. فاز امولسیون به چند راکتور اختلاط کامل و فاز حباب به چند راکتور قالبی که به طور متوالی قرار گرفته اند تقسیم شده اند. برای محاسبه های هیدرودینامیکی بستر سیال از مدل دوفازی دینامیک استفاده شده است. همچنین معادله های ممان برای سینتیک واکنش پلیمریزه شدن در نظر گرفته شده اند. نتیجه های حاصل از حل مدل و داده های تجربی برای اندیس ذوب پلیمر و مقدار پلیمر تولیدی با هم مقایسه شده و تطبیق خوبی با یکدیگر دارند. نتیجه ها نشان می دهند که حدود ۲۰ درصد از کل پلیمر تولید شده در راکتور، در فاز حباب تولید می شود.

واژه های کلیدی: بستر سیال، پلیمریزه شدن اتیلن، زیگلر-ناتا، مدل سازی راکتور، معادله های ممان.

KEY WORDS: Fluidized bed, Ethylene polymerization, Ziegler-Natta, Reactor modeling, Moments equation.

مقدمه

فاز امولسیون را که واکنش فقط در آن انجام می شود به شکل یک راکتور اختلاط کامل و فاز حباب را به صورت یک راکتور جریان قالبی^(۱) که عاری از کاتالیست است و با فاز امولسیون در تبادل جرم و انرژی است، در نظر گرفتند.

فرناندز و لونا [۳] مدل سه فازی را ارائه دادند. در این مدل فاز امولسیون به دو فاز تقسیم می شود که عبارتند از فاز گاز و فاز جامد (ذره های پلیمر) و فاز سوم هم فاز حباب است. برای دوفاز گاز و پلیمر امولسیون که در خلاف جهت هم جریان دارند، مدل راکتور اختلاط کامل و برای فاز حباب هم مدل جریان قالبی را در نظر گرفتند. وو و باینس [۴] برای راکتور پلی اتیلن اندیس اختلاطی را در نظر گرفتند که مقدار آن بین ۰/۵-۰/۴ است (صفر برای جریان قالبی و یک برای اختلاط کامل). هاتز/تونیس و

راکتورهای بستر سیال، به طور وسیعی در تولید هموپلیمر و کوپلیمرهای الفین ها به کار برده می شوند. تولید پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)^(۱) با استفاده از کاتالیست زیگلر-ناتا در فاز گازی یکی از این موردهای مهم کاربرد بسترهای سیال است.

تولید پلی اتیلن سبک خطی در فاز گازی با استفاده از راکتورهای بستر سیال مزایای زیادی دارد که از جمله می توان به فشار و دمای عملیاتی کم، انتقال حرارت بهتر و نبود حلال در این روش اشاره کرد. تا کنون مدل های زیادی توسط پژوهشگران، برای پیش بینی رفتار راکتور بستر سیال و ویژگی های پلیمر تولید شده ارائه شده است.

مک آلی و همکاران [۱] راکتور بستر سیال تولید پلی اتیلن را به شکل یک راکتور اختلاط کامل در نظر گرفتند. کوی و ری [۲]

*عده دار مکاتبات

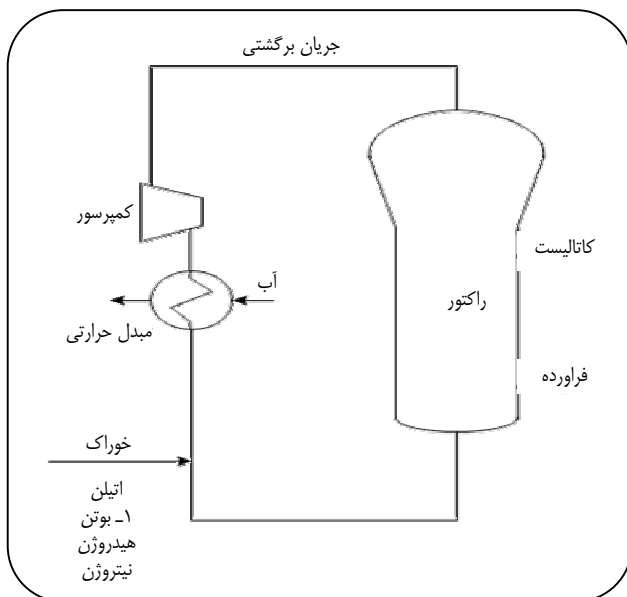
+E-mail: mostoufi@ut.ac.ir

(۱) Linear Low Density Polyethylene

(۲) Plug Flow

جدول ۱- تقسیم‌های بستر سیال در مدل جعفری و همکاران [۸].

J	N
$11/1 < J$	۱
$5/62 < J < 11/1$	۲
$0/63 < J < 5/62$	۳
$J < 0/63$	۴



شکل ۱- راکتور صنعتی بستر سیال تولید پلی اتیلن.

اختلاط کامل و قالبی در نظر گرفت. تعداد این راکتورها بستگی به سرعت حداقل سیال سازی و سرعت ظاهری گاز و عدد بدون بعد *هاتا* دارد [۸]. طبق تعریف عدد *هاتا* برای واکنش‌های درجه دوم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Ha = \frac{(D_{AL} K_A C_{Bb})^{1/5}}{K_{be}} \quad (1)$$

در این رابطه D_{AL} ضریب نفوذ گاز در جامد، K_A ثابت سرعت واکنش، C_{Bb} غلظت جزء دوم واکنش دهنده و K_{be} ضریب انتقال جرم بین دو فاز حباب و امولسیون است. در این تحقیق از ثابت‌های سرعت انتشار (که واکنش‌هایی درجه دوم هستند) برای ثابت سرعت استفاده شده است. پس از محاسبه عدد *هاتا*، مقدار پارامتر J با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید و سپس با توجه به مقدار J تعداد تقسیم‌های راکتور طبق جدول ۱ تعیین می‌شود.

همکاران [۵] مدلی ارائه کردند که در آن رشد حباب هم در نظر گرفته شده، بدین صورت که فاز حباب به صورت راکتورهای اختلاط کامل سری که اندازه‌ی هر کدام برابر با اندازه‌ی حباب در آن منطقه از راکتور است در نظر گرفته شده و فاز امولسیون هم یک راکتور اختلاط کامل فرض شده است.

در سال‌های اخیر علینژاده و همکاران [۶] مدلی را طبق مدل راکتورهای اختلاط کامل سری در نظر گرفتند. آنها کل راکتور را به صورت یک فاز شبه هموژن فرض کرده و از تخلخل فاز حباب و امولسیون یک تخلخل متوسط برای بستر تعریف کردند.

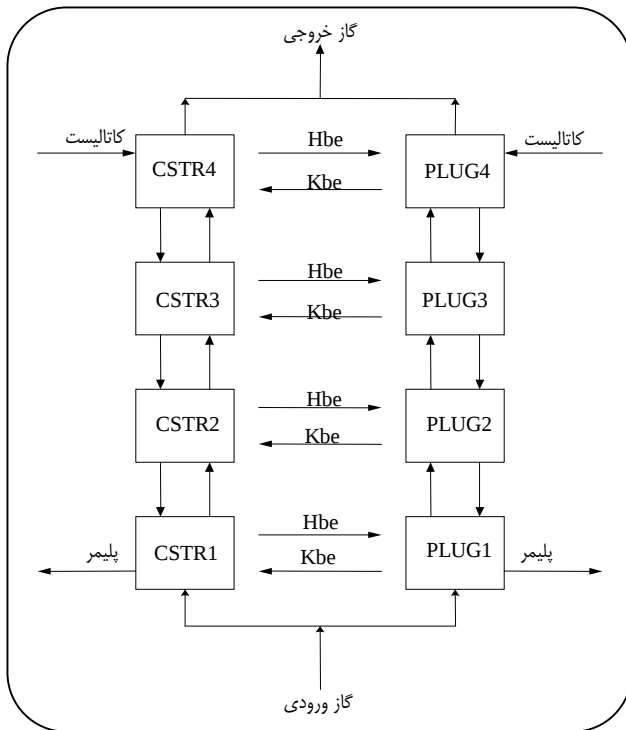
فلوید و همکاران [۷] اعلام کردند که برای ذره‌های جوان حاوی کاتالیست با فعالیت بالا، مقاومت انتقال جرم و حرارت بین کاتالیست و ذره پلیمر مهم است. فعالیت کاتالیست زیگلر-ناتا به ترکیب کاتالیست و روش تهیه آن بستگی دارد. بنابراین ثابت‌های واکنش و فعالیت هر کاتالیستی منحصر به خود آن کاتالیست است. در حالتی که فعالیت کاتالیست کم باشد می‌توان از مقاومت‌های انتقال حرارت و جرم بین کاتالیست و ذره پلیمر در حال رشد صرف نظر کرد.

در مدل ارائه شده در این مقاله، راکتور به دو فاز حباب و امولسیون تقسیم شده، فاز حباب به چند راکتور قالبی متوالی هم حجم و فاز امولسیون نیز به چند راکتور اختلاط کامل متوالی هم حجم تقسیم شده است. واکنش در هر دو فاز حباب و امولسیون در نظر گرفته شده و اثر انتقال جرم هم بین دو فاز در نظر گرفته می‌شود.

مدل سازی راکتور

یک راکتور بستر سیال تولید پلی‌اتیلن در فاز گازی در شکل ۱ نشان داده شده است. خوراک این راکتور شامل واکنش دهنده‌ها (اتیلن، ۱- بوتن، هیدروژن) و مواد بی اثر (مانند نیتروژن) از پایین راکتور به آن وارد می‌شوند. کاتالیست یا پیش پلیمر به صورت یک جریان جانبی به راکتور به آن وارد می‌شود. پلیمر تولید شده هم از کنار راکتور خارج می‌شود، به طوری که ارتفاع بستر همواره ثابت بماند. از آنجایی که میزان تبدیل در یک مرحله از عبور گاز درون راکتور خیلی کم است، گاز خروجی از بالای راکتور پس از جداسازی ذره‌های جامد همراه به وسیله‌ی سیکلون و سپس خنک شدن در یک مبدل حرارتی بعد از اضافه شدن مقداری خوراک تازه دوباره وارد راکتور می‌شود.

جعفری و همکاران [۸] نشان دادند که راکتورهای غیر ایده آل بستر سیال را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از راکتورهای ایده آل



شکل ۲- نمایی از ساختار مدل ارائه شده.

است. به همین ترتیب می توان موازنه انرژی در هر مرحله را نیز در هر مرحله (مرحله n ام) به دست آورد:

$$\sum_{i=1}^m [M_i]_{e,(n-1)} C_{pi} (T_{e,(n-1)} - T_{ref}) - \sum_{i=1}^m [M_i]_{e,(n)} C_{pi} (T_{e,(n)} - T_{ref}) - H_{be} (T_{e,(n)} - T_{b,(n)}) V_{b,(n)} + R_{pe,(n+1)} C_{ps} (T_{e,(n+1)} - T_{ref}) - R_{pe,(n)} C_{ps} (T_{e,(n)} - T_{ref}) = 0 \quad (5)$$

برای فاز حباب:

$$\sum_{i=1}^m [M_i]_{b,(n-1)} C_{pi} (T_{b,(n-1)} - T_{ref}) - \sum_{i=1}^m [M_i]_{b,(n)} C_{pi} (T_{b,(n)} - T_{ref}) - R_{pb,(n)} \Delta H_R + H_{be} (T_{e,(n)} - T_{b,(n)}) V_{b,(n)} + R_{pb,(n+1)} C_{ps} (T_{b,(n+1)} - T_{ref}) - R_{pb,(n)} C_{ps} (T_{b,(n)} - T_{ref}) = 0 \quad (6)$$

مقدارهای ε_e و δ از مدل هیدرودینامیکی و R_p و R_j از مدل سینتیکی به دست می آیند. رابطه های مربوط به محاسبه بقیه مقادارها در جدول ۲ نشان داده شده اند.

$$J = Ha \frac{U_o}{U_{mf}} \quad (2)$$

در مقاله حاضر از این مدل برای تشریح هیدرودینامیک راکتور استفاده شده است. با توجه به پارامترهای بالا، در این مدل راکتور بستر سیال پلی اتیلن به ۴ راکتور اختلاط کامل به جای فاز امولسیون و ۴ راکتور قالبی به جای فاز حباب تقسیم شده است. جریان پلیمر از بالا به پایین و در خلاف جهت جریان گاز در نظر گرفته شده است. در شکل ۲ نمایی از مدل پیشنهاد شده در این مقاله ارائه شده است.

در این مدل فرض های زیر در نظر گرفته شده اند:

۱- واکنش پلیمریزه شدن در هر دو فاز حباب و امولسیون اتفاق می افتد.

۲- فاز امولسیون می تواند در حالت حداقل سیالیت قرار نداشته باشد و فاز حباب هم دارای مقداری از ذره های جامد است. تحت این شرایط از مدل دو فازی دینامیک که توسط کویی و همکاران [۹] ارائه شده است برای تخمین پارامترهای هیدرودینامیکی بستر استفاده شده است.

۳- فعالیت کاتالیست در حد پایین تا متوسط در نظر گرفته شده است. بنابراین، می توان از مقاومت های انتقال حرارت و جرم بین ذره پلیمر و کاتالیست صرف نظر کرد.

۴- راکتور به صورت هم دما کار می کند.

۵- از گرادیان شعاعی غلظت صرف نظر می شود.

۶- از خروج مواد جامد از بالای بستر صرف نظر می شود.

۷- کاتالیست به صورت پیوسته به راکتور تزریق می شود.

۸- از توزیع اندازه ذره های درون بستر صرف نظر شده است.

موازنه جرم در فاز امولسیون و حباب به ترتیب به صورت زیر است:

$$[M_i]_{e,(n-1)} U_e A_e - [M_i]_{e,(n)} U_e A_e + K_{be} ([M_i]_{b,(n)} - [M_i]_{e,(n)}) V_{b,(n)} - R_{i,e,(n)} = 0 \quad (3)$$

$$K_{be} ([M_i]_{b,(n)} - [M_i]_{e,(n)}) V_{b,(n)} - R_{i,e,(n)} = 0$$

$$[M_i]_{b,(n-1)} U_b A_b - [M_i]_{b,(n)} U_b A_b - K_{be} ([M_i]_{b,(n)} - [M_i]_{e,(n)}) V_{b,(n)} - R_{i,b,(n)} = 0 \quad (4)$$

$$K_{be} ([M_i]_{b,(n)} - [M_i]_{e,(n)}) V_{b,(n)} - R_{i,b,(n)} = 0$$

برای مرحله اول که $n=1$ است داریم:

$$[M_i]_{e,(0)} = [M_i]_0$$

$$[M_i]_{b,(0)} = [M_i]$$

برای انتقال جرم از فاز حباب به امولسیون در نظر گرفته شده

جدول ۲- رابطه‌های استفاده شده در مدل ارایه شده.

پارامتر فیزیکی	معادله‌ی نظری یا تجربی	مرجع
حداقل سرعت سیال سازی	$Re_{mf} = [(29.5)^2 + 0.357 Ar]^{1/2} - 29.5$	لوکاس و همکاران [۱۰]
سرعت فاز حباب	$U_b = U_o - U_e + u_{br}$	دیویدسون و هریسون [۱۱]
سرعت صعود حباب	$U_{br} = 0.711 (gd_b)^{1/2}$	دیویدسون و هریسون [۱۱]
سرعت فاز امولسیون	$U_e = (U_o - \delta U_b) / (1 - \delta)$	
قطر حباب در بستر سیال	$D_b = d_b [1 + 27 (U_o - U_e)]^{1/2} (1 + 6.84 H)$ برای ذره‌های گلدارت B $db = 0.0085$	هیلیگارد و وردر [۱۲]
ضریب انتقال جرم	$K_{bc} = 4/5 (U_e / d_b) + 5/85 (D_g^{1/2} g^{1/25} / d_b^{1/25})$ $K_{ce} = 6/77 (D_g \epsilon_e u_{br} / d_b)$ $K_{bc} = (1/K_{bc} + 1/K_{ce})^{1/2}$	کانی و لوتشیل [۱۳]
ضریب انتقال حرارت	$H_{bc} = 4/5 (U_e \rho_g C_{pg} / d_b) + 5/85 (k_g \rho_g C_{pg})^{1/2} g^{1/25} / d_b^{1/25}$ $H_{bc} = 6/77 (\rho_g C_{pg} k_g)^{1/2} (\epsilon_e u_{br} / d_b)^{1/2}$ $H_{bc} = (1/H_{bc} + 1/H_{ce})^{1/2}$	کانی و لوتشیل [۱۳]
حجم فاز امولسیون	$V_e = V(1 - \delta)$	
حجم فاز حباب	$V_b = V\delta$	

مدل هیدرودینامیکی

مدل‌های هیدرودینامیکی، سعی در پیش بینی رفتار بستر سیال بر اساس واقعیت‌های فیزیکی بستر، مانند اثر حباب‌ها دارند. مدل‌های اولیه برای راکتورهای کاتالیستی بستر حبابی به‌طور عمومی بر اساس نظریه‌ی ساده دو فازي بود. در این مدل ساده فرض می‌شود که کل گاز مازاد بر مقدار لازم، برای حداقل سیال سازی بستر به‌صورت حباب‌هایی از درون آن عبور می‌کنند و فاز امولسیون در حالت حداقل سیال‌سازی باقی می‌ماند. در این مدل فرض می‌شود که حباب، عاری از ذره‌های جامد است. اما در عمل این طور نیست، یعنی تخلخل فاز امولسیون با شرایط حداقل سیال سازی متفاوت است و فاز حباب هم ممکن است که حاوی مقداری از ذره‌های جامد باشد. بر این اساس کویی و همکاران [۹] مدل دو فازي دینامیکی را ارایه دادند. بدین صورت که آنها برای هر فاز تخلخل جداگانه ای را به‌دست آوردند که تابع سرعت ظاهری گاز است و در عمل فاز حباب را حاوی ذره‌های جامد در نظر گرفتند. با توجه به نوع ذره‌های موجود در راکتور بستر سیال پلی اتیلن که از نوع گلدارت B است، رابطه‌های مدل دو فازي

دینامیک توسط کویی و همکاران [۹] در جدول ۳ ارایه شده اند.

مدل سینتیکی

در این مقاله، از مکانیسم جامعی بر اساس وجود مرکزهای فعال چندگانه برای شرح سینتیک کوپلیمریزه شدن اتیلن با ۱- بوتن در مجاورت کاتالیست زیرگلر - ناتا استفاده شده است [۱۴]. مکانیسم ارایه شده از تعدادی واکنش ابتدایی شامل تشکیل مرکزهای فعال، ورود مونومرها به داخل زنجیرهای پلیمر در حال رشد، واکنش‌های انتقال و غیر فعال شدن کاتالیست تشکیل شده است. این واکنش‌های ابتدایی در جدول ۴ نشان داده شده اند. برای حل معادله‌های سینتیکی از روش ممان‌ها استفاده شده است. بر اساس این روش، می‌توان ویژگی‌های پلیمر تولید شده از قبیل وزن متوسط مولکولی پلیمر، پلی پاشیدگی^(۱)، چگالی و ... را به‌دست آورد. معادله‌های ممان در جدول ۵ آورده شده‌اند. مک آلی و همکاران [۱۴] با فرض این‌که فقط مصرف مونومرها در مرحله انتشار مهم هستند، مصرف هر یک از مونومرها را طبق رابطه‌ی (۷) نشان دادند:

(۱) Polydispersity

رفتار راکتور

در این قسمت اطلاعاتی درباره راکتور، از قبیل غلظت اتیلن در دو فاز حباب و امولسیون و مقدار پلیمر تولید شده نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، غلظت اتیلن در طول بستر کاهش می یابد. غلظت اتیلن در فاز حباب بیشتر از غلظت اتیلن در فاز امولسیون است به این علت که در فاز حباب مقدار گاز زیاد و مقدار ذره های کاتالیست کم است، بنابراین درصد کمتری از گاز به پلیمر تبدیل می شود.

شکل ۵ نشان دهنده تولید پلیمر در دو فاز حباب و امولسیون و کل راکتور است. مقدار پلیمر تولید شده طبق رابطه (۸) به دست می آید. همان طوری که انتظار می رود، مقدار پلیمر تولید شده در فاز امولسیون بیشتر از فاز حباب است. همان طور که از این شکل بر می آید، حدود ۲۰ درصد از کل پلیمر تولید شده در راکتور در فاز حباب تولید می شود. همچنین در این شکل مقدار پلیمر تولید شده در حالت واقعی با پلیمر تولیدی حاصل از این مدل مقایسه شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، تطابق خوبی بین مقدارهای واقعی و مقدارهای حاصل از مدل وجود دارد.

ویژگی های پلیمر

ویژگی های پلیمر تولید شده براساس مدل سینتیکی نشان داده شده است. با حل هم زمان معادله های ممان، نحوه تغییرهای غلظت زنجیرهای پلیمری به دست می آید که با استفاده از رابطه های ارایه شده توسط مک آلی و همکاران [۱۴] وزن متوسط وزنی و عددی پلیمر به دست می آید.

شکل ۶ نشان دهنده تغییرهای وزن مولکولی بر حسب زمان است. به طوری که در این شکل مشاهده می شود با شروع واکنش مولکول های پلیمری شروع به رشد می کنند و رفته رفته وزن مولکولی آنها افزایش یافته پس از مدتی حدود ۱ ساعت به مقدار ثابتی می گراید ($M_w = 154000$).

از تقسیم مقدارهای وزن مولکولی متوسط وزنی بر وزن مولکولی متوسط عددی، پلی پاشیدگی پلیمر به دست می آید که در رابطه های زیر نشان داده شده است:

$$\bar{M}_n = \bar{m} \sum_{j=1}^{NS} \{X(1, j) + Y(1, j)\} / \sum_{j=1}^{NS} \{X(0, j) + Y(0, j)\} \quad (10)$$

$$\bar{M}_w = \bar{m} \sum_{j=1}^{NS} \{X(2, j) + Y(2, j)\} / \sum_{j=1}^{NS} \{X(1, j) + Y(1, j)\} \quad (11)$$

جدول ۳- معادله های بسط مدل دو فازي دینامیک [۹].

$\varepsilon_b = 1 - 0.146 \exp(-(U_0 - U_{mf}) / 4.439)$
$\varepsilon_e = \varepsilon_{mf} + 0.2 - 0.59 \exp(-(U_0 - U_{mf}) / 4.439)$
$\delta = 0.534 [1 - \exp(-(U_0 - U_{mf}) / 4.13)]$

$$R_k = \sum_j^{NS} \sum_i^m [M_k] Y(i, j) k_{pik} \quad k = 1, 2 \quad (7)$$

در این رابطه، NS تعداد مرکزهای فعال و m تعداد مونومرها است. بر اساس این مدل مقدار پلیمر تولید شده از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$R_p = \sum_{k=1}^m m w_k R_k \quad (8)$$

نتیجه ها و بحث

عملکرد مدل ارایه شده براساس اطلاعاتی از قبیل ویژگی های فیزیکی پلیمر (M_w ، پلی پاشیدگی و اندیس ذوب)، مقدار پلیمر تولید شده و مقدار مونومر مصرف شده تحت شرایط عملیاتی ویژه بررسی می شود. شرایط عملیاتی برای یک نوع گردید ویژه (LL-۲۰۹) در جدول ۶ ارایه شده است.

برای مقایسه بین نتیجه های حاصل از مدل ارایه شده و نتیجه های حاصل از مقدارهای اندازه گیری شده در پتروشیمی تبریز، مقایسه ای بین اندیس ذوب در دو حالت بالا صورت گرفته است که در شکل ۳ دیده می شود. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، تطابق خوبی بین نتیجه های مدل و رفتار واقعی برقرار است. اندیس ذوب بر اساس رابطه ای که با وزن مولکولی متوسط وزنی به دست آمده از سینتیک راکتور دارد، طبق رابطه ی زیر به دست می آید:

$$MI = 2.128 \times 10^{-7} \bar{M}_w^{-2.34} \quad (9)$$

این معادله توسط مک آلی و همکاران [۱۴] ارایه شده است و فقط ثابت های آن با توجه به داده های واقعی تغییر یافته است. شرایط ورودی و پارامترهای فیزیکی مورد استفاده در این مدل در جدول ۶ آورده شده است. این مدل توانایی پیش بینی رفتار هیدرودینامیکی راکتور و ویژگی های پلیمر تولید شده را نیز دارد. بر این اساس نتیجه ها به دو صورت، یکی پیش بینی رفتار راکتور و دیگری پیش بینی ویژگی های پلیمر تولید شده برای گردید (LL-۲۰۹) ارایه شده است.

جدول ۴ - واکنش‌های ابتدایی پلیمریزه شدن اتیلن.

واکنش	توضیح
$N(o, j) + M_i \xrightarrow{k_{i1}(j)} N_i(\lambda, j)$	شکل گیری و شروع به کار مراکز فعال
$N_i(r, j) + M_k \xrightarrow{k_{pik}(j)} N_k(r + \lambda, j)$	انتشار
$N_i(r, j) \xrightarrow{k_{fsi}(j)} N_H(o, j) + Q(r, j)$	انتقال خودبه‌خودی
$N_i(r, j) + M_k \xrightarrow{k_{fmik}(j)} N_k(\lambda, j) + Q(r, j)$	انتقال به مونومر
$N_i(r, j) + H_v \xrightarrow{k_{fh}(j)} N_H(o, j) + Q(r, j)$	انتقال به هیدروژن
$N_i(r, j) + AlEt_r \xrightarrow{k_{fr}(j)} N_r(\lambda, j) + Q(r, j)$	انتقال به کوکاتالیست
$N_i(r, j) \xrightarrow{k_{ds}(j)} N_d(j) + Q(r, j)$	غیر فعال شدن

جدول ۵ - معادله‌های ممان.

$\frac{dY(o, j)}{dt} = [M_T] \{k_{i1}(j)N(o, j) + k_{h1}(j)N_H(o, j)\} + k_{h1}(j)N_H(o, j)[AlEt_r] - Y(o, j) \{k_{fh1}(j)[H_v] + k_{fs1}(j) + k_{ds}(j) + R_v/V_p\}$
$\frac{dy(\lambda, j)}{dt} = [M_T] \{k_{i1}(j)N(o, j) + k_{h1}(j)N_H(o, j)\} + k_{h1}(j)N_H(o, j)[AlEt_r] + [M_T] k_{pTT}(j)Y(o, j) + \{Y(o, j) - Y(\lambda, j)\} \{k_{fmTT}(j)[M_T] + k_{fr}(j)[AlEt_r]\} - Y(\lambda, j) \{k_{fh1}(j)[H_v] + k_{fs1}(j) + k_{ds}(j) + R_v/V_p\}$
$\frac{dy(r, j)}{dt} = [M_T] \{k_{i1}(j)N(o, j) + k_{h1}(j)N_H(o, j)\} + k_{h1}(j)N_H(o, j)[AlEt_r] + [M_T] k_{pTT}(j) \{rY(\lambda, j) - Y(o, j)\} + \{Y(o, j) - Y(r, j)\} \{k_{fmTT}(j)[M_T] + k_{fr}(j)[AlEt_r]\} - Y(r, j) \{k_{fh1}(j)[H_v] + k_{fs1}(j) + k_{ds}(j) + R_v/V_p\}$
$\frac{dX(n, j)}{dt} = \{Y(n, j) - N_T(\lambda, j)\} \{k_{fmTT}(j)[M_T] + k_{fr}(j)[AlEt_r]\} + \{Y(n, j) - N_T(\lambda, j)\} \{k_{fh1}(j)[H_v] + k_{fs1}(j) + k_{ds}(j)\} - X(n, j) R_v/V_p \quad n = o, \lambda, r$

متفاوت انواع مونومر و هیدروژن است که باعث پهن شدن توزیع وزن مولکولی پلیمر شده است.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (12)$$

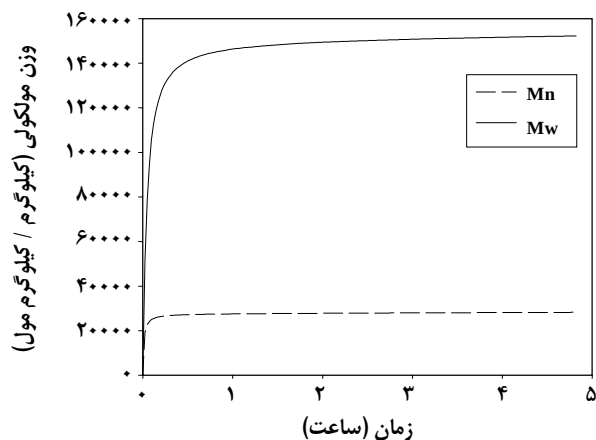
شکل ۷ نمایانگر سیر تکاملی پلی پاشیدگی بر حسب زمان است. همان گونه که مشاهده می شود نحوه تغییرهای منحنی بالا مشابه منحنی وزن مولکولی است. این منحنی نشان می دهد که میزان انحراف توزیع طول زنجیرهای پلیمری در حالت پایدار به مقدار ثابت ۵/۴ نزدیک می‌شود.

شکل ۸ توزیع وزن مولکولی پلیمر تولید شده را در هر دو مرکز فعال و در کل پلیمر نشان می دهد. توزیع وزن مولکولی تولید شده از رابطه‌های ساده شده توسط سو/آرس [۱۵] به دست می آید. تولید زنجیرهای پلیمری کوتاه در سایت نوع دوم و زنجیرهای بلندتر در سایت نوع اول به دلیل پذیرش مقادیرهای

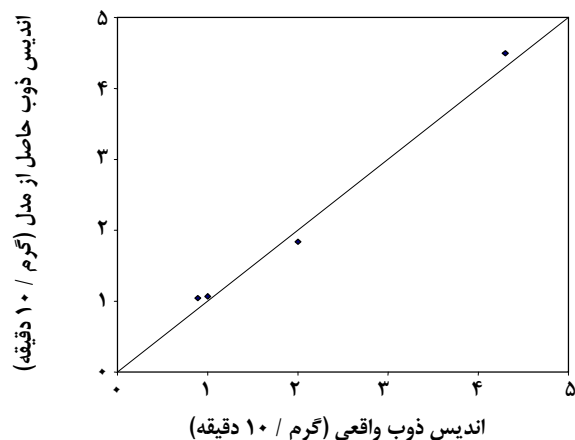
نتیجه گیری نهایی

در این مقاله مدل جامعی برای پیش بینی رفتار راکتور بستر سیال تولید پلی اتیلن در فاز گازی ارائه شده که در آن راکتور به دو فاز حباب و امولسیون تقسیم می‌شود.

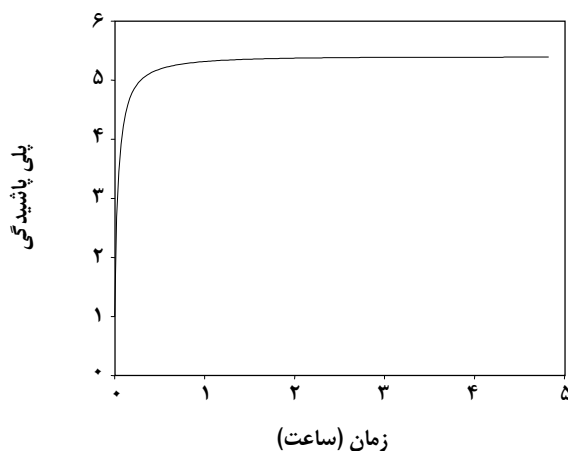
با استفاده از مدل دو فاز دینامیک، مقدار تخلخل در هر دو فاز به دست آمد و واکنش در هر دو فاز در نظر گرفته شد. در این مدل فاز امولسیون به چند راکتور اختلاط کامل و فاز حباب به چند راکتور قالبی تقسیم شد. تعداد این تقسیم‌ها براساس رابطه جعفری و همکاران [۸] محاسبه شد. این مدل توانایی پیش بینی



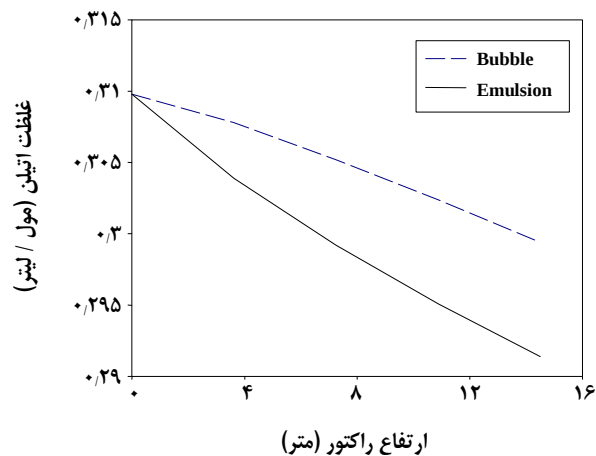
شکل ۶- سیر تکاملی وزن مولکولی عددی و وزنی پلیمر درون راکتور با توجه به زمان اقامت پلیمر در آن.



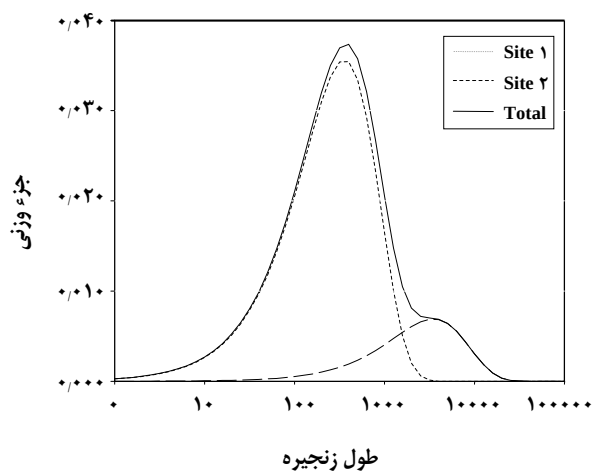
شکل ۳- مقایسه اندیس ذوب پلیمر واحد با نتیجه‌ها حاصل از مدل.



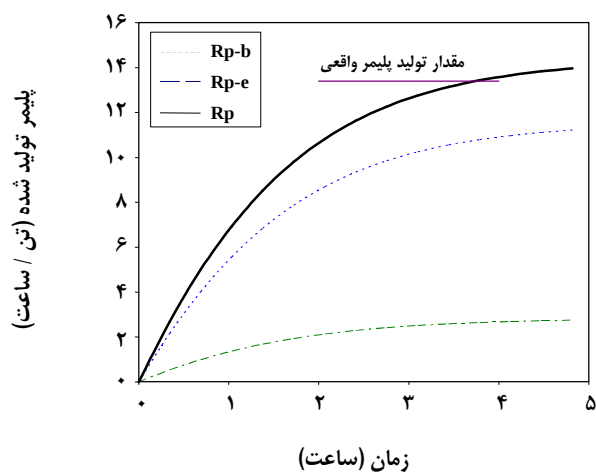
شکل ۷- سیر تکمیلی پلی پاشیدگی پلیمر درون راکتور با توجه به زمان اقامت پلیمر در آن.



شکل ۴- غلظت اتیلن در طول راکتور.



شکل ۸- توزیع وزن مولکولی پلیمر تولید شده.



شکل ۵- سیر تولید پلیمر درون راکتور با توجه به زمان اقامت پلیمر در آن.

جدول ۶- شرایط عملیاتی و مقادیر فیزیکی استفاده شده در مدل ارایه شده.

پارامترهای فیزیکی	شرایط عملیاتی راکتور
μ (pa.s) = 1.14×10^{-5}	H (m) = ۱۴.۵
ρ_g (kg/m ³) = ۳۳.۴۵	Dt (m) = ۴.۸
ρ_{pol} (kg/m ³) = ۹۲۰	T _{ref} (K) = ۳۵۳.۱۵
C _{pg} (J/kg.K) = ۱۶۲۴.۲	T _{in} (K) = ۳۱۷
C _{p,pol} (J/kg.K) = ۴۰۱۶.۶	P (bar) = ۲۰
D _g (m ² /s) = ۰.۰۰۴	[M ₁] = ۰.۳۱
K _g (J/m.s.K) = ۰.۳۱	[M _r] = ۰.۱۳
ΔH (J/kg) = -۳۸۲۰۰۰	[M _r] = ۰.۰۷
d _p (m) = 1.145×10^{-6}	۰.۲ = کاتالیست ورودی (g/s)

رفتار راکتور مانند غلظت اتیلن در دو فاز حباب و امولسیون و همچنین مقدار پلیمر تولید شده در هر فاز را دارد.

با استفاده از مدل سینتیکی به کار رفته در این مدل سازی می توان ویژگی های پلیمر تولید شده از قبیل وزن مولکولی، پلی پاشیدگی و توزیع وزن مولکولی را پیش بینی کرد. مقایسه ای بین اندیس ذوب پلیمر در گریدهای متفاوت LLDPE در دو حالت واقعی و نتیجه های حاصل از این مدل نشان می دهد که مدل پیشنهادی، نتیجه های قابل قبولی را ارایه می کند. همچنین مقایسه ای در مقدار پلیمر تولید شده در حالت واقعی با پلیمر تولیدی حاصل از این مدل انجام شده است و نتیجه های قابل قبولی به دست آمده است.

نتیجه ها نشان می دهد که حدود ۲۰ درصد از کل پلیمر تولید شده در راکتور در فاز حباب تولید می شود. همچنین این مدل قابلیت پیش بینی تأثیر پارامترهای متفاوت روی رفتار راکتور و پلیمر تولیدی را داراست.

تشکر و قدردانی

این پژوهش نتیجه ی طرح پژوهشی نوع ششم با شماره ۸۱۰۴۰۳۸/۶/۰۲ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران انجام شده است.

فهرست علائم

سطح مقطع راکتور

A

[AlEt ₃]	تری اتیل آلومینیم
Ar	عدد/رشمیدس
C _{pg}	ظرفیت گرمایی جریان گاز (j/kg.k)
D _g	ضریب انتقال جرم فاز گاز (m/s ^۲)
d _b	قطر حباب در بستر (m)
d _p	قطر ذره (m)
D _t	قطر درون راکتور (m)
k _g	رسانایی گرمایی گاز (j/m.s.k)
K _{bc}	ضریب انتقال جرم از حباب به ابر (l/s)
K _{ce}	ضریب انتقال جرم از ابر به امولسیون (l/s)
K _{be}	ضریب انتقال جرم از حباب به امولسیون (l/s)
k _{ds}	ثابت سرعت غیر فعال سازی خودبه خودی (s ^{-۱})
k _{fh_i}	ثابت سرعت انتقال به هیدروژن برای یک زنجیر پلیمری ختم شونده به مونومر i (lit/mol.s)
k _{fm_{ik}}	ثابت سرعت انتقال به مونومر k برای یک زنجیر پلیمری ختم شونده به مونومر i (lit/mol.s)
k _{fr_i}	ثابت سرعت انتقال به کوکاتالیست برای یک زنجیر پلیمری ختم شونده به مونومر i (lit/mol.s)
k _{fs_i}	ثابت سرعت انتقال خودبه خودی برای یک زنجیر پلیمری ختم شونده به مونومر i (lit/mol.s)
k _{h_i}	ثابت سرعت فعال سازی به وسیله ی مونومر i (lit/mol.s)
k _{h_r}	ثابت سرعت فعال سازی به وسیله ی کوکاتالیست (lit/mol.s)
k _{i_i}	ثابت سرعت شکل گیری به وسیله ی مونومر i (lit/mol.s)
k _{p_{ik}}	ثابت سرعت انتشار برای یک زنجیر پلیمری ختم شونده به مونومر i واکنش داده با مونومر k (lit/mol.s)
H	ارتفاع راکتور (m)
H _{bc}	ضریب انتقال حرارت از حباب به ابر (j/m ^۳ .s.k)
H _{ce}	ضریب انتقال حرارت از ابر به امولسیون (j/m ^۳ .s.k)
H _{be}	ضریب انتقال حرارت از حباب به امولسیون (j/m ^۳ .s.k)
[M _i] ₀	غلظت اولیه ترکیب i (mol/m ^۳)
[M _i] _n	غلظت ترکیب i راکتور nام (mol/m ^۳)
m	تعداد انواع مونومرها
M _i	مونومر نوع i
M _n	وزن مولکولی متوسط عددی پلیمر (kg/kmol)
M _w	وزن مولکولی متوسط وزنی پلیمر (kg/kmol)
MI	اندیس ذوب پلیمر (gr/۱۰min)

	حروف یونانی	mw	وزن مولکولی (kg/kmol)
ΔH	گرمای واکنش (J/kg)	$N(0,1)$	سایت نوع i تولید شده به واسطه ی واکنش تشکیل (mol/s)
ε_b	تخلخل متوسط فاز حباب	$N_d(j)$	سایت نوع j غیرفعال شونده
ε_e	تخلخل متوسط فاز امولسیون		به صورت خودبه خودی (mol/s)
ε_{mf}	تخلخل بستر در حداقل سیالیت	$N(0,1)$	سایت نوع j تولید شده به واسطه ی انتقال به هیدروژن (mol/s)
μ	ویسکوزیته گاز (pa.s)	$N_i(r,j)$	مولکول پلیمر زنده به طول r رشد کننده در سایت نوع j با مونومر انتهایی (mol/s)i
ρ_g	چگالی گاز (kg/m^3)	NS	تعداد مرکزهای فعال
ρ_{pol}	چگالی پلیمر (kg/m^3)	p	فشار (bar)
δ	جزء حجمی حباب در بستر	PDI	پلی پاشیدگی
	زیرنویس ها	$Q(r,j)$	مولکول مرده به طول r تولدی شونده در سایت نوع j
۱	غلظت اتیلن	R_k	مقدار مصرف مونومر k
۲	غلظت ۱- بوتن	R_p	مقدار پلیمر تولید شده (kg/s)
۳	غلظت هیدروژن	R_v	سرعت حجمی خروج پلیمر از راکتور (lit/s)
b	ویژگی های فاز حباب	t	زمان (s)
e	ویژگی های فاز امولسیون	T	دما (K)
g	ویژگی های مخلوط گاز	U_0	سرعت گاز در بستر (m/s)
in	ویژگی های خوراک	U_b	سرعت گاز در فاز امولسیون (m/s)
i	نوع مونومر	U_e	سرعت گاز در فاز حباب (m/s)
j	نوع سایت فعال	U_{mf}	حداقل سرعت سیال سازی (m/s)
mf	شرایط حداقل سیال سازی	V	حجم راکتور (m^3)
n	تعداد تقسیمات	V_p	حجم پلیمر درون راکتور (m^3)
pol	ویژگی های پلیمر	$X(n,j)$	ممان nام توزع طول زنجیر برای پلیمرهای مرده تولید شده در سایت نوع j
ref	شرایط مرجع	$Y(n,j)$	ممان nام توزیع طول زنجیر برای پلیمرهای زنده تولید شده در سایت نوع j

تاریخ دریافت: ۸۳/۸/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/۱/۲۸

مراجع

- [1] McAuley, K. B., Talbot, J. P., Harris, T. J., A Comparison of Two-Phase and Well Mixed Models for Fluidized-Bed Polyethylene Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **49**(13), p. 2035 (1994).
- [2] Choi, K. Y., Ray, W. H., The Dynamic Behavior of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **40**(12), p. 2261 (1985).
- [3] Fernandes, F.A.N., Lona, L. M. F., Heterogeneous Modeling for Fluidized-Bed Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **56**(3), p. 963 (2001).

- [4] Wu, S.Y., Baeyens, J., Segregation by Size Difference in Gas Fluidized Beds, *Powder Technol.*, **98**(2), p. 139 (1998).
- [5] Hatzantonis, H., Yiannoulakis, H., Yiagopoulos, A., Kiparissides, C., Recent Developments in Modeling Gas-Phase Catalyzed Olefin Polymerization Fluidized-Bed Reactors: The Effect of Bubble Size Variation on the Reactor Performance, *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), p. 3237 (2000).
- [6] Alizadeh, M., Mostoufi, N., Pourmahdian, S., Sotudeh-Gharebagh, R., Modeling of Fluidized Bed reactor of Ethylene Polymerization, *Chem. Eng. J.*, **97**(1), p. 27 (2004).
- [7] Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W., Ray, W. H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts. III. Polymer Particle Modeling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**(1), p. 2935 (1986).
- [8] Jafari, R., Sotudeh-Gharebagh, R., Mostoufi, N., Modular Simulation of Fluidized Bed Reactor, *Chem. Eng. Tech.*, **27**(2), p. 123 (2004).
- [9] Cui, H. P., Mostoufi, N., Chaouki, J., Characterization of Dynamic Gas-Solid Distribution in the Fluidized Beds, *Chem. Eng. J.*, **79** (2), p. 133 (2000).
- [10] Lucas, A., Arnaldos, J., Casal, J., Puigjaner, L., Improved Equation for the Calculation of Minimum Fluidization Velocity, *Ind. & Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, **25**(2), p. 426 (1986).
- [11] Davidson, J. F., Harrison, D., Cambridge: "Fluidized Particles", Cambridge University Press, (1963).
- [12] Hilligardt, K., Werther, J., Local Bubble Gas Holdup and Expansion of Gas/Solid Fluidized Beds, *Ger. Chem. Eng.*, **9**(1), p. 215 (1986).
- [13] Kunii, D., Levenspiel, O., "Fluidization engineering", New York: Wiley (1969).
- [14] McAuley, K. B., MacGregor, J. F., Hamielec, A. E., A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization, *AIChE J.*, **36**(6), p. 837 (1990).
- [15] Soares, J. B. P., Mathematical Modeling of the Microstructure of Polyolefin's Made by Coordination Polymerization: A Review, *Chem. Eng. Sci.*, **56**(13), p. 4131 (2001).