

سنتر و مطالعه ریخت‌شناختی کاتالیزگرهای کروی (زیگلر-ناتا)

زهره هادی^{۱*}، مجید منجی^۲، مهرداد مداح علی^۳

۱- شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، دانشکده فنی مهندسی، مرکز تحقیقات شیمی رازی

۲- تهران، دانشکاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

۳- اصفهان، شرکت فنی مهندسی فراپلیمر

پیام نگار: Zhadi@iaush.ac.ir

چکیده

پلی اولفین‌ها، فراورده‌های اصلی صنعت پلیمریزاسیون (بسپارش) به حساب می‌آیند. از آنجایی که کاتالیزگرها در صنعت بسپارش پلی اولفین‌ها نقش مهمی دارند و با توجه به این که ریخت‌شناسی و خواص پلیمرهای تولیدی از کاتالیزگرها به شدت به ریخت‌شناسی و خواص کاتالیزگر مربوطه بستگی دارد، در این مقاله به بررسی تاثیر دور همزن، نسبت مولی الکل به نمک دی کلراید منیزیم و سرعت تزریق محصول افزایشی به درون راکتور دوم بر شکل نهائی پایه کاتالیزگر کروی دی کلراید منیزیم پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش سرعت تزریق، قطر متوسط ذرات کاتالیزگر بزرگتر می‌شود. از طرف دیگر، با افزایش سرعت همزن، قطر متوسط، کاهش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش الکل نیز باعث کاهش قطر متوسط ذرات کاتالیزگر تولید شده می‌گردد.

کلمات کلیدی: کاتالیزگر، (زیگلر-ناتا)، ریخت‌شناسی، بسپارش دوغابی

۱- مقدمه

کاتالیزی، مخصوصاً (زیگلر-ناتا)ی نسل چهارم، و با توجه به نیاز شدید صنعت به این مواد، تحقیقات بسیار زیادی به سنتز این مواد اختصاص یافته است. این نوع کاتالیزگرها هم از جنبه صنعتی و هم از جنبه آزمایشگاهی مورد توجه قرار می‌گیرند. تحقیقات نشان می‌دهند که جهت دست یابی به یک ماده پلیمری مطلوب، می‌بایستی بیشترین توجه به قلب صنعت بسپارش پلی اولفین‌ها، یعنی کاتالیزگرها، معطوف گردد.

با توجه به اصل تکثیر شدن ریخت‌شناسی پلیمر بر روی ریخت‌شناسی کاتالیزگر که توسط گالی گزارش شده است، ریخت‌شناسی و خواص پلیمر به ریخت‌شناسی و خواص کاتالیزگر و پایه آن بر می‌گردد [۱]. بنابراین، مطالعه عوامل مؤثر بر ریخت‌شناسی

با نیاز روز افزون بشر به پلی اولفین‌ها در زندگی مدرن امروزی، دست‌یابی به موادی با خواص بهینه شده یکی از مهم‌ترین و شاید اصلی‌ترین اهداف صنایع پتروشیمی و بسپارش به شمار می‌رود. سال‌های متوالی، محققین به منظور دستیابی به پلیمرهای دارای خواص ویژه، در مراحل مختلف فرایند تولید این پلیمرها، به آنها مواد افزودنی مختلفی می‌افزودند. اخیراً، بیشترین تلاش بر این است که مراحل اضافی فرایند از سیستم‌های صنعتی حذف شوند و تمام خواص مطلوب در مرحله به تعداد کمتر و با صرف حداقل هزینه و زمان به دست آیند. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش و تحقیقات صورت گرفته طی سال‌های اخیر، پیشرفت در سیستم‌های

ترکیبات سیلانی) به عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شده است [۱۰]. این مقاله بر روی تهیه کاتالیزگرهای (زیگلر - ناتا)ی نسل چهارم با پایه ای از محصول افزایشی دی کلراید منیزیم و دی ایزوبوتیل فتالات و ترکیبات سیلانی به ترتیب به عنوان الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی تمرکز کرده است. در این سیستم، فاز بسپارش دوغابی و تری اتیل آلومینیم به عنوان کوکاتالیزگر هستند. تاکنون تحقیقات زیادی بر روی پارامترهای مؤثر بر ریخت‌شناسی کاتالیزگرها و همچنین تأثیر شرایط بسپارش بر ریخت‌شناسی پلیمر و کارایی کاتالیزگر انجام شده است [۱۷-۱۱]. در این تحقیق اثر دور همزن، سرعت تزریق (زمانی که طول می‌کشد تا محصول افزایشی دی کلراید منیزیم از راکتور دوم به راکتور سوم تزریق گردد)، و مقدار الکل در ساخت پایه بر روی ریخت‌شناسی کاتالیزگر بررسی شده است.

۲- آزمایش‌ها

۲-۱ مواد و وسایل مورد نیاز

راکتورهای ۰/۵، ۱ و ۱/۵ لیتری شیشه‌ای از جنس پیرکس، لوله نفون به قطر ۷ میلی متر جهت انتقال محلول از راکتور گرم به راکتور سرد، روغن‌های هیدروکربنی به عنوان مدیا یا محیط در راکتور با دمای بالا، هگزان و هپتان نرمال به عنوان مدیا یا محیط در راکتور با دمای پایین و همچنین استفاده در شستشوی پایه کاتالیزگر و کاتالیزگرهای تولید شده نهایی، نمک‌های دی کلراید منیزیم و تترا کلراید تیتانیم و اتیل بنزوات به عنوان الکترون‌دهنده داخلی در ساخت کاتالیزگر، علاوه بر آن، اتیل بنزوات به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در حین بسپارش استفاده می‌شود.

۲-۲ مشخصه‌سازی

ریخت‌شناسی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) ساخت کشور هلند (Philips X130)، توزیع اندازه ذرات و متوسط قطر ذرات کاتالیزگر توسط دستگاه Thermo Quest (Pascal 140 Italy) ارزیابی شده‌اند.

۲-۳ ساخت پایه کاتالیزگر

برای تهیه پایه کاتالیزگر از سه راکتور که بطور سری قرار دارند

کاتالیزگر و پایه آن بسیار ضروری است. بر اساس مطالعات انجام شده، ریخت‌شناسی کرومی کاتالیزگر، باعث افزایش کارایی کاتالیزگر و بهبود خواص پلیمر (افزایش نظم فضائی پلیمر) می‌گردد. از این رو بیشترین حجم تحقیقات در زمینه کاتالیزگر به ریخت‌شناسی کنترل شده کرومی تعلق می‌گیرد. با توجه به نکات ذکر شده و نظریه ارائه شده توسط گالی، و با در نظر گرفتن این اصل که با کاهش متوسط قطر ذرات کاتالیزگر، سطح فعال آنها افزایش می‌یابد و از طرفی توزیع پهن ذرات کاتالیزگر باعث توزیع پهن در اندازه ذرات پلیمر می‌شود و پهن بودن توزیع اندازه ذرات پلیمر نیز باعث مشکلات فرایندی می‌گردد، توزیع باریک تر اندازه ذرات پلیمر و ذرات کاتالیزگر مطلوب تر است. در دهه‌های اخیر پیشرفت‌های تکنولوژیکی کاتالیزگرها بر پایه دی کلراید منیزیم و توسعه فاز دوغابی بسپارش منجر به تولید گستره وسیعی از گریدهای پلی پروپیلن گردیده است. این پلیمرها کاربردهای نامحدودی در موارد خاص دارند. علی‌رغم تحقیقات زیاد در توسعه، تولید و فرایند بسپارش اتیلن و پروپیلن، کاتالیزگرها همواره نقش اساسی در زمینه تحقیقات علمی و صنعتی دارند [۱].

قدیمی ترین روش جهت تهیه پایه‌های کاتالیزگر دی کلراید منیزیم در بسپارش پلی پروپیلن، روش بال میلینگ است. در این روش، مونومر با الکترون‌دهنده‌های داخلی به عنوان نظم‌دهنده‌های فضائی و تتراکلراید تیتانیم به عنوان مراکز فعال کاتالیزگر واکنش می‌دهد. در طول دهه گذشته روش‌های مختلفی از قبیل: خشک کنی پاششی، سرد سازی در حالت ذوب و روش‌های بلورسازی مجدد برای تولید پایه کاتالیزگرهای کرومی گزارش شده است [۶-۲]. از میان این روش‌ها، روش بلورسازی مجدد به خاطر تولید ریخت‌شناسی کنترل شده، از جایگاه خاصی برخوردار است. این کاتالیزگرها با آلکیل آلومینیم (تری اتیل آلومینیم) و الکترون‌دهنده خارجی، فعال شده‌اند [۷].

تاکنون مطالعات زیادی بر روی نسل جدید کاتالیست‌های (زیگلر - ناتا) با ریخت‌شناسی کنترل شده صورت گرفته است. بر اساس نظریه پدیده تکثیر شدگی، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات پلیمر به ریخت‌شناسی و اندازه ذرات کاتالیزگر وابسته است [۹ و ۸]. مهم ترین پارامتر برای تهیه کاتالیزگرهای کرومی، پایه کاتالیزگر است. در این نسل جدید کاتالیزگرها، از دی استرهای آلی (در این جا

این دما نگه می‌دارند تا واکنش کاملاً پایان یابد، آنگاه کاتالیزگر حاصل را از تتراکلراید تیتانیم جدا کرده و ۳ مرتبه با هگزان و هپتان خشک شسته و در محیط خنثی، در اتمسفر نیتروژن برای عملیات بعدی بسپارش نگهداری می‌کنند.

۲-۵ پیش بسپارش

این مرحله به صورت INM و با توجه به مرجع [۱۹] انجام می‌شود.

۲-۶ بسپارش

پلیمریزاسیون با حضور ۱/۵ لیتر هگزان و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس (دمای ایده آل این کاتالیزگر برای پلیمریزاسیون پروپیلن) انجام شده است. از تری اتیل آلومینیم به عنوان کوکاتالیزگر، اتیل بنزوات به عنوان الکترون دهنده خارجی و همچنین به عنوان الکترون دهنده داخلی و هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده شده است. ابتدا راکتور بسپارش را با نیتروژن از هر گونه مواد سمی و ناخالصی می‌شویند، سپس با وارد کردن ۱ لیتر هگزان خشک و تزریق ۰/۴ گرم کاتالیزگر و مقداری مناسب از الکترون دهنده خارجی (سیلان $Al/Si=15$)، راکتور حاوی مونومر را تحت فشار ۸ اتمسفر قرار می‌دهند و پس از گذشت ۹۰ دقیقه از زمان واکنش، واکنش را خاتمه می‌دهند.

استفاده می‌شود. راکتور اول، نقش ذوب‌کننده نمک دی کلراید منیزیم، راکتور دوم نقش ساخت ذرات کروی و راکتور سوم نقش سردسازی کریستال‌های مجدد ذرات کروی را به عهده دارند [۱۸].

ابتدا در راکتور اول نمک دی کلراید منیزیم و بوتانول تا دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس گرم می‌شوند سپس محلول وارد راکتور دوم، حاوی محیطی از روغن‌های هیدروکربنی می‌شود و در ادامه، این محلول به مدت ۱۵ دقیقه (مدت تجربی مناسب) در همان دما نگه داشته می‌شود. سپس محلول در راکتور سوم که دارای دمای منفی است تخلیه می‌گردد و کریستال‌های سفید رنگ پایه کاتالیزگر پس از چند بار شستشو با هگزان و هپتان نرمال خشک شده، جمع آوری و آماده ساخت کاتالیزگر می‌شوند [۱۸].

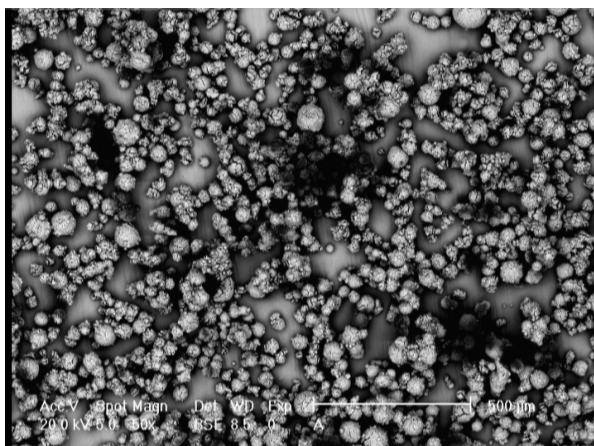
۲-۴ ساخت کاتالیزگر

۲۰ گرم از پایه‌های کروی را وارد راکتور مخصوص ساخت کاتالیزگر می‌کنند و ۲۰۰ سی سی تترا کلراید تیتانیم در دمای ۵- درجه سلسیوس به آن اضافه می‌نمایند. سپس دما به صورت ملایم افزایش می‌یابد. پس از رسیدن دما به ۸۰ درجه سلسیوس، ۳ گرم اتیل بنزوات به عنوان الکترون دهنده به آن اضافه کرده و تا دمای ۵۰ درجه سلسیوس گرم می‌کنند و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما ثابت نگه می‌دارند، سپس با شستشوی مواد اضافی در سیستم ۲۰۰ سی سی تترا کلراید تیتانیم به آن اضافه می‌کنند و به مدت ۳ ساعت در

جدول ۱- اثر نسبت مولی (الکل/ دی کلراید منیزیم)، سرعت همزن و سرعت تزریق بر متوسط قطر ذرات کاتالیزگر

متوسط قطر ذرات (میکرومتر)	سرعت تزریق (متر بر ثانیه)	سرعت همزن (دور در دقیقه)	نسبت مولی الکل به نمک دی کلراید منیزیم	شرایط آزمایش و اثر آن بر متوسط قطر ذرات کاتالیزگر	
				نام نمونه	
۹۵	۰/۱	۱۰۰۰	۲/۵	نمونه A	
۸۸	۰/۱	۱۰۰۰	۳/۲	نمونه B	
۶۹	۰/۱	۱۰۰۰	۳/۹	نمونه C	
۶۰	۰/۱	۱۱۰۰	۳/۹	نمونه D	
۵۸	۰/۱	۱۲۰۰	۳/۹	نمونه E	
۹۹	۰/۲	۱۰۰۰	۲/۵	نمونه F	
۱۰۵	۰/۲۵	۱۰۰۰	۲/۵	نمونه G	

دقت قطرهای اندازه‌گیری شده $\pm 0/1$ است.



شکل ۲- نمائی از کاتالیزگر تولیدی E

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌های انجام شده و نتایج حاصل از آن، چنین استنباط می‌شود که مقدار الکل مصرفی و دور همزن تاثیر قابل توجهی بر ریخت‌شناسی ذرات پایه کاتالیزگر، کاتالیزگر و پلیمر حاصله دارند. با افزایش مقدار الکل مصرفی، قطر متوسط ذرات به دلیل پراکنش بیشتر محلول در محیط، کوچکتر شده و ذرات ریزتری به دست می‌آیند. (نمونه‌های A,B,C)

با افزایش سرعت تزریق نیز، ذرات، فرصت کمتری برای پخش در محیط دارند، در نتیجه، با همدیگر برخورد می‌کنند و ذرات بزرگتری حاصل می‌شوند. (نمونه‌های A , F ,G)

با افزایش سرعت همزن نیز، ذرات، ریزتر می‌شوند. (نمونه‌های C, D, E)

به طور کلی می‌توان چنین نتیجه گرفت که در بررسی خواص پلیمر، ابتدا بایستی کاتالیزگر مورد مطالعه قرار گیرد و سپس، تمام شرایط ایده آل، بررسی شوند.

۵- سپاسگذاری

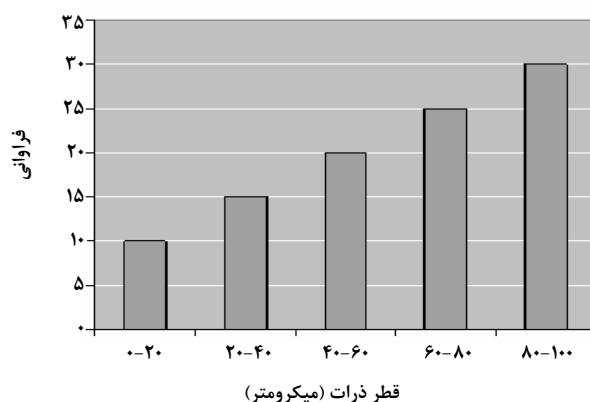
از کلیه مسئولین دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا به خاطر همکاری در این پروژه، قدردانی می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۱-۳ مطالعه متوسط قطر ذرات کاتالیزگر

با توجه به جدول (۱)، متوسط قطر ذرات با افزایش نسبت مولی الکل به دی کلراید منیزیم، روند رو به کاهشی را نشان می‌دهد. زمانی که مقدار الکل کم باشد انحلال‌پذیری به خوبی انجام نمی‌گیرد و ذرات پراکنده شده در سیستم، قدرت پخش شدگی خوبی ندارند و در نتیجه ذراتی بزرگتر و با شکلی بی نظم تر تشکیل می‌شوند. در نتیجه، بنابر اصل تکثیر شدگی، پلیمر حاصل نیز شکلی بی نظم تر دارد که خواص نهائی آن به شدت تحت تاثیر قرار گرفته و ضعیف تر می‌شوند. از طرف دیگر، در مقادیر الکل کمتر، چون مقدار الکل در توده ذره بسیار کم است در هنگام کریستال سازی مجدد و در مرحله ساخت کاتالیزگر نیز مقدار الکل جدا شده از سطح کاتالیزگر، بسیار کم است که این رفتار باعث کاهش تخلخل در سطح کاتالیزگر می‌شود. کاهش تخلخل نیز موجب کاهش سطح فعال کاتالیزگر می‌گردد.

با توجه به جدول (۱)، با افزایش سرعت تزریق نیز متوسط قطر ذرات افزایش می‌یابد. به این دلیل که در سرعت‌های تزریق بالاتر، ذرات، فرصت کمتری جهت پخش در محیط دارند که در نتیجه به یکدیگر می‌چسبند و ذراتی بزرگ تر می‌سازند. با توجه به جدول (۱) با افزایش سرعت همزن، ذرات، ریزتر می‌شوند. دلیل اصلی این است که در سرعت‌های بالاتر، ذرات تحت تنش بالاتری هستند و به ذرات ریزتری تبدیل می‌شوند. در شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب توزیع اندازه ذرات کاتالیزگر E و تصویر SEM آن را مشاهده می‌کنید که ذرات کاملاً کرومی و توزیع آنها باریک است.



شکل ۱- توزیع متوسط قطر ذرات کاتالیزگر برای کاتالیزگر E

- [1] Galli, P., Simonazzi, T., Del Duca, D., "New frontiers in polymers blends: The synthesis alloys", *Acta Polymerica.*, 39, 81, (1988).
- [2] Iiskolan, E., Koskinen, J., "Procedure for manufacturing catalyst components for polymerizing olefines," *US Pat.* 4829034, (1989).
- [3] Chung, J. S., Song, I. K., Lee, W. Y., Park, H. M., "Morphology control of a MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst by the recrystallization method", *Macr. Chem. Phys.*, 196, 1205, (1995).
- [4] Sacchetti, M., Govoni, G., Fait, A., "Magnesium dichloride-alcohol adducts, process for their preparation and...", *US Pat.* 6407028, (2000).
- [5] Forte, M., Coutinho, F. M. B., "The influence of catalyst system and polymerization conditions on polypropylene properties", *Eur. Polym. J.*, 32, 223, (1996).
- [6] Miya, S., Tachibana, M., Karasawa, Y., "Process for producing a catalyst for olefin polymerization", *US Pat.* 5100849, (1992).
- [7] Barbe, P.C., Cecchin, G., Noristi, L., "The catalytic system Ti-complex/MgCl₂", *Adv. Polym. Sci.*, 81, 1, (1987).
- [8] Galli, P., Barbe, P.C., Noristi, L., "High yield catalysts in olefin polymerization", *Ang. Makr. Chem.*, 120, 73, (1984).
- [9] Galli, P., Luciani, L., Cecchin, G., "Advances in the polymerization of polyolefins with coordination catalysts", *Ang. Makr. Chem.*, 94, 63, (1981).
- [10] Spitz, R., Masson, P., Bobichon, C., Guyot, A., "Activation of propene polymerization by hydrogen for improved MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts", *Die. Makr. Chem.*, 190, 717, (1989).
- [11] Ye Zhao-Yang., Wang, L., "Novel spherical Ziegler-Natta catalyst for polymerization and copolymerization spherical MgCl₂ support", *J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem.*, 40, 3112, (2002).
- [12] Rubin, H., Dongbing, L., Shibo, W., Bingquan, M., "Spherical MgCl₂ supported iron catalyst for ethylene polymerization: Effect of the preparation procedure on catalyst activity and the morphology of polyethylene particles", *Macr. Chem. Phys.*, 205, 966, (2004).
- [13] Abboud, M., Peter, D., Karl-Heinz, R., "Study of the morphology and kinetics of novel Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 2191, (2005).
- [14] Abedi, S., Daftari-Besheli, M., Shafei, S., "Highly active Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1744, (2005).
- [15] Smit, M., Severn, J. R., Zheng, X., Loos, J., Chadwick, J. C., "Metallocene catalyzed olefin polymerization using Magnesium Chloride-supported Borate activators", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 986, (2006).
- [16] Jochem, T., Pater, M., Gunter, W., Wim, P. M., Van, S., "Polymerization of liquid propylene with a fourth-generation Ziegler-Natta catalyst: Influence of temperature, Hydrogen, Monomer concentration, and prepolymerization method on powder morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1421, (2003).
- [17] Tao, J., Wei, C., Feng, Z., Yuexiang, L., Ruen, W., Hongbin, D., Tianyi, Z., "Preparation of porous spherical MgCl₂/SiO₂ complex support as precursor for catalytic propylene polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1296, (2005).
- [18] Rob, R. C., "Method for controlling an exposure time in consideration of the reciprocity law failure of a photosensitive material", *US Pat.* 4525065, Shell Oil Co., (1985).
- [19] Monji, M., Abedi, S., Pourmahdian, S., Afshar Taromi, F., "Effect of prepolymerization on propylene polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 1863, (2009).