

Synthesis of Chromium-Based Catalysts and Study of Various Solvents on the Morphology and Structural Parameters of the Catalysts in Ethylene Polymerization

Ebrahim Ahmadi*, Seyyed Reza Razavi, and Mohamadreza Marefat

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Postal Code 45371-38791, Zanjan, Iran

Received: 2 February 2021, accepted: 19 July 2021

ABSTRACT

Hypothesis: The porosity of silica-based chromium catalysts is one of the important issues in the petrochemical industry due to the high catalytic activity attracted by university and industrial researchers. One of the most important parameters that strengthens the structure of the hydrogel is the aging process that is considered in this study. By performing the aging operation on the primary silica hydrogel, the size of the initial particles increases and the surface area decreases. By doing the drying process, the pore volume of silica is reduced due to the capillary force. With changing the solvent from water to alcohols and ethyl acetate, the pore volume of the silica support also increases. This is due to the reduction in surface tension between the silica wall and the water in the cavities.

Methods: The formation of silica support using sol-gel method and the parameters affecting it have been investigated. Also, in the drying step by azeotropic distillation method, five solvents such as water, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and ethyl acetate were used. FTIR, SEM and BET analyses were used to identify silica supports.

Finding: The effect of organic solvents on pore volume was investigated; so that all hydrogels were synthesized under the same conditions, while different solvents were used in the drying step by azeotropic distillation method. The use of different organic solvents did not show significant changes in the specific surface area of the silica support but caused significant changes in its pore volume. The results showed that the morphology of the silica support was improved by solvent replacement using organic solvents and the best morphology and crack-free structure of the ethyl acetate solvent were reported. The highest catalytic activity of $80 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{Cr}}\cdot\text{h}$ was obtained for slurry polymerization with silica support dried by ethyl acetate solvent.

Keywords:

ethylene polymerization,
solvent exchange,
silica support,
Cr/SiO₂ catalyst,
sol-gel method

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Ahmadi@znu.ac.ir

Please cite this article using:

Ahmadi E., Razavi S.R., and Marefat M., Synthesis of Chromium-Based Catalysts and Study of Various Solvents on the Morphology and Structural Parameters of the Catalysts in Ethylene Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 233-247, 2021.

سنتر کاتالیزگرهای بر پایه کروم و بررسی حلال‌های مختلف بر شکل‌شناسی و عوامل ساختاری کاتالیزگر در پلیمر شدن اتیلن

ابراهیم احمدی*، سیدرضا رضوی، محمدرضا معرفت

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کد پستی ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۲۸

چکیده

فرضیه: تخلخل کاتالیزگرهای کروم بر پایه سیلیکا یکی از موضوع‌های مهمی است که در صنایع پتروشیمی به دلیل فعالیت زیاد کاتالیزگری مورد توجه پژوهشگران دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته است. یکی از مهم‌ترین عواملی که موجب تقویت ساختار هیدروژل می‌شود، فرایند پیرسازی بوده که در این مطالعه بررسی شده است. با انجام عملیات پیرش روی هیدروژل سیلیکایی اولیه اندازه ذرات اولیه افزایش و مساحت سطح کاهش می‌یابد. در ادامه، با انجام فرایند خشک‌کردن، به دلیل نیروی موینگی حجم حفره‌ها نیز کاهش می‌یابد. با تغییر حلال از آب به الکل‌ها و اتیل استات، حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی نیز افزایش پیدا می‌کند. دلیل این موضوع کاهش کشش سطحی میان دیواره سیلیکا و آب موجود در حفره‌هاست.

روش‌ها: در این پژوهش، ساخت نگه‌دارنده سیلیکایی با روش سل-ژل و عوامل مؤثر بر آن بررسی شد. همچنین، در مرحله خشک‌کردن به روش تقطیر هم‌جوش از پنج حلال آب، ۱- پروپانول، ۲- پروپانول، ۱- بوتانول و اتیل استات استفاده شد. برای شناسایی نگه‌دارنده‌های سیلیکایی آزمون‌های FTIR، SEM و BET به‌کارگرفته شدند.

یافته‌ها: اثر حلال‌های آلی بر حجم حفره‌ها بررسی شد، به طوری که تمام هیدروژل‌ها در شرایط یکسان سنتر شدند و در مرحله خشک‌کردن به روش تقطیر هم‌جوش از حلال‌های مختلف استفاده شد. استفاده از حلال‌های آلی متفاوت، تغییرات محسوسی را روی مساحت سطح ویژه نگه‌دارنده سیلیکایی نشان داد، اما موجب تغییرات محسوسی در حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی شد. یافته‌ها نشان داد، شکل‌شناسی نگه‌دارنده سیلیکایی در اثر تعویض حلال با استفاده از حلال‌های آلی بهبود یافت و بهترین شکل‌شناسی و ساختار بدون ترک با حلال اتیل استات گزارش شد. بیشترین فعالیت کاتالیزگری ($80 \text{ kg}_{PE}/\text{g}_{Cr}\cdot\text{h}$) در پلیمر شدن دوغابی با نگه‌دارنده سیلیکایی خشک‌شده با حلال اتیل استات به دست آمد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن اتیلن،
تعویض حلال،
نگه‌دارنده سیلیکایی،
کاتالیزگر Cr/SiO_2 ،
روش سل-ژل

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

کاتالیزگر فیلیپس (Philips) را در نیمه دوم سال ۱۹۵۱، Hagan و Banks در آزمایشگاه شرکت نفت فیلیپس کشف کردند. ابتدا ثبت اختراع‌هایی در این زمینه منتشر شد و سپس در سال ۱۹۵۴ این کاتالیزگرهای تجاری شده و برای تولید پلی‌اتیلن پرچگالی استفاده شدند [۱]. حدود ۴۰٪ از کل پلی‌اتیلن مصرفی دنیا به وسیله کاتالیزگرهای کروم بر پایه سیلیکا تولید می‌شوند [۲]. این کاتالیزگرها از دو جزء اصلی منبع کروم و نگه‌دارنده کاتالیزگر تشکیل شده‌اند. به طوری که منبعی از فلز کروم سه‌ظرفیتی روی بستر سیلیکایی بارگذاری می‌شود، سپس زیر جو اکسیژن خشک و در دماهای زیاد در حدود ۵۰۰-۹۰۰°C مرحله فعال‌سازی کاتالیزگر انجام می‌شود. طی این عملیات با افزایش دما از واکنش میان گروه‌های سیلانولی موجود روی سطح نگه‌دارنده سیلیکایی، کروم سه‌ظرفیتی به کروم شش‌ظرفیتی تبدیل می‌شود که به صورت کرومات یا دی‌کرومات روی سطح نگه‌دارنده سیلیکایی قرار می‌گیرد. پلی‌اتیلن تولیدشده به وسیله کاتالیزگرهای کروم بر پایه سیلیکا توزیع جرم مولکولی بسیار پهنی دارند که ناشی از ماهیت ناهمگن مراکز فعال کروم روی بستر کاتالیزگر است. مقدار شاخص پراکندگی برای آن‌ها در حدود ۱۰۰-۲۰ گزارش شده است [۳]. کاتالیزگرهای صنعتی فیلیپس که از تثبیت ترکیبات کروم روی اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا [۴]، سیلیکا-آلومینا [۵،۶]، آلومینا [۷]، تیتانیم [۸]، سیلیکا-تیتانیم [۸،۹] و آلومینیم فسفات [۱۰] به دست می‌آیند، از انواع کاتالیزگرهای ناهمگن هستند. سیلیکا متداول‌ترین نگه‌دارنده در کاتالیزگرهای فیلیپس است که به دلیل وجود گروه‌های عاملی سیلانولی روی سطح و در داخل حفره‌های آن، بستر مناسبی برای تثبیت منابع کروم هستند و نیز به دلیل تخلخل زیاد و قابلیت نفوذ حلال دسترسی مونومر به مراکز فعال کاتالیزگری راحت‌تر می‌شود. نگه‌دارنده سیلیکایی با استفاده از روش سل-ژل تهیه می‌شود و با این روش عوامل ساختاری نگه‌دارنده سیلیکایی تنظیم‌پذیر است [۱۱]. اصطلاح سل-ژل را گراهام در سال ۱۸۶۴، طی مطالعات انجام‌شده روی محلول‌های سیلیکا مطرح کرد [۱۲].

روش سل-ژل یکی از روش‌های مرسوم برای تولید اکسیدهای فلزی مانند SiO_2 است. در این روش از دو نوع پیش‌ماده نمک‌های فلزات معدنی و آلکوکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. طی حل کردن این مواد در حلالی مانند آب و در اثر آب‌کافت تعلیقی به دست می‌آید که دارای اندازه ذرات ۱-۱۰۰ nm هستند. برای سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی کاتالیزگرهای فیلیپس ابتدا تعلیقی از محلول سدیم سیلیکات در آب حل می‌شود و در ادامه با افزودن مقدار معینی از اسید معدنی مانند سولفوریک اسید این نانوذرات کلوئیدی رشد می‌کنند و به هم متصل می‌شوند و شبکه‌ای متخلخل را

به وجود می‌آورند که حفره‌های آن دارای آب است، این شبکه متخلخل هیدروژل نامیده می‌شود [۱۳]. عوامل متفاوتی مانند نوع پیش‌ماده، نوع حلال، غلظت پیش‌ماده، pH محیط، نوع کاتالیزگر اسیدی یا بازی بر اندازه و شکل حفره‌های نگه‌دارنده سیلیکایی مؤثرند [۱۴]. مراحل سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی عبارت از آب‌کافت، تراکم، تشکیل ژل، پیرش و خشک‌کردن است. مرحله خشک‌کردن، آخرین مرحله سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی است که طی آن آب درون منفذهای سیلیکا با روش‌های مختلف از هیدروژل حذف می‌شود و پودر سیلیکایی به دست می‌آید. طی مرحله خشک‌کردن، هیدروژل چروکیده شده و به زیروژل تبدیل می‌شود. آب داخل حفره‌ها با گروه‌های سیلانولی روی سطح حفره‌ها پیوند هیدروژنی دارد و به دلیل نیروی موئینگی، خروج حلال آب از حفره موجب می‌شود که دیواره‌های حفره‌ها به سمت هم کشیده شده و اندازه حفره‌ها کوچک‌تر شود [۱۵].

روش‌های متفاوتی برای خشک‌کردن هیدروژل سیلیکایی وجود دارد که یکی از بهترین روش‌ها، تعویض حلال با حلال‌هایی است که با آب ترکیب هم‌جوش (azeotrope) تشکیل می‌دهند و کشش سطحی کمتری دارند. ویژگی‌های ساختاری نگه‌دارنده سیلیکایی مانند حجم حفره، مساحت سطح ویژه و میانگین اندازه قطر حفره‌ها نقش بسزایی در واکنش‌پذیری کاتالیزگر و خواص پلی‌اتیلن تولیدشده به وسیله این کاتالیزگر دارد. با افزایش حجم حفره کاتالیزگر، تخلخل و شکنندگی آن افزایش پیدا می‌کند. در صنعت پتروشیمی، سیلیکای بی‌شکل استفاده شده به عنوان نگه‌دارنده باید متخلخل باشد [۱۶]. احمدی و همکاران [۱۷] پلیمرشدن اتیلن به روش دوغابی را با استفاده از کاتالیزگرهای کروم بر پایه نانوسیلیکای مزوحفره شش‌وجهی و کرومی انجام دادند. نتایج نشان داد، سیلیکای کرومی به دلیل داشتن حجم حفره زیاد، فعالیت کاتالیزی زیادی نسبت به شکل شش‌وجهی دارد.

McDaniel [۱۸] اثر حلال‌های آلی مختلف را بر حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی بررسی کرد. در این پژوهش، هیدروژل سیلیکا-کروم-تیتانیم با تقطیر هم‌جوش (azeotropic) به وسیله حلال‌های مختلف (ایزوپنتیل الکل، تولوئن، بوتیل استات و مخلوطی از این حلال‌ها) بررسی شد. وی گزارش کرد، بیشترین حجم حفره و فعالیت کاتالیزگری به سیلیکای خشک‌شده با حلال ایزوپنتیل الکل در دما و فشار بحرانی و کمترین حجم حفره و واکنش‌پذیری کاتالیزگر به خشک‌کردن هیدروژل درون گرم‌خانه و بدون تعویض حلال مربوط است. در مرحله خشک‌کردن، کشش سطحی آب در هیدروژل تمایل دارد که دیواره‌های حفره‌ها را به وسیله نیروی موئینگی به سمت هم بکشد و این پدیده موجب چروکیدگی شایان توجه شبکه هیدروژل می‌شود. دلیل انتخاب حلال‌های الکلی (مانند پروپانول) در مطالعه مزبور این

وزنی، آمونیوم نیترات به‌عنوان نمک شست‌وشوی هیدروژل، حلال پلیمرشدن (نرمال هگزان) و حلال بارگذاری نمک کروم روی سیلیکا (متانول)، تری‌اتیل آلومینیم (TEAL) به‌عنوان کمک‌کاتالیزگر و سدیم فلزی برای خشک‌کردن آب احتمالی موجود در حلال نرمال‌هگزان از شرکت Merck خریداری شدند. نمک کروم هیدروکسی استات محصول شرکت Sigma-Aldrich به‌عنوان منبع کروم سه‌ظرفیتی برای ساخت کاتالیزگر استفاده شد. گاز اتیلن از شرکت اروند گاز با خلوص زیاد به‌منظور انجام پلیمرشدن و گازهای اکسیژن و نیتروژن برای فعال‌سازی کاتالیزگر با خلوص زیاد از شرکت سهیل گاز زنجان خریداری شدند. حلال‌های ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و اتیل استات با خلوص زیاد برای خشک‌کردن هیدروژل سیلیکایی از شرکت امرتات شیمی تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

مرحله اول: در این پژوهش برای دستیابی به واکنش‌پذیری زیاد کاتالیزگر، سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی با استفاده از سدیم سیلیکات به‌عنوان پیش‌ماده اولیه انجام شد. برای این کار ۳۵ mL سولفوریک اسید ۱۲/۷۵٪ وزنی به‌آرامی به مخلوط ۳۰ mL سدیم سیلیکات و ۲۵ mL آب در شرایط همزدن اضافه شد تا محلول شفاف و یکنواختی تشکیل شود. دما طی مرحله آبکافت باید کمتر از دمای محیط باشد (بین ۱۰-۰-۱°C ترجیحاً ۵ mL). سپس به‌منظور تشکیل زنجیرها و استحکام شبکه، به سیلیکای هیدروسل برای تشکیل سیلیکای هیدروژل زمان لازم داده شد. پیرش برای تولید نگه‌دارنده سیلیکایی در زمان‌های مختلف، از ۲ h تا ۴ h انجام شد. در مرحله بعد برای افزایش پایداری گرمایی محصول نهایی، محصولات جانبی تشکیل‌شده حین واکنش باید از محیط خارج شوند. محصول جانبی این مرحله سدیم سولفات است که برای خارج‌کردن آن از بافت هیدروژل از نمک‌هایی مثل آلومینیم کلرید، آلومینیم سولفات، آمونیوم نیترات یا اسید قوی مانند کلریدریک اسید (HCl) استفاده می‌شود. بدین منظور، از محلول آمونیوم نیترات استفاده شد تا غلظت سدیم به ۲۰ ppm کاهش یابد. هیدروژل با محلولی شامل ۴/۱۶ g آمونیوم نیترات در ۳۳۵ mL آب شست‌وشو داده شد. در مرحله بعد، هیدروژل با آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد. برای کاهش کشش و جذب سطحی آب در داخل حفره‌ها و دیواره‌های ژل، آب موجود در بافت باید با حلال‌های آلی جایگزین شود. بنابراین، از تعویض حلال به روش تقطیر هم‌جوش استفاده شد. حلال‌های استفاده‌شده ۱-بوتانول، ۲-پروپانول، ۱-پروپانول و اتیل استات بودند که امتزاج‌پذیری متفاوتی با آب دارند. مرحله تعویض حلال در

است که مایعات آلی که در آب امتزاج‌پذیرند، کشش بین‌سطحی آب ندارند، در نتیجه انقباضی در ساختار ژل طی جایگزینی آب حفره‌ها رخ نمی‌دهد [۱۹]. برتری دیگر در فرایند تقطیر، استفاده از الکل‌های با زنجیر بلندتر مانند بوتانول‌ها و پنتانول‌هاست که دمای جوش بیشتری دارند. هنگام خروج آب از حفره‌ها، دوغاب الکل-هیدروژل در دمای هم‌جوش باقی می‌ماند که معمولاً کمتر از ۱۰۰°C است. هرچند که پس از پایان فرایند وقتی که آب حفره‌ها به‌طور کامل خارج شد، دما تا دمای جوش الکل افزایش می‌یابد. در دماهای زیاد (۱۵۰°C یا بیشتر) بسیاری از گروه‌های سیلانول سطح به‌وسیله الکل استری می‌شوند و گروه‌های آلی بزرگ متصل به سطح سیلیکا باقی می‌مانند. سطح سیلیکا از حالت آب‌دوست به آب‌گریز تغییر می‌کند، بنابراین نیروهای فشاری مرحله خشک‌کردن نهایی را ضعیف می‌کنند و موجب افزایش حجم حفره‌ها می‌شوند. همچنین، سیلان‌های واکنش‌پذیر را می‌توان برای کامل‌شدن این مرحله اضافه کرد [۲۰].

استخراج گرمایی روش دیگری برای خروج آب حفره‌ها به‌وسیله حلال‌های آلی است. در این روش، هیدروژل در مایعی که به‌طور جزئی در آب امتزاج‌پذیر است (مانند اتیل استات)، تعلیق می‌شود. این کار می‌تواند در دوغاب گرما داده‌شده در بستری ثابت انجام شود که مایع از آن می‌گذرد. قابلیت اتیل استات برای حل‌کردن آب در دماهای بیشتر افزایش پیدا کرده و اتیل استات داغ آب را از حفره‌ها خارج می‌کند و هرگاه مایع سرد شود، به دو فاز جدا می‌شود که یکی از آن‌ها را می‌توان بازیابی کرد. فرایند، مشابه تقطیر هم‌جوش است، اما بدون انرژی اضافه‌شده برای تبخیر و با ترکیبات آلی استفاده‌شده در تولید تجاری کاتالیزگرهای پلیمرشدن اختصاصی انجام می‌شود [۲۱، ۲۲]. بنابراین در مطالعه حاضر، روش ساخت هیدروژل سیلیکایی با خواص ساختاری مناسب، اثر پی‌سازی و انواع حلال‌های آلی مانند الکل‌ها (پروپانول، ایزوپروپانول، بوتانول) و اتیل استات بر حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی ارزیابی شدند. در نهایت، فعالیت کاتالیزگرهای تهیه‌شده با تعویض حلال در پلیمرشدن دوغابی اتیلن مطالعه و رابطه حجم حفره و فعالیت کاتالیزگر بررسی شد.

تجربی

مواد

محلول قلیایی سدیم سیلیکات دارای ۲۵/۵-۲۸/۵٪ وزنی SiO_2 ، ۵/۵-۸/۵٪ وزنی Na_2O و ۶۵٪ وزنی H_2O ، سولفوریک اسید ۹۸٪

مدنظر زیر جو اکسیژن قرار داده شد. در ادامه، سیلیکا تا دمای 300°C سرد شد و به مدت ۲ h در این دما زیر جو نیتروژن قرار گرفت تا کاتالیزگر عاری از گاز اکسیژن شود. در نهایت، کاتالیزگر زیر جو نیتروژن تا دمای 120°C سرد و در بالنی شیردار جمع‌آوری شد. کاتالیزگر حاصل با ۲۰ mL نرمال‌هگزان کاملاً خشک مخلوط شد و به‌طور مستقیم برای پلیمرشدن استفاده شد [۲۵].

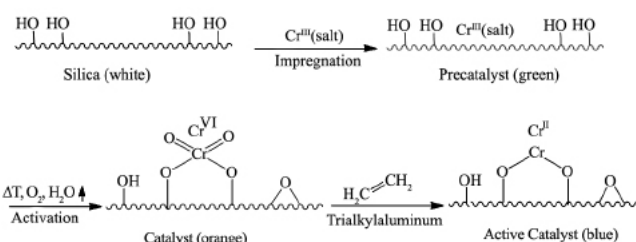
مرحله سوم: این مرحله شامل آماده‌سازی دوغاب کاتالیزگر و محلول کمک‌کاتالیزگر استفاده‌شده است. کاتالیزگر به‌حالت تعلیق درون بالن‌های ته‌گرد ۱۰۰ mL قرار گرفت. انتقال کاتالیزگر به راکتور Buchi به‌کمک سرنگ و تحت گاز نیتروژن انجام شد. البته یک مگنت با اندازه مناسب از پیش درون بالن قرار داده شد تا با چرخش آن روی همزن، دوغاب یکنواخت تولید شود. پیش از هر آزمایش پلیمرشدن، راکتور ۱۹۰ mL به مدت ۲ h زیر جو نیتروژن در دمای 120°C قرار داده شد تا تمام آلودگی‌ها از سامانه خارج شود. سپس، ۴۰ mL هگزان کاملاً خشک به راکتور اضافه و سپس راکتور تا فشار ۱/۵ bar با گاز نیتروژن پُر شد. همزن راکتور در حالت روشن روی سرعت ۸۰۰ rpm قرار گرفت. در این مرحله، دمای راکتور به 60°C (دمایی کمتر از دمای واکنش) افزایش داده شد. سرعت همزن مکانیکی تا ۲۰۰ rpm کم شد. تری‌اتیل‌آلومینیم به‌عنوان کمک‌کاتالیزگر به‌وسیله سرنگ و از راه درپوش پلاستیکی تحت گاز نیتروژن به راکتور تزریق شد. پس از چند دقیقه اختلاط، کاتالیزگر نیز با همین روش اضافه شد. بلافاصله سرعت همزن دوباره روی ۸۰۰ rpm تنظیم و راکتور با فشار ۲۵ bar به‌وسیله گاز اتیلن شارژ شد. برای ثابت‌ماندن فشار راکتور در ۲۵ bar، شیر ورودی اتیلن باز نگه داشته شد تا گاز اتیلن جریان داشته باشد. همه واکنش‌های پلیمرشدن به مدت ۱۵ min در دمای 90°C انجام شد. پس از کاهش فشار و سردکردن راکتور، پلیمر از سامانه خارج و با استون شست‌وشو داده شد. در نهایت، پلیمر در دمای 70°C به مدت یک شبانه‌روز درون گرم‌خانه خشک و سپس وزن شد.

آزمون‌ها

برای بررسی مقدار درصد SiO_2 در هیدروژل سیلیکایی، پس از شست‌وشوی هیدروژل مدنظر با استفاده از محلول آمونیوم نیترات و به دنبال آن شست‌وشو با آب یون‌زدوده، مقدار مشخصی از هیدروژل وزن و در دمای 120°C داخل گرم‌خانه قرار داده شد. پس از ۲ h سیلیکای خشک‌شده وزن شد و درصد آب و SiO_2 آن به‌دست آمد. با استفاده از درصد جامد به‌دست‌آمده، بیشترین مقدار نظری حجم حفره از معادله (۱) به‌دست آمد [۲۶]:

دستگاه تقطیر هم‌جوش انجام و هیدروژل سیلیکایی به‌خوبی خشک شد. نمونه‌های حاصل در دماهای 550°C به مدت ۴ h با سرعت گرمادهی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در کوره الکتریکی تکلیس شدند که این کار به‌منظور افزایش فعالیت سطح کاتالیزگر پلیمرشدن انجام می‌شود. در نهایت، محصول سیلیکایی برای ساخت کاتالیزگر با اندازه ذرات دلخواه دانه‌بندی شد. اندازه ذرات لازم برای کاتالیزگر فیلیس در محدوده $50\text{--}180\ \mu\text{m}$ است. مراحل تهیه و فعال‌سازی کاتالیزگر کروم بر پایه سیلیکا در شکل ۱ نشان داده شده است [۲۳،۲۴].

مرحله دوم: نگه‌دارنده در دمای 200°C به مدت ۳ h در خلأ خشک شد تا مولکول‌های آبی حذف شوند که به‌طور فیزیکی به سطح چسبیده‌اند. درون بالن دودخانه ۱۰ g نگه‌دارنده سیلیکایی در ۲۲ mL متانول خشک تحت جو نیتروژن غوطه‌ور شد. ساخت پیش‌کاتالیزگر زیر جریان آرام گاز نیتروژن انجام شد. برای کنترل مقدار جریان گاز نیتروژن و جلوگیری از ورود هوا، رطوبت و اکسیژن به داخل ظرف واکنش، در انتهای مسیر گاز، یک حباب‌ساز روغن قرار داده شد. محلولی از $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ یا $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در متانول خشک ($11/3\ \text{g/L}$) به تعلیق اضافه شد. تعلیق به مدت ۳ h بازروانی شد و سپس محصول با متانول خشک سه مرتبه شست‌وشو داده شد. در انتها، حلال با روش تقطیر در خلأ در دمای 80°C تبخیر و پیش‌کاتالیزگر در جو نیتروژن جمع‌آوری شد. برای فعال‌سازی پیش‌کاتالیزگر فیلیس از کوره الکتریکی استفاده شد. پیش‌کاتالیزگر در جریان گاز نیتروژن خشک به لوله کوارتز انتقال داده شد و فعال‌سازی در دمای 650°C ، زیر جو اکسیژن درون لوله کوارتزی انجام شد. برای فعال‌کردن، پیش‌کاتالیزگر با سرعت گرمادهی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا 300°C زیر جو نیتروژن گرما داده شده و در این دما ۲ h نگه داشته شد. در ادامه، با همان سرعت گرمادهی تا دمای فعال‌سازی مدنظر 650°C ، گرمادهی ادامه یافت. به مدت ۹ h در دمای



شکل ۱- مراحل تهیه و فعال‌سازی کاتالیزگر کروم بر پایه سیلیکا [۲۳،۲۴].

Fig. 1. Step of preparation and activation of chromium catalyst based on silica [23,24].

ARL3410 ساخت هلند بود. این آزمون در واقع تجزیه عنصری است که فقط برای فلزات کاربرد دارد. اما، برای حل کردن کاتالیزگرهای بر پایه سیلیکا و تهیه محلول‌های مناسب برای آزمون جذب اتمی و طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی استفاده شد. در این آزمون، نمونه در اسید HF حل شد و محلول شفاف به دست آمد. نمونه‌های تهیه‌شده با این روش دارای هیچ سیلیکای باقی‌مانده نبودند، زیرا با آماده‌سازی با هیدروفلوئوریک اسید، تمام سیلیسیم‌ها به صورت SiF_4 یا Si_2F_6 گازی درمی‌آیند و فلز تثبیت‌شده روی سیلیکا به‌طور محلول آزاد می‌شود.

دستگاه پراکندگی نور دینامیکی (DLS) برای اندازه‌گیری اندازه ذرات در محیط محلول است. محلول مدنظر متشکل از ذرات سیلیکایی پخش‌شده در یک حلال یا ترکیب حلال‌های مختلف با غلظت مشخص است که با برخورد پرتو نور لیزر 633 nm به محلول دارای ذرات اطلاعات مربوط به گسترده اندازه آن‌ها طبق نظریه May به دست خواهد آمد. در این پژوهش، اندازه ذرات برحسب سه متغیر تعداد، شدت و حجم در قالب نمودار با دستگاه Malvern مدل ZEN.3600 ساخت شرکت Malvern انگلستان ارزیابی شده است.

نتایج و بحث

سیلیکای متخلخل را می‌توان با دو روش قلیایی و اسیدی سنتز کرد که با استفاده از روش اسیدی می‌توان به شکل‌شناسی‌های متنوعی دست یافت [۲۷]. کره‌های سیلیکای متخلخل تهیه‌شده با روش اسیدی ابتدا با استفاده از ماده سطح‌فعال کاتیونی در شرایط اسیدی سنتز شدند [۲۸، ۲۹]. کره‌های سیلیکای متفاوتی نیز با استفاده از ماده سطح‌فعال غیریونی به‌عنوان قالب در شرایط اسیدی با خودتجمعی به‌کمک نمک [۳۰] یا افزودن ستیل‌تری‌متیل آمونیم برمید (CTAB) به‌عنوان ماده سطح‌فعال کمکی [۳۱، ۳۲] سنتز شدند. در مقایسه با مواد سطح‌فعال کاتیونی و غیریونی متداول، پلیمرهای کمکی سه‌قطعه‌ای دو محیط‌دوست به‌عنوان قالب‌های بسیار مؤثر برای سنتز سیلیکای متخلخل با اندازه حفره‌های بزرگ و یکنواخت مانند SBA-15 استفاده شده‌اند [۳۳، ۳۴]. روش سنتز دومرحله‌ای نیز برای تهیه ذرات سیلیکای متخلخل با تنظیم pH [۳۵، ۳۶] یا مقادیر کم یون فلئورید به‌عنوان کاتالیزگر [۳۷، ۳۸] توسعه یافته است. در این مطالعه، سنتز سیلیکا در محیط اسیدی با وجود سولفوریک اسید و پیش‌ماده سدیم سیلیکات انجام شده است.

$$\text{Theoretical pore volume} = \frac{100 - \text{SiO}_2\%}{\text{SiO}_2\%} \quad (1)$$

در مرحله خشک‌کردن، حفره‌های هیدروژل سیلیکایی کوچک‌تر چروکیده می‌شوند و بسته به نوع حلال استفاده‌شده در مرحله خشک‌کردن جمع‌شدگی حفره تغییر می‌کند. مقدار جمع‌شدگی با استفاده از حجم حفره هیدروژن و نگه‌دارنده از معادله (۲) به دست آمد [۲۶]:

$$\text{Shrinkage \%} = \frac{\text{Pore volume (Hydrogel)} - \text{Pore volume (Support)}}{\text{Pore volume (Hydrogel)}} \times 100 \quad (2)$$

طیف‌های زیرقرمز با طیف‌سنج Perkin-Elmer مدل B 580 ساخت آمریکا به دست آمدند. طیف‌ها در دمای محیط ثبت شدند. نمونه‌ها با فشردن کاتالیزگرها به صفحه‌های خودایستا $10-115 \text{ mg/cm}^2$ تهیه شدند. نمونه‌ها در سلول کوارتزی مجهز به پنجره‌های KCl درجا پیش‌آماده‌سازی شدند. همه طیف‌های IR نرمال شدند تا به چگالی صفحه‌ای ثابت 10 mg/cm^2 برسند. کالیبره کردن اعداد موجی با استفاده از فیلم پلی‌استیرنی $10^3 \text{ cm}^{-1} \pm 0.3$ انجام شد. محدوده خطا در اعداد موجی گزارش‌شده در این مطالعه $1 \text{ cm}^{-1} \pm 1$ بود.

به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، می‌توان اطلاعات میکروساختاری از سطح نمونه و با استفاده از عکس‌های SEM می‌توان شکل‌شناسی سطح، مقدار و نحوه تجمع ذرات و نیز اندازه متوسط ذرات میکرو را به دست آورد. برای تصویربرداری از سطح نمونه باید ابتدا عملیات آماده‌سازی اولیه انجام شود. بدین منظور مواد جامد متخلخل معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می‌یابند. با استفاده از SEM می‌توان از سطح نمونه در بزرگ‌نمایی 100 تا 100000 برابر با وضوح در حد $100-3 \text{ nm}$ تصویر گرفت. وضوح روش تصویربرداری SEM بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری، اما کمتر از میکروسکوپ الکترونی عبوری است. شایان ذکر است، از دستگاه SEM محصول مشترک کشورهای آلمان و انگلستان ساخت شرکت Carl Zeiss مدل LEO 1430VP برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد.

هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن در دمای 77 K با دستگاه جذب OMNISO((TM))100CX VER 1G محصول شرکت Beckman Coulter Inc به دست آمدند. نمونه‌های سیلیکایی در 473 K حداقل به مدت 8 h در خلأ پیش از اندازه‌گیری، گاززدایی شدند. مساحت سطوح با معادله BET و توزیع اندازه حفره‌ها با BJH بررسی شد. متوسط اندازه حفره‌ها از بیشینه اندازه حفره‌های BJH به دست آمدند. برای تعیین اجزای فلزی کاتالیزگر، از آزمون ICP به روش طیف‌سنجی انتشار اتمی استفاده شد. دستگاه ICP مدل

جدول ۱- عوامل ساختاری نگه‌دارنده‌های سیلیکایی سنتز شده.

Table 1. Structural parameters of synthesized silica supports.

Supporte	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)	Solvent
Silica-H ₂ O	250	0.8	12.8	Water
Silica/n-propanol	248	1.10	17.7	1-Propanol
Silica/iso-propanol	255	1.18	18.5	2-Propanol
Silica/n-butanol	258	1.40	20.0	1-Butanol
Silica/ethyl acetate	262	1.70	27.0	Ethyl acetate
Silica-no-aging	373	0.74	8	Ethyl acetate

حلال‌های الکلی ایزوپروپانول و پروپانول در آب محلول هستند و هر یک از آن‌ها با توجه به کشش سطحی آن‌ها موجب افزایش حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی می‌شوند.

سمسارزاده و همکاران [۵۱، ۵۲] نشان دادند، هرچقدر قطر حفره‌ها کوچک‌تر باشد، سطح ویژه ذرات نیز بیشتر می‌شود. این مسئله زمانی درست است که تمام حفره‌ها در ساختار ذره به‌طور کاملاً مجزا از هم باشند. اما پدیده‌ای که روی این مسئله اثرگذار است، بحث تداخل حفره‌هاست. اگر حین فرایند تشکیل میسل‌ها، آن‌ها مقداری با هم تداخل داشته باشند، در این شرایط برخی از حفره‌های نهایی ذرات، بزرگ‌تر از سایر حفره‌ها خواهد بود (هر چند که اکثریت حفره‌ها ریز باشند). اثر وجود این حفره‌های بزرگ، در بخش سطح ویژه ذرات دیده می‌شود. بدین ترتیب که وجود حفره‌های بزرگ در ساختار ذرات با وجود متوسط توزیع ریزحفره‌ها، موجب کاهش سطح ویژه می‌شود.

حیدر و همکاران [۵۳] نیز در سنتز میکروسیلیکای متخلخل از اتانول و مخلوط آب-اتانول برای شست‌وشوی سیلیکا پس از مرحله ژل استفاده کردند. بیشترین حجم حفره ۱/۳۶ cm³/g گزارش شد و با افزایش قطر حفره‌ها، مساحت سطح ویژه نیز کاهش یافت. استفاده از اتانول به‌عنوان حلال در مرحله صاف‌کردن و وجود فشار بخار حلال‌ها طی دو مرحله آب‌گرمایی، سطح ویژه را بسیار کاهش می‌دهد. اندازه حفره‌ها تحت تأثیر فشار بخار حلال در مرحله شست‌وشو است. این نتایج مطابق داده‌های به‌دست‌آمده در این گزارش است، به‌طوری که استفاده از حلال‌های الکلی به‌دلیل برهم‌کنش‌های ایجادشده در داخل حفره و میانگین قطر حفره‌ها منجر می‌شود. در مطالعه عربی و لطف‌اللهی [۵۴] درباره سنتز سیلیکا ایزوپروپانول، ژل‌ها درون ایزوپروپیل الکل در دمای ۴۵°C به مدت ۲۴ h پیرسازی شدند. برای تخلیه بهتر آب درون منافذ، الکل هر ۸ h یک‌بار عوض شد. نتایج

اثر روش خشک‌کردن و حلال‌های آلی مختلف بر حجم حفره

نگه‌دارنده سیلیکایی

پس از تهیه ژل سیلیکا، باید پیرسازی انجام شود که در این مرحله به ژل فرصت داده می‌شود تا ضمن تکمیل واکنش‌های تراکم، بافت مقاوم‌تری پیدا کند. سیال‌هایی که برای این مرحله استفاده شده‌اند، به‌طور عمده اترها مانند دی‌اتیل اتر [۳۹]، یا الکل‌ها مانند متانول [۴۴-۴۰]، اتانول [۴۸-۴۵]، ایزوپروپیل الکل [۴۸، ۴۹]، بوتانول [۴۸]، هگزافلئوروپروپیل الکل [۵۰]، آب و حلال‌های آلی [۴۳] بودند. فرایند تعویض حلال روی عوامل ساختاری سیلیکای سنتز شده مؤثر بوده و مقدار اثر انواع حلال‌های آلی روی عوامل ساختاری نگه‌دارنده سیلیکایی در جدول ۱ آمده است. فرایند تعویض حلال موجب بهبود پارامترهای ساختاری و ویژگی‌های شکل‌شناسی نگه‌دارنده سیلیکایی می‌شود. در آزمایش‌های انجام‌شده از انواع حلال‌های آلی در سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی استفاده شد. مهم‌ترین عامل ساختاری در مرحله خشک‌کردن که تحت تأثیر قرار می‌گیرد، حجم حفره نگه‌دارنده سنتزی است. اندازه حجم حفره نیز به نوع حلالی بستگی دارد که در مرحله خشک‌کردن به‌کار گرفته می‌شود. در این بررسی، شرایط سنتز هیدروژل سیلیکایی از جمله مقدار پیش‌ماده مصرفی، مقدار آب اضافه‌شده، مقدار سولفوریک اسید اضافه‌شده و دمای پیرسازی همگی یکسان بودند. متغیر اصلی متفاوت در همه سنتزها نوع حلال در مرحله خشک‌شدن بود. از ویژگی‌های ذاتی حلال که اثر بسزایی بر اندازه حفره‌ها دارد، عبارت از کشش سطحی و ساختار حلال و حلال‌پذیری آن در آب و برهم‌کنش آن با گروه‌های سیلانولی در داخل حفره‌هاست. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، کمترین حجم حفره مربوط به نگه‌دارنده سیلیکایی است که درون گرم‌خانه در دمای ۱۱۰°C خشک شده است (Silica-H₂O). آب، حلال موجود در داخل حفره‌ها حین خشک‌شدن بود. با توجه به اینکه آب با گروه‌های سیلانول داخل حفره‌های هیدروژل سیلیکایی پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند و هنگام خشک‌شدن موجب کشیده‌شدن دیواره حفره‌ها به سمت یکدیگر شده است، در این صورت حفره‌ها چروکیده شده و کوچک‌تر می‌شوند. برهم‌کنش آب داخل حفره‌ها با گروه‌های عاملی سیلانولی موجود در دیواره حفره‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. برای افزایش حجم حفره باید تعویض حلال انجام شود، به‌گونه‌ای که آب داخل حفره‌ها با حلال‌های آلی جایگزین شود.

حلال‌های آلی به‌دلیل اینکه کشش سطحی کمی دارند، کشش بین‌سطحی دیواره حفره‌ها و آب داخل آن‌ها را کاهش می‌دهند و مانع از چروکیدگی حفره‌ها می‌شوند. نتایج نشان داد، استفاده از حلال‌های الکلی موجب افزایش حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی می‌شود.



شکل ۲- برهم‌کنش آب و حلال‌های الکلی داخل حفره‌ها با گروه‌های سیلانولی موجود در سطح داخلی حفره‌ها.

Fig. 2. Interaction of H₂O and ROH solvents into cavities with silanol groups present on the inner surface of cavities.

تبخیر مایع از ژل مرطوب به روش بسیار پیچیده‌ای پیش می‌رود. در مرحله اول، ژل همراه با مایعی که درون منافذ را اشغال کرده کوچک می‌شود. مایع از بخش داخلی بدنه ژل به سطح آن جریان یافته، ژل تغییر شکل می‌یابد. هنگام انقباض، گروه‌های OH به هم نزدیک می‌شوند و به‌طور برگشت‌ناپذیر پل‌های M-O-M را تشکیل می‌دهند. با ادامه یافتن خشک‌شدن، شبکه سفت‌تر می‌شود و به‌دلیل کوچک‌تر شدن شعاع منفذ، تنش‌های سطحی مایع افزایش می‌یابد [۵۷].

مرحله دوم زمانی آغاز می‌شود که کشش سطحی دیگر قابلیت تغییر شکل ژل را ندارد و بدنه ژل برای انقباض بیشتر سفت‌تر می‌شود. این نقطه را نقطه بحرانی می‌نامند (نقطه بحرانی فرایند خشک‌شدن نباید با نقطه بحرانی تغییر مایع در حالت ابربحرانی، اشتباه گرفته شود). در این مرحله تنش در ژل به حدی افزایش می‌یابد که احتمال ترک‌خوردن آن افزایش می‌یابد. تا این مرحله بیشتر مایع از سطح خارجی بدنه ژل بخار شده است، اما هنوز فیلم پیوسته‌ای از مایع روی دیواره‌های منافذ باقی می‌ماند. در مرحله سوم خشک‌شدن، این فیلم گسسته می‌شود. در نهایت، تنها مایعات در بخش‌های منفرد وجود دارند که می‌توانند فقط با انتشار فاز گاز شبکه را ترک کنند [۵۷].

دو فرایند برای فروپاشی شبکه ژل اهمیت زیادی دارد: اول، انقباض شبکه در بخش داخلی بدنه ژل که به افت و خیز فشار و سپس ایجاد ترک منجر می‌شود. دوم، طی خشک‌شدن، منفذهای بزرگ‌تر سریع‌تر از منافذ کوچک‌تر عاری از مایع می‌شوند. اگر منفذها با شعاع متفاوت وجود داشته باشند، حلال مایع در منفذهای بزرگ‌تر سریع‌تر فرو می‌رود. بنابراین، دیواره‌های میان منافذ با اندازه‌های متفاوت در فشار و ترک‌های نایک‌نواختی قرار می‌گیرند. عوامل اثرگذار بر نیروهای موینگی به‌خوبی بررسی شده‌اند و روش‌هایی برای جلوگیری از ترک‌خوردگی در نظر گرفته شده است. با کنترل دقیق این عوامل اگرچه نمی‌توان از انقباض بیشتر جلوگیری کرد، اما می‌توان ژل‌هایی بدون ترک ایجاد کرد. برای خشک‌کردن باید از روش‌هایی استفاده شود که ساختار منافذ ژل‌های مرطوب حفظ شده و نیز از انقباض

نشان داد، ایزوژل تولیدشده مساحت سطح ویژه ۸۰۲ m²/g حجم حفره ۳/۷ cm³/g و میانگین قطر حفره‌های ۱۸/۷ nm دارد. Hilonga و همکاران [۴۸] نیز اثر نوع حلال استفاده‌شده مانند ایزوپروپیل الکل، بوتانول، متانول و اتانول را در سنتز سیلیکا ایزوژل از TEOS بررسی کردند و دریافتند، ایزوژل‌های تهیه‌شده از ایزوپروپیل الکل مساحت سطح بیشتر و چگالی کمتری دارند و حجم حفره ایزوپروپیل الکل و بوتانول نسبت به اتانول و متانول بیشتر است. اما در صورتی که از اصلاح سطح در روش خشک‌کردن فشار محیط استفاده نشود، زیروژل تولید می‌شود.

در ادامه پژوهش از حلال اتیل استات که امتزاج‌ناپذیر با آب است، برای تعویض حلال استفاده شد. استفاده از حلال اتیل استات موجب افزایش شایان توجه حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی می‌شود. مرحله خشک‌کردن ژل‌ها، مرحله بسیار مهمی است. خشک‌کردن با فشار موینگی کنترل می‌شود. انقباض ژل‌ها نیز طی فرایند خشک‌کردن کنترل می‌شود که می‌تواند با معادله (۳) نشان داده شود:

$$P_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(r_p - \delta)} \quad (3)$$

γ_{lv} کشش سطحی مایع درون حفره، r_p شعاع منفذ، d_p قطر منفذ و δ ضخامت لایه جاذب سطحی را نشان می‌دهند [۵۵].

$$d_p = \frac{4V_p}{S_p} \quad \text{یا} \quad r_p = \frac{2V_p}{S_p} \quad (4)$$

V_p و S_p به‌ترتیب نشان‌دهنده مساحت سطح و حجم حفره‌ها هستند که مؤلفه‌های بحرانی به‌شمار می‌آیند. افت و خیز در فشار موینگی درون منافذ به آسیب‌های مکانیکی منجر می‌شود. فشار موینگی طی فرایند خشک‌کردن ممکن است تا ۱۰۰-۲۰۰ MPa برسد که موجب انقباض و ترک‌خوردن می‌شود. اندازه منافذ کوچک به‌دلیل نیروی موینگی شدیدتر می‌تواند به شکست طی مرحله خشک‌کردن منجر شود [۵۶].

گروه‌های سیلانول پل‌نشده (unabridged) یا ارتعاش‌های کششی Si-OH روی سطح مربوط است.

عکس‌های SEM ننگه‌دارنده‌های سیلیکایی سنتز شده با استفاده از حلال‌های آبی و آلی مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در این عکس دیده می‌شود، شکل‌شناسی ننگه‌دارنده‌های خشک‌شده با حلال، ساختار مکعبی دارد. نامناسب‌ترین شکل‌شناسی به سیلیکایی خشک‌شده درون گرم‌خانه (Silica-H₂O) مربوط است. بهترین شکل‌شناسی به دلیل کاهش پیوند هیدروژنی و کاهش تجمع ذرات در اثر کاهش کشش سطحی به ننگه‌دارنده سیلیکایی به دست آمده از حلال اتیل استات در مقایسه با کاتالیزگر تجاری آریاساسول مربوط است و ذرات سیلیکا بدون ترک و چروکیدگی روی سطح آن‌ها هستند. مقایسه عکس‌های SEM نیز نشان می‌دهد، نمونه سیلیکایی سنتز شده از نظر ویژگی‌های شکل‌شناسی به نمونه تجاری C230 نزدیک است.

سمسارزاده و همکاران [۵۱،۵۲] در مطالعاتی اثر کمک‌عامل سطح فعال سیکلوهاگزانول و اتانول و کمک‌حلال نرمال اکتان را بر خواص سطحی و تخلخل ذرات سیلیکایی سنتز شده بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، این عوامل سطح فعال و کمک‌حلال در یکنواخت کردن شکل ذرات و ساختار منفذها بسیار مؤثر بودند. همچنین، نتایج حاصل از حذف کمک‌حلال نرمال اکتان از محیط واکنش نشان می‌دهد، حذف نرمال اکتان موجب تجمع ذرات و تغییر شکل ذرات از حالت کروی به غیرکروی متخلخل می‌شود. بنابراین، روش خشک کردن و حذف حلال باقی‌مانده در حفره‌ها باید با حلال مناسب انجام شود.

جوادی‌پور و همکاران [۶۱] نیز اثر حلال اتانول و تتراهیدروفوران را در تهیه آلومینای متخلخل بررسی کردند. این پژوهش نشان داد، تتراهیدروفوران به‌عنوان حلال غیرپروتون‌دار در مقایسه با اتانول به‌عنوان حلال پروتون‌دار، نقش مؤثرتری در ایجاد ساختار یکنواخت دارد. به دلیل تمایل کمتر تتراهیدروفوران به برهم‌کنش با ساختار

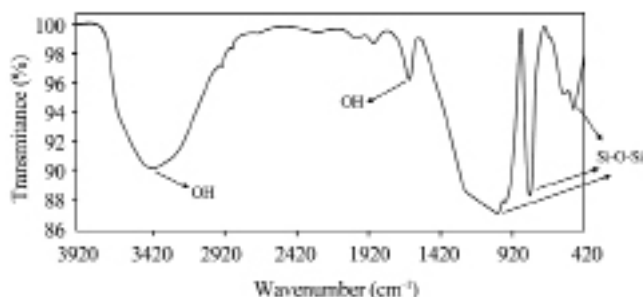
زیاد جلوگیری شود [۵۸].

بنابراین، حلال‌های الکلی که در آب حل می‌شوند، در مقایسه با حلال اتیل استات که حل‌ناپذیر در آب است، موجب چروکیدگی و کوچک‌تر شدن حفره‌ها می‌شوند. اما حلال‌های الکلی که در آب حل‌پذیری کمتری دارند، موجب افزایش حجم حفره ننگه‌دارنده سیلیکایی می‌شوند. در الکل‌های محلول در آب، پیوند هیدروژنی میان گروه هیدروکسیل حلال الکلی و گروه‌های سیلانولی موجود در دیواره داخلی حفره‌های هیدروژل ایجاد می‌شود، اما حلال اتیل استات به دلیل اینکه با آب امتزاج‌ناپذیر است و هیچ برهم‌کنشی با بافت هیدروژل سیلیکایی ندارد، در مرحله خشک شدن طی تقطیر هم‌جوش به راحتی هم‌زمان با آب از داخل حفره‌ها خارج شده و مانع از کوچک‌تر شدن حفره‌ها می‌شود. برهم‌کنش گروه‌های سیلانولی موجود در دیواره داخلی حفره‌های هیدروژل سیلیکایی و حلال‌های الکلی نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. این نتایج با داده‌های جدول ۱ مطابقت دارد، به طوری که با افزایش حجم حفره، درصد جمع‌شدگی حفره‌ها نیز کاهش پیدا کرده است [۱۸]. طبق معادله (۴)، در مساحت سطح ویژه ثابت، حجم حفره با قطر حفره ارتباط مستقیم دارد. بنابراین، با افزایش حجم حفره و کاهش درصد جمع‌شدگی، قطر حفره افزایش یافته است.

بررسی ساختار ننگه‌دارنده سیلیکایی

در آزمون تعیین مقدار جامد هیدروژل سیلیکایی ۲۲ g از SiO₂ در ۱۰۰ g هیدروژل محاسبه شد که مقدار مناسبی برای به دست آوردن حجم حفره زیاد است. چون اگر مقدار SiO₂ کمتر باشد، هیدروژل سیلیکایی نمی‌تواند در برابر نیروهای کشش سطحی حین مرحله خشک شدن مقاومت نشان دهد و حجم حفره کاهش پیدا می‌کند. با استفاده از این روش بیشترین مقدار حجم حفره نظری هیدروژل سنتز شده با استفاده از معادله (۱) حدود ۳/۵۴ محاسبه شد.

طیف FTIR ننگه‌دارنده سیلیکایی به دست آمده از روش خشک کردن با تعویض حلال (حلال اتیل استات) در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های مشخصه مربوط به انواع ارتعاش‌های اصلی پیوندهای گروه‌های اتمی در نمونه‌های سیلیکاتی مطابق نتایج تجربی و گزارش شده در مقالات به دست آمده است [۵۹،۶۰]. ارتعاش‌های خمشی Si-O-Si در ناحیه ۴۹۰ cm⁻¹، ارتعاش‌های کششی متقارن Si-O-Si در ناحیه ۸۰۰ cm⁻¹ و ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si در ناحیه ۱۰۷۰ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی به ترتیب در نواحی ۱۶۳۰ و ۳۴۰۰ cm⁻¹ ظاهر شدند. پیک در ناحیه ۹۶۰ cm⁻¹ به



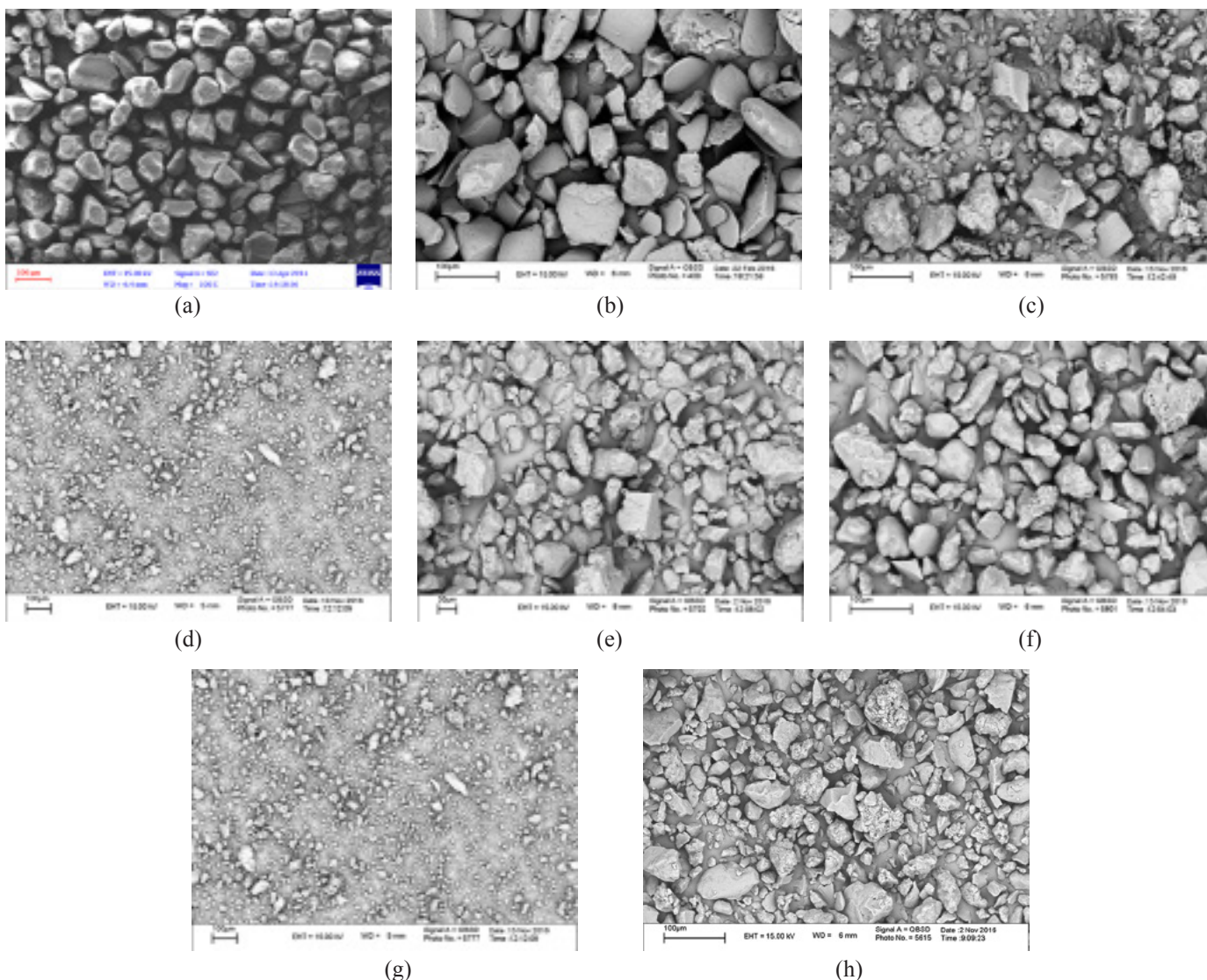
شکل ۳- طیف FTIR ننگه‌دارنده سیلیکایی.

Fig. 3. FTIR spectrum of silica support.

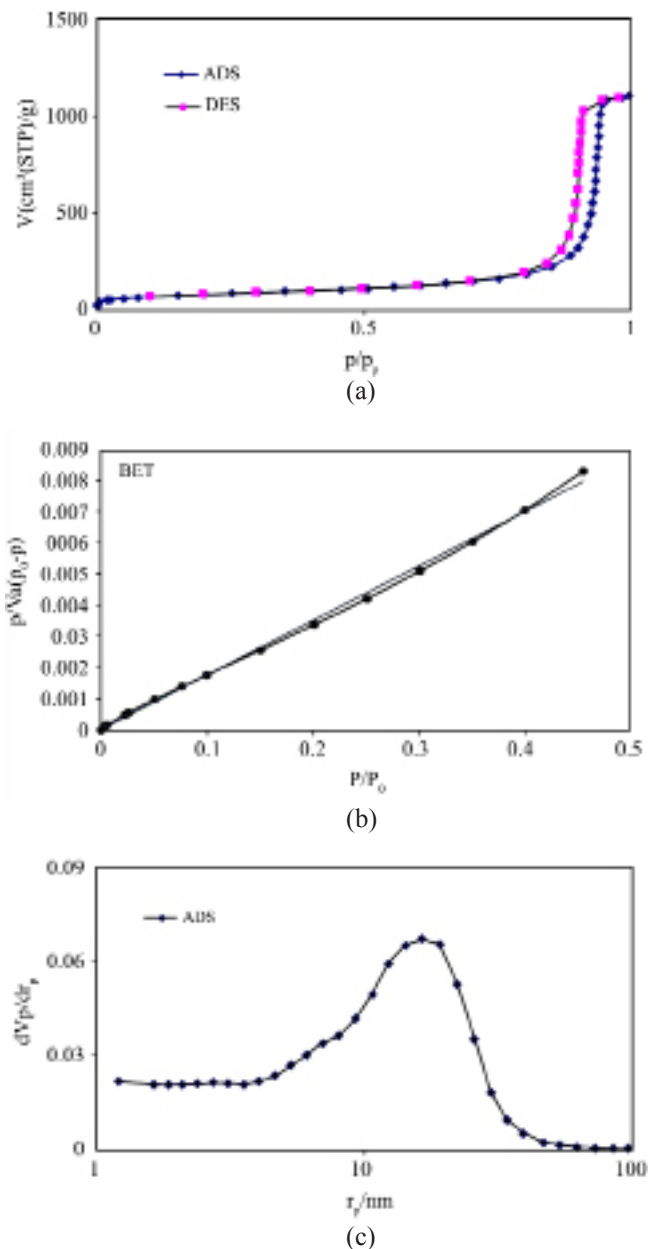
نگه‌دارنده سیلیکایی سنتزی نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، این هم‌دما از نوع IV است که برای مواد متخلخل مزوحفره به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P_0 ، شبیه هم‌دمای نوع II است، اما هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت موین است که در این حالت مقدار جذب به مقدار شایان توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع هم‌دما اغلب برای کاتالیزگرهای صنعتی دیده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می‌شود. همچنین، نمودار BJH نگاه‌دارنده سیلیکایی سنتزی در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی توزیع اندازه حفره‌ها مؤید نظم ساختاری خوب در سیلیکای سنتزی

قالب‌دهنده مولکولی پلیمری هنگام خروج حلال از سامانه نظم ساختار حفره‌ها نیز بهتر حفظ می‌شود. همچنین، مقدار اتصال‌های عرضی و شدت تراکم در مجاورت تتراهیدروفوران نسبت به اتانول، کمتر است.

برای بررسی عوامل ساختاری نگاه‌دارنده سیلیکایی از آزمون تخلخل‌سنجی استفاده می‌شود. به‌طور کلی با استفاده از نمودار هم‌دمای جذب-وا جذب نیتروژن ترکیبات حفره‌دار می‌توان مساحت سطح ویژه، حجم کلی حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌ها را به دست آورد. نمودار BET نگاه‌دارنده سیلیکایی سنتزی در شکل ۵ نشان داده شده که با استفاده از این نمودار مساحت سطح ویژه نگاه‌دارنده سیلیکایی محاسبه شده است. هم‌دمای جذب-وا جذب نیتروژن



شکل ۴- عکس‌های SEM نگاه‌دارنده سیلیکایی سنتز شده با حلال‌های مختلف و کاتالیزگر آریاساسول (C230) (با وضوح $100 \mu\text{m}$).
Fig. 4. SEM images of synthesized silica support with different solvents and Arysasol catalyst (C230) (resolution $100 \mu\text{m}$).



شکل ۵- (a) منحنی‌های هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن، (b) BET و (c) BJH نگره‌دارنده سیلیکایی خشک‌شده با اتیل استات.

Fig. 5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm, (b) BET and (c) BJH curves of silica support drying with ethyl acetate.

بررسی اثر حجم حفره‌ها بر فعالیت کاتالیزگر

اینکه فعالیت Cr/SiO_2 باید تحت تأثیر عوامل ساختاری کاتالیزگر قرار گیرد، با توجه به اینکه پلیمر در حال رشد باید به قطعه‌قطعه شدن سیلیکا منجر شود تا امکان خروج پلیمر فراهم شود، قابل درک است. زنجیرهای پلیمری به‌طور معمول صدها یا هزاران برابر بزرگ‌تر از قطر منافذ کاتالیزگر هستند. اگرچه ممکن است، کاتالیزگر در زمان

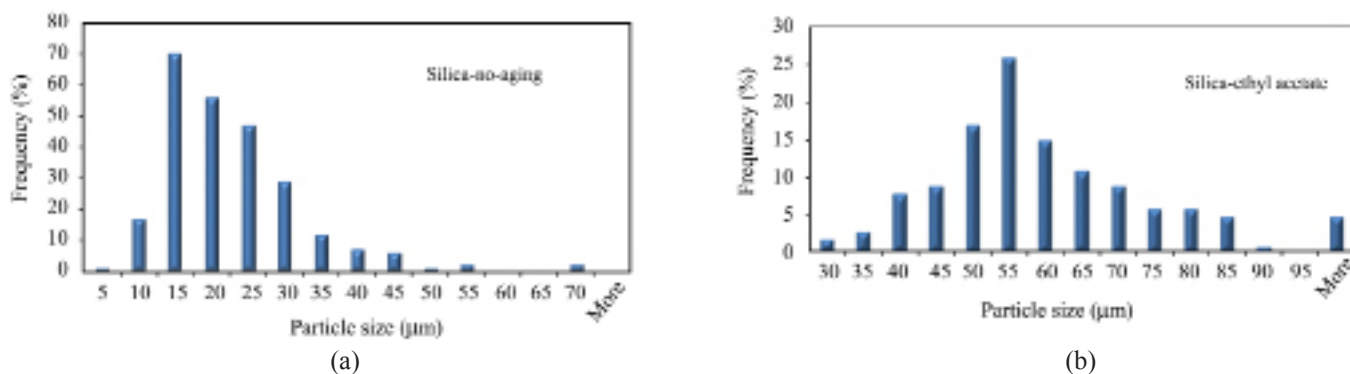
مدنظر است و گستره توزیع اندازه منافذ بین ۲۹-۳ nm قرار گرفته است.

اثر پیرسازی بر عوامل ساختاری و شکل‌شناسی نگره‌دارنده سیلیکایی

برای بررسی اثر پیرسازی بر عوامل ساختاری و شکل‌شناسی نگره‌دارنده سیلیکایی، نمونه بدون انجام عملیات پیرش (silica-no-aging) سنتز شد. شرایط سنتز انجام‌شده مشابه نمونه‌های سنتزی قبلی بود، به‌جز اینکه در این سنتز پس از مرحله خنثی‌سازی هیدروژل سیلیکایی سنتز شده بدون اینکه وارد مرحله پیرش شود، شست‌وشو داده شد و با استفاده از حلال اتیل استات خشک شد. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، مساحت سطح نگره‌دارنده سیلیکایی به دلیل اینکه پیرسازی انجام نشده است، کاهش پیدا نکرده اما حجم حفره به شدت کاهش یافته است. پیرسازی موجب افزایش استحکام بافت هیدروژل سیلیکایی می‌شود. اما چون در این سنتز پیرسازی انجام نشده است، هیدروژل سیلیکایی در مرحله خشک‌شدن در برابر تنش‌ها مقاومتی ندارد که به چروکیدن و کوچک‌تر شدن حفره‌ها منجر می‌شود. عکس SEM نگره‌دارنده سیلیکایی بدون پیرسازی نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در عکس‌های SEM دیده می‌شود، نگره‌دارنده سیلیکایی که پیرسازی روی آن‌ها انجام نشده، شکل‌شناسی نامناسبی دارد و اندازه ذرات آن بسیار کوچک است و رشد نکرده‌اند.

توزیع اندازه ذرات برای سیلیکای سنتز شده با مرحله پیرسازی و بدون آن در شکل ۶ نشان داده شده است. برای سیلیکای بدون مرحله پیرسازی، کوچک‌ترین اندازه ذرات $3/2 \mu\text{m}$ و بزرگ‌ترین اندازه ذرات حدود 75 nm بود که نتایج بیانگر رشد نکردن ذرات است. اما برای سیلیکای با مرحله پیرسازی، توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد، کوچک‌ترین ذره $25 \mu\text{m}$ و بزرگ‌ترین ذره $115 \mu\text{m}$ بوده و این محدوده منطبق با اندازه‌های کاتالیزگرهای تجاری است.

Blinov و همکاران [۶۲] در مطالعه‌ای اثر نوع حلال و پراکندگی ذرات را در سنتز سل-ژل سیلیکا بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، نوع حلال اثر شایان توجهی بر شکل، اندازه، تجمع و پایداری ذرات دارند. در این مطالعه، از حلال‌های اتانول، ایزوپروپانول، نرمال بوتانول، بوتانول و ایزوآمیل الکل در سنتز استفاده شده است. کمترین توزیع اندازه ذرات در استفاده از حلال‌های ایزوبوتانول و ایزوپروپانول دیده شد. بیشترین توزیع اندازه ذرات نیز به سنتز در حلال‌های اتانول و نرمال بوتانول مربوط بود. همچنین Ogawa و Shimura [۶۳] اثر مقدار حلال را در تهیه ذرات کروی سیلیکای نانومتخلخل بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار متانول نسبت به تترااتوکسی ارتوسیلیکات اندازه ذرات کاهش یافته است.



شکل ۶- توزیع اندازه ذره نگه‌دارنده سیلیکایی (a) بدون مرحله پیرسازی و (b) با مرحله پیرسازی.

Fig. 6. Particle size distribution of silica support (a) without aging step and (b) with aging step.

تماس هر ذره سیلیس اولیه به نزدیک‌ترین ذره همسایه در زیر ساختار آن توضیح داده می‌شود. بنابراین در حجم حفره کمتر، تعداد تماس بیشتر شده و در نتیجه قدرت بیشتر سیلیکا را منجر می‌شود [۴]. برای بررسی اثر حلال‌های متفاوت بر مشخصات ساختاری نگه‌دارنده سیلیکایی و اثر آن در پلیمرشدن اتیلن از هر یک از نمونه‌های سنتزی با استفاده از حلال‌های متفاوت که به حجم حفره متفاوتی منجر می‌شوند، پلیمرشدن انجام شد و رابطه حجم حفره و فعالیت بررسی شد. همان‌طور که در نتایج جدول ۲ دیده می‌شود، با افزایش حجم حفره کاتالیزگر، به دلیل افزایش مقدار شکنندگی آن و در دسترس بودن بیش از حد مراکز فعال در دسترس مونومر، فعالیت افزایش یافته است. با افزایش فعالیت کاتالیزگر و مصرف سریع مونومرهای در دسترس، به دلیل کمبود مونومر، زنجیر مجبور به پائین‌شدن است و وزن مولکولی پلی‌اتیلن تولیدی کاهش پیدا می‌کند. این یافته با مشاهدات McDaniel مطابقت دارد و نتایج نشان داد، با افزایش حجم حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌ها، فعالیت کاتالیزگر افزایش پیدا کرده و به پیروی از آن شاخص ذوب پلی‌اتیلن تولید شده نیز افزایش پیدا می‌کند. تغییرات وزن مولکولی با تخلخل به دلیل وابستگی سرعت انتقال زنجیر به تخلخل نگه‌دارنده سیلیکایی است [۶۴].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش ساخت نگه‌دارنده سیلیکایی و عواملی بررسی شد که به بهبود ساختار سیلیکا منجر می‌شود. سنتز نگه‌دارنده سیلیکایی طی هفت مرحله انجام شد. ابتدا آبکافت محلول قلیایی سدیم سیلیکات با سولفوریک اسید در pH کمتر از ۷ انجام شد. در این مرحله، سیلیکای هیدروسلی شامل ذرات کلونیدی با ابعاد

واکنش معمول یک ساعت هزاران برابر وزن خود پلیمر تولید کند، اما منفذهای کاتالیزگر در اولین دقیقه پس از پلیمرشدن پر می‌شوند. برای ادامه واکنش، هر ذره سیلیس (به‌طور معمول ۱۰۰ µm) معمولاً به میلیاردها یا شاید تریلیون قطعه کوچک‌تر تقسیم شده که موجب خارج‌شدن پلیمر می‌شود. در نتیجه، هر چیزی که ساختار سیلیکا را ضعیف کند، تمایل به بهبود فعالیت آن برای پلیمرشدن دارد. مهم‌ترین عامل در این باره حجم حفره سیلیکاست. سیلیکاهای با حجم حفره بیشتر (بیش از ۱/۵ mL/g) به راحتی به قطعات کوچک‌تر تقسیم می‌شوند، به طوری که همه مساحت سطح ویژه سیلیکا در واکنش پلیمرشدن شرکت داشته باشند. این نتیجه با مقایسه فعالیت مشاهده‌شده در هر متر مربع از سطح برای سیلیکاهای نامتخلخل استنباط شده است [۶۴، ۶۵]. در نقطه مقابل، سیلیکاهای با حجم حفره کمتر از ۰/۸ mL/g معمولاً فعالیت پلیمرشدن کم یا خیلی ناچیزی نشان می‌دهند چون منفذها آنقدر قوی هستند که امکان تکه‌تکه‌شدن را ندارند. وابستگی قدرت حفره‌ها به حجم حفره با اصطلاح تعداد جدول ۲- رابطه حجم حفره و فعالیت کاتالیزگر.

Table 2. Relationship between pore volume and catalyst activity.

Catalyst	Pore volume (cm ³ /g)	Activity (kg _{PE} /g _{Cr} .h)
Cr/silica-H ₂ O	1.00	18
Cr/silica/n-propanol	1.10	23
Cr/silica/iso-propanol	1.18	28
Cr/silica/n-butanol	1.40	48
Cr/silica/ethyl acetate	1.70	80

Polymerization conditions: catalyst (0.25 wt% in 1 g silica), co-catalyst (1 mL triethyl aluminum), time (15 min), solvent (n-hexane, 40 mL), temperature (90°C), and pressure (25 bar).

شد. استفاده از حلال‌های آلی متفاوت تغییرات محسوس را بر مساحت سطح ویژه نگه‌دارنده سیلیکایی نشان نداد. اما، موجب تغییرات محسوس در حجم حفره نگه‌دارنده سیلیکایی شد. این یافته با نتایج گزارش‌شده توسط McDaniel مطابقت دارد، اگرچه در آن مطالعه، هیدروژل سیلیکا-کروم-تیتانیم با تقطیر هم‌جوش به‌وسیله حلال‌های مختلف شامل ایزوپنتیل الکل، تولوئن، بوتیل استات و مخلوطی از این حلال‌ها بررسی شدند. نتایج نشان داد، کمترین حجم حفره به هیدروژل خشک‌شده درون گرم‌خانه ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$) و بیشترین حجم حفره به نگه‌دارنده سیلیکایی خشک‌شده با حلال اتیل استات ($1/7 \text{ cm}^3/\text{g}$) مربوط بود. شکل‌شناسی نگه‌دارنده سیلیکایی در اثر تعویض حلال با حلال‌های آلی بهبود یافت و بهترین شکل‌شناسی و ساختار بدون ترک با حلال اتیل استات گزارش شد. در ادامه، برای بررسی فعالیت کاتالیزگرهای سنتز شده، پلیمر شدن دوغابی انجام شد که بیشترین فعالیت با نگه‌دارنده سیلیکایی خشک‌شده به‌وسیله حلال اتیل استات ($80 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{Cr}}\cdot\text{h}$) به‌دست آمد.

کمتر از 2 nm تولید شد. با افزایش اسید انتقال‌های سل به ژل انجام شد. در مرحله دوم، برای استحکام ساختار هیدروژل و اصلاح در مساحت سطح، حجم حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌ها پیرسازی گرمایی انجام شد. در مرحله سوم، هیدروژل با محلول‌های دارای یون‌های جایگزین‌شونده با سدیم به‌منظور حذف سدیم سولفات برای اطمینان از استحکام گرمایی زیاد، شست‌وشو شد. در مرحله چهارم آب موجود در بافت هیدروژل با حلال‌های آلی برای کاهش کشش سطحی میان حلال درون حفره‌ها و دیواره‌های هیدروژل جایگزین شد. سپس، هیدروژل به‌وسیله تقطیر هم‌جوش در چیدمان طراحی‌شده خشک شد. در ادامه، تکلیس نمونه سیلیکایی خشک‌شده برای حذف آب و حلالی باقی‌مانده در حفره‌ها انجام و در پایان درجه‌بندی و دانه‌بندی توزیع اندازه ذرات انجام شد. پس از تهیه سیلیکایی نگه‌دارنده، اثر حلال‌های آلی نظیر الکل‌ها (پروپانول، ایزوپروپانول و بوتانول) و اتیل استات بر حجم حفره‌ها بررسی شد، به‌طوری که تمام هیدروژل‌ها با شرایط یکسان سنتز و در مرحله خشک‌کردن با روش تقطیر هم‌جوش از حلال‌های مختلف استفاده

مراجع

1. Peacock A.J., *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications*, Marcel Decker, New York, 2000.
2. McDaniel M.P., Some Reflections on the Current State of Cr-Based Polymerization Catalysts, *MRS Bull.*, **38**, 234-38, 2013.
3. McDaniel M.P., A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization, *Adv. Catal.*, **53**, 123-606, 2010.
4. McDaniel M.P. and Kelly S.L., Reinforcement of Cr/Silica Catalysts by Secondary Deposition of Silicate Oligomers, *Appl. Catal. A: Gen.* **554**, 88-94, 2018.
5. Dwivedi S., Gujral S.S., Taniike T., and Terano M., Chemical Modification of Silica Support to Improve the Branching Ability of Phillips Catalyst, *Pure Appl. Chem.*, **85**, 533-541, 2012.
6. Lamb M.J., Apperley D.C., Watson M.J., and Dyer P.W., The Role of Catalyst Support, Diluent and Co-catalyst in Chromium-Mediated Heterogeneous Ethylene Trimerisation, *Top. Catal.*, **61**, 213-224, 2018.
7. Hill R.W., Kehl W.L., and Lynch T.J., *US Pat.*, 4219444, Assigned to Gulf Petroleum, 1980.
8. Soult A.S., Carter D.F., Schreiber H.D., van de Burgt L.J., and Stiegman A.E., Spectroscopy of Amorphous and Crystalline Titania-Silica Materials, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 9266-9273, 2002.
9. McDaniel M.P., Rohlfing D.C., and Benham E.A., Long Chain Branching in Polyethylene from the Phillips Chromium Catalyst, *Polym. React. Eng.*, **11**, 101-132, 2003.
10. Cheung T.T.P., Willcox K.W., McDaniel M.P., Johnson M.M., Bronnimann C., and Frye J., The Structure of Coprecipitated Aluminophosphate Catalyst Supports, *J. Catal.*, **102**, 10-20, 1986.
11. Iler R.K., Silica Chemistry in Nature and Industry, *Chem. Aust.*, **53**, 355-61, 1986.
12. Yu C., Tian B., Fan J., Stucky G.D., and Zhao D., Salt Effect in the Synthesis of Mesoporous Silica Templated by Non-ionic Block Copolymers, *Chem. Comm.*, **24**, 2726-7, 2001.
13. Essien E.R., Olaniyi O.A., Adams L.A., and Shaibu R.O., Sol-Gel-derived Porous Silica: Economic Synthesis and Characterization, *J. Mineral. Mat. Charact. Eng.*, **11**, 976-981, 2012.
14. Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic, **2013**.
15. Scherer G.W., Stress and Fracture during Drying of Gels, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 104-109, 1990.
16. Zheng X., Smit M., Chadwick J.C., and Loos J., Fragmentation

- Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 4673-78, 2005.
17. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh M., Ramazani A., and Mobarakeh H.S., Effect of Support Structure on the Activity of Cr/Nanosilica Catalysts and the Morphology of Prepared Polyethylene, *Polym. Int.*, **59**, 945-953, 2010.
 18. McDaniel M.P., Influence of Catalyst Porosity on Ethylene Polymerization, *ACS Catal.*, **10**, 1394-1407, 2011.
 19. Short J.N. and Witt D.R., Catalyst Support Prepared by Alcohol Treatment of Hydrogels, *US Pat., US 4,081,407*, 1978.
 20. Buratti C. and Moretti E., Nanogel Windows, *Nearly Zero Energy Building Refurbishment*, Springer, 555-582, **2013**.
 21. Witt D.R., Olefin Polymerization Catalyst, *US Pat., US 3,900,457*, 1975.
 22. Delap J.A. and Dietz R.E., Silica Preparation, *US Pat., US 3,890,249*, 1975.
 23. Delap J.A., Silica Xerogel Production, *US Pat., US 3,951,863*, 1976.
 24. Le Page J.F., *Preparation of Solid Catalysts*, Ertl G., Knözinger H., and Weitkamp J. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 579-589, 1999.
 25. Ahmadi E., Mohamadnia Z., Rahimi S., Armanmehr M.H., Heydari M.H., and Razmjoo M., Phillips Catalysts Synthesized over Various Silica Supports: Characterization and Their Catalytic Evaluation in Ethylene Polymerization, *Polyolefins J.*, **3**, 23-36, 2016.
 26. Rasiklal S.P., Hu Y.R., and Lee M.K., Catalyst Supports, Catalysts and Their Manufacture and Use, *US Pat., 9,228,029*, 2016.
 27. Lin H.P., Kao C.P., Mou C.Y., and Liu S.B., Counterion Effect in Acid Synthesis of Mesoporous Silica Materials, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7885-7894, 2000
 28. Gallis K.W., Araujo J.T.; Duff K.J., Moore J.G., Landry C.C., The Use of Mesoporous Silica in Liquid Chromatography, *Adv. Mater.*, **11**, 1452-1455, 1999.
 29. Yang H., Coombs N., Sokolov I., Ozin G.A., Registered Growth of Mesoporous Silica Films on Graphite, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285-1290, 1997.
 30. Guo W., Goh D.C., and Zhao X.S., Synthesis of Super-microporous Organosilica Microspheres through In Situ Self-Assembly of Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4112-4114, 2005.
 31. Zhao D., Sun J., Li Q., and Stucky G.D., Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15, *Chem. Mater.*, **12**, 275-279, 2000.
 32. Qi L., Ma J., Cheng H., and Zhao Z., Micrometer-Sized Mesoporous Silica Spheres Grown under Static Conditions, *Chem. Mater.*, **10**, 1623-1626, 1998.
 33. Matsumoto A., Tsutsumi K., Schumacher K., and Unger K.K., Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics, *Langmuir*, **18**, 4014-4019, 2002.
 34. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., and Stucky G.D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* **279**, 548-552, 1998.
 35. Yang L., Wang Y., Luo G., and Dai Y., A New 'pH-Induced Rapid Colloid Aggregation' Method to Prepare Micrometer-sized Spheres of Mesostructured Silica in Water-in-Oil Emulsion, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, 269-276, 2006.
 36. Yang L.M., Wang Y.J., Sun Y.W., Luo G.S., and Dai Y.Y., Synthesis of Micrometer-Sized Hard Silica Spheres with Uniform Mesopore Size and Textural Pores, *J. Colloid Interface Sci.*, **299**, 823-830, 2006,
 37. Boissière C., Larbot A., van der Lee A., Kooyman P.J., and Prouzet E., A New Synthesis of Mesoporous MSU-X Silica Controlled by a Two-step Pathway, *Chem. Mater.*, **12**, 2902-2913, 2000.
 38. Boissiere C., van der Lee A., El Mansouri A., Larbot A., and Prouzet E., A Double Step Synthesis of Mesoporous Micrometric Spherical MSU-X Silica Particles, *Chem. Commun.*, **20**, 2047-2048, 1999.
 39. Lermontov S.A., Malkova A., Yurkova L.L., Straumal E., Gubanov N.N., Baranchikov A.Y., and Ivanov V.K., Diethyl and Methyl-tert-Buthyl Ethers as New Solvents for Aerogels Preparation, *Mater. Lett.*, **116**, 116-119, 2014.
 40. Venkateswara A.R., Bangi U.K.H., Kavale M.S., Imai H., and Hirashima H., Reduction in the Processing Time of Doped Sodium Silicate Based Ambient Pressure Dried Aerogels Using Shaker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **134**, 93-99, 2010.
 41. Shewale P.M., A., Rao A.V., and Rao P., Effect of Different Trimethyl Silylating Agents on the Hydrophobic and Physical Properties of Silica Aerogels, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 6902-6907, 2008.
 42. Bangi U.K.H., Parvathy Rao A., Hirashima H., and Venkateswara Rao A., Physico-chemical Properties of Ambiently Dried Sodium Silicate Based Aerogels Catalyzed with Various Acids, *Sol-Gel*

- Sci. Technol.*, **50**, 87–97, 2009.
43. Omranpour H. and Motahari S., Effects of Processing Conditions on Silica Aerogel during Aging: Role of Solvent, Time and Temperature, *J. Non-Cryst. Solids*, **379**, 7-11, 2013.
 44. Dourbash A., Motahari S., and Omranpour H., Effect of Water Content on Properties of One-step Catalyzed Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying, *J. Non-Cryst. Solids*, **405**, 135-140, 2014.
 45. Sarawade P.B., Kim J.K., Hilonga A., and Kim H.T., Production of Low-Density Sodium Silicate-Based Hydrophobic Silica Aerogel Beads by a Novel Fast Gelation Process and Ambient Pressure Drying Process, *Solid State Sci.*, **12**, 911-918, 2010.
 46. Lee S., Cha Y.C., Hwang H.J., Moon J.W., and Han I.S., The Effect of pH on the Physicochemical Properties of Silica Aerogels Prepared by an Ambient Pressure Drying Method, *Mat. Lett.*, **61**, 3130-3133, 2007.
 47. Talebi Mazraeh-shahi Z., Mousavi Shoushtari A., Abdouss M., and Bahramian A.R., Relationship Analysis of Processing Parameters with Micro and Macro Structure of Silica Aerogel Dried at Ambient Pressure, *J. Non-Cryst. Solids*, **376**, 30-37, 2013.
 48. Hilonga A., Kim J.K., Sarawade P.B., and Kim H.T., Low-Density TEOS-Based Silica Aerogels Prepared at Ambient Pressure Using Isopropanol as the Preparative solvent, *J. Alloy. Compd.*, **487**, 744-750, 2009.
 49. Hwang S.W., Kim T.Y., and Hyun S.H., Effect of Surface Modification Conditions on the Synthesis of Mesoporous Crack-free Silica Aerogel Monoliths from Waterglass via Ambient-Drying, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **130**, 295-302, 2010.
 50. Lermontova S., Malkovaa A., Yurkovaa L., Straumala E., Gubanovab N., Baranchikovc A., Smirnovd M., Tarasovd V., Buznik V., and Ivanov V., Hexafluoroisopropyl Alcohol as a New Solvent for Aerogels Preparation, *J. Supercrit. Fluids*, **89**, 28-32, 2014.
 51. Semsarzadeh M.A. and Fardi M., SPB₁ and SPB_{1,2}: Synthesis and Determination of the Microstructure and Physical Properties, *Sci. Technol.*, **27**, 161-171, 2014.
 52. Semsarzadeh M.A. and Azadeh M., Mesoporous Silica Formation by Block Copolymers and Cetyltrimethylammonium Bromide as Structure Control Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 445-453, 2012.
 53. Haider K.T., Dinmohammadpour Z., and Afsharpour M., Synthesis of Spherical Mesoporous Microsilica and Its Application as Inverse Stationary Phase in High Efficiency Liquid Swinging, *Appl. Res. Chem. (Persian)*, **12**, 39-50, 2018.
 54. Arabi S.H. and Lotfollahi M.N., Synthesis of Urugel Silica with Low Density and High Surface Area of TEOS Precursor and Determination of Urogeel Surface Load, *Appl. Chem., (Persian)*, **12**, 187-201, 2017.
 55. Husing N. and Schubert U., Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1060**, 621-646, 2012.
 56. Soleimani Dorcheh A. and Abbasi M.H., Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization, *J. Mater. Process. Technol.*, **199**, 10-26, 2007.
 57. Brinker C.J. and Scherer G.W., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Control. Release*, **15**, 1-18, 1990.
 58. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., and Nadargi D.Y., Silica Aerogel: Synthesis and Applications, *Nanomaterials*, **2010**, 1-11, 2010.
 59. Montaña-Priede J.L., Coelho J.P., Guerrero-Martínez A., Peña-Rodríguez O., and Pal U., Fabrication of Monodispersed Au@SiO₂ Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9543-9551, 2017.
 60. Wanyika H., Gatebe E., Kioni P., Tang Z., and Gao Y., Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Silica Nanoparticles with Tunable Physical Properties by Varying Molar Composition of Reagents, *African J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 2402-2410 2011.
 61. Moati A., Javadpour J., Anbia M., and Baddiee A., The Effect of Solvent Type on the Synthesis of Mesoporous Alumina Using Triblock Copolymer P123, *Iran. J. Ceram. Sci. Eng. (Persian)*, **2**, 45-52, 2013.
 62. Blinov A.V., Kravtsov A.A., Jasnaja M.A., Blinova A.A., Shevchenko I.M., and Golik A.B., Influence of the Dispersion Medium Type in the Sol-Gel Synthesis of Silicon Dioxide, *AIP Conference Proceedings*, **2188**, 040012, 2019.
 63. Shimura N. and Ogawa M., Preparation of Surfactant Templated Nanoporous Silica Spherical Particles by the Stöber Method, Effect of Solvent Composition on the Particle Size, *J. Mater. Sci.*, **42**, 5299-5306, 2007.
 64. McDaniel M.P., Influence of Porosity on PE Molecular Weight from the Phillips Cr/Silica Catalyst, *J. Catal.*, **261**, 34-49, 2009.
 65. McDaniel M.P. and Collins K.S., The Influence of Porosity on the Phillips Cr/Silica Catalyst 2. Polyethylene Elasticity, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **47**, 845-865, 2009.