

## Process Conditions in Preparation of $MgCl_2$ Adduct on Crystalline Structure of the Support in ZN Catalyst

N. Kalteh, H. Arabi\*, and M. Nekoomanesh

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 5 April 2010, accepted 13 July 2010

### ABSTRACT

**M** $gCl_2/C_2H_5OH$  adducts with constant relative ratio of 1/3 were prepared and kept at  $120^\circ C$  for different lengths of times of 5, 10, 20, 30, 50, 90, 120 and 220 h. Then the samples were quenched and analyzed by XRD and BET. No meaningful changes were observed in the specific surface area of the samples, while XRD spectra showed 3 peaks at  $2\theta < 15^\circ$  for samples kept at  $120^\circ C$  for 5 h. These 3 peaks were gradually replaced by a single peak for samples kept at  $120^\circ C$  for 120 h and beyond. Dealcoholation of the samples caused a dramatic change in specific surface area from  $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $284.7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Also XRD indicated that the peak at  $2\theta < 15^\circ$  totally vanished and it was replaced by a weak amorphous type of peak. Catalysts produced from these supports were used to polymerize ethylene. It was observed that with increasing the specific surface area of the supports and the time of polymerization, the activity of the catalysts was enhanced dramatically.

#### Key Words:

support,  
adduct,  
 $MgCl_2$ ,  
ZN catalyst,  
polyolefin

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [h.arabi@ippi.ac.ir](mailto:h.arabi@ippi.ac.ir)

## بررسی اثر شرایط فرایند ساخت محصول افزایشی منیزیم کلرید بر ساختار بلوری پایه در کاتالیزور زیگلر - ناتا

نعیمه کلتی، حسن آقا عربی\*، مهدی نکومش حقیقی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۱۶، پذیرش: ۸۹/۴/۲۲

### چکیده

در این پژوهش، فرایند ساخت محصول افزایشی منیزیم کلرید با نسبت ثابت  $C_2H_5OH/MgCl_2$  برابر ۳ در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ h در دمای  $120^\circ C$  انجام گرفته است. سپس با استفاده از فن سردکردن مذاب، محصولات افزایشی تهیه شده دانه‌بندی شده‌اند. ساختار بلوری محصولات افزایشی به دست آمده با فن XRD بررسی و مساحت سطح آنها با روش BET اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد، تغییرات عمده‌ای در سطح مخصوص محصولات افزایشی ساخته شده با زمان نگه‌داری حاصل نشده است. اما در الگوی XRD، با افزایش زمان نگه‌داری، سه جذب مشاهده شده در ناحیه  $2\theta > 15^\circ$  به یک جذب تیز تبدیل می‌شوند. در ادامه، نمونه‌های محصول افزایشی ساخته شده به روش شیمیایی الکل زدایی شده و دوباره سطح مخصوص آنها اندازه‌گیری و ساختار نمونه‌ها بررسی شده‌اند. نتایج حاصل نشان‌دهنده افزایش سطح مخصوص پس از الکل زدایی از  $2/6$  به  $2847m^2/g$  است. در الگوی XRD جذب‌های سه‌گانه مشاهده شده در ناحیه  $2\theta > 15^\circ$  برای کلیه نمونه‌ها حذف و جذب ضعیف مربوط به ساختار بی‌شکل جای‌گزین آنها شده است. در ادامه کار، پلیمرشدن پروپیلن با استفاده از کاتالیزورهای ساخته شده از این پایه‌ها انجام و ملاحظه شد که با افزایش مساحت سطح پایه و نیز زمان پلیمرشدن مقدار و واکنش‌پذیری کاتالیزور به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

### واژه‌های کلیدی

پایه،  
محصول افزایشی،  
منیزیم کلرید،  
کاتالیزور زیگلر - ناتا،  
پلی‌اولفین

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

صنعت تولید پلی اولفین ها یکی از پررونق ترین صنایع در سطح جهان است. پلی اولفین های تولیدی به وسیله کاتالیزورهای زیگلر - ناتا معمولاً به شکل پودر هستند [۱]. شکل شناسی پودر حاصل تابع عوامل متعددی است که از مهم ترین آنها می توان به شکل شناسی ذرات پایه و کاتالیزور اشاره کرد. در این زمینه پدیده نسخه برداری مطرح است. مطابق این پدیده، ذرات کاتالیزور شکل ذرات پایه را به خود گرفته و ذرات پلیمر نیز شکل ذرات کاتالیزور را تقلید می کنند. از این رو، با توسعه کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا همراه با پایه  $MgCl_2$  در فرایند تولید پلی اولفین ها، تلاش های زیادی در کنترل شکل شناسی و ساختار پایه مصرفی برای بهبود ویژگی های کاتالیزور مصرفی شامل شکل شناسی و به ویژه فعالیت کاتالیزور انجام شده است [۲،۳].

برای تولید پایه منیزیم کلرید با ساختار کروی، روش های مختلفی وجود دارد که از جمله آنها می توان به روش تهیه محصول افزایشی منیزیم کلرید اشاره کرد. امروزه این روش، گسترش فراوانی پیدا کرده است [۴،۵]. در روش مزبور از افزایش نوعی الکل به منیزیم کلرید بی آب برای ساخت پایه کاتالیزور استفاده می شود. با توجه به خواص فیزیکی مورد نیاز، معمولاً بهترین الکل مصرفی اتانول است. هرچند که پژوهش هایی روی سایر الکل ها نیز انجام گرفته است [۶-۸].

افزایش اتانول به  $MgCl_2$  محصول افزایشی با فرمول ساختاری  $MgCl_2 \cdot n EtOH$  تولید می کند. در این جا مهم ترین نکته، مقدار الکل مصرفی است که می تواند آثار زیادی روی ساختار محصول افزایشی نهایی داشته باشد. بر اساس پژوهش های گسترده ای که در این باره انجام گرفته است، مقدار  $n$  می تواند از ۱ تا ۶ متغیر باشد. نکته مهم این است که با انتخاب هر نسبتی از الکل به  $MgCl_2$ ، مخلوطی از محصولات افزایشی با  $n$ های متفاوت در نمونه ایجاد می شود [۹].

تاکنون تشکیل ترکیباتی چون  $MgCl_2 \cdot 4EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 4.5EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 1.67EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 2.5EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 3.33EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 1.25EtOH$ ،  $MgCl_2 \cdot 1.5EtOH$  در محصول افزایشی شناخته شده است. نکته قابل توجه عدم تشکیل ترکیبات  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$  و  $MgCl_2 \cdot 2EtOH$  در محصول افزایشی است [۱۰]. در ادامه برای نشان دادن کاتالیزور روی محصول افزایشی، لازم است که مقدار الکل در محصول افزایشی خیلی کم باشد. از این رو ضروری است، پیش از اقدام به این عمل محصول افزایشی حاصل الکل زدایی شود. زمان نگه داری محصول افزایشی در دمای مذاب ( $120^\circ C$ ) روی مقادیر  $n$  اثر گذاشته و به همین دلیل بر ساختار  $MgCl_2$  الکل زدایی شده نیز اثر می گذارد. چهار شکل بلوری برای منیزیم کلرید شناخته شده (شکل های  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\delta$ ) که شکل  $\delta$  فعال ترین شکل پایه منیزیم کلرید است. برای استفاده منیزیم

کلرید به عنوان پایه کاتالیزور، همان طور که قبلاً گفته شد، باید اولاً به شکل کروی درآمده و ثانیاً ساختار بلوری به ساختار بی نظم و پیچ خورده  $\delta$  تبدیل شود [۱۱،۱۲].

امروزه، درک این مطلب که سطح فعال  $MgCl_2$  چگونه با این شدت می تواند روی ویژگی های مواضع واکنش اثرگذار باشد، مورد بحث پژوهش گران در بررسی های شناسایی قرار گرفته است. این نظریه که طی آن در واقع پایه کاتالیزور (مثل  $MgCl_2$ ) تنها به عنوان یک سطح برای پخش مراکز فعال کاتالیزور ( $TiCl_4$  هم شکل) در نظر گرفته می شود، غیرقابل قبول است. امروزه تصور می شود، نقش پایه در کاتالیزورهای ناهمگن برای تولید پلی اولفین ها مانند نقش لیگاند در کاتالیزورهای همگن است [۱۳]. در این پژوهش، فرایند ساخت محصول افزایشی منیزیم کلرید، نسبت ثابت الکل به منیزیم کلرید و دمای ثابت و در زمان های مختلف، اثر پارامتر زمان بر مساحت سطح پایه و در نهایت اثر آن بر فعالیت کاتالیزور بررسی شده است.

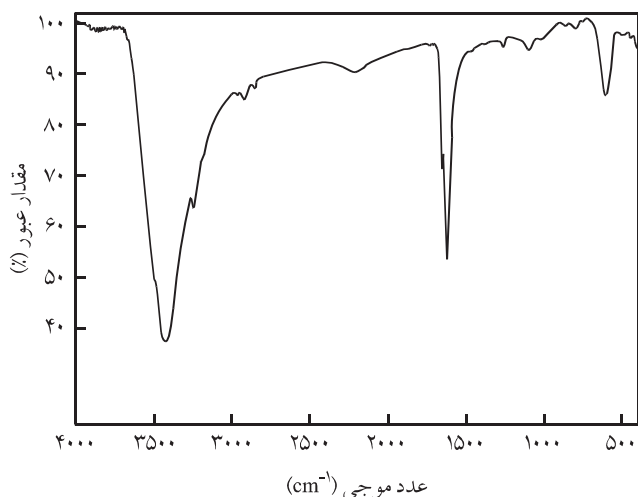
## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از منیزیم کلرید به عنوان ماده اصلی در تهیه پایه کاتالیزور، اتانول خشک به عنوان باز لوئیس برای تهیه محصول افزایشی، تیتانیم تتراکلرید به عنوان جزء اصلی در تهیه کاتالیزور، تری اتیل آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور و دی ایزوبوتیل فتالات به عنوان الکترون دهنده داخلی همگی خریداری شده از شرکت Merck، دی متوکسی متیل سیکلو هگزیل سیلان (DMMCHS) به عنوان الکترون دهنده خارجی و مونومر پروپیلن برای پلیمر شدن، هردو تهیه شده از مجتمع پتروشیمی اراک استفاده شد. هم چنین، حلال های تولوئن و هپتان با خلوص بیش از ۹۹ درصد که برای افزایش درجه خلوص و حذف ناخالصی ها روی الکل مولکولی  $4A$  و نوار سدیم نگه داری می شد، به عنوان رقیق کننده به کار برده شدند. از روغن سیلیکون با درجه خلوص ۹۹ درصد و گرانیوی  $500\text{ cP}$  خریداری شده از شرکت Dow Corning نیز به عنوان محیط پراکنش و فاز پیوسته استفاده شد.

## دستگاه ها

در این پژوهش، از دستگاه پراش پرتو X (XRD) ساخت شرکت Siemens آلمان مدل D-5000 به منظور بررسی ساختار بلوری، طیف سنج زیرقرمز Bruker مدل IF 505 برای شناسایی گروه های عاملی، دستگاه BET مدل CHEM BET 3000 ساخت شرکت



شکل ۱- طیف IR مربوط به نمونه  $MgCl_2$  مصرفی.

طیف منیزیم کلرید مرجع پهن تر بود که به دلیل جذب رطوبت است. به سبب محدودیت‌های موجود در هنگام آماده‌سازی نمونه برای طیف‌سنجی IR و تمایل شدید منیزیم کلرید به جذب رطوبت، ظهور پیک‌های آب در طیف نمونه اجتناب‌ناپذیر است.

### پراش پرتو X (XRD)

در الگوی XRD منیزیم کلرید مصرفی، چهار جذب از هشت جذب موجود در پراش نمونه مرجع در نواحی  $2\theta$  تقریباً برابر با  $15^\circ$ ،  $30^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $39^\circ$  و  $50^\circ$  با شدت‌های متفاوت قابل مشاهده است. جذب شاخص XRD برای منیزیم کلرید مصرفی در ناحیه  $2\theta$  برابر با  $15^\circ$  است. با توجه به شدت زیاد جذب در  $15^\circ \approx 2\theta$  احتمال داده می‌شود که بخش عمده منیزیم کلرید مصرفی را ساختار  $\alpha$  تشکیل داده باشد.

با افزودن اتانول به منیزیم کلرید و تهیه محصول افزایشی جامد منیزیم کلرید - اتانول، ساختار بلوری منیزیم کلرید تغییر می‌یابد و شکل‌های بلوری جدید ظاهر می‌شوند. برای بررسی اثر مدت زمان نگه‌داری محصول افزایشی در دمای  $120^\circ C$  بر ساختار بلوری آن الگوهای پراش پرتو X از محصول افزایشی تهیه شده با گذشت زمان‌های مختلف تهیه شد که در شکل ۲ آورده شده است. در تمام طیف‌های محصول افزایشی پیک شاخص منیزیم کلرید مصرفی در  $2\theta$  برابر با  $15^\circ$  کاملاً از بین رفته است و پیک‌های جدیدی ظاهر شده‌اند. هم‌چنین، سه پیک قوی در زوایای کمتر از  $15^\circ$  ظاهر شده است که نشان می‌دهد، فاز به فازهای دیگر تبدیل شده و مخلوطی از بلورها به وجود آمده است. این سه پیک ابتدا به شکل سه شاخه پهن است، ولی با افزایش زمان نگه‌داری به شکل تک شاخه درمی‌آید و در نهایت برای نمونه نگه‌داری شده به مدت  $120\text{ h}$  به حالت تک شاخه تیز ظاهر می‌شود.

Quantachrom آمریکا برای اندازه‌گیری مساحت سطح و میکروسکوپ نوری Nikon مدل Magna 560 برای بررسی شکل نمونه‌ها استفاده شد.

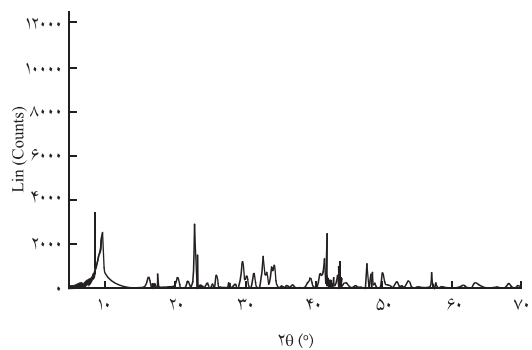
### روش‌ها

در این پژوهش، محصول افزایشی  $MgCl_2$  به روش سردکردن مذاب تهیه شد. در این روش، ابتدا منیزیم کلرید با مقدار مشخصی از اتانول واکنش داده و یک ترکیب اضافی تهیه شد که به اصطلاح محصول افزایشی نامیده می‌شود. سپس، این ترکیب اضافی در محیط روغنی از نوع سیلیکون مجهز به هم‌زن با سرعت  $1200\text{ rpm}$  و دمای ثابت  $120^\circ C$  در زمان‌های مختلف گرماده شد تا ترکیب ذوب شود. پس از آن، نمونه‌ها در زمان‌های مختلف در همان دما نگه‌داری شدند. در این مرحله، محصول افزایشی مذاب در فاز روغنی پخش شد که به دلیل وجود نیروهای بین سطحی، به شکل کروی در آمد و ایجاد نوعی امولسیون کرد. در نهایت، امولسیون به دست آمده برای تثبیت اندازه ذرات شکل گرفته و حذف روغن به یک محیط هیدروکربنی وارد شد که در دمای پایین قرار داشت تا ذرات جامد پایه حاصل شد. در ادامه، پایه به دست آمده برای تهیه کاتالیزور استفاده شد. برای ساخت کاتالیزور از یک راکتور دوجداره و مقدار مشخصی از تیتانیم تتراکلرید و دی‌ایزوبوتیل فتالات استفاده شد. دمای راکتور به وسیله حمام روغن مجهز به کنترل دما در محدوده  $-5^\circ C$  تا  $+200^\circ C$  در دمای مورد نیاز تنظیم شد. پس از ساخت کاتالیزور، مقدار غلظت یون تیتانیم در آن اندازه‌گیری و سپس برای انجام پلیمرشدن مونومر پروپیلن استفاده شد. پلیمرشدن به روش دوغابی در راکتور یک لیتری از نوع Buchi با هم‌زن پارویی انجام شد. در این مرحله، پروپیلن مصرفی از راه یک کنترل‌کننده جریان گاز وارد راکتور می‌شد. سرعت هم‌زن، فشار و دمای راکتور در هر لحظه از مرحله پلیمرشدن به وسیله حس‌گرهایی که در داخل راکتور قرار دارند، اندازه‌گیری و روی صفحه نمایش دستگاه کنترل‌کننده Buchi به شکل عددی نمایش داده می‌شد.

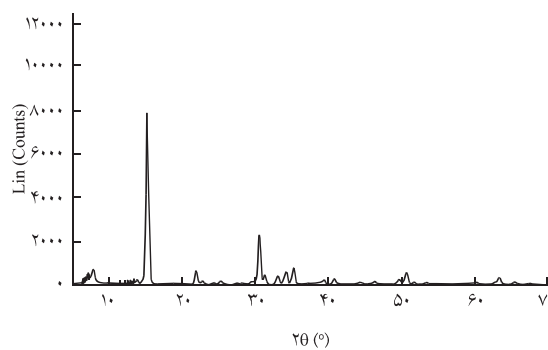
### نتایج و بحث

#### طیف‌سنجی IR

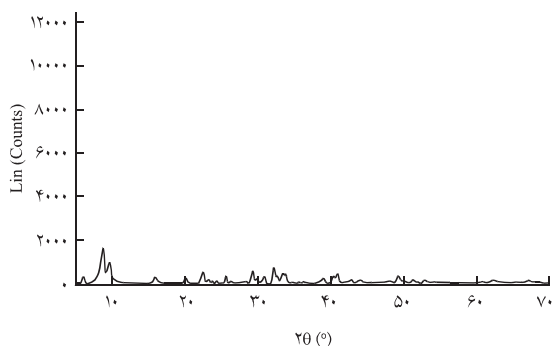
در طیف‌سنجی IR منیزیم کلرید مورد استفاده (شکل ۱)، پیک ظاهر شده در ناحیه  $609\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکت خمشی منیزیم کلرید و پیک‌های نواحی  $1619\text{ cm}^{-1}$  و  $1654\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکت کششی متقارن منیزیم کلرید است. پیک در ناحیه  $3421\text{ cm}^{-1}$  در طیف منیزیم کلرید مصرفی نسبت به



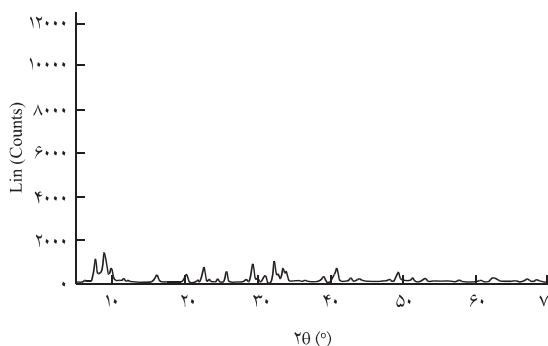
(ب)



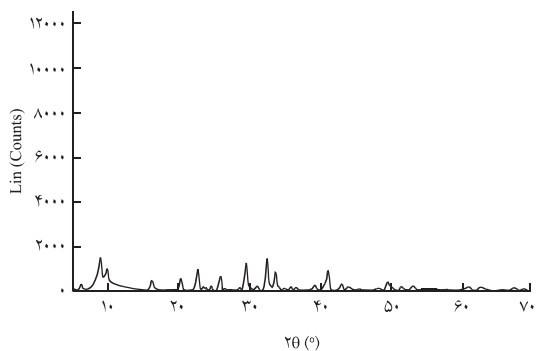
(الف)



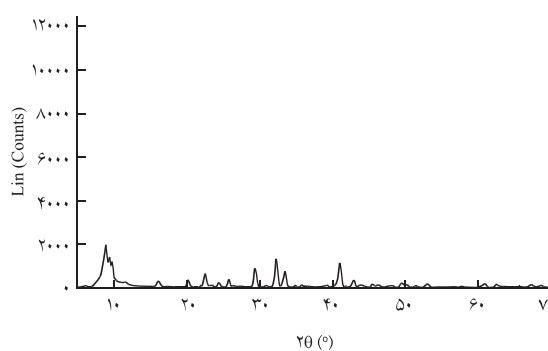
(د)



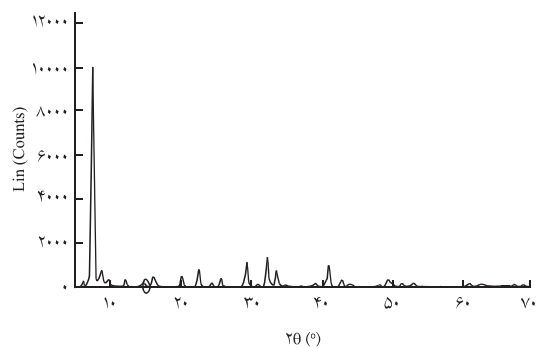
(ج)



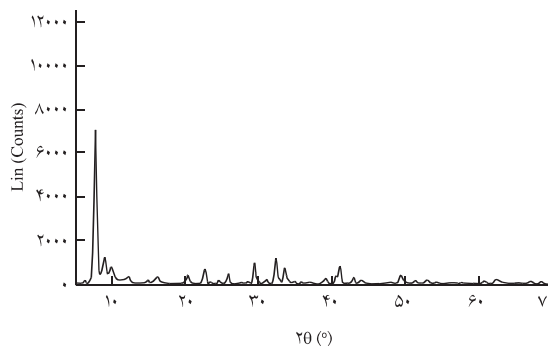
(و)



(ه)



(ح)



(ز)

شکل ۲- الگوی XRD مربوط به: (الف) منیزیم کلرید اولیه و محصولات افزایشی نگه داری شده در دمای ثابت  $120^{\circ}\text{C}$  در زمان های: (ب) ۵ h، (ج) ۱۰ h، (د) ۲۰ h، (ه) ۳۰ h، (و) ۵۰ h، (ز) ۹۰ h و (ح) ۱۲۰ h.

زوایای کمتر از  $15^\circ$  از بین رفته است، می توان نتیجه گرفت که این پیک ها متعلق به پیوندهای بین اتانول و منیزیم کلرید است. تبدیل پیک های سه شاخه به تک شاخه و افزایش شدت آن با افزایش زمان ننگه داری در  $120^\circ\text{C}$  احتمالاً به دلیل این است که در محصول افزایشی، افزون بر پیوند Mg-OH بین OH اتانول و Mg، که در شبکه  $\text{MgCl}_2$  درگیر است، پیوندهای هیدروژنی بین Cl- و OH- نیز با گذشت زمان ایجاد می شود که موجب محکم تر شدن پیوند و در نتیجه باریک تر شدن پیک می شود [۱۶].

### مطالعات BET

مساحت سطح محصول افزایشی پیش و پس از الکل زدایی در جدول ۱ آورده شده است. در محصولات افزایشی تهیه شده با افزایش زمان ننگه داری، مساحت سطح به مقدار بسیار کمی افزایش یافته است. این افزایش کم احتمالاً حاکی از آن است که افزایش زمان ننگه داری، مقدار کمی کاهش حجم محصول افزایشی حاصل را به همراه داشته است و این کاهش حجم کم، باعث افزایش خلل و فرج به مقدار کم می شود. این نتایج با نتایج حاصل از XRD نیز مطابقت دارد، زیرا کاهش ارتفاع سه پیک مشاهده شده در طیف های XRD در  $2\theta < 15^\circ$  به یک پیک با افزایش زمان تدریجی اتفاق می افتد.

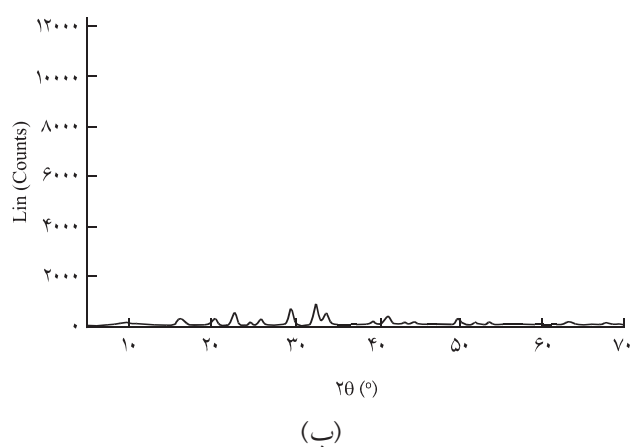
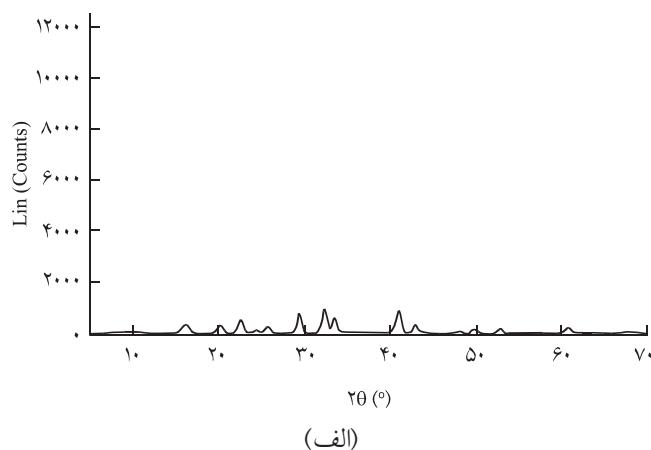
با انجام فرایند الکل زدایی شیمیایی از یکی از محصولات افزایشی، مساحت سطح به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. این افزایش سطح زیاد هم بر اثر خارج شدن الکل و هم در نتیجه ایجاد خلل و فرج هایی است که الکل خروجی در مسیر خارج شدن از داخل دانه به خارج ایجاد می کند. البته افزایش سطح می تواند وابسته به نوع

جدول ۱ - مساحت های سطح منیزیم کلرید، محصول افزایشی و پایه.

ترکیب	زمان ننگه داری (h)	مساحت سطح ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
منیزیم کلرید خالص		۰/۸
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۵	۲/۱
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۱۰	۲/۸
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۲۰	۲/۹
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۳۰	۳/۶
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۵۰	۳/۷
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۹۰	۴/۳
محصول افزایشی بدون الکل زدایی	۱۲۰	۵/۷
محصول افزایشی الکل زدایی شده	۳۰	۲۸۴/۷

پس از ساخت پایه کروی از محصول افزایشی  $\text{MgCl}_2.n\text{ROH}$ ، باید الکل موجود در ساختار پایه را از آن خارج کرد. زیرا، باقی ماندن الکل در داخل منافذ پایه به عنوان سم برای  $\text{TiCl}_4$  محسوب شده و باعث کاهش کارایی آن می شود. هم چنین، با خارج کردن الکل از منیزیم کلرید کروی می توان تخلخل بهتری در ساختار پایه ایجاد و مساحت سطح آن را افزایش داد [۱۴، ۱۵]. در این پژوهش، از روش الکل زدایی شیمیایی استفاده شد. روش کار به این ترتیب بود که محصول افزایشی مربوط با تری ایزوبوتیل آلومینیم (TiBAL) تماس و اجازه داده شد تا الکل موجود در محصول افزایشی با این ماده شیمیایی واکنش دهد. البته این روش برای کاهش مقدار الکل مناسب است، ولی نمی تواند کل الکل موجود در محصول افزایشی را خنثی کند.

الگوهای XRD دو نمونه از محصول افزایشی الکل زدایی شده به وسیله فرایندهای شیمیایی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این که پس از فرایند الکل زدایی محصول افزایشی پیک های تیز در



شکل ۳ - الگوی XRD محصولات افزایشی الکل زدایی و ننگه داری شده در زمان های: (الف) ۳۰ h و (ب) ۹۰ h.

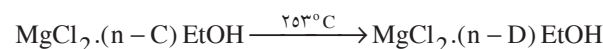
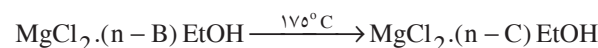
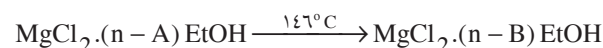
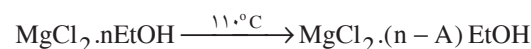
الکل زدایی نیز باشد [۱۵].

### مطالعات TGA

گرمانگاشت های TGA و DTGA محصول افزایشی نگه داری شده در زمان ۹۰ h و پیش از الکل زدایی در شکل ۴ آورده شده است. در گرمانگاشت DTGA تغییراتی در دو ناحیه مشخص، بین دمای معمولی تا ۳۰۰°C (مربوط به خروج الکل محصول افزایشی به مقدار ۵۹ درصد وزنی نمونه) و دیگری بین دمای ۴۴۰ تا ۶۵۰°C (که احتمالاً مربوط به خروج کلر از نمونه است) مشاهده می شود.

در ناحیه اول، چهار پیک مربوط به خروج الکل در دماهای ۱۱۰، ۱۴۶، ۱۷۵ و ۲۵۳°C مشاهده می شود. در ساختار منیزیم کلرید اتم های کلر با انواع مختلف پیوند، شامل نیروهای ضعیف واندروالسی و پیوندهای قوی تر یونی و کووالانسی به اتم منیزیم متصل شده اند [۱۷]. از این رو پیش بینی می شود، در فرایند تشکیل محصول افزایشی، الکل های ابتدایی با غلبه بر نیروی واندروالسی با منیزیم کلرید پیوند ضعیفی برقرار و الکل های بعدی با غلبه بر پیوندهای یونی و کووالانسی پیوندهای قوی تری با کلرید منیزیم ایجاد کنند [۱۸].

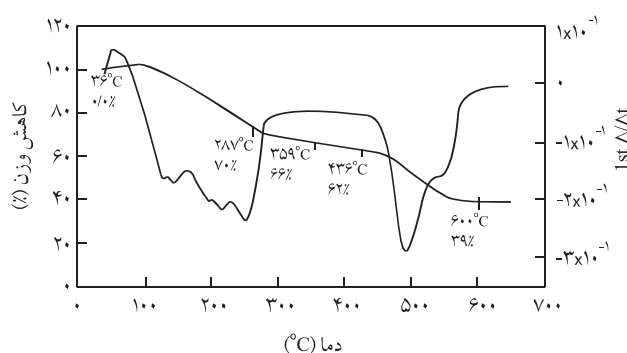
با توجه به دماهای مشاهده شده برای خروج الکل در گرمانگاشت شکل ۴ و با اقتباس از معادلات تجزیه گرمایی  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  [۱۹] برای تخریب گرمایی ترکیب  $MgCl_2 \cdot nEtOH$  معادلات زیر پیشنهاد می شوند:



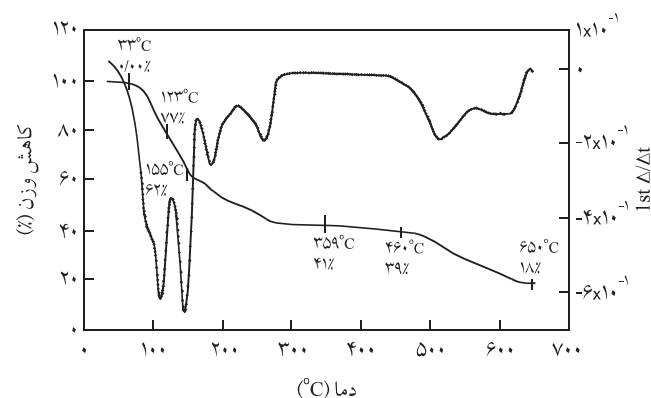
با توجه به این که در منابع در باره خروج الکل در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C مطلبی گفته نشده، کاهش وزن مشاهده شده در ناحیه دوم در دمای ۴۶۰°C مربوط به تجزیه منیزیم کلرید بدون الکل است. در محصولات افزایشی الکل زدایی شده انتظار می رود، در ناحیه اول (دمای معمولی تا ۳۰۰°C) پیکی مشاهده نشود. ولی، در شکل ۵ هم چنان خروج الکل در این ناحیه مشاهده می شود که این بار در حدود ۴۰ درصد وزنی است. در مقایسه با شکل ۴، این بدین معناست که با فرایند شیمیایی تنها حدود ۲۰٪ وزنی الکل از نمونه خارج می شود و باقی مانده هنوز در محصول افزایشی وجود دارد. از سوی دیگر، گرمانگاشت الگوهای رفتاری متفاوتی را در مقایسه با شکل ۴ نشان می دهد و از این رو معادلات تخریب گرمایی ترکیب  $MgCl_2 \cdot nEtOH$  برای آنها با دماهای گفته شده برای شکل ۴ مطابقت ندارد. احتمال می رود، این تفاوت ها به دلیل n های مختلف در محصولات افزایشی تولیدی در دماهای متفاوت باشد.

### ساخت کاتالیزور و پلیمر شدن

با استفاده از روش ساخت کاتالیزور [۱۷]، از دو نوع پایه ساخته شده در زمان های ۲۰ و ۹۰ h برای این کار استفاده شد. یکی از واکنش های مهم ویژه محلول های آبی  $Ti^{4+}$  ایجاد رنگ نارنجی در مجاورت هیدروژن پروکسید و محیط اسیدی است. از این واکنش، برای اندازه گیری جذب نمونه کاتالیزور در دستگاه UV-Vis و در نهایت غلظت یون تیتانیم استفاده می شود [۲۰]. مقدار جذب نمونه کاتالیزور مورد استفاده با دستگاه UV-Vis، ۰/۱۹۶ بود. با برون یابی روی منحنی استاندارد (جذب در برابر غلظت) مقدار یون تیتانیم اندازه گیری شد. درصد یون تیتانیم موجود در کاتالیزور ۴/۲۳ درصد به دست آمد. از آن جا که هدف این کار بهبود شکل شناسی نبوده و پایه های مصرفی شکل خاصی نداشته اند (هدف تنها بررسی اثر زمان نگه داری در دمای ۱۲۰°C بوده است) در



شکل ۵ - گرمانگاشت های TGA و DTGA محصول افزایشی الکل زدایی شده (۵۰ h) پس از الکل زدایی شیمیایی.



شکل ۴ - گرمانگاشت های TGA و DTGA محصول افزایشی نگه داری شده در زمان ۹۰ h پیش از الکل زدایی.

جدول ۲ - مشاهدات و نتایج به دست آمده از ساخت کاتالیزور.

شماره کاتالیزور	مساحت سطحی (m <sup>2</sup> /g)	زمان (h)	دما (°C)	TEA (mL)	فشار پروپیلن (bar)	محصول (g)	واکنش پذیری (g polymer/g catalyst)
۱	۲/۹۷	۱	۶۵	۱۲	۳	۳	۳۰
۲	۴/۳۵	۲	۶۵	۱۲	۳	۱۵/۶	۳۱۰

جدول ۳ - شرایط پلیمر شدن.

شماره	نوع پایه	شکل ظاهری و رنگ	مقدار محصول (g)
۱	محصول افزایشی نگه داری شده در زمان ۲۰ h	بی شکل و قهوه‌ای کم رنگ	۳/۳۳
۲	محصول افزایشی نگه داری شده در زمان ۹۰ h	بی شکل و قهوه‌ای کم رنگ	۴/۵۲

می شوند. از جمله این بیک ها وجود سه پیک قوی در زوایای کمتر از ۱۵° است که نشان می دهد، فاز  $\alpha$  به فازهای دیگر تبدیل شده و مخلوطی از بلورها به وجود آمده است. این سه پیک ابتدا به شکل سه شاخه پهن است، ولی با گذشت زمان به شکل تک شاخه در می آید. در نهایت، با گذشت زمان نگه داری در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۲۰ h به شکل تک شاخه تیز مشاهده می شود. پس از الکل زدایی از محصول افزایشی، این تک شاخه تیز از بین می رود. در محصولات افزایشی الکل زدایی شده در ناحیه ۲θ کمتر از ۱۵°، پیک پهنی با شدت کم با مرکزیت تقریبی ۲θ برابر ۱۰° مشاهده می شود که بیان گر حالت بی شکل است. با انجام فرایند الکل زدایی به روش شیمیایی مساحت سطح به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. مساحت سطح پایه (۲۸۴۷ m<sup>2</sup>/g) بسیار بیشتر از مساحت سطح محصول افزایشی (۵۷-۲/۸ m<sup>2</sup>/g) است. با افزایش مساحت سطح پایه و نیز افزایش زمان پلیمر شدن مقدار محصول و واکنش پذیری کاتالیزور به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد.

کاتالیزورهای به دست آمده نیز شکل کروی خاصی مشاهده نمی شود و در پایه و کاتالیزور، هر دو فرایند خرد شدن مشاهده می شود (جدول ۲). پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از دو کاتالیزور تهیه شده در یک راکتور یک لیتری از نوع بوچی، به مدت ۱ h در فشار ۳ bar و دمای ۶۵°C و با استفاده از ۱۲ mL تری اتیل آلومینیم (۱ مولار) انجام شد. در **جدول ۳** شرایط پلیمر شدن پروپیلن آورده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، افزایش مساحت سطح به کمتر از دو برابر باعث افزایش واکنش پذیری به بیش از ده برابر شده است. اگرچه در این افزایش، زمان پلیمر شدن هم (به مقدار دو برابر) اثر داشته است.

## نتیجه گیری

با محصول افزایشی منیزیم کلرید با اتانول پیک شاخص منیزیم کلرید مصرفی در ۲θ برابر با ۱۵° کاملاً از بین رفته و پیک های جدیدی ظاهر

## مراجع

1. Pasquini N., *Propylene Handbook*, Hanser, 2005.
2. Rubin H., Federica M., Gianni P., Cor E.K., and John C., Effects of MgCl<sub>2</sub> Crystallographic Structure on Active Centre Formation in Immobilized Single-Centre and Ziegler-Natta Catalysts for Ethylene Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1732-1738, 2008.
3. Cecchin G., Marchetti E., and Baruzzi G., On the Mechanism of Polypropene Growth over MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> Catalyst Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1987-1994, 2001.
4. Sacchetti M., Govoni G., and Fait A., Magnesium Dichloride-alcohol Adducts, Process for their Preparation and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 6,407,028*, 2002.
5. Soga K., Shiono T., and Doi Y., Effect of Ethyl Benzoate on the Copolymerization of Ethylene with Higher  $\alpha$ -olefins over



- TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> Catalytic Systems, *Polym. Bull.*, **10**, 168-174, 1983.
6. Simon A. and Grobler A., Some Contributions to the Characterization of Active Sites in Mg-supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **18**, 3112-3119, 1980.
  7. Jamjah R., Zohouri G.H., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekomanesh M., and Pouriari M., Morphological Study of Spherical MgCl<sub>2</sub>.nEtOH Supported TiCl<sub>4</sub> Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3829-3834, 2006.
  8. Ye Z.Y., Wang L., Feng L.F., Gu X.P., Chen H.H., Zhang P.Y., Pan J., Jiang S., and Feng L.X., Novel Spherical Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization and Copolymerization. I. Spherical MgCl<sub>2</sub> Support, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3112-3119, 2002
  9. Sacchetti M., Govoni G., and Fait A., Magnesium Dichloride-Alcohol Adducts, Process for their Preparation and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 6,323,152*, 2001.
  10. Piero S., Silvia B., Angiolina C., Roberto S., and Isabella C., Stoichiometric Compounds of Magnesium Dichloride with Ethanol for the Supported Ziegler-Natta Catalysis: First Recognition and Multidimensional MAS NMR Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 12881-12893, 2003.
  11. Evangelisti D. and Collina G., Magnesium Dichloride-Ethanol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 7,060, 763 B2*, 2006.
  12. Nooijen G.A.H., On the Importance of Diffusion of Cocatalyst Molecules through Heterogeneous Ziegler/Natta Catalysts, *Eur. Polym. J.*, **30**, 11-15, 1994.
  13. Michele V., Philip E.S., Faisal M.A., Sophia S., Sabina A., and Charles M.D., Polymeric δ-MgCl<sub>2</sub> Nanoribbons, *Inorganica Chimica Acta*, **359**, 2513-2518, 2006.
  14. Kashiwa N. and Yoshitake J., The Influence of the Valence State of Titanium in MgCl<sub>2</sub>-supported Titanium Catalysts on Olefin Polymerization, *J. Macromol. Chem.*, **185**, 1133-1138, 1984.
  15. Bart J.C.J. and Roovers W., Magnesium Chloride - Ethanol Adducts, *J. Mat. Sci.*, **30**, 2809- 2820, 1995.
  16. Natta G., Une Nouvelle Classe de Polymeres d'α-olefines ayant une Regularite de Structure Exceptionnelle, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143-154, 1955.
  17. Debras G., Standaert A., and D'Haese H., Production of Powder Catalysts, *US Pat. 6,420,303*, 2002.
  18. Vermal Y.Y., Zakharov V.A., Bukatova Z.K., Shkurina G.P., Yechevskaya L.G., Moroz E.M., and Sudarova S.V., Polymerization of Propylene with Highly Active Titanium-magnesium Catalysts, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **22**, 23-30, 1980.
  19. Pakkanen T.T., Vahasarja E., Iiskola E., and Sormunen P., Modification of Olefin Polymerization Catalysts. III. A <sup>13</sup>C CP-MAS NMR Study of Silyl Ethers on the MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Catal.*, **121**, 248-254, 1990.
  20. Haukka S. and Saastamoinen A., Determination of Chromium and Titanium in Silica Based Catalysts by Ultraviolet/Visible Spectrophotometry, *Analyst*, **117**, 1381-1384, 1992.