

Ziegler-Natta Catalyst Preparation Process: Influential Parameters on Particles Morphology and Activity of Catalyst in Propylene Polymerization

Hassan Arabi*, Hossein Abedini, Hamid Dolatshahi, and Gholam-Reza Nejabat

Faculty of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 1 May 2012, accepted 24 June 2013

ABSTRACT

Different parameters including temperature and amount of titanium tetrachloride (TiCl_4) were examined with respect to Ziegler-Natta catalyst morphology and the catalyst performance during its preparation process. The results show that optimum catalyst activity and morphology are achieved when the process is carried out in two stages. In the first stage of the process, the spherical morphology of the catalyst particles of their support (magnesium chloride/ethanol adduct) with TiCl_4 were maintained by gradual increases in reaction temperature from subzero (-5°C) to high temperature (90°C), while the sudden increase of temperature resulted in fragmentation of catalyst particles to non-spherical and very small size species. The effect of the highest temperature limit of this step showed that as the temperature went beyond 90°C the activity of the catalyst decreased. The second step of the reaction showed that by injection of TiCl_4 at high temperature (80 - 90°C) the catalyst activities were at the highest point. Study on the final washing of the catalyst showed that at high temperature of washing the catalyst performed its best activity. It can be said that at high temperatures, the probable poisonous adducts which originated from the reaction with TiCl_4 could be washed effectively. Finally, according to the obtained results, the optimal operation conditions in catalyst preparation process were proposed those which resulted in high activity and spherical morphology.

Keywords:

Z-N catalyst,
polymerization,
polypropylene,
activity,
morphology

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.arabi@ippi.ac.ir

اثر عوامل مختلف در فرایند ساخت کاتالیزور زیگلر - ناتا بر فعالیت و شکل‌شناسی ذرات کاتالیزور در پلیمرشدن پروپیلن

حسن عربی*، حسین عابدینی، حمید دولتشاهی، غلامرضا نجابت

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۱/۲/۱۲، پذیرش: ۹۲/۴/۳

چکیده

در این پژوهش، اثر عوامل مختلف در فرایند ساخت کاتالیزور زیگلر- ناتای نسل چهارم، شامل دما و غلظت تیتانیم تتراکلرید بر شکل‌شناسی و عملکرد کاتالیزور بررسی شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد، بهترین کاتالیزورها چه از لحاظ شکل‌شناسی و چه از لحاظ فعالیت هنگامی حاصل می‌شود که فرایند ساخت آنها در دو مرحله انجام شود. در مرحله اول واکنش یعنی واکنش نگه‌دارنده کاتالیزور (محصول افزایشی از منیزیم کلرید و اتانول که دارای شکل‌شناسی کاملاً کروی است) با تیتانیم تتراکلرید، افزایش تدریجی دمای واکنش از دماهای زیر صفر (5°C) تا دماهای زیاد (90°C) به حفظ شکل‌شناسی کاملاً کروی ذرات کاتالیزور کمک می‌کند، در حالی که افزایش سریع و ناگهانی دما منجر به تشکیل ذراتی با شکل‌شناسی غیرکروی و ریز می‌شود. همچنین، بررسی اثر حد بالای دمای استفاده شده نیز نشان داد، با گذشتن از این حد (90°C)، فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد. بررسی مرحله دوم واکنش نیز نشان داد، در این مرحله اضافه‌شدن تیتانیم تتراکلرید باید در دمای زیاد ($80-90^{\circ}\text{C}$) انجام شود. در غیر این حالت، کاتالیزورهایی با فعالیت‌های بسیار کم حاصل می‌شوند. بررسی اثر دمای شست‌وشوی نهایی کاتالیزور نیز نشان داد، انجام عمل شست‌وشو در دماهای زیاد منجر به حصول کاتالیزورهایی با فعالیت بیشتر می‌شود. در واقع، در دماهای زیاد ترکیبات غیرفعال‌کننده موجود در محیط به نحو مؤثرتری در تیتانیم تتراکلرید و تولوئن داغ حل شده و از سطح کاتالیزور و محیط واکنش حذف می‌شوند. در نهایت، با توجه به بررسی‌های انجام شده شرایط بهینه برای ساخت کاتالیزور با شکل‌شناسی و فعالیت زیاد در فرایند پلیمرشدن پروپیلن پیشنهاد شده است.

واژه‌های کلیدی

کاتالیزور زیگلر - ناتا،
پلیمرشدن،
پلی‌پروپیلن،
فعالیت،
شکل‌شناسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.arabi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌اولفین‌ها گروه شگفت‌انگیز و جالبی از مواد را تشکیل می‌دهند که دربرگیرنده موادی با حجم تولید و مصرف زیاد از قبیل پلی‌اتیلن‌ها و پلی‌پروپیلن‌ها هستند. پیش‌رفت‌های شگرف علمی و فناوری در این زمینه منجر به رشد سریع، موفق و به نظر بی‌پایان این گروه از مواد شده است. روند توسعه صنعتی پلی‌اولفین‌ها در ۴۰ سال گذشته بسیار شدید و غیرقابل باور بوده است. علت اصلی این رفتار غیرعادی را می‌توان به پیچیدگی ذاتی و تنوع مراکز فعال در سامانه‌های کاتالیزوری مربوط دانست که قابلیت تولید پلی‌اولفین‌هایی با خواص بسیار متنوع را دارند [۱]. اگر مراحل این توسعه‌های شگرف تنها از لحاظ علمی بررسی شود، موفقیت‌های حاصل شده در این زمینه به ترتیب شامل کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در سال ۱۹۵۲، کشف کاتالیزورهای نگه‌داری شده روی $\delta\text{-MgCl}_2$ برای تولید PE در سال ۱۹۶۸ و در نهایت کشف کاتالیزورهای نگه‌داری شده روی $\delta\text{-MgCl}_2$ برای تولید پلی‌پروپیلن در سال ۱۹۷۵ است [۱].

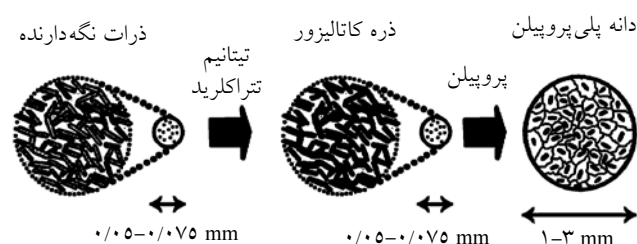
در کنار توسعه این کاتالیزورها، فناوری فرایند آنها نیز بهبود یافت و از فرایندهای اولیه دوغابی به فرایندهای توده و فاز گازی رسید که به دلیل عدم نیاز به حلال، علاوه بر اینکه از لحاظ زیست‌محیطی مورد اقبال عمومی قرار گرفت، صرفه‌جویی در منابع تجدیدنپذیر هیدروکربنی را نیز به همراه داشت. توسعه هم‌زمان دو بخش مزبور منجر به رشد بسیار سریع در تولید پلی‌اولفین‌ها به‌ویژه پلی‌پروپیلن شد. به نحوی که مقدار تولید آن از ۱۰۰۰۰ کیلوتن در سال در اواخر دهه ۱۹۹۰، به ۴۵۰۰۰ کیلوتن در سال ۲۰۰۷ و ۵۹۰۰۰ کیلوتن در سال ۲۰۱۰ افزایش یافت [۲،۳].

همان‌طور که گفته شد، کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا انقلاب بزرگی در تولید پلی‌اولفین‌ها به‌ویژه پلی‌پروپیلن ایجاد کرد، چرا که پروپیلن قابلیت پلیمر شدن با فرایند ساده رادیکالی را ندارد. با گسترده شدن پژوهش‌ها روی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، پیشرفت‌ها و بهبودهای زیادی در این دسته از کاتالیزورها حاصل شده و نسل‌های مختلفی از این کاتالیزورها ساخته شدند. از این میان، کاتالیزورهای زیگلر-ناتای نسل چهارم در حال حاضر به‌طور گسترده در بسیاری از فرایندهای صنعتی تولید پلی‌پروپیلن به‌کار می‌روند. این نسل از کاتالیزورها از اجزای مختلفی تشکیل شده‌اند [۴-۵]. این اجزا عبارت‌اند از: نگه‌دارنده نوع $\delta\text{-MgCl}_2$ [۶، ۵، ۱]، الکترون‌دهنده داخلی عموماً نوع استرهای چنددندانه‌ای که برای تنظیم فضاویژگی کاتالیزورها استفاده می‌شود [۷-۱۱] و در نهایت تیتانیوم تتراکلرید که در حقیقت مرکز فعال این کاتالیزورها در واکنش پلیمر شدن آلفا-اولفین‌ها عنصر تیتانیوم است.

از اهداف مهمی که در سامانه‌های مختلف کاتالیزوری دنبال می‌شود، توزیع مراکز فعال روی نگه‌دارنده‌های متخلخل و دارای مساحت سطح زیاد است. این موضوع باعث شده که نفوذ مونومر به درون ذرات کاتالیزور و دسترسی به این مراکز برای مونومرها بیشتر شود. همچنین، گرما از این مراکز راحت‌تر انتقال می‌یابد. بنابراین، کارایی بیشتری از کاتالیزور حاصل می‌شود [۴].

در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا علاوه بر افزایش مقدار دسترسی به مراکز فعال، عوامل الکترونی نگه‌دارنده نیز بر فعالیت کاتالیزور اثرگذار است. در کنار مزایای یاد شده از اهداف بسیار مهم دنبال شده در تهیه این کاتالیزورها، تولید آنها به شکل کروی است که در اثر پدیده کپی‌برداری، شکل آنها به پلیمر نهایی انتقال می‌یابد [۱۷-۱۲]. در کنار این موضوع، ذرات پلیمر باید از اندازه خوبی برخوردار باشند و ذرات ریز و پودر کم باشد. این ذرات به دلیل دمای ذوب کم باعث ایجاد گرفتگی در راکتورها می‌شوند و فرایند جرم‌گرفتگی (fouling) رخ می‌دهد [۳]. از طرف دیگر، پدیده انفجار ذرات ریز پلیمر نیز حائز اهمیت است [۳].

برای رفع تمام مشکلات بیان شده، در ساخت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از نگه‌دارنده استفاده می‌شود. ترجیحاً بهتر است که نگه‌دارنده‌ها و کاتالیزورهای نهایی نیز کروی باشند که در اثر پدیده نسخه‌برداری در نهایت ذرات پلیمر نیز به شکل کروی حاصل شوند (طرح ۱) [۱۷-۱۲]. ایجاد ذرات پلیمر به شکل کروی در صنایع پتروشیمی اهمیت بسیار زیادی دارد. از دلایل گفتنی برای ایجاد ذرات کروی این است که انتقال و جابه‌جایی ذرات پلیمر کروی آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر است. ذرات کروی به دلیل پخش‌شوندگی بهتر در کنار یکدیگر فضای کمتری اشغال می‌کنند. بنابراین، هزینه‌های انبارداری و ذخیره‌سازی کمتر می‌شود. همچنین، عملیات پایین‌دستی مربوط به ذوب کردن و حبه‌سازی حذف [۲۰-۱۸] و تغییر شکل ذرات کروی در اکسترودرها ساده‌تر می‌شود، در نتیجه فرایندپذیری بهتری نشان می‌دهند [۲۰]. از آنجا که این ذرات کروی نیاز به ذوب و حبه‌سازی دوباره



طرح ۱- فرایند نسخه‌برداری در پلیمر شدن پروپیلن به کمک کاتالیزور زیگلر-ناتا نسل چهارم.

ندارند، دانه‌های پلیمر نهایی فاقد هر نوع تاریخیچه گرمایی هستند و گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری ناچیز خواهد بود [۲۱، ۳]. با توجه به مطالب بیان شده می‌توان گفت، اغلب پیش‌رفت‌های علمی و فناوری حاصل شده در صنعت پلی‌اولفین بر اساس شناخت کاتالیزور در مرحله اول و در مراحل بعد شناخت فرایند، محصولات و در نهایت کاربرد آنهاست. با توجه به اهمیت بسیار زیاد درک و دستیابی به فناوری ساخت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، در این پژوهش اثر تغییر پارامترهای دما و غلظت تیتانیم تتراکلرید در فرایند ساخت کاتالیزور بررسی شد. همچنین، اثر این عوامل روی نحوه عملکرد کاتالیزور نهایی، به‌ویژه از لحاظ فعالیت و کنترل شکل‌شناسی بررسی شده است که با توجه به مطالعات انجام شده در این زمینه تاکنون گزارشی مبنی بر بررسی اثر این عوامل روی ویژگی‌های کاتالیزور مدنظر عنوان نشده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از محصول افزایشی منیزیم کلرید - اتانول ($MgCl_2 \cdot nC_2H_5OH$) تهیه شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران [۱۷]، هپتان از پتروشیمی اراک، گاز نیتروژن ۹۹/۹۹۹٪ شرکت رهام، پروپیلن پتروشیمی بندر امام، تیتانیم تتراکلرید ۹۹٪، کلسیم هیدرید ۹۷٪، هیدروژن پراکسید و سولفوریک اسید همگی تهیه شده از شرکت Merck استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای بررسی شکل‌شناسی و اندازه ذرات نگه‌دارنده‌های ساخته شده و نیز پلیمرهای ساخته شده دستگاه SEM به کار گرفته شد. پس از پوشش دادن نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا (برای رساناکردن سطح نمونه‌ها) تصاویر مدنظر از آنها ثبت شد. دستگاه‌های استفاده شده نوع VEGA EMITECH K450X و Stereo Scan 360 (Cambridge Instrument) بودند. مقدار تیتانیم کاتالیزورهای ساخته شده نیز به کمک دستگاه UV مشخص شد [۲۲]. پلیمرشدن در راکتور Buchi مجهز به سامانه‌های کنترل دما، فشار و سرعت همزن انجام شد.

روش‌ها

ساخت کاتالیزور

در این پژوهش، روش کلی ساخت کاتالیزورها بر اساس روش‌های

گفته شده در منابع مختلف [۲۸-۲۳، ۱۲] بوده است. در تمام این روش‌ها، واکنش نگه‌دارنده و $TiCl_4$ حداقل در دو مرحله انجام شد. شرایط واکنش مرحله اول ملایم‌تر از شرایط واکنش در سایر مراحل بود. در روش استفاده شده در پژوهش حاضر در مرحله اول، ابتدا مقدار مشخصی $TiCl_4$ به درون راکتور ساخت کاتالیزور تزریق شد. پس از سردکردن آن تا دمای زیر صفر ($-5^\circ C$)، مقدار لازم از محصول افزایشی منیزیم کلرید- اتانول به درون راکتور انتقال داده شد. پس از آن دمای راکتور مرحله‌ای تا $60^\circ C$ افزایش یافت. در این دما، مقدار معینی الکترون‌دهنده داخلی به راکتور تزریق شده و شرایط به مدت مشخصی در این دما حفظ شد. پس از آن با افزایش دما تا $90^\circ C$ ، واکنش در این دما به مدت معینی ادامه یافت. محیط واکنش نیز با تولوئن چند مرتبه شست‌وشو داده شد. در مرحله دوم واکنش، مقدار مشخصی $TiCl_4$ به راکتور تزریق شد، با افزایش دما تا $120^\circ C$ واکنش به مدت ۳ h در این دما ادامه یافت. پس از آن، محصول واکنش چند مرتبه با تولوئن در دمای زیاد و در دمای $80^\circ C$ چند مرتبه با هپتان شسته شد تا در نهایت محلول شست‌وشو فاقد تیتانیم شود. سپس، کاتالیزور با جریان گاز نیتروژن خشک و محصول نهایی به حالت پودر سبزرنگ حاصل شد.

پلیمرشدن

تمام واکنش‌های پلیمرشدن درون راکتور Buchi یک‌لیتری مجهز به سامانه‌های کنترل دما، فشار و سرعت همزن انجام شد. برای شروع واکنش، دمای راکتور به $45^\circ C$ افزایش یافت. پس از پایدارشدن شرایط دمایی راکتور، مقدار ۵۰۰ mL از n-هپتان در دمای محیط زیر جو گاز آرگون از محل تزریق به داخل راکتور اضافه شد. پس از آن مخلوط TEA و الکترون‌دهنده خارجی رقیق‌شده در n-هپتان از یک مخزن ویژه زیر جو گاز آرگون به درون راکتور تزریق شد. در تمام واکنش‌ها، تزریق TEA پیش از تزریق کاتالیزور انجام می‌شود تا بدین ترتیب کوچک‌ترین ناخالصی‌های احتمالی در محیط واکنش مانند بخار آب یا اکسیژن یا ترکیبات قطبی از راه واکنش با TEA از بین برود. پس از ۵ min، مقدار مطلوب گاز هیدروژن به‌وسیله سامانه کنترل‌کننده جریان گاز Buchi به راکتور تزریق می‌شود. پس از تزریق هیدروژن، مقدار دلخواه کاتالیزور (حداقل ۱۰ mg) و مقادیر اضافی محاسبه شده TEA و الکترون‌دهنده خارجی به تناسب مقدار وزن کاتالیزور اضافه شده، به‌وسیله مخزن ویژه زیر جو گاز آرگون تزریق شد. به محض تزریق، شیر پروپیلن باز و نرم‌افزار کنترل جریان پروپیلن اجرا شد تا جریان مونومر پروپیلن یا به عبارتی فشار راکتور را کنترل کند. هم‌زمان با آن راکتور گرم می‌شود تا به شرایط دما و

راکتورها و لوله‌های انتقال از لحاظ صنعتی قابل قبول نیست. بنابراین، یکی از محورهای این پژوهش بررسی اثر عوامل مختلف روی مقدار تیتانیم قرار گرفته روی نگه‌دارنده است. بررسی اثر دمای آغاز واکنش $TiCl_4$ و نگه‌دارنده ($MgCl_2 \cdot nEtOH$) در مرحله اول واکنش نشان داد که با انتخاب دمای واکنش آغاز بیشتر از $0^\circ C$ ساختار کاتالیزور نهایی سست شده و به سادگی خرد می‌شود. همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، با انتخاب دمای $5^\circ C$ شکل‌شناسی کاتالیزور نهایی بی‌شکل خواهد بود. دلیل این مشاهدات سرعت زیاد واکنش $TiCl_4$ و الکل موجود در نگه‌دارنده است [۳۳]. این واکنش بسیار سریع، گرم‌زا و همراه با تولید گاز HCl بوده و شدت تولید این گاز نیز از عوامل خردشدن کاتالیزور است.



در مرحله دوم، واکنش برای بررسی اثر دمای آغاز واکنش $TiCl_4$ (دمای تزریق $TiCl_4$ در مرحله دوم) و محصول به دست آمده در مرحله قبل روی ویژگی‌های کاتالیزور، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها در دماهای تزریق متفاوت مطابق با داده‌های مندرج در جدول ۱ طراحی و انجام شد. نتایج حاصل در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار تیتانیم بارگذاری شده در کاتالیزور با تغییر دمای تزریق دوم تغییر می‌کند. با افزایش دمای تزریق، مقدار تیتانیم بارگذاری شده در کاتالیزور نیز افزایش می‌یابد.

بررسی‌های انجام شده توسط Zakharov و همکاران درباره مقدار جذب الکترون‌دهنده داخلی (EB-DIBP) روی منیزیم کلرید فعال شده در دماهای مختلف، حاکی از آن است که با افزایش دمای واکنش، مقدار جذب الکترون‌دهنده داخلی کاهش می‌یابد [۳۱]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش دما مقدار بی‌نظمی ساختاری

فشار واکنش برسد. بنابراین، یک پیش‌پلیمرشدن غیرهم‌دما برای ایجاد شکل‌شناسی مطلوب انجام می‌شود. به عبارت دیگر، واکنش پلیمرشدن از دمای $45^\circ C$ آغاز شده و به سرعت به شرایط بهینه پلیمرشدن رسانده می‌شود [۲۹].

تعیین وزن مولکولی متوسط گرانروی سنجی (M_v)

وزن مولکولی متوسط گرانروی سنجی پلیمرها در دکاهیدرونفتالین در دمای $1 \pm 135^\circ C$ با استفاده از گرانروی سنج آبلهود مدل SOFICA-CINEVISCO معین شد. وزن مولکولی به کمک معادله مارک-هوینک محاسبه و مقادیر ثابت $k = 0.11$ mL/g و $\alpha = 0.8$ انتخاب شد [۳۰].

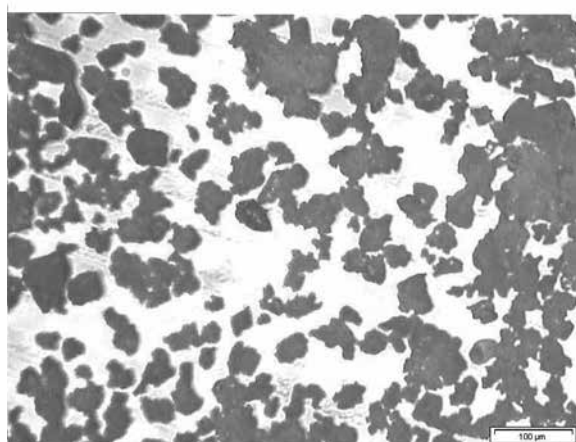
نتایج و بحث

مقدار وابستگی درصد وزنی Ti کاتالیزورهای ساخته شده به عوامل مختلف

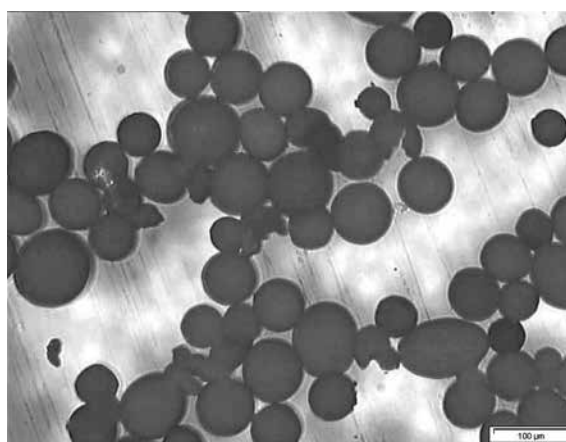
اثر دمای واکنش $TiCl_4$ بر ویژگی‌های کاتالیزورهای ساخته شده

مقدار تیتانیم موجود در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا یکی از عوامل مهم در نحوه عملکرد این کاتالیزورهاست. همان‌طور که در مراجع مختلف ذکر شده است، مقدار قرارگرفتن $TiCl_4$ روی نگه‌دارنده (محصول افزایشی الکل و منیزیم کلرید) محدود است [۳۱،۳۲]. محتوای تیتانیم در محدوده ۱ تا ۴ درصد وزنی کل کاتالیزور را به خود اختصاص می‌دهد [۳۳].

با فراتر رفتن از این حد هنگام پلیمرشدن مقدار درصد ذرات ریز پلی‌پروپیلن افزایش می‌یابد که به دلیل ایجاد گرفتگی و انسداد درون



(ب)



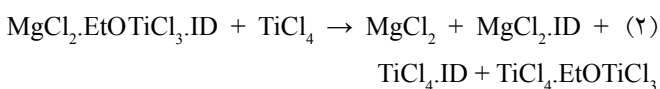
(الف)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از شکل‌شناسی کاتالیزورهای تهیه شده با دمای تزریق اول مختلف: (الف) $-5^\circ C$ و (ب) $5^\circ C$.

جدول ۱- شرایط ساخت کاتالیزورها.

Ti (%)	دمای تزریق $TiCl_4$ در مرحله دوم (°C)	حجم $TiCl_4$ (mL)		شماره کاتالیزور
		مرحله اول	مرحله دوم	
۱/۴	۹۰	۲۵	۵۰	۱
۳/۰۵	۱۲۰	۲۵	۵۰	۲
۳/۶	۹۰	۴۵	۵۰	۳
۴/۶	۱۲۰	۴۵	۵۰	۴
۱/۹۷	۹۰	۳۵	۳۰	۵
۲/۴۶	۱۲۰	۳۵	۳۰	۶
۲/۹۷	۱۰	۲۵	۷۰	۷
۴/۱۳	۱۰۵	۴۵	۷۰	۸

داده می‌شود، بنابراین می‌توان گفت که با انجام این شست‌وشو مقدار سموم کاتالیزور کاهش می‌یابد. از این رو اگر بلافاصله در این دما، تزریق دوم $TiCl_4$ انجام شود، سطوح منیزیم کلرید فعال فرصت کمتری برای برگشت به حالت بلوری منظم اولیه دارند و در نتیجه با قرارگرفتن مولکول‌های تیتانیم تراکلرید در مرحله دوم تزریق روی سطوح منیزیم کلرید، احتمال تجمع مجدد لایه‌ها و صفحات بلوری در منیزیم کلرید، ممانعت از برگشت به ساختار α کمتر می‌شود [۳۴].



همچنین، واکنش بین $TiCl_4$ با باقی‌مانده احتمالی $MgCl_2 \cdot EtOH$ از مرحله اول، ممکن است در مرحله دوم در دمای زیاد واکنش (بیش از

منیزیم کلرید فعال شده کاهش یافته و در نتیجه مقدار اتم‌های منیزیم غیراشباع کاهش می‌یابد. از آنجا که ترکیبات الکترون‌دهنده داخلی روی سطوح غیراشباع (از لحاظ عدد کوئوردیناسیون سطوح ۴ و ۵ کوئوردینه) جذب می‌شوند، می‌توان گفت که احتمالاً با افزایش دما مقدار جمعیت سطوح با عدد کوئوردیناسیون کوچک کاهش یافته و جمعیت سطوح با عدد کوئوردیناسیون بزرگ (۶ کوئوردینه) افزایش می‌یابد.

از آنجا که علت اصلی تزریق دوم تیتانیم تراکلرید در دمای زیاد (البته تا دمایی معین) در فرایند ساخت کاتالیزورهای زیگلر- ناتا، افزایش انحلال‌پذیری نسبی سموم موجود در کاتالیزور از جمله $TiCl_3$ (RO) است [۳۳] و با توجه به اینکه کاتالیزور در مراحل ساخت در دمای $90^\circ C$ ، پس از مدتی سه مرتبه با تولوئن شست‌وشو

جدول ۲- نتایج به‌دست آمده مربوط به فعالیت کاتالیزور و مشخصات پلیمر نهایی.

شماره کاتالیزور	Ti (%)	I.I (%)	M_v	فعالیت کاتالیزور ($g_{pp}/mg_{catalyst}$)
۱	۱/۴	۹۸	$1/68 \times 10^5$	۶۹۰۰
۲	۳/۰۵	۹۹	$1/55 \times 10^5$	۴۴۰۰
۳	۳/۶	۹۸	$1/363 \times 10^5$	۵۸۰۰
۴	۴/۶	۹۹	$1/75 \times 10^5$	۲۷۰۰
۵	۱/۹۷	۹۷	2×10^5	۶۷۰۰
۶	۲/۴۶	۹۸	$1/66 \times 10^5$	۴۰۰۰
۷	۲/۹۷	۹۸	$1/58 \times 10^5$	۳۵۸۰
۸	۴/۱۳	۹۷	$0/73 \times 10^5$	۲۰۰۰

اثر مقدار Ti در کاتالیزور بر مقدار فعالیت آن

با توجه به جدول ۱ می‌توان گفت، هنگامی که درصد Ti در کاتالیزور افزایش می‌یابد و از حدود ۴ فراتر می‌رود، مانند کاتالیزورهای ۴ و ۸ فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد. همچنین، هنگامی که درصد تیتان باقی‌مانده در کاتالیزور کم باشد، مانند کاتالیزور ۱ فعالیت آن افزایش می‌یابد. از این مشاهدات می‌توان احتمال داد که تیتانیم موجود در کاتالیزورهای ۴ و ۸ بیشتر به عنوان عامل غیرفعال‌کننده $TiCl_3(OR)$ بوده است.

با مقایسه نتایج به‌دست آمده مشخص شد، اکثر کاتالیزورهایی که تیتانیم تتراکلرید مرحله دوم آنها در دمای بیشتر تزریق شده، در کاتالیزور نهایی محتوای تیتانیم بیشتری مشاهده شده است. با در نظر گرفتن ارتباط بین محتوای تیتانیم در کاتالیزور نهایی و مقدار مصرفی $TiCl_4$ باید توجه داشت، اگر مقدار زیادی $TiCl_4$ نسبت به مقدار معینی از $MgCl_2 \cdot EtOH$ تزریق شود، فقط تا حد مشخصی $TiCl_4$ روی سطوح منیزیم جذب می‌شوند [۳۱]. با مقایسه کاتالیزورهای ۱ و ۳، ۸ و ۲ و ۴ و ۷ و ۸، می‌توان دریافت، در دماهای تزریق دوم یکسان، اگر مقدار مجموع مصرفی $TiCl_4$ بیشتر باشد، در کاتالیزور نهایی محتوای تیتانیم نیز بیشتر خواهد بود. کاتالیزورهای ۴ و ۸ که دارای حداکثر درصد محتوای تیتانیم (۶/۴ - ۴) در کاتالیزورهای ساخته شده هستند، مجموع $TiCl_4$ حدود ۹۵ mL تا ۱۱۵ mL است. مشاهده شد که مقدار مجموع $TiCl_4$ مصرفی بیشتر از ۹۵ mL اثر زیادی بر محتوای درصد تیتانیم ندارد (با توجه به این نکته که نگاه‌دارنده در جذب $TiCl_4$ محدودیت دارد) [۳۱]. همچنین، کاهش شدید فعالیت کاتالیزور ۸ را می‌توان به استفاده زیاد از $TiCl_4$ (۱۱۵ - mL) طی دو مرحله ارتباط داد. بنابراین می‌توان گفت، اگر مقدار مصرفی در دو مرحله از حد مشخصی نسبت به نگاه‌دارنده فراتر رود، در کاتالیزور نهایی محتوای تیتانیم نیز بیشتر می‌شود که به این دلیل فعالیت کاتالیزور به شدت افت می‌کند.

اثر مقدار تیتانیم در کاتالیزور بر وزن مولکولی پلی‌پروپیلن

به‌طور کلی، نتایج حاصل از M_v به جز موردی خاص نشان می‌دهد که با افزایش درصد Ti مقدار M_v کاهش یافته و با کاهش Ti وزن مولکولی متوسط افزایش می‌یابد. یکی از دلایل این موضوع می‌تواند این باشد که با افزایش درصد تیتان، فعالیت کاتالیزور کاهش یافته یا به عبارت دیگر سموم باقی‌مانده در کاتالیزور زیاد است. مقدار قابلیت رشد زنجیر در گونه‌های حاوی سم کاتالیزور کمتر از سایر گونه‌هاست.

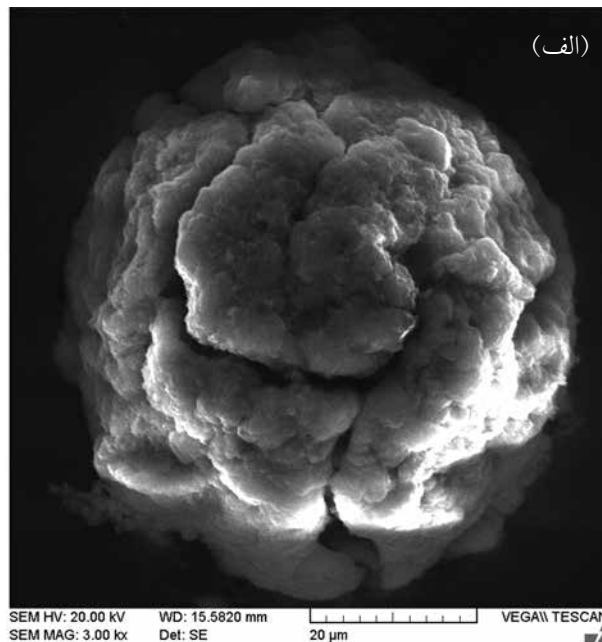
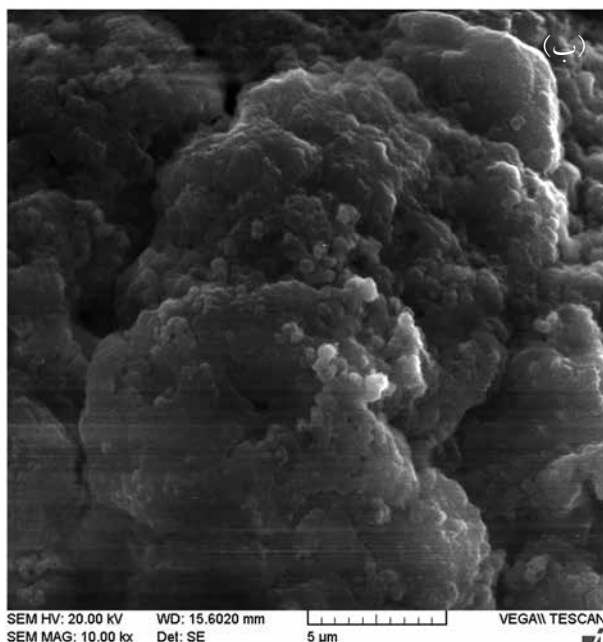
۹۰°C) ادامه یابد و گونه $EtOTiCl_3$ که به عنوان عامل غیرفعال‌کننده برای پلیمرشدن پروپیلن است، دوباره تولید شود. این موضوع افزون بر کاهش فعالیت کاتالیزور منجر به سست شدن ساختار $MgCl_2$ نیز می‌شود و مساحت سطح را افزایش می‌دهد [۳۵]. بنابراین می‌توان گفت، در کاتالیزورهایی با شرایط یکسان به جز دمای تزریق دوم، با افزایش دمای تزریق از ۲۰°C به ۹۰°C مقدار جذب گونه‌های حاوی تیتانیم تتراکلرید در مرحله دوم کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، در دمای زیاد تزریق تیتانیم باقی‌مانده در کاتالیزور به حالت سم افزایش یافته و منجر به کاهش فعالیت می‌شود.

به‌طور خلاصه می‌توان گفت، فرایند الکل‌زدایی در مرحله اول واکنش با $TiCl_4$ آغاز می‌شود و در مرحله دوم پایان می‌یابد. در مرحله اول (واکنش ۱) مقدار قابل توجهی از EtOH موجود در نگاه‌دارنده به $TiCl_3OEt$ تبدیل شده و در مرحله دوم (واکنش ۲)، گونه‌های $TiCl_3OEt$ از سطوح منیزیم کلرید جدا می‌شود و گونه $TiCl_4$ روی این سطوح قرار می‌گیرند [۳].

مقدار $TiCl_4$ تزریق شده

با توجه به نتایج جدول ۱، مقدار تیتانیم باقی‌مانده (loaded titanium) در کاتالیزور به‌طور مستقیم وابسته به مقدار تیتانیم تتراکلرید در تزریق مرحله اول است. مقایسه بین کاتالیزورهای ۱ با ۳ و ۲ با ۴ و ۷ با ۸ نشان می‌دهد، با افزایش مقدار تزریق اول، درصد تیتانیم باقی‌مانده افزایش می‌یابد.

ترکیبات الکترون‌دهنده داخلی قابلیت اتصال به سطوح بلوری منیزیم کلرید را دارند و در نتیجه این سطوح را پایدار می‌کنند [۳۶]. عقیده بر این است که الکترون‌دهنده داخلی می‌تواند در محتوا و توزیع تیتانیم بارگذاری شده در کاتالیزور اثرگذار باشد [۳۷]. با توجه به تشکیل کمپلکس‌های ضعیف‌تر روی سطوح منیزیم کلرید نسبت به الکترون‌دهنده داخلی به وسیله $TiCl_4$ [۳۱] و نقش الکترون‌دهنده داخلی در کنترل و تثبیت $TiCl_4$ روی سطوح منیزیم کلرید [۳۳] و نیز امکان تشکیل کمپلکس بین گونه‌های الکترون‌دهنده با منیزیم کلرید به تنهایی یا با منیزیم کلرید و تیتانیم تتراکلرید یا مشتقات آن روی پایه کاتالیزور [۳۶]، بنابراین می‌توان احتمال داد که ازدیاد درصد وزنی تیتانیم در کاتالیزورها در اثر افزایش $TiCl_4$ در مرحله اول، به دلیل تشکیل کمپلکس الکترون‌دهنده داخلی با $TiCl_4$ است. تشکیل این کمپلکس می‌تواند مانع از جدا شدن گونه‌های آلکوکسی تری‌کلرید اضافی در منیزیم کلرید شود، در نتیجه مقدار نهایی تیتانیم در کاتالیزور افزایش می‌یابد.



شکل ۲- تصاویر SEM کاتالیزور ۳ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۳۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰.

بررسی شاخص تک‌آرایی پلی‌پروپیلن‌ها

نتایج روش استخراج سوکسله برای پلی‌پروپیلن‌های تولیدی در شرایط مختلف پلیمر شدن در جدول ۲ آمده است. با توجه با این نتایج، پلی‌پروپیلن‌های تولیدی دارای فضاویژگی زیاد هستند و به شدت تک‌آرایی‌اند. به‌طوری که شاخص تک‌آرایی آنها در محدوده ۹۹٪-۹۷٪ است.

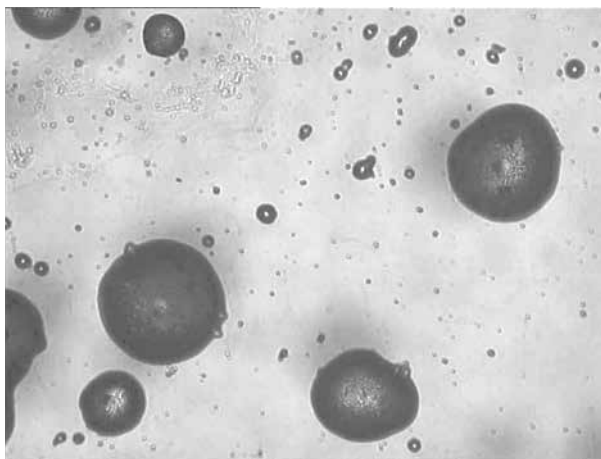
تصاویر SEM

افزون بر مقدار سموم باقی‌مانده در کاتالیزور (از قبیل آلکوکسیدهای تیتانیم)، نوع سازوکار خرد شدن ذرات کاتالیزوری نیز بر فعالیت و رشد ذره اثرگذار است. ساختار ذرات کاتالیزور باید به شکلی باشد که از یک طرف هنگام پلیمر شدن به راحتی در اثر فشار هیدرودینامیک پلیمر در حال رشد شکفته شوند و مراکز جدید کاتالیزور در معرض مونومر قرار گیرد. این موضوع موجب ایجاد فعالیت زیاد می‌شود. از طرف دیگر، باید از استحکام کافی برخوردار باشند که در اثر فشار هیدرودینامیک خرد نشوند. بنابراین، برای حصول دو شرط بیان شده ابتدا باید فرایند پلیمر شدن در شرایط ملایم انجام شود که پلیمر اولیه تولید شده باعث افزایش مقاومت ذرات کاتالیزور در برابر خرد شدن می‌شود. سپس، شرایط اصلی پلیمر شدن اعمال شود. در این بررسی به‌طور کلی کاتالیزورهای ساخته شده در دمای تزریق دوم 90°C علاوه بر ارائه شکل‌شناسی کروی قابل قبول، دارای فعالیت و رشد ذره بیشتری نسبت به کاتالیزورهای ساخته شده در دماهای

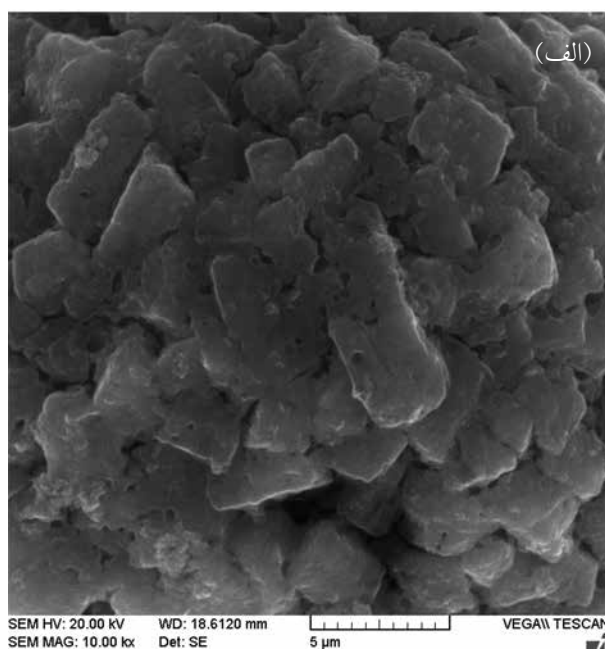
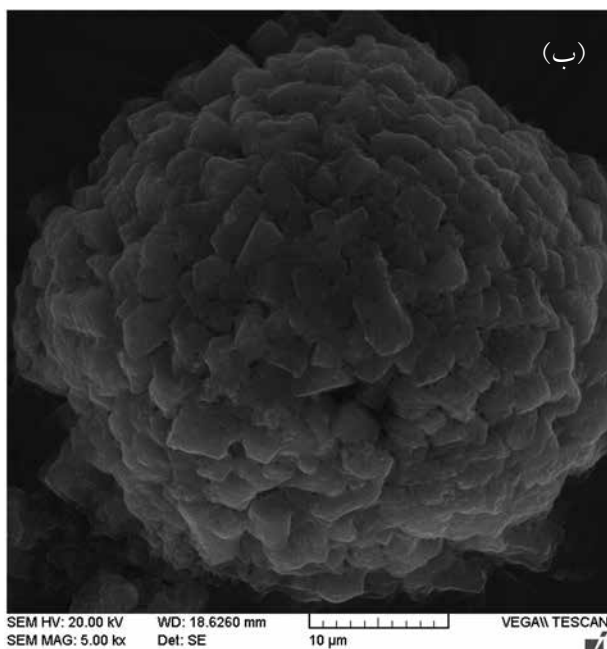
بیشتر بودند.

مقایسه تصاویر به‌دست آمده از کاتالیزور ۳ (شکل‌های ۲ و ۳) و کاتالیزور ۴ (شکل‌های ۴ و ۵) که شرایط یکسان دارند، ولی دمای تزریق آنها متفاوت بوده است، نشان می‌دهد که کاتالیزور ۴ نسبت به کاتالیزور ۳ دارای لبه‌های بلوری کمتری است. با مقایسه تصاویر SEM و میکروسکوپ نوری کاتالیزورها و تصاویر پلیمر حاصل از این کاتالیزورها (شکل ۶) می‌توان احتمال داد که کاتالیزور ۳ سریع‌تر خرد شده (احتمالاً در مرحله پیش پلیمر شدن) و در نتیجه فعالیت کاتالیزور افزایش یافته است.

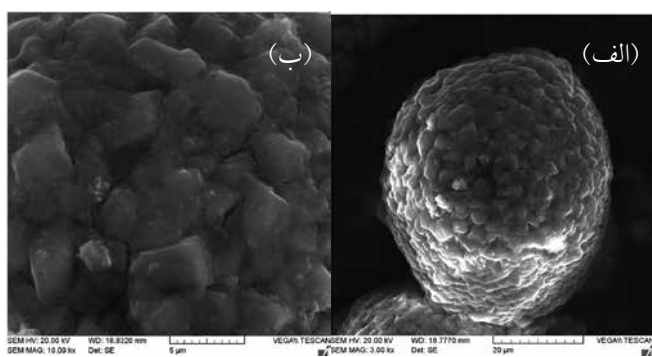
خرد شدن ذرات کاتالیزور نهایی در اثر افزایش بیش از حد TiCl_4 مصرفی در کاتالیزور ۸ مشاهده شد. از دلایل احتمالی، برش بیشتر



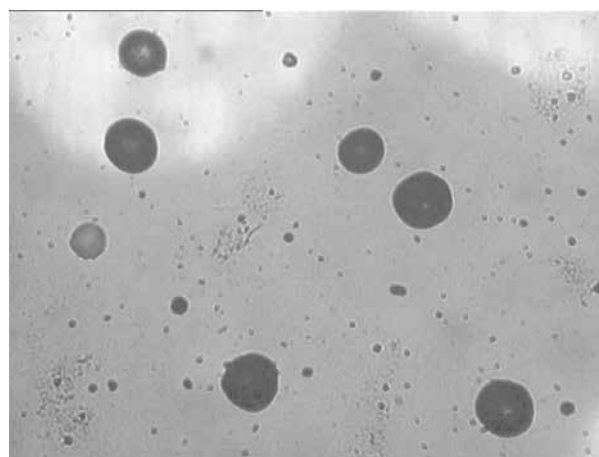
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری ذرات کاتالیزور ۳.



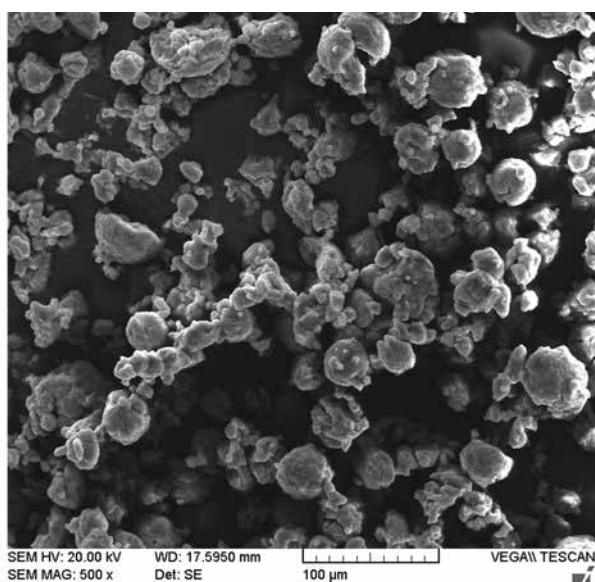
شکل ۴- تصاویر SEM کاتالیزور ۴ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۳۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰.



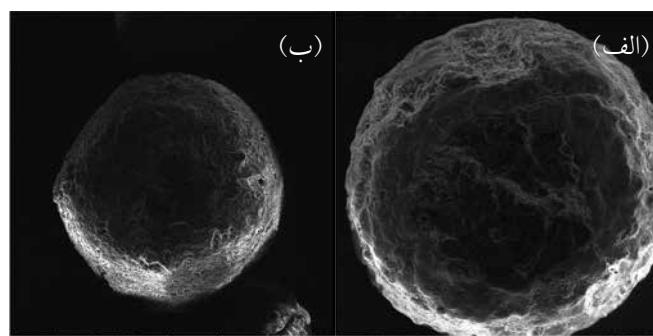
شکل ۷ - تصاویر SEM کاتالیزور ۸ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۳۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نوری ذرات کاتالیزور ۴.



شکل ۸ - تصویر SEM کاتالیزور ۸ با بزرگ‌نمایی ۵۰۰.



شکل ۶- تصاویر SEM ذرات پلیمر حاصل از: (الف) کاتالیزور ۳ و (ب) کاتالیزور ۴.

نشان داد که شکل‌شناسی نگه‌دارنده، نحوه اضافه‌کردن $TiCl_4$ ، نحوه کنترل دمای مراحل ساخت کاتالیزور اثر بسیاری روی شکل‌شناسی و فعالیت کاتالیزورهای نهایی دارد. مرحله اول واکنش نگه‌دارنده (محصول افزایشی منیزیم کلرید و اتانول) و $TiCl_4$ باید در دماهای زیر صفر انجام شود. در غیر این حالت، کاتالیزورهایی با ساختار سست تشکیل می‌شوند. همچنین، مرحله دوم واکنش $TiCl_4$ باید از دماهای زیاد ($90^\circ C$) آغاز شود. در غیر این حالت فعالیت کاتالیزور نهایی کاهش می‌یابد. همچنین، مقدار Ti قرار گرفته روی نگه‌دارنده متأثر از مقدار $TiCl_4$ تزریق شده در هر یک از مراحل است که با تنظیم مقدار $TiCl_4$ تزریقی در هر کدام از آنها می‌توان به مقدار تیتانیم دلخواه در کاتالیزور نهایی دست یافت.

مراجع

- Galli P. and Vecellio G., Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **42**, 396-415, 2004.
- Bell S.L., A Private Report by the Process Economics Program, Polypropylene, PEP Report 128E, SRI Consulting, IHS, September 2011.
- Hoff R. and Mathers R.T., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2010
- Jalili Dil E., Pourmahdian S., Vatankhah M., and Afshar Taromi F., Effect of Dealcoholation of Support in $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts on Catalyst Activity and Polypropylene Powder Morphology, *Polym. Bull.*, **64**, 445-457, 2010.
- Moor E.P., *Polypropylene Handbook*, Hanser, Munich, 1996.
- Vitadello M., Stallworth P.E., Alamgir F.M., Suarez S., Abbrent S., Drain C.M., Di Notto V., and Greenbaum S.G., Polymeric δ - $MgCl_2$ Nanoribbons, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 2513-2518, 2006.
- Evangelisti D., Collina G., Fusco O., and Sacchetti M., Magnesium Dichloride-Ethanol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 7439313 B2*, 2008.
- Sacchetti M., Govoni G., and Fait A., Magnesium Dichloride-Alcohol Adducts, *US Pat. 6686307B2*, 2004.
- Evangelisti D., Collina G., Fusco O., and Sacchetti M., Magnesium Dichloride-Ethanol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 0260024A1*, 2007.
- Evangelisti D. and Collina G., Magnesium Dichloride-ethanol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *WO 082930A2*, 2003.
- Sacchetti M., Govoni G., and Ciarrocchi A., Polymerization Process for the Production of Porous Propylene Polymers and Polymers Therefrom, *E Pat. 0789037B1*, 2008.
- 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 $MgCl_2$ Support, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 3112-3119, 2002.
- Oleshko V.P., Crozier, P.A., Cantrell, R.D., and Westwood, A.D., In-Situ and Ex-Situ Microscopic Study of Gas Phase Propylene Polymerization over a High Activity $TiCl_4$ - $MgCl_2$ Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 34-40, 2001.
- Cecchin G., Marchetti E., and Baruzzi, G., On the Mechanism of Polypropylene Growth over $MgCl_2/TiCl_4$ Catalyst Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1987-1994, 2001.
- Moore E.P., *The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalysts*, Hanser, Munich, 1998
- Kissin Y.V., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **173**, 1 st ed., Elsevier, the Netherlands, 2008.
- Jamjah R., Zohuri G.H., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekomanesh

نتیجه‌گیری

بررسی اثر عوامل مختلف در ساخت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، نسل چهارم روی عملکرد این کاتالیزورها در پلیمرشدن پروپیلن

- M., and Pouryari M., Morphological Study of Spherical $MgCl_2$ -nEtOH Supported $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3829-3834, 2006.
18. Galli P., Luciani L., and Cecchin G., Advances in the Polymerization of Polyolefins with Coordination Catalysts, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 63-89, 1981.
 19. Cipriani C. and Trischman Jr. C.A., New Catalyst Controls LL-DPE' s Particle Geometry, *Chem. Eng.*, **89**, 66-67, 1982.
 20. Galli P., *Popular Plast. Packag.*, **38**, 71-80, 1993.
 21. Smith P., Chanzy H.D., and Rotzinger B.P., Drawing of Virgin UHMW Polyethylene: An Alternative Route to High Strength/High Modulus Materials, *J. Mater. Sci.*, **22**, 523-531, 1987.
 22. Haukka S. and Saastamoinen A., Determination of Chromium and Titanium in Silica-Based Catalysts by Ultraviolet/Visible Spectrophotometry, *Analyst*, **117**, 1381-1384, 1992.
 23. Ferraris M., Rosatti F., Parodi S., Giannetti N., Motroni G., and Albizzati E., Catalyst Components and Catalysts for the Polymerization of Alpha-Olefins, *US Pat. 4399054*, 1983.
 24. Arletti A. and Fait A., Process for the Preparation of a Spherical Support Comprising a Mg Dihalide, *WO 051544 A1*, 2002.
 25. Morini G., Albizzati E., Balbontin G., Baruzzi G., and Cristofori A., Process for the Preparation of Solid Catalyst Components for the Polymerization of Olefins, *E Pat. 0728770A1*, 1996.
 26. Morini G., Albizzati E., Balbontin G., Baruzzi G., and Cristofori A., Components and Catalysts for the Polymerization of Olefins, *E Pat. 0728769A1*, 1996.
 27. Morini G., Balbontin G., Piemontesi F., Fusto M., Vitale G., and Prini G., Magnesium Dichloride-Alcohol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 0217261A1*, 2006
 28. Gulevich Y., Camorati I., Cristofori A., Dallocco T., Morini G., Piemontesi F., and Vitalf G., Magnesium Chloride-Based Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *WO 095472A1*, 2005.
 29. Nassiri H., Arabi H., Hakim S., and Bolandi S., Polymerization of Propylene with Ziegler-Natta Catalyst: Optimization of Operating Conditions by Response Surface Methodology (RSM), *Polym. Bull.*, **67**, 1393-1411, 2011.
 30. Kurata M. and Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, Brandrup J., Immergut E.H., and Grulke E.A. (Eds.), 4th ed., Wiley and Sons, New York , VII/10, 1999.
 31. Stukalov D.V., Zakharov V.A., Potapov A.G., and Bukatov G.D., Supported Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization. Study of Surface Species Formed at Interaction of Electron Donors and $TiCl_4$ with Activated $MgCl_2$, *J. Catal.*, **266**, 39-49, 2009.
 32. Ludwig L.B., Fifty Years of Ziegler Catalysts, The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery, *Rev. Angew. Chem. Int. Ed*, **42**, 5010-5015, 2003.
 33. Forte M.C. and Coutinho F.M.B., Highly Active Magnesium Chloride Supported Ziegler-Natta Catalysts with Controlled Morphology, *Eur. Polym. J.*, **32**, 223-231, 1996.
 34. Cho W., Gun K., and Ken Y., Super Catalyst for Olefin Polymerization, *J. Polym.*, **13**, 603-608 1980.
 35. Li W., Linxian F., Junting X., and Shilin Y., Study on Highly Active Ziegler-Natta Catalysts for Polymerization of Olefins, *Chinese J. Polym. Sci.*, **13**, 41-49, 1995.
 36. Giannini U., Polymerization of Olefins with High Activity Catalyst, *Macromol. Chem. Phys. Suppl*, **5**, 216-219, 1981.
 37. Zhenli M., Li W., Wenqin W., Lianfang F., and Xueping G., Study of Propylene Polymerization Catalyzed by a Spherical $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst System: The Effect of External Donors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 738-742, 2005.