

MgCl₂ Support Preparation Techniques and Their Effects on Ziegler-Natta Catalysts Performance in Propylene Polymerization

Najmeh Hadian, Mehdi Nekoomanesh-Haghighi, Shokoofeh Hakim, and
Naeimeh Bahri-Laleh*

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

Received 6 January 2013, accepted 25 June 2013

ABSTRACT

A primary adduct of MgCl₂.3.3EtOH (A0) was prepared by melt quenching and then it was further dealcoholated by thermal and chemical methods. In thermal dealcoholation, two different support samples with MgCl₂.2.7 EtOH (A1) and MgCl₂.1.8EtOH (A2) formulas were prepared using a controlled temperature-pressure program. XRD spectra of A0, A1 and A2 supports were similar, except with the peaks at 2θ = 8.9 and 9.7 which decreased by moving from A0 to A2. After preparation of support samples, final catalysts were prepared by reacting support samples with TiCl₄ in the presence of diisobutylphthalate as internal electron donor and examined in slurry phase propylene polymerization using TEA as cocatalyst and diphenyldimethoxysilane as external electron donor. The results showed that in the catalysts prepared using thermal dealcoholated supports, surface area and Ti content increase by moving from A0 to A2 (decreasing ethanol content of the support). In this respect, the variation in dealcoholation level, due to different dealcoholation time, influenced the catalytic activity considerably and maximum activity was observed at A1 sample and then by further dealcoholation the catalyst activity was dropped. Also, chemical dealcoholation was carried out using 1 M triethylaluminum (TEA) at 20 and 80°C, and the prepared supports were designated as A3 and A4, respectively. In chemical dealcoholation samples, support structure was totally destroyed and no peak was observed at XRD spectra. The final catalysts were prepared likewise, and examined in slurry phase polymerization of propylene using TEA as cocatalyst. By destruction of support structure, Ti content was decreased significantly and hence the catalyst activity was dropped compared to the catalysts prepared by thermal dealcoholation route.

Keywords:

MgCl₂ support,
dealcoholation,
Ziegler-Natta catalyst,
polymerization,
polypropylene

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

اثر روش‌های تهیه پایه منیزیم کلرید بر کارایی کاتالیزورهای زیگلر - ناتا در پلیمرشدن پروپیلن

نجمه هادیان، مهدی نکومنش حقیقی، شکوفه حکیم، نعیمه بحری لاله*

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

دریافت: ۹۱/۱۰/۱۷، پذیرش: ۹۲/۴/۴

چکیده

در پژوهش حاضر، ابتدا به روش سردکردن مذاب، فعال‌سازی منیزیم کلرید با استفاده از اتانول انجام و محصول افزایشی (A0) $MgCl_2 \cdot 3/3EtOH$ تهیه شد. سپس، الکل‌زدایی از نمونه افزایشی تهیه شده (A0) با روش‌های گرمایی و شیمیایی مدنظر قرار گرفت. در فرایند الکل‌زدایی گرمایی، با اعمال دما و فشار کنترل شده در زمان‌های مختلف، دو پایه A1 و A2 با نسبت متفاوت از اتانول به منیزیم کلرید (به ترتیب برابر با ۲/۷ و ۱/۸) تهیه شد. همچنین، به کمک الکل‌زدایی شیمیایی با استفاده از محلول یک مولار تری‌اتیل آلومینیم (TEA) در دو دمای ۲۰ و ۸۰°C دو پایه دیگر (A3 و A4) تهیه شد. بدین ترتیب ۵ پایه متفاوت A0-A4 تهیه و سپس با نشان دادن تیتانیم تتراکلرید روی تمام پایه‌های تهیه شده در مجاورت دی‌ایزوبوتیل فتالات به عنوان الکترون‌دهنده داخلی، کاتالیزورهای مربوط ساخته شد. پلیمرشدن پروپیلن در شرایط یکسان در مجاورت TEA به عنوان کمک‌کاتالیزور و دی‌متوکسی متیل سیکلوهاگزیل سیلان به عنوان الکترون‌دهنده خارجی برای تمام نمونه‌ها انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد، با کاهش نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید در نمونه‌های تهیه شده با الکل‌زدایی گرمایی، مساحت سطح و درصد تیتانیم قرار گرفته روی آن بیشتر می‌شود. طیف XRD نمونه‌های A1، A0 و A2 مشابه هم بود، با این تفاوت که با حرکت از سمت A0 به A2 ارتفاع پیک ظاهر شده در 9° و 8° کاهش یافت. از طرف دیگر، برای فعالیت کاتالیزور یک مقدار بیشینه در نمونه A1 دیده شد که پس از آن با الکل‌زدایی بیشتر و کاهش بیشتر مقدار اتانول، فعالیت نیز کاهش یافت. در الکل‌زدایی شیمیایی با استفاده از TEA، ساختار پایه به شدت فرو ریخت و هیچ پیکی در آزمون XRD مشاهده نشد. با از هم پاشیدن ساختار پایه، مقدار تیتانیم نشانده شده کاهش پیدا کرده و به موازات آن مقدار فعالیت کاتالیزور هم نسبت به کاتالیزورهای تهیه شده از پایه با الکل‌زدایی گرمایی به شدت کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

پایه $MgCl_2$ ،
الکل‌زدایی،
کاتالیزور زیگلر - ناتا،
پلیمرشدن،
پلی پروپیلن

مقدمه

پلی اولفین ها بیشتر بازار مصرف گرمانرمها را به خود اختصاص داده اند. از بین پلی اولفین ها، پلی پروپیلن به دلیل داشتن خواص برجسته ای از جمله سختی، مقاومت در برابر ضربه، شفافیت، قیمت کم تولید و قابلیت بازیافت به پلیمری پرکاربرد برای استفاده در زمینه های متنوعی از جمله صنایع بسته بندی، خودروسازی و محصولات قالب گیری تبدیل شده است [۱].

بازار جهانی تولید این پلیمر بیش از ۲۰ میلیون تن در سال است که بیشتر از ۸۰٪ این مقدار به وسیله کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتا تولید می شود [۲]. از بین سامانه های کاتالیزوری پیشنهاد شده، سامانه $TiCl_4/MgCl_2$ پیشرفته ترین نوع کاتالیزور در کاربردهای صنعتی است که بازده بسیار زیاد و بهترین کنترل شیمی فضایی روی پلیمرهای حاصل دارد [۳].

مهم ترین عامل اثرگذار روی شکل شناسی پلیمر، شکل شناسی ذرات کاتالیزور است که به نوبه خود از شکل شناسی ذرات پایه الگوبرداری می کند [۴، ۵]. بنابراین شکل شناسی و توزیع اندازه ذرات پایه از عوامل کلیدی در پلیمرشدن با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر-ناتا هستند.

منیزیم کلرید ترکیب کلیدی در پلیمرشدن کاتالیزوری اولفین ها به عنوان پایه برای ترکیبات فلزات واسطه به ویژه تیتانیم تتراکلرید برای تولید مراکز فعال است. اما از آنجا که منیزیم کلرید بی آب دارای مساحت سطح کم و بلورینگی زیاد است، ترکیب مناسبی برای نشان دادن کاتالیزور نیست. بنابراین، منیزیم کلرید باید به شکلی تبدیل شود که قابلیت اتصال تیتانیم تتراکلرید روی آن وجود داشته تا بتواند با تیتانیم تتراکلرید به طور مؤثری کمپلکس تشکیل دهد. به این فرایند، فعال سازی منیزیم کلرید گویند. مطالعات انجام شده در زمینه شناسایی کاتالیزورها نشان می دهد، اتم های منیزیم موجود در سطح منیزیم کلرید فعال نشده (سطح ۰۰۳) به طور کامل اشباع اند. بنابراین، محلی برای اتصال $TiCl_4$ وجود ندارد و از لحاظ شیمیایی غیرفعال است. با آماده سازی پایه منیزیم کلرید، صفحات پایدار (۱۰۴) و نیمه پایدار (۱۱۰) تشکیل می شوند [۶، ۷] و روی یون های منیزیم موجود در این صفحات، جذب تیتانیم تتراکلرید اتفاق می افتد.

به طور عمومی برای فعال سازی منیزیم کلرید سه روش عمده [۸] مکانیکی (معمولا آسیاب گلوله ای) [۹-۱۱]، مکانیکی همراه با روش های شیمیایی (آسیاب گلوله ای همراه با واکنش شیمیایی) [۱۲] و روش های کاملاً شیمیایی [۱۳-۱۵] استفاده می شود. از میان روش های گفته شده، روش های شیمیایی مناسب ترند [۱۶]. در روش شیمیایی، α -منیزیم کلرید با یک باز لوئیس (عمدتاً اتانول) واکنش

داده و تولید محصول افزایشی می کند. حذف کنترل شده باز لوئیس از سطح محصول افزایشی منجر به تولید پایه جامدی با ساختار متفاوت شده که در تهیه کاتالیزورهای بسیار فعال استفاده می شود.

بنابراین، روش رایج برای تهیه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا استفاده از محصول افزایشی با فرمول $MgCl_2.nEtOH$ است که n می تواند از ۱ تا ۶ متغیر باشد [۱۷، ۱۸]. پس از ساخت محصول افزایشی باید الکل به دام افتاده در ساختار آن را خارج کرد. زیرا باقی ماندن الکل در داخل منافذ پایه، باعث مصرف بیشتر $TiCl_4$ شده و کارایی روش کاهش می یابد. همچنین، با خارج کردن الکل از منیزیم کلرید کروی می توان تخلخل بهتری در ساختار پایه ایجاد و مساحت سطح آن را افزایش داد [۱۹]. کنترل روی ساختار $MgCl_2.nEtOH$ که به عنوان پایه در ساخت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا استفاده می شود، نکته کلیدی برای تنظیم فعالیت و شکل شناسی کاتالیزور است. گزارش های بسیاری درباره نحوه تهیه محصول افزایشی $MgCl_2.nEtOH$ و سپس خارج کردن الکل موجود در آن با استفاده از روش های مختلف منتشر شده است [۲۰، ۲۱]. اما هنوز هم مقدار اثر انواع روش ها روی ساختار بلوری و فعالیت کاتالیزور، به درستی روشن نیست و پژوهش ها همچنان ادامه دارد.

با توجه به این نکته که الکل زدایی از محصول افزایشی $MgCl_2.nEtOH$ بخش مهمی از فرایند تهیه پایه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است، در این مطالعه دو روش متداول الکل زدایی گرمایی و شیمیایی بررسی و مقایسه شده است.

تجربی

مواد

منیزیم کلرید بی آب ۹۸٪، اتانول مطلق (بیش از ۹۹/۹٪)، کلسیم هیدرید و تیتانیم تتراکلرید (۹۹٪) از شرکت Merck آلمان و روغن سیلیکون ۹۹٪ با گرانیوی ۵۰۰ cP از شرکت Davo آمریکا تهیه شدند. دی ایزوبوتیل فتالات به عنوان الکترون دهنده داخلی و ترکیب آلی سیلان به نام دی متوکسی متیل سیکلوهگزیل سیلان که به عنوان الکترون دهنده خارجی استفاده شدند، از پتروشیمی اراک تهیه و با کلسیم هیدرید خشک شدند. هپتان، هگزان و تولوئن از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه و پس از تقطیر در مجاورت کلسیم هیدرید در ظرف حاوی نوار سدیم و غربال مولکولی ۴ Å نگه داری شدند. تری اتیل آلومینیم از شرکت Schering آلمان تهیه شد. گاز نیتروژن نوع ۵ (خلوص ۹۹/۹۹۹٪) از شرکت رهام و پروپیلن با درجه

در مدت زمان ۳۰ min افزایش یافت. تعلیق حاصل به مدت ۶ h در شرایط گفته شده نگه داشته شد. سپس به راکتور دیگری که حاوی ۵۰۰ mL هگزان با دمای 30°C بود، منتقل شد. تعلیق حاصل به مدت ۶ h در دمای یاد شده همزده شد و پس از آن محلول بالای آن تحت نیتروژن سرریز شد. محصول جامد چند بار با هگزان شسته شد تا روغن سیلیکون خارج شود. در انتها، محصول صاف شده و در دمای محیط در خلأ خشک شد. پس از خشک کردن محصول افزایشی با استفاده از روش های TGA و NMR، نسبت مولی $[\text{EtOH}]/[\text{MgCl}_2]$ برابر با ۳/۳ به دست آمد.

الکل زدایی محصول افزایشی $\text{MgCl}_2.3/3\text{EtOH}$ به روش گرمایی

محصول افزایشی تهیه شده به روش سردکردن مذاب با مقدار الکل اولیه ۳/۳، با استفاده از جریان گاز نیتروژن تحت یک برنامه دما-فشار قرار گرفت و الکل آن از راه گرمادهی جدا شد. نمودار مربوط به برنامه دما-فشار در شکل ۱ آورده شده است.

الکل زدایی محصول افزایشی $\text{MgCl}_2.3/3\text{EtOH}$ به روش شیمیایی

در این روش، تری اتیل آلومینیم با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به الکل موجود در پایه، قطره قطره از دمای 10°C تا صفر درجه طی ۱ h به محصول افزایشی اضافه شد. سپس، دما به آرامی برای یک نمونه به 20°C در مدت زمان ۱۵ min و برای نمونه دیگر به 80°C طی ۶۰ min افزایش یافت. نمونه ها ۲ h در این دما نگه داشته شدند. در مرحله آخر، شست و شو با تولوئن و هپتان طی چند مرحله انجام و در نهایت پایه تهیه شده در دمای اتاق تحت خلأ خشک شد.

تهیه کاتالیزور

پیش از شروع تهیه کاتالیزور، راکتور تهیه کاتالیزور کاملاً خشک و با جریان نیتروژن هوازدايي شد. سپس، دمای راکتور تا 5°C کاهش

پلیمرشدن از پتروشیمی مارون تهیه شد.

دستگاه ها

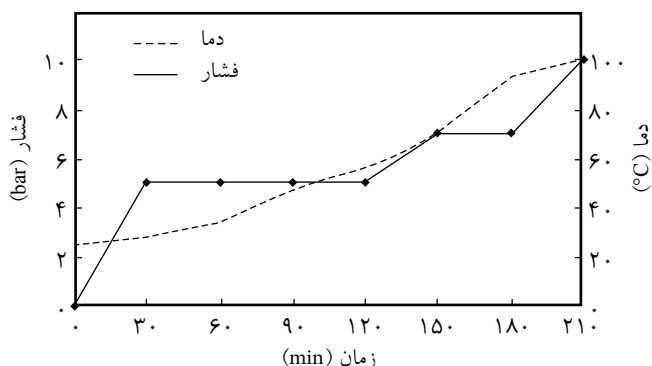
پراش سنج پرتو X (XRD) ساخت شرکت Siemens مدل D-5000 به کار گرفته شد. طیف XRD نمونه ها با استفاده از فیلتر نیکل و تابش $\text{Cu K}\alpha$ ، ۲۵ mA، ۴۰ kV با سرعت $3^{\circ}/\text{min}$ اندازه گیری شده است. از این روش، برای بررسی ساختار بلوری پایه استفاده شد. برای اندازه گیری مساحت سطح نمونه ها از روش جذب سطحی BET و از دستگاه ساخت شرکت Quantachrom مدل CHEM BET 3000 استفاده شد. برای بررسی شکل شناسی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل VEGA 3 SBH\TESCAN, Brno استفاده شد. طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ساخت شرکت Bruker مدل Avance Bpx-400 MHz بود. در این پژوهش، از NMR برای تعیین نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید (n) استفاده شد. بدین ترتیب که با وارد کردن ۲ mL از THF به عنوان مرجع داخل لوله حاوی پایه و استفاده از ۰/۵ mL D_2O به عنوان حلال نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید با استفاده از روش ذکر شده در مرجع ۲۳ مشخص شد. برای اندازه گیری مقدار تیتانیم، پس از انحلال کاتالیزور در H_2SO_4 ، تیتانیم به کمک هیدروژن پراکسید، اکسید شد و مقدار آن به وسیله مقدار جذب نور مرئی در ناحیه طول موج برابر ۴۱۰ nm شناسایی شد که با طیف سنج فرابنفش مدل CECIL 304 ساخت ژاپن اندازه گیری می شود. برای انجام آزمون گرمایزن سنجی (TGA) از دستگاه مدل PL-1500 ساخت انگلستان استفاده شد. شاخص تک آرایشی (II) مقدار پلیمر نامحلول در هپتان، به روش استخراج با دستگاه سوکسله در مدت زمان ۸ h محاسبه شد.

روش ها

تهیه محصول افزایشی با استفاده از روش سردکردن مذاب

محصول افزایشی با استفاده از روش توسعه یافته توسط گروه مهندسی پلیمریزاسیون پژوهشگاه پلیمر ذکر شده در مرجع ۲۲ تهیه شد. یک نمونه روش تهیه به ترتیب زیر بود:

۲۰ g منیزیم کلرید بی آب را در راکتور از جنس فولاد ضدزنگ قرار داده و با گاز نیتروژن هوازدايي شد. سپس، مقدار مشخصی اتانول به پودر فوق اضافه شد تا نسبت مولی $[\text{EtOH}]/[\text{MgCl}_2] = 3/7$ حاصل شود. مخلوط مزبور به خوبی همزده شد و دما تا 50°C افزایش یافت. در این مرحله، همراه با همزدن شدید (برابر با ۸۰۰ rpm) ۲۰۰ mL روغن سیلیکون به این مخلوط افزوده شد و دما تا 120°C



شکل ۱- نمودار دما-فشار مورد استفاده در الکل زدایی گرمایی.

مونومر ورودی روی ۵ bar تنظیم شد. همزمان با افزایش فشار، دما به 80°C و سرعت به ۸۰۰ rpm رسانده شد. پلیمرشدن به مدت ۴۰ min دیگر ادامه یافت. در نهایت، پلیمر در دمای محیط خشک و توزین شد.

نتایج و بحث

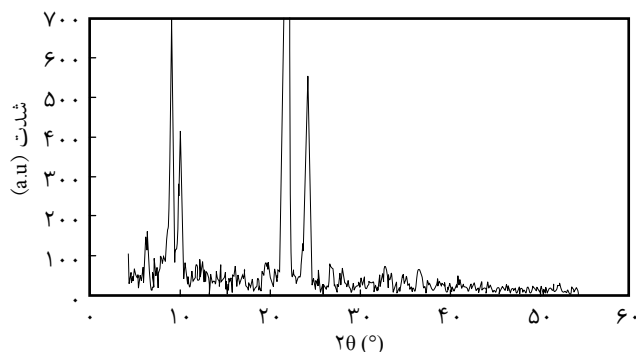
در پژوهش حاضر، برای عمل آوری منیزیم کلرید به منظور استفاده در ساخت کاتالیزور زیگلر-ناتا از باز لوئیس اتانول استفاده شد. ابتدا محصول افزایشی $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ با استفاده از روش سردکردن مذاب تهیه و با استفاده از NMR و TGA، مقدار n برابر با ۳/۳ برای ترکیب مورد بحث به دست آمد. بنابراین، ساختار پیش ماده استفاده شده برای ساخت پایه به شکل $\text{MgCl}_2 \cdot 3.3\text{EtOH}$ است که به اختصار با A0 نشان داده می شود. برای بررسی اثر الکل روی ساختار بلوری منیزیم کلرید، طیف XRD منیزیم کلرید پیش از واکنش آن با اتانول و پس از تهیه محصول افزایشی A0 در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

در الگوی پراش پرتو X منیزیم کلرید اولیه (شکل ۲) هفت پیک در نواحی ۲θ تقریباً برابر با ۷، ۱۵، ۲۲، ۲۴، ۳۲، ۳۵ و 50° مشاهده می شود. پیک های موجود در ۲θ برابر با ۱۵، ۳۲ و 50° مربوط به لایه های بلوری Cl-Mg-Cl بوده و پیک های مشاهده شده در ۲θ برابر ۲۲ و 24° مربوط به روکش پلی اتیلنی است که برای حفاظت از کاتالیزور در برابر هوا روی آن کشیده شده است [۸]. پس از تهیه محصول افزایشی $\text{MgCl}_2 \cdot 3.3\text{EtOH}$ ، اتانول از تجمع لایه های منیزیم کلرید جلوگیری کرده و فاصله بین لایه ها را افزایش داد. با افزایش فاصله بین لایه ها، پیک موجود در ۲θ برابر 15° که مربوط به سطح (۰۰۳) بود، از بین رفت و دو پیک در 9.7° و $8.9^{\circ} \approx 2\theta$ ظاهر

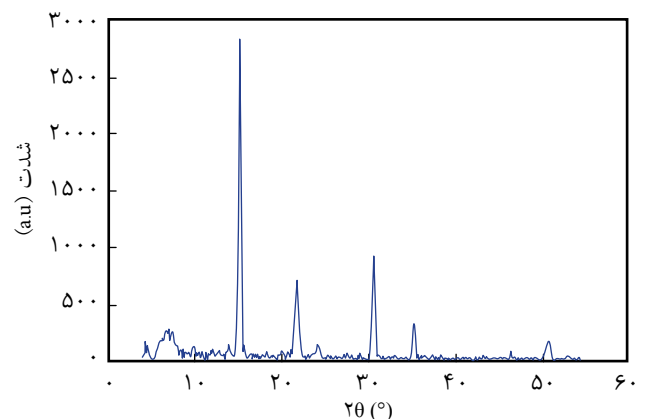
یافت. مقدار ۴۵ mL تیتانیوم تتراکلرید به راکتور افزوده و دما به صفر درجه رسانده شد. سپس، ۲ g از پایه تهیه شده به مخلوط مزبور اضافه و ۳۰ min در این دما همزده شد. پس از این مرحله، هر ۲۰ min، دما ۱۰ درجه افزایش یافت. در دمای 60°C مقدار ۰/۵ mL دی ایزوبوتیل فتالات که روی کلسیم هیدرید خشک شده بود، به راکتور شیشه ای اضافه شد و در این دما ۴۰ min واکنش ادامه یافت. سپس، دمای راکتور به آرامی به 90°C رسانده شد. در این دما حلال روی کاتالیزور تخلیه و کاتالیزور سه مرتبه و هر مرتبه با ۸۰ mL تولوئن شست و شو داده شد. سپس، ۴۵ mL از TiCl_4 به راکتور شیشه ای افزوده شد. دما به 124°C افزایش یافت و کاتالیزور به مدت ۱ h در این دما نگه داشته شد. پس از این مرحله، چهار مرحله شست و شو هر مرتبه با ۸۰ mL تولوئن در دمای 100°C انجام شد. سپس، در دمای 90°C سه مرتبه شست و شوی نهایی هر مرتبه با ۱۰۰ mL هپتان انجام شد. کاتالیزور تحت جریان نیتروژن و دمای کم خشک شد و در درون جعبه دستکش دار به ظرف نگهداری نمونه منتقل شد.

پلیمرشدن پروپیلن

پلیمرشدن به روش دوغابی در راکتور نوع Buchi یک لیتری با همزن نوع پارویی که با روغن گرم می شود، انجام شد. پس از عملیات خشک کردن و هوازدایی راکتور با استفاده از گاز نیتروژن، ۵۰۰ mL هپتان کاملاً خشک در دمای 35°C به داخل راکتور تزریق شد. سپس، نیتروژن داخل راکتور با مونومر پروپیلن جایگزین شد. دما، فشار و سرعت همزن به ترتیب روی 75°C ، ۳ bar و ۳۰۰ rpm تنظیم شد. اجزای کاتالیزور به ترتیب TEA، الکترون دهنده خارجی و در نهایت جزء جامد کاتالیزور به داخل راکتور تزریق شد. پس از تزریق آخرین جزء، در راکتور بسته و به مدت ۲۰ min در این شرایط، عمل پیش پلیمرشدن انجام شد. سپس، فشار راکتور به آرامی با فشار



شکل ۳- طیف XRD محصول افزایشی $\text{MgCl}_2 \cdot 3/3\text{EtOH}$.



شکل ۲- طیف XRD منیزیم کلرید اولیه.

درهم فرو روند.

نمودار نشان داده شده در شکل ۱ برنامه دمایی و فشار گاز عبوری استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. نتیجه اعمال این برنامه دمایی امکان تولید نمونه‌هایی با n های مختلف را به وجود آورد. با نمونه‌گیری در زمان‌های ۱۲۰ و ۲۱۰ min دو نمونه انتخاب شدند. این دو پایه به ترتیب با علامت اختصاری A1 و A2 نشان داده شدند. مشخصات پایه‌های تهیه شده در جدول ۱ آمده است. طی الکل زدایی گرمایی اتانول موجود در پایه به شکل گروه‌های اتوکسی از سامانه خارج می‌شود [۲۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان و دمای الکل زدایی نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید کاهش می‌یابد. با شروع الکل زدایی گرمایی، ابتدا اتانول موجود روی سطح پایه از آن جدا می‌شود. با ادامه فرایند، اتانول‌هایی که در بخش‌های داخلی تر هستند نیز جدا می‌شوند. در نتیجه با افزایش زمان الکل زدایی مقدار n از ۳/۳ برای نمونه A0 تا ۲/۷ و ۱/۸ برای نمونه‌های A1 و A2 کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، در اثر خالی ماندن جای الکل‌ها و همچنین مسیری که الکل‌های داخلی‌تر برای خروج از پایه طی می‌کنند، تخلخل‌هایی ایجاد می‌شود که سطح پایه‌های تهیه شده را نسبت به نوع الکل زدایی نشده A0 افزایش می‌دهد. با افزایش زمان و دمای الکل زدایی مساحت سطح پایه از ۷/۴ m²/g در نمونه A0 تا مقدار ۷/۹ و ۱۳/۶ m²/g در نمونه‌های A1 و A2 افزایش می‌یابد. برای بررسی ساختار بلوری پایه‌های تهیه شده به روش الکل زدایی گرمایی، از آزمون XRD استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده در پژوهش پیشین مشخص شده بود که زمان ماند پس از تهیه پایه روی شکل‌شناسی آن و خواص کاتالیزور تهیه شده اثرگذار است [۲۶]. بنابراین، تمام اندازه‌گیری‌ها بلافاصله پس از الکل زدایی انجام و کاتالیزور مربوط نیز در همان زمان (بلافاصله پس از الکل زدایی)

شد (شکل ۳). Di Noto [۱۴] و همکاران ظهور پیک‌ها را در ۲۵ کوچک‌تر از ۱۵° به تشکیل پیوندهای کووالانسی در ساختار محصول افزایشی مربوط دانستند که در آن، اتم‌های کلر به شکل پلی در بین زنجیرهای MgCl₂ قرار می‌گیرد.

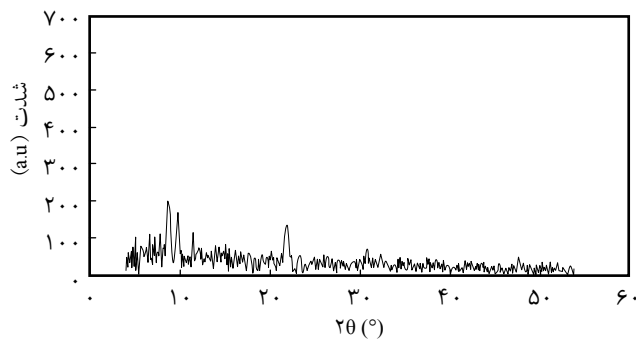
حذف الکل طی تهیه محصول افزایشی به روش مذاب کامل نیست. درست است که برای دور نگه داشتن لایه‌های منیزیم کلرید مقداری الکل لازم است، اما الکل اضافه در پایه، هنگام تولید کاتالیزور زیگلر-ناتا با TiCl₄ واکنش داده و تولید تیتانیم‌آلکوکسید می‌کند که در پلیمرشدن غیرفعال است. بنابراین، مقادیر زیاد الکل مطلوب نیست و باید از محمل جدا شود [۲۴]. برای حذف بیشتر اتانول از محصول افزایشی MgCl₂.3/3EtOH روش‌های گرمایی و شیمیایی مورد آزمون قرار گرفتند.

در الکل زدایی گرمایی یک برنامه دما - فشار به کار گرفته شد که با استفاده از عبور گاز نیتروژن از روی نمونه اعمال شد. با توجه به اینکه پایه‌های با $n > 3$ دماهای ذوب کم (حدود ۲۰°C تا ۳۰°C) دارند، عمل الکل زدایی این نمونه‌ها باید از دماهای کم (حدود ۲۰°C) شروع شود. با خارج شدن اتانول از ساختار پایه، دمای ذوب آن افزایش می‌یابد و می‌توان دمای الکل زدایی را به تدریج بیشتر کرد. از سوی دیگر، چون عمل گرمادادن از راه دمای گاز خنثی عبوری از روی پایه‌ها انجام می‌شود، سرعت گرمادهی می‌تواند عامل مهمی در تثبیت شکل فیزیکی پایه‌ها باشد. بدین معنا که با افزایش سرعت گاز عبوری ابتدا الکل‌های سطحی از روی پایه حذف می‌شوند. این مسئله به افزایش دمای ذوب و در نتیجه پایداری مکانیکی پایه‌ها کمک می‌کند. بدین ترتیب، تعادلی بین سرعت گاز عبوری و دمای نمونه باید اعمال شود. به طوری که گاز عبوری ضمن برداشتن مولکول‌های الکل از پایه، آنقدر دما را افزایش ندهد که دانه‌های پایه ذوب شده و

جدول ۱- مشخصات پایه‌های تهیه شده به روش الکل زدایی گرمایی و کاتالیزورهای مربوط.

عنوان نمونه	نوع الکل زدایی	مدت زمان الکل زدایی (min)	دمای پایانی الکل زدایی (°C)	مساحت سطح پایه (m ² /g)	n ^۱	مساحت سطح کاتالیزور (m ² /g)	مقدار Ti (%)	فعالیت کاتالیزور (kg _{pp} /g _{Cat} .h)	شاخص تک‌آرایی، II (%)
A0	-	-	-	۷/۴۰	۳/۳	۲۰۵/۴	۰/۸۲	۱/۸	۹۹/۲
A1	گرمایی	۱۲۰	۵۵	۷/۹	۲/۷	۳۱۰/۴	۱/۰۷	۲/۶	۹۸/۳
A2	گرمایی	۲۱۰	۱۰۴	۱۳/۶	۱/۸	۳۷۳/۷	۱/۵۶	۰/۷	۹۸/۰
A3	شیمیایی	۱۲۰	۲۰	۱۷۶/۵	-	۲۷۱/۶	۰/۴۱	۰/۱	۹۸/۱
A4	شیمیایی	۱۲۰	۸۰	۱۱۰/۳	-	۳۴۹/۹	۰/۵۸	۰/۳	۹۸/۲

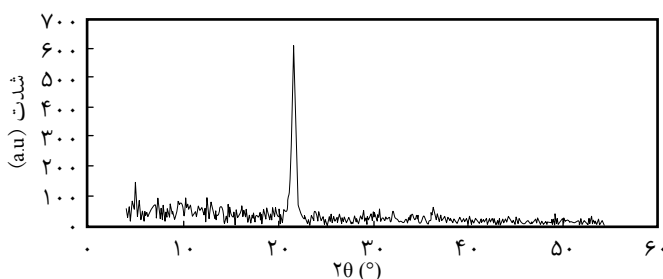
۱- نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید.



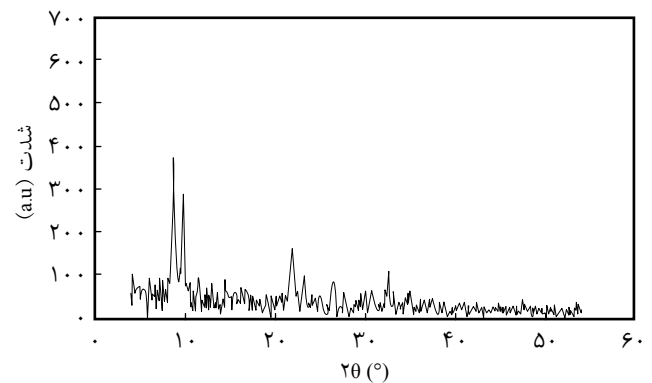
شکل ۵- طیف XRD پایه A2 (n=1/8).

به الکل زدایی در دماهای ۲۰ و ۸۰°C در شکل ۷ - الف و ۷ - ب نشان داده شده است. همان طور که در عکس ها مشاهده می شود، با افزایش دمای الکل زدایی، پایه ای با شکل شناسی سطحی ناصاف تر با اندازه خلل و فرج بزرگ تر به دست می آید که تأییدی بر داده های به دست آمده از آزمون BET است.

در ادامه کار، برای بررسی اثر مقدار الکل موجود در پایه ها و نوع الکل زدایی (گرمایی و شیمیایی) روی فعالیت کاتالیزوری پایه، کاتالیزور مربوط به تمام پایه های تهیه شده در مرحله پیش در شرایط یکسان تهیه شد و در پلیمرشدن پروپیلن مورد آزمون قرار گرفت. نتایج مربوط به کاتالیزورها در جدول ۱ آمده است. همان طور که مشاهده می شود، در پایه های تهیه شده از الکل زدایی گرمایی با افزایش مساحت سطح پایه از $n=3/3$ تا $n=1/8$ ، سطوح قابل دسترس برای نشان دادن تیتانیم بیشتر شده و مقدار تیتانیم نشانده شده نیز افزایش می یابد. از طرف دیگر با کاهش n ، مساحت سطح کاتالیزور نیز افزایش یافته است که هم راستا با افزایش مساحت سطح پایه با کاهش مقدار n است. در بررسی مقدار فعالیت کاتالیزورها در پلیمرشدن پروپیلن، برای حفظ استحکام مکانیکی و شکل شناسی کاتالیزور از روش پیش پلیمرشدن استفاده شد. بدین ترتیب که کمک کاتالیزور (TEA)، الکترون دهنده خارجی (ترکیب سیلانی) و کاتالیزور در دما، فشار و سرعت همزن کم به راکتور اضافه و پس



شکل ۶- طیف XRD پایه A4 (الکل زدایی شده با TEA در دمای ۸۰°C).

شکل ۴- طیف XRD پایه A1 با $n=2/7$.

ساخته شد.

طیف XRD نمونه های A1 و A2 به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، با افزایش زمان الکل زدایی و کاهش نسبت مولی اتانول به منیزیم کلرید تفاوت عمده ای در تعداد پیک ها یا محل آنها در نمونه ها دیده نمی شود. تنها تفاوت در کاهش شدت پیک ها با کاهش n برای پیک مشاهده شده در زاویه کمتر از ۱۰ است.

در بخش بعدی، الکل زدایی محصول افزایشی $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ به روش شیمیایی با استفاده از محلول یک مولار تری اتیل آلومینیم (TEA) در دو دمای ۲۰ و ۸۰°C مدنظر قرار گرفت و به ترتیب A3 و A4 نام گذاری شد. نتایج مربوط به پایه های تهیه شده در جدول ۱ گردآوری شده است. همان طور که دیده می شود، مساحت سطح گرمایی بسیار بیشتر است. این موضوع به دلیل واکنش بسیار شدید و زیاد آزاد شده از این واکنش باعث شکسته شدن پایه شده و سطح ویژه آن را افزایش می دهد [۲۷]. همچنین، به دلیل اینکه پدیده مزبور در دمای بیشتر اتفاق می افتد، مساحت سطح پایه الکل زدایی شده در دمای ۸۰°C خیلی بیشتر از مساحت سطح پایه الکل زدایی شده در دمای ۲۰°C باشد.

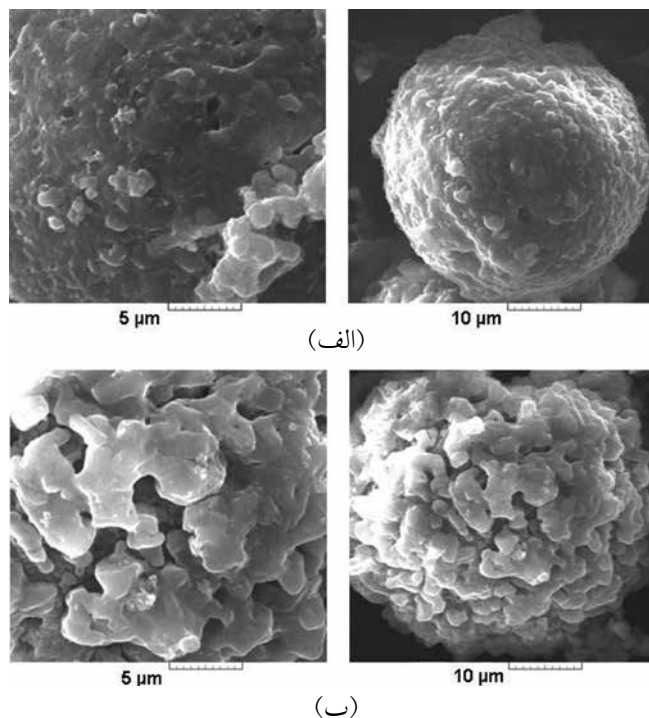
از پایه های تهیه شده به روش الکل زدایی شیمیایی نیز طیف XRD گرفته شد. به دلیل شکست بسیار شدید پایه ها که از واکنش شدید TEA با اتانول پایه نتیجه می شود، هیچ پیکی غیر از پیک مربوط به روکش پلی اتیلن ظاهر نشد. این موضوع، نشان دهنده به هم ریختن ساختار پایه تولید شده است. طیف XRD مربوط به نمونه A3 در شکل ۶ نشان داده شده است.

برای بررسی اثر دمای واکنش بر شکل شناسی پایه های تهیه شده به روش الکل زدایی شیمیایی از آنها SEM گرفته شد. عکس های مربوط

متفاوت در جدول ۱ آمده است. همان طور که دیده می شود، با اینکه پایه های تهیه شده از مساحت سطح بیشتری برخوردارند، با این حال مقدار تیتانیوم نشانده شده روی آنها نسبت به پایه های تهیه شده با الکل زدایی گرمایی و نمونه افزایشی اولیه (A0) کمتر بود. این مسئله نشان می دهد، به دلیل واکنش شدید TEA با الکل موجود در محصول افزایشی، ساختار پایه به شدت به هم ریخته است. به طوری که سطوح جدید ایجاد شده، مناسب برای نشان دادن تیتانیوم نبودند. به دلیل وجود مقدار کمی تیتانیوم، فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده از پایه های با الکل زدایی شیمیایی کمتر از فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده با الکل زدایی گرمایی بود. با این حال شاخص تک آرایشی پلیمرهای تهیه شده در سطح بیشتری قرار داشت و قابل مقایسه با پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزورهای تهیه شده از A1 و A2 بود. نتایج حاصل مؤید این موضوع است که در الکل زدایی شیمیایی باید کنترل زیادی روی واکنش داشت تا سطوح مناسب برای نشان دادن تیتانیوم به وجود آمده و فعالیت زیاد کاتالیزور حاصل شود. پژوهش های مؤلفان درباره این موضوع همچنان ادامه دارد.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، محصول افزایشی $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ به روش سرد کردن مذاب تهیه و به دو روش شیمیایی و گرمایی تحت الکل زدایی بیشتر قرار گرفت. نتایج نشان داد، در اثر واکنش منیزیم کلرید با الکل و افزایش فاصله بین لایه ها، پیک موجود در 2θ برابر 15° که مربوط به سطح (۰۰۳) بود، از بین رفته است. دو پیک در $9/7^\circ$ و $8/9^\circ \approx 2\theta$ ظاهر شدند که در الکل زدایی گرمایی حفظ شد. اما، الکل زدایی با تری اتیل آلومینیم ساختار بلوری پایه را به شدت تغییر داد. به طوری که پیک موجود در $9/7^\circ$ و $8/9^\circ \approx 2\theta$ به کلی از بین رفت. الکل زدایی بیشتر محصول افزایشی با روش گرمایی، باعث افزایش مساحت سطح پایه و کاتالیزور ساخته شده از آن شد. از سوی دیگر، مساحت سطح پایه های تهیه شده به روش الکل زدایی شیمیایی بسیار بیشتر از روش گرمایی بودند. در هر دو روش الکل زدایی، با افزایش مساحت سطح پایه، مقدار تیتانیوم نشانده شده نیز افزایش یافت. با این حال، مقدار تیتانیوم کاتالیزورهای تهیه شده به روش الکل زدایی گرمایی بیشتر از مقدار تیتانیوم کاتالیزورهای تهیه شده به روش الکل زدایی شیمیایی بودند. این موضوع نشان داد، برخی سطوح ایجاد شده در اثر الکل زدایی شیمیایی برای نشان دادن تیتانیوم مناسب نبودند. در پایه های تهیه شده به روش گرمایی، با افزایش



شکل ۷- عکس های SEM پایه های تهیه شده به روش الکل زدایی شیمیایی در دماهای مختلف: (الف) $20^\circ C$ و (ب) $80^\circ C$.

از گذشت چند دقیقه این عوامل افزایش داده شد. در این شرایط پوسته نازکی از پلیمر در اطراف ذره کاتالیزور تشکیل می شود. این پوسته کلونیدی شکل، مقاومت کششی بیشتری در شرایط پلیمر شدن ملایم دارد که بدین ترتیب از شکست ذره کاتالیزور و به وجود آمدن ذرات ریز پلیمر جلوگیری می کند. افزون بر این، وقتی که پلیمر رشد می کند، مراکز فعال مسدود شده در دسترس قرار می گیرد و از این راه فعالیت کاتالیزور بیشتر می شود [۲۸]. روند فعالیت کاتالیزورها به گونه ای بود که با افزایش درصد تیتانیوم نخست فعالیت کاتالیزور افزایش و سپس کاهش یافت. یعنی با وجود بیشترین مقدار تیتانیوم در A2، حداکثر فعالیت در کاتالیزور A1 مشاهده شد. این موضوع نشان می دهد، تمام تیتانیوم های موجود در کاتالیزورها از نوع فعال نیستند که به طور مستقیم باعث افزایش فعالیت شوند و مقداری از تیتانیوم ها جذب پایه شده به حالت غیرفعال اند [۲۹].

از سوی دیگر همان طور که در جدول ۱ دیده می شود، با افزایش مقدار n شاخص تک آرایشی پلیمر افزایش یافت. Lee و همکاران نیز اثر الکل را روی شاخص تک آرایشی در پلیمر شدن پروپیلن بررسی کرده اند. آنها پیشنهاد دادند که الکل باقی مانده در کاتالیزور به دلیل تولید آلومینیم آلکوکسید که نقش الکترون دهنده دارد، شاخص تک آرایشی پلیمر را افزایش می دهد [۳۰].

مشخصات کاتالیزور حاصل از پایه الکل زدایی با TEA در دو دمای

با الکل زدایی شیمیایی خیلی کمتر از فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده به روش الکل زدایی گرمایی بودند که به مقدار کم تیتانیم در این کاتالیزورها نسبت داده شد.

مقدار تیتانیم نخست فعالیت کاتالیزور افزایش و سپس کاهش یافت. این موضوع نشان دهنده این است که تمام تیتانیم های نشانده شده در پلیمرشدن فعال نیستند. فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده از پایه های

مراجع

1. Marques M., Cardoso R., and da Silva M.G., Preparation of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst Systems with New Electron Donors, *Appl. Catal. A: General.*, **374**, 65-70, 2010.
2. Guglielmo M., Massimiliano T., Gaetano G., Paolo C., and Cavallo L., Geometry and Stability of Titanium Chloride Species Adsorbed on the (110) and (100) Cuts of the MgCl₂ Support of the Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **33**, 8953-8962, 2000.
3. Moore E.P., *Polypropylene Handbook*, Hanser, Munich, 112, 2005.
4. Hasan A., Fang Y., Liu B., and Terano M., Surface Analytical Approach to TiCl₃-Based Ziegler-Natta Catalysts Combined with Microstructure Analysis of Polymer, *Polymer*, **51**, 3627-3635, 2010.
5. Jalali A., Pourmahdian S., Vatankhah M., and Afshar Taromi F., Effect of Dealcoholation of Support in MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts on Catalyst Activity and Polypropylene Powder Morphology, *Polym. Bull.*, **64**, 445-457, 2010.
6. Credendino R., Busico V., Causa M., Barone V., Budzelaard P., and Zicovich-Wilson C., Periodic DFT Modeling of Bulk and Surface Properties of MgCl₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6525-6532, 2009.
7. Giannini U., Giunchi G., Albizzati E., and Barbè P.C., Some Aspects of the Polymerization of Olefins with High Activity Heterogeneous Catalysts, *Frontiers in Polymerization Catalysis*, NATO Advanced Research Workshop, February, 1-6, 1987.
8. Di Noto V. and Bresadola S., New Synthesis of a Highly Active Delta-MgCl₂ for MgCl₂/TiCl₄/AlEt₃ Catalytic Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3827-3835, 1996.
9. Boor J., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic, New York, 67, 1979.
10. Chung J.S., Choi J.H., Song I.K., and Lee W.Y., Effect of Ethanol Treatment in the Preparation of MgCl₂ Support for the Propylene Polymerization Catalyst, *Macromolecules*, **28**, 1717-1718, 1995.
11. Gerbasi R., Marigo A., Martorana A., Zannetti R., Guidetti G.P., and Baruzzi G., The Activation of MgCl₂-Supported Z-N Catalysts. II. Correlation Between Activity and Structural Disorder, *Eur. Polym. J.*, **20**, 967-970, 1984.
12. Mise T., Miya S., and Yamazaki H., *Catalytic Olefin Polymerization, Studies in Surface Science and Catalysis*, Kodansha-Elsevier, Tokio, 1990.
13. Di Noto V., Pavanello L., Viviani M., Storti G., and Bresadola S., A Kinetic Investigation of Ethyl Formate Elimination from the [MgCl₂(HCOOC₂H₅)₂]_n Adduct, *Thermochimica Acta*, **189**, 223-233, 1991.
14. Di Noto V., Zannetti R., Viviani M., Marega C., Marigo A., and Bresadola S., MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts: A Structural Investigation by X-Ray Diffraction and Fourier-Transform IR Spectroscopy on the Chemical Activation Process Through MgCl₂-Ethanol Adducts, *Makromol. Chem.*, **193**, 1653-1663, 1992.
15. Di Noto V., Marigo A., Viviani M., Marega C., Bresadola S. and Zannetti R., MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts: Synthesis and X-Ray Diffraction Characterization of Some MgCl₂-Lewis Base Adducts, *Makromol. Chem.*, **193**, 123-131, 1992.
16. Wang L., Yu H.J., Ma Z.L., and Gu X.P., Preparation of Novel MgCl₂-Adduct Supported Spherical Ziegler-Natta Catalyst for -Olefin Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 945-948, 2006.
17. Huang R., Malizia F., Pennini G., Koning C.E., and Chadwick J.C., Effects of MgCl₂ Crystallographic Structure on Active Centre Formation in Immobilized Single-Centre and Ziegler-Natta Catalysts for Ethylene Polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.*, **29**, 1732-1738, 2008.
18. 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 MgCl₂ Support, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.* **40**, 3112-

- 3119, 2002.
19. Nooijen G.A.H., On the Importance of Diffusion of Cocatalyst Molecules Through Heterogeneous Ziegler/Natta Catalysts, *Eur. Polym. J.*, **30**, 11-15, 1994.
20. Gupta V.K. and Ravindranathan M., Studies on Magnesium Dichloride 2,2-Dimethoxypropane-Titanium Tetrachloride Catalyst System for Propylene Polymn, *Polymer*, **37**, 1399-1403, 1996.
21. Parada A., Rajmankina T., and Chirinos J., Study of the $MgCl_2$ Recrystallization Conditions on Ziegler-Natta Catalyst Properties, *Polym. Bull.*, **43**, 231-238, 1999.
22. Jamjah R., Zohuri G., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekoomanesh 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.
23. Sozzani P., Bracco S., Comotti A., Simonutti R., and Camurati I., Stoichiometric Compounds of Magnesium Dichloride with Ethanol for the Supported Ziegler-Natta Catalysis: First Recognition and Multidimensional MAS NMR Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12891-12893, 2003.
24. Marques M., Almeida L., and Cruz K., Influence of the Preparation Technique of $MgCl_2/TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst on the Performance in Ethylene and Propylene Polymerization, *Chem. Chem. Tech.*, **4**, 291-296, 2010.
25. Cho H.S. and Lee Y., Synthesis of Inorganic $MgCl_2$ -Alcohol Adduct via Recrystallization Method and Its Application in Supported Organometallic Catalysts for the Polymerization of Ethylene with 1-Hexene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **191**, 155-165, 2003.
26. Hadian N., Hakim S., Nekoomanesh-Haghighi M., Bahri-Laleh N., Time Effect on the Dynamic Structure of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *J. Polyolefin.*, In Press, 2013.
27. Chung J.S., Han J.H., Cho H.S., Lee W.Y., and Park H.M., The Effects of Desolvation Methods of the Recrystallized $MgCl_2$ -Alcohol Adduct on Catalyst Characteristics and the Bulk Density of Polyethylene, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **253**, 17-25, 1997.
28. Coutinho F.M.B., Costa M., Maria L.C.S., and Bruno J.C., Particle Control of Ziegler-Natta Catalysts Based on $TiCl_3$ for Propylene Polymerization. Effect of Prepolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1029-1034, 1994.
29. Almeida L.A., de Fatima M., and Marques V., Synthesis of a $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst Supported on Spherical $MgCl_2$ -nEtOH for the Polymerization of Ethylene and Propylene, *Macromol. React. Eng.*, **6**, 57-64, 2012.
30. Lee W.Y., The Effect of Alcohol Treatment in the Preparation. of $MgCl_2$ Support by a Recrystallization Method on the Catalytic Activity and Isotactic Index for Propylene Polymerization., *Eur. Polym. J.*, **32**, 405-409, 1996.