



مقایسه و بررسی کاتالیست های زیگلر ناتا در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن

زهرا محمدی^۱، غلامرضا مرادی^۲، حمید رضا تیموری^۳

^۱ کرمانشاه، دانشگاه رازی، گروه مهندسی شیمی

^۲ کرمانشاه، دانشگاه رازی گروه مهندسی شیمی

^۳ پتروشیمی پلیمر کرمانشاه، اداره تحقیق و توسعه

Mohamadi.zahra@razi.ac.ir*

چکیده

در این مقاله مقایسه منظمی بین دو کاتالیست تجاری زیگلر ناتا از نظر ساختاری و عملکردی در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن انجام گرفت. از آنالیز عنصری ICP برای شناسایی اجزای اصلی کاتالیست ها استفاده شد که بنابر آن کاتالیست TMC-1 حاوی ۷/۷۴ درصد وزنی تیتانیوم و کاتالیست TMC-2 حاوی ۳/۴۸ درصد وزنی تیتانیوم می باشد. نتایج آنالیز FTIR برای هر دو کاتالیست تشکیل ساختار Ti-Cl بر روی پایه MgCl₂ را تایید کرد. بررسی سطح ویژه کاتالیست ها مقدار ۱۶۴/۷ و ۲۷/۳ m²/g را به ترتیب برای کاتالیست های TMC-1 و TMC-2 نشان داد که با توجه به این مقادیر به نظر می رسد که کاتالیست TMC-2 تحت عملیات پیش پلیمریزاسیون قرار گرفته است. با انجام آزمایش های پلیمریزاسیون مقدار بهینه کمک کاتالیست تری اتیل آلومینیوم برای کاتالیست های TMC-1 و TMC-2 به ترتیب برابر ۲ و ۴ mmol/L مشخص شد. بررسی اثر دمای پلیمریزاسیون، حساسیت بالای فعالیت کاتالیست TMC-2 نسبت به تغییر دما را گزارش کرد. با اعمال مقادیر بالا از هیدروژن در پلیمریزاسیون (مشابه با شرایط صنعتی)، کاتالیست TMC-2 علاوه بر فعالیت بالاتر، محصول پلی اتین با مقدار شاخص جریان مذاب بیشتری را گزارش کرد که این موضوع نشان میدهد کاتالیست TMC-2 پلیمر با زنجیره های کوتاهتری را نسبت به کاتالیست TMC-1 در شرایط مشابه تولید می کند.

کلید واژگان: کاتالیست زیگلر ناتا، شناسایی، اتیلن، پلیمریزاسیون

۱- مقدمه

کاتالیست های زیگلر ناتا به عنوان کلید اصلی صنایع پلی الفینی، اغلب متشکل از نمک های تیتانیوم بر پایه ی کلرید منیزیم هستند که به وسیله ی ترکیبات آلکیل آلومینیوم فعال می شوند [3-1]. در این کاتالیست ها عوامل بسیاری نظیر محتوای تیتانیومی کاتالیست [4]، ساختار پیوندها [5] و سطح ویژه کاتالیست [6] همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. همچنین عملکرد یک کاتالیست همواره با تغییر پارامتر های مهم مانند دمای پلیمریزاسیون [7]، مقدار کمک کاتالیست [8] و نیز فعالیت در حضور هیدروژن (به عنوان عامل تنظیم وزن مولکولی) مورد مطالعه قرار گرفته است [9]. از آنجا که پیشبرد دانش فنی در حوزه ساخت کاتالیست های صنعتی نیازمند داشتن چشم انداز کامل و جامعی از رفتار این نوع کاتالیست ها می باشد در این مقاله سعی شده است مطالعه ی منظمی بر روی دو کاتالیست صنعتی در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن انجام گیرد. ابتدا هر دو کاتالیست به روش های مختلف شناسایی و سپس در شرایط مختلف عملیاتی مورد پلیمریزاسیون واقع شدند. در هر یک از آزمایش ها شاخص جریان مذاب و دانسیته ظاهری محصول بدست آمده اندازه گیری شد.

۲- بخش تجربی



به منظور شناسایی کاتالیست ها نمونه های دوغابی آنها از مجتمع پلیمر کرمانشاه تهیه و پس از خشک کردن آزمون های ICP, BET, FTIR بر روی آنها انجام گرفت. در این پژوهش از گاز اتیلن، نیتروژن و هیدروژن با خلوص ۹۹/۷٪ تهیه شده از مجموعه پلیمر کرمانشاه استفاده شد. واکنش های پلیمریزاسیون در محیط هگزان عبور داده شده از غربال مولکولی، صورت گرفت. کاتالیست ها به صورت دوغاب از شرکت پلیمر کرمانشاه تهیه شده و با کمک کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش یعنی آلومینیوم تری اتیل (ATE) محصول شرکت سیگما آلد ریچ فعال شدند. پلیمریزاسیون در مقادیر ثابت ۷/۵ mg از کاتالیست ها و در فشار ثابت ۸ بار به مدت یک ساعت و در یک در راکتور یک لیتری صورت گرفت؛ و محصولات بدست آمده از هر آزمایش از نظر شاخص جریان مذاب ((MFI 5kg(190 C,10 min)) و دانسیته ظاهری با یکدیگر مقایسه شدند.

هر دو کاتالیست بنابر اطلاعات شرکت فروشنده کاتالیست های تیتانیومی بر پایه ی منیزم کلراید معرفی شدند که در این مقاله TMC^۱ نام گذاری شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز عنصری

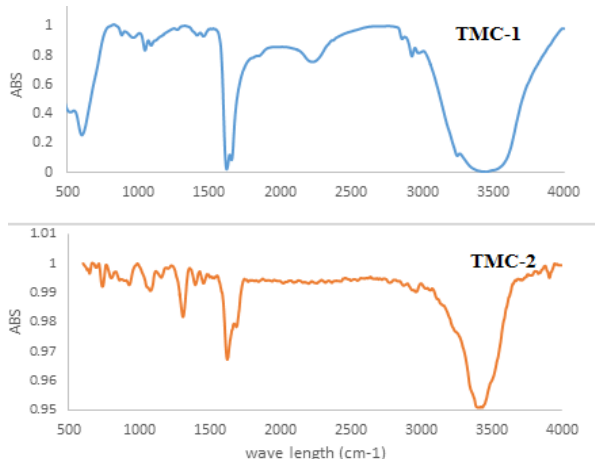
جدول ۱ نتایج آنالیز عنصری انجام گرفته بر این دو کاتالیست را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود کاتالیست TMC-1 محتوای تیتانیومی بیشتری نسبت به کاتالیست TMC-2 دارد. همچنین وجود درصد بالایی از آلومینیوم در این کاتالیست می تواند نشانه پیش فعال سازی کاتالیست با ترکیب آلومینیومی باشد [10].

جدول ۱: آنالیز عنصری کاتالیست ها

کاتالیست	Mg (% wt)	Ti (% wt)	Al (% wt)	Cl (% wt)
TMC-1	۱۷/۷۵	۷/۷۴	۲/۹۶	۷۱/۰۵
TMC-2	۱۶/۴۶	۳/۴۸	۰/۴۹	۶۳/۳۴

۳-۲- آنالیز FTIR

آنالیز FTIR برای شناسایی گروه های عاملی و بررسی وجود و یا عدم وجود الکترون دهنده ها استفاده شد. شکل ۱ این آنالیز را برای کاتالیست های TMC-1 و TMC-2 نشان می دهد. بر اساس آنچه در مقالات آمده است [5,11] پیک مربوط به عدد موجی cm^{-1} ۶۰۱ به ارتعاش پیوند Ti-Cl و پیک های ناحیه cm^{-1} ۱۰۴۵ و ۸۸۰ به ارتعاشات Al-Cl و Al-C نسبت داده می شوند که نشان دهنده فعال شدن این کاتالیست با کمک کاتالیست آلومینیومی می باشد. پیک مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۱۶۵۵ هم می تواند نشان دهنده پیوند Mg-Cl باشد. پیک در ناحیه موجی cm^{-1} ۲۹۲۶ به ارتعاش کششی C-H از گروه CH_2-CH_3 نسبت داده می شود. در مورد کاتالیست TMC-2 شاهد پیک های مشخصی در اعداد موجی ۷۳۸/۲ و cm^{-1} ۱۰۸۱ هستیم که در مقالات به ارتعاش Ti-Cl و Ti-OR نسبت داده شده اند. پیک مربوط به ارتعاش Mg-Cl نیز در عدد موجی cm^{-1} ۱۶۲۴ قابل مشاهده است. برخی مقالات نیز وجود پیک در عدد موجی cm^{-1} ۱۶۸۷ را به حضور ترکیب دی ایزوبوتیل فتالات به عنوان الکترون دهنده داخلی جذب شده بر ساختار پایه کاتالیست $MgCl_2$ نسبت داده اند [12]. در هر دو نمونه پیک های ناحیه عدد موجی بالاتر از cm^{-1} ۳۰۰۰ به ارتعاش O-H و رطوبت جذب شده توسط کاتالیست نسبت داده می شوند.



شکل ۱: طیف FTIR کاتالیست های TMC-1 و TMC-2

۳-۳ آنالیز BET

برای بررسی مساحت سطح کاتالیست ها از آزمون BET استفاده شد. چنانچه در جدول ۲ مشاهده می شود سطح ویژه کاتالیست TMC-1 و TMC-2 به ترتیب برابر $۱۶۴/۴$ و $۲۷/۴۴$ m^2/gr بدست آمد. از آنجا که سطح ویژه بالا از ضروری ترین ویژگی های یک کاتالیست صنعتی است احتمال می رود مقدار پایین سطح ویژه برای کاتالیست TMC-2 به خاطر پیش پلیمریزاسیون این کاتالیست و کشیده شدن یک لایه پلیمری دور ذرات کاتالیست باشد [13].

جدول ۲: مقایسه سطح ویژه دو کاتالیست

ردیف	کاتالیست	قطر حفرات (\AA)	سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات (cc/gr)
1	TMC-1	۶۹/۲۶	۱۶۴/۴	۰/۵۶۹
2	TMC-2	۵۴/۳	۲۷/۴۴	۰/۰۷۴

۴- پلیمریزاسیون اتیلن

مجموعه آزمایشات انجام شده جهت مقایسه عملکرد دو کاتالیست در پلیمریزاسیون اتیلن در جدول ۳ گزارش شده است. در ابتدا برای هر دو کاتالیست مقدار تری اتیل آلومینیوم با توجه به فعالیت کاتالیست بهینه شد؛ این مقدار برای کاتالیست های TMC-1 و TMC-2 به ترتیب برابر ۲ و ۴ mmol/l بدست آمد. در بررسی اثر دما بر فعالیت دو کاتالیست (آزمایشات ۴-۱ و ۱۰-۷) مشاهده شد که با کاهش دما فعالیت کاتالیست ها و همچنین شاخص جریان مذاب محصول تولیدی کاهش می یابد. بر اساس آزمایش های ۷ و ۸ جدول ۳ شاهد تاثیر بیشتر دمای واکنش بر عملکرد کاتالیست TMC-2 نسبت به کاتالیست TMC-1 (آزمایش های ۱ و ۲) هستیم بطوریکه با تغییر دما از $۸۴^\circ C$ به $۸۲^\circ C$ فعالیت کاتالیست از $۱۱/۶$ به $۳/۷$ (kgPE/g cat) کاهش می یابد. در ادامه هر دو کاتالیست در شرایط مشابه با صنعت و در غلظت های بالای هیدروژن (به عنوان عامل کنترل کننده وزن مولکولی) مورد بررسی قرار گرفتند.



بر اساس نتایج مشاهده می شود که با افزایش غلظت هیدروژن فعالیت کاتالیست ها به شدت کاهش یافته و شاخص جریان مذاب افزایش می یابد (آزمایش های ۱ و ۵ و ۶ برای کاتالیست TMC-1 و ۷ و ۱۱ و ۱۲ برای کاتالیست TMC-2). بر اساس این نتایج کاتالیست TMC-2 با داشتن مقدار فعالیت بالاتر و فرآهم آوردن شاخص جریان مذاب بیشتر پاسخ دهی بیشتری به هیدروژن داشته و قابلیت تولید پلی اتیلن با خواص بهتری را فراهم می کند.

جدول ۳: مجموعه آزمایشات انجام شده

شماره آزمایش	کاتالیست	دمای پلیمریزاسیون (°C)	P _{H2} (bar)	فعالیت کاتالیست (Kg PE/gcat.hr)	شاخص جریان مذاب MFI 5kg(190°C,10 min)	دانسیته ظاهری (Kg/m ³)
۱	TMC-1	۸۴	۵	۴/۶	۲۱/۳	۰/۳۱
۲	TMC-1	۸۲	۵	۴/۲۶	۸/۹	۰/۲۷
۳	TMC-1	۸۰	۵	۴/۱۴	۶	۰/۲۵
۴	TMC-1	۷۸	۵	۴/۹	۴/۲	۰/۲۳
۵	TMC-1	۸۴	۶	۱/۱۸۸	۱۶۱	۰/۳۶
۶	TMC-1	۸۴	۴	۶/۳۲	۳/۵	۰/۲۵۴
۷	TMC-2	۸۴	۵	۱۱/۶۷	۴۶	۰/۲۸۴
۸	TMC-2	۸۲	۵	۳/۷۱	۳۹/۲	۰/۲۵
۹	TMC-2	۸۰	۵	۳/۵۴	۳۳/۵	۰/۲۴
۱۰	TMC-2	۷۸	۵	۳/۱۳	۲۲/۳	۰/۲۴
۱۱	TMC-2	۸۴	۴	۷/۸	۷/۶	۰/۲۴
۱۲	TMC-2	۸۴	۶	۳/۱۳۷	۲۰/۴	۰/۳۱

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش مطالعه منظمی بین ساختار و عملکرد دو کاتالیست صنعتی در پلیمریزاسیون دوغابی اتیلن انجام گرفت. نتایج بدست آمده از روش های شناسایی نشان داد که کاتالیست TMC-1 با داشتن مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلومینیوم عملیات پیش فعال سازی با آلکیل آلومینیوم را طی کرده است. کاتالیست TMC-2، حاوی مقادیر کمتر تیتانیوم بوده و احتمال حضور ترکیب الکترون دهنده در آن وجود دارد، همچنین با توجه به سطح ویژه پایین این کاتالیست، به نظر می رسد کاتالیست تحت عملیات پیش پلیمریزاسیون قرار گرفته است. در ادامه با بررسی شرایط مختلف عملیاتی پلیمریزاسیون مشاهده شد که به طور کلی کاتالیست TMC-2 فعالیت بالاتر نسبت به کاتالیست TMC-1 داشته، حساسیت بیشتری نسبت به تغییر دمای پلیمریزاسیون دارد و پاسخ بهتری به هیدروژن از خود نشان می دهد.

مراجع

[1] Taniike, T., Funako, T., Terano, M., (2014). Multilateral characterization for industrial Ziegler–Natta catalysts toward elucidation of structure–performance relationship. *Journal of Catalysis*. 311, 33–40

[2] Pletcher, P., Welle, A., Vantomme, A., Weckhuysen, B. M. Quality control for Ziegler-Natta catalysis via spectroscopic fingerprinting. (2018). *Journal of Catalysis*. 363, 128–135



- [3] KISSIN., U. V. and White, E.B., Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts, 1st ed., : New Jersey, USA, (2008).
- [4] Jiang, B., Weng, W., Zhang, S., Zhang, Z., Fu, Z., & Fan, Z. (2018). Kinetics and mechanism of ethylene polymerization with TiCl₄/MgCl₂ model catalysts: Effects of titanium content. *Journal of Catalysis*, 360, 57-65.
- [5] Redzic, E., Garoff, T., Mardare, C., List, M., Hesser, G., Mayrhofer, L., Walter, A., & Pradeep, S. (2018). Heterogeneous Ziegler–Natta catalysts with various sizes of MgCl₂ crystallites: synthesis and characterization. *Iran Polym J*, 25, 321–337
- [7] Mikenas, T.B., Koshevoy, E.I., & Zakharov, V. (2017). Effect of the Structure of Titanium–Magnesium Catalysts on the Morphology of Polyethylene Produced. *Polymerchemistry*55, 14 2298-2308
- [8] Yang, Y., Zhang, L., Zang, D., Fu, Z., Fan, Z., Effects of alkylaluminumas cocatalyst on the active center distribution of 1-hexene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler–Natta catalysts. (2015). *Catalysis Communications*, 62, 104–106
- [9] Chen, X, Liu, D., Wang, H., (2010). Synthesis of Bimodal Polyethylene Using Ziegler-Natta Catalysts by Multiple H₂ Concentration Switching in a Single Slurry Reactor. *Macromolecular reaction engineering*. 4, 342–346
- [10] Aigner, P., Paulik, C., Krallis, A., & Kanellopoulos, V. (2016). Optimal Catalyst and Cocatalyst Precontacting in Industrial Ethylene Copolymerization Processes. *Journal of Polymers*. 5, 1-10
- [11] Fisch, A. G., (2018). Effects of the Ethoxide in the Coordination Sphere of Titanium on the Performance of MgCl₂-based Ziegler-Natta Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*57, 18, 6141-6152
- [12] Bukatov, G.D., Maslov D.K., Sergeev S.A., & Matsko M.A. (2019). Effect of internal donors on the performance of Ti-Mg catalysts in propylene polymerization: donor introduction during or after MgCl₂ formation. *Applied Catalysis A: General*. 577, 69-77
- [13] Chen, K., Liu, B., Soares, Joao B.P., (2016). Effect of Prepolymerization on the Kinetics of Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with a Ziegler–Natta Catalyst in Slurry Reactors. *Macromol. React. Eng.*10, 5, 463-478