

# استفاده از ترکیبات هالوکربنی در ساخت کاتالیزور زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید (مروری بر مطالعات)

حسین بازگیر<sup>۱\*</sup>، زهرا عیسی آبادی<sup>۱</sup>، مهرداد سیفعلی عباس آبادی<sup>۲</sup>

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون

۲ دانشگاه گنت بلژیک، دانشکده مهندسی و معماری

## چکیده ...

کاتالیزورهای موجود در واحدهای تولید پلی اتیلن سنگین معمولاً از نسل‌های دوم و سوم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است. فعالیت این دسته از کاتالیزورها پایین بوده، برای تولید میزان مشخصی از پلی اتیلن سنگین، کاتالیزور بیشتری در مقایسه با نسل‌های جدیدتر این کاتالیزورها مورد نیاز است. با توجه به این که این کاتالیزورها قیمت نسبتاً بالایی دارند، بهره‌وری تولید را پایین می‌آورند. فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از جمله مسائل پراهمیت در فرایند پلیمری شدن پلی الفین‌ها است که تحت تأثیر شرایط پلیمری شدن و ترکیب درصد کاتالیزور است. در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران به استفاده از ترکیبات مختلف برای بهبود عملکرد کاتالیزورها جلب شده است. در این میان ترکیبات هالوکربنی به عنوان افزایش دهنده فعالیت کاتالیزور مورد توجه قرار گرفته‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد این ترکیبات علاوه بر فعالیت کاتالیزور بر خواص محصول پلی الفینی از جمله جرم مولکولی، توزیع اندازه ذرات، چگالی توده، میزان پودر ریز (کمتر از ۶۳ میکرون) و واکس تولیدی در فرایند، تأثیرگذار هستند. ترکیبات هالوکربنی می‌توانند هم به عنوان جزئی از ترکیب درصد کاتالیزور و هم در فرایند پلیمری شدن مورد استفاده قرار گیرند. این ترکیبات با تأثیر بر ترکیب درصد کمک کاتالیزور سبب بیشتر شدن گروه‌های فعال در کمک کاتالیزور و در نتیجه سبب افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شوند. در واقع، افزایش فعالیت کاتالیزور به دلیل بیشتر شدن مواضع فعال در دسترس یا فعال کردن مراکزی که به هر دلیلی در فرایند پلیمری شدن غیرفعال شده‌اند عمل می‌کند.

## واژه‌های کلیدی:

کاتالیزور،  
زیگلر-ناتا،  
هالوکربن،  
پلیمری شدن،  
پلی اتیلن

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hossein.bazgir95@gmail.com

## ۱ مقدمه

امروزه پلی‌الفین‌ها از جمله پرتولیدترین و پرمصرف‌ترین پلیمرهای مصنوعی در جهان هستند و روزه‌روز بر مصرف این پلیمرها در زندگی بشر افزوده می‌شود [۱]. در دهه ۱۹۶۰ میلادی، با کشف مشترک و هم‌زمان دو دانشمند زیگلر و ناتا در زمینه کاتالیزورهای با فعالیت بسیار بالا در پلیمری‌شدن الفین‌ها و آلفا الفین‌ها، تحول عظیمی در صنعت کاتالیزور دنیا به وقوع پیوست. این کشف عظیم باعث شد این دو دانشمند جایزه نوبل زمان خود را دریافت کنند.

امروزه حجم وسیعی از پلی‌اتیلن موجود در سطح جهان در انواع مختلف با استفاده از سامانه کاتالیزوری زیگلر ناتا تولید می‌شوند. تولید و مصرف بسیار بالای این زنجیره محصولات، خود ضامن توسعه چشم‌گیر این کاتالیزورها از زمان‌های گذشته تا به امروز شده است. اگرچه صنعت تولید پلی‌الفین‌ها همانند سایر صنایع تولیدی که در حال توسعه است، مشکلات و پیچیدگی‌های خاص خود را دارد؛ ولی پل ارتباطی میان دانشگاه و صنعت همواره در جهت رفع مشکلات صنعتی با استفاده از دانش روز عمل می‌کند. یکی از گلوگاه‌هایی که در صنعت الفین‌ها بسیار به چشم می‌آید تغییر محسوس خواص محصول نهایی با تغییر نامحسوس در فرایندهای بالادستی است. همان‌طور که می‌دانیم فرایند پلیمری‌شدن کاتالیزوری الفین‌ها به عوامل متعددی از جمله شرایط پلیمری‌شدن که شامل دما، زمان، فشار، نوع راکتور، میزان همزدن و همچنین ترکیب درصد کاتالیزور مصرفی، وابسته است [۷-۲]. گاهی تغییری کوچک در هریک از عوامل ذکر شده می‌تواند سبب تغییر در خواص و ویژگی‌های محصول نهایی شود. در این مقاله، تمرکز بر تأثیر اضافه کردن ترکیبات هالوکربنی به سامانه کاتالیزوری بر پایه منیزیم اتوکسید در فرایند پلیمری‌شدن دوغابی پلی‌اتیلن است. کاتالیزورهای زیگلر ناتا در ابتدای شناخته شدنشان توسط زیگلر دارای فعالیت پایینی بودند و برای پلیمری‌شدن نیاز به مقادیر زیاد کاتالیزور داشتند که باعث می‌شد مقدار کاتالیزور باقی‌مانده در محصول نهایی زیاد باشد. بنابراین، صنعتگران مجبور به شست‌وشوی محصول در بخش انتهایی فرایند می‌شدند. با گذشت حدود ۶۰ سال از اولین کاتالیزور زیگلر ناتای تهیه‌شده، در سال‌های اخیر چند ده هزار ثبت اختراع و مقاله در ارتباط با اعمال تغییرات و اصلاحات بر کاتالیزورهای زیگلر ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید، در زمینه بهبود فعالیت، پاسخ‌دهی به هیدروژن، کاهش میزان واکس و بهبود خواص محصول نهایی منتشر شده است [۸-۱۴]. در نگاه اول به حجم بسیار بالای این تعداد ثبت اختراع و مقاله ممکن است تصور شود استفاده از مواد اولیه گوناگون در ساخت

کاتالیزور، روش‌های ساخت کاتالیزور و همچنین شرایط متفاوت ساخت کاتالیزور منجر به این حجم از مطالعه توسط محققان در سطح دنیا شده است. در حالی که با عمیق‌تر شدن در این مطالعات متوجه می‌شویم حساس بودن سامانه‌های کاتالیزوری به کوچک‌ترین نسبت از ترکیبات مختلف می‌تواند خواص کاتالیزور و محصول نهایی را تغییر دهد؛ بنابراین تحقیقات انجام‌شده در زمینه کاتالیزورها در زمینه بهبود فرایندهای پیشین خود است و مواد مورد استفاده در ساخت کاتالیزور چندان گوناگون نیستند. در این مقاله به مرور مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از ترکیبات هالوکربنی در ساخت کاتالیزور زیگلر ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید پرداخته می‌شود.

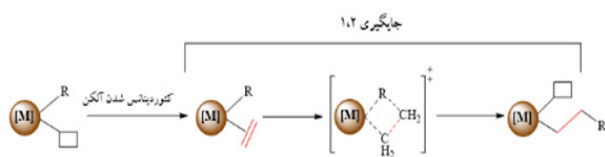
## ۲ سازوکار کاتالیزور زیگلر ناتا

به منظور بررسی و درک هرچه بیشتر تأثیر ترکیبات هالوکربنی بر عملکرد کاتالیزورهای زیگلر ناتا ابتدا لازم است تا در مورد نحوه عملکرد این ترکیبات در فرایند پلیمری‌شدن الفین‌ها بیشتر توضیح داده شود. از لحاظ نظری و فرضیه‌های پیشنهادی، محققان بسیاری در این زمینه به ارائه فرضیه‌های خود پرداخته‌اند که وجه اشتراک همه آن‌ها اضافه شدن مونومر الفینی به پیوندهای فلز واسطه آلکیل است. با این حال، می‌توان سه سازوکار اصلی را معرفی کرد.

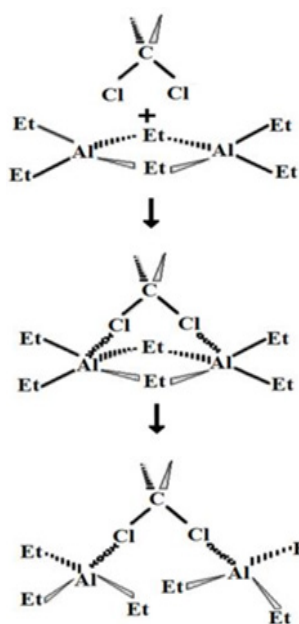
اولین سازوکار، مربوط به کوزی است که شامل دو مرحله می‌شود (۱): کئوردینه شدن مونومر (۲) مهاجرت زنجیر در حال رشد به موقعیت قبلی اشغال شده. در این سازوکار، حالت واسطه به شکل حلقه چهارعضوی از تیتانیم، کربن زنجیر در حال رشد و دو کربن دو طرف پیوند دوگانه مونومر است. شکل ۱ بیانگر سازوکار کوزی است [۱۵].

در سال ۱۹۷۸ گرین و رونی دومین سازوکار را ارائه دادند. پایه این سازوکار بر اساس انتقال هیدروژن آلفا از زنجیر در حال رشد و انتقال این هیدروژن به فلز واسطه و تشکیل پیوند فلز کربن است. شکل ۲ بیانگر این سازوکار است [۱۶].

گرین و بروخارت در سال ۱۹۸۳ سازوکاری بر اساس تشکیل پل آگوستیک بین هیدروژن آلفا و اتم فلزی منجر به رشد زنجیر



شکل ۱ سازوکار پلیمری‌شدن تک‌فلزی کوزی [۱۵].



شکل ۴ سازوکار تبدیل شکل دی مریک به مونومریک کمک کاتالیزور در حضور هالوکربن بوتیل کلرید [۱۸].

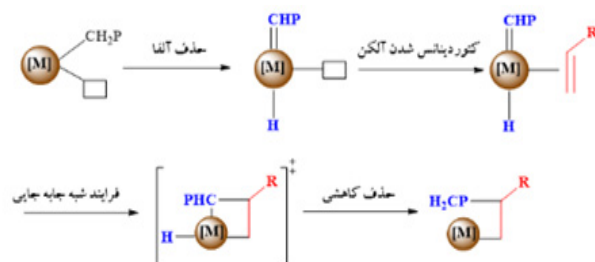
ارگانوهالیدی هستند که خودشان به سه دسته آلیسیکلیکها، آروماتیکها و آلیفاتیکها تقسیم می‌شوند. با بررسی مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از ترکیبات هالوکربنی سازوکار پیشنهادی که برای روند تأثیر ترکیبات هالوکربن بر کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در نظر گرفته شده است به شکل زیر است.

#### ۴ سازوکار پیشنهادی عملکرد هالوکربن

در این سازوکار اتم‌های کلر ترکیب هالوکربنی در تماس با کمک کاتالیزور تری‌اتیل آلومینیوم قرار می‌گیرند و سبب تبدیل شکل دی مریک کمک کاتالیزور تری‌اتیل آلومینیوم به شکل مونومریک آن می‌شوند. در طی این تغییر ساختاری، تعداد اتم‌های اتیل بیشتری برای واکنش با ترکیب تیتانیوم تراکلرید در دسترس است. همین تغییر در ساختار می‌تواند منجر به کاهش تعداد بیشتری از اتم‌های تیتانیوم از حالت الکترونی  $Ti_4^+$  به  $Ti_3^+$  و در نتیجه آن سبب افزایش فعالیت کاتالیزور شود (شکل ۴) [۲۰].

#### ۵ تأثیر هالوکربن بر عملکرد کاتالیزور در پلیمری شدن پلی‌اتیلن

همان‌طور که اشاره شد ترکیبات هالوکربنی در تماس با کمک کاتالیزور سبب تبدیل شکل دimer کمک کاتالیزور به مونومر می‌شود و همین امر می‌تواند سبب افزایش فعالیت کاتالیزور



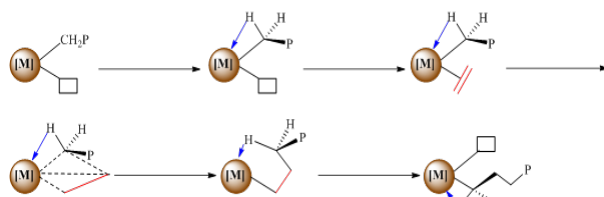
شکل ۲ سازوکار پلیمری شدن به روش گرین و رونی [۱۶].

می‌شود. این اثر باعث کاهش دفعه بین اتم‌های هیدروژن زنجیر در حال رشد و اولفین ورودی می‌شود [۱۷] (شکل ۳). علاوه بر سه سازوکار فوق، موارد متعدد دیگری توسط محققان ارائه شد که در این میان سازوکار کوزی پس از گذشت سال‌ها هنوز مورد قبول بسیاری از پژوهشگران است.

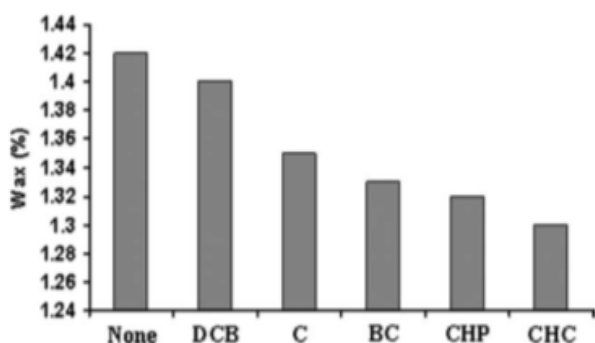
### ۳ انواع اصلاح‌کننده‌ها

ترکیبات متعددی در سامانه‌های کاتالیزوری زیگلر-ناتا به منظور بهبود فعالیت کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات شامل ترکیبات آزو، اکسیدکننده‌هایی مثل نیترات، کلر و اکسیژن، آریل سولفوکلریدها، هالوکربن‌ها، ترکیبات فلزی و شبه‌فلزی [۱۸] و غیره است. در میان این ترکیبات، ترکیبات هالوکربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات هم در فرایند ساخت کاتالیزور و هم در فرایند پلیمری شدن پلی‌اتیلن می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۱۹].

باگذشت دوده از اولین استفاده از ترکیبات هالوکربنی هنوز سازوکار مشخصی از نحوه تأثیر این ترکیبات بر مراکز فعال کاتالیزوری تشکیل‌شده در فرایند پلیمری شدن، ارائه نشده است. این در حالی است که مطالعات متعددی در زمینه تأثیر این ترکیبات بر فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در پلیمری شدن دوغابی پلی‌اتیلن انجام شده است که در زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند. همان‌طور که ذکر شد ترکیبات بسیاری تاکنون به‌عنوان پیش‌بر (Promoter) معرفی شده‌اند. معروف‌ترین آن‌ها پیش‌بر



شکل ۳ سازوکار پیشنهادی بروخارت [۱۷].



شکل ۵ تأثیر ترکیبات هالوکربنی مختلف بر میزان واکس نمونه پلی اتیلن [۲۰].

چگالی توده، واکس محصول و اندازه ذرات پلیمر تأثیرگذار هستند (شکل ۵ و جدول ۱) [۲۲ و ۲۳].

سیفعلی در مطالعه دیگری به طور اختصاصی به بررسی تأثیر ترکیب هالوکربنی کلروسیکلوهاگزان در پلیمری شدن پلی اتیلن پرداخت. در مطالعات قبلی مشاهده شد که کلروسیکلوهاگزان دارای بیشترین تأثیر مثبت بر میزان فعالیت کاتالیزور است؛ اما این تأثیر در شرایط مختلف از جمله نسبت مولی آلومینیوم به تیتانیوم مورد بررسی بیشتر قرار نگرفته بود. به این علت تأثیر نسبت بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در حضور نسبت بهینه آلومینیوم به تیتانیوم بر میزان فعالیت کاتالیزور بررسی شد. تأثیر افزایش نسبت آلومینیوم به تیتانیوم از مقدار ۴۰ به ۱۶۰ در حضور مقدار بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در جدول ۲ آورده شده است. میزان بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در رابطه مستقیم با نسبت آلومینیوم به تیتانیوم است. این ارتباط مستقیم می تواند

شود. مطالعات انجام شده نشان می دهند استفاده از ترکیب هالوکربنی (مانند کلروسیکلوهاگزان، بوتیل کلرید، اتیل کلرید و...) همراه با کاتالیزور سبب افزایش ۱۰ تا ۳۳۰٪ فعالیت نسبت به نمونه بدون هالوکربن شود. جلوس و همکارانش برای بالا بردن فعالیت سامانه کاتالیزوری مورد استفاده شان که شامل کاتالیزور تیتانیومی و پلیمری شدن فاز گازی بود، از ترکیبات هالوکربن استفاده کردند. افزودن این ترکیبات باعث افزایش ۱۰ الی ۱۰۰ درصدی فعالیت سامانه کاتالیزوری مورد استفاده می شود. ایشان اظهار داشتند هالوکربن مقداری بهینه دارد که در پایین تر از آن مقدار، تأثیر کمی بر روی فعالیت دارند و در بالاتر از آن مقدار، فعالیت کاتالیزوری کاهش می یابد؛ بنابراین استفاده از مقدار بهینه هالوکربن نکته مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد [۲۱].

بحری و همکاران چند هالید آلی شامل کلروسیکلوهاگزان، کلروسیکلوپنتان، بوتیل کلرید، او۴-دی کلروپنتان و کلروفرم را به عنوان هالوکربن برای سامانه کاتالیزوری زیگلرنا تا بر پایه منیزیم اتوکسید بررسی کردند. نتایج این بررسی نشان داد شدت تأثیر ترکیب هالوکربنی بر افزایش فعالیت وابسته به نوع و مقدار اضافه شدن ترکیب به سامانه ساخت کاتالیزور است. در واقع، نسبت بهینه ترکیب هالوکربن وابسته به ساختار شیمیایی ترکیب هالوکربن و تعداد اتم های کلر در ساختار شیمیایی آن است. در صورتی که نسبت هالوکربن مصرفی بیشتر یا کمتر از نسبت بهینه باشد، فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن تغییرات محسوسی از خود نشان نمی دهد. همچنین ترکیبات هالوکربنی مورد استفاده علاوه بر تأثیر مثبت بر فعالیت کاتالیزور، بر خواص محصول پلی اتیلن نهایی از جمله دمای ذوب، مقدار بلورینگی،

جدول ۱ اثر هالیدهای آلی مختلف روی فعالیت کاتالیزور تیتانیومی و خواص نهایی پلیمر در پلیمر شدن اتیلن [۲۰].

چگالی توده (g/cm <sup>3</sup> )	اندازه ذرات (μm)	دمای ذوب (°C)	مقدار بلورینگی (%)	افزایش فعالیت (%)	فعالیت (kg <sub>PE</sub> /g <sub>Cat</sub> .h)	نسبت مولی بهینه (تیتانیوم-هالوکربن)	نوع هالوکربن
۰/۳۵	۴۸	۱۳۵/۲	۶۳/۹۵	-	۱۶/۸۸	۰	بدون هالوکربن
۰/۳۸	۱۰۲	۱۳۶/۶	۶۹/۵۵	۹۴/۵۷	۳۱/۱۸	۱۲۸	کلروسیکلوهاگزان
۰/۳۸	۹۶	۱۳۶/۴	۶۷/۶۸	۸۵/۷۱	۳۰/۵۴	۱۱۰	کلروسیکلوپنتان
۰/۳۷	۸۴	۱۳۵/۷	۶۴/۷۳	۶۶/۳۸	۲۷/۸۶	۲۰	بوتیل کلرید
۰/۳۶	۶۱	۱۳۵/۳	۶۴/۸۹	۶۸/۶۹	۲۸/۷۰	۰/۵۴	او۴-دی کلروپنتان
۰/۳۶	۷۸	۱۳۶/۱	۶۷/۲۵	۶۹/۵۹	۲۸/۰۷	۰/۰۳۳	کلروفرم

جدول ۲ تأثیر نسبت مولی هالوکربن و آلومینیوم به تیتانیوم بر فعالیت کاتالیزور و خواص محصول [۲۱].

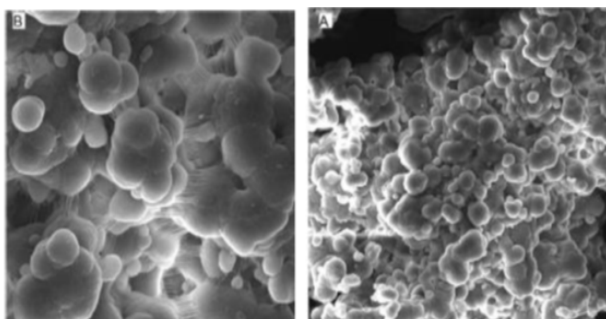
شاخص جریان مذاب ۲۱/۶ کیلوگرم	شاخص جریان مذاب ۵ کیلوگرم	فعالیت کاتالیزور در حضور هیدروژن	فعالیت کاتالیزور در غیاب هیدروژن	هالوکربن به تیتانیوم	آلومینیوم به تیتانیوم
۲/۵	۶۲/۰	۲۳/۱۸	۴/۲۷	۱۵	۴۰
۱/۴	۴/۰	۵۵/۹	۳/۱۲	۰	
۷/۵	۶۴/۰	۲۵/۲۷	۲/۳۱	۵۰	۸۰
۳/۴	۴۲/۰	۱۲/۱۳	۴/۱۵	۰	
۴/۶	۶۸/۰	۴۷/۳۲	۶/۳۵	۹۵	۱۲۰
۷/۴	۴۵/۰	۲۹/۱۶	۹/۱۹	۰	
۶/۷	۷۲/۰	۷۴/۳۲	۴/۳۸	۱۱۵	۱۶۰
۷/۵	۵/۰	۶۴/۱۸	۴/۲۱	۰	

راکتور به مرکز راکتور شوند. در حضور ترکیب هالوکربن کلروسیکلوهگزان اندازه ذرات و همچنین چگالی توده ذرات افزایش یافته است [۲۴].

غلامی و همکاران در مطالعه دیگری به بررسی ترکیب هالوکربن اتیل کلرید در پلیمری شدن پلی اتیلن با استفاده از سامانه کاتالیزوری بر پایه منیزیم اتوکسید پرداختند. این بررسی نشان می‌دهد در حضور ترکیب پیش‌بر، فعالیت کاتالیزور افزایش یافته است؛ اما این افزایش با افزایش نسبت اتیل کلرید به کمک کاتالیزور در نسبت‌های بالاتر از ۰/۵ مشاهده نشده، افزایش بیش از این مقدار نسبت اتیل کلرید سبب کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شود. بررسی خواص حرارتی نمونه پلی اتیلن در حضور پیش‌بر نشان می‌دهد میزان بلوری شدن و دمای ذوب پلیمر کاهش یافته است. کاهش میزان بلوری شدن و دمای ذوب می‌تواند به دلیل افزایش شاخه روی زنجیر اصلی در حضور

ناشی از فرایند تجزیه نوع دیمریک کمک کاتالیزور به نوع مونومریک آن باشد. نسبت بهینه کلروسیکلوهگزان به تیتانیوم از نسبت آلومینیوم به تیتانیوم کمتر است؛ چراکه همواره مقداری از ترکیب کمک کاتالیزور، صرف حذف ناخالصی‌های موجود در راکتور پلیمری شدن می‌شود. در نسبت بهینه هالوکربن، میزان فعالیت کاتالیزور افزایش ۱۰۸٪ و ۱۲۳٪ را در حضور و عدم حضور هیدروژن نشان می‌دهند. این نتایج نشان می‌دهند مواضع فعال تشکیل شده در حضور هالوکربن می‌توانند نرخ انتشار و میزان فعالیت بالاتری را از خود نشان بدهند.

همچنین شاخص جریان مذاب ((Melt Flow Index (MFI)) و شاخص جریان بایی ((Flow Rate Ratio (FRR)) پلی اتیلن در نسبت‌های مختلف آلومینیوم به تیتانیوم و کلروسیکلوهگزان به تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. هالوکربن در نسبت بهینه می‌تواند بر طبیعت مواضع فعال و همچنین فعال شدن مواضعی که در هنگام پلیمری شدن غیرفعال شده‌اند تأثیر بگذارد. از این رو تشکیل مواضع فعال با فعالیت مختلف سبب تشکیل زنجیر با جرم مولکولی پایین‌تر و در نتیجه باریک‌تر شدن توزیع جرم مولکولی می‌شود که این موضوع می‌تواند با کاهش مقدار FRR قابل مشاهده باشد. حضور مقدار بهینه هالوکربن سبب افزایش ۵۵٪ مقدار MFI و کاهش ۲۲٪ مقدار FRR می‌شود. از طرفی اندازه ذرات و مورفولوژی ذرات اهمیت فراوانی در انتقال ذرات پلیمری از واحد الفین به واحد اکستروژن دارد؛ چراکه انتقال ذرات با اندازه کوچک و چگالی توده کمتر مشکل است. علاوه بر این ذرات با اندازه کوچک ممکن است به دیواره راکتور پلیمری شدن چسبیده، سبب کاهش انتقال حرارت از دیواره



شکل ۶ سازوکار تبدیل فرم دیمریک به مونومریک کمک کاتالیزور در حضور هالوکربن بوتیل کلرید [۲۶].

جدول ۳ تأثیر نسبت مولی بوتیل کلرید به کمک کاتالیزور در حضور هیدروژن بر فعالیت کاتالیزور [۲۶].

نسبت مولی بوتیل کلرید به کمک کاتالیزور	فشار هیدروژن (بار)	محصول (گرم پلی اتیلن به ازای گرم کاتالیزور)
۰	۰	۵/۳۴
۱۲۵/۰	۰	۵/۴۲
۲۵/۰	۱۲۵/۰	۹/۶۱
۵/۰	۰	۵/۵۱
۷۵/۰	۰	۵/۵۰
۱	۰	۵/۴۸
۲۵/۱	۰	۴۱
۲	۰	۲/۲۴
۰	۳	۷/۱۳
۲۵/۰	۳	۶/۳۴
۰	۵	۴
۲۵/۰	۵	۲۶/۹

اتیل کلرید باشد. تصاویر نمونه پلی اتیلن در حضور و غیاب ترکیب هالوکربنی اتیل کلرید تأییدی بر کاهش میزان پودر ریز (کمتر از ۶۳ میکرون) است (شکل ۶) [۲۶]. عابدی و همکاران از کلروسیکلوهاگزان به عنوان ترکیب افزایش دهنده فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن پلی اتیلن استفاده کردند. در این بررسی ترکیب هالوکربن به راکتور پلیمری شدن اضافه شده است که نتایج بررسی نشان می دهد اضافه شدن ترکیب هالوکربن به راکتور پلیمری شدن سبب افزایش فعالیت کاتالیزور می شود. بررسی مطالعات قبلی در این زمینه نشان می دهد استفاده از ترکیب هالوکربن در سامانه کاتالیزوری یا در راکتور پلیمری شدن می تواند سبب افزایش فعالیت کاتالیزور شود. افزایش فعالیت در اثر اضافه شدن ترکیب هالوکربن به کاتالیزور یا راکتور پلیمری شدن تفاوت چشم گیری ندارد [۲۷]. همچنین تأثیر نسبت BC/TEA بر فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن اتیلن نیز بررسی شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش نسبت BC/TEA میزان فعالیت افزایش یافته اما با رسیدن به مقدار بیشینه این نسبت، از میزان فعالیت کاسته می شود که نشان از افزایش تأثیر منفی بر فعالیت کاتالیزور دارد. نتایج نشان می دهد در حضور هیدروژن، نرخ پلیمری شدن کاهش می یابد. کاهش فعالیت کاتالیزور در حضور

بوتیل کلرید نیز قابل پیش بینی است که به دلیل کاهش فشار جزئی گاز اتیلن در حضور ۳-۵ bar فشار نیتروژن است، اما این کاهش توسط بوتیل کلرید محدودتر می شود. همچنین حضور هیدروژن سبب کاهش سرعت مونومر به پیوند فلز-هیدروژن تشکیل شده ناشی از انتقال زنجیر می شود. نتایج نشان می دهند که حضور بوتیل کلرید سبب کاهش جرم مولکولی می شود. در حضور هالوکربن کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیوم و تبدیل شکل دیمری به فرم مونومری می تواند به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل کند. بررسی اندازه ذرات پلیمر تولید شده نشان می دهد در حضور بوتیل کلرید (BC) اندازه ذرات افزایش می یابد که می تواند به دلیل افزایش میزان فعالیت کاتالیزور باشد همچنین در حضور هیدروژن کاهش اندازه ذرات را مشاهده می کنیم که به دلیل افزایش واکنش های انتقال زنجیر و کاهش فعالیت کاتالیزور است [۲۵].

## ۶ نتیجه گیری

در این مقاله، مروری بر تأثیر ترکیبات هالوکربنی بر فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید انجام شد. نتایج نشان می دهد در میان ترکیبات هالوکربنی، ترکیب کلروسیکلوهاگزان بیشترین تأثیر مثبت را بر افزایش فعالیت

محصول نهایی مؤثر باشد. با توجه به مطالعات انجام شده، برای بهینه کردن مرحله تزریق و نسبت مورد استفاده این ترکیبات نیاز به مطالعات عمیق تر در زمینه بهبود عملکرد و کارایی ترکیبات هالوکربنی احساس می شود.

کاتالیزور، پاسخدهی به هیدروژن، اندازه ذرات پلیمر، چگالی توده و کاهش میزان واکس تشکیل شده در فرایند پلیمری شدن دوغابی پلی اتیلن دارد. از دیگر مزایای استفاده از این ترکیبات، نقطه جوش پایین این ترکیبات است که می تواند در جدایی از



## مراجع

- Trivedi P. M., Gupta V. K., Progress in  $MgCl_2$  Supported Ziegler-Natta Catalyzed Polyolefin Products and Applications, *J. Polym. Res.*, 28, 2, 1–20, **2021**.
- Bazvand R., Bahri-laleh N., Nekoomanesh-haghighi M., Abedini H., Effect of  $FeCl_3$  on the Performance of  $TiCl_4/MgCl_2$  (Etoxide Type)/ $SiCl_4/TEAL$  Catalytic System in Ethylene Polymerization, *11th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Iran, **2014**.
- Ribeiro R., Fontanille M., Homo and Copolymerization of Ethylene: Improvement, *Macromol Chem Phys*, 196:3833–3844, **1995**.
- Zhang Z., Jiang B., He F., Fu Z., Xu J., Fan Z., Comparative Study on Kinetics of Ethylene and Propylene Polymerizations with Supported Ziegler-Natta Catalyst: Catalyst Fragmentation Promoted by Polymer Crystalline Lamellae, *Polymers*, 11, 2, 358, **2019**.
- Yang H., Zhang L., Fu Z., Fan Z., Comonomer Effects in Copolymerization of Ethylene and 1-hexene with  $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalysts: New Evidences from Active Center Concentration and Molecular Weight Distribution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2, 1–9, **2015**.
- Barabanov A. A., Zakharov V. A., Supported Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization: Novel Data on the Effect of Polymerization Temperature on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constant, *Catal. Commun.*, 45, 79–82, **2014**.
- Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 1. Kinetics, *Polymer*, 19, 5, 553–561, **1978**.
- Guo X., Cui L., Wang Y., Yi J., Sun J., Liu Z., Mechanistic Study on Effect of Electron Donors in Propylene Polymerization Using the Ziegler-Natta Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, 16, 8533–8542, **2021**.
- Zhang B., Qian Q., Yang P., Jiang B., Fu Z., Fan Z., Responses of a Supported Ziegler-Natta Catalyst to Comonomer Feed ratios in Ethylene-propylene Copolymerization: Differentiation of Active Centers with Different Catalytic Features, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 12, 4575–4588, **2021**.
- Xie J., Tan X., Peng W., Yang X., He A., Effect of  $AlEt_2Cl$  on the Polymerization of Isoprene Using  $TiCl_4/MgCl_2$  Type Ziegler-Natta Catalyst: A DFT Study, *Mol. Catal.*, 502, 111399, **2021**.
- Liu Y., Qin Y., Dong J.-Y., Assessing 1, 9-decadiene/ethylene Copolymerization with Ziegler-Natta Catalyst to Access long Chain-branched Polyethylene, *ACS*, 6, 1, 675–679, **2021**.
- Fernandes J.A., Ziegler-Natta Catalyst Systems and Methods of Controlling Particle Size, *US Pat*, 20210070896, **2021**.
- Auyeung E., Ewart S. W., Ferrari D., Davidian T., Vanspeybroeck R., Ziegler-Natta Catalyst Deactivation and Neutralization, *US Pat*, 20210002393, **2021**.
- Zheng W.P., Ma Y.-P., Du D.L., He A.H., Shao H.F., Liu C.G., Polymerization Kinetics of Propylene with the  $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalysts-Active Centers with Different Tacticity and Fragmentation of the Catalyst, *Chinese J. Polym. Sci.*, 39, 1, 70–80, **2021**.
- Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L., Polypropylene Handbook, *Hanser Publ. Munich Vienna New York*, **1996**.
- Ivin K. J., Rooney J. J., Stewart C. D., Green M. L. H., Mahtab R., Mechanism for the Stereospecific Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 14, 604–606, **1978**.
- Brookhart M., Green M. L. H., Carbon Hydrogen-transition Metal Bonds, *J. Organomet. Chem.*, 250, 1, 395–408, **1983**.
- Kashiwa N., Yoshitake J., The Influence of the Valence State of Titanium in  $MgCl_2$ -supported Titanium Catalysts on olefin Polymerization, *Die Makromol. Chemie*, 185, 6, 1133–1138, **1984**.
- Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Bahri-Laleh N., Akbari Z., Tavasoli M. R., Mirjahanmardi S. H., Polyolefin Production Using an Improved Catalyst System, *US Pat*, 9035000, **2015**.
- Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H. G., Roles of Chloro Compound in Homogeneous  $[Cr(2\text{-ethylhexanoate})_3/2, 5\text{-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro Compound}]$  Catalyst System for Ethylene Trimerization, *Appl. Catal. A Gen.*, 193, 1–2, 29–38, **2000**.
- Klaue A., Kruck M., Friederichs N., Bertola F., Wu H., Morbidelli M., Insight Into the Synthesis Process of an Industrial Ziegler-Natta Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 2, 886–896, **2018**.
- Bahri-Laleh N., Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Akbari Z., Tavasoli M. R., Mirjahanmardi S. H., Effect of Halo-Carbon Promoters on Polyethylene Properties Using  $MgCl_2$  (Ethoxide Type)/ $TiCl_4/AlEt_3/H_2$  Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 3, 1780–1786, **2010**.



23. Bazvand R, Bahri-Laleh N., Abedini H., Effect of Modifiers on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts in Olefin Polymerization, *Basparesh*, 4, 22-31, **2014**.
24. Abbas-Abadi M. S., The Production of High Efficiency Ziegler-Natta Catalyst with Dual Active Sites Nature Using Cyclohexyl Chloride as Promoter with Super Activity and Produced Superior Polyethylene with Controllable Molecular Weight Distribution, *Des. Monomers Polym.*, 20, 1, 524-531, **2017**.
25. Abedi S., Azadi F., Daftari-Besheli M., Majdabadi-Farahani N., Safinejad A., Butyl Chloride as Promoter in Ethylene Polymerization by Magnesium Ethoxide-supported Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-6, **2014**.

