

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمه‌ای بر کاتالیزورهای زیگler – ناتا

تألیف:

دکتر وحید خدادادی اصل

استاد دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دکتر مهدی سلامی کلجاهی

استادیار دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند تبریز

دکتر محمد نجفی

دکتری مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

بهار ۱۳۹۱

سرشناسه	: حدادی اصل ، وحید ، ۱۳۴۳ -
عنوان و نام پدیدآور	: مقدمه‌ای بر کاتالیزورهای زیگلر - ناتا / تألیف وحید حدادی اصل ، مهدی سلامی کلجاهی ، محمد نجفی .
مشخصات نشر	: تهران؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر. ۱۳۹۰ .
مشخصات ظاهری	: ۲۲۰ ص .
شابک	: ۹۷۸-۹۶۴-۴۶۳-۴۵۹-۸
قیپا	: قیپا
یادداشت	: کتلب حاضر قبلاً در سال‌های مختلف توسط ناشران متفاوت به چاپ رسیده است .
موضوع	: کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
موضوع	: پلیمریزاسیون
شناسه اثروده	: سلامی کلجاهی ، مهدی ، ۱۳۴۳ -
شناسه افزودنی	: نجفی محمد ، ۱۳۵۹ -
شناسه افزودنی	: دانشگاه صنعتی امیرکبیر
رده بندی کنگره	: ۱۳۹۰ ج۴ / ک۲ TP۱۵۹
رده بندی دیویی	: ۶۶۰/۲۹۹۵
شماره کتابشناسی ملی	: ۲۷۱۸۳۰۳



انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

این کتاب در جلسه مورخ ۱۳۹۰/۱۰/۱۳ شورای چاپ و
نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر به تصویب رسید.

عنوان کتاب	: مقدمه‌ای بر کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
تألیف	: دکتر وحید حدادی اصل - دکتر مهدی سلامی کلجاهی - دکتر محمد نجفی
ناشر	: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
لیتوگرافی چاپ و صحافی	: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
چاپ اول	: بهار ۱۳۹۱
نیراژ	: ۵۰۰ نسخه
قیمت	: ۷۵۰۰ تومان
شابک	: ۹۷۸-۹۶۴-۴۶۳-۴۵۹-۸
	تلفن مرکز بخش : ۶۶۴۹۸۸۶۸
	ISBN : 978-964-463-459-8

آدرس: خیابان ولی عصر، روبروی خیابان بزرگمهر، فروشگاه کتاب مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

حق چاپ برای ناشر محفوظ است
این کتاب برای جلوگیری از چاپ و انتشار غیر مجاز رمزگذاری شده است.

فهرست مطالب

پیشگفتار

مقدمه

- فصل اول: کاتالیزورهای زیگلر-ناتا..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ۱
- ۲-۱- ساختمان کاتالیزورهای زیگلر-ناتا..... ۲
- ۳-۱- کتک کاتالیزور..... ۳
- ۴-۱- حامل ها و نگهدارنده ها..... ۴
- ۵-۱- الکترون دهنده ها..... ۵
- ۶-۱- توسعه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا..... ۶
- ۱-۶-۱- نسل اول..... ۶
- ۲-۶-۱- نسل دوم..... ۶
- ۳-۶-۱- نسل سوم..... ۷
- ۴-۶-۱- نسل چهارم..... ۸
- ۵-۶-۱- نسل پنجم..... ۸
- ۶-۶-۱- نسل ششم (متالوسن ها)..... ۸
- ۷-۶-۱- کاتالیزورهای نسل هفتم..... ۸
- ۷-۱- انواع کاتالیزورهای زیگلر-ناتا..... ۹
- ۱-۷-۱- کاتالیزورهای زیگلر-ناتای همگن..... ۹
- ۲-۷-۱- کاتالیزورهای زیگلر-ناتای شبه همگن..... ۱۰
- ۳-۷-۱- کاتالیزورهای زیگلر-ناتای ناهمگن..... ۱۰
- ۸-۱- مراکز فعال..... ۱۲
- ۱-۸-۱- ناهمگنی مراکز فعال..... ۱۲
- ۲-۸-۱- مدل های مراکز فعال در کاتالیزورهای بر پایه تیتانیوم..... ۱۲
- ۹-۱- مکانیسم عملکرد کاتالیزورهای زیگلر-ناتا..... ۱۴
- ۱-۹-۱- انتشار در پیوند فلزی-آلکیل..... ۱۵

۱۵	۱-۹-۲- انتشار در پیوند فعال‌کننده- آلکیل
۱۶	۱-۹-۳- مکانیسم تریگر
۱۷	۱-۱۰-۱- مراحل سینتیکی پلیمریزاسیون
۱۹	۱-۱۰-۱- دوره القا
۱۹	۱-۱۰-۲- دوره ثبات
۱۹	۱-۱۰-۳- دوره کاهش
۲۰	۱۱-۱- پارامترهای عملیاتی مؤثر بر سینتیک پلیمریزاسیون
۲۱	۱-۱۲-۱- فعال‌سازی میکروسکوپی کاتالیزور با کمک کاتالیزور
۲۱	۱-۱۲-۱- فعال‌سازی کاتالیزور
۲۱	۱-۱۲-۲- شروع زنجیره
۲۲	۱-۱۲-۳- رشد زنجیره
۲۲	۱-۱۲-۴- انتقال زنجیره
۲۳	۱-۱۳- بررسی فعال‌سازی کاتالیزور از طریق ابر الکترونی
۲۶	مراجع
۲۹	فصل دوم: کاتالیزورهای متالوسن
۲۹	۱-۲- مقدمه
۲۹	۲-۲- پیشینه تاریخی
۳۰	۲-۳- خواص متالوسن‌ها
۳۰	۲-۳-۱- ساختار و پیوند
۳۰	۲-۳-۲- واکنش‌پذیری شیمیایی
۳۱	۲-۳-۳- تهیه
۳۲	۲-۳-۴- اثرات زیان‌بار
۳۲	۲-۴- کمک کاتالیزورها
۳۲	۲-۴-۱- آلو مینو اکسان‌ها
۳۵	۲-۴-۲- فعال‌کننده‌های گسسته
۳۸	۲-۵- روش‌های قرار دادن کاتالیزور روی پایه
۳۸	۲-۵-۱- پایه‌های متخلخل سیلیکا
۳۸	۲-۵-۲- روش‌های متفاوت جذب فیزیکی کاتالیزور

۳۸	۲-۵-۳- پایه‌ها به عنوان قسمتی از مجموعه لیگاند
۳۹	۲-۶- خانواده کاتالیزورهای متالوسن
۳۹	۲-۶-۱- متالوسن‌های گروه IVB
۴۵	۲-۶-۲- متالوسن‌های گروه IIIB و f-Block
۴۷	۲-۶-۳- متالوسن‌های گروه VB و VIB
۴۸	۲-۶-۴- ترکیبات سیکلوپنتادی‌انیل کروم
۵۰	۲-۷- روندهای عمومی پلیمریزاسیون متالوسن‌ها
۵۱	۲-۷-۱- آثار افزودنی‌ها بر پلیمریزاسیون متالوسن‌ها
۵۲	۲-۷-۲- پلیمریزاسیون با استفاده از متالوسن‌ها
۵۷	۲-۸- کاتالیزورهای متالوسن فضاگزین
۶۱	۲-۹- کاتالیزورهای متالوسن فضاگزین سیندیوتاکتیک
۶۱	۲-۱۰- کاتالیزورهای متالوسن فضانازگین
۶۲	۲-۱۱- کاتالیزورهای متالوسن برای سنتز پلی‌پروپیلن الاستومری
۶۳	۲-۱۲- سایر کاتالیزورهای متالوسن
۶۳	۲-۱۳- کاتالیزورهای متالوسن پایه‌دل
۶۵	مراجع
۶۷	فصل سوم: مکانیسم واکنش‌های پلیمریزاسیون با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۶۷	۳-۱- مقدمه
۶۸	۳-۲- مکانیسم‌هایی برای پلیمریزاسیون آلفا آلکن‌ها
۶۸	۳-۲-۱- مکانیسم‌های اولیه
۷۰	۳-۲-۲- انتشار در پیوند فلز-آلکیل
۸۱	مراجع
	فصل چهارم: سینتیک و مدل‌سازی واکنش‌های پلیمریزاسیون با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۸۳	۴-۱- مقدمه
۸۳	۴-۲- نمودارهای سینتیکی سرعت-زمان کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۸۷	۴-۳- مدل‌های سینتیکی پلیمریزاسیون با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
۸۷	۴-۳-۱- مدل‌های سینتیکی

۱۳۶	۴-۳-۲- مدل‌های نفوذی
۱۶۱	مراجع
۱۶۳	فصل پنجم: سینتیک کاتالیزورهای چندمرکز
۱۶۳	۵-۱- روش تفکیک منحنی‌های GPC به اجزای فلوری
۱۶۸	۵-۱-۱- مقادیر α برای اجزای فلوری در هموپلیمریزاسیون اتیلن
۱۶۸	۵-۲- سینتیک پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه Ti
۱۶۹	۵-۲-۱- اثر غلظت اتیلن روی سینتیک هموپلیمریزاسیون
۱۷۰	۵-۲-۲- اثر دما بر سینتیک واکنش
۱۷۲	۵-۳- سینتیک پلیمریزاسیون کاتالیزورهای چندمرکز
۱۷۵	۵-۳-۱- تأثیر هیدروژن بر هموپلیمریزاسیون اتیلن
۱۷۹	۵-۳-۲- اثر کمک کاتالیزور
۱۷۹	۵-۴- سینتیک کوپلیمریزاسیون اتیلن / ۱- هگزن
۱۷۹	۵-۴-۱- تأثیر ۱- هگزن بر سینتیک پلیمریزاسیون در غیاب هیدروژن
۱۸۲	۵-۴-۲- اثر هیدروژن بر سینتیک کوپلیمریزاسیون اتیلن / ۱- هگزن
۱۸۳	۵-۴-۳- اثر سموم کاتالیست بر سینتیک کوپلیمریزاسیون اتیلن / ۱- هگزن
۱۸۷	مراجع
۱۸۹	فصل ششم: روش‌های شناسایی مراکز فعال
۱۸۹	۶-۱- مقدمه
۱۹۰	۶-۲- روش‌های شناسایی مراکز فعال
۱۹۰	۶-۲-۱- پلیمریزاسیون جریان ایستا
۱۹۰	۶-۲-۲- روش برچسب‌گذاری رادیویی
۱۹۱	۶-۲-۳- روش فرونشانی
۱۹۳	۶-۳- اختلاف عملکرد روش‌ها (شناسایی مراکز فعال در حضور مونومر اتیلن)
۱۹۴	۶-۳-۱- فرونشانی با متانول رادیواکتیو
۱۹۵	۶-۳-۲- برچسب‌گذاری رادیویی با ^{14}CO
۱۹۵	۶-۳-۳- برچسب‌گذاری با CS_2
۱۹۷	مراجع

پیشگفتار

تولید مواد اولیه پلیمری محتاج دست‌یابی به دو علم پیوسته شیمی واکنش‌های پلیمری و مهندسی واکنش‌های پلیمری است. شیمی واکنش‌های پلیمری، اگرچه مبنای آگاهی و تسلط بر علم ساختار پلیمرهاست، معاصر به آزمایشگاه است و در بسیاری مواقع، به دلیل پیچیدگی رفتار پلیمرها، مواد تولیدی در آزمایشگاه در مقیاس صنعتی، قابل تولید نیستند. برای تولید مواد پلیمری در مقیاس‌های مختلف صنعتی علاوه بر اطلاع از شیمی پلیمرها، تسلط بر علوم مختلفی منجمله سینتیک واکنش‌های شیمیایی، ترمودینامیک، پدیده‌های انتقال و بالاخره طراحی راکتورهای شیمیایی ضروری می‌نماید که مجموعه دانش‌های مذکور در قالب علم مهندسی واکنش‌های پلیمری عنوان می‌شود.

در این کتاب سعی فراوان شده است که مطالب به صورت روان نوشته شوند. به هر حال امکان وجود غلط‌ها و اشکالات در کلیه زمینه‌ها وجود دارد که امید است خوانندگان محترم در این زمینه همیاری کنند تا در چاپ‌های بعدی اشکالات رفع شوند. در ادامه از خداوند بزرگ، سپاسگزار بذل عنایتش در پرداختن به این نوشتار هستیم و از سرکار خانم منیر قنبریان که ویراستاری متن کتاب را بر عهده داشتند نیز کمال تشکر و قدردانی را داریم.

وحید حدادی اصل - مهدی سلامی کلجاهی - محمد نجفی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشگاه صنعتی سهند تبریز

مقدمه

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا^۱ به عنوان یکی دسته مهم از کاتالیزورهای صنعتی نقش به سزایی در تولید پلی اولفین‌ها^۲ دارند و ناپایداری شدید و عمر فعالیت کوتاه آن‌ها، خط بطلانی بر این نظریه که کاتالیزورها باید استحکام کافی و طول عمر بالا داشته باشند کشید. اولین بار هولز کمپ^۳ دانشجوی محقق آلمانی، کارل زیگلر، کاملاً اتفاقی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا را کشف کرد. وی فهمید اتیلن در مجاورت ترکیبات آلومینیوم و ترکیبات کلوئیدی نیکل، که به صورت کاملاً اتفاقی در راکتور به جا مانده بودند، در دمای پایین پلیمریزه می‌شود.

همچنین ناتا و همکارانش نشان دادند که می‌توان با کمک این دسته از کاتالیزورها پروپیلن را به صورت منظم فضایی پلیمریزه کرد. تا قبل از آن تهیه پلی پروپیلن با وزن مولکولی بالا تقریباً غیرممکن بود و تنها پلی پروپیلن اتاکتیک با وزن مولکولی پایین تهیه می‌شد [۱-۲]. کشف مذکور که به تهیه نوع خاصی از کاتالیزورها برای تهیه پلی اولفین‌ها منجر شد چنان مهم بود که کارل زیگلر و جولیا ناتای ایتالیایی در سال ۱۹۶۳ برنده جایزه نوبل شیمی شدند. کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مسیر تحقیقات در زمینه پلی اولفین‌ها را تغییر داد و

^۱ Ziegler-Natta

^۲ Polyolefin

^۳ Holz Kamp

با تغییراتی نه چندان بنیادی در این دسته از کاتالیزورها تولید پلی‌اولفینی با خواص مطلوب ممکن شد.

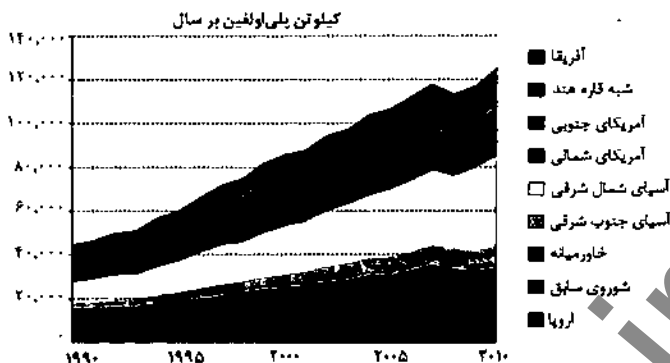
امروزه به جرأت می‌توان گفت که تولید پلیمرها با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا یکی از مهمترین روش‌هاست و بیشترین سهم را در تولید پلیمرها دارد. در حال حاضر و با آن که نسل هشتم این کاتالیزورها در دست بررسی است. هنوز کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مهمترین عوامل تولید پلی‌اولفین‌ها هستند و با گذشت حدود چهار دهه از عمر کاتالیزورهای متالوسن، که در برخی حالات تقریباً شبیه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا هستند و با توجه به همین شباهت‌ها برخی از محققان آن‌ها را یکی از نسل‌های کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به حساب می‌آورند. هنوز در حدود نود درصد از پلی‌اولفین‌ها از روش کاتالیزورهای زیگلر-ناتا تهیه می‌شوند و کاتالیزورهای متالوسنی هنوز به صورت صنعتی نتوانسته‌اند جایگاهی مناسب یابند. تنها چند شرکت، از جمله بازل^۱، به صورت محدود پلی‌اولفین‌ها را با کاتالیزورهای متالوسنی تولید کرده‌اند.

در حال حاضر نسل‌های جدید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا فعالیت بسیار بالا و طول عمر کوتاهی دارند. کاتالیزورهای نسل اول بعضی مواقع با ۲۴ ساعت همچنان فعالیت خود را حفظ می‌کردند و به علت فعالیت کم و نسبت بالای کاتالیزور در محصول نهایی صنعتگران مجبور به شستشوی محصول و خنثی کردن کاتالیزور بودند؛ ولی امروزه با توجه به فعالیت بالای کاتالیزور، مقدار کاتالیزور آن قدر در محصول نهایی پایین است که مشکل شستشو و خنثی کردن کاتالیزور چندان وجود ندارد و همین باعث کاهش هزینه‌های تولید نیز شده است. بخشی دیگر از فعالیت‌های محققان نیز در زمینه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در زمینه کنترل فضا‌گزینی^۲ است [۳].

همان‌گونه که ذکر شد، کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مهمترین عوامل تولید پلی‌اولفین‌ها هستند. این پلیمرها از جمله پلیمرهای بسیار مهم و پرکاربرد در جهان هستند (شکل ۱):

^۱ Bassell

^۲ Isotacticity



شکل ۱: آمار مربوط به نیاز بازار پلی‌اولفین‌ها در مناطق متفاوت دنیا [۴]

با توجه شکل ۱، میزان مصرف پلی‌اولفین‌ها در جهان در حال افزایش است و مهم‌تر این که سرعت میزان مصرف در این زمینه نیز از سایر پلاستیک‌ها بیشتر و در حال افزایش است. در کشور ما نیز شرکت ملی صنایع پتروشیمی سرمایه‌گذاری زیادی در این زمینه کرده است و میزان تولید پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در مجموع به شش میلیون تن در سال خواهد رسید که نسبت به حال حاضر در حدود هزار درصد رشد نشان می‌دهد و امید است با توجهی که به مسائل بازاریابی کیفیتی خواهد شد شرکت‌های پتروشیمی منطقه، همچون سابک^۱ عربستان، قابکو^۲ قطر و بروج^۳ امارات که بخش عمده بازار منطقه و حتی خود ایران را در اختیار دارند، کنار زده شوند و بتوان به بازارهای جدید آسیای جنوب و جنوب شرقی دسترسی یافت.

کاتالیزورهای تجاری ناهمگن^۴ زیگلر-ناتا بیشتر بر اساس نمک‌های تیتانیوم و آلکیل‌های آلومینیوم تهیه شده‌اند اما کاتالیزورهای وانادیومی بازده بالاتری برای تهیه کوپلیمرها دارند. کلاً کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از نمک‌های فلزهای واسطه گروه‌های IV-VIII به عنوان کاتالیزور و آلکیل‌های فلزی بر پایه فلزات گروه‌های I-III به عنوان کمک‌کاتالیزور و یا فعال‌کننده^۵ تشکیل شده‌اند. یکی از ویژگی‌های عمومی کلیه این کاتالیزورها داشتن توزیع وزن مولکولی پهن پلیمرها و نیز توزیع ترکیب درصد پهن در کوپلیمرهای تولیدی است. دلیل آن داشتن بیش از یک نوع مرکز فعال با مشخصات سینتیکی، طول عمر و میزان

^۱ Sabec

^۲ Qabco

^۳ Borouge

^۴ Hetrogeneous

^۵ Activator

فعالیت خاصی خود است و نکته قابل توجه این که میزان فعالیت با زمان نیز برای هر کدام از آنها فرق می‌کند.

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا عمدتاً ناهمگن هستند و نوع محلول آنها به دلیل عدم پایداری کاتالیزور و کنترل نامناسب نظم فضایی معمولاً در صنعت استفاده نمی‌شوند. برای رفع این نقص کاتالیزورهایی بر پایه متالوسن در حال شکل‌گیری هستند. این کاتالیزورها محلول‌اند و می‌توانند با آلومینواکسان‌ها و دیگر کمک‌کاتالیزورها پلی‌اولفین‌ها را با کنترل نظم فضایی؛ رین ساختار عالی و توزیع وزن مولکولی باریک (به دلیل داشتن تنها یک نوع مرکز فعال) تولید کنند [۷-۵]. اما به علت مشکلات فرآیندی و صنعتی، پلی‌اولفین‌هایی که با این دسته از کاتالیزورها تولید می‌شوند هنوز از چند درصد کل پلیمرها تجاوز نکرده است.