

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 11, Number 2
Pages 42-50
ISSN: 2252-0449

Commercial Methods for the Synthesis of Ziegler-Natta Catalysts for the Production of Polyethylene: A Patent Review

Mohammad Hossein Jandaghian*, Yasaman Maddah, Ehsan Nikzinat,
Maryam Masoori, Abdolhannan Sepahi, and Reza Rashedi
Research and Development Center, Jam Petrochemical Company, Pars Special Economic
Energy Zone, Asaluyeh, Bushehr, Iran

Received: 1 November 2020, Accepted: 31 January 2021

Abstract

For more than sixty years, thousands of patents and articles have been published annually on various manufacturing methods of Ziegler-Natta catalysts and comparing the properties and performance of the obtained catalysts. However, a closer look at these documents reveals that the basic and commercial methods of manufacturing these catalysts may be very limited and that other methods are either not commercializable or are merely subsets of these original methods. In this paper, by reviewing the wide range of numerous patents patented over the past four decades, the main production methods of commercial Ziegler-Natta magnesium-titanium catalysts are categorized based on the morphology of the obtained catalyst. The morphology of Ziegler-Natta catalysts can be divided into two categories: spherical morphology and non-spherical morphology. The morphology of Ziegler-Natta catalysts is one of the most important variables that determines the possibility of using a special catalyst in the polymerization process (gas phase or suspension). Catalysts with spherical morphology can be produced by commercial methods of emulsion, impregnation, and spray drying. In contrast, catalysts with non-spherical morphology can also be produced by commercial methods of reactive precipitation and support conversion.

Key Words

emulsion method,
support conversion,
reactive precipitation,
spray drying,
impregnation

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.jandaghian@jpccomplex.com

روش‌های تجاری ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا برای تولید پلی‌اتیلن: مروری بر ثبت اختراعاتها

بسپارش

فصلنامه علمی

سال یازدهم، شماره ۲،

صفحه ۵۰-۴۲، ۱۳۹۹

ISSN: 2252-0449

محمدحسین جندقیان*، یاسمن مداح، احسان نیک‌زینت، مریم ماسوری، عبدالحنان سپاهی، رضا راشدی بوشهر، عسلویه، منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس، شرکت پتروشیمی جم، واحد پژوهش و توسعه،

دریافت: ۱۳۹۹/۸/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۲

از بیش از شصت سال پیش تاکنون، سالانه هزاران ثبت اختراع و مقاله درباره روش‌های مختلف ساخت و مقایسه خواص و عملکرد کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا منتشر شده است. با این حال، با بررسی دقیق این اسناد می‌توان قاطعانه گفت، روش‌های بنیادی و تجاری شده ساخت این دسته از کاتالیزگرها، بسیار محدود بوده و سایر روش‌ها یا قابلیت تجاری شدن را ندارند یا صرفاً زیرمجموعه‌ای از این روش‌های اصلی هستند. در این مقاله، با بررسی طیف گسترده‌ای از اختراعات متعدد ثبت شده در چهار دهه گذشته، روش‌های اصلی تولید کاتالیزگرهای زیگلر-ناتای تیتانیم-منیزیم تجاری براساس شکل‌شناسی کاتالیزگر حاصل دسته‌بندی شده و برای هر یک از آنها، مثال‌های تجاری ذکر شده است. شکل‌شناسی کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا را می‌توان به دو دسته دارای شکل‌شناسی کروی و بدون آن تقسیم‌بندی کرد. شکل‌شناسی کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا از مهم‌ترین متغیرهایی است که امکان استفاده از یک کاتالیزگر ویژه را در یک فرایند پلیمرشدن (فاز گازی یا تعلیقی) تعیین می‌کند. کاتالیزگرهای دارای شکل‌شناسی کروی را می‌توان با روش‌های تجاری امولسیون، آغشته‌سازی و خشک‌کردن پاششی تولید کرد. درمقابل، کاتالیزگرهای بدون شکل‌شناسی کروی را نیز می‌توان با روش‌های تجاری رسوب‌دهی واکنشی و تبدیل پایه تولید کرد.

چکیده



محمدحسین جندقیان



یاسمن مداح



احسان نیک‌زینت



مریم ماسوری



عبدالحنان سپاهی



رضا راشدی

واژگان کلیدی

روش امولسیون،
تبدیل پایه،
رسوب‌دهی واکنشی،
خشک‌کردن پاششی،
آغشته‌سازی

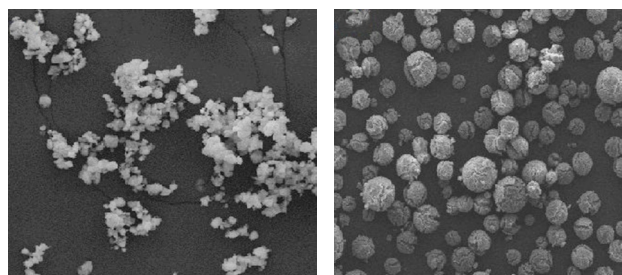
مقدمه

زیادی دارد. اما در عین حال، از دیگر نکات بسیار مهمی که می‌توان با بررسی ثبت اختراعات و مقالات منتشرشده در حوزه ZNCها بدان دست یافت، قابلیت دسته‌بندی روش‌های ساخت ZNCها در دسته‌های بسیار محدود است. توضیح بیشتر آنکه هرچند روش‌های بسیار زیادی برای ساخت این کاتالیزگرها موجود است، اما در واقع تعداد پیکره‌های سنتز بسیار محدودی را می‌توان برای ساخت آن‌ها شناسایی کرد. همچنین، هر روش ساخت را می‌توان در زیرگروه یکی از این پیکره‌ها قرار داد [۴].

در این مقاله، پنج پیکره اصلی ساخت ZNCهای تیتانیوم-منیزیم استفاده شده در (کو) پلیمر شدن اتیلن معرفی شده‌اند. همچنین، برای هر یک از آن‌ها مثال‌هایی از کاتالیزگرهای صنعتی شناخته شده و به کاررفته در صنعت پتروشیمی معرفی و ارائه شده است. در اینجا با گروه‌بندی انجام شده، پژوهشگران قادر خواهند بود تا هر دستورکار ساخت ZNCهای تیتانیوم-منیزیم را در زیر یکی از این پیکره‌ها بررسی کرده و روند تغییرات و اصلاحات این روش‌های اصلی را دنبال کنند.

ZNCهای تیتانیوم-منیزیم

از معروف‌ترین روش‌های دسته‌بندی ZNCهای به کاررفته در پلیمر شدن اتیلن و پروپیلن، دسته‌بندی براساس شکل‌شناسی ظاهری ذرات کاتالیزگر است. بر این مبنا، کاتالیزگرهای یادشده در دو دسته دارای شکل‌شناسی کروی و بدون آن (شکل ۱) تقسیم‌بندی می‌شوند [۵]. به طور کلی، کاتالیزگرهای دارای شکل‌شناسی کروی در همه فرایندهای پلیمر شدن کاتالیزی ترجیح داده می‌شوند. اما هزینه تولید بیشتر ناشی از فرایندهای پیچیده شکل‌دار کردن این کاتالیزگرها، موجب شده است تا ZNCهای دارای شکل‌شناسی کروی عموماً در صنعت، هنگامی استفاده شوند که گریزی از آن نباشد. با وجود این، سمت و سوی پژوهش‌ها در راستایی است که



(ب)

(الف)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نمونه ZNCهای دارای شکل‌شناسی: (الف) کروی و (ب) بدون شکل‌شناسی کروی [۶].

پلی‌اولفین‌ها، پرتولیدترین و پرکاربردترین پلیمرهای سنتزی در جهان هستند که دامنه کاربرد آن‌ها در زندگی امروزه انسان، فراتر از حد تصور است. به طور مسلم، مهم‌ترین واقعه در تاریخ معاصر علم شیمی پلیمرها را باید موفقیت تقریباً هم‌زمان پروفیسور زیگلر و پروفیسور ناتا در کشف کاتالیزگرهای بسیار فعال برای پلیمر شدن و کوپلیمر شدن اولفین‌ها و آلفا اولفین‌ها در دهه ۱۹۶۰ میلادی دانست. این کشف، انقلابی در نحوه تولید پلیمرها ایجاد کرد و این دو پژوهشگر بعدها برنده جایزه نوبل شیمی شدند. امروزه، بیشتر پلی‌اتیلن‌های جهان با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا (ZNC) ساخته می‌شوند و این حجم عظیم تولید و کاربرد، خود ضامن توسعه پایدار و روزافزون این صنعت پویاست [۱]. با وجود این، صنعت تولید پلی‌اولفین‌ها نیز مانند هر صنعت بزرگ دیگر، همواره با چالش‌ها و پیچیدگی‌های ویژه خود روبه‌رو بوده است. یکی از این گلوگاه‌ها را می‌توان ارتباط بسیار تنگاتنگ موجود میان فرایند تولید پلیمر، نوع کاتالیزگر مصرفی و خواص محصول نهایی برشمرد [۲]. به عبارت دیگر، با تغییر جزئی در فرایند پلیمر شدن یا کاتالیزگر مصرفی استفاده شده برای تولید پلیمر، خواص محصول نهایی می‌تواند به قدری متغیر باشد که موارد استفاده محصول نهایی را تغییر دهد. با این توصیف‌ها می‌توان دو جزء اساسی فرایند، پلیمر شدن و کاتالیزگر را به عنوان مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر خواص محصول نهایی دانست. در این مقاله، تمرکز بر بخش کاتالیزگری فناوری تولید پلی‌اولفین‌هاست.

از زمان کشف اولیه زیگلر و ناتا طی شصت سال اخیر، بالغ بر چند ده‌هزار عنوان مقاله و ثبت اختراع ملی و بین‌المللی درباره روش‌های مختلف ساخت ZNCها به ثبت رسیده و در دسترس پژوهشگران قرار گرفته است [۳]. شاید در نگاه اول، این حجم بسیار زیاد انتشارات، نشان از تنوع بی‌مرز مواد به کاررفته در ساخت کاتالیزگرهای یادشده باشد. اما با بررسی عمیق‌تر می‌توان دریافت، در مجموع انواع مواد استفاده شده در این پژوهش‌ها بسیار محدود است. این نکته مؤید آن است که گوناگونی مواد اولیه را نمی‌توان منشأ تنوع بسیار زیاد گزارش‌های منتشرشده دانست. به عبارت دیگر، تنوع روش‌های استفاده از این مواد و همچنین توالی و پیشی و پسی مراحل ساخت ZNCها، به تعدد گزارش‌های ساخت متفاوت منجر شده است. این نکته همان‌قدر که راه‌گشاست، به همان اندازه نیز ناامیدکننده است، چرا که یافتن روش ساخت یک کاتالیزگر ویژه زیگلر-ناتا از میان انبوه روش‌های گزارش شده، بسیار سخت و طاقت فرساست و نیاز به آزمون‌های سعی و خطای بسیار

کاتالیزگرهای بدون شکل شناسی کروی نیز همگونی بیشتری داشته باشند تا از بروز مشکلات فرایندی جلوگیری شود.

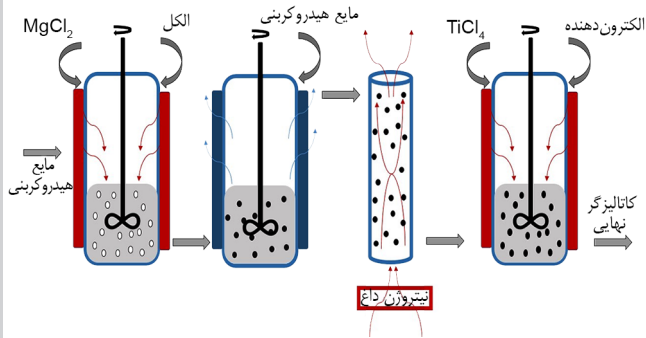
اصولا شکل دار بودن ZNCها، اولین ویژگی است که امکان استفاده از کاتالیزگرهای مزبور را در فرایند (کو)پلیمرشدن ویژه تعیین می کند. به عنوان مثال، ZNCهای دارای شکل شناسی کروی، تنها نامزدهای قابل قبول در فرایندهای پلیمرشدن فاز گازی هستند. در این فرایندها، ذرات کاتالیزگر جامد در بستری از مخلوط گازهایی (کو)مونومر و بی اثر (راکتورهای گازی بستر سیالی) شناورند و (کو)پلیمرشدن در بستر سیال یادشده رخ می دهد. به مرور زمان، ذرات کاتالیزگر رشد می کنند و بزرگ و بزرگتر می شوند. در این شرایط اثبات شده است، لازمه حفظ بستر سیال پایدار، وجود ذرات کروی، همگون و مستحکم کاتالیزگر اولیه است. در سوی مقابل، فرایندهای پلیمرشدن دوغابی حساسیت زیادی به شکل شناسی کاتالیزگر استفاده شده ندارند و با هر دو نوع کاتالیزگر دارای شکل شناسی کروی و بدون آن، می توان دوغابهای پایداری داشت. هرچند که استفاده از کاتالیزگرهای با شکل شناسی کروی، حرکت پودرها در جداکنندهها، خطوط انتقال، خشک کنها و غیره را آسان می کند و به افزایش ظرفیت تولید منجر می شود. اما هزینه های گزاف کروی کردن ZNCها موجب شده است تا در فرایندهای دوغابی عموما از کاتالیزگرهای ارزان تر فاقد شکل شناسی کروی استفاده شود [7].

بدین ترتیب، می توان ZNCها را در دو دسته دارای شکل شناسی کروی و بدون آن تقسیم بندی کرد. این کار کمک شایان توجهی به شناخت راههای ساخت آن می کند. طبق دسته بندی ارائه شده در این مقاله، کاتالیزگرهای دارای شکل شناسی کروی با روشهای امولسیون، خشک کردن پاششی یا آغشته سازی تولید می شوند. در مقابل، از روشهای تبدیل پایه (support conversion) و رسوبدهی واکنشی، عموما برای ساخت کاتالیزگرهای بدون شکل شناسی کروی استفاده می شود [4].

روشهای ساخت ZNCهای دارای شکل شناسی کروی

امولسینی

روش امولسینی را می توان کاربردی ترین روش تجاری موجود برای ساخت ZNCهای استفاده شده در فرایندهای (کو)پلیمرشدن اتیلن در فرایندهای (کو)پلیمرشدن فاز گازی دانست. نمای کلی از روش ساخت ZNCهای تجاری با استفاده از روش امولسینی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل مشخص است، پایه و اساس روش امولسینی، شکل دار کردن و القای شکل



شکل ۲- نمایی از مراحل اصلی روش امولسینی در ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا [4].

هندسی کروی به پایه منیزی می است. در این روش، ابتدا پایه منیزیم کلرید در دمای زیاد و الکل مناسب (معمولا اتانول) حل شده و با هم زدن شدید و افزودن عامل تعلیق هیدروکربنی (مانند هگزان یا هپتان) امولسیون تشکیل می شود. در واقع، قطره های محلول غلیظ منیزیم کلرید در الکل تحت هم زدن شدید، درون فاز پیوسته متشکل از عامل تعلیق هیدروکربنی پراکنده می شوند. در ادامه، امولسیون داغ یادشده به سرعت به محفظه دوم تخلیه می شود که حاوی مقدار زیادی از عامل تعلیق هیدروکربنی بسیار سرد (در دمای کمتر از ۰ °C) در حال هم خوردن است. در این هنگام، در اثر دمای بسیار کم راکتور دوم، تمام قطره های محلول منیزیم کلرید در الکل، منجمد شده و امولسیون مایع در مایع به تعلیق جامد در مایع تبدیل می شود. مرحله نهایی در این روش، جمع آوری پایه های آماده شده و انتقال آنها به یک ستون الکل زدایی است. نیتروژن داغ از پایین به ستون مزبور تزریق شده و ذرات پایه برای مدت زمان معینی در حال بستر سیالی و در تماس با نیتروژن داغ، مقداری از محتوای الکل خود را از دست می دهند. با این کار، حفره های پایه تشکیل شده و سطوح تغییر شکل یافته لازم برای واکنش با گونه های تیتانیومی حاصل می شوند. در نهایت، در اثر واکنش میان پایه خروجی از ستون الکل زدایی و گونه تیتانیومی (عموما در مجاورت یک یا چند الکترون دهنده داخلی) کاتالیزگر نهایی تولید می شود [4].

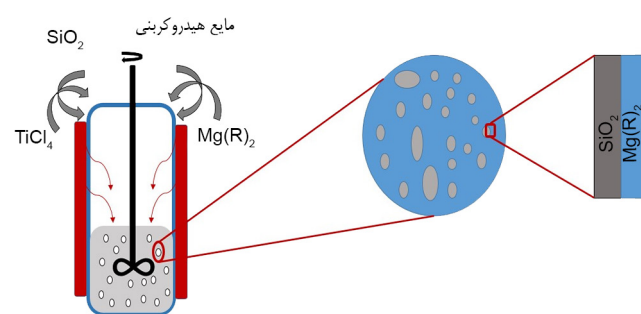
شرکت LyondellBasell شناخته شده ترین شرکتی است که برای پلیمرشدن اتیلن و پروپیلن، ZNCهای دارای شکل شناسی خود را با استفاده از روش امولسینی می سازد. به عنوان مثال، در ساخت کاتالیزگر AVANT Z212 شرکت Basell، از الکل اتانول برای تولید ترکیب افزایشی منیزیم کلرید-اتانول و چند مرحله متوالی واکنش با تیتانیوم کلرید و شست و شو (در مجاورت الکترون دهنده

وزن آن، در حال پایین آمدن از ستون هستند. در اثر این تماس، کم کم حلال تبخیر می شود و قطره ابرسیر شده و در نهایت جامد می شود. ذرات پایه نهایی، کاتالیزگرهای جامدی هستند که درون خود پرکننده های سیلیکاتی را جای داده اند [۱۲، ۱۳]. از جدیدترین بهینه سازی های منتشر شده این روش، می توان به اضافه کردن الکل ها به مخلوط منیزیم کلرید-تتراهیدروفوران (برای حل شدن بهتر نمک در اتر) [۱۴]، افزودن سایر هالیدهای گروه ۴ جدول تناوبی (مانند $ZrCl_4$) [۱۵] یا استفاده از مخلوط کمک کاتالیزگرهای متنوع برای فعال سازی کاتالیزگرهای یاد شده اشاره کرد [۱۶]. مطرح ترین شرکت سازنده کاتالیزگرها با این روش را باید شرکت Union Carbide دانست که دسته کاتالیزگرهای UCAT خود را با فناوری خشک کردن پاششی تولید می کند. این کاتالیزگرها هم در فرایندهای (کو) پلیمر شدن فازگازی و هم فرایندهای (کو) پلیمر شدن تعلیقی قابل استفاده هستند.

افزون بر راهکار پیش گفته، در راهکار دیگری قطره های پاشیده شده از نازل می توانند ترکیبات افزایشی (الکل-منیزیم کلرید) مذابی باشند که به جای پاشش در گاز گرم، در گاز (یا حتی عامل تعلیق) بسیار سرد پاشیده شده و به سرعت منجمد شوند. از ذرات به دست آمده با این روش پس از غربال کردن و الکل زدایی، می توان به عنوان ZNC های دارای شکل شناسی منظم کرووی نام برد [۱۷].

روش آغشته سازی

سومین و آخرین روش تجاری ساخت ZNC های دارای شکل شناسی کرووی، روش آغشته سازی سطح پایه سیلیکایی با استفاده از منیزیم دی آلکیل هاست (شکل ۴). پایه سیلیکا صرفاً به عنوان حامل عمل کرده و نقشی در مرکز فعال پلیمر شدن ندارد. این پایه وظیفه حفظ شکل شناسی کرووی کاتالیزگر را طی پلیمر شدن برعهده دارد. در این روش مشهور، عموماً از پایه های سیلیکایی متخلخل استفاده



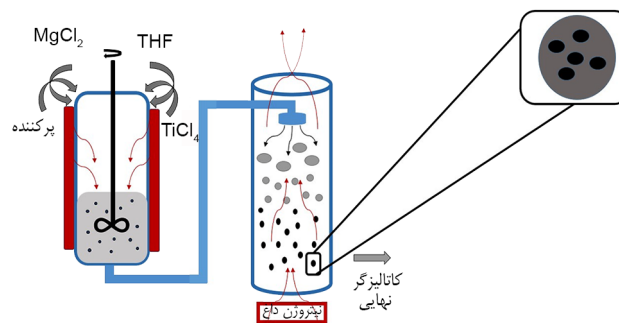
شکل ۴- نمایی از روش آغشته سازی در ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا [۴].

داخلی فتالاتی) استفاده شده است. کاتالیزگرهای تولید شده با این روش بسیار متخلخل بوده و عموماً دارای سطح ویژه ای بیش از $250 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند [۸]. جدیدترین بهینه سازی های شرکت یاد شده در این روش، افزودن یک ستون عملیات گرمایی پس از ستون الکل زدایی برای همگون کردن حفره های کاتالیزگر [۹]، اضافه کردن مقدار بسیار اندکی آب به هنگام ساخت محلول منیزیم کلرید-الکل برای افزایش اندازه حفره ها یا افزودن ترکیباتی نظیر منیزیم استات برای افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیزگر نهایی است [۱۰].

خشک کردن پاششی

روش خشک کردن پاششی مانند روش امولسیون، کاتالیزگرهایی دارای شکل شناسی کرووی را تولید می کند که نامزدهای بسیار مناسبی برای استفاده در فرایندهای پلیمر شدن بستر سیال فازگازی هستند. همان گونه که در شکل ۳ نیز مشخص است، اصول روش خشک کردن پاششی بسیار ساده تر از روش امولسیون است. این روش معمولاً با حل شدن پایه منیزیم کلرید در یک ترکیب اتری (عموماً تتراهیدروفوران) آغاز می شود [۱۱]. در اکثر ثبت اختراع های این روش، عموماً از یک پرکننده سیلیکایی به عنوان فاز تقویت کننده خواص مکانیکی ذره کاتالیزگر نهایی نیز استفاده می شود. نقش پرکننده سیلیکایی آب گریز، افزون بر تقویت خواص مکانیکی ذره کاتالیزگر نهایی، کنترل گرانیروی تعلیقی است که قرار است درون ستون تبخیر حلال پاشیده شود. پرکننده مزبور که حدود ۳۰٪ وزن ذرات کاتالیزگر نهایی به آن اختصاص دارد، در محلول منیزیم کلرید در تتراهیدروفوران تحت هم زدن شدید به حالت تعلیق درمی آید. در نهایت، این تعلیق جامد در مایع، پس از تیتان دار شدن با نازل هایی به درون یک ستون تبخیر حلال پاشیده می شود.

در این ستون، نیتروژن داغ از زیر به ستون تزریق می شود و در تماس با قطره های پاشیده شده از نازلی قرار می گیرد که در اثر نیروی



شکل ۳- نمایی از روش خشک کردن پاششی در ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا [۴].

می شود. با کنترل اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، حجم حفره ها و سطح ویژه پایه های سیلیکایی یادشده، می توان طیف وسیعی از این دسته کاتالیزگرها را ساخت. پایه سیلیکایی به طور معمول حدود بیش از ۵۰٪ از وزن کاتالیزگر نهایی را داراست [۱۸].

به طور کلی، پایه های سیلیکایی دارای شکل کروی، پیش از ورود به راکتور ساخت کاتالیزگر، دست خوش مجموعه ای از عملیات گرمایی برای اصلاح گروه های عاملی سطح و تنظیم همگونی حفره ها می شوند. در ادامه، پایه های آماده شده درون محیط تعلیق هیدروکربنی معلق شده و تحت هم زدن، محلول منیزیم دی آلکیل (مانند منیزیم دی بوتیل در تولوئن) به آن ها اضافه می شود. بدین منوال، سطح خارجی سیلیکا با منیزیم دی آلکیل پوشانده شده و به اصطلاح آغشته می شود. در نهایت، با افزودن تیتانیم کلرید به این تعلیق، منیزیم دی آلکیل به منیزیم کلرید تیتانیم دار شده تبدیل و کاتالیزگر نهایی حاصل می شود [۱۹]. در روش جایگزین، از مخلوط منیزیم کلرید و تیتانیم کلرید در مجاورت تتراهیدروفوران برای آغشته سازی سطح سیلیکا استفاده می شود [۲۰]. این دسته از کاتالیزگرها به وفور برای ساخت پلی اتیلن های کم چگالی خطی با کومونومر ۱-هگزن استفاده می شود که دارای خواص ضربه بسیار زیاد و مقدار موم بسیار کم هستند. شرکت های مطرحی چون ExxonMobil, Borealis و NOVA Chemical پیشتازان استفاده از روش آغشته سازی برای ساخت ZNC ها هستند.

دسته کاتالیزگرهای NOVACAT ساخت شرکت NOVA Chemical را می توان تازه ترین عضو صنعتی شده از خانواده کاتالیزگرهای یادشده دانست. ساخت دسته کاتالیزگرهای NOVACAT با خنثی سازی سطح سیلیکا با ترکیب آلکیل آلومینیمی آغاز می شود و با آغشته سازی سطح سیلیکای مزبور با یک ترکیب منیزیم دی آلکیلی ادامه می یابد. در نهایت، با کلردار کردن کاتالیزگر با ترکیب کلردارکننده در مجاورت یک الکترون دهنده داخلی، ترکیبی تیتانیمی و در نهایت ترکیب آلکیل آلومینیم ثانویه، یعنی کاتالیزگر نهایی حاصل می شود. از مهم ترین ویژگی های این کاتالیزگر که آن ها را از سایر محصولات رقبا متمایز می کند، عدم نیاز به کمک کاتالیزگر اضافی طی فرایند پلیمرشدن است. این ویژگی یکی از الزامات محصولات استفاده شده در کاربردهای فیلم است. انعطاف پذیری بسیار این روش در تنظیم حفره های کاتالیزگر با تغییر نوع پایه یا عملیات گرمایی روی پایه های سیلیکایی است. این انعطاف پذیری به کومونومرپذیری بسیار زیاد کاتالیزگرهای NOVACAT (تا بیش از ۲۰٪ کومونومر ۱-هگزن) منجر شده است [۲۱]. در سال های اخیر، تمرکز تلاش ها در این روش بر توسعه

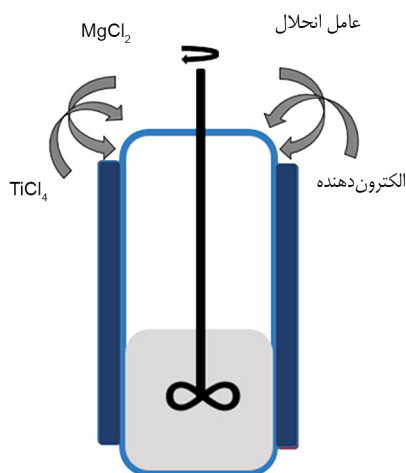
پایه های سیلیکایی به کاررفته و بهینه سازی عملیات گرمایی روی آن ها بوده است [۲۲].

روش های ساخت ZNC های بدون شکل شناسی کروی

رسوب دهی واکنشی

شکل ۵، نمایی از معروف ترین و پر استفاده ترین روش های ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا ای بدون شکل شناسی کروی را ارائه می دهد. در این روش، نمک منیزیم کلرید در دمای زیاد در معرض حلال ویژه قرار می گیرد. برای نمونه، از حلال های بسیار تکراری مورد استناد در این روش، می توان به اپی کلروهیدرین یا ۲-اتیل هگزانول اشاره کرد [۲۳]. پس از حل شدن منیزیم کلرید در حلال یادشده، راکتور ساخت کاتالیزگر به شدت سرد شده و به دماهای حتی کمتر از صفر رسانده می شود. در این هنگام، با تزریق تیتانیم کلرید به راکتور یادشده، ذرات کاتالیزگر رسوب می کنند. در نهایت، با افزایش دما و انجام عملیات گرمایی ویژه، قابلیت پلیمرشدن اولفین ها را با فعالیت بسیار زیاد پیدا می کنند [۲۴].

شرکت های Mitsui, Sinopec و BASF بیشترین ثبت اختراع را با این روش دارند و شماری از معروف ترین کاتالیزگرهای این شرکت ها با استفاده از روش مزبور ساخته می شود. تنوع الکترون دهنده ها (سیلیکونی، بنزواتی، سوکسیناتی و غیره) و کمک کاتالیزگرهای (آلومینیم آلکیلی، آلومینیم آلکوکسیدی و سایر) استفاده شده در روش رسوب دهی واکنشی را باید محل بحث و نوآوری ثبت اختراع های جاری دانست. به طور کلی، کاتالیزگرهای تولیدشده با این روش، دارای فعالیت بسیار زیاد هستند و پودر



شکل ۵- نمایی از روش رسوب دهی واکنشی در ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا [۴].

کاتالیزگرهای بسیار معروف TH شرکت LyondellBasell با این روش ساخته می‌شوند.

راهکار دوم، ساخت کاتالیزگر در روش تبدیل پایه، فن حل شدن آلکوکسیدهای منیزیم در آلکوکسیدهای تیتانیم و رسوب‌گیری از این محلول با استفاده از کمک‌کاتالیزگرهای کلردارکننده است. این راهکار که توسط پژوهشگران شرکت Solvay ابداع شده، در سال‌های اخیر بارها توسط پژوهشگران شرکت‌های INEOS، SABIC و LyondellBasell استفاده و بهینه‌سازی شده است. بهینه‌سازی‌های یادشده اغلب در محدوده تغییر الکترون‌دهنده‌ها بوده که به کنترل تولید محصولات ناخواسته (اتان، موم و غیره) در هنگام پلیمرشدن اتیلن در مجاورت این کاتالیزگرها منجر شده است [۲۸].

سومین و آخرین راهکار، ساخت کاتالیزگر با استفاده از روش تبدیل پایه را شرکت Total ابداع کرده است. در روش این شرکت، منیزیم آلکوکسید با واکنش یک منیزیم دی‌آکیل با ۲-اتیل‌هگزانول در مجاورت آلومینیم آکیل تولید می‌شود. سپس، منیزیم آلکوکسید تولیدی مرحله‌به‌مرحله در تماس با یک عامل کلردارکننده قرار می‌گیرد. ویژگی و نقطه تمایز راهکار ارائه‌شده توسط شرکت Total را باید در کلردار کردن کنترل‌شده و مرحله‌به‌مرحله (حداقل ۳ مرحله) منیزیم آلکوکسید دانست. در این راهکار، قدرت عامل کلردارکننده در هر مرحله افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، کاتالیزگر تولیدی دارای مراکز فعال پایدار و یکنواخت خواهد بود. با این روش، حتی می‌توان شکل‌شناسی کاتالیزگرها را نیز تا حد بسیار زیادی کنترل و به سمت مدنظر هدایت کرد [۲۹،۳۰].

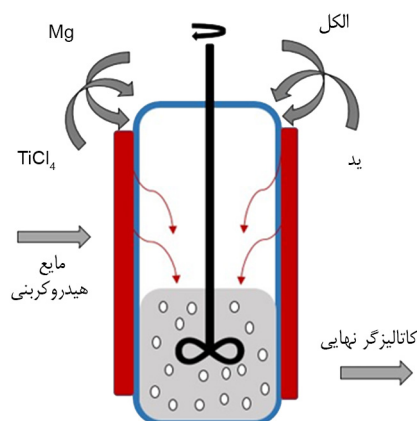
نتیجه‌گیری

با وجود گستردگی بی‌حد و حصر انتشارات در زمینه کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، تمام روش‌های ساخت ZNCها را می‌توان به خانواده‌های محدودی تقسیم‌بندی کرد. این موضوع به سامان‌دهی و جهت‌دهی به پژوهشگران در هنگام برخورد با گزارش روش ساخت کاتالیزگر زیگلر-ناتا منجر شده است و به فرد اجازه می‌دهد تا بدون فوت وقت، منابع اطلاعاتی مرتبط را جست‌وجو و سایر پیشرفت‌های مرتبط با خانواده در حال مطالعه را استخراج کند. دسته‌بندی روش‌های ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، تیتانیم-منیزیم در این مقاله، براساس شکل‌شناسی ذرات کاتالیزگر نهایی و تحت دو خانواده کاتالیزگرهای دارای شکل‌شناسی کروی و بدون آن

پلیمرهای تولیدی نیز دارای چگالی توده زیادی هستند [۲۵]. کاتالیزگر BCE شرکت Sinopec را باید یکی از موفق‌ترین کاتالیزگرهای تولیدی با روش رسوب‌دهی واکنشی دانست که برای تولید انواع محصولات پلی‌اتیلنی در فرایندهای دوغابی استفاده می‌شود. در روش ساخت کاتالیزگر یادشده از مخلوط اپی‌کلروهیدرین و تری‌بوتیل فسفات به‌عنوان حلال منیزیم کلرید در دمای زیاد استفاده می‌شود. از محلول یادشده در دمای بسیار کم (کمتر از ۲۰ °C-) با افزودن تیتانیم کلرید رسوب‌گیری شده و از تعلیق تولیدی پس از انجام یک فرایند عملیات گرمایی و شست‌وشو، می‌توان برای (کو)پلیمرشدن اتیلن با فعالیت بسیار زیاد استفاده کرد [۲۶].

تبدیل پایه

در این روش، از آلکوکسیدهای منیزیمی (مانند منیزیم اتوکسید) به‌عنوان پایه استفاده می‌شود. همان‌گونه که از نام روش پیداست، طی فرایند ساخت کاتالیزگر، پایه منیزیم آلکوکسیدی به پایه منیزیم کلرید تبدیل می‌شود. در ساده‌ترین راهکار، آلکوکسیدهای منیزیمی یادشده در محیط تعلیق هیدروکربنی، در معرض تماس با تیتانیم کلرید قرار می‌گیرد. پس از پیش‌فعال‌سازی با کمک‌کاتالیزگرهای آکیل‌آلومینیمی ساده، کاتالیزگرهای بسیار فعالی برای تولید کوپلیمرهای اتیلنی (و پروپیلنی) تشکیل می‌دهند [۲۷]. همان‌گونه که در شکل ۶ نیز می‌توان مشاهده کرد، گاهی ترجیح داده می‌شود، منیزیم آلکوکسید اولیه در محیط واکنش و در مجاورت پودر منیزیم، الکل و آغازگر ید تولید شود. این روش، امکان کنترل مناسب اندازه و توزیع اندازه ذرات کاتالیزگر نهایی را فراهم می‌آورد. دسته



شکل ۶- نمایی از روش تبدیل پایه در ساخت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا [۴].

انجام گرفت. در خانواده کاتالیزگرهای دارای شکل‌شناسی کروی، اصول روش‌های امولسیون، خشک‌کردن پاششی و آغشته‌سازی ارائه شدند. همچنین، در خانواده کاتالیزگرهای بدون شکل‌شناسی

کروی، اصول روش‌های تبدیل پایه و رسوب‌دهی واکنشی بررسی و نمونه‌هایی از کاتالیزگرهای موفق صنعتی ساخته شده با هر روش معرفی شدند.

مراجع

- Jandaghian M.H., Soleimannezhad A., Ahmadjo S., Mortazavi S.M.M., and Ahmadi M., Synthesis and Characterization of Isotactic Poly(1-hexene)/Branched Polyethylene Multiblock Copolymer via Chain Shuttling Polymerization Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 4807–4814, 2018.
- Vyas P.B., Kaur S., Patil H.R., and Gupta V.K., Synthesis of Polypropylene with Varied Microstructure and Molecular Weights Characteristics Using Supported Titanium Catalyst System, *J. Polym. Res.*, **18**, 235–239, 2011.
- Monji M., Pourmahdian S., Vatankhah M., and Taromi F.A., Synthesis of Highly Improved Ziegler-Natta Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3663–3668, 2009.
- Albunia A.R., Prades F., and Jeremic D., *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*, Springer, Switzerland, 1-30, 2019.
- Jamjah R., Zohuri G.H., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekomanesh M., and Pouryari M., Morphological Study of Spherical $MgCl_2 \cdot nEtOH$ Supported $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3829–3834, 2006.
- Dos Santos B., Dutra C.P., Santos J.H.Z., Fisch A.G., and Cardozo N.S.M., Experimental Evaluation of a Catalyst Fragmentation Model for Olefin Polymerization, *Macromol. React. Eng.*, **14**, 2000008–2000014, 2020.
- Wang D., Yang G., Guo F., Wang J., and Jiang Y., Progress in Technology and Catalysts for Continuous Stirred Tank Reactor Type Slurry Phase Polyethylene Processes, *Pet. Chem.*, **58**, 264–273, 2018.
- Arletti A., Caiazzo L., Collina G., Evangelisti D., Fusco O., and Gaddi B., Magnesium Dichloride-Ethanol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *US Pat. 0,014,632*, 2005.
- Collina G., Evangelisti D., Morini G., and Ferrara G., Magnesium Dichloride-Alcohol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *WO Pat. 080,568*, 2009.
- Gaddi B., Collina G., and Evangelisti D., Magnesium Dichloride-Alcohol Adducts and Catalyst Components Obtained Therefrom, *WO Pat. 095,523*, 2014.
- Kelly M. and Kimberley B.S., Hydrogen Response Through Catalyst Modification, *US Pat. 7,671,149*, 2010.
- Jorgensen R.J., Kapur M., Michie W.J., and Wagner B.E., Ethylene-Based Polymer Compositions Methods of Making the Same and Articles Prepared from the Same, *WO Pat. 085,922*, 2009.
- Zoeckler M.T., Wagner B.E., and Kao S., Spray-Dried, Mixed Metal Ziegler Catalyst Compositions, *US Pat. 7,348,383*, 2008.
- Spriggs T.E., Turner M.D., Wagner B.E., Levandovsky A., and Lacks D.J., Robust Spray-Dried Ziegler-Natta Procatalyst and Polymerization Process Employing Same, *WO Pat. 020,623*, 2006.
- Beigzadeh D., Campbell R.E., Ewart S.W., Froese R.D., Jorgensen R.J., and Margl P.M., Self-Limiting Catalyst Composition for Ethylene Polymerization, *US Pat. 8,993,692*, 2015.
- Campbell R.E., Chen L., Painter R.B., Reib R.N., and Tilston M.W., Catalyst Composition for Ethylene Polymerization, *US Pat. 7,393,910*, 2008.
- Koskinen J. and Jokinen P.A., Polymerization Catalyst Carrier Prepared By Spray Crystallization, *WO Pat. 19,100*, 1993.
- Apecetche M.A., Cao P.A., Awe M.D., Schoed-Wolters A.D., and Impleman R.W., Catalyst Compositions Comprising Small Silica Support Materials and Methods of Use in Polymerization Reactions, *US Pat. 7,381,780*, 2008.
- Lalange-Magne C. and Royer-Mladenov C., Process for the Gas-Phase (co-) Polymerisation of Olefins in a Fluidised Bed Reactor, *EP Pat. 1,490,415*, 2006.
- Kelly M., Goyal S.K., Ker V., Montyn de Wit P., Kimberley B.S., and Hoang P.P.M., Enhanced Polyolefin Catalyst, *US Pat. 7,211,535*, 2007.
- Kelly M. and Kimberley B.S., Hydrogen Response Through

- Catalyst Modification, *US Pat. 7,671,149*, 2010.
22. Yasuda K., Matsumoto T., and Mizumoto K., Ultra-high Molecular Weight Polyolefin Fine Particles, Process for Producing the Same and Molded Articles of the Same, *US Pat. 0,196,711*, 2010.
 23. Matsunaga K., Yamamoto H., Yamamoto K., Shinozaki T., and Takahashi K., Solid Titanium Catalyst Component for Ethylene Polymerization, Ethylene Polymerization Catalyst and Ethylene Polymerization Method, *US Pat. 8,383,541*, 2010.
 24. Morini G., Dall'Occo T., Piemontesi F., Spoto R., Vincenzi P., and Vitale G., Process for the Preparation of a Catalyst Component and Components Therefrom Obtained, *US Pat. 7,592,286*, 2010.
 25. Fushimi M., Liguori D., Dall'occo T., Morini G., Pater J.T.M., and Vitale G., Process for the Preparation of Ethylene Polymers with Narrow Molecular Weight Distribution, *WO Pat. 015,553*, 2011.
 26. Fushimi M. and Schneider M., Catalyst for the Polymerization of Olefins, *WO Pat. 027,269*, 2009.
 27. Cermelli I., Dheur L.M.G., and Siberdt F., Polymer Composition for Blow Molding, *WO Pat. 178,673*, 2013.
 28. Berthold J., Heinicke L., and Meier G., Films Having Improved Mechanical Properties, *US Pat. 8,673,437*, 2014.
 29. Vantomme A., Siraux D., Sinoy A.V., and Gielens J., Bimodal Polyethylene for Blow-Moulding Applications, *US Pat. 8,609,792*, 2013.
 30. Wang S., Liu D., Zhou J., Lü X., Zhang L., and Mao B., Catalyst Component for Polymerization of Olefin and Preparation Method Thereof, *US Pat. 9,068,025*, 2015.