

بسم... الرحمن الرحيم

١٠٨٠١٥

۸۷/۱/۱۰۱۲۸۳
۸۷/۱/۹



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

بررسی سینتیکی فعالیت کاتالیزور زیگلر-ناتا در واکنش پلیمریزاسیون اتیلن با
تغییر غلظت کلروفرم

استاد راهنما:

دکتر اصغر زینی اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر غلامعلی کوهمره

پژوهشگر:

حبیب اله غلامیان پور

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

خرداد ماه ۱۳۸۷

۱۰۸۰۱۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک آقای
حبیب اله غلامیان پور

تحت عنوان:

بررسی سینتیکی فعالیت کاتالیزور زیگلر- ناتا در واکنش پلیمریزاسیون اتیلن با
تغییر غلظت کلروفرم

در تاریخ ۱۳۸۷/۳/۲۲ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه معالجی... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر اصغر زینی اصفهانی با مرتبه‌ی علمی استاد امضا

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر غلامعلی کوهمره با مرتبه‌ی علمی استاد یار امضا

۳- استاد داور داخل گروه دکتر عبدالخالق بردبار با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضا

۴- استاد داور خارج از گروه دکتر بیژن نجفی با مرتبه‌ی علمی استاد امضا

امضای مدیر گروه

دکتر ولی... امیرخانی

سپاسگزارى:

سپاس بيكران اينزد توانا را كه در پناه الطاف خاصه اش توفيق آن را يافتم تا در راه كسب علم و دانش قدمى هر چند ناچيز بردارم.

درد بيكران خود را نثار خانواده ام مى نمايم كه با جان فشانى مرا در زمينه تحصيل يارى كرده و هر چه دارم از وجود مقدسشان است. از همسر عزيزم، پدر، مادر مهربانم، مادر همسر نازنينم، فرزندانم، برادرانم، خواهرانم و خانواده همسرم كه در مراحل تحصيل از هيچ كوششى دريغ ننموده اند، نهايت سپاس و تشكر را دارم.

مراتب سپاس خويش را از استاد راهنماى خوب و عاليقدر جناب آقاى دكتور زينى به خاطر حمايت و راهنمايى هاى بيدريغشان اعلام مى نمايم. همواره عزت و سرافرازى هر چه بيشتر ايشان را از خداوند متعال خواستارم.

از استاد مشاور پروژه جناب آقاى دكتور كوهمره بخاطر راهنمايى هاى گره گشاى ايشان، از صاحب نظر داخل گروه جناب آقاى دكتور بردبار عزيز، از متخصص و صاحب نظر خارج از گروه جناب آقاى دكتور نجفى بزرگوار از دانشگاه صنعتى اصفهان و از جناب آقاى دكتور سعيدى ناظر تحصيلات تكميلي تشكر و قدردانى مى نمايم.

از همكاران عزيز در آزمايشگاه پتروشيمى اراك خصوصاً آقاىان رئيسى، مهاجرانى و فهيمى كه در كليه مقاطع در پيشبرد اين پايان نامه مرا يارى نموده اند كمال تشكر را دارم. از كاركنان و كارمندان گروه شيمى دانشگاه اصفهان و آقاىان اصغر طاهرى و عبدالرضا حاج هاشمى كه در طول مدت تحصيل در اين دانشكده از همكارى و مساعدت ايشان بهره مند بوده ام، صميمانه سپاسگزارى مى نمايم.

خرداد سال ۸۷

تقدیم به:

شاهد نگران و سمبل صبر و ایثار; همسر عزیزم

گنجینه محبت و صمیمیت; مادرم ، پدرم و مادر همسرم

و جلای زندگانیم; دخترم و پسر

چکیده

به علت پایین بودن راندمان واکنش پلیمریزاسیون، محققین در تلاش برای پیدا کردن راهی جهت بالا بردن راندمان واکنش و در نتیجه تولید محصول بیشتر با همان مقدار کاتالیزور می باشند. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا عمدتاً " برای تولید پلیمر از آلفا اولفین‌ها بکار می روند. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا که حاوی تیتانیوم تری کلراید بر پایه منیزیم کلراید قرار گرفته اند مورد نظر ما می باشند، منیزیم کلراید نقش نگهدارنده کاتالیزور، اتم تیتانیوم بعنوان مرکز فعال کاتالیزور و ترکیب تری اکتیل آلومینیم نقش فعال کننده کاتالیزور را در فرآیند پلیمریزاسیون اتیلن ایفا می کنند. این کاتالیزور قادر است مورفولوژی (ساختار فضایی) خود را در پلیمر منعکس نماید و از طرفی چون مورفولوژی کاتالیزور از نگهدارنده (منیزیم کلراید) گرفته می شود، لذا با ایجاد مورفولوژی مناسب در نگهدارنده و کنترل دقیق شرایط ساخت کاتالیزور می توانیم به مورفولوژی مناسب در محصول برسیم.

موضوع این پروژه، کار بر روی اصلاح کننده های کاتالیزور زیگلر-ناتا که در هنگام واکنش پلیمریزاسیون به سیستم تزریق می گردند و باعث می شوند که تعداد بیشتری از مراکز فعال کاتالیزور در واکنش شرکت نمایند و در نهایت سبب افزایش راندمان واکنش پلیمریزاسیون می گردند. این پروژه پلیمر شدن دوغابی اتیلن در حلال هگزان را با استفاده از سیستم کاتالیزور $TiCl_3-MgCl_2$ در فشار یک اتمسفر درون راکتور ۵ لیتری دو جداره که مجهز به سیستم خنک کننده می باشد، انجام گردیده است. بدین منظور دو نوع آزمایش، ابتدا آزمایش فعالیت بر روی پودر پیش پلیمر و سپس آزمایش ۴۰ گرم و آزمایش فعالیت بر روی کاتالیزور زیگلر-ناتای تولیدی در راکتور آزمایشگاهی در حضور و عدم حضور اصلاح کننده کلروفرم انجام گردید و به کمک روشهای سینتیکی و با تغییر غلظت کلروفرم در حین انجام آزمایش ها، فعالیت کاتالیزور را اندازه گیری کرده و اثر آن را از دیدگاه سینتیکی مورد بررسی قرار داده ایم، لازم به ذکر است که بقیه متغیرها در راکتور مانند دما، سرعت هم زدن، سرعت جریان تزریق اتیلن به راکتور و حجم ظرف واکنش ثابت نگه داشته شده است. در نهایت برای بررسی میزان قابلیت کاتالیزور، غلظت Ti, Cl, Al را که در پودر پلیمر باقی مانده اند را با استفاده از روش XRF اندازه گیری کرده ایم.

تأثیر تزریق کلروفرم بر روی بهینه سازی عملکرد کاتالیزور زیگلر-ناتا سبب بالا بردن راندمان واکنش پلیمریزاسیون اتیلن گردید که این عمل ناشی از در دسترس قرار دادن تعداد بیشتری از مراکز فعال تیتانیوم کاتالیزور می باشد. علاوه بر آن مراکز غیر فعال تیتانیوم ۲ بار مثبت به مراکز فعال تیتانیوم ۳ بار مثبت تبدیل می نماید.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور زیگلر-ناتا، پلیمریزاسیون اتیلن، فاز دوغابی و اصلاح کننده

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و پیشینه نظری

۱	۱-۱- کاتالیزور.....
۳	۲-۱- کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.....
۳	۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن.....
۴	۲-۲-۱- کاتالیزورهای ناهمگن.....
۵	۱-۲-۲-۱- مراحل واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن.....
۶	۲-۲-۲-۱- جذب و واجذب.....
۷	۳-۲-۲-۱- فعالیت کاتالیزور.....
۷	۴-۲-۲-۱- گزینش پذیری کاتالیزور.....
۸	۵-۲-۲-۱- طول عمر کاتالیزور.....
۸	۶-۲-۲-۱- اجزاء کاتالیزور.....
۹	۷-۲-۲-۱- نگهدارنده.....
۹	۸-۲-۲-۱- اصلاح کننده (ترقی دهنده).....
۹	۳-۲-۲-۱- ساخت کاتالیزور ناهمگن.....
۱۰	۱-۳-۲-۱- تهیه جسم جامد اولیه.....
۱۰	۲-۳-۲-۱- جدا کردن ناخالصی‌های موجود در جسم جامد اولیه.....
۱۰	۳-۳-۲-۱- روش تلقیح.....
۱۰	۴-۳-۲-۱- انحلال.....
۱۱	۵-۳-۲-۱- رسوب گیری.....
۱۱	۶-۳-۲-۱- صاف کردن رسوب.....
۱۱	۷-۳-۲-۱- شستشو.....
۱۲	۸-۳-۲-۱- خشک کردن.....
۱۳	۳-۱- کاتالیزور زیگلر - ناتا.....
۱۵	۱-۳-۱- مراحل تهیه کاتالیزور زیگلر - ناتا.....
۱۵	۱-۱-۳-۱- رسوب کاتالیزور.....
۱۵	۲-۱-۳-۱- افزودن بوتیل کلراید در مقادیر معین.....
۱۷	۳-۱-۳-۱- تکمیل واکنش.....
۱۸	۴-۱-۳-۱- بهبود عملکرد کاتالیزور با آب.....
۱۸	۵-۱-۳-۱- افزایش الکترون دهنده.....
۲۰	۴-۱- پیش پلیمریزاسیون.....
۲۰	۱-۴-۱- واکنش پیش پلیمریزاسیون.....

عنوان	صفحه
۲-۴-۱- اجزاء واکنش و آزمایش های مقدماتی.....	۲۲
۳-۴-۱- عوامل حیاتی واکنش.....	۲۲
۴-۴-۱- تخلیه دوغاب پیش پلیمر و خشک کردن پودر پیش پلیمر.....	۲۳
۵-۴-۱- محافظت پیش پلیمر.....	۲۳
۶-۴-۱- بازده پیش پلیمر.....	۲۴
۷-۴-۱- قدرت تولید پیش پلیمر.....	۲۴
۵-۱- پلیمریزاسیون.....	۲۵
۱-۵-۱- اصول پلیمریزاسیون در بستر سیال.....	۲۵
۲-۵-۱- سرعت پلیمریزاسیون.....	۲۶
۳-۵-۱- قدرت تولید پلیمر.....	۲۷
۶-۱- تاریخچه پلی اتیلن.....	۲۸
۷-۱- پلی اتیلن سنگین.....	۲۹
۱-۷-۱- روش کاتالیزور زیگلر.....	۳۰
۲-۷-۱- فرآیند سوسپانسیون.....	۳۱
۸-۱- پلی اتیلن سبک خطی.....	۳۳
۱-۸-۱- فرآیند سوسپانسیون در هگزان.....	۳۴
۹-۱- اصول کروماتوگرافی گازی.....	۳۵
۱۰-۱- فلورسانس اشعه ایکس (XRF).....	۳۶
۱۱-۱- هدف از این تحقیق.....	۳۷

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مقدمه.....	۳۸
۲-۲- اندازه گیری نرمال بوتیل کلراید (BuCl) به روش کروماتوگرافی گازی.....	۳۸
۱-۲-۲- طرز کار.....	۳۸
۲-۲-۲- محاسبات.....	۳۹
۳-۲- آزمایش ۴۰ گرم.....	۴۰
۱-۳-۲- روش کار.....	۴۰
۲-۳-۲- محاسبات و نتایج.....	۴۲
۴-۲- تهیه کاتالیزور در مقیاس آزمایشگاهی.....	۴۲
۱-۴-۲- روش کار.....	۴۳

صفحه	عنوان
۴۴	۲-۴-۲- مرحله آغاز واکنش.....
۴۵	۲-۴-۳- مرحله نگهداشت.....
۴۵	۲-۴-۴- مرحله خنک کردن.....
۴۵	۲-۴-۵- مرحله شستشو و تخلیه.....
۴۷	۲-۴-۶- نتایج تهیه کاتالیزور.....
۴۷	۲-۵-۵- تعیین مقدار جزئی Ti در پلی اتیلن با روش XRF.....
۴۷	۲-۵-۱- روش کار.....
۴۸	۲-۶-۶- تعیین نسبت Al/Ti و بازده پیش پلیمر با روش XRF.....
۴۹	۲-۶-۱- آماده سازی قرص پیش پلیمر.....
۴۹	۲-۶-۲- وسایل و مواد مورد نیاز.....
۴۹	۲-۶-۳- شرایط عملیاتی.....
۵۰	۲-۶-۴- روش کار.....
۵۰	۲-۷-۷- روش اندازه گیری فعالیت پیش پلیمر.....
۵۰	۲-۷-۱- روش کار.....
۵۲	۲-۷-۲- محاسبات.....
۵۳	۲-۸-۸- اندازه گیری مقدار تیتانیوم کل.....
۵۳	۲-۸-۱- روش کار.....
۵۴	۲-۸-۲- تعیین غلظت تیتانیوم کل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Vis.....
۵۶	۲-۸-۳- محاسبات.....
۵۶	۲-۹-۹- تعیین اندازه ذرات پیش پلیمر با استفاده از دستگاه مالورن.....
۵۶	۲-۹-۱- روش اندازه گیری.....
۵۷	۲-۹-۲- محاسبات.....
۵۷	۲-۱۰-۱۰- اندازه گیری آلومینیوم کل در کوکاتالیزور.....
۵۸	۲-۱۰-۱- روش کار.....
۵۸	۲-۱۰-۲- محاسبات.....
۵۸	۲-۱۱-۱۱- آنالیز کروماتوگرافی گازی کلروفرم در حلال.....
فصل سوم: بررسی و نتیجه گیری	
۶۰	۳-۱- مقدمه.....
۶۰	۳-۲- آزمایشهای فعالیت و ۴۰ گرم با نسبتهای مولی مختلف کلروفرم به تیتانیوم.....
۶۲	۳-۲-۱- آزمایش فعالیت بر روی پودر پیش پلیمر واحد.....

عنوان	صفحه
۱-۱-۲-۳- آزمایش فعالیت بدون حضور کلروفرم.....	۶۲
۲-۱-۲-۳- محاسبه میزان حجم کلروفرم تزریقی در آزمایش فعالیت و آزمایش ۴۰ گرم.....	۶۳
۳-۱-۲-۳- آزمایش فعالیت با نسبت مولی ۰/۰۴ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۶۴
۴-۱-۲-۳- آزمایش فعالیت با نسبت مولی ۰/۰۴ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۶۵
۵-۱-۲-۳- آزمایش فعالیت با نسبت مولی ۰/۰۴ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۶۶
۶-۱-۲-۳- آزمایش فعالیت بدون حضور کلروفرم.....	۶۷
۲-۲-۲-۳- آزمایش های انجام شده بر روی پودر پیش پلیمر آزمایشگاهی.....	۷۰
۱-۲-۲-۳- آزمایش ۴۰ گرم در غیاب کلروفرم.....	۷۰
۲-۲-۲-۳- آزمایش فعالیت پلیمر.....	۷۱
۳-۲-۲-۳- آزمایش ۴۰ گرم با نسبت مولی ۰/۰۴ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۷۲
۴-۲-۲-۳- آزمایش فعالیت پلیمر.....	۷۳
۵-۲-۲-۳- آزمایش ۴۰ گرم با نسبت مولی ۰/۰۷ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۷۴
۶-۲-۲-۳- آزمایش فعالیت پلیمر.....	۷۴
۷-۲-۲-۳- آزمایش ۴۰ گرم با نسبت مولی ۰/۱ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۷۵
۸-۲-۲-۳- آزمایش فعالیت پلیمر.....	۷۵
۹-۲-۲-۳- آزمایش ۴۰ گرم با نسبت مولی ۰/۱ کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور.....	۷۶
۱۰-۲-۲-۳- آزمایش فعالیت پلیمر.....	۷۶
۳-۳- نتیجه گیری.....	۸۲
منابع و ماخذ:.....	۸۵

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- بررسی تغییرات سد انرژی فعال‌سازی در حضور و عدم حضور کاتالیزور.....
۵	شکل ۲-۱- شمایی از انواع کاتالیزورهای ناهمگن.....
۶	شکل ۳-۱- نمودار انرژی‌های ساده شده در ارتباط با یک واکنش کاتالیزوری.....
۱۲	شکل ۴-۱- منحنی زمان خشک شدن بر روی سرعت خشک شدن رسوب.....
۱۴	شکل ۵-۱- مراکز فعال چهار و شش کوردینه بر روی سطوح MgCl.....
۱۵	شکل ۶-۱- شمایی از شبکه زیگلر ناتا با پایه منیزیم کلراید و مرکز فعال تیتانیم.....
۱۶	شکل ۷-۱- مراحل افزایش مواد و منحنی فشار و دما واکنش تهیه کاتالیزور.....
۱۷	شکل ۸-۱- پروفایل مصرف بوتیل کلراید.....
۱۸	شکل ۹-۱- پروفایل غیر فعال سازی ذرات ریز.....
۱۹	شکل ۱۰-۱- موقعیت یک الکترون دهنده بر روی شبکه زیگلر ناتا.....
۱۹	شکل ۱۱-۱- پروفایل تشکیل و مصرف مواد اولیه و محصولات واکنش کاتالیزور.....
۲۰	شکل ۱۲-۱- شمایی از نحوه وارد شدن مولکول اتیلن در شبکه زیگلر ناتا و پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون.....
۲۱	شکل ۱۳-۱- شمایی از پلیمریزاسیون منومر در شبکه فعال کاتالیزور زیگلر ناتا.....
۲۲	شکل ۱۴-۱- توزیع اندازه ذرات پیش پلیمر.....
۲۴	شکل ۱۵-۱- پروفایل دمایی خشک کردن پیش پلیمر.....
۲۵	شکل ۱۶-۱- پلیمریزاسیون اتیلن بر روی مرکز فعال کاتالیزور.....
۲۶	شکل ۱۷-۱- فعال سازی کاتالیزور توسط کو کاتالیزور.....
۲۶	شکل ۱۸-۱- نمودار سرعت پلیمریزاسیون به زمان.....
۲۸	شکل ۱۹-۱- نمودار تغییرات فعالیت پلیمر نسبت به قدرت تولید کاتالیزور.....
۳۲	شکل ۲۰-۱- فرآیند پلیمریزاسیون پلی اتیلن سنگین به روش سوسپانسیون.....
۳۴	شکل ۲۱-۱- جریان فرآیندی دوغابی با رقیق کننده هیدروکربنی.....
۳۶	شکل ۲۲-۱- شمایی کلی از سیستم گاز کروماتوگراف.....
۴۰	شکل ۱-۲- کروماتوگرام بوتیل کلراید حاصل از نمونه و استاندارد سوسپانسیون کاتالیزور.....
۴۲	شکل ۲-۲- دیاگرام جریان فرآیندی راکتور پلیمریزاسیون.....
۵۱	شکل ۳-۲- نمونه گیری از فلاسک حاوی نمونه جهت انتقال به راکتور.....

عنوان

صفحه

- شکل ۲-۴- نمودار تغییرات دما و فشار و جریان اتیلن نسبت به زمان..... ۵۲
- شکل ۲-۵- حالت‌های شیر سه راهه ظرف نمونه گیری آن جهت جریان نیتروژن..... ۵۵
- شکل ۲-۶- نحوه برداشتن نمونه از ظرف کاتالیزور و هیدرولیز آن..... ۵۵
- شکل ۲-۷- ظرف نمونه گیری کاتالیزور..... ۵۶
- شکل ۳-۱- نمودار ستونی تاثیر کلروفرم بر فعالیت اولیه پیش پلیمر..... ۶۹
- شکل ۳-۲- نمودار ستونی تاثیر کلروفرم بر روی بازده پیش پلیمر..... ۷۰
- شکل ۳-۳- نمودار ستونی بازده پیش پلیمر به نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور..... ۷۹
- شکل ۳-۴- نمودار تغییرات بازده پیش پلیمر به نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور..... ۷۹
- شکل ۳-۵- نمودار ستونی غلظت تیتانیم باقیمانده در پلیمر به نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور..... ۸۰
- شکل ۳-۶- نمودار غلظت تیتانیم باقیمانده در پلیمر به نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور..... ۸۰
- شکل ۳-۷- نمودار ستونی تاثیر نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم بر روی دمای واکنش پلیمریزاسیون..... ۸۱
- شکل ۳-۸- نمودار تاثیر نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور بر روی دمای واکنش پلیمریزاسیون..... ۸۱
- شکل ۳-۹- نمودار تغییرات فعالیت پیش پلیمر به نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم کاتالیزور..... ۸۲
- شکل ۳-۱۰- نمودار فعالیت ذرات پیش پلیمر در غیاب و حضور کلروفرم..... ۸۴
- شکل ۳-۱۱- نمودار تاثیر نسبت مولی کلروفرم به تیتانیم نسبت به تولید پیش پلیمر..... ۸۴

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- مواد افزوده شده به راکتور پلیمریزاسیون.....	۴۶
جدول ۱-۳- زمان بندی انجام آزمایشات از ابتدا تا بدست آوردن محصول نهایی.....	۶۱
جدول ۲-۳- شرایط آزمایش فعالیت (شماره ۱).....	۶۳
جدول ۳-۳- مشخصات نمونه آزمایش (شماره ۱).....	۶۳
جدول ۴-۳- شرایط آزمایش فعالیت (شماره ۲).....	۶۴
جدول ۵-۳- مشخصات نمونه (شماره ۲).....	۶۴
جدول ۶-۳- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۳).....	۶۵
جدول ۷-۳- مشخصات نمونه پلیمر (شماره ۳).....	۶۵
جدول ۸-۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۳).....	۶۵
جدول ۹-۳- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۴).....	۶۶
جدول ۱۰-۳- مشخصات نمونه پلیمر (شماره ۴).....	۶۶
جدول ۱۱-۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۴).....	۶۶
جدول ۱۲-۳- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۵).....	۶۷
جدول ۱۳-۳- مشخصات نمونه پلیمر (شماره ۵).....	۶۷
جدول ۱۴-۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۵).....	۶۷
جدول ۱۵-۳- جدول نتایج آزمایش ۴۰ گرم بر روی پودر پیش پلیمر واحد.....	۶۸
جدول ۱۶-۳- جدول نتایج آزمایش تاثیر کلروفرم بر فعالیت اولیه پیش پلیمر.....	۶۹
جدول ۱۷-۳- نتایج آزمایش های کلروفرم بر روی بازده پیش پلیمر.....	۶۹
جدول ۱۸-۳- نتایج آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۶).....	۷۱
جدول ۱۹-۳- مشخصات نمونه و شرایط آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۶).....	۷۱
جدول ۲۰-۳- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۷).....	۷۲
جدول ۲۱-۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۷).....	۷۲
جدول ۲۲-۳- نتایج آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۸).....	۷۳
جدول ۲۳-۳- مشخصات نمونه و شرایط آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۸).....	۷۳
جدول ۲۴-۳- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۹).....	۷۴
جدول ۲۵-۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۹).....	۷۴
جدول ۲۶-۳- نتایج آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۰).....	۷۴

عنوان

صفحه

جدول ۳-۲۷- مشخصات نمونه و شرایط آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۰).....	۷۴
جدول ۳-۲۸- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۱۱).....	۷۵
جدول ۳-۲۹- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۱۱).....	۷۵
جدول ۳-۳۰- نتایج آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۲).....	۷۵
جدول ۳-۳۱- مشخصات نمونه و شرایط آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۲).....	۷۵
جدول ۳-۳۲- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۱۳).....	۷۶
جدول ۳-۳۳- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۱۳).....	۷۶
جدول ۳-۳۴- نتایج آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۴).....	۷۶
جدول ۳-۳۵- مشخصات نمونه و شرایط آزمایش ۴۰ گرم (شماره ۱۴).....	۷۶
جدول ۳-۳۶- شرایط آزمایش فعالیت پلیمر (شماره ۱۵).....	۷۷
جدول ۳-۳۷- مشخصات محصول پلیمر (شماره ۱۵).....	۷۷
جدول ۳-۳۸- نتایج آزمایشهای ۴۰ گرم در راکتور آزمایشگاهی.....	۷۷
جدول ۳-۳۹- نتایج آزمایشهای فعالیت پیش پلیمر در راکتور آزمایشگاهی.....	۷۸
جدول ۳-۴۰- نتایج بازده پیش پلیمر به نسبت مولی کلروفورم به تیتانیم کاتالیزور.....	۷۸
جدول ۳-۴۱- نتایج آزمایش های غلظت تیتانیم باقیمانده در پلیمر به نسبت مولی کلروفورم به تیتانیم.....	۸۰
جدول ۳-۴۲- نتایج آزمایش های دمای واکنش به نسبت مولی کلروفورم به تیتانیم.....	۸۱
جدول ۳-۴۳- نتایج فعالیت پیش پلیمر به نسبت مولی کلروفورم به تیتانیم.....	۸۲

فصل اول: مقدمه و پیشینه نظری

۱-۱- کاتالیزور^۱

کاتالیزورها و فرآیندهای کاتالیزوری در اکثر صنایع از قبیل نفت، پتروشیمی و احیاء مستقیم آهن نقش عمده‌ای را بازی می‌کنند. کاتالیزورها را می‌توان به‌عنوان عامل مهم پیشرفت‌های صنعتی در زمینه‌هایی که منجر به تهیه مواد مورد نیاز جامعه‌ی مدرن بشری می‌شود، به‌حساب آورد. به‌عنوان مثال؛ نفت خام مناطق مختلف فقط دارای ۵ تا ۲۰ درصد از برش‌های سبک است که می‌تواند به‌عنوان بنزین برای سوخت موتورها استفاده شود. در حالی‌که با توجه به پیشرفت‌های امروزی و افزایش روز افزون تقاضا برای بنزین لازم است که با استفاده از کاتالیزورهای مناسب در فرآیندهای کراکینگ^۲ و رفرمینگ^۳ تا ۷۵ درصد از نفت خام را به بنزین تبدیل کنند. با استفاده از کاتالیزورهای فلزی و اکسید فلزی امکان تبدیل هیدروکربن‌ها به انواع مواد میانی وجود دارد. این مواد میانی در تهیه محصولات نهایی برای مصرف جامعه به‌کار می‌روند. بسیاری از منومرها و پلیمرهایی که در تهیه محصولات مختلف استفاده می‌شوند، حاصل عمل کاتالیزورهای گوناگون بر روی هیدروکربن‌ها هستند. فرآیندهای کاتالیزوری نقش عمده‌ای در تهیه مواد پاک‌کننده، رنگ‌ها، داروها، مواد آرایشی و بهداشتی و پلاستیکی که امروزه حوزه‌ی مصرف آن‌ها بسیار وسیع است دارد.

فرآیندهایی که مواد میانی را تولید می‌کنند بر اساس واکنش‌های کاتالیزوری طراحی می‌شوند. محصولاتی نظیر اسیدسولفوریک، اسیدنیتریک و آمونیاک نقش عمده‌ای در زندگی مدرن بشری دارند. این مواد برای تولید میلیون‌ها تن کود شیمیایی که از عوامل افزایش تولید محصولات کشاورزی است و نیز برای هزاران تن مواد

^۱.Catalyst

^۲. Cracking

^۳. Reforming

مختلف در صنایع شیمیایی، پتروشیمی، غذایی و متالوژی به کار می‌روند. در اهمیت اقتصادی کاتالیزورها همین بس که در صنایع مختلف در کشور ما سالانه میلیون‌ها دلار صرف خرید کاتالیزورهای مختلف می‌شود. کاتالیزور جسمی است که سرعت رسیدن به تعادل یک واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد. کاتالیز اصطلاحی است که برای تشریح عمل کاتالیزور استفاده می‌شود. مطالعات مدون و دقیق در زمینه کاتالیزور از اوایل قرن نوزدهم آغاز گردید که این اصطلاحات اولین بار توسط برزیلیوس^۲ در سال ۱۸۳۵ م. از ارزیابی پژوهش‌های ادmond داوی^۳ (۱۸۲۰ م.) بر روی احتراق کاتالیزوری توسط پلاتین و دوپیرینر^۴ (۱۸۲۲ م.) و دیگران استخراج گردید. بتدریج با گذشت زمان و انجام مطالعات کامل‌تر مکانیسم عمل کاتالیزورها برای دانشمندان روشن‌تر گردید. بر طبق مکانیسم واکنش، کاتالیزورها را به دو دسته عمده کاتالیزورهای همگن^۵ و ناهمگن^۶ طبقه‌بندی کرده‌اند.

ویلهلم استوالد^۷ در سال ۱۸۵۹ م. کاتالیزور را به صورت "جسمی که به واکنش شیمیایی اضافه شده و سرعت واکنش را تغییر می‌دهد، ولی خود در حین فرآیند مصرف نمی‌گردد" تعریف کرد. اغلب فکر می‌کردند که کاتالیزورها شرکت‌کننده‌های فعالی نیستند. در صورتی که، کاتالیزورها شرکت‌کننده‌های فعالی در واکنش هستند و کاتالیزور معمولاً با واکنش‌دهندگان برای تشکیل کمپلکسی پایدار واکنش می‌دهد؛ سپس کمپلکس برای ایجاد محصولات دوباره پیکربندی می‌شود و کاتالیزور دوباره آزاد می‌گردد. (۳)



بنابراین کاتالیزورها تغییرات شیمیایی را در حین واکنش تحمل می‌کنند و در حین انجام واکنش مصرف نمی‌گردند. در بین دهه‌ی اول قرن ۱۹، نتایج مطالعات سینتیکی و خصوصیات ترمودینامیکی به ترتیب توسط بودنستین^۸ و وانتهف^۹ اعلام گردید و صحت اظهارات زیر تأیید شد.

۱- کاتالیزور فقط سرعت فرآیندهایی را می‌تواند افزایش دهد که از نظر ترمودینامیکی مناسب باشند.

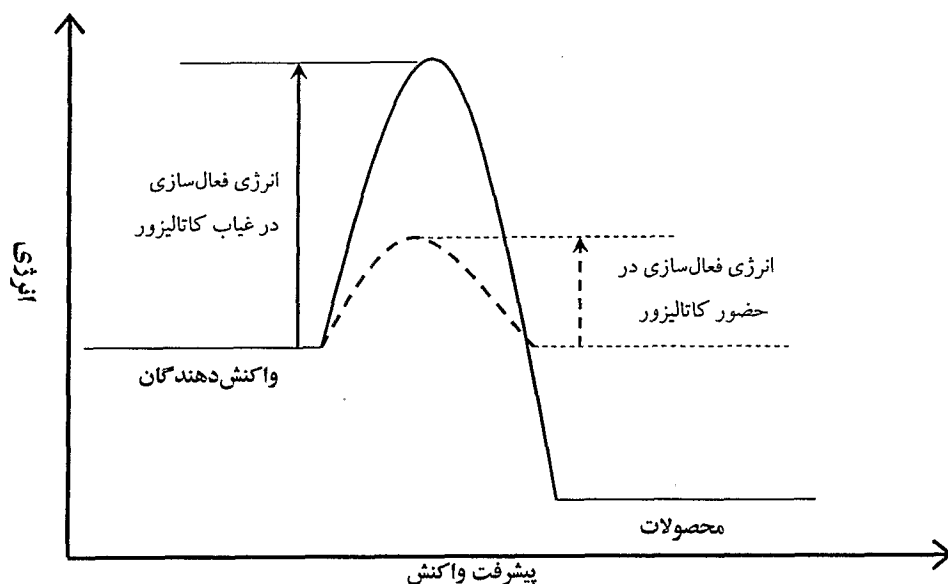
¹ Catalysis
² Berzelius
³ Edmund Davy
⁴ Dobereiner
⁵ Homogeneous
⁶ Heterogeneous
⁷ Wilhelm Ostwald
⁸ Bodenstein
⁹ Van't Hoff

۲- کاتالیزور به همان نسبت که ثابت سرعت رفت را افزایش می‌دهد، ثابت سرعت برگشت را نیز زیاد می‌کند و در واقع این دلیلی بر صحت این مطلب که "کاتالیزور واکنش را از مسیری پیش می‌برد که سرعت رسیدن به تعادل واکنش شیمیایی آسان‌تر شود" است.

تقریباً ۹۰٪ از همه‌ی مواد شیمیایی با استفاده از کاتالیزور در یک یا چند مرحله ساخته می‌شوند و به موجب حضور کاتالیزور واکنش‌ها سریع‌تر صورت می‌گیرند.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3-1)$$

کاتالیزورها با کاهش سد انرژی فعال‌سازی^۱ می‌توانند سرعت واکنش را افزایش دهند. با در نظر گرفتن رابطه‌ی (۳-۱) که به رابطه آرنیوس^۲ معروف است، می‌توان سد انرژی فعال‌سازی در حضور و عدم حضور کاتالیزور را چنین بیان کرد، که در حضور کاتالیزور سد انرژی فعال‌سازی نسبت به عدم حضور کاتالیزور کمتر می‌گردد که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌گردد.



شکل ۱-۱- بررسی تغییرات سد انرژی فعال‌سازی در حضور و عدم حضور کاتالیزور

۱-۲- کاتالیزورهای همگن^۳ و ناهمگن^۴

به‌طور کلی کاتالیزورها به دو دسته عمده تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.

۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن

¹ Activation Energy

² Arrhenius

³ Homogeneous

⁴ Heterogeneous

کاتالیزورهای همگن به کاتالیزورهایی اطلاق می‌شود که در هنگام واکنش شیمیایی کاتالیزور به اندازه‌های مولکولی تبدیل شده و سپس با مواد واکنش‌دهنده^۱ و محصولات^۲ به صورت همگن درآمده و بعد از اتمام واکنش به روش شیمیایی و یا فیزیکی از اجزاء فعال در واکنش جدا می‌شود. غالباً واکنش‌دهندگان، محصولات و کاتالیزور در یک حلال یکسان حل می‌گردند. کاتالیزورهای همگن شامل اسید یا باز، آنزیم، نمک‌های فلزی، یون‌های فلزات واسطه، آغازکننده‌های رادیکالی و آلکیل‌ها هستند. در برخی از موارد، حلال‌ها نیز می‌توانند مانند کاتالیزوری همگن عمل کنند.

یون‌های فلزات واسطه واکنش اصلی را از طریق یک مسیر متناوب مابین واکنش‌دهندگان و محصولات که دارای انرژی فعال‌سازی پایین‌تری است، کاتالیز می‌کنند. درحین واکنش کاتالیزوری یون فلز واسطه توسط یک واکنش‌دهنده به حالت اکسایش بالاتر اکسید می‌گردد و سپس به وسیله‌ی واکنش با یک واکنش‌دهنده‌ی دیگر به فرم اصلی خود کاهیده می‌شود. از طرف دیگر در همین بین واکنش‌دهندگان به محصولات تبدیل می‌گردند.

۱-۲-۲- کاتالیزورهای ناهمگن

کاتالیزورهای ناهمگن به کاتالیزورهایی گفته می‌شود که کاتالیزور در حین واکنش فاز مجزایی را تشکیل می‌دهد. در این واکنش‌ها حداقل دو فاز مجزا وجود دارد که عبارتند از فاز کاتالیزور و فاز مواد شرکت‌کننده در واکنش (مواد اولیه و محصولات). در این نوع واکنش‌های کاتالیزوری، معمولاً کاتالیزور در یک بستر ثابت شده و مواد شرکت‌کننده در واکنش از روی آن عبور داده می‌شوند تا واکنش شیمیایی در سطح کاتالیزور انجام شود. بعد از اتمام واکنش احتیاج به جداسازی کاتالیزور نمی‌باشد زیرا محصولات از روی کاتالیزور عبور کرده و نیازی به جداسازی کاتالیزور نیست. بنابراین سطح کاتالیزور مهم‌ترین قسمت آن بوده و بیشترین نقش را در میزان فعالیت کاتالیزور بر عهده دارد. علاوه بر این ترکیب و ساختار کاتالیزور نیز بر روی راندمان و عملکرد آن تأثیر می‌گذارد. شکل‌های مختلفی در روی سطح کاتالیزور در معرض تماس با مواد واکنش‌دهنده هستند: صفحات مسطح اتم‌ها، پله‌ها و مکان‌های خالی که اتم از دست داده‌اند (نقص‌ها). بیشتر کاتالیزورهای ناهمگن فلزات بر روی نگهدارنده^۳، اکسید و یا سولفیدهای فلزات واسطه قرار گرفته‌اند.

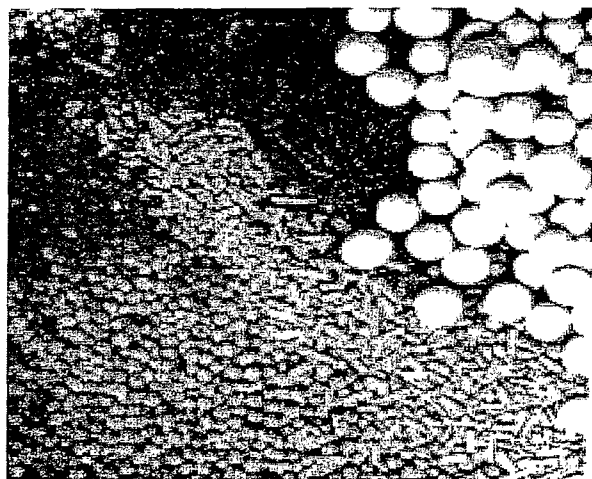
ساده‌ترین نوع کاتالیزور ناهمگن، فلز بر روی نگهدارنده است. فلزاتی که عموماً به‌عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ Fe، Co، Ni، Pd، Pt، Cr، Mn، W، Ag، Ti و Cu هستند. بسیاری از کاتالیزورهای فلزی یا

1. Reactants
2. Products
3. Support

فلزات واسطه ارییتال‌های d پر نشده دارند که این ارییتال‌های d می‌توانند برای جذب شیمیایی ذرات مورد استفاده قرار گیرند. اکسیدهایی که عمدتاً به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود NiO , ZnO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 و Fe_2O_3 هستند. زیرا در واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن واکنش بر روی سطح جامد انجام می‌شود، لازم است که سطح مؤثر جامد افزایش داده شود. برای این منظور کاتالیزور بر روی نگهدارنده‌ایی از سیلیکاژل (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و یا کربن (به‌صورت زغال فعال) قرار می‌گیرد.

با وجود این‌که، کاتالیزورهای ناهمگن از نظر شیمیایی کاملاً مشابه کاتالیزورهای همگن است ولی به‌صورت اساسی باهم تفاوت دارند. کاتالیزور همگن داخل فاز گاز یا محلول حل می‌گردد و در نهایت، مخلوط مایع یا گاز به‌صورت یکنواخت عمل می‌کند. ولی کاتالیزورهای ناهمگن حل نمی‌گردند و در عوض واکنش روی سطح کاتالیزور رخ می‌دهد. در نتیجه، واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن کمی کندتر از واکنش‌های کاتالیزوری همگن هستند.

کاتالیزورهای ناهمگن در صنعت بسیار مهم هستند، به‌طوری‌که بیشتر از ۹۹٪ تولیدات نفتی و شیمیایی از طریق فرآیندهای کاتالیزوری به‌دست می‌آیند. این کاتالیزورها معمولاً به‌صورت پودر یا گلوله‌ایی هستند که به مخلوط واکنش‌دهندگان برای افزایش سرعت واکنش اضافه می‌گردند. کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل این‌که آسان‌تر از مخلوط واکنش جدا می‌گردند نسبت به کاتالیزورهای همگن در فرآیندهای شیمیایی بیشتر استفاده می‌شوند که در شکل (۱-۲) فرمهای مختلف کاتالیزور ناهمگن دیده می‌شود.



شکل ۱-۲- شمایی از انواع کاتالیزورهای ناهمگن

۱-۲-۲-۱- مراحل واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن

مراحل واکنش فاز گازی بر روی کاتالیزور ناهمگن به‌صورت زیر است:

الف- انتقال واکنش‌دهندگان از فاز گازی به سطح بیرونی کاتالیزور