

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری (Ph.D) شیمی آلی

عنوان:

تهیه نانو کاتالیزور کرومیوم بر پایه سیلیکا و استفاده از آن در

سنتز نانو فیبرهای پلی اتیلن و ترکیبات آلی

توسط:

ابراهیم احمدی

اساتید راهنما:

دکتر علی رضائی

دکتر مهدی نکومنش حقیقی

استاد مشاور:

دکتر فرهاد شریف

تیر ۱۳۸۷

۱۵۲۶۴۲

مختصات مکانی
مسیحیان

۱۳۸۷ / ۸ / ۲۵

تشکر و قدردانی

با سپاس به درگاه پروردگار یکتا که شور حقیقت‌جویی را در وجود تمامی انسانها قرار داده و همچون آفتابی نور هدایتش را در پهنه گیتی گسترانیده است.

در انجام این تحقیق از همکاری و مساعدت دوستان بسیاری استفاده شده است که در اینجا مراتب سپاسگزاری و تشکر خود را نسبت به آنان اعلام می‌دارم.

- پدر و مادر فداکارم که از کوچکترین زحمتی در طول زندگیم دریغ نکرده‌اند و درس زندگی را به من آموخته‌اند.

- خواهر و برادران مهربانم که با راهنمایی و تشویق‌های خود مرا در تمام مراحل زندگی یاری نموده‌اند.

- دوست و همسر عزیزم که با کمک‌های شبانه روزیش، مسیر تحقیق را برایم لذت بخش‌تر نموده‌اند و بی‌شک بخش بزرگی از این تحقیق مدیون تلاش‌های ایشان می‌باشد.

- استاد راهنمای محترم، جناب آقای پروفیسور علی رضائی، که راهنمایی این پروژه را به عهده داشتند و روش تحقیق را به من آموختند. توفیق ایشان را از درگاه خداوند متعال خواهانم.

- استاد راهنمای محترم آقای دکتر مهدی نکومنش حقیقی که شاگردی ایشان افتخاری بزرگ برای اینجانب بوده و در تمام مراحل این دوره از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره‌مند بوده‌ام. ایشان با بزرگواری بسیارشان امکانات لازم را در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در اختیار اینجانب قرار دادند.

- استاد محترم جناب آقای دکتر فرهاد شریف که زحمت مشاوره این پایان‌نامه را به عهده داشتند و از راهنمایی‌های علمی ایشان کمال استفاده را نموده‌ام.

- اساتید محترم جناب آقایان دکتر فرامرز افشار طارمی، دکتر حسن عربی، دکتر عباس عزیزیان، دکتر مختار علی‌نیا که زحمت داروی این پایان‌نامه را به عهده داشتند.

- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران که تأمین بخشی از هزینه‌های پروژه را به عهده داشتند و امکانات آزمایشگاهی را تا حد امکان در اختیارم قرار دادند.

- مدیر عامل محترم شرکت پژوهش و فناوری مرکز تهران جناب آقای دکتر مسعود آفاجانی، رئیس محترم گروه پلیمر جناب آقای دکتر مهدی قافله‌باشی، کارکنان آزمایشگاه پلیمر، کارکنان آزمایشگاه آنالیز پلیمرها، رئیس امور مستندسازی جناب آقای آرش وحیدی، مسئول انبار مواد جناب آقای مهدی زرافشان، خانم‌ها فریده عظیم‌فر، نونا قاسمی، زیبا حسنوند، محمدی‌جم، زارع، نگهبانان و کارکنان بخش خدمات اداری که در طول انجام این پروژه با اینجانب همکاری صمیمانه داشتند و از هر گونه کمکی دریغ نکردند.

- آقایان ذولقدر و آدینه‌لو مسئولان محترم کتابخانه دانشکده شیمی دانشگاه زنجان، آقای فرزانه مسول آزمایشگاه NMR، خانم عباسی و تمامی کارمندان و کارکنان محترم بخش‌های اداری، خدماتی، آموزش، امور پژوهش و امور دانشجویی، دوستان و همکارانم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی دانشگاه زنجان که از هر گونه کمکی دریغ نکردند.

و بالاخره با تشکر از تمامی دوستان عزیزم که ما را در انجام این رساله یاری نمودند.

تقدیم به

پدر فداکارم،

مادر مهربانم

و

همسر عزیزم

بخش اول

تهیه نانوکاتالیزور کرومیوم بر پایه سیلیکا و

استفاده از آن در سنتز نانو فیبرهای پلی اتیلن

بخش اول

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	چکیده
	فصل اول:
۹.....	۱ تهیه سیلیکا به عنوان نگهدارنده کاتالیزور فیلیپس.....
۹.....	۱-۱ تاریخچه.....
۱۰.....	۲-۱ روش تهیه کاتالیزور.....
۱۳.....	۳-۱ نقش سیلیکای نگهدارنده.....
۱۴.....	۱-۳-۱ تشکیل سایت فعال.....
۱۵.....	۲-۳-۱ ماهیت سایت های فعال.....
۱۶.....	۳-۳-۱ قطعه قطعه شدن.....
۱۷.....	۴-۳-۱ تأثیر ساختار نگهدارنده بر روی فعالیت کاتالیزور و ویژگی های پلیمر.....
۱۹.....	۴-۱ تأثیر اجزای کاتالیزور در فرایند پلیمریزاسیون.....
۲۰.....	۱-۴-۱ مواد نگهدارنده سیلیکاتی.....
۲۵.....	۲-۴-۱ مواد نگهدارنده غیر سیلیکا.....
۲۷.....	۵-۱ فعال سازی کاتالیزور و پلیمریزاسیون.....
۲۹.....	۱-۵-۱ پلیمریزاسیون.....
۳۰.....	۲-۵-۱ کوکاتالیزور.....
۳۱.....	۶-۱ مطالعات مدل سینتیکی واکنش پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور کرومیوم.....
۳۲.....	۱-۶-۱ خصوصیات کاتالیزور.....
۳۸.....	۲-۶-۱ کاتالیزورهای کرومیوم بر پایه ژئولیت.....
۴۰.....	۳-۶-۱ کاتالیزورهای کرومیوم بر پایه سیلیکا.....
۴۳.....	۴-۶-۱ کاتالیزورهای کرومیوم بر پایه زغال.....
۴۴.....	۷-۱ مکانیسم فرایند پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور فیلیپس.....
۴۴.....	۱-۷-۱ مکانیسم پلیمریزاسیون.....
۵۳.....	۸-۱ مسموم کننده های کاتالیزور کرومیوم بر پایه سیلیکا.....
۵۴.....	۱-۸-۱ افزایش مسموم کننده ها به راکتور و بررسی تأثیر آنها در فرایند پلیمریزاسیون.....
۵۷.....	۹-۱ نگهدارنده.....

۵۹.....	روش سل-ژل.....	۱-۹-۱
۶۲.....	مکانیزم تشکیل ساختارهای منظم مزوپور.....	۱۰-۱
۶۵.....	مروری بر ساختارهای منظم مزوپور خانواده SBA.....	۱۱-۱
۶۷.....	SBA-۱۵.....	۱-۱۱-۱
۶۹.....	بازیافت SDA.....	۲-۱۱-۱
۷۰.....	پلی اتیلن با ساختار شیش کباب.....	۱۲-۱

فصل دوم:

۷۷.....	مواد و روش‌ها.....	۲
۷۷.....	مشخصات کلی در مورد مواد اولیه و دستگاه‌های مورد استفاده.....	۱-۲
۷۸.....	تهیه حلال‌های خشک.....	۲-۲
۷۹.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی SBA-۱۵ هگزاگونال.....	۳-۲
۸۰.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی MCM-۴۱.....	۴-۲
۸۱.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی SBA-۱۱ مکعبی.....	۵-۲
۸۱.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی SBA-۱۵ کروی.....	۶-۲
۸۲.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی AI/SBA-۱۵ هگزاگونال.....	۷-۲
۸۳.....	تهیه نگهدارنده سیلیکایی Ti/SBA-۱۵ هگزاگونال.....	۸-۲
۸۳.....	تهیه پیش کاتالیزور.....	۹-۲
۸۷.....	فعالسازی پیش کاتالیزور.....	۱۰-۲
۸۸.....	مراحل انجام پلیمریزاسیون.....	۱۱-۲
۸۸.....	آماده سازی اجزای پلیمریزاسیون و انتقال به راکتور.....	۱-۱۱-۲
۸۹.....	پلیمریزاسیون اتیلن در فاز دوغابی.....	۲-۱۱-۲
۹۱.....	دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی.....	۱۲-۲
۹۱.....	طیف‌سنج فوریه مادون قرمز.....	۱-۱۲-۲
۹۲.....	تفرق اشعه ایکس.....	۲-۱۲-۲
۹۲.....	جذب نیتروژن.....	۳-۱۲-۲
۹۲.....	میکروسکوپ الکترونی روشی.....	۴-۱۲-۲
۹۳.....	میکروسکوپ الکترونی عبوری.....	۵-۱۲-۲

۹۳.....	گرماسنجی پوشی تقاضلی.....	۶-۱۲-۲
۹۳.....	آنالیز وزن سنجی.....	۷-۱۲-۲
۹۴.....	ICP.....	۸-۱۲-۲
۹۵.....	شاخص جریان مذاب.....	۹-۱۲-۲

فصل سوم:

۹۶.....	بحث و نتیجه گیری.....	۳
۹۶.....	مقدمه.....	۱-۳
۹۶.....	تهیه و شناسایی نگهدارنده‌ها به عنوان بستر کاتالیزور فیلپس.....	۲-۳
۹۶.....	SBA-۱۵ هگزاگونال.....	۱-۲-۳
۱۰۶.....	نگهدارنده سیلیکای SBA-۱۵ کروی.....	۲-۲-۳
۱۱۲.....	MCM-۴۱.....	۳-۲-۳
۱۱۵.....	SBA-۱۱.....	۴-۲-۳
۱۱۸.....	Al/SBA-۱۵.....	۵-۲-۳
۱۲۱.....	Ti/SBA-۱۵.....	۶-۲-۳
۱۲۵.....	تهیه کاتالیزور کرومیوم بر پایه سیلیکای به روش غوطه‌وری.....	۳-۳
۱۲۷.....	تهیه کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ به روش غوطه‌وری.....	۴-۳
۱۳۴.....	شرایط فعال سازی کاتالیزور Cr/SBA-۱۵.....	۱-۴-۳
۱۳۵.....	مقدار کرومیوم.....	۲-۴-۳
۱۳۷.....	سیتیک پلیمریزاسیون.....	۳-۴-۳
۱۳۸.....	تأثیر دمای پلیمریزاسیون روی فعالیت کاتالیزور.....	۴-۴-۳
۱۳۸.....	تأثیر غلظت کمک کاتالیزور روی فعالیت کاتالیزور.....	۵-۴-۳
۱۳۹.....	پلیمریزاسیون اتیلن.....	۵-۳
۱۴۰.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه MCM-۴۱.....	۱-۵-۳
۱۴۵.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه SBA-۱۱ مکعبی.....	۲-۵-۳
۱۴۸.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه SBA-۱۵ هگزاگونال.....	۳-۵-۳
۱۵۸.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه SBA-۱۵(Sp).....	۴-۵-۳
۱۶۳.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه Al/SBA-۱۵.....	۵-۵-۳
۱۶۶.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه Ti/SBA-۱۵.....	۶-۵-۳
۱۶۹.....	کاتالیزور کرومیوم بر پایه SiO ₂ (G ۶۴۳).....	۷-۵-۳
۱۸۰.....	نتیجه گیری.....	
۱۸۴.....	مراجع.....	

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ مراحل سنتز کاتالیزور فیلیس [۵]..... ۱۲
- شکل ۲-۱ تهیه نگهدارنده اصلاح شده با تیتانیم قبل از تهیه سیلیکا [۵ و ۶]..... ۱۳
- شکل ۳-۱ تهیه نگهدارنده اصلاح شده با تیتانیم بعد از تهیه سیلیکا [۵ و ۶]..... ۱۳
- شکل ۴-۱ تصاویر SEM (الف) کاتالیزور Cr/SiO_2 ، (ب) ذرات پلیمر تولید شده توسط کاتالیزور، (ج) یکی از ذرات کاتالیزور یافت شده در پلیمر..... ۳۳
- شکل ۵-۱ طیف EDAX ذرات پلیمر نشان داده شده در شکل ۴-۱ (ج)..... ۳۴
- شکل ۶-۱ تصاویر SEM (الف) کاتالیزور Cr/Y و (ب و ج) ذرات پلیمری تولید شده توسط کاتالیزور ژئولیت در بزرگنمایی‌های مختلف..... ۳۵
- شکل ۷-۱ سرعت مصرف اتیلن (t_M) به صورت تابع زمان (t) برای پلیمریزاسیون‌های انجام شده روی $Cr/Y-0.6$ که غلظت کروم $= 10^{-4} \times 7/26$ مولار؛ نسبت آلومینیم به کروم $= 300$ ؛ فشار اتیلن (psig) $= 10/8$ (●)، $20/8$ (◆)، $30/5$ (■)؛ دما $= 250^\circ C$. نمادها داده‌های تجربی هستند و خطوط متناظر با مدل سینتیکی هستند..... ۳۹
- شکل ۸-۱ سرعت مصرف اتیلن (t_M) به عنوان تابع زمان (t) برای پلیمریزاسیون‌های انجام شده روی $Cr/SiO_2-0.6$ که غلظت کروم $= 10^{-5} \times 5/18$ مولار؛ نسبت آلومینیم به کروم $= 200$ ؛ فشار اتیلن (psig) $= 20/7$ (●)، $35/5$ (◆)، $40/9$ (■)؛ دما $= 250^\circ C$. نمادها داده‌های تجربی هستند و خطوط متناظر با مدل سینتیکی هستند..... ۴۱
- شکل ۹-۱ سرعت مصرف اتیلن (t_M) به عنوان تابع زمان (t) برای پلیمریزاسیون‌های انجام شده روی $Cr/C-4.0$ که غلظت کروم $= 10^{-3} \times 1/46$ مولار؛ نسبت آلومینیم به کروم $= 150$ ؛ فشار اتیلن (psig) $= 15$ (●)، 20 (◆)، 27 (■)؛ دما $= 250^\circ C$. نمادها داده‌های تجربی هستند و خطوط متناظر با مدل سینتیکی هستند..... ۴۳
- شکل ۱۰-۱ مکانیسم‌های آغازی متفاوت پلیمریزاسیون اتیلن روی کاتالیزورهای $Cr(II)O_x/SiO_2$ فیلیس پیش‌احیاء شده..... ۴۶
- شکل ۱۱-۱ دیاگرام شماتیک سیستم تجربی برای آماده‌سازی اتیلن کاتالیزور CrO_x/SiO_2 فیلیس، ۱: سیلندر گاز اتیلن، ۲: سیلندر گاز نیتروژن (گرید A)، ۳، ۴: فلومتر گازی، ۵: ستون غربال مولکولی 5 \AA ، ۶، ۷: ستون کاتالیزوری Q-5، ۸، ۹: ستون غربال مولکولی 13×10 ، ۱۰: پمپ خلأ، ۱۱: تله نیتروژن مایع، ۱۲: glove box، ۱۳: آب بند مایع پارافینی، ۱۴: سیلندر گاز نیتروژن (گرید B)، V: شیر..... ۴۷
- شکل ۱۲-۱ منحنی تکاملی TPD-MS اتیلن ($m/e = 28$) از کاتالیزور فیلیس آماده‌سازی شده در شرایط معمولی برای ۲ ساعت. شرایط TPD: سرعت افزایش دما $2^\circ C/min$ ، دمای اتاق $500^\circ C$ ، سرعت جریان گاز هلیم 50 ml/min ۴۸
- شکل ۱۳-۱ منحنی‌های تکاملی TPD-MS سه نمونه حاوی فرمالدهید و دو اولفین کوتاه جدید از کاتالیزور فیلیس اتیلن آماده‌سازی شده در شرایط معمولی برای ۲ ساعت. منحنی ۱: پروپن ($m/e = 42$)، منحنی ۲: فرمالدهید ($m/e = 30$)، منحنی ۳: بوتان ($m/e = 56$)، منحنی ۴: پنتن ($m/e = 70$)، شرایط TPD: سرعت افزایش دما $2^\circ C/min$ ، دمای اتاق $500^\circ C$ ، سرعت جریان گاز هلیم 50 ml/min ۴۸
- شکل ۱۴-۱ سه روش مکانیسمی محتمل (I)، (II) و (III) از آغاز متاسیز اتیلن و تشکیل گونه‌های هیدروکربنی اولیه در طول دوره القایی روی کاتالیزور فیلیس کلسینه شده $Cr(VI)O_x/SiO_2$ از طریق برهمکنش با اتیلن در شرایط معمولی..... ۵۲
- شکل ۱۵-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزورهای $Cr(VI)/سیلیکا$ با و بدون افزایش اکسیژن به راکتور..... ۵۴
- شکل ۱۶-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزورهای $Cr(VI)/سیلیکا$ با و بدون افزایش متانول به راکتور..... ۵۴
- شکل ۱۷-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزورهای $Cr(VI)/سیلیکا$ با و بدون افزایش استیلن به راکتور..... ۵۵
- شکل ۱۸-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزور احیاء شده، $Cr(II)/سیلیکا$ ، با و بدون افزایش متانول به راکتور..... ۵۵
- شکل ۱۹-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزور احیاء شده، $Cr(VI)/سیلیکا$ ، با و بدون افزایش مونوکسیدکربن به راکتور..... ۵۶
- شکل ۲۰-۱ پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزور احیاء شده، $Cr(II)/سیلیکا$ -تیتانیم با مقادیر مختلفی از مونوکسیدکربن که در دمای $250^\circ C$ قبل از وارد شدن به راکتور و قرار گرفتن در معرض اتیلن، پیش جذب شده بود (هوا): CO ، $850^\circ C$ ؛ N_2 ، $350^\circ C$ ؛ CO ، $350^\circ C$ ؛ جذب شده $250^\circ C$ ۵۶
- شکل ۲۱-۱ متوسط راندمان پلیمر از کاتالیزورهایی که در شکل ۱-۲۰ در مقابل مقدار سم اضافه شده به کاتالیزور رسم شده‌اند..... ۵۷
- شکل ۲۲-۱ شاخص ذوب پلیمر و پروفایل‌های سینتیکی کاتالیزور کروم/سیلیکا-تیتانیم ($870^\circ C$)، به کاتالیزور زمان زیادی داده می‌شود تا پلیمر در راکتور ساخته شود، شاخص ذوب (MI) آن پلیمر کاهش می‌یابد و جرم مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد. همچنین سرعت پلیمریزاسیون همان

- کاتالیزور با زمان افزایش پیدا می‌کند و در نهایت ثابت می‌شود. نمادهای مختلف دستورهای انفرادی را نشان می‌دهند که در زمان‌های مختلف برای به‌دست آوردن سنجش شاخص ذوب ختم شده بودند. ۵۷
- شکل ۱-۲۳ نمایشی از روش سل-ژل ۶۰
- شکل ۱-۲۴ مکانیزم پیشنهادی بک در تشکیل نگهدارنده سیلیکایی با استفاده از سورفکتانت ۶۲
- شکل ۱-۲۵ مکانیزم پیشنهادی دیویس در تشکیل نگهدارنده سیلیکایی با استفاده از سورفکتانت ۶۴
- شکل ۱-۲۶ مکانیزم پیشنهادی استاکی در تشکیل نگهدارنده سیلیکایی با استفاده از سورفکتانت ۶۵
- شکل ۱-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) SBA-۱۵ ۶۹
- شکل ۱-۲۸ تصاویر TEM مربوط به مورفولوژی شیش-کباب ایجاد شده در اثر جریان با بزرگنمایی مختلف ۷۱
- شکل ۱-۲۹ اسفرولیت کریستالی پلیمر ۷۳
- شکل ۱-۳۰ تشکیل زنجیرهای تاخورده ۷۳
- شکل ۱-۳۱ تشکیل لاملاهای پلیمری از زنجیرهای تاخورده ۷۴
- شکل ۱-۳۲ زنجیر پلیمری غیر قطعی ۷۴
- شکل ۱-۳۳ Switchboard model ۷۵
- شکل ۱-۳۴ طرز تشکیل پلیمر با مورفولوژی شیش-کباب که در آن اعمال جریان موجب القای ساختار با جهت گیری منظم می‌شود. ۷۶
- شکل ۲-۱ دستگاه نوارساز سدیم ۷۸
- شکل ۲-۲ سامانه خشک کردن حلال ۷۹
- شکل ۲-۳ سامانه به‌کار رفته در ساخت کاتالیزور به‌روش غوطه‌ورسازی ۸۵
- شکل ۲-۴ سامانه به‌کار رفته در خشک‌کردن پیش‌کاتالیزور ۸۶
- شکل ۲-۵ سامانه فعال‌سازی پیش‌کاتالیزور ۸۸
- شکل ۲-۶ سیستم انتقال مواد به راکتور پلیمری‌اسیون ۸۹
- شکل ۲-۷ راکتور آزمایشگاهی مورد استفاده در پلیمری‌اسیون گازی و دوغابی اتیلن ۹۱
- شکل ۳-۱ الگوی تفرق اشعه ایکس پودر SBA-۱۵ هگزاگونال ۹۸
- شکل ۳-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال از مقطع عرضی ۹۸
- شکل ۳-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال از مقطع طولی ۹۹
- شکل ۳-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال کلسینه شده (بزرگنمایی $\times 15000$) ۹۹
- شکل ۳-۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال سوکسله شده (بزرگنمایی $\times 10000$) ۱۰۰
- شکل ۳-۶ نمودار ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال ۱۰۲
- شکل ۳-۷ اثر حلقه Hysteresis در ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن [۱۱۵] ۱۰۲
- شکل ۳-۸ نمودار BJH نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال جهت اندازه‌گیری میانگین قطر حفرات ۱۰۴
- شکل ۳-۹ گرما وزن‌سنجی نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال (-) سنتزی، (▲) سوکسله‌شده برای دو روز، (◆) سوکسله‌شده برای ۳ روز و (■) کلسینه‌شده ۱۰۵
- شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR نگهدارنده SBA-۱۵ کلسینه شده ۱۰۶
- شکل ۳-۱۱ تصاویر SEM نگهدارنده SBA-۱۵ کروی تهیه شده در (الف) 80°C برای ۵ ساعت و (ب) 80°C برای ۵ ساعت و 130°C برای ۱۲ ساعت ۱۰۷
- شکل ۳-۱۲ تصویر SEM سیلیکای مزوپروس سنتز شده در غیاب کمک‌حلال اتانول در شرایط 80°C برای ۵ ساعت و 130°C برای ۱۲ ساعت (بزرگنمایی $\times 3505$) ۱۰۸
- شکل ۳-۱۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پودر SBA-۱۵(Sp) ۱۰۹
- شکل ۳-۱۴ (الف) نمودار ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن و (ب) منحنی توزیع اندازه حفرات نگهدارنده SBA-۱۵ کروی (SBA-۱۵(Sp)) ۱۱۰
- شکل ۳-۱۵ نمایش تجمع میسل‌های مخلوط P۱۲۳-CTAB و تشکیل ساختار SBA-۱۵(Sp) [۱۲۱ و ۱۲۲] ۱۱۲

- شکل ۱۶-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پودر MCM-۴۱. ۱۱۳.....
- شکل ۱۷-۳ نمودار ایزوترم جذب- واجذب گاز نیتروژن نگهدارنده MCM-۴۱. ۱۱۴.....
- شکل ۱۸-۳ نمودار BJH نگهدارنده MCM-۴۱ جهت اندازهگیری میانگین قطر حفرات. ۱۱۴.....
- شکل ۱۹-۳ (الف) تصاویر SEM نگهدارنده MCM-۴۱ (بزرگنمایی $\times 20000$) و (ب) (بزرگنمایی $\times 10000$). ۱۱۵.....
- شکل ۲۰-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه SBA-۱۱ مکعبی. ۱۱۶.....
- شکل ۲۱-۳ (الف) تصاویر SEM نگهدارنده SBA-۱۱ مکعبی (بزرگنمایی $\times 3500$) و (ب) (بزرگنمایی $\times 7011$). ۱۱۷.....
- شکل ۲۲-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌های (●) Al/SBA-۱۵ و (♦) SBA-۱۵. ۱۱۸.....
- شکل ۲۳-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (الف) SBA-۱۵ و (ب) Al/SBA-۱۵. ۱۲۰.....
- شکل ۲۴-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) نگهدارنده SBA-۱۵ (بزرگنمایی $\times 15000$) و (ب) نگهدارنده Al/SBA-۱۵ (بزرگنمایی $\times 15000$). ۱۲۱.....
- شکل ۲۵-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌های (♦) SBA-۱۵، (▲) Al/SBA-۱۵ و (■) Ti/SBA-۱۵. ۱۲۲.....
- شکل ۲۶-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (الف) SBA-۱۵ و (ب) Al/SBA-۱۵. ۱۲۳.....
- شکل ۲۷-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) نگهدارنده SBA-۱۵ (بزرگنمایی $\times 15000$) و (ب) نگهدارنده Al/SBA-۱۵ (بزرگنمایی $\times 15000$). ۱۲۴.....
- شکل ۲۸-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ از مقطع طولی. ۱۳۰.....
- شکل ۲۹-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) نگهدارنده SBA-۱۵ کلسینه شده (بزرگنمایی $\times 15000$) و (ب) کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ (بزرگنمایی $\times 20000$). ۱۳۱.....
- شکل ۳۰-۳ نمودار ایزوترم جذب- واجذب گاز نیتروژن کاتالیزور Cr/SBA-۱۵. ۱۳۲.....
- شکل ۳۱-۳ نمودار BJH کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ جهت اندازهگیری میانگین قطر حفرات. ۱۳۲.....
- شکل ۳۲-۳ طیف FT-IR (-) نگهدارنده SBA-۱۵ و (-) کاتالیزور Cr/SBA-۱۵. ۱۳۳.....
- شکل ۳۳-۳ تأثیر دمای فعال‌سازی روی فعالیت کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ ($T_p=104^\circ\text{C}$, $P_p=31.5\text{ bar}$, $\text{Cr}=0.2\%$, Solvent=Hexane و Cocatalyst=TEAL). ۱۳۵.....
- شکل ۳۴-۳ تأثیر درصد بارگذاری روی فعالیت کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ ($T_p=104^\circ\text{C}$, $P_p=31.5\text{ bar}$, Solvent=Hexane و Cocatalyst=TEAL). ۱۳۶.....
- شکل ۳۵-۳ تأثیر فشار اتیلن روی فعالیت کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ (♦) رفتار مشاهده شده (▲) رفتار درجه اول ($T_p=104^\circ\text{C}$, $\text{Cr}=0.2\%$, Solvent=Hexane و Cocatalyst=TEAL). ۱۳۷.....
- شکل ۳۶-۳ تأثیر دمای پلیمریزاسیون روی فعالیت کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ ($P_p=13.8\text{ bar}$, $\text{Cr}=0.2\%$, Solvent=Hexane و Cocatalyst=TEAL). ۱۳۸.....
- شکل ۳۷-۳ تأثیر غلظت کمک کاتالیزور روی فعالیت کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ ($T_p=90^\circ\text{C}$, $P_p=13.8\text{ bar}$, $\text{Cr}=0.2\%$, Solvent=Hexane و Cocatalyst=TEAL). ۱۳۹.....
- شکل ۳۸-۳ گرمانگاشتهای DSC پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور (الف) Cr/SiO₂(Ald) و (ب) Cr/MCM-۴۱. ۱۴۲.....
- شکل ۳۹-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور (♦) Cr/SiO₂(Ald) و (■) Cr/MCM-۴۱. ۱۴۳.....
- شکل ۴۰-۳ تصاویر SEM پلی‌اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/SiO₂(Ald) (ب) بزرگنمایی از الف، (ج) بزرگنمایی از ب، (د) Cr/MCM-۴۱، (ه) بزرگنمایی از د و (و) بزرگنمایی از ه. ۱۴۴.....
- شکل ۴۱-۳ گرمانگاشتهای DSC پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SBA-۱۱. ۱۴۶.....
- شکل ۴۲-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور (♦) Cr/SiO₂(Ald)، (■) Cr/MCM-۴۱ و (▲) Cr/SBA-۱۱. ۱۴۷.....
- شکل ۴۳-۳ تصاویر SEM پلی‌اتیلن تهیه شده با (الف) کاتالیزور Cr/SBA-۱۱ (بزرگنمایی $\times 5000$)، (ب) بزرگنمایی از الف، (ج) بزرگنمایی (بزرگنمایی $\times 20000$) و (د) (بزرگنمایی $\times 30000$). ۱۴۸.....
- شکل ۴۴-۳ گرمانگاشتهای DSC پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ (Hex). ۱۵۰.....
- شکل ۴۵-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی‌اتیلن تولید شده با کاتالیزور (♦) Cr/SiO₂(Ald)، (■) Cr/MCM-۴۱ و (▲) Cr/SBA-۱۱ (-). ۱۵۱.....

- شکل ۳-۶۶ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/SBA-10(Hex) (بزرگنمایی $8465 \times$) و (ب) (بزرگنمایی $30000 \times$) ۱۵۲
- شکل ۳-۶۷ مکانیسم فرضی برای تشکیل نانوفیبرهای پلی اتیلنی توسط پلیمریزاسیون اکستروژنی مزوحفرات SBA-10(Hex) ۱۵۳
- شکل ۳-۶۸ مکانیسم تشکیل نانوفیبرهای پلی اتیلنی از کانال‌های SBA-10(Hex) ۱۵۳
- شکل ۳-۶۹ فرایند تشکیل زنجیر تاخورد. ۱۵۴
- شکل ۳-۵۰ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور Cr/SBA-10(Hex) (الف) نگهدارنده SBA-10(Hex) کلسینه شده (بزرگنمایی $8465 \times$) و (ب) نگهدارنده SBA-10(Hex) کلسینه نشده (بزرگنمایی $2500 \times$) ۱۵۵
- شکل ۳-۵۱ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور Cr/SBA-10(Hex) در دماهای پلیمریزاسیون مختلف (الف) دمای 90°C (بزرگنمایی $8465 \times$)، (ب) (بزرگنمایی $30000 \times$)، (ج) دمای 104°C (بزرگنمایی $10000 \times$)، (د) (بزرگنمایی $40000 \times$)، (ه) دمای 112°C (بزرگنمایی $5000 \times$) و (و) (بزرگنمایی $10000 \times$) ۱۵۷
- شکل ۳-۵۲ توزیع اندازه ذرات پلی اتیلن حاصل از کاتالیزورهای (الف) Cr/SiO₂(Al₂O₃) و (ب) Cr/SBA-10(Hex) ۱۵۸
- شکل ۳-۵۳ گرمانگاشت‌های DSC پلی اتیلنی تولید شده با کاتالیزور Cr/SBA-10(Sp) ۱۶۰
- شکل ۳-۵۴ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SBA-10(♦) و Cr/SBA-10(Sp) (■) ۱۶۱
- شکل ۳-۵۵ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/SBA-10(Sp) (بزرگنمایی $7500 \times$) و (ب) (بزرگنمایی $15000 \times$) ۱۶۲
- شکل ۳-۵۶ توزیع اندازه ذرات پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور SBA-10 کروی. ۱۶۲
- شکل ۳-۵۷ گرمانگاشت‌های DSC پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/Al/SBA-10 ۱۶۵
- شکل ۳-۵۸ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SBA-10(♦)، Cr/SBA-10(Sp) (■) و Cr/Al/SBA-10(▲) ۱۶۵
- شکل ۳-۵۹ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/Al/SBA-10 (بزرگنمایی $20000 \times$) و (ب) (بزرگنمایی $30000 \times$) ۱۶۶
- شکل ۳-۶۰ گرمانگاشت‌های DSC پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/Ti/SBA-10 ۱۶۸
- شکل ۳-۶۱ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور Cr/Ti/SBA-10 (الف) بزرگنمایی $20000 \times$ و (ب) بزرگنمایی $30000 \times$ ۱۶۸
- شکل ۳-۶۲ طیف EDAX کاتالیزور Cr/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۰
- شکل ۳-۶۳ طیف EDAX کاتالیزور Cr/Ti/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۱
- شکل ۳-۶۴ گرمانگاشت‌های DSC پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۲
- شکل ۳-۶۵ گرمانگاشت‌های DSC پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/Ti/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۳
- شکل ۳-۶۶ الگوی تفرق اشعه ایکس پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور Cr/SiO₂(G ۶۴۳) (♦)، Cr/SiO₂(G ۶۴۳) (▲) و Cr/SBA-10(Sp) (■) ۱۷۴
- شکل ۳-۶۷ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/SiO₂(G ۶۴۳) (بزرگنمایی $17000 \times$)، (ب) بزرگنمایی $29375 \times$ (ج) Cr/SiO₂(G ۶۴۳) از نمای دیگر (بزرگنمایی $40000 \times$)، (د) بزرگنمایی $8000 \times$ ، (ه) بزرگنمایی $10000 \times$ و (و) بزرگنمایی $30000 \times$ ۱۷۶
- شکل ۳-۶۸ تصاویر SEM پلی اتیلن تهیه شده با کاتالیزور (الف) Cr/Ti/SiO₂(G ۶۴۳) بزرگنمایی $116 \times$ ، (ب) بزرگنمایی $232 \times$ (ج) بزرگنمایی $2500 \times$ ، (د) بزرگنمایی $10000 \times$ ، (ه) بزرگنمایی $20000 \times$ و (و) بزرگنمایی $30000 \times$ ۱۷۷
- شکل ۳-۶۹ تصاویر SEM کاتالیزور Cr/SiO₂(G ۶۴۳) (الف) بزرگنمایی $350 \times$ ، (ب) بزرگنمایی $500 \times$ ، (ج) بزرگنمایی $2500 \times$ و (د) بزرگنمایی $15000 \times$ ۱۷۸
- شکل ۳-۷۰ توزیع اندازه ذرات پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور Cr/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۹
- شکل ۳-۷۱ توزیع اندازه ذرات پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور Cr/Ti/SiO₂(G ۶۴۳) ۱۷۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ ثابت‌های سرعت سینتیکی تخمین زده شده توسط انطباق مدل با داده‌های تجربی به دست آمده با کاتالیزورهای مختلف^۱ ۴۰
- جدول ۲-۱ طیف جرمی قطعات اتیلن، پروپن و بوتان در طول اندازه‌گیری اسپکتروسکوپی جرمی ۴ قطبی ۵۰
- جدول ۳-۱ پارامترهای ساختاری نگهدارنده SBA-10 هگزاگونال کلسینه شده ۱۰۰
- جدول ۳-۲ پارامترهای ساختاری نگهدارنده SBA-10(Sp) ۱۰۷

۱۱۳.....	جدول ۳-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده MCM-۴۱
۱۱۷.....	جدول ۴-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده SBA-۱۱
۱۱۹.....	جدول ۵-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده Al/SBA-۱۵
۱۲۳.....	جدول ۶-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده Ti/SBA-۱۵
۱۲۵.....	جدول ۷-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده‌های سنتزی و تجاری
۱۳۳.....	جدول ۸-۳ پارامترهای ساختاری کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ با نگهدارنده SBA-۱۵ هگزاگونال
۱۴۰.....	جدول ۹-۳ شرایط بهینه به دست آمده برای پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور Cr/SBA-۱۵
۱۴۰.....	جدول ۱۰-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور کرومیوم بر پایه سیلیکای تجاری و MCM-۴۱
۱۴۵.....	جدول ۱۱-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/SBA-۱۱ در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر
۱۴۹.....	جدول ۱۲-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/SBA-۱۵(Hex) در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر
۱۵۵.....	جدول ۱۳-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/SBA-۱۵(Hex) در دماهای مختلف
۱۵۹.....	جدول ۱۴-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/SBA-۱۵(Sp) در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر
۱۶۴.....	جدول ۱۵-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/Al/SBA-۱۵ در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر
۱۶۷.....	جدول ۱۶-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور Cr/Ti/SBA-۱۵ در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر
۱۶۹.....	جدول ۱۷-۳ نتایج پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزورهای Cr/SiO _۲ (G ۶۴۳) و Cr/Ti/SiO _۲ (G ۶۴۳) در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر

فهرست شماتیک‌ها

۳۶.....	شماتیک ۱-۱ مکانیسم پیشنهاد شده برای پلیمریزاسیون اتیلن روی کاتالیزورهای کرومیوم نگهدارنده شده
۳۶.....	شماتیک ۲-۱ معادله‌های دیفرانسیلی همراه با موازنه مواد برای همه گونه‌های درگیر
۴۲.....	شماتیک ۳-۱.....
۹۷.....	شماتیک ۱-۳ واکنش تهیه SBA-۱۵ هگزاگونال
۱۰۶.....	شماتیک ۲-۳ واکنش تهیه SBA-۱۵(Sp)
۱۱۲.....	شماتیک ۳-۳ واکنش تهیه MCM-۴۱ هگزاگونال
۱۱۵.....	شماتیک ۴-۳ واکنش تهیه SBA-۱۱ مکعبی
۱۱۸.....	شماتیک ۵-۳ واکنش تهیه Al/SBA-۱۵ هگزاگونال
۱۲۱.....	شماتیک ۶-۳ واکنش تهیه Ti/SBA-۱۵
۱۲۹.....	شماتیک ۷-۳ مراحل سنتز کاتالیزور Cr/SBA-۱۵ و فعال‌سازی آن
۱۳۵.....	شماتیک ۸-۳ تأثیر دما روی هیدروکسیل‌زدایی سطح سیلیکا [۱۴۵]

چکیده

سال‌های زیادی است که کاتالیزورهای اکسید کرومیوم بر پایه سیلیکا برای تولید پلی‌اتیلن استفاده می‌شوند و بیش از ۴۰ درصد از پلی‌اتیلن با چگالی بالا در جهان توسط این کاتالیزورها تولید می‌شود. کمپلکس‌های نیتрат کرومیوم نه آبه $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ روی سطح ۶ ماده بلوری میان‌حفره شامل MCM-41، SBA-11 مکعبی، SBA-15 هگزاگونال، SBA-15 کروی، SBA-15 حاوی آلومینیم $(\text{Al}/\text{Si}=29)$ و SBA-15 حاوی تیتانیم $(\text{Ti}/\text{Si}=34)$ و دو ماده مرجع گریس و آلدریچ پیوند زده شدند. نگهدارنده‌ها با دستگاههایی شامل تفرق اشعه ایکس، جذب نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پلاسماي زوج شده القایی، آنالیز وزن سنجی و اسپکتروسکوپی مادون قرمز شناسایی شدند.

در کاتالیزورهای سنتز شده، $\text{Cr}(\text{III})$ به صورت گونه‌های سطحی با کئوردیناسیون شبه اکتاهدرا ل موجود می‌باشد. بعد از کلسیناسیون، $\text{Cr}(\text{III})$ تقریباً به صورت کامل اکسید می‌شود و به حالت‌های مختلفی شامل دی‌کرومات، کرومات، مقدار کمی خوشه‌های Cr_2O_3 آمورف و یون‌های Cr^{5+} منشور مربعی به سطح آویزان شده‌اند.

این مواد در پلیمریزاسیون فاز دوغابی اتیلن در 90°C فعال هستند. فعالیت پلیمریزاسیون وابسته به درصد بارگذاری کرومیوم، دمای کلسیناسیون و خصوصیات نگهدارنده شامل مساحت سطح، حجم حفرات، اندازه حفرات و ضخامت دیواره می‌باشد. شرایط بهینه شده شامل $\text{Al}/\text{Cr}=5$ ، دمای پلیمریزاسیون 90°C ، فشار اتیلن $13/8$ بار، درصد بارگذاری کرومیوم $(0/2)$ درصد وزنی و دمای کلسیناسیون 850°C درجه می‌باشد.

نانوالیاف پلی‌اتیلنی از طریق پلیمریزاسیون اکستروژنی اتیلن با استفاده از سیستم کاتالیزوری کرومیوم بر پایه SBA-15 تهیه شده بودند. قطر نانوفیبرهای منفرد $100-250$ نانومتر بود. این نانوالیاف‌ها به طور جزئی سطح خارجی SBA-15 را می‌پوشانند. ذرات کاتالیزوری همچنین به تدریج در طول پلیمریزاسیون اتیلن شکسته و منجر به تشکیل پلی‌اتیلن آمورف و بلوری با چگالی توده‌یی پایین و دمای ذوب در محدوده $138-142^\circ\text{C}$ می‌شود. این نقطه ذوب بالا نشان‌دهنده تشکیل پلی‌اتیلن با جرم مولکولی بسیار بالا می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز حرارتی نشان می‌دهند که نقطه ذوب نمونه‌های تولید شده با کاتالیزورهای بر پایه SBA-15 بالاتر از نمونه‌های تولید شده با $\text{Cr}/\text{SiO}_2(\text{Ald})$ در همان شرایط می‌باشد که می‌تواند مربوط به حضور ساختار زنجیرهای گسترده باشد.

پلی اتیلن شیش-کباب از طریق پلیمریزاسیون درجا با استفاده از سیستم کاتالیزوری کرومیوم بر پایه سیلیکای گریس ۶۴۳ تهیه شد. این پلیمرها نقاط ذوب و چگالی قابل مقایسه با پلی اتیلن با چگالی بالای حاصل از $\text{Cr/SiO}_2(\text{Ald})$ نشان دادند.

از میان کاتالیزورهای بر پایه سیلیکای مزوپروس، کاتالیزور Cr/Ti/SBA-15 با ۲ درصد وزنی کرومیوم دارای بالاترین فعالیت (۸۴۵ کیلوگرم پلی اتیلن بر گرم کروم بر ساعت) است که فعالیت بالا احتمالاً مربوط به حجم حفره، ضخامت دیواره، اندازه حفره بالا و اثر الکترون کشندگی تیتانیم می باشد.

فصل اول

۱ تهیه سیلیکا به عنوان نگهدارنده کاتالیزور فیلیپس

۱-۱ تاریخچه

در سال ۱۹۵۰ زمانی که هاگان و بانکس در شرکت نفت فیلیپس مشغول پژوهش بودند، متوجه شدند که اتیلن می‌تواند در حضور کاتالیزور کرومیم اکسید-سیلیکا-آلومینا به پلیمری جامد تبدیل شود [۱] و به این ترتیب کاتالیزور فیلیپس برای اولین بار جهت پلیمریزاسیون اتیلن وارد صنعت شد. آنها تشخیص دادند که کاتالیزور فیلیپس از دو جزء اصلی کروم در حالت شش ظرفیتی [Cr(VI)] و ماده نگهدارنده سیلیکا یا سیلیکا-آلومینا تشکیل شده است. با وجود مطالعه وسیع روی این کاتالیزورها، رفتار دقیق آنها در کنترل سینتیکی پلیمریزاسیون و ساختار پلیمر حاصل هنوز مشخص نشده است. ثابت شده که ترکیب شیمیایی کاتالیزور و ساختار متخلخل آن تأثیر زیادی در فعالیت کاتالیزور و خصوصیات ساختاری پلیمر حاصل دارد [۲]. محققان بر اساس فعالیت کاتالیزور و نحوه کنترل وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و کنترل شاخه‌های جانبی در پلیمر، کاتالیزورهای مختلفی را تهیه و تجاری نموده‌اند. حساسیت ساختار پلیمر به نوع فرایند، مخصوصاً روش‌های فعال‌سازی و شرایط واکنش موجب گسترش زیاد این کاتالیزورها شده است. امروزه ۳۰ درصد از کل ظرفیت پلی‌اتیلن با چگالی بالای^۱ موجود در

^۱ HDPE

جهان توسط کاتالیزورهای فیلیپس تهیه می‌شود. پلیمرهای تهیه شده با استفاده از این نوع کاتالیزور در ساختن ظروف غذاهای مایع، بطری‌های نگهداری مواد شیمیایی، تانکرهای گاز، ساخت فیلم، ورقه، لوله، سیم، کابل و غیره استفاده می‌شوند.

۲-۱ روش تهیه کاتالیزور

کاتالیزور فیلیپس معمولاً حاوی ۱ درصد کرومیوم بوده که روی سطح سیلیکا یا مواد نگهدارنده حاوی سیلیکا قرار داده می‌شود. در این نوع کاتالیزورها Cr(III) روی ماده نگهدارنده نگهدارنده می‌شود و در اتمسفر اکسیژن در دمای بالا اکسید شده و به گونه‌های Cr(VI) تبدیل می‌شود. سپس گونه‌های Cr(VI) با گروههای هیدروکسی موجود در سطح سیلیکا واکنش داده و در طول پلیمریزاسیون در حضور اولفین‌ها فعال می‌شوند [۳].

مراحل تهیه سیلیکازلی مورد نیاز برای تهیه کاتالیزور فیلیپس در زیر خلاصه شده است:

- مخلوط کردن سیلیکات سدیم و اسید سولفوریک در pH کمتر از ۷ که باعث تولید سیلیکا هیدروسول^۱ می‌شود.
- ژله‌ای نمودن هیدروسول^۲ برای تهیه هیدروژل^۳.
- شستن هیدروژل برای حذف سدیم سولفات و اطمینان از استحکام حرارتی بالا.
- اصلاح مساحت سطح و ساختار حفرات در برابر پیرشدن^۴ حرارتی.
- حذف آب برای تهیه سیلیکای زروژل^۵.

^۱ Silica Hydrosol

^۲ Hydrosol

^۳ Hydrogel

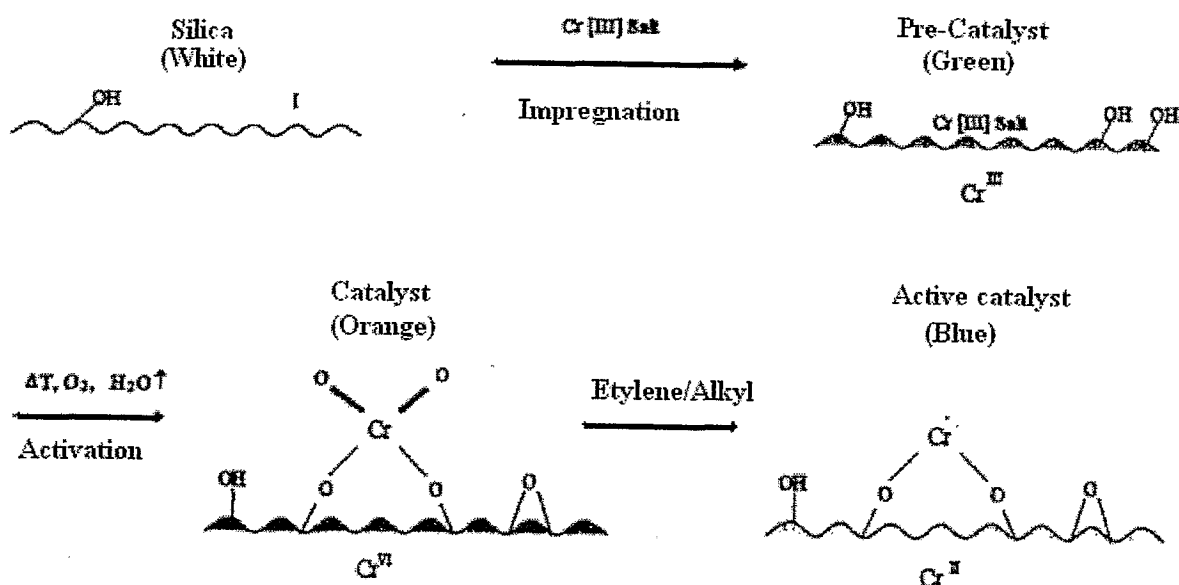
^۴ Aging

^۵ Silica Xerogel

• درجه‌بندی و طبقه‌بندی توزیع اندازه ذرات مورد نیاز.

همه مراحل ساخت فوق در ساختار نهایی محصول سیلیکا مؤثر می‌باشند (شکل ۱-۱). از تغییر شرایط ذکر شده می‌توان سیلیکاهایی با مساحت سطح در محدوده $50-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم خفرات در محدوده $0.1-3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ سنتز نمود. توزیع اندازه خفرات نیز می‌تواند متنوع باشد؛ برای مثال رکز^۱ و لایب^۲ روشی را برای تهیه سیلیکاژل دو قطعه‌ای^۳ و استفاده آن به عنوان نگهدارنده ارائه نمودند [۴]. برای تهیه کاتالیزور، Cr_2O_3 را روی نگهدارنده سیلیکا قرار داده و در یک دمای بالا حرارت می‌دهند تا با رسیدن به حالت ظرفیتی مناسب فعال شود. این روش فعال‌سازی معمولاً با گرم کردن اکسید کرومیوم-سیلیکای خشک در دمای حدود ۲۵۰ تا ۱۲۰۰°C برای چندین ساعت در اتمسفر مناسب انجام می‌شود. در این حالت اکسید کرومیوم به حالت ظرفیتی مناسب جهت پلیمریزاسیون در دمای پایین فعال خواهد شد. فعال‌سازی کاتالیزور در حضور گاز حاوی اکسیژن، مانند هوا ترجیح داده می‌شود. مقدار کرومیوم در کاتالیزور تهیه شده معمولاً حدود ۳۰-۰/۲ درصد وزنی نسبت به کل کاتالیزور می‌باشد البته محدوده ترجیحی ۳۰-۰/۵ درصد وزنی است.

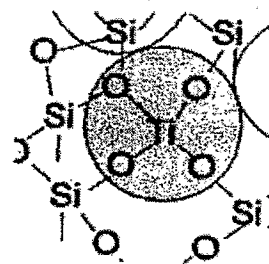
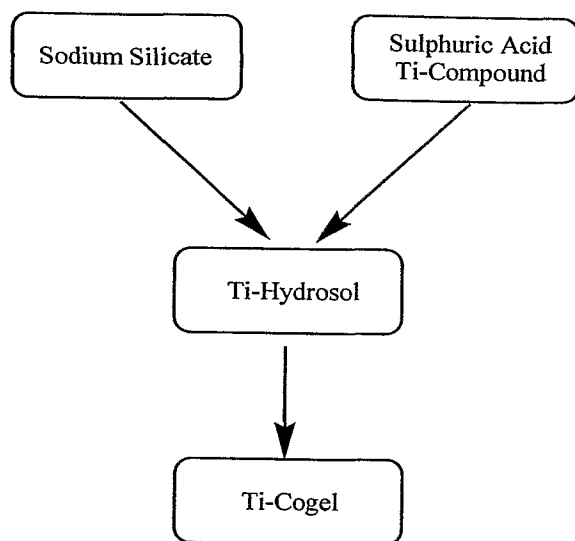
^۱ Rekers
^۲ Laib
^۳ Bimodal



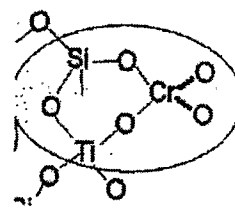
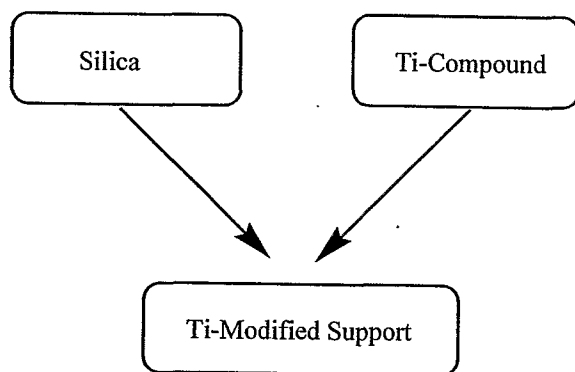
شکل ۱-۱ مراحل سنتز کاتالیزور فیلیپس [۵]

از سیلیکا کوزل‌ها^۱ مانند سیلیکا-تیتانیا به‌عنوان نگهدارنده برای تهیه کاتالیزور فیلیپس استفاده می‌کنند. برای تهیه سیلیکا کم‌کژل‌ها دو روش وجود دارد که این روش‌ها، تولید دو نوع کاتالیزور فیلیپس را موجب می‌شوند (شکل ۱-۲ و شکل ۱-۳). در نوع اول تیتانیم توسط یک محلول اسیدی، قبل از تهیه هیدروسول وارد ساختار سیلیکا می‌شود (شکل ۱-۲) [۵ و ۶]. نوع دیگری از کاتالیزور فیلیپس از طریق آغشته نمودن سطح سیلیکا با یک ترکیب تیتانیم تهیه می‌شود (شکل ۱-۳). به‌طور کلی آغشته نمودن می‌تواند قبل، در طول و یا بعد از آغشته نمودن خود کرومیوم صورت گیرد. معمولاً در این کار از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. بعضی از تقویت‌کننده‌ها به ویژه ترکیبات تیتانیم نیز می‌توانند در حین فعال‌سازی در دمای بالا برای اصلاح کاتالیزور فیلیپس استفاده شوند [۶].

^۱ Silica Cogel



شکل ۲-۱ تهیه نگهدارنده اصلاح شده با تیتانیوم قبل از تهیه سیلیکا [۵ و ۶]



شکل ۳-۱ تهیه نگهدارنده اصلاح شده با تیتانیوم بعد از تهیه سیلیکا [۵ و ۶]

۳-۱ نقش سیلیکای نگهدارنده

کاتالیزورهای تجاری فیلیپس شامل ترکیبات کرومیوم بوده که روی سیلیکا، سیلیکا-آلومینا و

سیلیکا-تیتانیا تثبیت می شوند. اثرات این نوع نگهدارنده ها به صورت زیر می باشد.