

1-Hexene Polymerization Using Ziegler-Natta Catalytic System with Response Surface Methodology

Maliheh Mazaheriyani¹, Ali Dashti^{1*}, S. Mohammad Mehdi Mortazavi²,
and Saied Ahmadjo²

1. Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, P.O. Box: 91775-1111, Mashhad, Iran
2. Department of Catalyst, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 4 August 2016, accepted: 13 September 2017

ABSTRACT

The effects of process conditions and their interactions on the catalyst activity in 1-hexene polymerization were studied with design of experiments by response surface methodology (RSM) using a commercial Ziegler-Natta (ZN) catalyst in the form of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Di-n-butyl phthalate}$. The effect of different operational variables on the catalyst activity was examined by performing the primary experiments of 1-hexene polymerization. Among different operational variables, three variables including monomer concentration, polymerization temperature and cocatalyst/catalyst molar ratio (Al/Ti) were considered as the main parameters which affected the catalyst activity in the 1-hexene polymerization. The Box-Behnken model with three main parameters in three level responses for each factor was applied to analyze the parameter relationships. After demonstrating the reproducibility of the experimental results, the statistical analysis of experimental data showed that the monomer concentration and Al/Ti molar ratio affected the catalyst activity significantly. It was found that, at room temperature, by increasing the monomer concentration from 80.0 mmol to 239.9 mmol, the activity of the studied ZN catalyst increased from 75.2 to 265.1 $\text{g}_{\text{poly}(1\text{-hexene})}/\text{g}_{\text{cat}}$. In addition, by changing the Al/Ti ratio from 45.9 to 136.8, the catalyst activity increased from 145.2 to 265.1 $\text{g}_{\text{poly}(1\text{-hexene})}/\text{g}_{\text{cat}}$. The maximum activity of catalyst was obtained at the polymerization temperature around 25°C, and by increasing the temperature the activity of studied catalyst decreased. Based on the RSM, the best polymerization condition was obtained at a polymerization temperature of about 35°C, Al/Ti ratio of 136.8, and monomer concentration of 239.9 mmol, which resulted in maximum productivity of the catalyst.

Keywords:

1-hexene polymerization,
experimental design,
response surface
methodology,
Ziegler-Natta catalyst,
polyolefin

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dashti@um.ac.ir

Please cite this article using:

Mazaheriyani M., Dashti A., Mortazavi S.M.M., and Ahmadjo S., 1-Hexene Polymerization Using Ziegler-Natta Catalytic System with Response Surface Methodology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 197-206, 2017. www.SID.ir

پلیمر شدن ۱-هگزن با استفاده از سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا به روش سطح پاسخ

ملیحه مظاهریان^۱، علی دشتی^{۱*}، سید محمد مهدی مرتضوی^۲، سعید احمدجو^۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سیام، شماره ۳،

صفحه ۲۰۶-۱۹۷، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1494

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه کاتالیست، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۲

چکیده

در پژوهش حاضر، اثر شرایط فرایند و اثر متقابل آن‌ها بر واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا (ZN) تجاری به شکل دی-n-بوتیل فتالات- $TiCl_4/MgCl_2$ بر اساس طراحی آزمون به روش سطح پاسخ (RSM) بررسی شد. اثر متغیرهای عملیاتی مختلف بر واکنش‌پذیری کاتالیزور با انجام آزمون‌های اولیه پلیمر شدن ۱-هگزن ارزیابی شد. از میان متغیرهای عملیاتی مختلف سه متغیر شامل غلظت مونومر، دمای پلیمر شدن و نسبت مولی کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور (Al/Ti) به عنوان پارامترهای اصلی مؤثر بر واکنش‌پذیری کاتالیزور برای پلیمر شدن ۱-هگزن در نظر گرفته شدند. مدل باکس-بکنن با سه پارامتر اصلی در سه سطح پاسخ برای هر پارامتر، به منظور ارتباط بین پارامترها به‌کار گرفته شد. پس از دستیابی به نتایج تجربی تکرارپذیر، تجزیه و تحلیل آماری داده‌های آزمون‌های انجام شده نشان داد، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti اثر قابل توجهی بر واکنش‌پذیری کاتالیزور دارد. نتایج تجربی نشان داد، در دمای محیط با افزایش غلظت مونومر از مقدار ۸۰/۰ mmol به مقدار ۲۳۹/۹ mmol، واکنش‌پذیری کاتالیزور ZN مطالعه شده از $75/21 \text{ g}_{\text{poly(1-hexene)}}/\text{g}_{\text{cat}}$ به $265/1 \text{ g}_{\text{poly(1-hexene)}}/\text{g}_{\text{cat}}$ رسید. همچنین، با افزایش نسبت مولی Al/Ti از مقدار ۴۵/۹ به ۱۳۶/۸، واکنش‌پذیری کاتالیزور از $143/5 \text{ g}_{\text{poly(1-hexene)}}/\text{g}_{\text{cat}}$ به $265/1 \text{ g}_{\text{poly(1-hexene)}}/\text{g}_{\text{cat}}$ افزایش یافت. بیشینه واکنش‌پذیری کاتالیزور در دمای پلیمر شدن حدود 25°C به دست آمد و با افزایش دمای پلیمر شدن واکنش‌پذیری کاتالیزور کاهش یافت. بر اساس روش RSM، بهترین شرایط پلیمر شدن برای دستیابی به بیشترین محصول‌دهی کاتالیزور مطالعه شده در دمای پلیمر شدن حدود 25°C ، نسبت مولی Al/Ti برابر ۱۳۶/۸ و غلظت مونومر برابر با ۲۳۹/۹ mmol به دست آمد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن ۱-هگزن،
طراحی آزمون،
روش سطح پاسخ،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
پلی‌اولفین

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

dashti@um.ac.ir

مقدمه

پلی‌اولفین‌ها گروهی از پلیمرهای گرمانرم هستند که از پلیمر شدن اولفین‌هایی مانند پروپیلن، اتیلن و مونومرهای با زنجیر بلندتر تشکیل می‌شوند [۱]. پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن از لحاظ اقتصادی مهم‌ترین محصولات در صنعت پتروشیمی هستند. تخمین‌ها نشان می‌دهد، تولید آن‌ها در ۲۰۱۸ به بیش از ۱۶۵ میلیون تن خواهد رسید [۲]. صنعت پلی‌اولفین از ۱۹۵۰ با کشف کاتالیزور زیگلر-ناتا که از مهم‌ترین دستاوردها در زمینه تولید پلیمر در بیش از نیم قرن گذشته بوده در حال توسعه است [۲،۳]. پلی‌اولفین‌های بلندزنجیر و لاستیک‌های سنتزی در صنایع مختلف مانند تولید روان‌کننده‌ها، عایق‌های الکتریکی، چسب‌ها و افزودنی‌های نفتی استفاده می‌شوند [۴-۶]. مرتضوی [۷]، از پلی (۱-هگزن) به‌عنوان کاهنده نیروی درگ در خطوط لوله نفت استفاده کرد. وی، با تغییر شرایط پلیمر شدن ۱-هگزن با کاتالیزور تجاری زیگلر-ناتا عملکرد پلیمر تولیدی را در آزمون لوپ بررسی کرد. پلیمر شدن ۱-هگزن با کمک کاتالیزور تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TIBAL) در محیط هپتان و دماهای ۰، ۲۵ و ۵۰°C به مدت ۱۶۰ min انجام شد. نتایج نشان داد، پارامترهای مهم شامل دما، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti اثر زیادی بر خواص پلی (۱-هگزن) تولیدی و مقدار بازدهی آن در کاربرد مدنظر دارد. بررسی پلیمر شدن و تولید کopolymer اولفین‌ها با کاتالیزور زیگلر-ناتا به‌طور ویژه مورد توجه قرار دارد، زیرا پلیمر شدن آلفا-اولفین‌های بلندزنجیر (۱-هگزن و ۱-اکتن) نقش مهمی در مشخص شدن رفتارهای آن‌ها در پلیمر شدن هم‌زمان با مونومرهای مرسوم نظیر اتیلن و پروپیلن دارد [۸،۹]. Saxena [۱۰]، اثر انواع کمک کاتالیزورها بر واکنش‌پذیری کاتالیزور سنتز شده $MgCl_2/TiCl_4$ را در پلیمر شدن ۱-هگزن بررسی کرد. از بالن شیشه‌ای سه‌دهانه با همزن مغناطیسی به‌عنوان راکتور پلیمر شدن استفاده و رقیق‌سازی مونومر ۱-هگزن در حلال هگزان انجام شد. پلیمر شدن در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C با نسبت ثابت Al/Ti برابر ۲۵ و در زمان‌های مختلف از ۱۰ min تا ۱۲۰ min بررسی شد. نتایج نشان داد، در شرایط بیان شده، کمک کاتالیزور TIBAL بیشترین مقدار واکنش‌پذیری کاتالیزور و بیشترین مقادیر وزن مولکولی پلیمر تولیدی را دارد. نکته قابل توجه در نتایج Saxena، مقدار واکنش‌پذیری کم کاتالیزور در مقایسه با نتایج سایر پژوهشگران و نتایج کار حاضر بوده که این مسئله حاکی از اهمیت انتخاب مناسب سامانه کاتالیزوری ZN و بازدهی آن در پلیمر شدن آلفا-اولفین‌هاست.

Kostjuk و Vasilenko [۱۱]، پلیمر شدن ۱-هگزن را در دمای ۴۰°C برای چهار نوع سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا سنتز شده برپایه

$MgCl_2$ و با وجود دو کمک کاتالیزور TEAL و TIBAL مطالعه کردند. نتایج آزمون‌های انجام شده مشخص کرد، هر چهار نوع سامانه کاتالیزوری در مجاورت TIBAL واکنش‌پذیری کاتالیزوری بیشتری نشان می‌دهند. نکته تأمل‌برانگیز در پژوهش آن‌ها، مقدار درصد وزنی تیتانیم گزارش شده در چهار نوع سامانه کاتالیزوری است که همگی بیش از ۶٪ وزنی بود و نشان می‌دهد، کاتالیزورهای مطالعه شده باید با ملاحظات بیشتری سنتز شوند. به‌طور معمول، در سنتز کاتالیزورهای زیگلر-ناتا سعی می‌شود، مقدار درصد وزنی تیتانیم تا حد امکان کاهش یابد که در عمده کاتالیزورهای تجاری حدود ۳/۲٪-۱/۸٪ وزنی است. اصلاح روش سنتز کاتالیزور، استفاده از پایه مناسب، افزایش سطح ویژه کاتالیزور و توجه به شکل‌شناسی و توزیع مناسب فلز فعال تیتانیم در حفره‌های داخلی و خارجی کاتالیزور برای دستیابی به شکل‌شناسی مطلوب پلیمر و حداکثر بازدهی کاتالیزور همواره مورد توجه پژوهشگران است [۱۲]. Fan و همکاران [۱۳]، اثر کومونومر اتیلن در پلیمر شدن ۱-هگزن را در سامانه کاتالیزوری ساده سنتز شده $MgCl_2/TiCl_4$ (۸/۲٪ wt Ti) و در محیط هپتان با دمای ثابت ۴۰°C بررسی کردند. پلیمر شدن ۱-هگزن با کمک کاتالیزور TEAL، در نسبت ثابت Al/Ti برابر ۵۰ و در زمان کوتاه ۶ min انجام شد. نتایج حاکی از آن است که افزودن مقدار کمی اتیلن (فشار ۰/۱ bar اتیلن) به سامانه پلیمر شدن موجب افزایش حدود ۲/۴ برابری مراکز فعال، نسبت $[C^*/Ti]$ می‌شود. با وجود این، واکنش‌پذیری کاتالیزور حدود ۱/۵ برابر نسبت به شرایط بدون اتیلن افزایش نشان داد. به عبارت دیگر، به دلیل ماهیت چندگانه مراکز فعال در کاتالیزورهای ناهمگن ZN یا همان تعداد مراکز فعال کاتالیزوری و پارامترهای سینتیکی متفاوت هر یک از آن‌ها، این موضوع موجب اثر قابل ملاحظه توزیع مراکز فعال کاتالیزور بر کارایی و واکنش‌پذیری کاتالیزور می‌شود. از مزیت‌های پلیمر شدن ۱-هگزن، راحتی کار با مونومر مایع در شرایط محیط، انعطاف‌پذیری بهتر شرایط و امکان دستیابی به داده‌های تکرارپذیر بیشتر در مقایسه با اتیلن و پروپیلن است. بنابراین، می‌توان مطالعات سینتیکی سامانه کاتالیزوری مدنظر را با کمک ۱-هگزن، ۱-اکتن و سایر آلفا-اولفین‌های سنگین به‌جای مونومرهای مزبور بررسی کرد. Echevskaya و همکاران [۱۴]، از کاتالیزور فعال زیگلر-ناتا نسل چهارم $MgCl_2/DBP/TiCl_4$ دارای الکترون‌دهنده داخلی دی‌بوتیل فتالات، با ۲/۶٪ وزنی Ti برای بررسی جنبه‌های سینتیکی پلیمر شدن ۱-هگزن و ضریب‌های سرعت واکنش انتشار و اختتام (k_p و k_{tr}) استفاده کردند. سه متغیر مهم غلظت مونومر، زمان پلیمر شدن و وجود هیدروژن (H_2) در پلیمر شدن مطالعه شد. پلیمر شدن ۱-هگزن در محیط هپتان، دمای ثابت ۷۰°C و با دو کمک کاتالیزور مرسوم TEAL و

روش سطح پاسخ (RSM) از روش‌های مفید و مؤثر برای توصیف ارتباط بین پارامترهای ورودی با خروجی و توسعه معادلات برازش برای تصحیح مدل نهایی پاسخ است [۱۶]. احمدی و همکاران [۱۷]، اثر دمای پلیمر شدن، فشار مونومر و نسبت مولی Al/Ti را بر واکنش‌پذیری کاتالیزور و وزن مولکولی پلیمر در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور متالوسن را به روش RSM بررسی کردند. مشاهدات آن‌ها نشان داد، فشار مونومر و دما به ترتیب بیشترین اثر را بر واکنش‌پذیری کاتالیزور و وزن مولکولی پلیمرهای حاصل دارد. عربی و همکاران [۱۸]، شرایط بهینه پلیمر شدن کوپلیمر اتیلن-نوربورن را با کاتالیزور متالوسن به روش RSM بررسی کردند. پارامترهای اصلی شامل مقدار کومونومر، دمای پلیمر شدن و فشار اتیلن در نظر گرفته شد و نتایج حاکی از اثر ناچیز مقدار مونومر بر کاهش واکنش‌پذیری کاتالیزور بود. شیوا و همکاران [۱۹]، کاربرد طراحی آمون با روش مدل‌سازی سطح پاسخ را در تحلیل داده‌ها مورد توجه قرار دادند. همچنین شفیعی و همکاران [۲۰]، اثر متغیرهای عملیاتی را برای تعیین شرایط واکنش بهینه در پلیمر شدن پلی‌اتیلن با وزن مولکولی زیاد به کمک روش RSM مورد توجه قرار دادند. آن‌ها واکنش‌پذیری کاتالیزور و وزن مولکولی متوسط پلی‌اتیلن را بر اساس مدل باکس-بنکن با سه پارامتر اصلی دما، فشار مونومر اتیلن و نسبت مولی Al/Ti برای ارتباط بین پارامترها بررسی کردند. دو مدل سطح پاسخ مجزا برای واکنش‌پذیری کاتالیزور و وزن مولکولی پلیمر ارائه شد. تحلیل آماری نتایج نشان داد، انطباق بسیار خوبی بین نتایج پیش‌بینی هر مدل با داده‌های تجربی متناظر وجود دارد. در پژوهش حاضر، اثر پارامترهای پلیمر شدن ۱-هگزن با کاتالیزور زیگلر-ناتا با نرم‌افزار طراحی آمون Minitab برای اولین بار بررسی شد. در این نرم‌افزار به روش RSM، تغییرات دما، غلظت مونومر و نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور (Al/Ti) بر واکنش‌پذیری نوعی کاتالیزور زیگلر-ناتا تجاری نسل چهارم بررسی و تحلیل شد.

تجربی

مواد

کاتالیزور زیگلر-ناتا به شکل نمونه تجاری با نام Avant ZN-M1 (دارای ۲/۸٪ وزنی Ti) از پتروشیمی جم تهیه شد و در محیط نیتروژن در گلاوباکس نگه‌داری شد. تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TIBAL) ۹۳٪ به‌عنوان کمک‌کاتالیزور از شرکت Aldrich خریداری شد. ۱-هگزن از پتروشیمی آریا ساسول تهیه و برای استفاده تقطیر شده و روی

TIBAL در زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ min انجام شد. برای بررسی نقش هیدروژن، پلیمر شدن در این دما به مدت ۱۰ min با فشار ۰/۱ bar هیدروژن و با دو نوع کمک‌کاتالیزور تکرار شد. آن‌ها دریافتند، وجود H₂، واکنش‌پذیری کاتالیزور را ۸-۵ برابر افزایش می‌دهد. این پژوهشگران پیشنهاد دادند، برای تولید پلی (۱-هگزن) تک‌آرایش بهتر است، از H₂ در سامانه پلیمر شدن استفاده شود. همچنین، Yang و همکاران [۱۵]، از پلیمر شدن ۱-هگزن در محیط حلال هپتان برای بررسی اثر کمک‌کاتالیزور TEAL بر توزیع مراکز فعال کاتالیزوری برای یک کاتالیزور زیگلر-ناتا تجاری MgCl₂/DBP/TiCl₄ (شرکت Sinopec) شامل ۲/۷٪ وزنی Ti استفاده کردند. در این پژوهش، واکنش‌پذیری کاتالیزور با تغییر نسبت مولی [Al/Ti] با مقادیر ۳۰، ۵۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ و اندازه‌گیری نسبت مولی مراکز فعال به تیتانیم، [C*/Ti]، بررسی شد. واکنش‌پذیری کاتالیزور با افزایش نسبت Al/Ti از ۳۰ تا ۱۵۰ روند افزایشی نشان داد و با افزایش Al/Ti به بیش از ۱۵۰ روند واکنش‌پذیری نزولی شد. مقدار بیشینه واکنش‌پذیری کاتالیزور در نسبت Al/Ti برابر ۱۵۰ به حدود $333 \frac{g_{poly(1-hexene)}}{g_{cat} \cdot h}$ رسید. روند تغییرات نسبت C*/Ti با نسبت Al/Ti به‌طور افزایشی بوده و در مقدار Al/Ti برابر ۱۵۰ به مقدار بیشینه رسید و پس از آن تغییر چندانی نداشت. همچنین، ضریب سرعت انتشار، k_p، با تغییر نسبت Al/Ti روندی نزولی نشان داد. مطابق معادله سرعت پلیمر شدن، $k_p[C^*][M]$ ، با افزایش نسبت Al/Ti، ماهیت مراکز فعال واکنش پلیمر شدن ۱-هگزن از سرعت انتشار زیاد و سرعت اختتام کم به سمت مراکز فعال با ماهیت سرعت پلیمر شدن کم و سرعت اختتام زیاد جابه‌جا می‌شود. بنابراین، تعیین نسبت مناسب Al/Ti برای دستیابی به واکنش‌پذیری زیاد کاتالیزوری و وزن مولکولی مطلوب پلیمر، اهمیت زیادی دارد.

مرور اجمالی بر یافته‌ها و مطالعات مشابه نشان می‌دهد، اگرچه کارهای زیادی در زمینه بررسی پلیمر شدن ۱-هگزن با نسل‌های مختلف کاتالیزور زیگلر-ناتا، اثر نوع کمک‌کاتالیزور و تغییر شرایط فرایند انجام شده است، با وجود این، اثر متقابل پارامترهای اصلی فرایند و اثر آن‌ها بر خواص پلیمر تولیدی به همراه تحلیل آماری ارائه نشده است. بررسی عملکرد پارامترهای پلیمر شدن در روش‌های مرسوم آزمایشگاهی به دلیل زیادبودن تعداد پارامترها و حصول داده‌های تکرارپذیر در این تعداد زیاد آزمایش، صرف زمان و هزینه زیاد، عدم امکان بررسی هم‌زمان اثر پارامترها بر یکدیگر کاری ناممکن است. در حالی که با استفاده از روش‌های طراحی آمون (DOEs) می‌توان عیوب روش‌های سنتی را رفع کرد و با حداقل زمان و هزینه، عملکرد هم‌زمان پارامترها را بررسی کرد.

اصلی دمای پلیمر شدن، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti به کمک مدل باکس-بنکن به دست آمد که در جدول ۱ آمده است. با استفاده از این مقادیر و با انجام سه مرحله تکرارپذیری آزمون‌های تجربی، واکنش‌پذیری کاتالیزور محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ آمده است. با هدف توسعه بهترین مدل برازش، داده‌های حاصل با انتخاب معادله کلی انطباق داده می‌شود. سپس، مقدار احتمال P محاسبه و پارامترهایی با مقدار P بیشتر از ۰/۰۵ حذف می‌شوند. دوباره معادله یک چندجمله‌ای جدید محاسبه شده و مقادیر بیشتر از ۰/۰۵ حذف می‌شود. تشکیل معادله و حذف پارامترها تا جایی ادامه می‌یابد که تمام پارامترها دارای ارزش P کمتر از ۰/۰۵ باشند. در واقع، ارزش پارامترها با مقدار P سنجیده می‌شود [۱۶]. تحلیل واریانس برای مقایسه اهمیت نسبی هر یک از پارامترها با پاسخ و توسعه مدل چندجمله‌ای برای رسیدن به پاسخ مناسب انجام شد. مطابق جدول ۲، با توجه به مقادیر P، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti پارامترهای مؤثرتری بر واکنش‌پذیری کاتالیزور، نسبت به دمای پلیمر شدن هستند. مجموع مربعات باقی‌مانده‌ها (R^2) که نشان‌دهنده خطای احتمالی نتایج پیش‌بینی مدل با داده‌های واقعی است، در جدول ۲ درج شده است. روش RSM شامل مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای توسعه مدل مناسب براساس ارتباط بین پارامترهای اصلی است. از رابطه بین پاسخ مدنظر Y با متغیرهای اصلی $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ مشخص می‌شود که می‌توان برای شروع یک مدل ساده چندجمله‌ای مرتبه پایین تقریب زد. دو مدل مهم پاسخ مرتبه اول و مرتبه دوم به شکل کلی معادله‌های (۱) و (۲) هستند [۲۲]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i^2 + \varepsilon \quad (2)$$

در این معادلات، x_i متغیرها یا همان پارامترهای عملیاتی، k تعداد متغیرها، β_0 ضریب ثابت، β_i ضرایب پارامترهای خطی، β_{ij} ضرایب پارامترهای درجه دوم و β_{ij} ضرایب اثر متقابل پارامترها هستند [۲۳]. همچنین، ε خطای تصادفی تجربی است که به‌طور معمول صفر در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از معادله (۲) تحلیل پارامترها انجام شد و معادله (۳) برای پاسخ مدنظر به‌عنوان تابعی از متغیرها به دست آمد:

$$= 25.149 + 3.008T - 7.445[M] + 0.025[Al/Ti] - 0.062T^2 + 0.216 [M]^2 + 0.067 T[M] + 0.040 [M] [Al/Ti] \quad (3)$$

غربال مولکولی نگهداری شد. حلال هپتان از پتروشیمی بندر امام تهیه و پس از تقطیر مجدد روی نوار سدیم و غربال مولکولی 4Å/13X نگهداری شد. از گاز نیتروژن با خلوص زیاد (۹۹/۹۹٪ و بیشتر) استفاده شد. برای اطمینان بیشتر جریان گاز از سه ستون دارای سیلیکاژل، پتاس و غربال مولکولی فعال عبور داده شد.

پلیمر شدن

برای پلیمر شدن از بالن شیشه‌ای سه‌دهانه با حجم ۵۰ mL به‌عنوان راکتور پلیمر شدن استفاده شد که درون حمام سیرکولاتور، مجهز به همزن مغناطیسی و کنترل‌کننده دما قرار داده شد. برای اطمینان از نبود اکسیژن و رطوبت، راکتور به مدت ۱۵ min تحت سامانه گاز نیتروژن و خلأ قرار داده شد. پس از قراردادن سامانه تحت جریان گاز نیتروژن، مطابق طراحی آزمون مقادیر حلال، مونومر، کاتالیزور، کمک‌کاتالیزور و دمای پلیمر شدن مشخص و تنظیم شد. روند اضافه کردن اجزای واکنش بدین ترتیب بود، ابتدا دما تنظیم و سپس به ترتیب حلال، مونومر و کمک‌کاتالیزور افزوده شدند. کاتالیزور پس از گذشت ۵ min با استفاده از سرنگ‌های شیشه‌ای خشک به سامانه تزریق شد. پس از گذشت زمان تعیین شده، پلیمر خارج و خشک شد. واکنش‌های پلیمر شدن در فشار جو و با سرعت همزن ۲۰۰ rpm در تمام آزمون‌ها انجام شد.

طراحی آزمون‌ها

روش RSM در طراحی آزمون‌ها برای بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر واکنش‌پذیری کاتالیزور تجاری زیگلر-ناتا مطالعه شده در پلیمر شدن ۱-هگزن و تعیین شرایط بهینه استفاده شد. پس از انجام آزمون‌های اولیه [۲۱] و تحلیل نتایج، سه متغیر غلظت مونومر، دمای پلیمر شدن و نسبت مولی Al/Ti به‌عنوان پارامترهای اصلی بر واکنش‌پذیری کاتالیزور در نظر گرفته شد. با کمک نرم‌افزار Minitab 17 و انتخاب مدل باکس-بنکن، مقادیر مربوط به سه پارامتر اصلی در سه سطح به شرح جدول ۱ مشخص شد. مقادیر متناظر عبارت از دمای پلیمر شدن ۰، ۲۵ و ۵۰°C، غلظت مونومر مقادیر ۸۰/۰، ۱۵۹/۹ و ۲۳۹/۹ mmol ۱-هگزن و نسبت مولی Al/Ti برابر مقادیر ۴۵/۹، ۱۳۶/۸ و ۹۱/۲ است.

نتایج و بحث

شرایط آزمون‌های مدنظر برای مدل سطح پاسخ براساس سه متغیر

جدول ۱- شرایط آزمون‌های طراحی شده در پلیمر شدن ۱-هگزن و نتایج واکنش‌پذیری تجربی کاتالیزور.

آزمون	T (°C)	[M] (mmol)	[Al/Ti]	وزن پلیمر (g)	واکنش‌پذیری کاتالیزور (g Poly(1-hexene)/g cat)
۱	۲۵	۱۵۹/۹	۹۱/۲	۲/۲	۱۱۴/۷
۲	۰	۱۵۹/۹	۴۵/۹	۰/۱	۴/۸
۳	۰	۲۳۹/۹	۹۱/۲	۲/۲	۱۱۵/۲
۴	۰	۱۵۹/۹	۱۳۶/۸	۱/۵	۸۱/۱
۵	۰	۸۰/۰	۱۳۶/۸	۰/۵	۲۳/۵
۶	۲۵	۱۵۹/۹	۹۱/۲	۳/۱	۱۶۳/۷
۷	۵۰	۱۵۹/۹	۴۵/۹	۱/۰	۴۹/۱
۸	۵۰	۲۳۹/۹	۹۱/۲	۴/۱	۲۲۰/۳
۹	۵۰	۸۰/۰	۹۱/۲	۱/۲	۶۱/۹
۱۰	۵۰	۱۵۹/۹	۱۳۶/۸	۲/۶	۱۴۰/۳
۱۱	۲۵	۱۵۹/۹	۹۱/۲	۲/۱	۱۰۹/۹
۱۲	۲۵	۸۰/۰	۴۵/۹	۰/۶	۳۳/۱
۱۳	۲۵	۲۳۹/۹	۴۵/۹	۲/۷	۱۴۳/۵
۱۴	۲۵	۸۰/۰	۱۳۶/۸	۱/۴	۷۵/۲
۱۵	۲۵	۲۳۹/۹	۱۳۶/۸	۵/۰	۲۶۵/۰

شرایط واکنش: مقدار کاتالیزور ۱۸/۷۵ mg و زمان واکنش ۲ h و ۴۰ min.

محاسبه می‌شود. در شکل ۱، مقایسه نتایج مربوط به واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزن با کاتالیزور تجاری ZN مطالعه شده در شرایط واقعی و نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل RSM براساس معادله (۳) نشان داده شده است. نتایج حاکی از انطباق و نزدیکی بسیار خوب داده‌های واقعی و نتایج پیش‌بینی مدل سطح پاسخ برای واکنش‌پذیری کاتالیزور است. خطای نسبی متوسط داده‌های تجربی و نتایج مدل سطح پاسخ حدود ۲۰/۳٪ است. همچنین، مقدار ضریب تعیین (R^2) حدود ۹۳/۵٪ به دست آمد.

شکل ۲ نمودار سطح پاسخ برای واکنش‌پذیری کاتالیزور را به‌عنوان تابعی از دمای پلیمر شدن و غلظت مونومر در مقدار متوسط Al/Ti برابر ۹۱/۲ نشان می‌دهد. مطابق این شکل و براساس آنچه انتظار می‌رود، غلظت مونومر همواره موجب افزایش واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن می‌شود، اما اثر دمای پلیمر شدن بر واکنش‌پذیری کاتالیزور پیچیده‌تر است. با افزایش دمای پلیمر شدن ۱-هگزن از ۰ به ۲۵°C، واکنش‌پذیری کاتالیزور افزایش و پس از آن واکنش‌پذیری کاتالیزور کاهش یافته است. این تغییرات از معادله (۳)

در این معادله، T دمای پلیمر شدن (°C)، [M] غلظت مونومر برحسب میلی‌لیتر محلول کاتالیزور و [Al/Ti] نسبت مولی کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور است. واکنش‌پذیری کاتالیزور برحسب $g_{poly(1-hexene)}/g_{cat}$

جدول ۲- نتایج تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ برای واکنش‌پذیری کاتالیزور زیگلر-ناتا در پلیمر شدن ۱-هگزن.

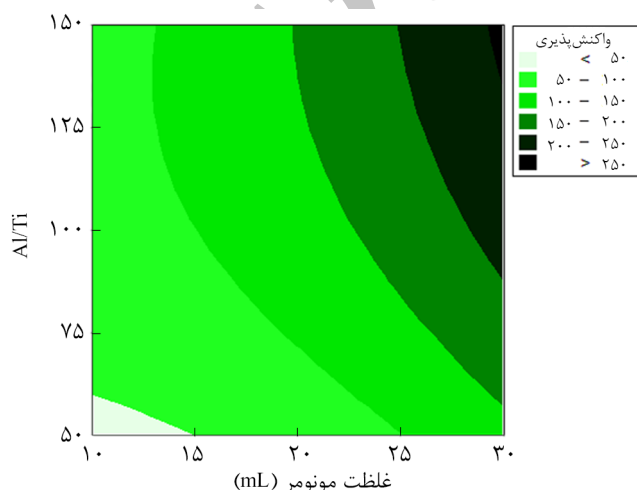
پارامتر	مقدار P
مدل	۰/۰۰۰
T	۰/۰۰۲
[M]	۰/۰۰۰
[Al/Ti]	۰/۰۰۰
T ²	۰/۰۰۵
[M] ²	۰/۰۶۲
T*[M]	۰/۱۱۹
[M]*[Al/Ti]	۰/۰۷۰
R ²	۹۳/۱۴

T دما، C غلظت مونومر و Al/Ti نسبت مولی کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور است.

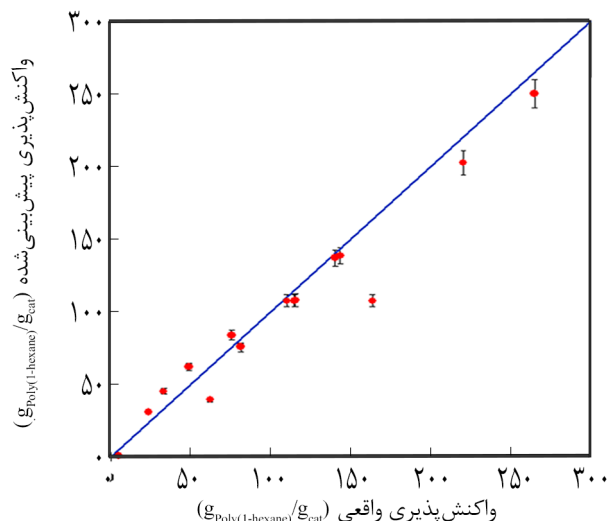
مونومر و دمای واکنش وابسته است. به طور کلی، آلفا-اولفین‌های دارای استخلاف بلند نسبت به اولفین با استخلاف کوتاه، پلیمرهایی با طول زنجیر کوتاه‌تر تولید می‌کنند. واکنش‌پذیری کاتالیزور با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. از طرفی، در واکنش پلیمر شدن آلفا-اولفین‌ها در دمای کم، تمایل به انتشار زنجیر نشان می‌دهند، در حالی که با افزایش دمای پلیمر شدن، انتقال زنجیر به دلیل واکنش حذف هیدروژن بتا بیشتر اتفاق می‌افتد [۲۴]. Fregonese و همکاران [۲۵]، با بررسی برهم‌کنش شیمیایی کاتالیزور و کمک‌کاتالیزور برای پلیمر شدن پروپیلن در محدوده دمایی 20°C تا 70°C مشاهده کردند، با افزایش دما تا 55°C ، واکنش‌پذیری کاتالیزور به بیشترین مقدار رسیده و پس از آن واکنش‌پذیری کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به توزیع حالت اکسایش فلز فعال Ti نشان داد، تا دمای 55°C ، غلظت Ti (II) و Ti (III) افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر دما غلظت Ti (III) کم می‌شود. در واقع، کاهش اضافی به Ti (II) رخ داده و غلظت آن افزایش می‌یابد که این موضوع به کاهش واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن پروپیلن منجر می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت مولی Al/Ti واکنش‌پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت کمک‌کاتالیزور نسبت به کاتالیزور، احتمال تولید مراکز فعال بیشتر می‌شود. به دلیل ارتباط مستقیم سرعت پلیمر شدن با غلظت مراکز فعال می‌تواند در افزایش سرعت واکنش نقش داشته باشد.

همچنین با افزایش نسبت مولی Al/Ti، به علت در دسترس قرار گرفتن مراکز فعال، واکنش‌پذیری کاتالیزور و در نتیجه مقدار محصول نهایی افزایش می‌یابد. بنابراین، افزایش مزبور واکنش‌پذیری ناشی از آثار کمک‌کاتالیزور شامل افزایش موقعیت‌های فعال آلکیل‌دار شده،

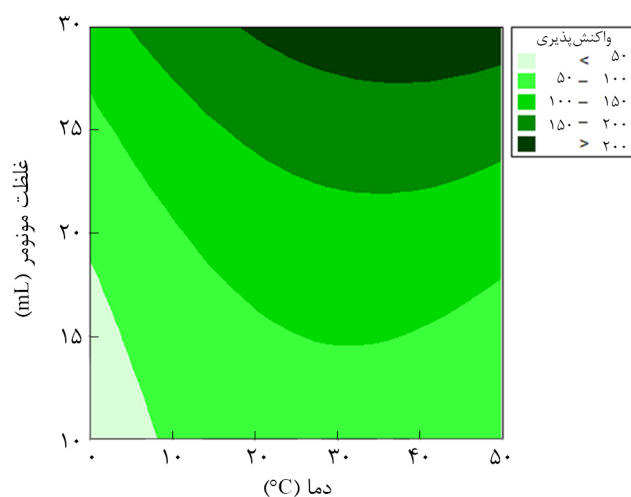


شکل ۳- نمودار سطح پاسخ واکنش‌پذیری کاتالیزور برحسب غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti در دمای ثابت 25°C .



شکل ۱- مقایسه واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزین در شرایط واقعی و نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل RSM.

نیز قابل دست‌یابی است. از طرفی، سرعت پلیمر شدن مطابق معادله $R_p = k_p C^* [M]$ ، ارتباط مستقیمی با غلظت مونومر، غلظت مراکز فعال کاتالیزوری، C^* و ضریب ثابت سینتیکی واکنش انتشار زنجیر دارد. غلظت مراکز فعال، انحلال‌پذیری مونومر و ثابت سرعت سینتیکی (رابطه آرنیوسی با دما) وابسته به دما هستند و بدیهی است که سرعت پلیمر شدن نیز تابعی از دماست. بنابراین با افزایش دما، مقدار واکنش‌پذیری کاتالیزور افزایش یافته و به مقدار بیشینه می‌رسد. پس از آن، به دلیل افزایش احتمال وقوع واکنش‌های غیرفعال شدن واکنش‌پذیری کاتالیزور کاهش می‌یابد. درجه پلیمر شدن به ماهیت



شکل ۲- نمودار سطح پاسخ واکنش‌پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزین برحسب دمای پلیمر شدن و غلظت مونومر در مقدار [Al/Ti] برابر ۹۱/۲.

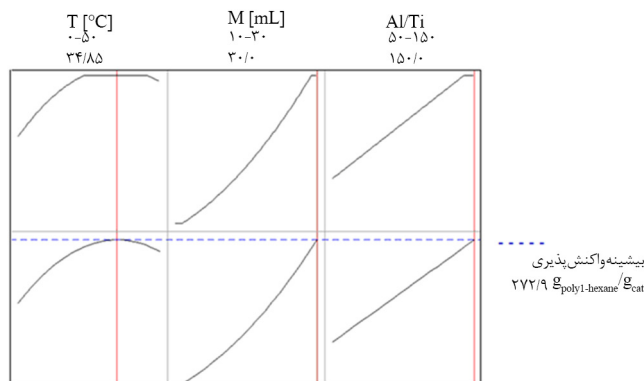
ارتباط پارامترهای اصلی با وزن مولکولی متوسط نیز ارائه کرد.

نتیجه گیری

دستیابی به عوامل مهم اثرگذار بر واکنش پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزن و ارتباط متقابل این پارامترها نقش مهمی در پیش بینی صحیح رفتار سامانه پلیمر شدن دارد. استفاده از روش های طراحی آزمون ها و انتخاب روش مناسب می تواند به تولید داده های تجربی با صرف وقت و هزینه کمتر، تکرارپذیری بیشتر و در نهایت قطعیت بیشتر نتایج منجر شود. در پژوهش حاضر، از روش RSM برای بررسی و تحلیل رفتار واکنش پذیری کاتالیزور تجاری زیگلر-ناتا در پلیمر شدن ۱-هگزن به عنوان تابع هدف استفاده شد تا همزمان اثر متقابل پارامترهای مهم فرایندی در مدلی مناسب سطح پاسخ ارائه شود. با انجام آزمون های اولیه توسط این گروه پژوهشی، کمک کاتالیزور TIBAL برای ادامه آزمون ها انتخاب شد و از میان سایر متغیرهای فرایندی سه متغیر عملیاتی شامل دمای پلیمر شدن، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti به عنوان پارامترهای اصلی اثرگذار بر واکنش پذیری کاتالیزور تشخیص داده شد. بررسی و تحلیل آماری نتایج مدل سطح پاسخ حاصل نشان داد، غلظت مونومر و نسبت مولی Al/Ti پارامترهای مؤثرتری بر واکنش پذیری کاتالیزور نسبت به دمای پلیمر شدن هستند. بررسی شواهد و مستندات نتایج تجربی نشان می دهد، امکان ارائه مدل سطح پاسخ مناسب برای ارتباط دادن پارامترهای اصلی پلیمر شدن با وزن مولکولی متوسط وجود دارد.

مراجع

- AlMa'adeed M.A.A. and Krupa I., *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*, Springer, Switzerland, 1-10, 2016.
- Ahmadjo S., Arabi H., Zohuri G.H., Nekoomanesh-Haghighi M., Nejabat G., and Mortazavi S.M.M., Preparation of Ethylene/ α -Olefins Copolymers Using (2-RInd)₂ZrCl₂/MCM-41(R:Ph,H) Catalyst Microstructural Study, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **116**, 417-426, 2014.
- Arabi H., Ghafari M., Zohuri G.H., Damavandi S., and Ahmadjo S., Polymerization of Ethylene Using α -Diimine Nickel Catalyst, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 327-335, 2013.
- Mortazavi S.M.M., Ahmadjo S., Nekoomanesh-Haghighi M., Arabi H., and Zohuri G.H., Synthesis of Metallocene Catalyst for Terpolymerization of Ethylene, Propylene and Diene. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 25-35, 2014.
- Ahmadjo S., Preparation of Ultra High Molecular Weight Amorphous Poly(1-hexene) by a Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1523-1529, 2016.
- Martin-Alfonso J.E., Valencia C., Sánchez M.C., Franco J.M., and Gallegos C., Evaluation of Different Polyolefins as Rheology Modifier Additives in Lubricating Grease Formulations, *Mater. Chem. Phys.*, **128**, 530-538, 2011.



شکل ۴- تعیین مقدار بیشینه واکنش پذیری کاتالیزور در پلیمر شدن ۱-هگزن با استفاده از روش سطح پاسخ.

کاهش سموم موجود در محیط و افزایش غلظت Ti^{+2} و Ti^{+3} به دلیل افزایش قابلیت کاهش Ti^{+4} است [۲۶]. نتایج مشابه روند مزبور در نتایج سایر پژوهشگران نیز مشاهده می شود [۱۰، ۲۷، ۲۸]. در ادامه، تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از شرایط بهینه به دست آمده از روش RSM مورد توجه قرار گرفت. مطابق شکل ۴، بررسی و تحلیل داده ها نشان می دهد، در دمای $34/85^{\circ}C$ ، غلظت مونومر برابر با $238/9$ mmol (معادل $29/8$ mL حجم دوغاب کاتالیزور) و در نسبت مولی Al/Ti برابر با $136/8$ ضریب مطلوبیت مدل (d) برابر با ۱ به دست می آید. این بدین معناست که داده های ورودی آزمون های تجربی با داده های مدل سطح پاسخ که با روش طراحی آزمون RSM به دست آمده است، تطابق کامل دارد. با توجه به تلاش های انجام شده توسط این گروه پژوهشی [۲۱] و براساس شواهد و مستندات نتایج سایر پژوهشگران [۲۹، ۳۰] می توان مدل سطح پاسخ را برای برقراری

7. Mortazavi S.M.M., Correlation of Polymerization Conditions with Drag Reduction Efficiency of Poly(1-hexene) in Oil Pipelines, *Iran. Polym. J.*, **25**, 731-737, 2016.
8. Piloz A., Pham Q.T., Decroix J.Y., and Guillot J., Copolymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalyst. The Copolymerization of 1-Hexene and Propylene. Kinetic Study, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **9**, 517-537, 1975.
9. Kothandaraman H. and Devi M.S., Kinetics of Polymerization of 1-Octene with MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1283-1294, 1994.
10. Saxena P.K., Polymerization of 1-Hexene Using Supported Magnesium/Titanium Catalyst: Effect of Cocatalyst, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1313-1317, 1999.
11. Vasilenko I.V. and Kostjuk S.V., The Influence of Cocatalysts on 1-Hexene Polymerization with Various Supported Magnesium-Titanium Catalysts, *Polym. Bull.*, **57**, 129-138, 2006.
12. Dashti A., Ramazani S.A.A., Hiraoka Y., Kim S.Y., Taniike T., and Terano M., Kinetic and Morphological Study of a Magnesium Ethoxide-based Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization, *Polym. Int.*, **58**, 40-45, 2009.
13. Fan Z., Zhang L., Xia S., and Fu Z., Effects of Ethylene as Comonomer on the Active Center Distribution of 1-Hexene Polymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **351**, 93-99, 2011.
14. Echevskaya L., Matsko M., Nikolaeva M., Sergeev S., and Zakharov V., Kinetic Features of Hexene-1 Polymerization Over Supported Titanium-Magnesium Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **8**, 666-672, 2014.
15. Yang H., Zhang L., Zang D., Fu Z., and Fan Z., Effects of Alkylaluminum as Cocatalyst on the Active Center Distribution of 1-Hexene Polymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Catal. Commun.*, **62**, 104-106, 2015.
16. Myers R.H., Montgomery D.C., and Anderson-Cook C.M., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley and Sons, USA, 3rd ed., Chapt.1, 2009.
17. Ahmadi M., Jamjah R., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Arabi H., Investigation of Ethylene Polymerization Using Soluble Cp₂ZrCl₂/MAO Catalytic System via Response Surface Methodology, *Iran. Polym. J.*, **16**, 133-140, 2007.
18. Arabi H., Mobarakeh H.S., Balzadeh Z., and Nejabat G.R., Copolymerization of Ethylene/5-Ethylidene-2-Norbornene with Bis(2-phenylindenyl) Zirconium Dichloride Catalyst: I. Optimization of the Operating Conditions by Response Surface Methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 3047-3053, 2013.
19. Shiva M., Hadadi A., Nakhaei A., and Varasteh H., Study of Abrasion of Rubber Materials by Experimental Design, Response Surface and Artificial Neural Network Modeling, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 197-209, 2015.
20. Shafiee M., Ramazani S.A.A., Bahrami H., and Kheradmand A., Preparation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Using Ziegler-Natta Catalyst System: Optimization of Parameters by Response Surface Methodology, *Iran. J. Chem. Eng.*, **11**, 55-62, 2014.
21. Mazaheriyani M., 1-Hexene polymerization Using Ziegler-Natta Catalyst, MSc Thesis, Ferdowsi University of Mashhad, 2015.
22. Khuri A.I. and Mukhopadhyay S., Response Surface Methodology, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, **2**, 128-149, 2010.
23. Nassiri H., Arabi H., Hakim S., and Bolandi S., Polymerization of Propylene with Ziegler-Natta Catalyst: Optimization of Operating Conditions by Response Surface Methodology (RSM), *Polym. Bull.*, **67**, 1393-1411, 2011.
24. Brüll R., Pasch H., Raubenheimer H.G., Sanderson R., and Wahner U.M., Polymerization of Higher Linear α -olefins with (CH₃)₂Si(2-methylbenzindenyl)₂ZrCl₂, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2333-2339, 2000.
25. Fregonese D., Mortara S., and Bresadola S., Ziegler-Natta MgCl₂-Supported Catalysts: Relationship Between Titanium Oxidation States Distribution and Activity in Olefin Polymerization, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **172**, 89-95, 2001.
26. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., and Brandolini A.J., Kinetics and Mechanism of Ethylene Homopolymerization and Copolymerization Reactions with Heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta Catalysts, *Top. Catal.*, **7**, 69-88, 1999.
27. Zohuri G.H., Azimfar F., Jamjah R., and Ahmadjo, S., Polymerization of Propylene Using the High Activity Ziegler-Natta Catalyst System SiO₂/MgCl₂ (Ethoxide type)/TiCl₄/Di-n-butyl phthalate/Triethylaluminum/Dimethoxy Methyl Cyclohexyl Silane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1177-1181, 2003.
28. Kaur S., Naik D.G., Singh G., Patil H.R., Kothari A.V., and Gupta, V. K., Poly(1-octene) Synthesis Using High Performance Supported Titanium Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 229-236, 2010.
29. Rahbar A., Nekoomanesh-Haghighi M., Bahri-Laleh N., and Abedini, H. Effect of Water on the Supported Ziegler-Natta Catalysts: Optimization of the Operating Conditions by Response Surface Methodology, *Catal. Lett.*, **145**, 1186-1195,

2015.

30. Khan M.J.H., Hussain M.A., and Mujtaba, I.M., Developed

Hybrid Model for Propylene Polymerisation at Optimum Reaction Conditions, *Polymers*, **8**, 47, 2016.

Archive of SID