

# بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر تولید ۱-هگزین از اتیلن با کاتالیست کرومیوم / تریس ۲-اتیل‌هگزانات

زهرا محمدنیا\*<sup>+</sup>

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، صندوق پستی ۱۱۵۹-۴۵۱۹۵، زنجان، ایران

ابراهیم احمدی، عاطفه سادات فرندپور

دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، صندوق پستی ۳۱۳-۴۵۱۹۵، زنجان، ایران

**چکیده:** آلفا-اولفین‌های خطی از مهم‌ترین فراورده‌های صنعت پتروشیمی هستند که کاربردهای فراوانی در تهیه شونده‌ها، روان‌کننده‌ها، الکل‌های نرم‌کننده و همچنین به‌عنوان کمک‌مونومر در تولید پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) دارند. اولیگومر شدن اتیلن به‌ویژه تریمر شدن اتیلن برای تولید ۱-هگزین یکی از روش‌های تهیه‌ی این مواد پرمصرف پتروشیمی است که در آن از کاتالیست‌های گوناگون در حضور گاز اتیلن استفاده می‌شود. به‌همین منظور کاتالیست تریمر شدن اتیلن برای تولید انتخابی ۱-هگزین بر اساس سامانه چهارجزئی کرومیوم تریس ۲-اتیل‌هگزانات، تری اتیل آلومینیوم، ۲، ۵-دی متیل پیرول، هگزاکلرواتان با راندمان و خلوص بالا سنتز و با روش‌های گوناگونی مانند  $UV-Visible$ ،  $FT-IR$ ،  $CHNS$  و  $ICP$  شناسایی شد. تأثیر فشار، نسبت  $Al/Cr$ ، نوع لیگاند، حلال و روش‌های متفاوت انجام واکنش تریمر شدن روی بازده و گزینش پذیری کاتالیست برای تولید ۱-هگزین بررسی و بهینه شد. با افزایش فشار اتیلن بازده تولید ۱-هگزین افزایش یافت. استفاده از هگزاکلرواتان به‌عنوان شتاب‌دهنده در حضور حلال آلیفاتیک نرمال‌هپتان موجب افزایش بازده کاتالیست شد. بازده کاتالیست با افزایش نسبت  $Al/Cr$  تا ۴۰ افزایش یافت. بهترین روش انجام واکنش تریمر شدن، ساخت محلول‌های دوتایی کاتالیست-لیگاند و کمک کاتالیست - هگزاکلرواتان به‌صورت جداگانه و افزودن آن‌ها به راکتور است. تریمر شدن اتیلن با استفاده از این سامانه کاتالیستی در فشار ۲۷ بار، دمای  $90^\circ C$ ، حلال نرمال هپتان و نسبت  $Al/Cr=40$  منجر به تولید انتخابی ۱-هگزین با بازده  $193850 (g\ 1-C_6/g\ Cr.h)$  و گزینش پذیری  $91/8\%$  شد.

**واژه‌های کلیدی:** آلفا-اولفین، تریمر شدن اتیلن، کرومیوم ۲-اتیل‌هگزانات، تری اتیل آلومینیوم، پیرول، ۱-هگزین.

**Keywords:** Alpha Olefin, Ethylene trimerization, Chromium 2-ethylhexanoate, Triethylaluminum, Pyrrole, 1-Hexene.

## مقدمه

از اولفین‌ها رشد چشمگیری را نشان می‌دهد. مهم‌ترین کاربردهای این دسته از ترکیب‌ها شامل کمک‌مونومر (به‌ویژه برای

آلفا-اولفین‌های خطی اولفین‌های راست‌زنجیر با پیوند دوگانه در انتهای زنجیر یا موقعیت آلفا هستند. میزان تولید و مصرف این دسته

\*E-mail: z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

که آلفا-ولفین موردنظر (مثلاً ۱-هگزین) در صورت نیاز توسط تقطیر جزء به جزء جداسازی می‌شوند. بنابراین واحدهای جداسازی نیز به سایر بخش‌های فرایند افزوده می‌شود که از نظر اقتصادی به صرفه نیست. اما در فرایندهای تک‌محصوله مانند فیلپس و ساسول، آلفا-ولفین‌ها (به ویژه ۱-هگزین) به صورت گزینشی تولید می‌شوند [۱۴]. فناوری اولیگومرشدن فیلپس، برخلاف سایر فرایندهای تولید آلفا - ولفین‌های خطی، ویژه تولید ۱-هگزین است. به همین علت به این فرایند، تریمرشدن اتیلن گفته می‌شود. در فرایند فیلپس، برای اولیگومرشدن اتیلن کاتالیستی بر پایه کروم استفاده می‌شود. کاتالیست به صورت عموم شامل  $\text{EtAlCl}_2$  و تری‌اتیل آلومینیوم به عنوان کمک‌کاتالیست است. فرمولاسیون ویژه کاتالیست رشد زنجیر را تا  $\text{C}_6$  محدود می‌کند. گزینش‌پذیری  $\text{C}_6$  بین ۹۰ و ۹۵ درصد متغیر بوده و میزان خلوص ۱-هگزین تولیدشده در حدود ۹۹ درصد کل  $\text{C}_6$  تولیدی است. افزون بر ۱-هگزین، دیگر ولفین‌ها از جمله اکتان، دکان و تترادکان نیز تولید می‌شوند که میزان تولید دکان‌ها در حدود ۹ تا ۱۵ درصد است [۱۶، ۱۵].

به طور کلی سامانه کاتالیستی اولیگومرشدن اتیلن، شامل کمپلکس فلزهای واسطه، لیگاند و کمک‌کاتالیست (در بیش‌تر موردها) است. بیش‌تر از فلزهای واسطه‌ی کروم، زیرکونیوم، وانادیوم، تانتالوم، تیتانیوم و نیکل در تریمرشدن اتیلن استفاده می‌شود و در بیش از ۹۰ درصد پتنت‌ها و مقاله‌های علمی تریمرشدن اتیلن با فلز کروم گزارش شده است [۱۸، ۱۷]. سامانه کاتالیستی کروم، سامانه ایده‌آلی برای مطالعه‌ی عامل‌های مؤثر بر بازده و گزینش‌پذیری پلیمرشدن یا اولیگومرشدن گزینشی اتیلن است [۲۰، ۱۹]. تعداد زیاد پتنت‌ها، اختراعات ثبت‌شده و مقاله‌ها، بیانگر علاقه‌ی چشمگیر صنعتی در این زمینه است. شکل ۱ تعداد مقاله‌های منتشر شده در زمینه تریمرشدن اتیلن را در هر سال (تا سال ۲۰۱۶ میلادی) نشان می‌دهد [۲۱].

اگرچه شورون فیلپس برای اولین بار فرایند تولید ۱-هگزین را از طریق تریمرشدن اتیلن تجاری کرد، اما اکتشاف‌های کلیدی مربوط به این فناوری توسط مانیک، والکر و ویلسون از UCC<sup>(۶)</sup> انجام شد. در اوایل سال ۱۹۹۷ میلادی پژوهشگران اتحادیه‌ی کاربرد برای اولین بار تریمرشدن اتیلن برای تولید ۱-هگزین را گزارش کردند.

تهیه‌ی پلی‌اتیلن سبک خطی<sup>(۱)</sup>، الکل‌های اوکسو (تهیه‌ی شوینده‌ها) و پلی‌آلفا-ولفین‌ها (تهیه‌ی روان‌کننده‌های صنعتی) است. مصرف عمده آلفا-ولفین‌های خطی در تولید کوپلیمرهای پلی‌اتیلن سبک خطی است [۲، ۱]. این کوپلیمرها ویژگی‌های مکانیکی بسیار خوب و چشمگیری از جمله مقاومت در برابر فشار و شکستن از خود نشان می‌دهند [۳-۶]. از روش‌های گوناگونی مانند کراکینگ گرمایی، آبگیری از الکل‌ها، ایزومرشدن ولفین‌های درونی، جداسازی یا تصفیه و اولیگومرشدن<sup>(۲)</sup> اتیلن برای تولید آلفا - ولفین‌ها استفاده می‌شود [۷-۱۰]. امروزه آلفا - ولفین‌های خطی تجاری تنها با اولیگومرشدن اتیلن تولید می‌شوند [۱۱]. تولیدکننده‌های آلفا - ولفین‌ها بسته‌به شیمی فرایند به دو دسته اصلی چند فرآورده و تک فرآورده طبقه‌بندی می‌شوند. سه تا از بزرگ‌ترین تولیدکننده‌های چند فرآورده آلفا - ولفین‌های خطی شل<sup>(۳)</sup>، شورون<sup>(۴)</sup> و بریتیش پترولیوم - آموکو<sup>(۵)</sup> هستند که بیش از ۷۵ درصد کل تولیدهای آلفا - ولفین‌های خطی را برعهده دارند [۱۲]. آمریکا با مصرف حدود ۶۶ درصد و اروپای غربی با مصرف حدود ۲۷ درصد مهم‌ترین مصرف‌کنندگان این دسته از ترکیب‌ها در جهان هستند. میزان ظرفیت تولید جهانی آلفا-ولفین‌های خطی بیش از ۴/۵ میلیون تن در سال است. شرکت شورون با حدود ۱/۵ میلیون تن تولید در سال بیشترین تولید آلفا-ولفین‌ها را به خود اختصاص داده و شرکت‌های شل و بریتیش پترولیوم-آموکو به ترتیب با حدود ۱/۳۵ و ۱ میلیون تن در سال در رتبه‌های دوم و سوم قرار دارند. شرکت‌هایی که به تازگی اقدام به تولید این ترکیب‌ها کردند، به طور عمده شرکت‌های آسیایی هستند که سهم آن‌ها در تولید آلفا - ولفین‌های خطی چندان زیاد نیست [۳]. ویژگی ذاتی این دسته از فرایندهای اولیگومرشدن چندمحصوله، توزیع ریاضی پهنی از اولیگومرهاست که با نیاز بازار انطباق ندارد. توزیع گسترده فرآورده‌های چالش‌جای برای تولیدکننده‌ها به‌شمار می‌رود چون هر بخش از بازار آلفا - ولفین‌ها ویژگی‌های متفاوتی از نظر حجم بازار، رشد، جغرافیا، سرویس‌های فنی و نیازمندیهای منطقی دارند. تلاش‌های انجام‌شده برای هدایت توزیع ریاضی ولفین‌ها به سمت کومونومرهای بازارش‌تر مانند ۱-هگزین و ۱-اکتن [۱۳] نیازمند هزینه‌های بسیار بالا و پیچیدگی‌های عملی است. سه فرایند شاپ، شورون و اتیل گستره‌ای از آلفا-ولفین‌ها را تولید می‌کنند

(۱) Linear low density polyethylene (LLDPE)

(۲) Oligomerization

(۳) Shell

(۴) Chevron

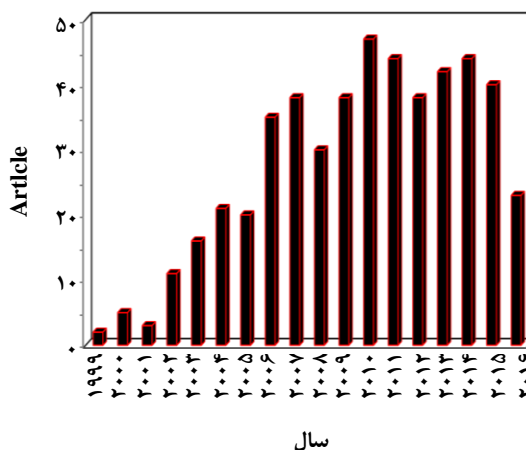
(۵) British Petroleum-Amoco

(۶) Union Carbide Corporation

Wass<sup>(۱)</sup> و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۰۲ کشف کردند که لیگندهای بیس فسفینوآمین می‌توانند همراه با  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  برای تریمرشدن گزینشی اتیلن به‌همراه فعال‌سازی با MAO به‌کار روند. آن‌ها دیدند این سامانه کاتالیستی بازدهی بالغ بر ۱۰۰۰۰۰۰ گرم فراورده/گرم کروم در ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۰ بار اتیلن (سامانه فعال‌تر از فیلیپس بود) نشان می‌دهد. همچنین دیدند که اولفین‌های  $\text{C}_1$  به‌عنوان فراورده جانبی اصلی هستند و ۳۰ درصد از کل فراورده‌های تشکیل‌شده در مدت زمان ۹۰ دقیقه را تشکیل می‌دهند. سامانه‌های لیگاند با استخلاف‌های ارتواتیل و پارامتوکسی در بخش آریل آویزان نیز برای تریمرشدن گزینشی اتیلن بررسی شدند که بازدهی نشان ندادند. با تغییر شرایط واکنش از دمای محیط به ۸۰ درجه سلسیوس و فشار از ۱ به ۲۰ بار بازده به‌طرز چشم‌گیری تا  $1033200 \text{ g/(g Cr)h}$  افزایش یافت. در این شرایط ۹۰ درصد ترکیب‌های  $\text{C}_1$  تولید می‌شوند که دارای گزینش‌پذیری ۹۹/۹ درصد در تولید ۱-هگزین هستند [۲۹].

McGuinness<sup>(۲)</sup> و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۰۳ میلادی در زمان انجام مطالعه‌های خود روی تریمرشدن اتیلن کاتالیز شده با کروم دیدند که لیگندهای PNP می‌توانند ۱-هگزین را به‌طور گزینشی از طریق کئوردینه شدن با کرومیوم کلرید و فعال‌سازی با MAO تولید کنند. آن‌ها دریافتند زمانی که R گروه فنیل‌آروماتیک باشد بازده متوسط کمتر از ۱۰۰۰۰ گرم فراورده/گرم کروم در یک ساعت به‌دست می‌آید. اما هنگامی که گروه R سیکلوهگزیل با مانع فضایی زیاد باشد سامانه کاتالیستی به‌طور کامل غیرفعال می‌شود، اما جایگزینی گروه اتیل در آن موقعیت منجر به گزینش‌پذیری بیش از ۹۳ درصد ۱-هگزین و افزایش چشمگیر بازده کاتالیست به بیش از ۳۷۰۰۰ گرم فراورده/گرم کروم در یک ساعت می‌شود. عیب‌های اصلی این سامانه نیاز به مقدار زیاد متیل‌آلومینوکسان به‌عنوان فعال‌کننده (۸۵۰ کی‌والان)، ناپایداری گرمایی در دمای بالاتر از  $80^\circ\text{C}$  و حساسیت فسفر به اکسایش است [۳۰].

در ادامه‌ی کار روی سامانه‌های کاتالیستی کرومیوم PNP، McGuinness و همکاران [۳۱] در سال ۲۰۰۳ دریافتند که لیگندهای همانند SNS نیز برای تریمرشدن اتیلن در ترکیب با کرومیوم کلرید و متیل‌آلومینوکسان مناسب هستند. برتری‌های اصلی این سامانه کاتالیستی،



شکل ۱- تعداد مقاله‌های منتشرشده در زمینه تریمرشدن اتیلن در هر سال از سال ۱۹۹۹ تا ۲۰۱۶ میلادی [۲۱].

آن‌ها دیدند که در طول پلیمرشدن اتیلن با استفاده از کرومیوم ۲-اتیل‌هگزانات (Cr(III)-2-EH) فعال‌شده توسط تری‌ایزوبوتیل‌آلومینیوم جزئی هیدرولیزشده (PIBAO)، مقداری از اتیلن تریمری‌شده و ۱-هگزین تولید می‌شود که پس از آن با اتیلن کوپلیمر شده و پلیمری با زنجیرهای جانبی بوتیل تولید می‌کند [۲۲]. سپس بریجس انواع سامانه‌های کاتالیستی مانند ۲-اتیل‌هگزانات/کروم (III) به‌همراه لیگندهای الکترون‌دهنده و کمک کاتالیست تری‌ایزوبوتیل‌آلومینیوم را معرفی کرد و به تولید ۱-هگزین به‌عنوان فراورده‌ی اصلی دست یافت. در این راستا سامانه‌های کاتالیستی مهم دیگری بر پایه کروم از جمله ساسول، شرکت‌های شیمیایی میتسوبیشی و سومیتو پا به عرصه گذاشتند [۶]. قطعاً مهم‌ترین سامانه کاتالیستی مربوط به فیلیپس بوده که توسط ریگان کشف شد و شامل کرومیوم کلرید  $\text{CrCl}_3$ ، لیگاند پیرو، تری‌اتیل‌آلومینیوم و الکترون‌دهنده‌ی تتراهیدروفوران بود [۲۳، ۲۴]. پژوهشگران شرکت میتسوبیشی دریافتند که افزودن ترکیب‌های کلردار مانند هگزاکلرواتان و اسیدهای لوئیس کئوردینه‌شونده مانند  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  همراه با فعال‌سازی درجا یا همراه سامانه فیلیپس منجر به افزایش بازده سامانه می‌شود. در این روش ۱-هگزین با گزینش‌پذیری ۹۵/۴٪ و به میزان ۳۷۸۰۰۰۰ گرم فراورده/گرم کروم در یک ساعت به‌دست آمد [۲۵، ۲۶].

به‌دنبال نتیجه‌های به دست آمده از استفاده از لیگندهای ارتومتوکسی آریل PNP در کوپلیمرشدن مونوکسیدکربن و اتیلن (در حضور Pd) [۲۷] و پلیمرشدن اتیلن (در حضور Ni) [۲۸]،

(۱) Wass

(۲) McGuinness

اولیگومرشدن گزینشی اتیلن استفاده کردند. این سامانه‌های کاتالیستی در حضور MAO در حلال تولوئن، دمای ۸۰ درجه سلسیوس، مدت زمان ۳۰ دقیقه، تا ۹۹ درصد -۱ هگزن با بازده بالاتر از  $(g/mol(Cr)) \times 10^6$  ۲/۱۷ تولید کردند.

از دیدگاه صنعتی در بین همه‌ی سامانه‌های کاتالیستی مبتنی بر کروم که تا به امروز گزارش شده‌اند مهم‌ترین آن‌ها سامانه کاتالیستی فیلیپس یا سامانه چهار جزئی شامل کرومیوم ۲- اتیل - هگزنات، ۲، ۵ - دی متیل پیرویل، تری‌اتیل‌آلومینیوم و ترکیب- های هالیدی است. بنابراین مطالعه‌ی این سامانه کاتالیستی به- منظور شتاب‌دهی به صنعتی‌شدن ضروری است. جفری فریمن<sup>(۳)</sup> و همکاران [۳۶] از شرکت پتروشیمی فیلیپس در سال ۱۹۹۹ میلادی این سامانه کاتالیستی را بدون حضور ترکیب هالیدی بررسی و در بهترین حالت بازده  $94700 \text{ g olefins/g Cr.h}$  را برای این سامانه گزارش نمودند. این گروه بیشتر روی چگونگی هم‌زدن اجزای درون راکتور متمرکز و هم‌زدن با استفاده از همزن مکانیکی و پرچ نیتروژن را با حالت بدون همزن مقایسه کردند همین گروه در سال ۲۰۰۲ میلادی دوباره همین سامانه کاتالیستی را در حضور حلال اتیل بنزن، کمک‌کاتالیست‌های تری‌اتیل‌آلومینیوم (TEA) و دی اتیل آلومینیوم کلرید (DEAC) و ۲، ۵ - دی متیل پیرویل بررسی و به بالاترین مقدار بازده  $84800 \text{ g olefins/g Cr.h}$  دست یافتند، اما هیچ آنالیز دقیقی از کاتالیست عنوان نکردند [۳۷].

در میان اجزای این کاتالیست، شتاب‌دهنده هالیدی نقش مهمی برای کمک به مرکز کروم، رسیدن به تولید گزینشی ۱-هگزن و بازده بالای کاتالیست ایفا می‌کند. اگرچه به‌طور کلی هالیدها می‌توانند بازده و گزینش‌پذیری کاتالیستی را بهبود بخشند ولی تنها تعداد کمی از آن‌ها وجود دارند که می‌توانند هم تشکیل گزینشی ۱-هگزن و هم بازده کاتالیست را به صورت چشمگیری بهبود بخشند. از جمله ترکیب‌های هالیدی که در تریمرشدن اتیلن استفاده می‌شود، می‌توان به  $CCl_4$ ،  $CCl_3CCl_3$  و  $CHCl_2CHCl_2$  اشاره کرد. یانگ<sup>(۴)</sup> و همکاران [۳۸] نقش ترکیب‌های اورگانوکلو در این سامانه را با انجام آزمایش‌های بسیار و با استفاده از ترکیب‌های کلردار گوناگون در طول تهیه کاتالیست بررسی کردند. آن‌ها پیشنهاد کردند نقش ترکیب‌های کلردار در افزایش تولید گزینشی ۱-هگزن را کئوردینه‌شدن گروه کلر با مرکز کروم موجود در حدواسط کروموسیکلوپنتان است. ترکیب‌های کلروفرمی

سنتز به نسبت آسان لیگاند در مقایسه با سامانه‌های PNP است. زمانی که از R با زنجیره‌ی طولانی n-دسیل استفاده شد، کاتالیست با مقدار کم‌تری از MAO (۱۰۰ کی‌والان) فعال شد که از نظر اقتصادی به‌صرفه‌تر بود و با پایین‌آوردن میزان MAO تا ۳۰ کی‌والان، بازده مناسب تا ۸۵۰۰۰۰ در ساعت به‌دست آمد. ولف گانگ و همکاران [۳۲] در سال ۲۰۱۰ میلادی، تأثیر پارامترهای فرایندی بر سینتیک واکنش تریمرشدن اتیلن در حضور کاتالیست‌های کرومیومی با لیگاندهای PNP را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که بازده اولیه ارتباط درجه اول به غلظت اتیلن و غلظت کاتالیست دارد. همچنین ساختار کاتالیست و نسبت مولی کمک‌کاتالیست به کاتالیست تأثیر زیادی روی عملکرد کاتالیست در واکنش تریمرشدن اتیلن دارد.

در سال ۲۰۱۱ میلادی محمدنیا و همکاران [۱۸، ۱۷] سامانه کاتالیستی  $[Bis-(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-amine]CrCl_3$  برای تریمرشدن اتیلن را با خلوص بالایی سنتز کردند و در ادامه بازده آن را در واکنش تریمرشدن اتیلن با تغییر شرایط واکنش مانند فشار، دما و نسبت Al/Cr بهینه‌سازی نمودند. همچنین همین گروه انواع گوناگونی از لیگاندهای SNS به فرم  $(RSCH_2-CH_2)_2NH$  (R= گروه‌های آریل و آلکیل) را سنتز کردند و در ادامه با سنتز کاتالیست‌های برپایه کروم از این لیگاندها واکنش تریمرشدن اتیلن را انجام دادند. نتیجه‌ها نشان داد زمانی که استخلاف روی گوگرد گروه پنتیل باشد بیش‌ترین بازده حدود  $(g \text{ 1-C6/gCr h})$  ۱۷۴۲۰۰ دیده می‌شود گامباراتا<sup>(۱)</sup> و همکاران [۳۳] در سال ۲۰۰۷ میلادی کمپلکس‌های  $2,6-bis(RSCH_2)pyridine$  [(R) Ph, Cy] را سنتز و برای تریمرشدن گزینشی اتیلن استفاده کردند. برای این سامانه کاتالیستی تحت شرایط ۳۰ میکرومول کاتالیست، دمای  $50^\circ C$ ، ۱۵۰ میلی‌لیتر حلال تولوئن و فشار ۳۵ بار اتیلن بازده ۵۱۷۷ گرم فراورده/گرم کروم بر ساعت و گزینش‌پذیری ۹۹/۶ درصد برای ۱-هگزن گزارش شد. در این سامانه کاتالیستی، ۱/۳ گرم پلی‌اتیلن و ۰/۴ درصد C<sub>۴</sub> نیز به دست آمد. گامباراتا و همکاران [۳۴] در سال ۲۰۱۱ میلادی به بررسی جامع‌تر سامانه‌های کاتالیستی کروم/بیس پیریدین SNS با لیگاندهای ترشیوبوتیل و N-دسیل و همچنین مکانیسم تریمرشدن اتیلن آن‌ها پرداختند. در سال ۲۰۱۶ میلادی ونلونگ لیو<sup>(۲)</sup> و همکاران [۳۵] از سامانه‌های کاتالیستی براساس لیگاندهای NNN برای

(۱) Gambarotta

(۲) Luo

(۳) Freeman

(۴) Yang

مدل Shimadzu UV-1650PC ساخت ژاپن برای بررسی طیفی کاتالیست‌های تریمرشدن استفاده شد. از دستگاه آنالیز عنصری مدل Vario EL III برای بررسی نسبت CHNS در کاتالیست مربوطه استفاده شد. از دستگاه آنالیز GC-DHA برای شناسایی فرآورده واکنش تریمرشدن و آلفا - اولفین‌ها استفاده شد.

### سنتر کاتالیست کرومیوم ۲- اتیل هگزانات

۲- اتیل هگزانوئیک اسید (۱۸ میلی مول) در دمای °C ۱۳۰ به مدت ۲ ساعت تحت جریان نیتروژن قرار داده شد. سپس ظرف دارای اسید تا دمای °C ۸۰ خنک و به دستگاه گلاو باکس منتقل شد. کرومیوم تری کلرید بی آب (۱/۶ میلی مول) در طول ۲۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. دما به آرامی تا °C ۲۳۰ افزایش داده شد و واکنش به مدت ۷ ساعت در این دما قرار داده شد. در ادامه مخلوط در دمای °C ۲۰۰ در خلأ قرار داده شد و پس از خنک شدن سه بار با ۵۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر در دستگاه گلاوباکس شسته و سانتیفیوژ شد. سرانجام اتر اضافی با استفاده از پمپ خلأ خارج و کاتالیست روغنی ویسکوز سبز رنگ به دست آمد. همه مرحله‌های آماده‌سازی و سنتر کاتالیست تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد [۳۸].

### تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیست کرومیوم ۲- اتیل هگزانات

تریمرشدن اتیلن در راکتور بوچی یک لیتری مدل BMD ۳۰۰ از جنس استیل مجهز به همزن قابل‌استفاده تا فشار ۶۰ بار و دمای °C ۴۰۰ انجام شد. دمای راکتور توسط حمام روغن Lauda مدل RP ۸۴۵ کنترل شد. دمای درون حمام و داخل راکتور با استفاده از نمایش‌گرهای دیجیتالی دستگاه گردش تنظیم شد. به‌منظور تریمرشدن اتیلن، ابتدا راکتور بوچی توسط حلال دکالین به مدت دو ساعت در دمای °C ۱۵۰ تمیز شد. سپس در دمای °C ۱۲۰ تحت جریان خشک و خالص نیتروژن به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس راکتور تا دمای محیط سرد و خلأ تزریق شد. در ادامه تحت اتمسفر نیتروژن راکتور در دمای مورد نظر تنظیم و محلول همگن تری اتیل آلومینیوم و هگزاکلرواتان تزریق شد. پس از تعادل به مدت ۵ دقیقه محلول کاتالیست-لیگاند تزریق و تریمرشدن آغاز شد. گاز اتیلن تا فشار مورد نظر افزایش داده شد. پس از ۳۰ دقیقه راکتور تا دمای محیط سرد شد و مایع جمع‌آوری شده برای آنالیز GC-DHA فرستاده شد. پلی‌اتیلن تولیدشده نیز توسط استون شسته، خشک و توزین شد.

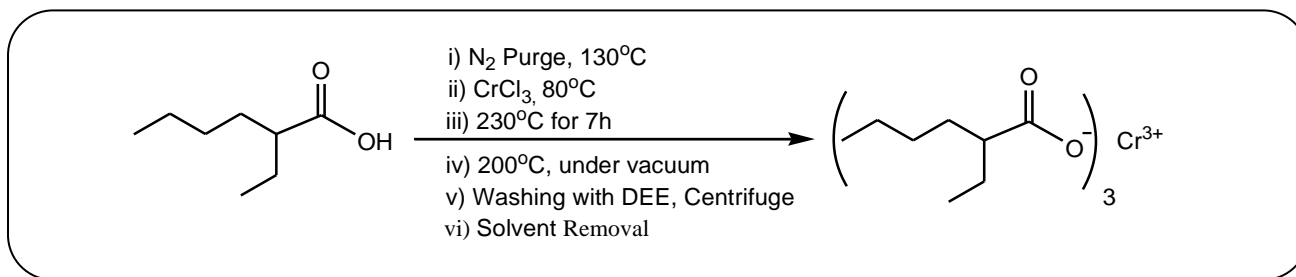
از کئوردینه شدن ۱- هگزین به مرکز کروم جلوگیری کرده و موجب کاهش گزینش‌پذیری دکن و تشکیل گزینشی ۱- هگزین می‌شوند. نقش ترکیب‌های فعال‌کننده نیز در تریمرشدن اتیلن و تولید ۱- هگزین با بازده و گزینش‌پذیری بالا در سامانه کاتالیستی کرومیوم (Cr(III)، ۲، ۵ - دی متیل پیرویل (2,5-DMP)، آلکیل آلومینیوم و تترا کلرو اتان (TCE) بررسی شد [۳۹]. نتیجه‌ها نشان داد که تری اتیل آلومینیوم (TEA)، تری متیل آلومینیوم (TMA)، تری n-هگزیل آلومینیوم (TNHA) و تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TIBA) کمک‌کاتالیست‌های مؤثری برای تولید ۱-هگزین هستند.

به دلیل اهمیت این دسته از کاتالیست‌های پایه کرومیومی و شتاب‌بخشیدن به مسیر صنعتی شدن آن‌ها، در این کار پژوهشی نخست کاتالیست کرومیوم تریس ۲- اتیل هگزانات سنتر و بارش‌های گوناگونی شناسایی شد. آنالیز دقیق ساختار کاتالیست و چگونگی سنتر آن تاکنون به‌طور شفاف در جایی آورده نشده است. همچنین تأثیر انواع پارامترهای مؤثر در فرایند تریمرشدن اتیلن با سامانه کاتالیستی چهارجزئی {کرومیوم تریس ۲- اتیل هگزانات، تری اتیل آلومینیوم، ۲، ۵-دی متیل پیرویل، هگزاکلرواتان} از جمله دما، فشار، نسبت Al/Cr، لیگاند و حلال بررسی و بازده و گزینش‌پذیری کاتالیست برای تولید ۱- هگزین بررسی شد. روش‌های بسیار چگونگی تزریق اجزای کاتالیست به راکتور و اثر آن‌ها بر روی گزینش‌پذیری و بازده کاتالیست مطالعه شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، همه از خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند و به همان صورت دریافتی، بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. حلال‌های تولوئن، هگزان و هپتان بعد از خشک کردن استفاده شدند. کرومیوم تری کلرید، ۲- اتیل هگزانوئیک اسید، پیرویل، سدیم، کلسیم هیدرید، بنزوفنون از شرکت مرک، هگزاکلرواتان از شرکت اکروس و ۲، ۵-دی متیل پیرویل و محلول تری اتیل آلومینیوم ۱ مولار در هگزان از شرکت آلدریچ خریداری شدند. مراحل گوناگون سنتر کاتالیست و انجام واکنش تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد. طیف‌های فوریه فرسرخ توسط طیف‌سنج Perkin-Elmer با مدل B ۵۸۰ به دست آمدند. برای تعیین اجزای فلزی کاتالیزور تریمرشدن از ICP (ساخت Swiss مدل ARL ۳۴۱۰) بود. از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis



شکل ۲- روش کلی سنتز کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات [۳۹، ۳۸].

باعث کاهش فرکانس جذب می‌شود. پیک جذبی متوسط در ناحیه  $1220\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند ساده کربن - اکسیژن C-O است. جذب در ناحیه  $900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی بیرون از صفحه‌ای OH است.

با توجه به انتقال پیک گروه کربونیل به فرکانس‌های پایین‌تر در کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات نسبت به ۲-اتیل هگزانوئیک اسید می‌توان افزایش رزونانس را پیش بینی کرد که این ناشی از تشکیل آنیون کربوکسیلات در ساختار کاتالیست است. پیک کششی متقارن در ناحیه  $1400\text{ cm}^{-1}$  و کششی نامتقارن در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربوکسیلات است. به دلیل رزونانس (خصلت پیوند ساده بیش‌تر) فرکانس جذب گروه کربونیل از مقدار دیده شده برای کربوکسیلیک اسید پایین‌تر است.

#### آنالیز UV-Visible

دو انتقال دیده شده در طیف UV-Visible کاتالیست (شکل ۴) در ناحیه فرابنفش به ترتیب مربوط به انتقال درون لیگاندی و انتقال لیگاند به فلز ( $221$  و  $260$  نانومتر) هستند. انتقال‌های ناحیه مرئی نیز مربوط به انتقال‌های d-d هستند.

این دو انتقال الکترونی d-d در ناحیه طول موجی مرئی حدود  $450\text{ nm}$  و  $660$  به ترتیب مربوط به انتقال‌های  $4A_2g \leftarrow 4T_1g(P)$  و  $4A_2g \leftarrow 4T_1g(F)$  هستند. همچنین انتقال الکترونی  $4A_2g \leftarrow 4T_2g$  به علت کم‌انرژی بودن در بازه‌ی طول موجی مرئی دیده نشده است. عدد اکسایش کرومیوم ۳ است که وجود حالت اکسایش ۳ برای شروع تریمر شدن نیاز است.

#### آنالیز ICP

بر اساس نتیجه‌های آنالیز ICP، کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات حاوی  $53\text{ ppm}$  فلز کروم است که معادل  $8/8$  درصد وزنی است.

#### بهبودسازی عامل‌های مؤثر روی تریمر شدن

در این بخش تأثیر عامل‌های گوناگون مانند فشار تریمر شدن، حلال، لیگاند و مقدار کمک کاتالیست روی مقدار فراورده تریمر شدن و گزینش پذیری آن بررسی شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

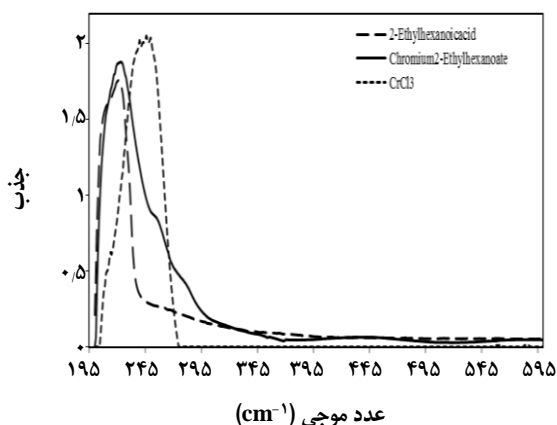
##### سنتز کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات

طبق شکل ۲، ۲-اتیل هگزانوئیک اسید به مدت ۲ ساعت در دمای  $130^\circ\text{C}$  برای بیرون رفتن هرگونه آلودگی آبی تحت نیتروژن قرار داده شد. در ادامه کرومیوم تری کلرید در دمای  $80^\circ\text{C}$  افزوده شد و در دمای  $230^\circ\text{C}$  به مدت ۷ ساعت گرما داده شد تا واکنش تکمیل شود. در ادامه هیدروژن کلرید و اسیدهای واکنش نداده توسط پمپ خلأ در دمای  $200^\circ\text{C}$  بیرون آورده شدند. در مرحله‌ی آخر برای جداسازی کروم‌های واکنش نداده محلول حاصل سه‌بار با اتر شستشو داده شد (حلال اتر باعث ته‌نشین شدن کروم‌های واکنش نداده می‌شود). سرانجام محلول به دست آمده برای جداسازی هرچه بهتر کروم‌های واکنش نداده سانتریفیوژ و حلال اتر با استفاده از پمپ خلأ خارج شد. مایع چگال سبز رنگ به دست آمده با روش‌های گوناگونی مانند FT-IR، UV-Visible، CHNS، ICP آنالیز شد.

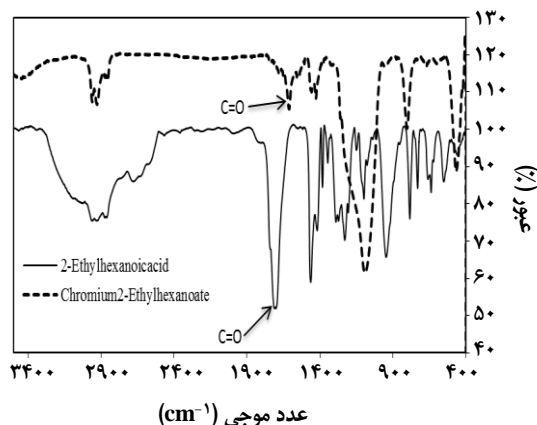
##### شناسایی کاتالیست تریس کرومیوم ۲-اتیل هگزانات

##### آنالیز FT-IR

طبق شکل ۳، مهم‌ترین صفت مشخصه در طیف جذب بسیار پهن کربوکسیلیک اسید است که در ناحیه  $3400-2400\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. این جذب اغلب با ارتعاش‌های کششی CH در همان ناحیه تداخل می‌کند. نوار پهن در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به OH کششی است. پیک جذبی پهن در  $1700\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی حضور گروه کربونیل C=O است که مزدوج شدن



شکل ۴- طیف UV-Visible کاتالیست کرومیوم ۲- اتیل هگزانات، ۲ اتیل هگزانات و کرومیوم تری کلرید در حلال متانول.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به ۲- اتیل هگزانوئیک اسید و کرومیوم ۲- اتیل هگزانات.

کمک کاتالیست، لیگاند و شتاب‌دهنده هستند. در سامانه کاتالیست کروم، حالت اکسایش فلز مرکزی ۳ است که نسبت به حالت‌های دیگر بازده و گزینش‌پذیری بیش‌تری دارد. طبق مکانیسم تریمرشدن (شکل ۶) ابتدا کروم (III) در اثر افزایش کمک کاتالیست TEA به کروم (I) کاهش می‌شود و سپس جای‌گیری دو مونومر اتیلن بین پیوند کربن - فلز آغاز می‌شود و حلقه متالاسیکلوپنتان تشکیل می‌شود. طبق چرخه به‌جای انتقال هیدروژن بتا به اتیلن، جای‌گیری سریع اتیلن به گونه‌های متالاسیکلوپنتان اتفاق می‌افتد تا متالاسیکلوپنتان تشکیل شود. در این مرحله باز شدن حلقه و تشکیل گونه‌های هیدرید هگزنیل کرومیوم اتفاق می‌افتد که سرانجام حذف کاهشی انجام شده و ۱-هگزن و گونه‌های کاتالیستی فعال آزاد می‌شوند. بریجس تصریح کرد که برای آزاد شدن گزینشی ۱- هگزن، این مرحله جای‌گیری باید سریع‌تر از تجزیه متالاسیکلوپنتان به ۱-بوتن رخ دهد. از سوی دیگر، آزاد شدن ۱- هگزن باید سریع‌تر از جای‌گیری اتیلن به متالاسیکلوپنتان و تشکیل حلقه‌های بزرگ‌تر باشد [۴۰، ۴۱].

تری اتیل آلومینیوم به عنوان کمک کاتالیست به کار می‌رود که در فرایند تریمرشدن چندین نقش را بازی می‌کند: نخست به‌عنوان تمیزکننده سامانه است چون در هر صورت همیشه مقداری عامل‌های آلوده‌کننده در سامانه وجود دارند که به عنوان سم کاتالیست عمل می‌کنند ولی در اثر واکنش با TEA از بین می‌روند. نقش دوم آن واکنش با لیگاند پیرولی و تشکیل آنیون پیرولید است که با کاتالیست کروم کمپلکس شده و سرانجام باعث احیای کروم می‌شود [۴۲، ۴۳].

### آنالیز عنصری (CHNS)

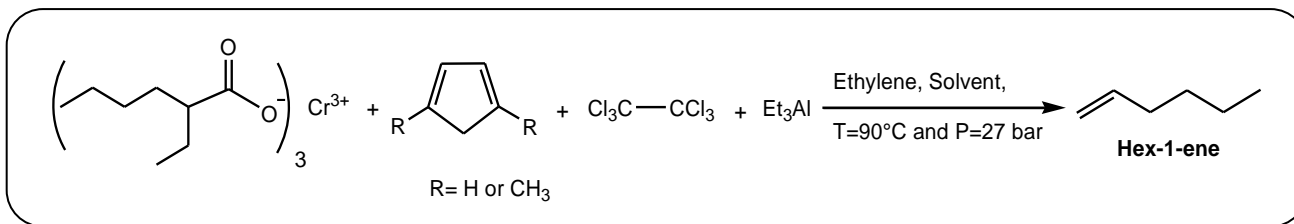
نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز عنصری بیانگر حضور ۵۶/۹ درصد کربن و ۹/۳ درصد هیدروژن در ساختار کاتالیست کرومیوم ۲- اتیل هگزانات  $(C_{24}H_{45})CrO_6$  است.

### تریمر شدن اتیلن

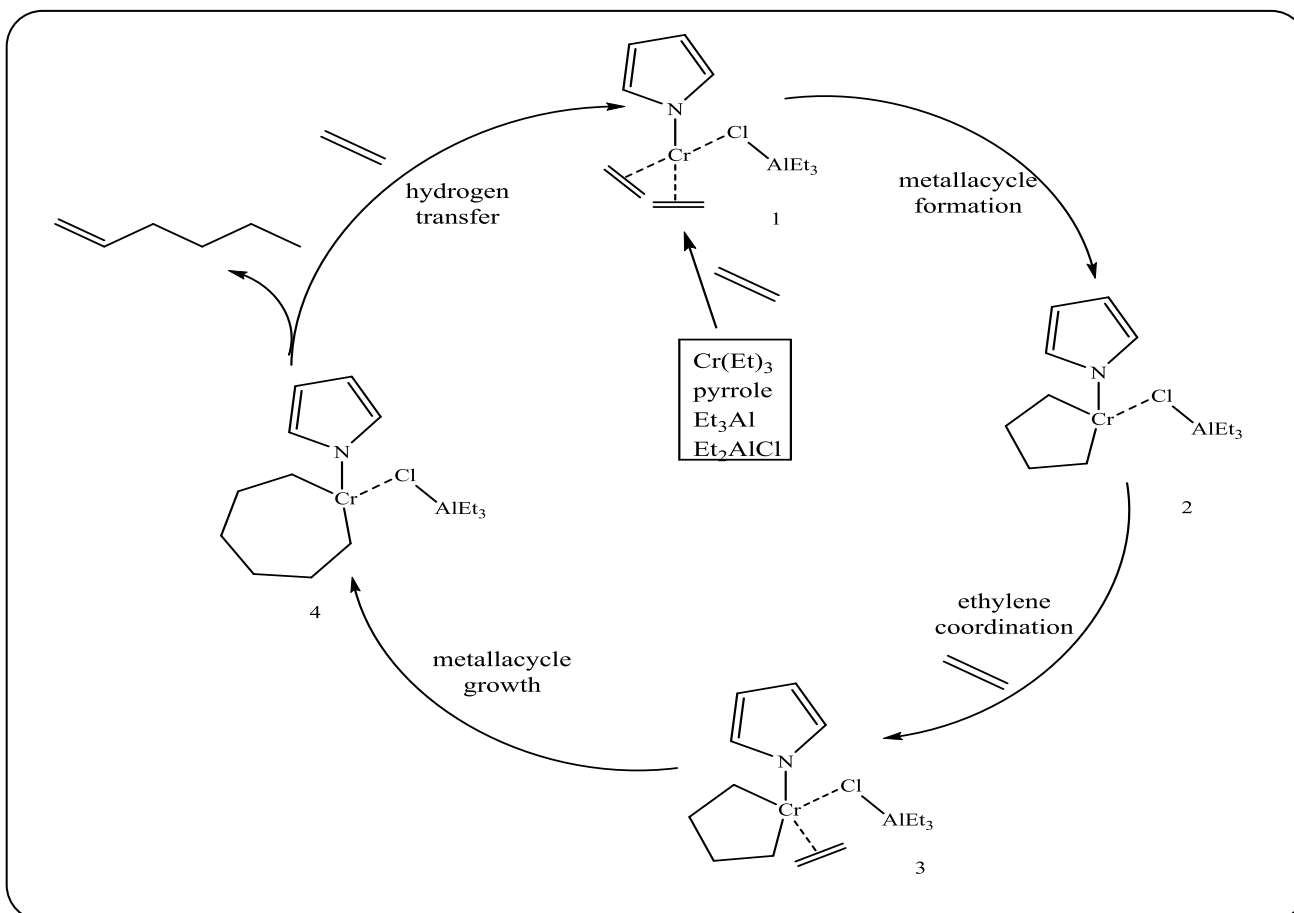
تریمر شدن اتیلن در یک راکتور یک لیتری و تحت فشار اتیلن انجام شد. شماتیک واکنش داخل راکتور در شکل ۵ نشان داده شده است. دمای واکنش و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت است و در پایان فرآورده واکنش با کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. نخست تأثیر مقدار کمک کاتالیست روی گزینش‌پذیری ۱-هگزن بررسی شد. در ادامه با استفاده از مقدار بهینه شده‌ی کمک کاتالیست، تأثیر روش‌های گوناگون تزریق کاتالیست به راکتور و سرانجام اثر حلال و فشار بر گزینش‌پذیری و بازده ۱-هگزن بررسی شد.

۲، ۵-دی‌متیل‌پیرولی، لیگاند برگزیده‌ی فیلیپس است که کارایی شگرفی در حین فرایند کاتالیست دارد. مشتق‌های پیرولی نیز به‌دلیل پایداری گرمایی، نوری و دمایی بالاتر نسبت به دیگر لیگاندها برتری داده می‌شوند. افزون بر این فیلیپس حضور ترکیب‌های هالوژن‌دار مثل دی‌اتیل آلومینیوم کلرید (DEAC)، ۱-بروموبوتان،  $GeCl_4$  و  $SnCl_4$  را در زمان آماده‌سازی کاتالیست بررسی کرد. نتیجه‌ها نشان داد که استفاده از ترکیب‌های هالوژن‌دار موجب بهبود گزینش‌پذیری و بازده کاتالیست در تشکیل ۱-هگزن می‌شود.

عامل‌های گوناگونی می‌تواند بر افزایش گزینش‌پذیری ۱- هگزن مؤثر باشد که مهم‌ترین آن‌ها حالت اکسایش فلز مرکزی،



شکل ۵- واکنش تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات



شکل ۶- مکانیسم پیشنهادی تریمرشدن اتیلن در حضور لیگاند پیرول [۴۰، ۴۱].

تا دمای محیط سرد و حلال تزریق شد. حلال به مدت ۵ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن همزده و سپس اتیلن وارد شد. سپس راکتور به دمای موردنظر رسانده شد. محلول تری اتیل آلومینیوم-هگزاکلرو اتان تزریق شد. بعد از تعادل به مدت ۵ دقیقه محلول کاتالیست - لیگاند تزریق شد تا تریمرشدن آغاز شود. گاز اتیلن تا فشار موردنظر افزایش داده شد و دما و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت نگاهداشته شد. پس از ۳۰ دقیقه راکتور تا دمای محیط سرد و مایع جمع‌آوری شده آنالیز شد.

**انجام واکنش تریمرشدن با لیگاند پیرول**

به منظور تریمرشدن، نخست راکتور بوجی توسط حلال دکالین به مدت دو ساعت در دمای ۱۵۰ °C شستشو داده شد. سپس در دمای ۱۲۰ °C تحت جریان خشک و خالص نیتروژن به مدت یک ساعت قرار داده شد. محلولی از کاتالیست در حلال n-هپتان و لیگاند پیرول به آن اضافه و همزده شد تا محلول همگنی به دست آید. در بالن جداگانه‌ای هگزاکلرواتان به تری اتیل آلومینیوم افزوده شد و محلول به دست آمده تحت جو نیتروژن هم زده شد. سپس راکتور



جدول ۱- بررسی نسبت مولی Al/Cr در واکنش تریمرشدن.

شماره آزمایش	Al/Cr	۱-هگزن (ml)	1-C <sub>6</sub> in C <sub>6</sub> wt%	بازده g 1-C <sub>6</sub> /gr Cr h	1-C <sub>6</sub> Wt%	C <sub>8</sub> Wt%	پلی اتیلن (g)
۱	۱۰	۱۱	۵۳	۲۰۰۰	۲٫۵	۰٫۳۲	۲
۲	۲۰	۲۵	۷۴	۶۰۲۳۰	۶٫۰	۰٫۳۸	-
۳	۴۰	۳۲	۷۰	۷۷۰۹۰	۷٫۷	۰٫۴۳	-
۴	۸۰	۲۳	۵۹	۵۶۱۶۰	۵٫۶	۰٫۳۷	-

شرایط واکنش: فشار اتیلن = ۲۷ بار، حلال = n-هپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست = تری اتیل آلومینیوم، دما = ۹۰ درجه سانتی‌گراد، شتاب دهنده: هگزاکلرواتان، لیگاند = پیرول، دور همزن = ۸۰۰ دور بر دقیقه، زمان = ۳۰ دقیقه، غلظت کاتالیست = ۱/۰ میلی مول.

در غلظت‌های بالاتر آلکیل‌آلومینیوم شاید مربوط به جذب کمک‌کاتالیست روی مرکز کاتالیستی در رقابت با مونومر اتیلن است. آلکیل‌آلومینیوم در غلظت‌های بالاتر می‌تواند به‌عنوان سم عمل کند. در این واکنش مقدار بهینه‌ی کمک کاتالیست ۴۰ به‌دست آمد و از همین مقدار برای سایر واکنش‌ها استفاده شد.

#### انجام واکنش تریمرشدن با استفاده از لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیرول

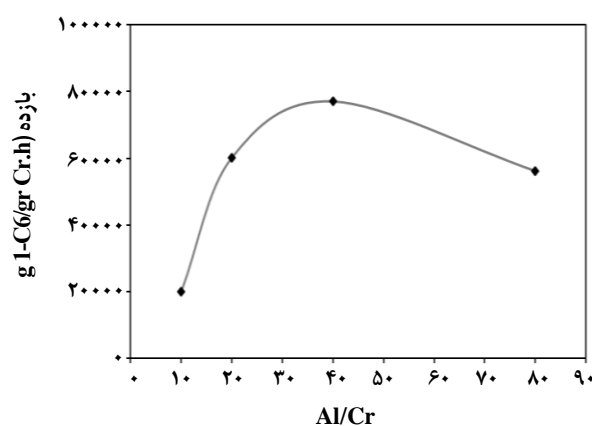
بررسی روش‌های گوناگون انجام واکنش تریمرشدن

در این بخش تأثیر روش تزریق روی بازده و گزینش‌پذیری کاتالیست بررسی شد.

روش اول (آزمایش ۵): ابتدا کاتالیست در حلال هپتان حل و لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیرول به آن افزوده و هم زده شد تا محلول همگنی تولید شود. در ظرف جداگانه‌ای هگزاکلرواتان به کمک کاتالیست تری اتیل آلومینیوم اضافه و هم زده شد. تحت اتمسفر نیتروژن، نخست محلول کمک‌کاتالیست-ترکیب کلردار تزریق و اتیلن با فشار کم باز شد و بعد از چند دقیقه محلول کاتالیست - لیگاند تزریق شد و راکتور به دما و فشار موردنظر افزایش داده شد تا واکنش تریمرشدن انجام شود.

روش دوم (آزمایش ۶): محلول کاتالیست در حلال هپتان تهیه شد و در بالن جداگانه‌ای محلول تری اتیل آلومینیوم، ۲، ۵-دی متیل پیرول و هگزاکلرواتان تهیه شد. تحت جریان نیتروژن راکتور نخست محلول کمک‌کاتالیست-لیگاند-ترکیب کلردار تزریق و سپس محلول کاتالیست در هپتان تزریق شد و راکتور در دما و فشار مورد نظر تنظیم شد تا واکنش تریمرشدن انجام شود.

روش سوم (آزمایش ۷): محلول کاتالیست در حلال هپتان تهیه شد و به آن کمک کاتالیست، هگزاکلرواتان و ۲، ۵-دی متیل پیرول افزوده شد و محلول حاصل هم زده شد. سپس محلول به دست آمده به راکتور تزریق شد و راکتور در دما و فشار موردنظر تنظیم شد تا واکنش تریمرشدن انجام شود.



شکل ۷- تأثیر نسبت مولی Al/Cr روی بازده تولید ۱-هگزن (g 1-C<sub>6</sub>/gr Cr.h)، شرایط واکنش: فشار اتیلن = ۲۷ بار، حلال = n-هپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست = تری اتیل آلومینیوم، دما = ۹۰ درجه سانتی‌گراد، شتاب‌دهنده: هگزاکلرواتان، لیگاند = پیرول، دور همزن = ۸۰۰ دور بر دقیقه، زمان = ۳۰ دقیقه، غلظت کاتالیست = ۱/۰ میلی مول.

#### تأثیر نسبت مولی Al/Cr با استفاده از لیگاند پیرول

نتیجه‌های به‌دست آمده از سامانه کاتالیستی همگن {کرومیوم ۲-اتیل هگزانات، پیرول، کمک کاتالیست و هگزاکلرواتان} در جدول ۱ آمده است. اثر نسبت Al/Cr بر بازده کاتالیست و گزینش‌پذیری تولید ۱-هگزن بررسی شد. بازده کاتالیست، نه تنها وابسته به طبیعت کمک‌کاتالیست بلکه وابسته به نسبت مولی Al/Cr است. واکنش تریمرشدن با استفاده از کمک‌کاتالیست TEA انجام و نسبت مولی کمک‌کاتالیست تغییر داده شد.

کمک‌کاتالیست علاوه بر حذف آلودگی‌های آب و اکسیژن موجب تشکیل آنیون پیروئید از پیرول و فعال‌سازی کمپلکس شش‌کتوردینه‌ی کروم از طریق واکنش شیمیایی می‌شود. طبق شکل ۷ بازده کاتالیست با افزایش نسبت Al/Cr نخست افزایش می‌یابد که به دلیل احیاء آسان کرومیوم است. کاهش بازده

جدول ۱- بررسی اثر روش‌های گوناگون انجام واکنش تریمرشدن روی بازده و گزینش پذیری تولید ۱-هگزن.

شماره آزمایش	۱- هگزن (mL)	1-C <sub>6</sub> in C <sub>6</sub> wt%	بازده g 1-C <sub>6</sub> /g Cr h	درصد تبدیل اتیلن	1-C <sub>6</sub> Wt%	C <sub>8</sub> Wt%
۵	۸۱	۹۲	۱۹۳۸۵۰	۶۰	۱۹٫۴	۰٫۰۲
۶	۵۵	۸۷	۱۳۱۶۱۰	۴۲	۱۳٫۲	۰٫۰۲
۷	۲۸	۹۰	۶۸۳۵۰	۴۱	۶٫۸	۰٫۰۱

شرایط واکنش: فشار اتیلن=۲۷ بار، حلال= n-هیپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست=تری اتیل آلومینیوم، دما=۹۰ درجه سلسیوس، شتاب‌دهنده: هگزاکلرواتان، لیگاند=۲، ۵-دی متیل پیروول، دوره‌همزن=۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت کاتالیست=۱/۰ میلی مول، نسبت مولی ۲، ۵-دی متیل پیروول: کروم ۱:۶.

جدول ۲- بررسی اثر لیگاند در واکنش تریمرشدن اتیلن.

شماره آزمایش	نوع لیگاند	۱- هگزن (mL)	1-C <sub>6</sub> in C <sub>6</sub> wt%	بازده g 1-C <sub>6</sub> /g Cr h	درصد تبدیل اتیلن	1-C <sub>6</sub> wt%	C <sub>8</sub> Wt%
۵	DMP	۸۱	۹۲	۱۹۳۸۵۰	۶۰	۱۹٫۴	۰٫۰۲
۲	پیروول	۲۵	۷۴	۶۰۲۳۰	۱۹	۶٫۰	۰٫۰۲

شرایط واکنش: حلال= n-هیپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست=تری اتیل آلومینیوم، دما=۹۰ درجه سلسیوس، شتاب‌دهنده: هگزاکلرواتان، دوره‌همزن=۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت کاتالیست=۱/۰ میلی مول، نسبت مولی ۲، ۵-دی متیل پیروول: کروم ۱:۶.

به‌دلیل کارایی بهتر در طول کاتالیز کردن، ترجیح داده می‌شود. این مشتق پیروولی به‌دلیل پایداری بالاتر آن در برابر هوا، نور و دما از نقطه‌نظر عملی نیز ترجیح داده می‌شود.

تریمرشدن اتیلن با استفاده از لیگاندهای پیروول و ۲، ۵-دی متیل پیروول در شرایط یکسان انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آن در جدول ۳ آورده شده است که میزان گزینش پذیری ۱- هگزن برای لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیروول ۹۲ درصد و پیروول ۷۴ درصد به‌دست آمد. همچنین بازده در حضور پیروول نسبت به ۲، ۵-دی متیل پیروول به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. مکانیسم تریمرشدن اتیلن با لیگاند پیروول در شکل ۶ نشان داده شده است. وجود استخلاف متیل بر روی لیگاند پیروول و ازدحام فضایی ناشی از آن، موجب می‌شود که حدواسط کروما سیکلو هپتان در مرحله‌ی ۴ به آسانی شکسته و ۱-هگزن آزاد شود که می‌تواند علت اختلاف در گزینش پذیری و بازده به‌دست آمده باشد.

#### بررسی اثر حلال در واکنش تریمرشدن

به‌منظور بررسی اثر حلال در واکنش تریمرشدن با ثابت در نظر گرفتن روش تریمرشدن و سایر پارامترها، اثر حلال‌های تولوئن، هیپتان و هگزان بررسی شد. بر اساس شکل ۸ کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانوات در حلال هیپتان نرمال بیش‌ترین بازده را نشان می‌دهد. به‌دلیل حلالیت پایین کمک‌کاتالیست

طبق جدول ۲، روش اول بیش‌ترین تأثیر را روی میزان بازده کاتالیست دارد. از آن جایی که با افزودن کمک‌کاتالیست به کاتالیست سایت‌های کروم فعال می‌شوند، افزودن آن به کاتالیست پیش از تزریق به راکتور می‌تواند موجب کاهش بازده کاتالیست شود. همچنین تأثیر کم‌تری روی گزینش‌پذیری دارد زیرا در گزینش‌پذیری بحث ممانعت فضایی لیگاند مطرح است که در این سه روش لیگاند مورد استفاده یکسان بود.

#### بررسی اثر استخلاف لیگاند روی بازده تولید ۱-هگزن با استفاده از کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانوات

لیگاندهای آنیونی دسته‌ای از لیگاندها برای تریمرشدن اتیلن بر پایه‌ی کروم هستند. سامانه‌های کروم بر پایه‌ی لیگاندهای آروماتیک در دسته‌ی لیگاندهای آنیونی قرار دارند. این لیگاندها اغلب در حضور یک باز پروتون‌زدایی می‌شوند تا گونه‌های آنیونی برای کئوردینه شدن با کروم تشکیل شوند. رزونانس سامانه، نیروی محرکه تشکیل گونه‌های آنیونی است. ویژگی رایج این سامانه‌های آروماتیکی این است که توسط تری آلکیل آلومینیوم‌ها فعال می‌شوند که در مقایسه با آلکیل آلومینوکسان‌ها به‌مقدار چشمگیری کم‌هزینه‌تر است. لیگاندهای پیرولیل (Pyrolyl)، از جمله لیگاندهایی هستند که به عنوان لیگاندهای آروماتیکی در تریمرشدن اتیلن گزارش شده‌اند. ۲، ۵-دی متیل پیروول (DMP)

جدول ۴- بررسی اثر حلال روی بازده و گزینش پذیری تولید ۱- هگزن.

شماره آزمایش	حلال	۱- هگزن (mL)	I-C <sub>6</sub> in C <sub>6</sub> wt%	بازده g I-C <sub>6</sub> /g Cr h	درصد تبدیل اتیلن	I-C <sub>6</sub> wt%	C <sub>8</sub> wt%
۵	هپتان	۸۱	۹۲	۱۹۳۸۵۰	۶۰	۱۹٫۴	۰٫۰۲
۸	هگزان	۵۷	۹۰	۱۳۷۹۴۰	۳۵	۱۳٫۸	-
۹	تولوئن	-	-	۴۰۰	-	۰٫۰۰۴	۰٫۰۲۰

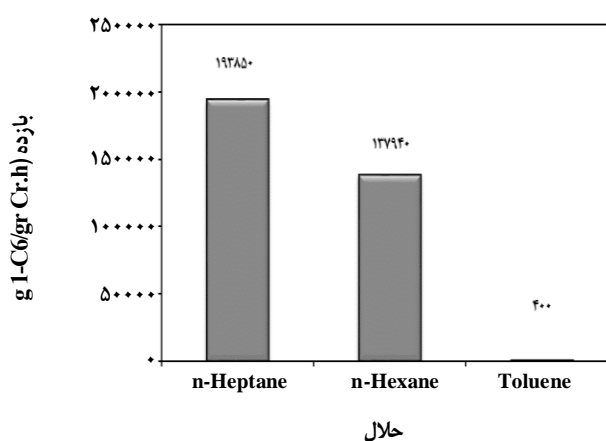
شرایط واکنش: فشار اتیلن = ۲۷ بار، حلال = n-هپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست = تری اتیل آلومینیوم، دما = ۹۰ درجه سلسیوس، شتاب‌دهنده: هگزاکلرواتان، لیگاند = ۲، ۵-دی متیل پیروول، دوره‌همزن = ۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت کاتالیست = ۰٫۱ میلی مول، نسبت مولی = ۲، ۵-دی متیل پیروول: کروم = ۱:۶.

در فشارهای بالاتر اتیلن است. با افزایش فشار اتیلن بازده تولید ۱- هگزن و همچنین میزان فرآورده‌های جانبی افزایش پیدا می‌کند. همان‌گونه که در هر دو مکانیسم رشد زنجیره و حلقه متاسیکلی اشاره شد اولیگومر شدن اتیلن با کئوردینه شدن اتیلن به مرکز فعال کروم آغاز می‌شود. افزایش فشار اتیلن منجر به افزایش سرعت و غلظت اتیلن در فاز مایع می‌شود ولی به‌طور کلی گزینش‌پذیری ۱- هگزن کاهش می‌یابد. زیرا در فشار بالای اتیلن، ۱-هگزن تولیدشده وارد حدواسط متالاسیکلی می‌شود و اولفین‌های بالاتر تولید می‌شوند.

آزمایش شماره ۱۱ در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس انجام شد، طبق توضیح‌های افزایش فشار باعث افزایش بازده می‌شود اما چون با افزایش دما سایت‌های کروم غیر فعال می‌شوند در نتیجه بازده کاهش پیدا کرد.

### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی سامانه کاتالیستی چهارجزیی تولید اولفین متشکل از منبع کرومیوم، ترکیب حاوی پیروول، آلکیل فلزی و ترکیب هالیدی در حضور اتیلن به‌عنوان خوراک تهیه شد. در این سامانه کاتالیستی، منبع کرومیومی ترکیب حاوی کرومیوم (III) با نام کرومیوم (III) تریس (۲-اتیل هگزانات) یا Cr(EH) است. آلکیل فلزی ذکر شده، آلکیل فلزی هیدرولیز نشده تری اتیل آلومینیوم است و ترکیب حاوی پیروول نیز ۲، ۵-دی متیل پیروول است. منبع هالیدی موردنظر، هگزاکلرواتان است که به‌عنوان شتاب‌دهنده عمل می‌کند. بازده کاتالیست با افزایش نسبت Al/Cr تا ۴۰ افزایش یافت. افزایش کمک کاتالیست به کاتالیست پیش از تزریق به راکتور موجب کاهش بازده کاتالیست می‌شود، بنابراین بهترین روش برای انجام واکنش تریمر شدن ساخت محلول همگن کاتالیست - لیگاند و محلول کمک کاتالیست - ترکیب کلردار



شکل ۸- تأثیر حلال بر روی قابلیت تولید ۱-هگزن

تری اتیل آلومینیوم در حلال تولوئن، کاتالیست در این حلال بازده بسیار کم‌تری از خود نشان می‌دهد. طبق شکل ۸، بازده کاتالیست در نرمال - هپتان و نرمال هگزان بسیار بالاتر از حلال تولوئن است که مربوط به حلالیت مناسب کاتالیست و فرآورده‌ی ۱- هگزن در حلال هپتان و هگزان است. نتیجه‌ها نشان دادند که در نرمال هپتان، قابلیت تولید ۱- هگزن به بیش از ۱۹۳۸۵۰ گرم ۱- هگزن/گرم کروم در ساعت می‌رسد (جدول ۴).

### بررسی اثر فشار در واکنش تریمر شدن

نتیجه‌های تریمر شدن اتیلن در دمای ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، حلال n-هپتان، کمک کاتالیست تری اتیل آلومینیوم، شتاب‌دهنده هگزاکلرواتان، لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیروول و غلظت ۰٫۱ میلی‌مول کاتالیست کرومیوم ۲-اتیل هگزانات در سه فشار متفاوت در جدول ۵ آمده است. غلظت اتیلن تا حد زیادی روی رفتار کاتالیستی کمپلکس تأثیرگذار است. افزایش بازده با فشار اتیلن شاید مربوط به پایداری بیش‌تر کاتالیست و حلالیت بالاتر اتیلن

جدول ۵ - بررسی اثر فشار روی بازده و گزینش پذیری تولید ۱-هگزن.

C <sub>8</sub> Wt%	1-C <sub>6</sub> wt%	درصد تبدیل اتیلن	بازده g 1-C <sub>6</sub> /g Cr h	1-C <sub>6</sub> in C <sub>6</sub> wt%	۱-هگزن (mL)	فشار	شماره آزمایش
۰/۰۱	۹/۱	۴۲	۹۰۷۰۰	۹۹	۳۸	۲۵	۱۰
۰/۰۲	۱۹/۴	۶۰	۱۹۳۸۵۰	۹۲	۸۱	۲۷	۵
۰/۰۲	۱۳/۴	۳۹	۱۳۴۴۰۶	۸۷	۵۶	۳۵	۱۱ ×

شرایط واکنش: حلال = n-هپتان (۴۰۰ میلی لیتر)، کمک کاتالیست = تری اتیل آلومینیوم، دما = ۹۰ درجه سلسیوس، شتاب دهنده: هگزاکلرواتان، لیگاند = ۲، ۵-دی متیل پیروول، دور همزن = ۸۰ دور بر دقیقه، زمان = ۳۰ دقیقه، غلظت کاتالیست = ۱/۰ میلی مول، نسبت مولی = ۲، ۵-دی متیل پیروول: کروم = ۱:۰۶.

شامل کرومیوم (III) تریس (۲-اتیل هگزانوات)، لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیروول، تری اتیل آلومینیوم و هگزاکلرواتان، اتیلن به طور گزینشی به ۱-هگزن تبدیل می شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

به صورت دوتایی و جداگانه است (آزمایش ۵). بهترین حلال برای تریمر شدن اتیلن حلال آلیفاتیک n-هپتان است. افزایش فشار اتیلن موجب بالا رفتن تولید ۱-هگزن شد. تریمر شدن در حضور لیگاند ۲، ۵-دی متیل پیروول بازده و گزینش پذیری بالاتری نشان می دهد. نتیجه ها نشان دادند که با استفاده از سامانه کاتالیستی

## مراجع

- [1] Stephan P.S., Normen P., Bhaskar R.A., Sven H., Bernd H.M., Anke S., Uwe R., Mohammed H., A Selective Chromium Catalyst System for the Trimerization of Ethene and Its Coordination Chemistry, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **8**: 1167-1171 (2010).
  - [2] Rozhko E., Bavykina A., Osadchii D., Makkee M., Gascon J., Covalent Organic Frameworks as Supports for a Molecular Ni Based Ethylene Oligomerization Catalyst for the Synthesis of Long Chain Olefins, *Journal of Catalysis*, **345**: 270-280 (2017).
  - [3] Belov G.P., Matkovsky P.E., Processes for the Production of Higher Linear Alpha Olefins, *Petroleum Chemistry*, **50**(4): 283-289 (2009).
  - [4] Lappin G.R., Nemeč L.H., Sauer J.D., Wagner J.D., "Higher Olefins; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **17**: 709-728 (2000).
  - [5] Kissin Y.V., "Polymers of Higher Olefins. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York (2005).
  - [6] Elowe P.R., McCann C., Pringle P.G., Spitzmesser S.K., Bercaw J. E., Nitrogen-Linked Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerizations, *Journal of Organometallic*, **25**(22): 5255-5260 (2006).
  - [7] Baralt E.J., Carney M.J., Cole J.B., Chevron Chemical Company, Olefin Oligomerization Catalyst and Process Employing and Preparing Same, *U.S. Patent 5,780,698* (1998).
- [۸] عابدی، ص؛ حدادی اصل، و، پلی اولفین ها، انتشارات شرکت ملی صنایع پتروشیمی، ص. ۳۱۳ (۱۳۹۰).

- [9] N. Syed, SRI Consulting, "Process Economics Program Report 12E, Linear Alpha Olefins December", (2008).
- [۱۰] ممیز، فروغ؛ توفیقی داریان، جعفر؛ علیزاده، علی محمد، اثر بارگذاری فلزهای سرییم و زیرکونیم بر پایه HZSM-5 برای تولید الفین های سبک از نفتا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۳: ۳۷ تا ۴۷ (۱۳۹۳).
- [11] Vilms A.I., Babenko I.A., Bezborodov V.A., Ivanov A.V., Belov, G.P., [Ethylene Oligomerization over Chromium \(III\) Complexes with Pyrrole Derivatives](#), *Petroleum Chemistry*, **57**(3): 244-250 (2017).
- [12] Connor D.S., The Procter & Gamble Company, [Surfactant Manufacture](#), *U.S. Patent 6,166,262* (2000).
- [13] Zahoor M.A., Al-Sherehy F., Olabisi O., Abdillahi M.M., Saeed M.R., Saudi Basic Industries Corporation, [Catalyst and Process for Ethylene Oligomerization](#), *U.S. Patent 6,184,428* (2001).
- [14] Hedrich L.W., Kresge A.N., Williamson R.C., Chevron Chemical Company, [Saturate Reduction in Normal Alpha Olefins Using a Cobalt-Containing Transalkylation Catalyst](#), *U.S. Patent 5,510,556* (1996).
- [15] Plaksunov T.K., Belov G.P., Potapov S.S., "Higher Linear  $\alpha$ . Olefins and Ethylene Copolymers on Their Basis: Production and Application", IPCP RAS, Chernogolovk, (2008).
- [16] Britovsek G.J., Cohen S.A., Gibson V.C., Maddox P.J., van Meurs M., [Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear  \$\alpha\$ -Olefins with a Poisson Distribution](#). *Angewandte Chemie International Edition*, **41**(3): 489-491 (2002).
- [17] Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghighi M., Salehi-Mobarake H., [Synthesis and Optimization of Ethylene Trimerization using \[bis-\(2-dodecylsulfanyl-ethyl\)-amine\]CrCl<sub>3</sub> Catalyst](#), *Catalysis Letters*, **141**(3): 474-480, (2011).
- [18] Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghighi M., [High Productive Ethylene Trimerization Catalyst Based on CrCl<sub>3</sub>/SNS Ligands](#), *Catalysis Letters*, **141**(8), 1191-1198, (2011).
- [19] Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghighi M., farandpour A., Rezazade Z., Fallahi M., [Preparation of LLDPE Through Tandem Ethylene Polymerization Using Chromium and zirconium catalysts](#), *Iranian Polymer Journal*, **24**(8):621, (2015).
- [20] Luo H.K., Li D.G., Li S., [The Effect of Halide and the Coordination Geometry of Chromium Center in Homogeneous Catalyst System for Ethylene Trimerization](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **221**(1): 9-17 (2004).
- [21] Web of science, 2017
- [22] Manyik R. M., Walker W. E., Wilson T. P., Union Carbide Corporation, [Continuous Processes for the Production of Ethylene Polymers and Catalysts Suitable Therefor](#), *U.S. Patent 3,300,458* (1967).

- [23] Reagan W.K., Phillips Petroleum Company, Process for Olefin Polymerization, *E.P. Patent 0,417,477* (1991).
- [24] Reagan W.K., Symp. Prepr. Conv. Light Olefins, *Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, **34**: 583 (1989).
- [25] Tanaka E., Urata H., Oshiki T., Aoshima T., Kawashima R., Iwade S., Nakamura H., Katsuki S., Okanu T., [Process for Producing alpha-Olefin Oligomer Compositions](#), *U.S. Patent 5,750,817* (1998).
- [26] Araki Y., Nakamura H., Nanba Y., Okano T., [Mitsubishi Chemical Corporation, Process for Producing  \$\alpha\$ -Olefin Oligomer](#), *U.S. Patent 5,856,612* (1999).
- [27] Dennett J.N., Gillon A.L., Heslop K., Hyett D.J., Fleming J.S., Lloyd-Jones C.E., Orpen A.G., Pringle P.G., Wass D.F., Scutt J.N., Weatherhead R.H., [Diphosphine Complexes of Nickel \(II\) are Efficient Catalysts for the Polymerization and Oligomerization of Ethylene: Steric Activation and Ligand Backbone Effects](#), *Organometallics*, **23**(26): 6077-6079 (2004).
- [28] Wass D.F., [Chromium-Catalysed Ethene Trimerisation and Tetramerisation—Breaking the Rules in Olefin Oligomerisation](#), *Dalton Transactions*, **8**: 816-819 (2007).
- [29] Carter A., Cohen S.A., Cooley N.A., Murphy A., Scutt J., Wass D.F., [High Activity Ethylene Trimerisation Catalysts Based on Diphosphine Ligands](#), *Chemical Communications*, **8**: 858-859 (2002).
- [30] McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Hu C., Englert U., Dixon J.T., Grove C., [Novel Cr-PNP Complexes as Catalysts for the Trimerisation of Ethylene](#), *Chemical Communications*, **3**: 334-335 (2003).
- [31] McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U., [First Cr\(III\)–SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-Hexene](#), *Journal of the American Chemical Society*, **125**(18): 5272-5273 (2003).
- [32] Wöhl A., Müller W., Peitz S., Peulecke N., Aluri B.R., Müller B.H., Heller D., Rosenthal U., Al-Hazmi M.H., Mosa F.M., [Influence of Process Parameters on the Reaction Kinetics of the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene](#), *Chemistry-A European Journal*, **16**(26): 7833-7842 (2010).
- [33] Temple C.N., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., [New Insight Into the Role of the Metal Oxidation State in Controlling the Selectivity of the Cr-\(SNS\) Ethylene Trimerization Catalyst](#), *Organometallics*, **26**(18): 4598-4603 (2007).
- [34] Albahily K., Shaikh Y., Ahmed Z., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R., [Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS System](#), *Organometallics*, **30**(15): 4159-4164 (2011).

- [35] Luo W., Li A., Liu S., Ye H., Li Z., [2-Benzimidazol-6-pyrazol-pyridine Chromium \(III\) Trichlorides: Synthesis, Characterization, and Application for Ethylene Oligomerization and Polymerization](#), *Organometallics*, **35**(17): 3045-3050 (2016).
- [36] Freeman J.W., Buster J.L., Knudsen R.D., Phillips Petroleum Company, Olefin production, *U.S. Patent 5,856,257* (1999).
- [37] Freeman J.W., Ewert W.M., Kreischer B.E., Knudsen R.D., Cowan G.D., Chevron Phillips Chemical Company Lp, [Olefin production](#), *U.S. Patent 6,455,648* (2002).
- [38] Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H.G., [Roles of Chloro Compound in Homogeneous \[Cr \(2-ethylhexanoate\)<sub>3</sub>/2,5-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro compound\] Catalyst System for Ethylene Trimerization](#), *Applied Catalysis A: General*, **193**(1): 29-38 (2000).
- [39] Jiang T., Ji R., Chen H., Cao C., Mao G., Ning Y., [Effect of Alkylaluminum Activators on Ethylene Trimerization Based on 2,5-DMP/Cr\(III\)/TCE Catalyst System](#), *Chinese Journal of Chemistry*, **29**(6): 1149-1153 (2011).
- [40] Briggs J.R., [The Selective Trimerization of Ethylene to hex-1-ene](#), *Chemical Communications*, **11**: 674-675 (1989).
- [41] Werner J.R., Grova C., Steynberg J.P., Stark K.B., Huyser J.J., Steynberg P.J., [A DFT Study Toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization](#), *Organometallic*, **23**: 1207 (2004).
- [42] Emrich R., Heinemann O., Jolly P.W., Kruger C., Verhovnik G.P., [The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene](#), *Organometallics*, **16**(8): 1511-1513 (1997).
- [43] M. Heravi M., Sadjadi S., Hekmatshoar R., Abdi Oskooie H., Bamoharram F., [Keggin-Type Heteropolyacids-Catalyzed One Pot Oxidation-Trimerization of Alcohols into 2,4,6-Trisubstituted-1,3,5-Trioxanes](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **28**(2):131-136 (2009).