

واژه‌های کلیدی:

۱-هگزن
آلفا آلفین
کاتالیزور پایه کروم
لیگاند
اتیلن

مروری بر تولید گزینشی ۱-هگزن از اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی پایه کروم

زهرا محمدنیا^{۱*}، ابراهیم احمدی^۲، زینت رضازاده^۲

۱ زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی

۲ زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، بخش شیمی

چکیده ...

با توجه به گرایش روز افزون فهم فرآیندهای الیگومرشدن اتیلن و پیشرفت آن در محیط‌های دانشگاهی و صنعتی، کاتالیزورهای گزینش‌پذیر کروم برای تریمرشدن اتیلن در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مهم‌ترین محصول حاصل از الیگومرشدن اتیلن، آلفا آلفین‌های خطی هستند که در تولید محصولات از قبیل کمک‌مونومرها، مواد فعال در سطح و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. حدود نیمی از کمک‌مونومرهایی مانند ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن برای تولید پلی‌اتیلن خطی سبک (LLDPE) مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور معمول، تولید LLDPE از طریق فرآیند دو مرحله‌ای شامل تولید کمک‌مونومر و کوپلیمر در دو راکتور مجزا صورت می‌گیرد. این در حالی است که فناوری جدید فرآیندهای کاتالیزوری آبشاری، به تولید LLDPE مورد نظر در راکتور می‌انجامد. در این مقاله، مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه تولید گزینشی ۱-هگزن از اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی پایه کروم صورت گرفته است. همچنین استفاده از آن‌ها برای تولید پلی‌اتیلن خطی سبک به روش آبشاری یا درجا نیز بررسی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

۱ مقدمه

تولید تجاری آلفاآلفین‌ها به دهه ۱۹۶۰ برمی‌گردد. آلفا آلفین‌های خطی حد واسط‌های بسیار مهم در تولید کویل‌ها، شوینده‌ها، روان‌کننده‌های سنتزی و الکل‌های نرم‌کننده هستند. جدول ۱، کاربرد برش‌های مختلف این ترکیبات کلیدی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ کاربردهای برش‌های مختلف آلفاآلفین‌ها

طول زنجیر	محصولات نهایی
$C_4 - C_8$	پلیمرها و کویل‌های پلی اتیلن
$C_6 - C_{18}$	اسیدهای چرب سبک و مرکاپتان
$C_6 - C_{10}$	الکل نرم‌کننده و تولید نرم‌کننده
$C_{10} - C_{12}$	پلی آلفا آلفین‌ها به عنوان پایه در ساخت روان‌کننده‌های سنتزی
$C_{10} - C_{16}$	الکل‌های مصرفی در پاک‌کننده‌ها
$C_{16} - C_{18}$	مواد فعال در سطح و افزودنی‌های روغن
$C_{20} - C_{30}$	مواد شیمیایی حفاری و میدان‌های نفتی جایگزینی برای واکس

روش‌های تولید آلفاآلفین‌های خطی شامل شکستن حرارتی، آبیگری از الکل‌ها، ایزومر شدن آلفین‌های داخلی، جداسازی یا تصفیه و الیگومر شدن اتیلن است. امروزه آلفاآلفین‌های خطی تجاری منحصراً با الیگومر شدن اتیلن تولید می‌شوند. امروزه تولیدکننده‌های آلفاآلفین‌ها بسته به شیمی فرایند به دو دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شوند [۱]:

۱. تولیدکننده‌های چندمحصوله (Full range)
 ۲. تولیدکننده‌های تک محصوله (One-purpose)
- بزرگترین تولیدکننده‌های چندمحصوله آلفاآلفین‌ها، شل (Shell)، آموکو (BP Amoco) و شورون فیلیپس (Chevron Phillips) هستند [۲]. خصوصیت ذاتی این دسته از فرایندهای الیگومر شدن چندمحصوله، توزیع ریاضی پهنی (شولتز-فلوری (Schulz-Flory) یا پواسون (Poisson)) از الیگومرهاست که با نیاز بازار انطباق ندارد. با توجه به اینکه هر بخش از بازار آلفاآلفین‌ها ویژگی‌های متفاوتی از نظر حجم بازار، رشد، جغرافیا، سرویس‌های فنی و نیازمندی‌های منطقی دارند، توزیع گسترده محصولات چالش جدی برای تولیدکننده‌ها به‌شمار می‌رود. تلاش‌های انجام‌شده برای هدایت توزیع ریاضی آلفین‌ها به سمت کومونومرهای باارزش‌تر مانند ۱-هگزن و ۱-اُکتن [۳] نیازمند هزینه‌های

بسیار بالا و پیچیدگی‌های عملی است. به دلیل شیمی کاملاً متفاوت آلفاآلفین‌ها، مسیرهای تک‌محصولی اندکی برای تولید آلفاآلفین‌ها وجود دارد به عنوان مثال [۱]:

- ۱- کومونومر ۱-بوتن از طریق دیمر شدن اتیلن تولید می‌شود.
- ۲- کومونومر ۱-هگزن از طریق تریمر شدن اتیلن توسط شرکت شورون فیلیپس ساخته می‌شود.
- ۳- آلفاآلفین‌های ۱-هگزن و ۱-اُکتن در کارخانه ساسول آفریقای جنوبی از بخارات سیتول (Synthol) استخراج می‌شوند. اگرچه این فرایند هم می‌تواند به‌عنوان روش تک محصوله برای آلفاآلفین‌های ویژه در نظر گرفته شود اما کاملاً متفاوت از فرایندهای ذکر شده در بالا است چون براساس الیگومر شدن انتخابی اتیلن نیست.

با توجه به مشکلاتی که تولیدکننده‌های چند محصولی با آن روبرو هستند، بیشتر واحدهای تحقیقاتی روی روش‌های جدید تک محصوله برای تولید کومونومرهای آلفاآلفینی متمرکز شده‌اند. روشی که امروزه به دلیل کارایی و ارزش اقتصادی بالا مورد توجه قرار گرفته، الیگومر شدن گزینشی اتیلن به ویژه تریمر شدن اتیلن است. به دلیل این مشکلات، علاقه به تحقیقات دانشگاهی و صنعتی در راستای تولید گزینشی آلفاآلفین‌ها افزایش پیدا کرده است. از آنجایی که اولین سامانه‌های کاتالیزوری تریمر شدن گزینش‌پذیر بر پایه فلز کروم معرفی شد، توجه محققان به سمت این کاتالیزورها معطوف گشت.

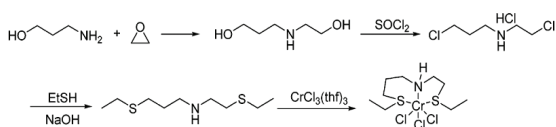
۲ تاریخچه تریمر شدن اتیلن

مانیک (Manyik) و همکارانش، محققان شرکت UCC برای اولین بار توانایی کاتالیزورهای کروم را در الیگومر شدن اتیلن گزارش کردند [۴]. آن‌ها در حین پلیمر شدن اتیلن توسط کرومیوم ۲-اتیل هگزانوات فعال شده با تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم، تشکیل ۱-هگزن را به جای پلیمر مشاهده کردند. افزایش لیگاند ۱ و ۲-دی متوکسی اتان به مخلوط کاتالیزور، موجب افزایش فعالیت آن و تشکیل ۱-هگزن بیشتر شد. اولین نمونه از سامانه با فعالیت و گزینش‌پذیری بالا برای الیگومر شدن اتیلن توسط فرآیند فیلیپس با ترکیبات پیرولی به عنوان لیگاند مورد بررسی قرار گرفت [۳]. استفاده گسترده از کاتالیزورهای کروم-سیکلوپنتادی‌انیل برای پلیمر شدن اتیلن و شباهت الکترونی و فضایی این لیگاندها با لیگاند پیرول، دلایل مهمی برای انتخاب پیرول به عنوان لیگاند در فرآیند فیلیپس بود. بعد از آن، تحولات و پیشرفت‌های زیادی توسط شرکت فیلیپس و دیگران

در فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور هستند. مک گینس (McGuinness) در مقالاتش، حضور ۰/۱۶٪ پلیمر را برای این کاتالیزورها گزارش کرد و این سامانه را با عنوان تریمرشدن ساسول با لیگاند SNS معرفی کرد. حضور هیدروژن بر روی اتم مرکزی نیتروژن در این لیگاند فاکتور بسیار مهمی در عملکرد کمک کاتالیزور و افزایش فعالیت کاتالیزور است. در صورتی که حضور گروه‌های متیل یا بنزیل در همین موقعیت موجب کاهش فعالیت کاتالیزور و افزایش تولید پلیمر تا ۳۰/۶٪ و ۶۶/۷٪ گشت [۹ و ۱۰]. همچنین این محققان کاتالیزورهای مشابه بر پایه فلز مولیبدن برای الیگومرشدن اتیلن گزارش کردند [۱۱]. آن‌ها با استفاده از کاتالیزور مولیبدن در حالت اکسایش‌های (I)، (IV)، (III) هیچ‌گونه فعالیت و گزینش پذیری را برای تولید ۱-هگزن مشاهده نکردند. کاتالیزور Cr(III) حاوی لیگاند نامتقارن SNS که توسط مک گینس و همکارانش پیشنهاد شد، در مقایسه با کاتالیزورهای نشان داده شده در شکل ۲ گزینش پذیری (۷۹/۳٪ برای ۱-هگزن) و فعالیت (g/g(Cr).h) ۱۴۷۷۰ (پایین تری نشان داد [۹]. شکل ۳، روش کلی سنتز لیگاند نامتقارن SNS توسط مک گینس را نشان می‌دهد.

عملکرد بی سابقه این کاتالیزورها موجب پژوهش بیشتر روی سایر مشتقات این لیگاندها گشت. در این راستا لیگاندهای سه دندانه‌ی متفاوتی مانند: SPS، PSP، SSS، SOS و MeC((CH₂)₂SR) بررسی شدند. لیگاندهای SPS و PSP فعالیت و گزینش پذیری بالایی برای ۱-هگزن دارند که در مقایسه با لیگاند SNS کمتر است [۹]. کاتالیزور Cr(III) حاوی لیگاند تری تیواتر ((S((CH₂)₂S(CH₂)₂CH₃))، ۷۱/۴٪ گزینش‌پذیری برای ۱-هگزن و ۲۷/۱٪ برای مشتق‌های لیگاند SNS با کاتالیزورهای متالوسن برای فعالیت‌های آبشاری (الیگومرشدن/پلیمرشدن) در ادامه به تفصیل اشاره خواهد شد.

محمّدنیا و همکارانش در سال ۲۰۱۱، کاتالیزورهای جدیدی از خانواده لیگاندهای SNS با گزینش‌پذیری بالاتر از ۹۹٪ برای تولید ۱-هگزن معرفی کردند (شکل ۴) [۱۳ و ۱۴]. بیشترین فعالیت تولید ۱-هگزن برای کاتالیزور ۲ و ۳



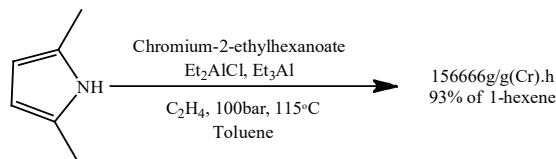
شکل ۳ روش کلی سنتز لیگاند نامتقارن SNS [۹].

ثابت شد. از آن جمله ریگان (Reagan) و همکارانش از سامانه کاتالیزوری فعال {کروم(III) آلکانوات-پیرول-تری-اتیل‌آلومینیوم} برای کاربردهای صنعتی استفاده کردند [۵]. طبق شکل ۱، لیگاند ۲ و ۵ دی‌متیل پیرول و کمک کاتالیزور کلرو دی‌اتیل آلومینیوم برای تولید ۱-هگزن با فعالیت و گزینش‌پذیری بالا استفاده شده است [۶]. در ادامه شرکت میتسوییچی (Mitsubishi Chemical Company) از کمک کاتالیزور تریس (پنتافلوئوروفیل) بوران به همراه مخلوط کاتالیزوری فیلیپس، به عنوان سامانه کاتالیزوری با فعالیت $3/78 \times 10^6$ g/Cr.h استفاده کرد [۷].

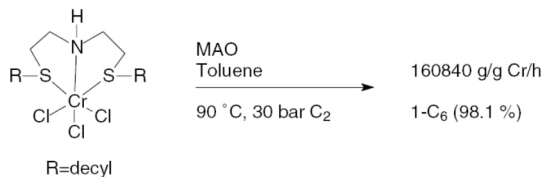
در نهایت فناوری فرآیند تریمرشدن فیلیپس به طور موفقیت آمیز در سال ۲۰۰۳ با تولید سالانه ۴۷۰۰۰ تن ۱-هگزن، برای اولین بار در قطر تجاری شد [۸ و ۹]. بعد از موفقیت استثنائی شرکت فیلیپس، بررسی بر روی لیگاندهای مشابه پیرول از لحاظ الکترونی و فضایی، مانند سیکلوپنتادی‌اتیل، مالئیمید و بنزیل بورات برای واکنش تریمرشدن آغاز شد.

۳ تریمرشدن اتیلن با استفاده از لیگاندهای حاوی دهندهای نیتروژن و سولفور

در سال ۲۰۰۳، محققان ساسول، کاتالیزورهای Cr(III) با لیگاندهای ۳ دندانه‌ی متفاوت (R(RS(CH₂))₂N(H)) = آلکیل/آریل) را گزارش کردند [۸ و ۷]. تجزیه و تحلیل ساختار بلوری این کاتالیزور با اشعه X، آرایش هشت وجهی را تأیید کرد. شکل ۲، تریمرشدن اتیلن این سامانه با فعالیت و گزینش‌پذیری فوق‌العاده در حضور کمک کاتالیزور MAO را نشان می‌دهد. طول زنجیر کربن، ممانعت فضایی در اطراف فلز مرکزی و حلالیت در حلال تولوئن از جمله عوامل مهم



شکل ۱ بازده تریمرشدن اتیلن توسط کمپلکس کروم-لیگاند ۲ و ۵ دی‌متیل پیرول [۶].

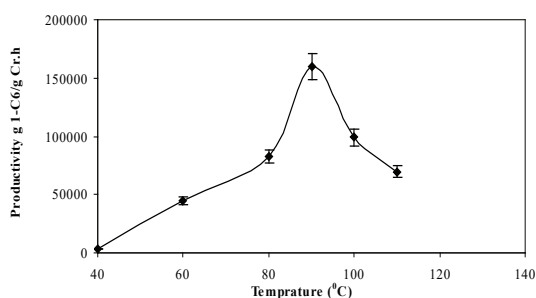


شکل ۲ بازده تریمرشدن اتیلن توسط کمپلکس کروم-لیگاند بیس (آلکیل/آریل سولفانیل اتیل) آمین [۸ و ۷].

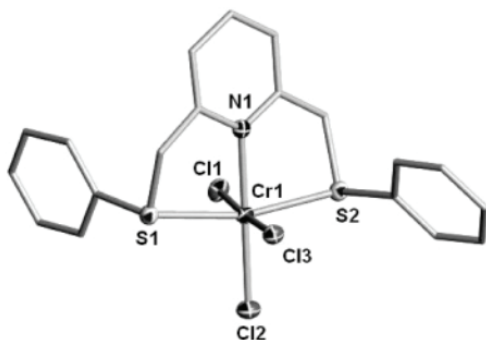
بالا بردن بیشتر فشار از نظر شرایط عملی و ایمنی امکان نداشت. به همین دلیل مطالعات بیشتر تحت فشار ۲۳ بار اتیلن انجام شدند. دمای ۹۰°C به عنوان بهترین دما برای انجام واکنش تریمرشدن اتیلن انتخاب شد. چون در این دما مکان‌های فعال مناسب به وجود می‌آیند (شکل ۵).

با افزایش بیشتر دما به دلیل تخریب ساختار کاتالیزور، فعالیت کاهش پیدا می‌کند. به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و گزینش پذیری قابل قبول ۱-هگزن، تحقیقات بیشتر در ۹۰°C انجام شدند.

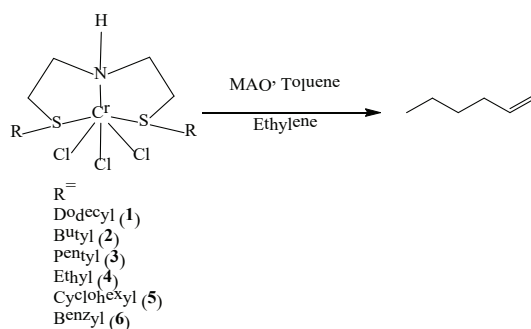
تمپل (Temple) و همکارانش لیگاندهایی مشابه SNS، حاوی ۶و۲ بیس (CH_2SR) -پیریدین (شکل ۶) معرفی کردند [۱۵]. برخلاف لیگاند SNS معمولی، در گیرشدن نیتروژن در حلقه آروماتیک موجب کاهش قابل توجه فعالیت شد. البته گزینش پذیری همچنان بالا است. در واکنش تریمرشدن کاتالیزورهای دارای استخلاف‌های فینیل و سیکلو هگزیل با اتیلن در دمای ۵۰°C و فشار ۳۵ بار، گزینش پذیری بالای ۹۹ درصد نسبت به ۱-هگزن مشاهده شد. در مورد استخلاف سیکلو هگزیل نیز افزایش نسبت Al/Cr تا ۵۰۰ موجب



شکل ۵ تأثیر دمای تریمرشدن اتیلن روی قابلیت تولید ۱-هگزن (g 1-C₆/g Cr.h) توسط کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین / (۱) CrCl₃



شکل ۶ ساختار کمپلکس هشت وجهی کروم-۶و۲ بیس (CH_2SR) -پیریدین [۱۵].



شکل ۴ طرح‌واره تولید ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزورهای CrCl₃/SNS

جدول ۲ نتایج تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای ۱-۶

فعالیت g 1-C ₆ /g Cr.h	1-C ₆ in %C ₆ wt	۱-هگزن (ml)	نام کاتالیزور
۱۵۹۰۰۰	۹۹/۹	۵۶	۱
۱۷۴۸۹۵	۹۹/۶	۶۱/۰۷	۲
۱۷۷۳۸۰	۹۹/۸	۶۲	۳
۱۰۴۱۰۰	۹۹/۷	۳۷	۴
۶۹۷۴۰	۹۹/۷	۲۵	۵
۹۰۵	۹۲/۶	۰/۳	۶

غلظت کاتالیزور = $9/2 \times 10^{-3}$ میلی‌مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = ۹۰°C، کمک کاتالیزور = ۷۰۰ اکی‌والان

(g 1-C₆/g Cr/h) ۱۷۷۳۸۰ و ۱۷۴۸۹۵ با طول زنجیر کربنی متوسط مشاهده شد که به دلیل ممانعت فضایی و حلالیت متوسط این کاتالیزورها بود. جدول ۲، اثر استخلاف روی اتم سولفور بر فعالیت این کاتالیزورها را نشان می‌دهد.

تأثیر عواملی مانند فشار اتیلن، دمای تریمرشدن، نوع حلال و مقدار کمک کاتالیزور بر فعالیت کاتالیزور و گزینش پذیری تولید ۱-هگزن بررسی شد. در پایان، فشار ۲۳ بار اتیلن، دمای ۹۰°C و مقدار ۷۰۰ اکی‌والان کمک کاتالیزور متیل آلومینوکسان در حلال تولوئن به عنوان شرایط بهینه برای این سامانه کاتالیزوری پیشنهاد داده شد. فعالیت با فشار اتیلن ارتباط مستقیم دارد که احتمالاً مربوط به پایداری بیشتر کاتالیزور و حلالیت بالاتر اتیلن در فشارهای بالاتر اتیلن است. گزینش پذیری (% ۹۹/۰۸) و فعالیت g 1-C₆/g Cr.h ۱۴۹۸۹۱ برای کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین / (۱) CrCl₃ در فشار ۲۳ بار به دست آمد. از طرفی

شد. آن‌ها علاوه بر حذف آلودگی‌های محیطی، سه نقش کلیدی را برای MAO در این واکنش‌ها در نظر گرفتند که عبارتند از (۱) پروتون‌زدایی از لیگاند، (۲) کاهش حالت اکسایشی فلز کروم و (۳) تولید آسان‌گونه کاتیونی. در این میان تمپل و همکارانش معتقدند عامل N-H در حضور کمک کاتالیزور، بدون تغییر می‌ماند و سازوکار خنثی را برای تریمرشدن در نظر گرفتند [۱۸ و ۱۹]. همچنین اکسایش N-H و تبدیل آن به N-OH موجب ایجاد ترکیبی با پایداری بالا می‌شود که در شرایط یکسان با $CrCl_3(THF)_3$ واکنش نمی‌دهد. استخلاف‌های روی اتم سولفور اثر دوگانه روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور دارند. هر چه استخلاف‌های روی سولفور کوچکتر باشند حلالیت کاتالیزور در تولوئن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. از طرفی هر چه ممانعت فضایی کمتری داشته باشد احتمال نزدیک شدن اتیلن به محل فعال و کنوردینه‌شدن با آن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری افزایش خواهد یافت.

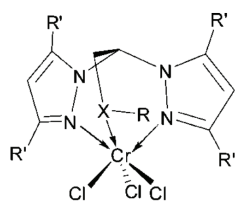
ژانگ (Zhang) و همکارانش کاتالیزورهای حاوی لیگاندهای سه دندانه بیس (پیرازولیل) متان با گروه‌های دهنده اتر و تیواتر کنوردینه شده به $CrCl_3(THF)_3$ در حلال را گزارش کردند (شکل ۸) [۲۰]. طبق جدول گروه اتر چون حاوی اکسیژن با دهندگی سخت نسبت به گوگرد است، فعالیت (۲۱۰۰۰ g/g Cr.h) و گزینش‌پذیری بالاتری (٪ ۹۹) نشان می‌دهد. همچنین وجود گروه‌های آلکیلی با زنجیره بلندتر در موقعیت R مانند هگزیل، موجب بهبود حلالیت کاتالیزور و در نتیجه افزایش فعالیت آن می‌شود. کاهش ممانعت فضایی در این گروه از لیگاندها ($R'=H$)، مانند کاتالیزور

افزایش فعالیت تولید ۱-هگزن تا مقدار ۵۱۷۷ g/g Cr.h شد. اما افزایش بیشتر این نسبت تا ۱۰۰۰ موجب کاهش فعالیت بدون تغییر در گزینش‌پذیری شد.

بررسی سازوکار تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$ نشان می‌دهد که سه ویژگی اصلی شامل: (۱) حالت اکسیداسیون فلز مرکزی، (۲) عاملیت N-H، (۳) طبیعت اتم‌های دهنده سولفور در این سامانه‌ها مسئول گزینش پذیری بسیار بالا هستند.

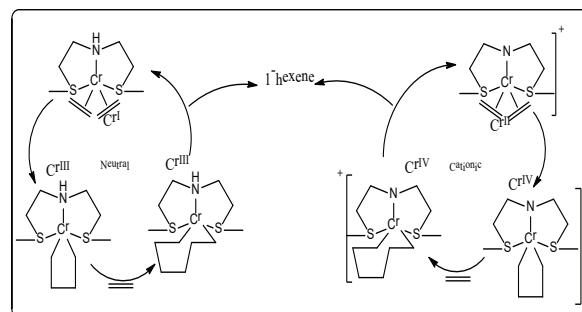
در این دسته از ترکیبات حالت اکسایش فلز مرکزی، (III) است که نسبت به حالت‌های دیگر فعالیت و گزینش‌پذیری بیشتری دارد و از آنجایی که پیش‌ماده $CrCl_3(THF)_3$ در دسترس است بیشتر کارها روی آن انجام شده است. شکل ۷، سازوکارهای تریمرشدن پیشنهادی توسط مک‌گینس را برای سامانه‌های کاتالیزوری کروم با استفاده از لیگاند SNS بعد از فعال‌سازی توسط کمک کاتالیزور را نشان می‌دهد [۱۶].

در واقع او چرخه‌های حاوی حالت‌های اکسایش $Cr(I)$ و $Cr(III)$ را برای گونه کاتالیزوری خنثی و $Cr(II)$ - $Cr(IV)$ را برای گونه کاتالیزوری کاتیونی در نظر گرفت. دومین عامل موثر بر فعالیت و گزینش‌پذیری بالا وجود عاملیت N-H است که وجود آن برای تشکیل سه پیوند با مرکز کرومیومی ضروری است. تعدادی از محققان معتقدند، عامل N-H در این گروه از کاتالیزورها بعد از فعال‌سازی توسط MAO پروتون‌زدایی می‌شود که سازوکار کاتیونی آن را تأیید می‌کند [۱۷]. آن‌ها برای اثبات نظریه خود لیگاند SNS را توسط باز DABCO پروتون‌زدایی کردند یا از لیگاند $LiN(C_2H_4StBu)_2$ استفاده نمودند. بعد از سنتز کاتالیزور مورد نظر، در مرحله تریمرشدن فعال بودن این کاتالیزورها تأیید



- | | |
|---|--|
| 1: X = S; R' = Me; R = Me | 5: X = O; R' = Me; R = ⁱ Pr |
| 2: X = S; R' = Me; R = CH ₂ Ph | 6: X = O; R' = Me; R = Hexyl |
| 3: X = S; R' = Me; R = Decyl | 7: X = O; R' = Me; R = Ph |
| 4: X = O; R' = Me; R = Et | 8: X = O; R' = H; R = Hexyl |

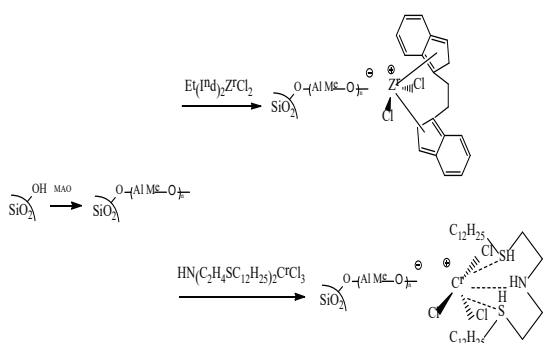
شکل ۸ کمپلکس کروم- لیگاند سه‌دندانه بیس پیرازولیل متان [۲۰].



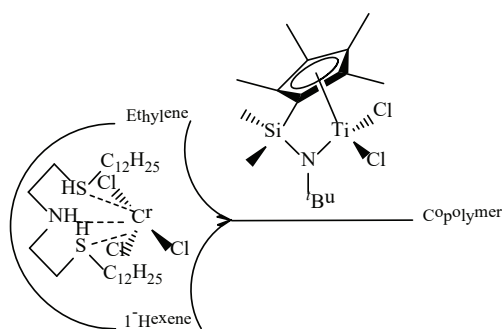
شکل ۷ سازوکارهای تریمرشدن پیشنهادی برای سامانه‌های کاتالیزوری کروم با استفاده از لیگاند SNS [۱۶].

۴ تولید LLDPE با استفاده از پلیمر شدن آبشاری اتیلن

یکی از موارد استفاده از آلفالین‌ها به‌ویژه ۱-هگزن در تولید LLDPE است. روش‌های مختلفی برای تولید LLDPE وجود دارد. در روش‌های متداول آلفالین در حضور کاتالیزور مناسب با اتیلن کوپلیمر شدن شده و LLDPE حاصل می‌شود. اما در روش‌های آبشاری جدید در چرخه اول، آلفالین توسط کاتالیزور الیگومر شدن با گزینش پذیری بالا در حضور اتیلن تولید می‌شود و در چرخه بعدی در حضور کاتالیزور دوم با اتیلن کوپلیمر شدن شده و LLDPE حاصل می‌شود. بعد از انجام موفقیت‌آمیز تریمر شدن اتیلن با استفاده از انواع کاتالیزورهای CrCl₃/SNS، CrCl₃/Li و همکارانش روی واکنش‌های آبشاری تریمر شدن-کوپلیمر شدن اتیلن به همراه کاتالیزورهای زیرکونیوم به صورت همگن و ناهمگن برای تولید LLDPE فعالیت کردند [۲۲]. شکل ۹، ساختار کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل)آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ نگه‌داری شده (Supported) را نشان می‌دهد. عملکرد همزمان دو کاتالیزور در حالت نگه‌داشته شده فعالیت بالایی در حدود ۱۰^۷ g/(mol Zr h) نشان داد.



شکل ۹ نحوه نگه‌داشتن کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ به منظور تولید LLDPE [۲۲].



شکل ۱۰ تهیه کوپلیمر شاخه‌دار با استفاده از کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ [۲۳].

شماره ۸ تولید پلیمر بیشتر را موجب شد (افزایش از ۰/۱٪ به ۵۱/۷٪).

این در حالی است که در سال ۲۰۰۷، لیگاندهای پیرازولی دیگری حاوی پل‌های اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد را بر پایه Cr(III) معرفی شد که فعالیت تریمر شدن در آن‌ها کم‌تر از سامانه ذکر شده بود [۲۱]. نتایج الیگومر شدن اتیلن به همراه ساختار کاتالیزورها در جدول ۴، به اختصار بیان شده است. مشاهده می‌شود در کاتالیزور حاوی پل نیتروژن، هیچ الیگومری حاصل نشد.

جدول ۳ نتایج تریمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای ۱-۸ حاوی لیگاندهای سه دندان بیس پیرازولیل [۲۰].

کاتالیزور	فعالیت	C ₁ -۱٪	پلی اتیلن٪
۱	۲۸۰۰	۹۹/۲	<۰/۱
۲	۱۰۵۰	۹۶/۱	<۰/۱
۳	۳۹۰۰	۹۷/۲	<۰/۱
۴	۵۴۰۰	۹۹/۳	<۰/۱
۵	۲۷۰۰	۹۷/۹	<۰/۱
۶	۲۱۰۰۰	۹۹/۵	<۰/۱
۷	۱۱۳۰۰	۹۹/۰	<۰/۱
۸	۱۰۲۰۰	۹۹/۵	۵۱/۷

شرایط واکنش: ۲۰۰ اکی والان MAO، ۶ میلی لیتر تولوئن، ۲۰ دقیقه، ۲۵ بار فشار اتیلن، ۸۰ °C

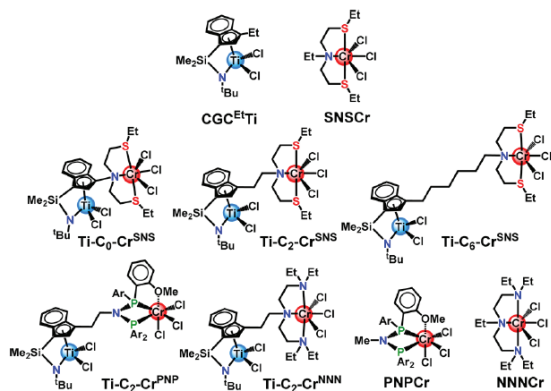
جدول ۴ نتایج الیگومر شدن با کمپلکس کروم-لیگاند بیس پیرازول [۲۱].

کاتالیزور	C ₁ (Wt/%)	C ₁ -۱٪	پلی اتیلن٪
	۲۰/۱	۹۵/۴	۱۸/۷
	۱۶/۲	۱۰۰	۶
	۰	۰	۱۰۰

شرایط واکنش: ۳۰۰ اکی والان MAO، ۵۰ میلی لیتر تولوئن، ۱۵ دقیقه، ۲۰ بار فشار اتیلن، ۸۰ °C

دمای ذوب و درصد بلوری شدن کاهش می‌یابد و سطح زیر انتقال β که مربوط به چرخش واحدهای کومونومری است در آنالیز DMTA افزایش می‌یابد.

لی‌یو (Liu) و همکارانش دسته جدیدی از کاتالیزورهای دو فلزی کروم و تیتانیوم با پل‌های $-C_nH_{2n}-$ را معرفی کردند (شکل ۱۲) [۲۶ و ۲۷]. کاتالیزور $Ti-Cr^{SNS}-C_0$ بالاترین جرم مولکولی و چگالی شاخه‌های n -بوتیل را نشان داد، این در حالی است که کاتالیزور $CGC^{Et}Cr^{+}SNS$ بالاترین فعالیت را دارا بود. به طور کلی، مجاورت دو مرکز کاتالیزوری موجب افزایش انتقال کومونومر ۱-هگزن به مرکز کاتالیزورکوپلیمرشدن می‌شود که این، افزایش نسبت سرعت انتشار به اختتام را در پی دارد، در نتیجه جرم مولکولی در این سامانه کاتالیزوری جدید افزایش می‌یابد. یکی از فعالیت‌های جالب در این پژوهش افزودن ۱-پنتن به محیط واکنش بود که در کنار مطالعات DFT به حدس سازوکار احتمالی واکنش کمک کرد. آن‌ها متوجه شدند با افزودن ۱-پنتن به محیط واکنش حاوی کاتالیزور $Ti-C_0-Cr^{SNS}$ ، ۵/۵٪ شاخه‌ها n -پروپیل بود، این در حالی است که نتیجه حاصل از کاتالیزور $CGC^{Et}Cr^{+}SNS$ ، ۹۱٪ محاسبه شد. در واقع مجاورت فضایی دو مرکز کاتالیزور و ضعیف بودن برهم‌کنش‌های $H-C \cdots Ti$ و $S \cdots H-C$ ، عوامل مهمی برای گزینش پذیری بالای این سامانه‌ها در جایگیری ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری محسوب می‌شود.



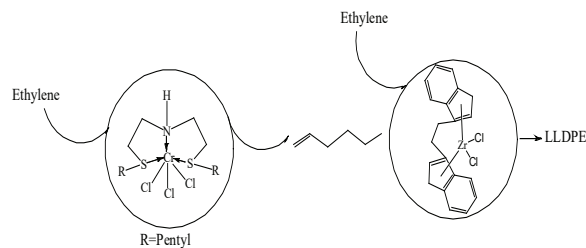
شکل ۱۲ ساختار انواع کاتالیزورها با پل‌های $-C_nH_{2n}-$ بین دو مرکز کاتالیزوری کروم و تیتانیوم [۲۶].

کوپلیمرهای حاصل نیز تنها دارای زنجیرهای جانبی بوتیل و محدوده ذوب $95-120^{\circ}C$ و مشابه LLDPE تجاری بودند. در این شرایط نمونه‌ها دارای جرم مولکولی بالاتری در میان سایر سامانه‌های مورد مطالعه بودند. آن‌ها در سال ۲۰۱۴، سامانه آبشاری دیگری را برای اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای کروم و تیتانیوم در دو شرایط متفاوت مورد مطالعه قرار دادند [۲۴ و ۲۳]. شکل ۱۰، کاتالیزورهای $[TiCl_2(\eta^5-C_3Me_5)SiMe_2(BuN)]$ و بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/ $CrCl_3$ را نشان می‌دهد.

آن‌ها دریافتند این سامانه آبشاری در دمای $75^{\circ}C$ و فشار ۱ اتمسفر، کوپلیمرهایی نیمه‌بلورین تا آمورف یکنواخت‌تری نسبت به سامانه‌های حاوی کاتالیزورهای زیرکونیوم حاصل می‌کند. به طور کلی، زمان پیش‌تریمرشدن و نسبت مولی Cr/Ti ، دو عامل مهم برای میزان جایگیری ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری در این پژوهش ذکر شد. به طوری که در دمای $110^{\circ}C$ و فشار ۳۱ بار، کوپلیمرهایی با توزیع جرم مولکولی باریک ($PDI=2$) و خواص تجاری مناسب برای نسبت‌های مولی ۵ و $Cr/Ti=2$ و زمان پیش‌تریمرشدن ۵ دقیقه به دست آمد.

در ادامه محمدمدیا و همکارانش سامانه آبشاری دیگری با استفاده از کاتالیزورهای کروم و زیرکونیوم همگن به همراه لیگاند SNS با طول زنجیر کمتر را معرفی کردند (شکل ۱۱) [۲۵].

تأثیر نسبت دو کاتالیزور، کارایی ورود ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری، فعالیت کوپلیمرشدن و خصوصیات کوپلیمر حاصل شده مانند نقطه ذوب، خواص دینامیک مکانیک به طور کامل در این پژوهش بررسی شدند. آن‌ها دریافتند با افزایش درصد شاخه‌ای شدن پلی‌اتیلن،



شکل ۱۱ تولید LLDPE به روش آبشاری با استفاده از کاتالیزورهای بیس (۲-پنتیل سولفانیل اتیل) آمین / $CrCl_3$ و اتیلن بیس (ایندنیل) زیرکونیوم دی‌کلراید [۲۵].

نتیجه گیری

۱-هگزن هستند. در این مقاله به مرور مختصری بر انواع کاتالیزورهای کرومیوم حاوی لیگاندها با اتم‌های دهنده‌ی سولفور و نیتروژن و کاربرد آن‌ها در تریمرشدن و پلیمرشدن اتیلن پرداخته شد. انجام واکنش‌های آبشاری کوپلیمرشدن اتیلن برای تولید LLDPE توسط کاتالیزورهای ذکر شده، موجب صرفه‌جویی بالا در هزینه‌های تولید خواهد شد.

کاتالیزورهای کرومیوم در بین سایر کاتالیزورهای تریمرشدن اتیلن، دارای فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری هستند. در این میان، کاتالیزورهای بیس (۲-آلکیل سولفانیل اتیل) آمین- CrCl_3 با توجه به ارزان بودن لیگاند مورد استفاده و مصرف کم متیل آلومینوکسان به همراه گزینش‌پذیری بسیار بالا (بالتر از ۹۷٪) گزینه مناسبی برای تجاری سازی تولید

مراجع

- Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H., "Advances in Selective Ethylene Trimerisation", *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 3641-3668, **2004**.
- "Linear Alpha Olefins", *CEH Marketing Research Report*, September **2000**.
- Reagan W. K., "Process for Olefin Polymerization", EP Pat. 0,417,477, **1991**.
- Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T.P., "Continuous Processes for the Production of Ethylene Polymers and Catalysts Suitable Therefor", *US Pat.* 3,300,458, **1967**.
- Reagan W.K., Freeman J.W., Conroy B.K., Pettijohn T.M., Benham E.A., "Process for the Preparation of a Catalyst for Olefin Polymerization", EP Pat. 0,608,447, **1994**.
- Freeman J.W., Buster J.L., Knudsen R.D., "Olefin Production, US Pat. 5,856,257, **1999**.
- 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, 5272, **2003**.
- Dixon J.T., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Hess F.M., Maumela H., Morgan D., Bollmann A., "Trimerisation and Oligomerisation of Olefins Using Chromium Based Catalyst", EP pat. 1,456,152, **2002**.
- McGuinness D.S., Wasserscheid P., Morgan D.H., Dixon J.T., "Ethylene Trimerization with Mixed-donor Ligand (N,P,S) Chromium Complexes: Effect of Ligand Structure on Activity and Selectivity", *Organometallics*, 24, 552, **2005**.
- McGuinness D.S., Brown D.B., Tooze R.P., Hess F.M., Dixon J.T., Slawin A.M.Z., "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", *Organometallics*, 25, 3605, **2006**.
- Downing S.P., Hanton M.J., Slawin A.M.Z., Tooze R.P., "Bis(alkylthioethyl)amine Complexes of Molybdenum", *Organometallics*, 28, 2417-2422, **2009**.
- Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S., Reid G., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Tromp M., "Probing the Effects of Ligand Structure on Activity and Selectivity of Cr(III) Complexes for Ethylene Oligomerisation and Polymerization", *Dalton Trans*, 1177, **2008**.
- Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi m., Salehi-Mobarake H., "Synthesis and Optimization of Ethylene Trimerization Using [bis-(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-amin]CrCl₃ Catalyst", *Catalysis Letters*, 141, 474-480, **2011**.
- Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi M., "High Productive Ethylene Tri-

- merizatin Catalyst Based on CrCl₃/SNS Ligands”, *Catalysis Letters*, 141, 1191-1198, **2011**.
15. 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, 4598, **2007**.
16. McGuinness D.S., Brown D.B., Tooze R.P., Hess F.M., Dixon J.T., Slawin A.M.Z., “Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis”, *Organometallics*, 25, 3605-3610, **2006**.
17. Dixon J.T., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Hess F.M., Maumela H., Morgan D.H., Bollmann A., “Trimerisation and Oligomerisation of Olefins Using a Chromium Based Catalyst”, WO Pat. 0,305,3890, **2001**.
18. Jabri A., Temple C., Crewdson P., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., “Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 9238-9247, **2006**.
19. Temple C., Jabri A., Crewdson P., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., “The Question of the Cr Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: an Unanticipated Re-oxidation Pathway”, *Angewandte Chemie*, 118, 7208-7211, **2006**.
20. Zhang J., Braunstein P, Hor T.S.A., “Highly Selective Chromium(III) Ethylene Trimerization Catalysts with [NON] and [NSN] Heteroscorpionate Ligands”, *Organometallics*, 27, 4277, **2008**.
21. Junges F., Kuhn M.C.A., Dos Santos A.H.D.P., Rabello C.R.K., Thomas C.M., Carpentierand J.F., Casagrande O.L., “Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl ligands for Ethylene Oligomerization”, *Organometallics*, 26, 4010, **2007**.
22. Zhang J., Fan H., Li B.G., Zhu S., “Effect of Catalysts Supporting on Tandem Polymerization of Ethylene Stock in Synthesis of Ethylene-1-Hexene Copolymer”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, **2008**.
23. Guo S., Fan H., Bu Z., Li B.G., Zhu S., “High Temperature High Pressure Tandem Polymerization of Ethylene for Synthesis of Ethylene-1-hexene Copolymers from Single Reactor with SNS-Cr and CGC-Ti Catalysts”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 9, 32-39, **2015**.
24. Guo S., Fan H., Bu Z., Li B.G., Zhu S., “Tandem Action of SNS-Cr and CGC-Ti in Preparation of Ethylene-1-hexene Copolymers from Ethylene Feedstock”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 1661-1667, **2014**.
25. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi M., Farandpour A., Rezazadeh Z., Fallahi M., “Preparation of LLDPE Through Tandem Ethylene Polymerization Using Chromium and Zirconium Catalysts”, *Iranian Polymer Journal*, 24, 621-628, **2015**.
26. Liu S., Motta A., Delferro M., Marks T.J., Synthesis, “Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium-chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes”, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 8830-8833, **2013**.
27. Liu S, Motta A., Mouat A.R., Delferro M., Marks T.J., “Very Large Cooperative Effects in Heterobimetallic Titanium-chromium Catalysts for Ethylene Polymerization/ Copolymerization”, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 10460-10469, **2014**.