مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٧٤٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٢/١٠/١٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١١/٠٩/١٣ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: يون- إل كيم، يونج- جو لي، هوي- تشول جونج، جون- ريو بارك

[73] مالك البراءة : سامسونج توتال بيتروكيميكالز كو.، ليمتد
عنوانه: ٤١١- ١، دوكجود- ري، دايسان- اب، سويسان- شي، تشونجشيو نجنام- دو، كوريا
جنسيته: كورية

[74] الوكيل: سعود محمد الشواف

[21] رقم الطلب: ٠٨٢٩٠٧٦١

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٩/١٢/٠٢ هـ
الموافق : ٢٠٠٨/١١/٣٠ م

[30] بيانات الأسبقية:
KR ٠١٢٨٦٢٧٠٢٠٠٧٠١٠ ٢٠٠٧/١٢/١٢ م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) : C01F 5/26
B01J 32/00

[56] المراجع:
WO ٢٠٠٦٠٣٣٥١٢ ٢٠٠٦/٠٣/٣٠ م

اسم الفاحص: هشام بن سعد العريفي

[54] اسم الاختراع: طريقة لتحضير مادة حاملة كروية لحفاز بلمرة أولفين

Method of preparation of spherical support for olefin polymerization catalyst

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الراهن بطريقة لتحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin. وعلى وجه التحديد، يتعلق بطريقة لتحضير مادة حاملة يمكن استخدامها في تحضير حفاز بلمرة أولفين olefin، حيث، يحضر MgX(I) (X= ذرة هالوجين halogen) بمفاعلة مادة بادئة للتفاعل reaction initiator، هاليد نتروجين nitrogen halide، وفلز مغنيسيوم magnesium ومن ثم تتم مفاعلة فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol في وجود الـ MgX، وبذلك ينتج مادة حاملة من ثنائي ألكوكسي مغنيسيوم dialkoxy magnesium كروية لها سطح ناعم بتوزيع حجمي للجسيمات منتظم.

طريقة لتحضير مادة حاملة كروية لحفاز بلمرة أولفين

Method of preparation of spherical support for olefin polymerization catalyst

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الراهن بطريقة لتحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin. وعلى وجه التحديد، يتعلق بطريقة لتحضير مادة حاملة تتضمن خطوة لمفاعلة فلز مغنيسيوم magnesium مع كحول alcohol، حيث يتم أولاً تحضير MgX(I) (X= ذرة هالوجين halogen) بمفاعلة مادة بادئة للتفاعل initiator reaction، هاليد نتروجين nitrogen halide، مع فلز مغنيسيوم magnesium بنفس النسبة بوزن مكافئ ومن ثم يتم إجراء تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium مع الكحول alcohol في وجود الـ MgX، وبذلك ينتج ثنائي ألكوكسي مغنيسيوم dialkoxy magnesium كروي له سطح ناعم بتوزيع حجمي للجسيمات منتظم يكون مفيداً لتحضير حفاز بلمرة أولفين olefin.

يعتبر حفاز زيغلر-ناطا Ziegler-Natta catalyst المحمول على كلوريد المغنيسيوم magnesium chloride أحد الحفازات المستخدمة بشكل واسع كحفازات بلمرة أولفين olefin في الوقت الحاضر. ويكون حفاز زيغلر-ناطا Ziegler-Natta catalyst المحمول على كلوريد المغنيسيوم magnesium chloride عبارة عن مكون حفاز صلب يشتمل عادةً على مغنيسيوم magnesium، تيتانيوم titanium، هالوجين halogen ومركب عضوي مانح للإلكترون electron donating organic compound. وعند استخدامه في بلمرة ألفا-أولفين alpha-olefin مثل البروبيلين propylene، فإنه يمكن أن يخلط ويستخدم مع مركب ألومنيوم عضوي organoaluminum في صورة حفاز إسهامي cocatalyst ومركب سيلان عضوي organosilane بصفته مادة منظمة فراغية stereoregularity regulator، بنسبة مناسبة. ونظراً لاستخدام حفازات صلبة محمولة لبلمرة الأولفين olefin في عمليات بلمرة تجارية مثل بلمرة تجرى في طور ردغي slurry polymerization، بلمرة حجمية bulk polymerization، بلمرة تجرى في طور غازي gas phase polymerization وما شابه، فإنها تحتاج إلى استيفاء المتطلبات المختلفة المتعلقة بشكل الجسيم مثل بعد وشكل ملائمين للجسيم، توزيع حجمي

للجسيمات منتظم، مقدار مخفض من جسيمات كبيرة أو جسيمات صغرية وكثافة حجمية bulk density مرتفعة، إلخ، إضافة إلى خواص تكون مطلوبة بشكل أساسي مثل فعالية حفاز مرتفعة وانتظام فراغي للحفاز.

وبالنسبة للطرق التي تستخدم لتحسين شكل الجسيمات لمادة حاملة لحفاز بلمرة أولفين olefin، تكون طريقة إعادة بلورة recrystallization وإعادة ترسيب reprecipitation، طريقة تجفيف بالرش spray drying، طريقة كيميائية وما شابه معروفة في التقنية. ومن بين هذه الطرق، أخذت طريقة لتحضير حفاز باستخدام ثنائي ألكوكسي مغنيسيوم dialkoxy magnesium في صورة مادة حاملة، يتم الحصول عليه من تفاعل يجري بين المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol، أي إحدى الطرق الكيميائية، انتباهاً كبيراً مؤخراً، نظراً لإمكانية تزويدها لحفاز له فعالية محسنة بشكل محلوظ ويزود بوليمرات بانتظام فراغي مرتفع، مقارنة مع الطرق التقليدية الأخرى. غير أنه، عند استخدام ثنائي ألكوكسي مغنيسيوم dialkoxy magnesium في صورة مادة حاملة، فإن شكل الجسيمات، التوزيع الحجمي للجسيمات والكثافة الحجمية الخاصة به سوف تؤثر بشكل مباشر في الحفاز الناتج وخصائص الجسيمات للبوليمرات الناتجة. وبالتالي، توجد حاجة لإنتاج مادة حاملة من ثنائي ألكوكسي مغيسيوم dialkoxy magnesium لها حجم منتظم، حجم كروي وكثافة حجمية مرتفعة بشكل كافٍ، يتم الحصول عليه من التفاعل بين المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol. وعلى وجه التحديد، يعمل مقدار كبير من الجسيمات الكبيرة على إفساد قابلية تدفق البوليمرات، وبالتالي سوف يعمل على ظهور مشاكل عند استخدامه لإنتاج بالجملة mass-production بمقياس وحدة صناعية.

وتم الكشف عن طرق مختلفة لتحضير ثنائي ألكوكسي مغيسيوم dialkoxy magnesium له شكل منتظم في الكتابات التقنية التقليدية. وتقترح براءتا الاختراع الأمريكيتان بالرقمين ٥١٦٢٢٧٧ و٥٩٥٥٣٩٦ طرقاً لتحضير مادة حاملة لها حجم يتراوح من ٥ إلى ١٠ ميكرومتر، عن طريق إعادة بلورة كربونات إثيل مغنيسيوم magnesium ethyl carbonate في محلول من مواد مضافة مختلفة ومذيب، حيث يتم الحصول على كربونات إثيل مغنيسيوم magnesium ethyl carbonate من كربكسلة ثنائي إثوكسي مغنيسيوم diethoxy magnesium لابلوري. وإضافة إلى ذلك، تكشف نشرة براءة الاختراع اليابانية المكشوف عنها Heisei ٠٦-٨٧٧٧٣ عن طريقة لتحضير جسيمات كروية خلال عمليات تجفيف بالرش لمحلول كحول من ثنائي إثوكسي مغنيسيوم diethoxy magnesium تمت كربكسلته بواسطة ثاني أكسيد كربون carbon dioxide، ومن ثم نزع الكربوكسيل منه. غير أنه، تحتاج هذه الطرق التقليدية عمليات معقدة باستخدام مواد خام مختلفة

ولا تكون قادرة على تزويد حجم وشكل ملائم لجسيمات المادة الحاملة، إلى المستوى المرغوب.

وفي الوقت الحاضر، تزود نشرات براءات الاختراع اليابانية المكشوف عنها بالأرقام Heisei٠٣-٧٤٣٤١، ٠٤-٣٦٨٣٩١ و٠٨-٧٣٣٨٨ طرق تخليقية لثنائي إثوكسي مغنيسيوم diethoxy magnesium كروي أو بيضوي خلال تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium مع الإيثانول ethanol في وجود اليود iodine. غير أنه، في الطرق من هذا القبيل المستخدمة لتحضير ثنائي إثوكسي مغنيسيوم diethoxy magnesium، يتولد مقدار كبير من حرارة التفاعل والهيدروجين hydrogen أثناء التفاعل الذي يحدث سريعاً جداً. ونتيجة لذلك، في الطرق المذكورة، يكون من الصعب ضبط معدل التفاعل إلى المستوى الملائم، ويشتمل المنتج الناتج، المادة الحاملة من ثنائي إثوكسي مغنيسيوم diethoxy magnesium على نحو غير مفيد على مقدار كبير من الجسيمات الصغرية أو الجسيمات الكبيرة غير المتجانسة المتكونة من الجسيمات المتكتلة.

وعند استخدام حفاز تم إنتاجه باستخدام مادة حاملة من هذا القبيل في بلمرة الأولفين olefin كما هو، فإنه يسبب مشاكل مثل البوليمرات ذات حجم الجسيمات المتزايد بشكل مفرط أو تدمير شكل الجسيمات بسبب حرارة البلمرة، والتي تؤدي إلى مشاكل حقيقية في العملية.

الوصف العام للاختراع

المشكلة التقنية

من أجل حل المشاكل المذكورة أعلاه في التقنيات السابقة، يتمثل هدف الاختراع الراهن في تزويد طريقة لتحضير مادة حاملة، حيث يحضر أولاً MgX (X= ذرة هالوجين halogen) من مفاعلة مادة بادئة للتفاعل، هاليد نتروجين nitrogen halide، وفلز مغنيسيوم magnesium، ومن ثم يتم إجراء تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium مع الكحول alcohol في وجود الـ MgX، ويمكن لطريقة الاختراع الراهن إجراء التفاعل بشكل ثابت أكثر مقارنة مع الطرق التقليدية حيث يتم استخدام مادة بادئة مباشرة، وبذلك يخفض مقدار الجسيمات الكبيرة من المادة الحاملة الناتجة من ثنائي ألكوكسي مغنيسيوم dialkoxy magnesium، إضافة إلى تزويد جسيمات كروية لها سطح ناعم بشكل منتظم. وبالتالي، يتمثل هدف الاختراع الراهن في تزويد طريقة لتحضير مادة حاملة كروية لحفاز بلمرة أولفين olefin، يمكن استخدامها بشكل ملائم في تحضير حفاز يمكنه بشكل كافٍ موافقة خصائص الجسيمات المطلوبة في عمليات بلمرة الأولفين olefin التجارية مثل البلمرة التي تجرى في الطور الردغي، البلمرة الحجمية، والبلمرة التي تجرى في الطور الغازي.

الحل التقني

تزوِّد طريقة تحضير مادة حاملة لحفاز بلمرة أولفين olefin وفقاً للاختراع الراهن طريقة

بحيث يتم أولاً تحضير MgX(I) (حيث X= ذرة هالوجين halogen) بمفاعلة مادة بادئة للتفاعل، هاليد نتروجين nitrogen halide، وفلز مغنيسيوم magnesium بنفس النسبة بوزن مكافئ؛ ومن ثم يضاف فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol؛ وبهذه الطريقة يجرى تفاعل فلز مغنيسيوم magnesium والكحول alcohol في وجود الـ MgX.

ولا يحدد فلز المغنيسيوم magnesium المستخدم في طريقة التحضير للمادة الحاملة وفقاً للاختراع الراهن على نحو صارم في شكل جسيماته، إلا أنه يفضل أن يكون له متوسط حجمي للجسيمات يتراوح من ١٠ إلى ٣٠٠ ميكرومتر على شكل مسحوق، وبشكل أفضل من ٥٠ إلى ٢٠٠ ميكرومتر على شكل مسحوق. وعندما يكون متوسط حجمي لجسيمات فلز المغنيسيوم magnesium أقل من ١٠ ميكرومتر، يكون المتوسط الحجمي لجسيمات المادة الحاملة الناتجة صغيراً جداً. وفي الوقت الحاضر، عندما يكون أكبر من ٣٠٠ ميكرومتر، فإنه لا يكون مرغوباً نظراً لأن المتوسط الحجمي لجسيمات المادة الحاملة يصبح كبيراً جداً، ولن يكون للمادة الحاملة شكل كروي منتظم.

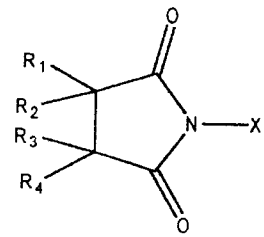
وبالنسبة للكحول alcohol المستخدم في طريقة تحضير مادة حاملة وفقاً للاختراع الراهن، يفضل استخدام مزيج من كحول alcohol واحد على الأقل يختار من، على سبيل المثال، كحولات أليفاتية aliphatic alcohols بالصيغة العامة ROH- (حيث، R يمثل ألكيل alkyl يحتوي من ذرة واحدة إلى ٦ ذرات كربون (C_1-C_6)، مثل ميثانول methanol، إيثانول ethanol، ع-بروبانول n-propanol (ع يعني عادي)، أيزوبروبانول isopropanol، ع-بيوتانول n-butanol، أيزوبيوتانول isobutanol، ع-بنتانول n-pentanol، أيزوبنتانول isopentanol، نيو-بنتانول neo-pentanol، بنتانول حلقي cyclopentanol، هكسانول حلقي cyclohexanol وما شابه، وكحولات عطرية aromatic alcohols مثل فنول phenol، في هذا البيان. وبشكل أفضل، يستخدم مزيج من كحول alcohol واحد على الأقل من ميثانول methanol، إيثانول ethanol، بروبانول propanol وبيوتانول butanol، والأفضل إيثانول ethanol. وفي المزيج المتكون من اثنين أو أكثر من الكحولات alcohols، لا يتم تحديد نسبة المزج منها على وجه التحديد.

ويفضل أن تكون نسبة فلز المغنيسيوم magnesium إلى الكحول alcohol في طريقة تحضير المادة الحاملة وفقاً للاختراع الراهن عبارة عن نسبة لفلز المغنيسيوم magnesium (بالوزن):الكحول alcohol (بالحجم) تتراوح من ١:٥ إلى ١:٥٠، وبشكل أفضل من ١:٧ إلى ١:٢٠. وعندما تكون النسبة أقل من ١:٥، فإنها تكون غير مفضلة بسبب تزايد لزوجة الردغة سريعاً مما يؤدي إلى صعوبة في تحقيق مزج متجانس. في حين، عندما تكون النسبة أكبر من

١:٥٠، فإنها تؤدي إلى مشاكل أخرى مثل تناقص الكثافة الحجمية للمادة الحاملة الناتجة بشكل ملحوظ أو يصبح سطح الجسيمات خشناً.

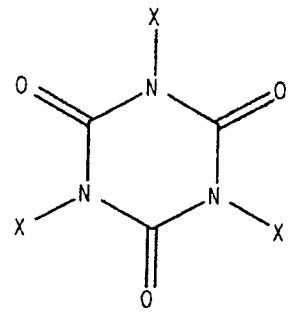
وبالنسبة لمركبات هاليد النتروجين nitrogen halides المذكورة، أي مادة بادئة للتفاعل مستخدمة في طريقة تحضير مادة حاملة وفقاً للاختراع الراهن، يمكن، على سبيل المثال، استخدام المركبات التالية:

(١) مركبات سكسينيميد N-هاليد N-halide succinimides



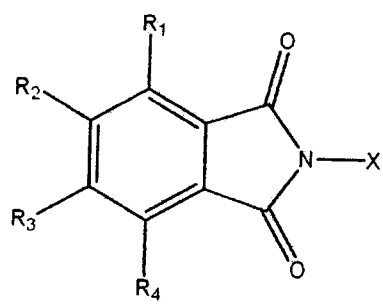
حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1، R_2، R_3 وR_4 تمثل على حدة هيدروجين hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛

(٢) أحماض ثلاثي هالوأيزوسيانوريك trihaloisocyanuric acids



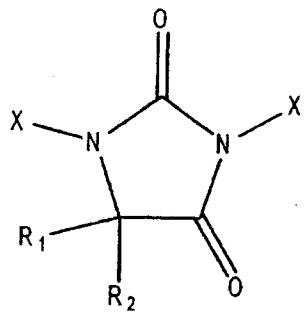
حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen.

(٣) مركبات N-هالوفثاليميد N-halophthalimides



حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1، R_2، R_3 وR_4 تمثل على حدة هيدروجين hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛

(٤) مركبات هيدانتوين hydantoins



حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1 وR_2 يمثلان على حدة هيدروجين hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛

وبشكل محدد يمكن استخدام N-كلوروسكسينيميد N-chlorosuccinimide، N-كلوروفثاليميد N-chlorophthalimide، N-بروموسكسينيميد N-bromosuccinimide، حمض ثلاثي كلوروأيزوسيانوريك trichloroisocyanuric acid و١، ٣-ثنائي برومو-٥، ٥-ثنائي مثيل هيدانتوين 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin وما شابه.

ويستخدم هاليد النتروجين nitrogen halide بنفس الوزن المكافئ لفلز المغنيسيوم magnesium. وعندما يكون خارج المدى المذكور، فإنه يكون غير مفيداً لأن معدل التفاعل يصبح بطيئاً جداً؛ ويزيد حجم جسيمات المنتج الناتج كثيراً؛ أو يمكن أن تنتج الجسيمات الصغرية بمقدار كبير.

وفي طريقة تحضير مادة حاملة وفقاً للاختراع الراهن، يجرى تفاعل هاليد النتروجين nitrogen halide مع فلز المغنيسيوم magnesium بشكل مفضل في وجود كحول alcohol، عند درجة الحرارة التي تتراوح من ٢٥ إلى ١١٠°م، وبشكل أفضل عند درجة حرارة تتراوح من ٢٥ إلى ٧٥°م. وعندما تقل درجة الحرارة عن ٢٥°م، يصبح التفاعل بطيئاً جداً على نحو غير مرغوب، وعندما تزيد عن ١١٠°م، لا تكون مفضلة نظراً لحدوث التفاعل بشكل سريع إلى حد يصبح مقدار الجسيمات الصغرية متزايداً بشكل مفاجئ، وتصبح الجسيمات متكتلة، وبالتالي، لا يمكن الحصول على مادة حاملة كروية منتظمة لها حجم مرغوب.

وبعد تحضير MgX(I) (حيث، X= ذرة هالوجين halogen، وبشكل مفضل Cl، Br أو I) بمفاعلة فلز المغنيسيوم magnesium مع هاليد نتروجين nitrogen halide، يضاف فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol، ويجرى تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol في وجود الـ MgX، حيث يعمل الـ MgX كحفاز يستخدم لتفاعل فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol. ويفضل أن تتراوح درجة حرارة تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol في وجود الـ MgX من ٧٥ إلى ٩٠°م. إلا أنه، يكون من الممكن أيضاً إجراء التفاعل عند درجة حرارة غليان الكحول alcohol مع الترجيع.

التأثير المفيد

تقلل طريقة تحضير مادة حاملة وفقاً للاختراع الراهن مقدار الجسيمات الكبيرة بشكل ملحوظ، وبالتالي تجعل المادة الحاملة الناتجة قابلة للاستخدام في العمليات التجارية.

الوصف التفصيلي

فيما يلي من هذا البيان، يُوضَّح الاختراع الراهن بشكل إضافي بالتفصيل من خلال الأمثلة والأمثلة المقارنة المقدمة أدناه. إلا أنه، لا يتم تقييد الاختراع بأية وسيلة أو تحديده بأمثلة من هذا القبيل.

المثال ١

أضيف ٣.٤٧ غم (٢٦ ملي مول) من N-كلوروسكسينيميد ، ٠.٦٣ غم (٢٦ ملي مول) من فلز المغنيسيوم magnesium (منتج مسحوقي له متوسط حجمي للجسيمات يبلغ ١٠٠ ميكرومتر) و١٣٠ مل من إيثانول ethanol لامائي إلى مفاعل خزفي ceramic reactor حجمه ٥ لتر مجهز بأداة تقليب stirrer، مسخن زيت oil heater ومكثف مرجع reflux condenser، نظف بشكل كافٍ باستخدام النتروجين nitrogen. ومن ثم، تم رفع درجة حرارة المفاعل إلى ٧٨°م، بينما تم التقليب بسرعة بلغت ٢٤٠ دورة في الدقيقة، وذلك للحفاظ على رجيع الإيثانول ethanol. وفي حوالي ٥ دقائق، بعد تكون الـ MgCl (I)، أضيف ٣٠ غم من فلز المغنيسيوم magnesium (مسحوق له متوسط حجمي للجسيمات يبلغ ١٠٠ ميكرومتر) و٢٠٠ مل من الإيثانول ethanol إلى المفاعل، وسمح له بالتفاعل لمدة ٢٠ دقيقة. وبسبب تكون الهيدروجين hydrogen عند بدء التفاعل، ترك المفاعل مفتوحاً بحيث أمكن إطلاق الهيدروجين hydrogen المتكون من المفاعل، وبالتالي حوفظ على ضغط المفاعل عند الضغط الجوي. وبعد اكتمال تكون الهيدروجين hydrogen، أضيف ١٠ غم من فلز المغنيسيوم magnesium (مسحوق له متوسط حجمي للجسيمات يبلغ ١٠٠ ميكرومتر) و١٥٠ مل من الإيثانول ethanol بمقدار أكبر ثلاث مرات،

وسمح بالتفاعل لمدة ٢٠ دقيقة، على التوالي. وعند اكتمال إضافة فلز المغنيسيوم magnesium والإيثانول ethanol، تم الحفاظ على درجة حرارة المفاعل وسرعة التحريك في ظروف الترجيع لمدة ساعتين (تعتيق). وبعد التعتيق، غسل المنتج الناتج ٣ مرات باستخدام ١٠٠٠ مل من عـ-هكسان n-hexane لكل غسل، عند ٥٠°م. وجفف المنتج المغسول لمدة ٢٤ ساعة في تيار من النتروجين nitrogen، وبذلك تم الحصول على ٢٦٨ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٤.٩%). ومن المنتج المجفف، تم إزالة الجسيمات الكبيرة باستخدام غربال مقاس عيونه ٧٥ ميكرومتر وتم وزنها. وتم رصد شكل جسيمات المنتج المجفف باستخدام مجهر إلكتروني electron microscope، وتم تحديد الكثافة الحجمية.

والنتائج مبينة في الجدول ١.

المثال ٢

أجريت الطريقة كما في المثال ١، باستثناء أنه تم استخدام ٤.٧٢ غم (٢٦ ملي مول) من N-كلوروفثاليميد N-chlorophthalimide في صورة مادة بادئة للتفاعل، وبهذه الطريقة تم الحصول على ٢٦٥ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٣.٨%).

وباستخدام الطرق نفسها في المثال ١، تم وزن الجسيمات الكبيرة من المنتج الناتج؛ ورصد شكل الجسيمات؛ وحددت الكثافة الحجمية. والنتائج مبينة في الجدول ١.

المثال ٣

أجريت الطريقة كما في المثال ١، باستثناء أنه تم استخدام ٤.٦ غم (٢٦ ملي مول) من N-بروموسكسينيميد N-bromosuccinimide في صورة مادة بادئة للتفاعل، وبهذه الطريقة تم الحصول على ٢٧٣ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٦.٦%).

وباستخدام الطرق نفسها في المثال ١، تم وزن الجسيمات الكبيرة من المنتج الناتج؛ ورصد شكل الجسيمات؛ وحددت الكثافة الحجمية. والنتائج مبينة في الجدول ١.

المثال ٤

أجريت الطريقة كما في المثال ١، باستثناء أنه تم استخدام ٦.٠٤ غم (٢٦ ملي مول) من N-ثلاثي هالوأيزوسيانوريك N-trihaloisocyanuric acid في صورة مادة بادئة للتفاعل، وبهذه الطريقة تم الحصول على ٢٧٠ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٥.٦%).

وباستخدام الطرق نفسها في المثال ١، تم وزن الجسيمات الكبيرة من المنتج الناتج؛ ورصد شكل الجسيمات؛ وحددت الكثافة الحجمية. والنتائج مبينة في الجدول ١.

المثال ٥

أجريت الطريقة كما في المثال ١، باستثناء أنه تم استخدام ٧.٤ غم (٢٦ ملي مول) من ١، ٣-ثنائي برومو-٥، ٥-ثنائي مثيل هيدانتوين 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin في صورة مادة بادئة للتفاعل، وبهذه الطريقة تم الحصول على ٢٧٧ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٨.٠%).

وباستخدام الطرق نفسها في المثال ١، تم وزن الجسيمات الكبيرة من المنتج الناتج؛ ورصد شكل الجسيمات؛ وحددت الكثافة الحجمية. والنتائج مبينة في الجدول ١.

مثال المقارنة ١

أضيف ٣ غم من اليود iodine، ١٥ غم من فلز المغنيسيوم magnesium (مسحوق له متوسط حجمي للجسيمات يبلغ ١٠٠ ميكرومتر) و ٢٤٠ مل من إيثانول ethanol لامائي إلى مفاعل خزفي حجمه ٥ لتر مجهز بأداة تقليب، مسخن زيت ومكثف مرجع، نظف بشكل كافٍ باستخدام من النتروجين nitrogen. ومن ثم، تم رفع درجة حرارة المفاعل تدريجياً إلى ٧٨°م، بينما شغلت آلة التقليب بسرعة تبلغ ٢٤٠ دورة في الدقيقة، وذلك للحفاظ على رجيع الإيثانول ethanol. وبعد ذلك، أضيف ١٥ غم من فلز المغنيسيوم magnesium (مسحوق له متوسط حجمي للجسيمات يبلغ ١٠٠ ميكرومتر) و ٢٤٠ مل من الإيثانول ethanol الذي تم ترجيعه إلى المفاعل على ثلاثة أجزاء عند فترة زمنية بلغت ٢٠ دقيقة. وعند اكتمال إضافة فلز المغنيسيوم magnesium، تم الحفاظ على سرعة التحريك ثابتة لمدة ساعتين، في ظروف ترجيع الإيثانول ethanol (تعتيق). وبعد التعتيق، غسل المنتج الناتج ٣ مرات باستخدام ١٠٠٠ مل من ع-هكسان n-hexane لكل غسل، عند ٥٠°م. وجفف المنتج المغسول لمدة ٢٤ ساعة في تيار من النتروجين nitrogen، وبذلك تم الحصول على ٢٧٠ غم من مسحوق صلب أبيض بقابلية تدفق جيدة (معدل الإنتاج= ٩٥.٦%).

وباستخدام الطرق نفسها في المثال ١، تم وزن الجسيمات الكبيرة من المنتج الناتج؛ ورصد شكل الجسيمات؛ وحددت الكثافة الحجمية. والنتائج مبينة في الجدول ١.

الجدول ١

	شكل الجسيمات	الكثافة الحجمية (غم/سم^3)	مقدار الجسيمات الكبيرة (% بالوزن) (حجم>٧٥ ميكرومتر)
المثال ١	كروي	٠.٣٢	٥.٥

المثال ٢	كروي	٠.٣٣	٤.٨
المثال ٣	كروي	٠.٣١	٥.٧
المثال ٤	كروي	٠.٣٠	٥.١
المثال ٥	كروي	٠.٣٢	٥.٦
مثال المقارنة ١	كروي خشن	٠.٣٠	٢١.٤

وكما هو مبين في الجدول ١، فإنه يكون شكل الجسيمات في الأمثلة من ١ إلى ٥ كروياً، بينما يكون شكل الجسيمات في مثال المقارنة ١ كروياً خشناً. ويكون مقدار الجسيمات الكبيرة في الأمثلة من ١ إلى ٥ أقل من ٦% بالوزن، والذي يعتبر أقل بكثير من ذلك المقدار في مثال المقارنة ١، البالغ ٢١.٤% بالوزن.

٥ التطبيق الصناعي

بواسطة طريقة تحضير مادة حاملة وفقاً للاختراع الراهن، ينخفض مقدار الجسيمات الكبيرة من المادة الحاملة بشكل ملحوظ، ويتم تزويد مادة حاملة كروية لها سطح ناعم بحجم منتظم. وتكون المادة الحاملة التي يتم الحصول عليها بطريقة التحضير وفقاً للاختراع الراهن ملائمة

١٠ لتحضير حفاز بخواص جسيمات مطلوبة في عملية بلمرة الأولفين olefin التجارية.

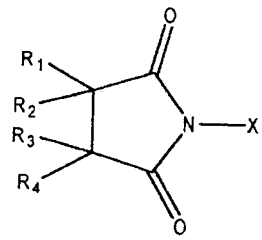
عناصر الحماية

١ ١- طريقة لتحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin، حيث
٢ تتضمن الطريقة تحضير MgX(I) (حيث، X= ذرة هالوجين halogen) بمفاعلة هاليد
٣ نتروجين nitrogen halide، مع فلز مغنيسيوم magnesium بنفس النسبة بوزن مكافئ،
٤ ومن ثم تتم مفاعلة فلز المغنيسيوم magnesium مع الكحول alcohol في وجود الـ
٥ MgX.

١ ٢- طريقة تحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin وفقاً
٢ لعنصر الحماية ١، حيث يكون الكحول alcohol عبارة عن كحول alcohol واحد على
٣ الأقل يختار من المجموعة التي تتألف من الكحولات الأليفاتية aliphatic alcohols
٤ الممثلة بالصيغة العامة ROH- (حيث، R يمثل ألكيل alkyl يحتوي من ذرة واحدة إلى ٦
٥ ذرات كربون C_1-C_6)، والكحولات العطرية aromatic alcohols.

١ ٣- طريقة تحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin وفقاً
٢ لعنصر الحماية ١، حيث أنه، في تفاعل فلز المغنيسيوم magnesium والكحول
٣ alcohol، يستخدم فلز المغنيسيوم magnesium والكحول alcohol بنسبة لفلز المغنيسيوم
٤ magnesium (بالوزن) إلى الإيثانول ethanol (بالحجم) تتراوح من ١:٥ إلى ١:٥٠.

١ ٤- طريقة تحضير مادة حاملة كروية spherical support لحفاز بلمرة أولفين olefin وفقاً
٢ لعنصر الحماية ١، حيث يكون هاليد النتروجين nitrogen halide بأية بنية من البنيات
٣ التالية من (١) إلى (٤):
٤ (١) مركبات سكسينيميد N-هاليد N-halide succinimides



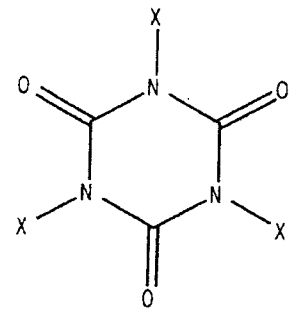
٥

٦ حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1، R_2، R_3 وR_4 تمثل على حدة هيدروجين

hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل

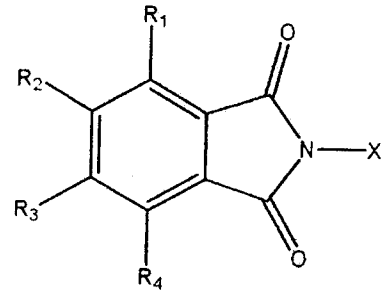
aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛

(٢) أحماض ثلاثي هالوأيزوسيانوريك trihaloisocyanuric acids



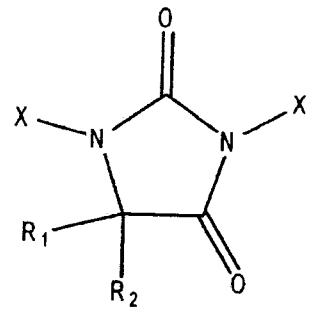
حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen.

(٣) مركبات N–هالوفثاليميد N-halophthalimides



حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1، R_2، R_3 وR_4 تمثل على حدة هيدروجين hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛

(٤) مركبات هيدانتوين hydantoins



حيث، X يمثل ذرة هالوجين halogen؛ وR_1 وR_2 يمثلان على حدة هيدروجين hydrogen، أو ألكيل alkyl به من ذرة كربون واحدة إلى ١٢ ذرة كربون C_1-C_{12} أو أريل aryl به من ٦ ذرات كربون إلى ٢٠ ذرة كربون C_6-C_{20}؛