

The Effect of Magnesium Particles Size and Reaction Conditions on Morphology of the Synthesized Magnesium Ethoxide

S. Hakim^{1*}, A.S. Pirayeshfar², M. Nekoomanesh¹

1Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI)
2 Sharif University of Technology, Tehran, Iran, Technology Park (SUT)

Abstract

Research subject: Magnesium ethoxide is a metal alkoxide used as a support for preparation of Ziegler-Natta catalyst. This important material which is used in HDPE production plants is not produced in Iran. It forms a complex with the catalyst that results in increase of the number of the reacting transition metal atoms inside it. Therefore the catalyst activity increases. The chemical reaction between magnesium and ethanol, in presence of iodine, results in magnesium ethoxide production.

Research approach: In this work, by performing analyses such as thermal gravimetric analysis (TGA), BET and scanning electron microscopy (SEM), the effects of reaction conditions such as iodine/magnesium, ethanol/magnesium, temperature and mixer speed on morphology and characteristics of magnesium ethoxide were investigated.

Main results: By using Iodine, proper morphology of product was obtained. The mixer rotation speed didn't affect the reaction time. The particle size of the product was dependent on the magnesium amount and particle size and mixer speed. Increasing the rotation speed of the mixer at high amount of magnesium (low ethanol/magnesium) led to more collision of the particles and therefore finer product particles. Reaction at temperatures as low as 60 °C led to formation of fine particles with undesirable flake-like morphology. Magnesium with two average particle sizes (420 and 840 µm) was used. It was shown that synthesis with magnesium of 840 µm (FW40) led to a sample similar to the commercial one with appropriate specific surface area. Lowering the temperature from 110 to 100 °C and reflux of ethanol at boiling point resulted in higher specific surface area.

key words

Magnesium ethoxide

Morphology

Ethanol

Magnesium

Iodine

*To whom correspondence should be addressed:

s.hakim@ippi.ac.ir

اثر اندازه ذرات منیزیم و شرایط واکنش بر ریختار منیزیم اتوکسید سنتز شده

شکوفه حکیم^{۱*}، مهدی نکومنش^۱، امیر سهیل پیرایش^۲

۱ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی
۲ دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، پارک علم و فن آوری

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال چهارم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۹، صفحه ۹۷-۱۱۱

چکیده

منیزیم اتوکسید، آلکوکسیدی فلزی است که به عنوان نگه دارنده در تهیه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از آن استفاده می‌شود. این نگه‌دارنده با کاتالیزور، کمپلکسی تشکیل داده و مقدار اتم‌های فلزات واسطه فعال شرکت کننده در واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه فعالیت کاتالیزور زیاد می‌شود. تولید پلی اتیلن سنگین در کشور به عنوان پلیمری بسیار پرکاربرد وابسته به این نگه دارنده کاتالیزور است که از جمله اقلام وارداتی به کشور است. منیزیم اتوکسید با واکنش منیزیم و اتانول در مجاورت ید در اتمسفر خنثی تولید می‌شود. در این تحقیق با انجام آزمون‌هایی از جمله وزن سنجی حرارتی، اندازه گیری سطح تماس مخصوص و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی اثر شرایط سنتز مانند تغییر نسبت ید و اتانول به منیزیم، دما، فشار و دور همزن بر ریختار (Morphology) و مشخصات منیزیم اتوکسید بررسی شد. استفاده از ید باعث تشکیل ریختار مناسب شده و افزایش دور همزن تأثیری بر زمان واکنش نداشت. اندازه ذرات محصول، تابع مقدار اولیه و اندازه ذرات منیزیم و همچنین دور همزن بود. افزایش دور همزن در مقادیر بالای منیزیم (کاهش نسبت اتانول به منیزیم) موجب برخورد بیش تر ذرات و ریزتر شدن محصول شد. پایین بودن دمای واکنش تا ۶۰ درجه سانتی گراد باعث تشکیل ذرات ریز و ریختار نامناسب شد، استفاده از ۲ اندازه ذره ۴۲۰ و ۸۴۰ μm نشان داد که منیزیم FW40 ($840 \mu\text{m}$) منجر به ریختار و سطح تماس مخصوص مناسب برای منیزیم اتوکسید می‌شود. با کاهش دما از ۱۱۰ به ۱۰۰ درجه سانتی گراد و استفاده از شرایط رفلاکس در نقطه جوش اتانول سطح تماس مخصوص، بیش تر شد.

کلمات کلیدی

منیزیم اتوکسید

ریختار

اتانول

منیزیم

ید

*مسئول مکاتبات:

s.hakim@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

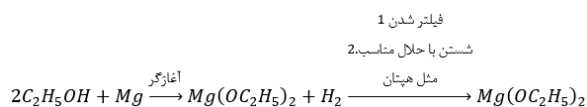
پلی الفین ها دسته بزرگی از پلیمرها هستند که از پلیمر شدن منومرهای خطی حاوی گروه های وینیلی به دست می آیند. در بین این دسته از پلیمرها، پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) به دلیل سادگی و کم هزینه بودن فرایند تولید آن ها اهمیت بیش تری پیدا کرده اند. از اواسط دهه ۱۹۵۰ با ظهور کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و تولید پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا در فشار و دمای پایین، تولید پلی اتیلن سنگین و سبک خطی و پلی پروپیلن آغاز شد [۱]. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، دسته ای از کاتالیزورها هستند که طی واکنش فلزات واسطه فعال مانند Ni و Ti، V، Cr، Zr با آلکیل هالید یا آریل فلزی (فلزات گروه ۳ یا ۴ واسطه) در اتمسفر بی اثر به دست می آیند. این نوع کاتالیزورها به دلیل ساختار پیچیده و تنوع بسیار بالایی که به سبب تنوع فلزات واسطه به کار رفته در ساختار خود دارند، از جمله کاتالیزورهای رقابت ناپذیر تجاری محسوب می شوند. تحقیقات نشان داده است که ریختار کاتالیزور و ساختار متخلخل آن به ویژه در فرایند صنعتی مانند تولید پلی پروپیلن، روی کیفیت محصول نهایی تأثیر قابل توجهی دارد. لذا امروزه توجه تحقیقات گوناگون روی بهینه سازی ساختار این نوع کاتالیزورها و فرایند تولید آن ها در کنار فرایند تولید پلی الفین، معطوف شده است [۲،۳].

از جمله ویژگی های کاتالیزور خوب، فعالیت بالا، گزینش پذیری خوب (محصولات ویژه)، کنترل ساختار پلیمر با ریختار موردنظر و کنترل خصوصیات پلیمر است و کاتالیزورهای زیگلر-ناتا این ویژگی ها را در خود دارند. مشاهده شده است که کاتالیزورهای حاوی $MgCl_2$ و فتالات از جمله کاتالیزورهای مهم برای پلیمر شدن الفین ها هستند. در این خصوص واکنش $MgCl_2$ با فتالات $TiCl_4$ و تری اتیل آلومینیم (TEA) منجر به تشکیل کاتالیزور زیگلر-ناتای چهارجزئی می شود که در سنتز پلی پروپیلن از آن استفاده شده و رشد زنجیرهای پلی پروپیلن از روی مکان های فعال Ti در آن آغاز می شود.

منیزیم اتوکسید نیز یک آلکوکسید فلزی است که در تهیه کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از آن استفاده می شود. طبق واکنش (۱)، در سنتز منیزیم اتوکسید از واکنش منیزیم با الکل سبک (۱-۶ کربنه) بهره گرفته می شود و محصولی جامد به صورت پودر تشکیل می شود. غالباً الکل انتخاب شده برای این واکنش اتانول است و از شروع کننده با حلالیت قابل قبول در الکل موردنظر نیز در این واکنش باید استفاده شود. شروع کننده مورد استفاده در این واکنش می تواند کاتالیزور هالوژنه (مانند HCl یا TEOF) باشد و تحقیقات نشان داده است از میان کلر، برم و ید، هالوژن ید (I_2) اثر

بهتری روی واکنش داشته است. از مهم ترین ویژگی های استفاده از منیزیم-اتوکسید بجای $MgCl_2$ در واکنش های الفینی، جذب رطوبت کمتر توسط آن در حین استفاده است که مسلماً از مشکلات زیادی از جمله کاهش قدرت گزینش پذیری کاتالیزور جلوگیری می کند. ارجحیت استفاده از ید نیز به این دلیل است که حلالیت منیزیم در حضور ید در اتانول افزایش می یابد [۴،۵].

(۱)



تحقیقات نشان می دهد که در پلیمر شدن پروپیلن، منیزیم اتوکسید قابلیت پلیمر شدن بیش تری نسبت به $MgCl_2 \cdot OH$ دارد. این موضوع می تواند هم به دلیل فاصله بیش تر مکان های فعال قابل اکسایش تا اتم Mg در منیزیم اتوکسید باشد و هم به دلیل اینکه واکنش آن بر خلاف $MgCl_2 \cdot OH$ بدون خارج شدن کوچک مولکولی مانند آب از واکنش است [۴]. بهینه شدن خواص منیزیم اتوکسید کاملاً وابسته به شرایط سنتز آن است. هیچ گزارشی در زمینه سرعت واکنش تولید منیزیم اتوکسید در حضور اتانول اضافی و تأثیر آن روی رفتار فرایند، توزیع اندازه ذرات (PSD) و ریختار محصول، ارائه نشده بود تا اینکه Tanase و همکاران نشان دادند که اتانول در این واکنش دو نقش دارد [۲]: ابتدا نقش خنک کننده و سپس نقش واکنش گر. اتانول که خود واکنش گر است، به دلیل تأثیر در کنترل دمای واکنش نقش مهمی دارد. به هر حال باتوجه به قانون Hess نباید این موضوع را نادیده گرفت که واکنش سنتز منیزیم اتوکسید با آزاد شدن $292/344 \text{ KJ.mol}^{-1}$ انرژی، گرمازا بوده و عدم کنترل دما و گرمای راکتور طی مراحل سنتز می تواند باعث از کنترل خارج شدن واکنش شود.

اگر اتانول از یک حد مشخص کم تر شود، در سامانه، واکنشگر زیادی برای ادامه واکنش وجود نخواهد داشت و واکنش به اصطلاح یک طرفه خواهد شد. همچنین اگر اتانول در سامانه زیاد باشد سینتیک واکنش کند می شود. سایر نتایجی که طی تحقیقات دیگر در این زمینه حاصل شده است به طور خلاصه به شکل زیر قابل بیان است:

* اضافه کردن اتانول بیش تر به سامانه، باعث کاهش غلظت منیزیم اتوکسید و در نتیجه کاهش تعداد برخورد ذرات منیزیم اتوکسید با یکدیگر شده و بنابراین باعث تشکیل ذرات درشت تر طی فرایند می شود [۶]؛

* $Mg(OR)_2$ و هالید منیزیم (MgX_2) در ROH، که R آلکیل سبک مانند اتیل و X هالوژن است، منجر به

دقیق نسبت مولی اتانول به منیزیم در این تحقیق دو مقدار ۱۲/۵۸ و ۶ در نظر گرفته شده است. از هپتان دوبار تقطیر شده نیز در مرحله آخر سنتز به منظور شستن «ید» باقی مانده بر روی سطح منیزیم اتوکسید استفاده شده است.

۲-۲ تجهیزات و آزمون ها

سنتز منیزیم اتوکسید درون راکتور از جنس فولاد زنگ‌نزن مجهز به همزن، کنترل کننده دما، فشار و دور همزن و سیرکولاتور انجام شده است. برای بررسی شرایط انجام آزمایش، فرایند، درون راکتور ۱ لیتری انجام شده است.

با شناسایی اوج های گرماگیر روی نمودارهای TGA/DTGA، حاصل از دستگاه TGA ساخت شرکت METTLER، TOLEDO، کشور سوئیس طبق استاندارد ASTM E1131 حضور ناخالصی در نمونه منیزیم اتوکسید سنتز شده بررسی شده است. همچنین تعیین ساختار سطح منیزیم اتوکسید با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ در حالت ارتعاشی به کمک طیف سنج با مدل Nexus-670، Thermo Nicolet USA انجام شده است، تا اطلاعات مفیدی در خصوص اکسیدهای فلزی موجود در سطح منیزیم اتوکسید و گروه های عاملی به دست آید. اندازه گیری سطح مؤثر ذرات منیزیم اتوکسید با استفاده از روش BET با دستگاه-Quanta chrome TPR Win v1.0, USA انجام شده است. ریختار منیزیم اتوکسید به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM, Hitachi S-4100) با ولتاژ پراش ۲۰ kV بررسی شده است.

۲-۳ روش تهیه نمونه ها

تمایز نمونه های تهیه شده در راکتور ۱ لیتری در تفاوت نسبت مواد اولیه ترکیب شده، دور همزن، دما و فشار درون راکتور بوده است. منیزیم و ید در

تشکیل کمپلکس شبه پایدار چهاروجهی به صورت $mMg(OR)_2 \cdot MgX_2 \cdot nROH$ ($m=1-3$ و $n=1-6$) شده و در نتیجه آن حلالیت $Mg(OR)_2$ در ROH زیاد می شود [۷].

Funaka و همکاران دریافتند که افزودن الکل دوم مانند الکل های با شاخه جانبی در حین سنتز منیزیم اتوکسید بر ریختار ذرات آن و بر شکل واحدهای ساختاری آن تأثیر دارد [۸]. به هر حال این نکته قابل توجه است که هر چند اطلاعات نظری و فنی برای فرایند تولید در مقیاس کوچک در مقالات، همیشه قابل مشاهده است، ولی رقابت در صنعت باعث می شود که صنایع تولیدی و برندهای تجاری مهم جهان از درج اطلاعات و نکات کلیدی تولید خودداری کنند. لذا در این تحقیق سعی شده است تا فرایند تولید منیزیم اتوکسید با تجهیزات آزمایشگاهی برای رسیدن به محصولی با ریختار بهینه و سطح تماس مخصوص مناسب، مطالعه شود. پس از سنتز نمونه اولیه با روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و وزن سنجی حرارتی از رسیدن به محصول مورد نظر اطمینان حاصل شده و سپس به بررسی تأثیر نسبت مواد اولیه ترکیب شده، دور همزن، دما و اندازه ذرات منیزیم بر تولید محصول و ریختار آن پرداخته شده است.

۲ روش کار

۲-۱ مواد مورد استفاده

مواد به کار رفته در سنتز منیزیم اتوکسید در جدول ۱ درج شده است. همان طور که قابل مشاهده است از اتانول ۹۹/۸٪ استفاده شده است و اهمیت خلوص اتانول در این است که حضور آب در سامانه باعث تشکیل فیلم اکسید بر روی منیزیم شده و در نتیجه فعالیت نسبی منیزیم کاهش خواهد یافت. موضوع قابل اهمیت دیگر مقدار منیزیم درون راکتور است که به طور میانگین ۳ تا ۶ برابر وزنی اتانول در نظر گرفته شده است (به طور

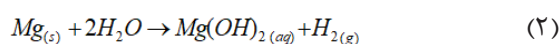
جدول ۱ مواد مورد استفاده در ساخت منیزیم اتوکسید
Table 1. Materials used for synthesis of $Mg(OC_2H_5)_2$

Name	Chemical formulation	Commercial name	Molecular weight (g/g mol)	Purity (%)	Particle mean size (μm)	Manufacturer
Magnesium	Mg	FW20	24	99.2	841	Ning bo
		FW40	24	99.2	420	Ning bo
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	99.8	-	-	ROMIL H314
Heptane	C ₇ H ₁₆	100.21	Double distilled	-	-	Industrial grade
Iodine	I ₂	126.9		-	-	Merck
Nitrogen	N ₂	28	99.9	-	-	Roham Gas

چرخشی تحت خلأ است.

۳-۱ تعیین ساختار منیزیم اتوکسید با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)
طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ اطلاعات مفیدی را در مورد اکسیدهای فلزی موجود در سطح منیزیم اتوکسید و گروه های عاملی به دست می دهد. شکل ۱ طیف مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۱۱۰ °C و فشار ۳ bar به ترتیب با نسبت های مولی ید به منیزیم ۰/۰۰۹۵ و اتانول به منیزیم ۱۲/۵۸ و با منیزیم از نوع FW20 را نشان می دهد. موقعیت قله های شناسایی شده در این طیف برای نمونه تجاری و نمونه سنتز شده به ترتیب عبارتند از: گروه های آلوکسید MgO ($543/35$, $540/54$, $1073/00$ cm^{-1}), CO ($2799/24$ - 2924 , 2750 - 2970 cm^{-1}) CH و $1087/43$ و یون کربنات CO ($1450/93$, $1408/86$ cm^{-1}) در حالت کششی، رطوبت جذب شده یا HOH ($1639/90$ cm^{-1})، OH (3750 - 3400 cm^{-1}) در حالت خمشی و نهایتاً گروه هیدروکسیل OH ($3641/73$, $3698/05$ cm^{-1}) در حالت کششی [۹ و ۱۰].

بنابراین نمونه سنتز شده دارای مشخصات طیف FTIR مشابه نمونه تجاری است و این نقطه قوتی برای اثبات این موضوع است که روند سنتز به خوبی طرح ریزی و دنبال شده است. بررسی واکنش های جانبی ممکن برای منیزیم و اتانول، نشان دهنده واکنش منیزیم و بخار آب داخل راکتور در دمای واکنش است که طبق واکنش زیر منجر به تولید منیزیم هیدروکسید شده و گاز H_2 آزاد می شود.

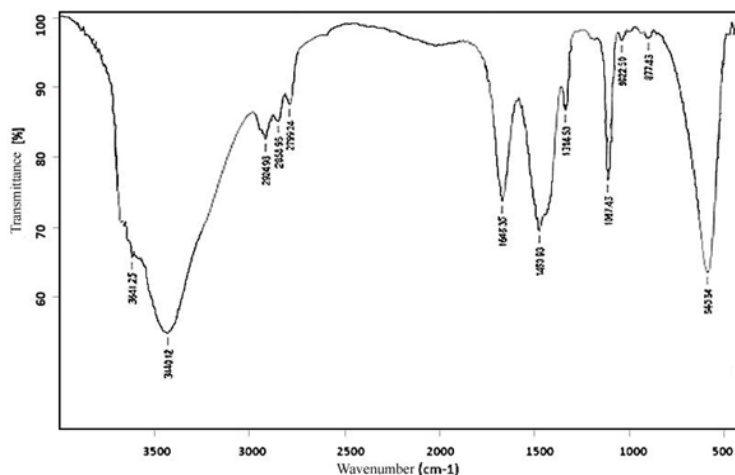


در حین فرایند سنتز برای برخی از نمونه ها مشاهده

حضور گاز نیتروژن وارد راکتور شده است. اتانول نیز به کمک ظرف شیردار تحت فشار گاز نیتروژن به راکتور تزریق شده است. پایان هر آزمایش، همان مدت زمانی است که فشار گاز هیدروژن ثابت شده است و دیگر هیدروژنی طی ادامه فرایند در راکتور آزاد نشده است. یک وجه تمایز این تحقیق با تحقیقات پیشین در عدم استفاده از هپتان است. به عبارت دیگر پس از اینکه سنتز نمونه اولیه درون راکتور ۱ لیتری انجام شد، با بررسی ریختار محصول واکنش مشخص شد که هپتان اثر نامطلوبی در سنتز داشت. حضور هپتان به همراه اتانول درون راکتور برای گرفتن گرمای واکنش و کنترل دمای راکتور بود، ولی منجر به تیره شدن رنگ محصول و ریختار بی شکل محصول شد. باوجود استفاده برخی از محققان از هپتان در این تحقیق، نمونه ها بدون هپتان سنتز شدند و از آن تنها در مرحله آخر، پس از سنتز برای شستن «ید» باقی مانده در نمونه ها استفاده شد. برای شستشو مقدار ۲۰۰ میلی لیتر هپتان خشک دو بار تقطیر شده، به سه قسمت تقسیم و روی محصول ریخته می شود. در هر مرتبه شستشو، نمونه به همراه ۶۵ میلی لیتر هپتان به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط هم خورده و سپس مایع رویی جدا و دور ریخته می شود. در انتهای شستشو نمونه به دست آمده با تبخیرکننده چرخشی تحت خلأ در دما و زمان تعیین شده خشک می شود. البته در نمونه های سنتز شده بدون ید، شستشو با هپتان وجود نداشته است.

۳ نتایج و بحث

پس از سنتز نمونه اولیه با روش طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و وزن سنجی حرارتی از رسیدن به محصول مورنظر اطمینان حاصل شده و سپس به بررسی تأثیر شرایط فرایند بر مشخصات محصول پرداخته شده است. نکته مهم دیگر رسیدن به ریختار دانه ای شکل با کمک خشک کردن در تبخیرکننده

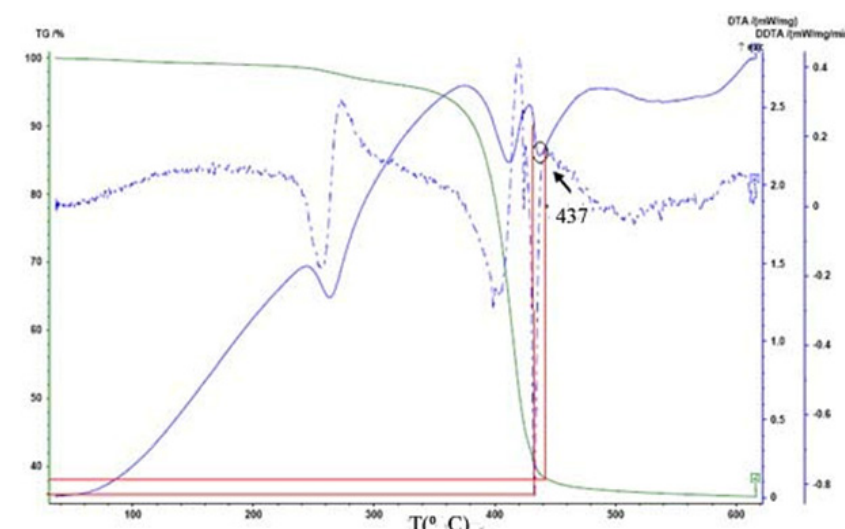


شکل ۱ طیف فروسرخ نمونه منیزیم اتوکسید سنتز شده

Figure 1. FTIR spectrum of a synthesized sample

وزن، مربوط به حضور ناخالصی $MgCO_3$ و $Mg(OH)_2$ در نمونه است [۱۲]. در منیزیم اتوکسید با کاربرد به عنوان کاتالیزور باید مقدار مجاز اتانول ۲ درصد و ناخالصی های دیگر حدود ۲/۵۵ درصد باشد. کاهش وزن ناچیز نمونه ها در $130^\circ C$ نشان دهنده

شد که آب موجود در اتانول حتی به میزان بسیار کم موجب تیره شدن و ژل مانند شدن محصول می شد و هنگام تخلیه، خروجی راکتور را مسدود می کرد. بنابراین برای جلوگیری از این موضوع، ابتدا فرایند اضافی برای خشک کردن بیش تر اتانول انجام شد

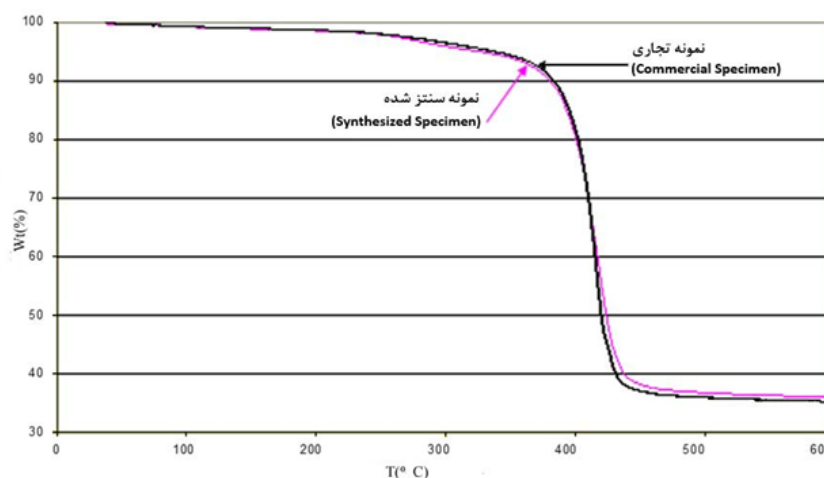


شکل ۲ نمودار TGA/DTA/DDTA منیزیم اتوکسید تجاری
Figure 2. TGA/DTA/DDTA curve of a commercial sample

این است که مقدار اتانول باقی مانده در نمونه سنتز شده کم بوده است. کاهش وزن در محدوده ۱۶۰ تا $300^\circ C$ درجه سانتی گراد مربوط به خروج مولکول C_2H_4 و کاهش وزن در محدوده 330 تا $420^\circ C$ درجه سانتی گراد مربوط به خروج مولکول C_2H_5OH از گروه اتوکسی است [۱۳]. تجزیه کامل در دمای حدود $550^\circ C$ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد. برای مقایسه نمونه سنتز شده و نمونه تجاری، نمودار TGA آن ها در شکل ۳ نشان داده شده است. هم پوشی نمودار نشان-دهنده مشابه بودن این دو نمونه و خشک شدن کامل و قابل قبول نمونه سنتز شده است. برای شروع واکنش از هالوژن

[۵]. نتیجه حاصل این بوده است که هنگام تخلیه، مواد به طور کامل تخلیه شده و خروجی راکتور نیز کاملاً آزاد و بدون گرفتگی بوده است.

۲-۳ نتایج وزن سنجی حرارتی - تفاضلی (TGA/DTGA)
شکل ۲ نمودار وزن سنجی حرارتی منیزیم اتوکسید تجاری با روش خشک کردن با تبخیرکننده چرخشی تحت خلأ را نشان می دهد. وزن کاهش یافته در دمای زیر $130^\circ C$ مربوط به کاهش وزنی اتانول باقی مانده در سامانه است [۱۱]. همچنین قله کوچک گرماگیر با $T_{max} = 437^\circ C$ در نمودار شکل ۲ با مقدار ناچیز کاهش



شکل ۳ مقایسه نمودار TGA نمونه سنتز شده و تجاری
Fig 3. Comparison of TGA curves of the synthesized and commercial samples

جدول ۲ مقایسه اجزای مهم نمونه سنتز شده و تجاری

Table 2. Compared composition of the synthesized and commercial samples

	Synthesized sample	Commercial sample
Elemental analysis (Mg (%))	21.89	21.65
Elemental analysis (Fe (%))	-	-
TGA/DTG (Ethanol (%))	0.58	1.
TGA/DTG (Mg(OH) ₂ (%))	2.83	2.55
TGA/DTG (Mg(CO) ₃ (%))	-	-

ید در سنتز شاخه ای شدن ذرات منیزیم اتوکسید افزایش یافت. با توجه به نتیجه TGA و ریختار خوب به دست آمده برای نمونه سنتز شده و ثابت ماندن زمان واکنش در ۵ ساعت، نسبت مولی ید به منیزیم برابر ۰/۰۰۹۵ در سایر آزمایش ها استفاده شد. وجود ید سبب می شود که لایه اکسید شده منیزیم روی سطح منیزیم حذف شده و منیزیم فعال و اتانول وارد واکنش با یکدیگر شوند و منیزیم اتوکسید تولید شود. بنابراین بدون وجود ید، سرعت واکنش کندتر خواهد بود. Tanase و همکاران نشان دادند که به طور هم زمان با سازوکاری دیگر منیزیم و ید با هم واکنش داده و MgI_2 تولید می کند [۲]. سپس $Mg(OEt)_2$ و اتانول با هم کمپلکس شبه پایدار $MgI_2 \cdot mEtOH$ را تشکیل می دهند که این کمپلکس در اتانول تا حدودی قابل حل است. سپس ورق های

ید استفاده شده است و با توجه به فرار بودن ید و شستشوی منیزیم اتوکسید حاصل با هپتان خشک، ید در محصول باقی نخواهد ماند. مقادیر منیزیم، آهن، اتانول، منیزیم هیدروکسید و منیزیم کربنات موجود در محصول و نمونه تجاری در جدول ۲ با یکدیگر مقایسه شده است.

۳-۳ اثر نسبت ید به منیزیم

در این مجموعه از آزمایش ها تمامی شرایط واکنش ثابت بوده و فقط نسبت مولی ید به منیزیم متغیر است. شرایط انجام آزمایشات در جدول ۳ درج شده است. منیزیم به کار رفته برای انجام این مجموعه از آزمون ها از نوع FW20 بوده است. نتایج نشان می دهد کاهش مقدار ید روی زمان واکنش اثر گذاشته و حذف ید باعث طولانی تر شدن زمان واکنش می

جدول ۳ شرایط آزمون برای بررسی نسبت ید به منیزیم

Table 3. Conditions for investigating the effect of Iodine to Mg mole ratio

Sample	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	T (°C)	Rotary speed (rpm)	Reaction time (h)
I ₂	0.617	12.58	0	110	350	8
I ₃			0.0031			5
I ₄			0.0095			5

بلوری کوچک $Mg(OEt)_2$ از محلول اتانول روی سطح منیزیم بلورینه شده و می نشینند و رشد ادامه می یابد تا محصول به شکل منظم شکل گیرد.

۳-۴ اثر دور همزن و نوع آن بر ریختار محصول همراه با تغییر اندازه منیزیم

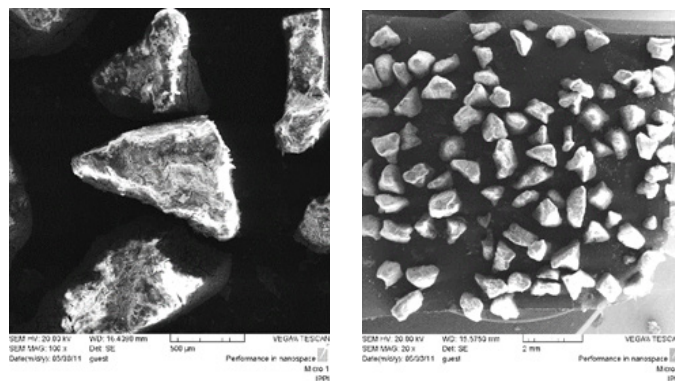
اثر دور همزن با مشاهده ریختار محصول مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور آزمایش ها بر روی دو منیزیم با اندازه ذره متفاوت انجام شد. شرایط طبق جدول ۴ است. شکل ۶ نتایج SEM منیزیم اتوکسید سنتز شده با شرایط آزمایش جدول ۴ (الف) را نشان می دهد. همان طور که در تصاویر SEM مشخص است تغییر دور همزن از ۲۰۰ به ۳۵۰ و ۷۰۰ rpm با مقدار ۰/۶۱۷ مول منیزیم نوع FW20 اندکی باعث کاهش

شود. شکل ۴ تصاویر SEM نمونه تجاری و منیزیم اتوکسید سنتز شده با نسبت مولی ید به منیزیم برابر صفر و شکل ۵ تصاویر مربوط به هر سه نسبت مولی صفر، ۰/۰۰۳۱ و ۰/۰۰۹۵ را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۴ مشخص است، حذف ید روی ریختار محصول اثر گذاشته و منجر به شاخه ای شدن دانه ها شده است. به دلیل تفاوت زیاد در SEM نمونه بدون ید با سایر نمونه های یددار و نامناسب بودن ریختار آن، روی این نمونه، تکرار انجام شد تا نسبت به نتایج اطمینان حاصل شود.

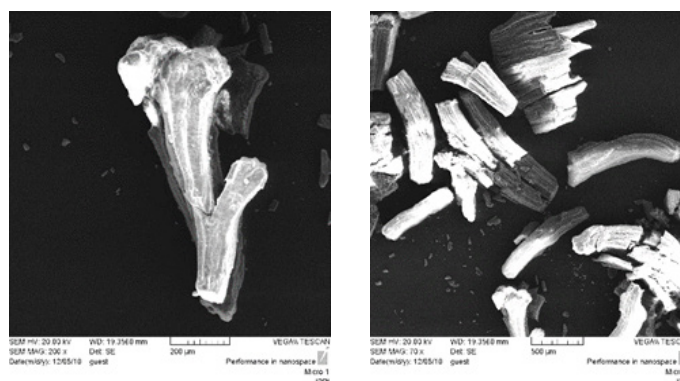
با مقایسه تصاویر SEM مربوط به هر سه نسبت مولی ید به منیزیم مشخص شد که سطح ذرات منیزیم اتوکسید سنتز شده با نسبت مولی ید به منیزیم ۰/۰۰۹۵ منظم تر و صاف تر بوده و با کاهش

دست آمده در سری الف نسبت به نوع تجاری، تصمیم به انتخاب منیزیم با اندازه کوچک تر از شرکت سازنده با نام FW40 شد و تأثیر دور همزن مطابق جدول بررسی شد (شرایط ب جدول ۴). در اینجا مقایسه زمان واکنش نشان می دهد که دور همزن بر زمان واکنش در ۷۰۰ rpm تأثیر گذاشت. با انتخاب منیزیم با اندازه

اندازه ذرات شده است. از طرفی دور همزن تأثیری بر زمان واکنش نداشته است که به نوعی نشان دهنده عدم تأثیر مقاومت های انتقال جرم است. پس از این مرحله برای بالا بردن محصول دهی، مقدار بیش تر منیزیم به ازای مقدار اتانول ثابت استفاده شد. همچنین با توجه به درشت بودن ذرات محصول به

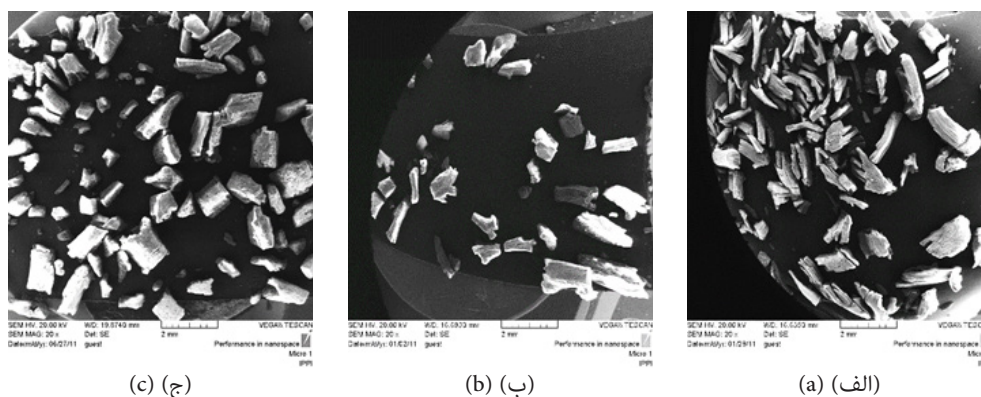


(الف) (ا)



(ب) (ب)

شکل ۴ (الف) تصویر SEM مربوط به نمونه منیزیم اتوکسید تجاری؛ (ب) تصویر SEM نمونه سنتز شده با نسبت مولی ید به منیزیم صفر Figure 4. a) SEM image of a commercial $Mg(OC_2H_5)_2$; b) SEM image of a synthesized sample with $I_2/Mg=0$.



(ج) (ج)

(ب) (ب)

(الف) (ا)

شکل ۵ تصویر SEM نمونه با نسبت مولی ید به منیزیم (الف) صفر؛ (ب) ۰/۰۰۳۱؛ و (ج) ۰/۰۰۹۵ (شرایط آزمایش مطابق جدول ۳ است)

Figure 5. SEM images of samples synthesized with I_2/Mg equal to a) 0.0; b) 0.0031 and c) 0.0095 (the experimental conditions are given in table 3).

یکدیگر و همچنین نیروهای برشی ناشی از هم زدن از سطح منیزیم جدا می شود. اندازه بحرانی برای جدا شدن محصول به مقدار نیروی برشی، غلظت ذرات درون راکتور و سرعت واکنش بستگی دارد. هر چه ذرات منیزیم، بزرگ تر باشد، به دلیل کوچک تر بودن نسبت سطح کل ذرات به حجم، سرعت واکنش کم تر است. با کوچک شدن بیش از حد ذرات منیزیم، سرعت واکنش شدید شده و حتی ممکن است از کنترل خارج شود که باعث شدیدتر شدن برخورد ذرات، خرد شدن و تولید ذرات ریز می شود که در ساخت کاتالیزور عاملی نامطلوب است. با توجه به جدول ۴ الف و ب، به نظر می رسد هنگامی که در جدول ب اندازه ذرات کوچک تر شده و مقدار منیزیم افزایش می یابد، غلظت آن

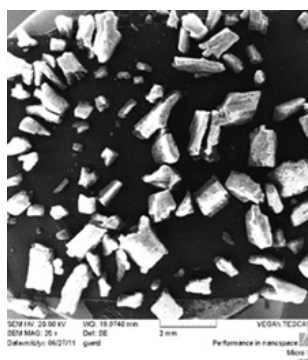
ذرات کوچک تر، زمان واکنش کاهش می یابد که به دلیل سطح تماس بیش تر مواد واکنش دهنده با هم و افزایش برهم کنش است. شکل ۷ نتایج SEM منیزیم اتوکسید سنتز شده با دور ۳۵۰ و ۷۰۰ (نمونه R4 و R5) را نشان می دهد. همان طور که مشخص است به دلیل استفاده از مقدار منیزیم بیش تر (۱/۲۹ مول)، بالا بردن دور همزن موجب برخورد بیش تر ذرات با یکدیگر و ریز شدن و عدم یکنواختی اندازه ذرات محصول شد. بنابراین در آزمایش های بعدی از دور ۷۰۰ استفاده نشد. جدول ۵ نتایج BET منیزیم اتوکسید تجاری و نمونه R4 را نشان می دهد.

به طور کلی منیزیم اتوکسید بر روی سطح منیزیم رشد می کند و به دلیل برخورد ذرات در محیط واکنش به

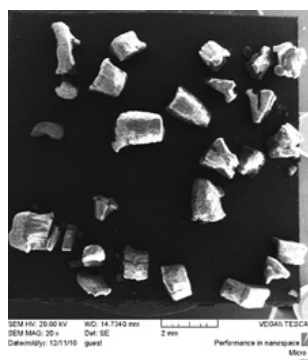
جدول ۴ الف) شرایط آزمایش ها با منیزیم FW20؛ ب) شرایط آزمایش ها با منیزیم FW40

Table 4. a. The conditions of experiments with Mg FW20; b. The conditions of experiments with FW40.

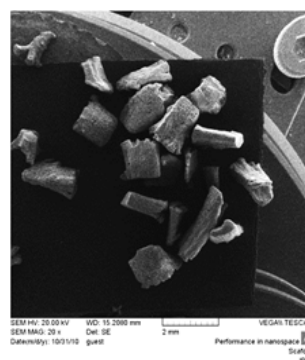
(الف) (a)						
Sample	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	T (°C)	Rotary speed (rpm)	Reaction time (h)
R1	0.617	12.58	0.0095	110	200	5
R2					350	5
R3					700	5
(ب) (b)						
Sample	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	T (°C)	Rotary speed (rpm)	Reaction time (h)
R4	1.29	6.0	0.0095	110	350	4
R5					700	3.5



(ج) (c)



(ب) (b)



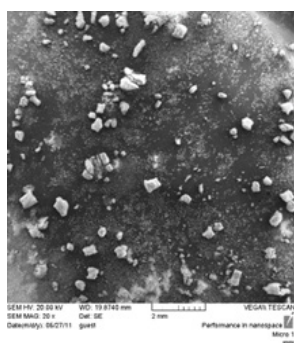
(الف) (a)

شکل ۶ نتایج SEM برای نمونه های سنتز شده با ۰/۶۱۷ مول منیزیم FW20 با تغییر دور همزن: الف) ۲۰۰ rpm (R1)؛ ب) ۳۵۰ rpm (R2) و ج) ۷۰۰ rpm (R3) (شرایط آزمایش مطابق جدول ۴ است)

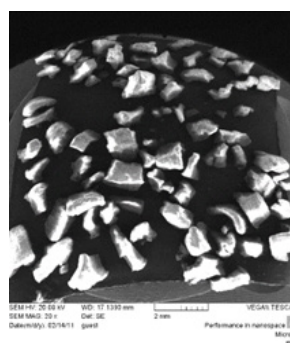
Figure 6. SEM images of the samples synthesized with 0.617 mole of Mg FW20 under different mixer rotation speeds: a) 200 rpm; b) 350 rpm; d) 700 rpm (the other conditions are given in table 4).

جدول ۵. سطح تماس مخصوص منیزیم اتوکسید سنتز شده با منیزیم FW40 در دور ۳۵۰ rpm و دمای ۱۱۰ °C درجه سانتی گراد و نمونه تجاری
Table 5. The specific surface area of sample synthesized with Mg FW40 at 350 rpm and 110 °C & commercial sample

Sample	Specific Area (m ² /g)
Commercial	4.16
R4	3.8



(ب) (ب)



(الف) (ا)

شکل ۷. نتایج SEM نمونه های سنتز شده با منیزیم FW40 در دمای ۱۱۰ °C و در دور همزن: (الف) ۳۵۰ rpm (نمونه R4) و (ب) ۷۰۰ rpm (نمونه R5) (شرایط آزمایش مطابق جدول ۴ است)

Figure 7. SEM images of the samples synthesized with Mg FW40 at 110 °C and a) 350 rpm(R4) and b) 700 rpm(R5) (the other conditions are given in table 4).

منیزیم به کار رفته در این مرحله مشابه مرحله قبل بوده است. مقایسه زمان واکنش نشان می دهد که دور همزن تأثیری روی آن ندارد. با مقایسه این مجموعه از آزمایش ها با آزمایش های مرحله قبل (مقایسه دمای ۱۰۰ °C و ۱۱۰ °C) مشاهده می شود که زمان واکنش با کاهش دما حدود یک ساعت و نیم افزایش یافته است. کاهش دما باعث کاهش ثابت واکنش و در نتیجه کاهش سرعت واکنش می شود. شکل ۸ تصاویر SEM مربوط به نمونه R8 و R9 را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که افزایش دور هم زن از ۳۵۰ به ۴۵۰ rpm روی کوچک شدن اندازه محصول و به هم خوردن یکنواختی توزیع اندازه ذرات، تأثیر کمی داشته است.

با انجام آزمون BET نیز مقدار سطح تماس مخصوص برای نمونه R8 (دمای ۱۰۰ °C) معادل ۴/۲۵ g/m^۲ به دست آمده است که در مقایسه با نمونه R4 (دمای ۱۱۰ °C) نشان دهنده افزایش سطح تماس در شرایط یکسان سنتز و تنها کاهش دما به اندازه ده درجه سانتی گراد است. در واقع در دمای پایین تر شکل

در محیط واکنش در حدی کافی است که برخوردها و در نتیجه سرعت واکنش بیش تر می شود که از اثرات آن کاهش زمان واکنش است. همچنین ریختار خوبی با دور همزن ۳۵۰ rpm مشاهده می شود (شکل ۷ الف). مقایسه شکل ۷ الف و ب نشان می دهد با افزایش سرعت همزن به ۷۰۰ rpm کنترل اندازه ذرات از دست رفته و بی نظمی مشاهده می شود. در جدول ۴ الف غلظت ذرات در حدی نیست که افزایش دور همزن باعث از بین رفتن ریختار شود ولی زمان واکنش بیش تر است.

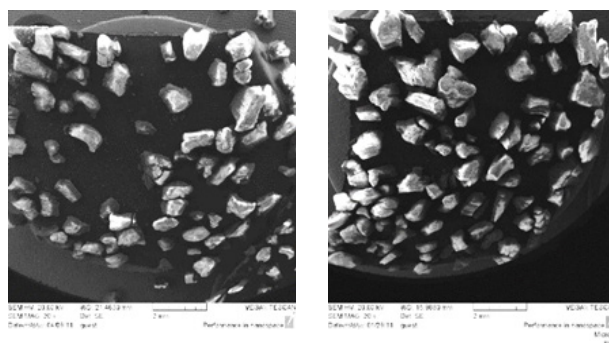
یکی از تجربیات به دست آمده از انجام آزمایش ها در دمای ۱۱۰ °C با تغییر نوع همزن این بوده است که استفاده از همزن ملخی طی کاهش تنش های برشی باعث کاهش برخوردها و درشت تر شدن محصول شده و همزن توربینی به دلیل وارد کردن تنش برشی زیاد اثر عکس داشته است.

در آزمایش های انجام شده در مرحله بعدی دما ۱۰۰ °C انتخاب شده است. شرایط در جدول ۶ درج شده است.

جدول ۶. شرایط مجموعه آزمایش های سوم با منیزیم FW40

Table 6. The conditions for experiments with Mg FW40

Test Specimen	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	T (°C)	Rotary speed (rpm)	Reaction time (h)
R8	1.29	6.0	0.0095	100	350	5.5
R9					450	5.5



شکل ۸ نتایج SEM نمونه های سنتز شده با منیزیم FW40 و دمای ۱۰۰ °C: (الف) دور ۳۵۰ rpm (نمونه R8); (ب) دور ۴۵۰ rpm (نمونه R9) (شرایط آزمایش مطابق جدول ۶ است)

Figure 8. SEM images of the samples synthesized with Mg FW40 at 100 °C and a) 350 rpm (R8) and b) 450 rpm (R9) (the other conditions are given in table 6).

۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتی گراد سنتز شده و مشاهده شده است که از نظر ریختار و اندازه ذرات دو نمونه باهم تفاوتی نداشتند. مقایسه تصاویر مربوط به نمونه های سنتز شده با ۰/۶۱۷ مول و ۱/۲۹ مول منیزیم در دمای ۱۰۰ °C (شکل ۹ و ۱۰) تفاوت محسوسی را نشان نمی دهد. سطح تماس مخصوص نمونه T6 (سنتز شده با ۱/۲۹ مول منیزیم) معادل ۴/۲ g/m² به دست آمده است.

باتوجه به اینکه فشار درون راکتور ناشی از تولید گاز هیدروژن است، از افزایش فشار به مقادیر بالاتر اجتناب شد. در آزمایشی دیگر سنتز در نقطه جوش اتانول (۱۱۰ °C) در فشار ۲/۳ bar همراه با رفلکس اتانول انجام گرفت. مقایسه سطح تماس مخصوص نمونه حاصل با نمونه سنتز شده در ۱۱۰ °C و فشار ۳ bar نشان داد که این مشخصه از ۳/۸ به ۶/۷۵ g/m² افزایش یافته است که بیش از مقدار مربوط به نمونه تجاری است. میانگین اندازه ذرات بدون تغییر نسبت به قبل بود، ولی زمان واکنش ۳۰ دقیقه افزایش یافت. در واقع شرایط به سوی کنترل بهتر واکنش پیش رفت. بنابراین می توان از این شرایط برای رسیدن به سطح تماس مخصوص بالاتر منیزیم توکسید که از مهم ترین پارامترها در رسیدن به کاتالیزور مناسب برای سنتز

گیری منیزیم اتوکسید بر روی سطح منیزیم و سپس جدا شدن آن از سطح به شکل کنترل شده منجر به افزایش سطح تماس مخصوص شده است.

۳-۵ تأثیر دما بر ریختار محصول

پنج نمونه منیزیم اتوکسید با شرایط مندرج در جدول ۷ و تغییر دمای واکنش با مقدار ۰/۶۱۷ مول منیزیم سنتز شده است. منیزیم از نوع FW40 بوده است. نکته قابل توجه تغییر ریختار در واکنش با تغییر دما بوده است. مطابق آنچه با تصاویر SEM در شکل ۹ نشان داده شده است، در دمای ۶۰ °C همه ذرات بسیار ریز بوده و ریختار دانه ها به صورت پوسته ای شکل است. چنین نتیجه ای در دمای ۷۸ درجه سانتی گراد در مقاله Tanase و همکاران نیز گزارش شده است [۲]. از طرفی در دمای ۶۰ °C زمان واکنش افزایش بسیار زیادی نسبت به ۸۰ و ۱۰۰ °C داشته است و اختلافی بین ریختار سایر نمونه ها وجود ندارد. با توجه به دستاوردهای این تحقیق و Tanase و همکاران، سینتیک واکنش از ۸۰ به ۶۰ درجه سانتی گراد تغییر زیادی دارد و در نتیجه بر روی ریختار نیز تأثیر دارد.

دو نمونه دیگر مطابق جدول ۷ با مقدار بالاتری منیزیم (۱/۲۹ مول) و نسبت کم تر اتانول به منیزیم در دماهای

جدول ۷ شرایط بررسی اثر دما بر ریختار محصول با منیزیم FW40

Table 7. The conditions for investigating the effect of temperature on product morphology with Mg FW40.

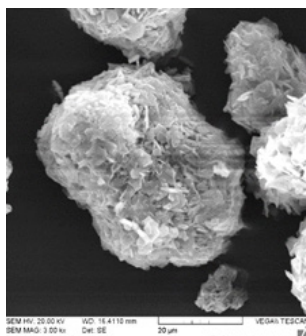
Sample	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	Rotary speed (rpm)	T (°C)	Reaction time (h)
T1	0.617	12.58	0.0095	350	60	21.75
T2					80-110	7
T3					100	5
T4					110	4
T5					120	3
T6	1.29	6	0.0095	350	100	5:5
T7					110	4

پلی الفین هاست بهره برد.

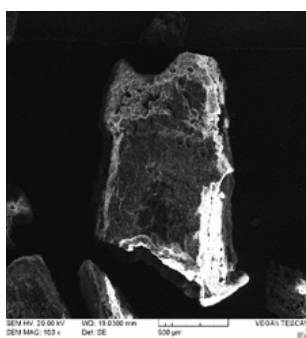
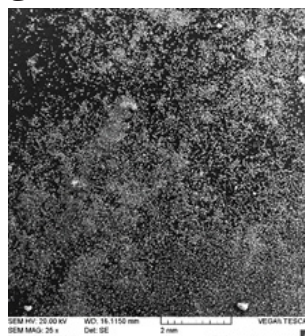
۳-۶ بررسی اثر تغییر نسبت اتانول به منیزیم بر کنترل گرمای واکنش

که در مقادیر بالاتر نسبت مولی اتانول به منیزیم سنتز شده اند سطح تماس مخصوص بزرگ تری به دست می آید. این مشاهده را می توان به کنترل بهتر گرمای واکنش و همچنین تشکیل کمپلکس شبه پایدار $MgI_2.mEtOH.nMg(OEt)_2$ مرتبط دانست که در پی آن ورق های بلوری کوچک $Mg(OEt)_2$ از محلول اتانول روی سطح منیزیم بلورینه شده و این سازو کار سطح تماس مخصوص بالاتری را سبب می شود. شرایط فرایند خشک کردن، روی کاهش مقدار اتانول

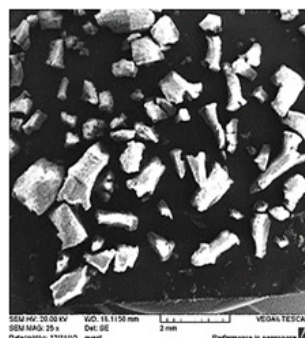
در جدول ۸ شرایط انجام واکنش با نسبت مولی اتانول به منیزیم و مقدار منیزیم مصرفی متفاوت در دمای $110^\circ C$ و فشار ۳ bar درج شده است. طبق بررسی به عمل آمده در ریختار و زمان واکنش تغییری حاصل نشد. لیکن نتایج BET نشان داد که برای نمونه هایی



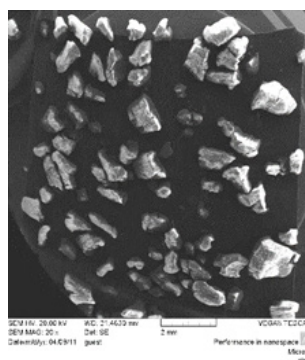
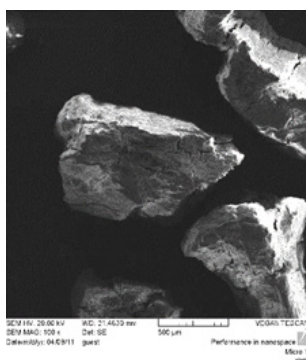
(الف) (ا)



(ب) (ب)



شکل ۹ تصاویر SEM: (الف) نمونه T1 (دمای سنتز: $60^\circ C$)، (ب) نمونه T3 (دمای سنتز: $100^\circ C$) (شرایط آزمایش مطابق جدول ۷ است)
Figure 9. SEM images of the samples synthesized at a) $60^\circ C$ (T1) and b) $100^\circ C$ (T3) (the other conditions are given in table 7).



شکل ۱۰ تصاویر SEM نمونه های سنتز شده در دمای $100^\circ C$ با $1/29$ مول منیزیم (نمونه T6) (شرایط آزمایش مطابق جدول ۷ است)
Figure 10. SEM images of the sample synthesized at $100^\circ C$ with 1.29 mole of Mg FW40 (T6) (the other conditions are given in table 7).

راکتور استفاده شد. برای بررسی تأثیر میانگین اندازه ذرات منیزیم اتوکسید از منیزیم با ۲ میانگین اندازه ذره مختلف (۸۴۰ و ۴۲۰ میکرومتر) در سنتز استفاده و مشخص شد که سنتز منیزیم اتوکسید با منیزیم FW40 (۴۲۰ میکرومتر) نتایج بسیار نزدیکی از نظر اندازه ذرات و همچنین سطح تماس مخصوص با نمونه تجاری داشته است. اندازه ذرات محصول و توزیع آن به

باقی مانده در محصول و شرایط تخریب آن تأثیر دارد. از میان شرایط موردنظر در تبخیرکننده چرخشی در خلأ، دمای ۶۰ °C، دور ۴۵ rpm و زمان ۱۰ ساعت و نیز دمای ۸۰ °C، دور ۴۵ rpm و زمان ۴ ساعت برای کار انتخاب شد. با وزن سنجی حرارتی منیزیم اتوکسید سنتز شده همان طور که در شکل ۱۱ نیز نشان داده شده است، باتوجه به اینکه با افزایش زمان خشک کردن نمونه

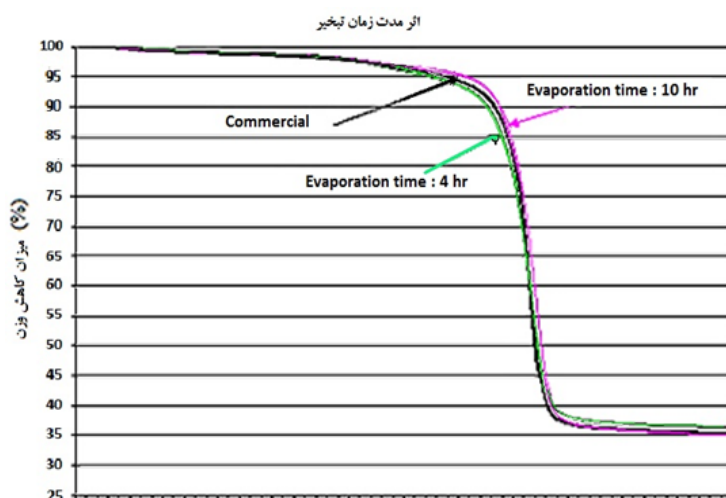
جدول ۸ شرایط آزمایش با تغییر نسبت اتانول به منیزیم برای نمونه های سنتز شده با منیزیم FW40
Table 8. The conditions for investigating the effect of Ethanol/Mg with Mg FW40.

Sample	Consumed magnesium (mole)	Ethanol to Mg mole ratio	Iodine to Mg mole ratio	Rotary speed (rpm)	T (°C)	Specific Area(m ² /g)	Reaction time(h)
E1	0.617	12.58	0.0095	350	110	5.8	4
E2	0.987	7.83				5.01	4
E3	1.29	6				3.8	4

مقدار زیادی تابع مقدار اولیه منیزیم و اندازه ذرات آن است. همچنین کاهش اندازه ذرات منیزیم سبب کاهش زمان واکنش می شود.

تصاویر SEM نشان داده است که حذف ید به عنوان شروع کننده واکنش روی ریختار محصول اثر منفی گذاشته و منجر به شاخه ای شدن دانه ها شده است و حذف آن نیز باعث طولانی تر شدن زمان واکنش

نهایی از ۴ ساعت در دمای ۸۰ °C (نمونه D₁) به ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ °C (نمونه D₂) درصد وزنی اتانول باقی مانده در نمونه بیش تر شده است (۰/۱۸ و ۰/۱۹ درصد وزنی به ترتیب برای ۴ و ۱۰ ساعت)، می توان به این نتیجه رسید که برای دست یابی به نتایج یکسان با کاهش زمان خشک شدن باید دما تا حدی افزایش یابد.



شکل ۱۱ نمودار وزن سنجی حرارتی منیزیم اتوکسید تجاری و منیزیم اتوکسید سنتز شده در دو زمان مختلف خشک کردن در تبخیرکننده چرخشی
Figure 11. TGA/DTA curve of a commercial sample and two synthesized $Mg(OC_2H_5)_2$ dried at two different drying times using vacuum rotary evaporator.

می شود. دور همزن در بازه مورد بررسی عملاً تأثیری بر زمان واکنش نداشته است و تأثیر نداشتن دور همزن بر زمان واکنش می تواند نشان دهنده عدم تأثیر آن بر مقاومت های انتقال جرم طی واکنش باشد. استفاده از مقدار منیزیم بیش تر و بالا بردن دور همزن موجب برخورد بیش تر ذرات با یکدیگر و کاهش اندازه محصول شده است. از طرفی کاهش دما از ۱۱۰ به

۴ نتیجه گیری

ابتدا در سنتز منیزیم اتوکسید از هیدروکربن اشباع (هپتان) به عنوان محیط خنثی برای جذب حرارت واکنش استفاده شد و پس از مشاهده اثر نامطلوب آن بر ریختار محصول از واکنش حذف شد. بنابراین از آن تنها برای شستن ید از محصول خروجی از

۶۰ °C نیز باعث از بین رفتن ریختار (ریز و پوسته ای شدن) محصول و هم باعث افزایش زمان واکنش شده است. بنابراین افزایش هم زمان دور همزن طی کاهش زیاد دما باعث خرد شدن و برهم زدن ریختار محصول می شود. به طور کلی دور همزن با توجه به مقدار اولیه منیزیم و اندازه اولیه آن و همچنین اندازه ذرات مورد نظر برای محصول باید انتخاب شود. در صورت وجود مقدار مناسب از منیزیم دور همزن از حدی بالاتر باعث خرد شدن و نامنظم شدن ذرات می شود. نشان داده شد که استفاده از شرایط رفلاکس در نقطه جوش اتانول باعث بالارفتن سطح تماس مخصوص می شود.

تشکر: از شرکت اسپک (طراحی مهندسی و تأمین قطعات و مواد شیمیایی صنایع پتروشیمی) که حمایت مالی انجام این طرح را برعهده داشته و مالک دانش فنی آن است تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- [1] Galli P., Vecellio G., Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004 ,415-396 ,42.
- [2] Tanase h., Katayama K., Inasaw S., Okada F., Particle Growth of Magnesium Alkoxide as a Carrier Material as for Polypropylene Polymerization Catalyst, Applied Catalysis A, 2008 ,206-197 ,350.
- [3] Jomichan J., Saurabh C., Virendra K., Gupta, Morphology Controlled Magnesium Ethoxide Influence of Reaction Parameters and Magnesium Characterizations, Particulate Science and Technology, 2009 ,541-528 ,27.
- [4] Tanase, S. Tsuda T., Ohta T., Funabashi H., Magnesium compound, olefin polymerization catalyst, and method for producing olefin polymer, USPat 2004 ,6777365.
- [5] Nobuhiro Y., Takanori S., Hideo F., Idemitsu Kosan, Solid catalyst component for olefin polymerization, USPat 2006 ,7081427.
- [6] Kabayashi H., Beppu A., Production of Spherical Fine Particulate Magnesium Ethylate, Patent: JP 2006 ,3772331.
- [7] Turova NY, Turevskaya EP; Alkoxy magnesium Halides. J. Organomet Chem 1972 ,17-9 ,42.
- [8] Funako T., Chamminkwan P., Taniike T. and Terano, M., Addition of a Second Alcohol in Magnesium Ethoxide Synthesis as a Way to Vary the Pore Architecture of Ziegler-Natta Catalysts, Polyolefins J, 2015 ,71-65 ,2.
- [9] Thoms H., Epple M., Viebrock H., Reller A., Magnesium alcoholates as precursors for magnesia, J. Mater. Chem. 1995 ,594-589 ,5.
- [10] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Wiley, Chichester, 2001.
- [11] Lopez T., Garcia-Cruz I. and Gomez R., Spectroscopic study of PtMgO catalysts prepared by the sol-gel method, Materials Chemistry and Physics, 1994 ,230-222 ,36.
- [12] Zaremba T., Dukowicz A., Hehlmann J., Mokrosz W. Kujawska E., Application of Thermal Analysis in a Phase Composition Study on Byproduct From Semi-Dry Flue Gas Desulfurization System, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2003 ,510-503 ,74.
- [13] Dongare M.K. and Sinha A.P.B., Thermal Analysis of Some Metal alkoxides, Thermochimica Acta, ,45-37 ,57