



بررسی واکنش پلیمر شدن دوغابی اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا: ارائه مدل سینتیکی و به دست آوردن معادله سرعت مصرف کلی مونومر

مهدی سلامی کلجاهی، محمد نجفی، وحید حدادی اصل*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۵/۱۰/۲۷، پذیرش: ۸۶/۵/۲۸

چکیده

در این تحقیق، واکنش پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از دیدگاه ریاضی بررسی شده است. برای این کار ابتدا واکنش‌های شروع، انتشار، اختتام و غیرفعال سازی در نظر گرفته شده و سپس معادلات مربوط به آنها با استفاده از معادلات واکنش‌های ابتدایی به دست آمده است. در ابتدا، برای حل راحت تر معادلات چندین فرض ساده کننده در نظر گرفته شده است، مانند صرف نظر کردن از واکنش‌های انتقال و غیرفعال شدن مراکز فعال. نتایج نشان داد، این فرض‌ها فقط در مراحل اولیه واکنش صحیح هستند و پس از گذشت مدت زمان معینی از واکنش مدل نتایج تجربی را پوشش نمی‌دهد. بنابراین، در گام بعدی واکنش انتقال به مونومر و غیرفعال شدن مراکز فعال نیز در نظر گرفته شدند. به این ترتیب برای سرعت واکنش معادله جدیدی به دست آمد که این معادله تا حد قابل قبولی نتایج تجربی را پوشش داد. همچنین، در بخش تجربی از کاتالیزور زیگلر - ناتا برپایه تیتانیم استفاده شد و پروفیل‌های سرعت برای شرایط مختلف واکنش به دست آمد.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
پلیمر شدن دوغابی،
مدل سازی، سرعت واکنش

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

haddadi@aut.ac.ir

Study of Slurry Ethylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts: Kinetics and Investigation on the Rate of Monomer Consumption Equation

M. Salami-Kalajahi, M. Najafi, and V. Haddadi Asl*

Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

In the current work, ethylene polymerization was investigated from a mathematical modeling point of view. The initiation (activation), propagation, termination, and deactivation reactions were taken into account and the relevant equations used in the modeling were obtained from the elementary reactions. Some assumptions including neglecting the transfer and deactivation reactions were considered to simplify the modeling. According to the results obtained, these assumptions were only applicable to the initial stages of the polymerization reaction, namely the first 20 min of the reaction. Finally, transfer to monomer and deactivation reaction was also included in the improved version of the model and a new equation acceptably matching the experimental results was developed for the rate of the polymerization.

Key Words

polyethylene,
Ziegler-Natta catalyst,
slurry polymerization,
modeling, reaction rate

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

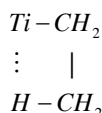
کاتالیزورهای زیگلر-ناتا برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ میلادی توسط زیگلر برای پلیمر شدن اتیلن کشف شدند. در سال ۱۹۵۴ ناتا دریافت که این کاتالیزورها می توانند پلی پروپیلن با نظم فضایی خاص تولید کنند. بحث درباره این کاتالیزورها در محدوده آزمایش های تجربی دنبال می شد تا این که در سال ۱۹۷۲، تیت و همکاران مدلی کلی برای واکنش های انجام شده با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا ارائه کردند [۱]. در این مدل، برای جذب مونومر و کمک کاتالیزور روی سطح کاتالیزور حالتی تعادلی در نظر گرفته شد و واکنش شروع با اضافه شدن مولکول مونومر به پیوند کربن (متعلق به کمک کاتالیزور) - مرکز فعال توصیف شد. همچنین، مکنزی و همکاران نشان دادند، با کوچک تر شدن آلکیل به کار رفته در ساختار کمک کاتالیزور، واکنش شروع سریع تر انجام می شود [۲]. سپس، زاخاروف و همکاران برای اولین بار واکنش انتقال به هیدروژن را، که برای تعدیل وزن مولکولی به کار می رود، در مدل جدیدی در نظر گرفتند. آنها اثر فشار هیدروژن را روی وزن مولکولی پلیمر نهایی در زمان های مختلف واکنش بررسی کردند [۳،۴]. در سال ۱۹۷۸، بوهم مدل سینتیکی خود را ارائه کرد که در آن تمام واکنش های موجود در پلیمر شدن زیگلر - ناتای اتیلن در نظر گرفته شده بود [۵]. این مدل به عنوان یکی از کامل ترین مدل ها شناخته می شود و برای بررسی سینتیک اغلب کاتالیزورهای زیگلر - ناتا کارایی دارد. وی در این مدل معادلات نظری مربوط به مصرف و تولید اجزای موجود در واکنش را به دست آورد و در نهایت برای اولین بار، در معادلات نظری تنوع مراکز فعال را با استفاده از قانون مخلوط ها در نظر گرفت. پس از مدل بوهم، سایر مدل های ارائه شده از مدل های قبلی الهام گرفته شده و به نحوی شبیه به آنها بودند.

در سال ۱۹۹۳، کیسین (Kissin) سینتیک پلیمر شدن اتیلن را با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا بر پایه تیتانیم بررسی کرد. وی، همچنین با روشی رایجانه ای توانست سهم هر نوع از مراکز فعال را در منحنی های GPC با تجزیه آن به اجزای فعال موجود مشخص کند [۶]. همچنین، کیسین این روش را برای پلیمرهای دیگری مانند پلی پروپیلن و پلی استیرن و نیز کوپلیمرهای اولفینی به کار برد و توانست توزیع وزن مولکولی هر نوع از مراکز فعال را به دست آورد [۷،۸].

وو (Woo) و همکاران نیز با استفاده از مدل خود معادلات اندازه حرکت مربوط به سینتیک کاتالیزورهای زیگلر - ناتا را بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال به دست آوردند و اثر دما و هیدروژن را روی سینتیک واکنش بررسی کردند [۹].

در سال ۱۹۹۹، کیسین و همکاران سینتیک پلیمر شدن اتیلن را به شکل

دقیق تری بررسی کردند و توانستند دلایل ویژگی های مخصوص پلیمر شدن اتیلن را به دست آورند. آنها برای این کار ترکیب را به دلیل ساختار شیمیایی خاص (ساختار زیر) پایدار در نظر گرفتند و به این ترتیب مدل جدیدی ارائه کردند [۱۰]:

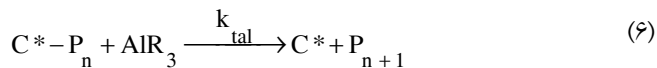


سپس، آنها مدل خود را به تنوع مراکز فعال تعمیم داده و ثابت کردند که مراکز فعال مختلف از تابع توزیع فلوری پیروی می کنند [۱۱]. همچنین، کیسین نقش پارامترهای فرایندی را روی مراکز مختلف به دست آورد و مدل خود را به پلیمر شدن و کوپلیمر شدن سایر اولفین ها تعمیم داد [۱۲-۱۴]. در این میان، با وجود تحقیقات گسترده روی سینتیک واکنش های کاتالیزوری زیگلر - ناتا و همچنین ارائه مدل ها و ساز و کارهای مختلف، تلاش کم تری برای مدل سازی و شبیه سازی پروفیل سرعت مصرف اتیلن در برابر زمان با استفاده از واکنش های ابتدایی انجام شده است. شاید یکی از دلایل این امر، درجه واکنش بیشتر از یک مصرف اتیلن است که این امر برخلاف سایر اولفین هاست. همچنین، اکثر معادلات سرعت به دست آمده در کاتالیزورهای زیگلر - ناتا به شکل mol/L.s هستند، ولی در این تحقیق سعی شده است که سرعت به شکل kgpe/gcat.h محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه شود. بنابراین، با مطالعه مدل های ارائه شده در زمینه پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا، مدل مناسبی انتخاب شده و سپس با مدل سازی ریاضی معادلات مربوط پروفیل سرعت مصرف اتیلن در برابر زمان به دست آمده است.

تجربی

مواد و روش ها

سامانه کاتالیزوری استفاده شده در این تحقیق $TiCl_4/MgCl_2/THF/TEA$ و حلال مورد استفاده هگزان است. برای تهیه کاتالیزور ابتدا $MgCl_2$ و $TiCl_4$ در حلال تترا هیدروفوران (THF) در دمای $30^\circ C$ حل شدند. $TiCl_4$ بعد یا قبل از $MgCl_2$ می تواند به سامانه اضافه شود. سپس، THF در دمای $70^\circ C$ و در جو نیتروژن از سامانه حذف شد. نسبت Mg به Ti در کاتالیزور نهایی برابر با ۲ بود. پلیمر شدن در فشار ثابت اتیلن و دمای $80^\circ C$ انجام شد. سرعت مصرف مونومر با استفاده از دستگاه کنترل کننده جریان رقمی (MFC) اندازه گیری شد. یادآور می شود، راکتور استفاده شده با حجم ۱ L



در این معادلات k_{th} ، k_{tm} ، k_{tal} و k_{tb} به ترتیب ثابت های انتقال به هیدروژن، مونومر و کمک کاتالیزور و حذف هیدروژن بتا هستند [۱۴-۱۶].

واکنش غیرفعال شدن مراکز فعال



در این معادله k_d ثابت سرعت غیرفعال شدن مراکز فعال است. در این واکنش ها، ثابت ها مستقل از طول زنجیر فرض شده اند و هیچ نوع فرایند نفوذ در نظر گرفته نشده است. البته این فرض در واکنش های ناهمگن به شرایط واکنش بستگی دارد، زیرا پدیده های نفوذ نقشی تعیین کننده در سرعت واکنش به ویژه در زمان های پایانی واکنش ایفا می کنند. با توجه به مطالعات انجام شده [۱۴-۱۶] برای این دسته از کاتالیزورها این فرض صحیح به نظر می رسد.

در معادلات بالا S مراکز فعال اولیه، M مونومر، AIR_3 ترکیب آلی آلومینیم (کمک کاتالیزور)، C^* مرکز فعال ایجاد شده، P_n پلیمر نهایی با n واحد تکراری و CI مرکز غیرفعال شده هستند.

موازنه جرم اجزای شرکت کننده در واکنش

با فرض این که واکنش های انجام شده ابتدایی هستند و $[C^* - P] = \sum ([C^* - P_n] + [C^*])$ است، موازنه جرم برای مونومر به شکل زیر در نظر گرفته می شود:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][C^* - P] - k_{tm} [M][C^* - P] \quad (9)$$

در حالتی که فرض شود، مونومر بیشتر در واکنش های انتشار مصرف می شود و میزان مصرف آن در سایر واکنش ها نسبت به واکنش انتشار ناچیز است، معادله (۹) به شکل زیر در می آید:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][C^* - P] \quad (10)$$

با این فرضیات موازنه جرم برای پلیمر نهایی به حالت زیر است:

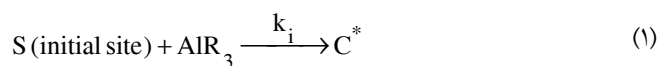
$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} = & k_{th} [C^* - P] [H_2] + k_{tm} [C^* - P][M] \\ & + k_{tal} [C^* - P][AIR_3] + k_{tb} [C^* - P] \end{aligned} \quad (11)$$

ساخت شرکت بوچی و با دور هم زن ۷۰۰ rpm بوده است.

مدل سینتیکی

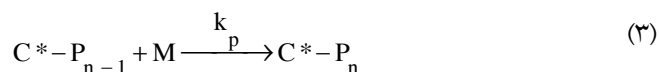
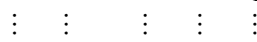
مدل ارائه شده در این واکنش شامل واکنش های اصلی و تعیین کننده در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزورهای زیگلر - ناتاست. در این مدل تنوع مراکز فعال در نظر گرفته نشده و مدل سازی بر اساس ثابت های واکنش کلی و متوسط انجام شده است. برای مدل سازی و به دست آوردن معادلات ریاضی فرض واکنش های ابتدایی به کار رفته و با حل این معادلات، معادله کلی سرعت واکنش بر حسب زمان پلیمر شدن به دست آمده است. البته در مدل سازی واکنش های پلیمر شدن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا لازم است که تنوع مراکز فعال نیز در نظر گرفته شود. اما، با توجه به این که به دست آوردن ثابت های سرعت برای هر مرکز فعال کار دشواری است و این مقادیر در تحقیقات دیگر نیز به طور کامل وجود ندارند و نیز هدف به دست آوردن میزان مصرف کلی مونومر بر حسب زمان است، در این تحقیق از این امر اجتناب شده است. واکنش های این مدل در ادامه مطلب شرح داده شده اند.

واکنش شروع (تشکیل مراکز فعال)



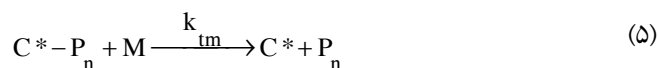
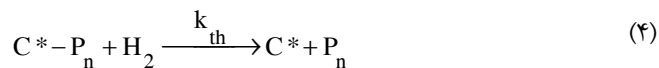
در این معادله S مقدار تیتانیم فعال است که معمولاً در حدود ۵-۷٪ درصد تیتانیم کل است. این مقدار معمولاً با طیف سنجی جذب اتمی از $TiCl_4$ به دست می آید [۱۵]. همچنین، k_i ثابت سرعت شروع است.

واکنش های انتشار



در معادلات بالا k_p ثابت سرعت انتشار است.

واکنش های اختتام (انتقال)



معادلات زیر به دست می آید:

$$\frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = \frac{R_p (10^3)}{M_{C_2H_4}} (Ti) \left(\frac{1}{3600} \right) \quad (21)$$

$$R_p = k_p [M] (1 - e^{-k'_i t}) M_{C_2H_4} (3.6) \frac{[S]_0}{(Ti)} \quad (22)$$

در معادلات یاد شده T_i کل تیتانیوم در کاتالیزور بر حسب گرم (فعال و غیرفعال)، $M_{C_2H_4}$ وزن مولکولی اتیلن و V حجم راکتور بر حسب لیتر است.

داده‌های تجربی برای به دست آوردن ثابت‌های سرعت

در این تحقیق، از نتایج آزمایش‌های چند محقق که روی سامانه $THF/4MgCl/2TiCl$ و کمک کاتالیزور $Al(C_2H_5)_3$ کار کرده‌اند، استفاده شده است [۹،۱۵]. مدل سازی انجام شده برای شرایط واکنش مختلف با داده‌های تجربی مقایسه شده است. ثابت‌های سرعت موجود در معادلات نیز با استفاده از داده‌های تجربی به دست آمده و در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج و بحث

شکل ۱ داده‌های تجربی و نتایج حاصل از مدل سازی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، نتایج مدل در زمان‌های ابتدایی واکنش قابل قبول است. رفتار مدل با استفاده از فرضیاتی، که در به دست آوردن معادله (۲۲) انجام شد، قابل توجیه است. در به دست آوردن این معادله ابتدا غلظت کمک کاتالیزور به شکل اضافی در نظر گرفته می‌شود تا غلظت آن در طول واکنش تغییر چندانی نکند و در معادلات ثابت در

جدول ۱- ثابت‌های استفاده شده در مدل سازی واکنش.

مرجع	مقدار ثابت سرعت	ثابت سرعت
[۱۵]	۱۶۳۰۰ L/mol.s	k_p
[۹]	$۴/۵۲ \times ۱۰^{-۳} s^{-۱}$	k'_i
[۱۵]	۰/۱۰۳ L/mol.s	k_i
[۱۵]	۱۲/۸ L/mol.s	k_{tm}
[۱۵]	۰/۹۸۹ L/mol.s	k_{tal}
[۹]	$۶/۰۶ \times ۱۰^{-۳} s^{-۱}$	k_d

به همین ترتیب معادلات برای مراکز S ، C^*P ، CI ، هیدروژن و آلکیل آلومینیم به شکل زیر نوشته می‌شوند:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_i [S][AIR_3] \quad (12)$$

$$\frac{d[C^*P]}{dt} = -k_i [S][AIR_3] - k_d [C^*P] \quad (13)$$

$$\frac{d[CI]}{dt} = k_d [C^*P] \quad (14)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_{th} [C^*P][H_2] \quad (15)$$

$$\frac{d[AIR_3]}{dt} = -k_i [S][AIR_3] - k_{tal} [C^*P] - [AIR_3] \quad (16)$$

با توجه به پیچیده شدن معادله‌های بالا، می‌توان با استفاده از فرض‌های مختلف این معادلات را ساده‌تر کرد. در این تحقیق در ابتدای واکنش، واکنش‌های اختتام و غیرفعال سازی در نظر گرفته نشده‌اند، زیرا سرعت این مراحل در مقایسه با سرعت رشد و تشکیل مراکز فعال (در در زمان‌های اولیه واکنش به شدت افزایش می‌یابند) ناچیز است. همچنین، غلظت آلومینیم به دلیل وجود مقادیر اضافی از آن تغییر زیادی نمی‌کند. بنابراین، معادلات (۱۲) و (۱۳) به شکل زیر ساده می‌شوند:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k'_i [S] \quad (17)$$

$$\frac{d[C^*P]}{dt} = k'_i [S] \quad (18)$$

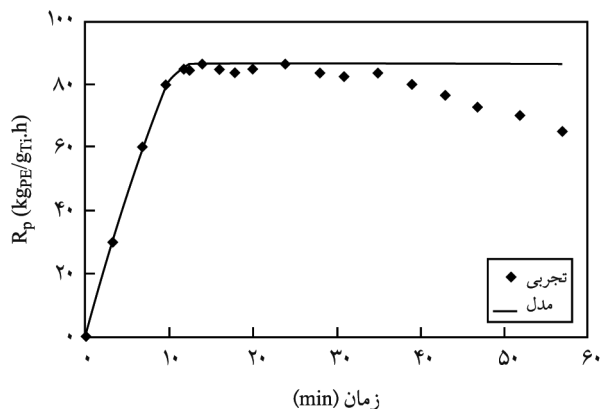
که k'_i ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول در مرحله تشکیل مراکز فعال است. از معادلات (۱۰)، (۱۷) و (۱۸) معادله تغییرات غلظت مونومر به شکل زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][S]_0 (1 - e^{-k'_i t}) \quad (19)$$

سرعت واکنش (R_p) را می‌توان با در نظر گرفتن حجم V از واکنش و با در نظر گرفتن سرعت مصرف مونومر طبق معادله زیر بیان کرد:

$$\frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = -k_p [M][S]_0 (1 - e^{-k'_i t}) \quad (20)$$

که در این معادله، M تعداد مول مونومر مصرفی است. بنابراین، با تبدیل سرعت مصرف مونومر به (کیلوگرم اتیلن) بر (گرم تیتانیوم در ساعت)



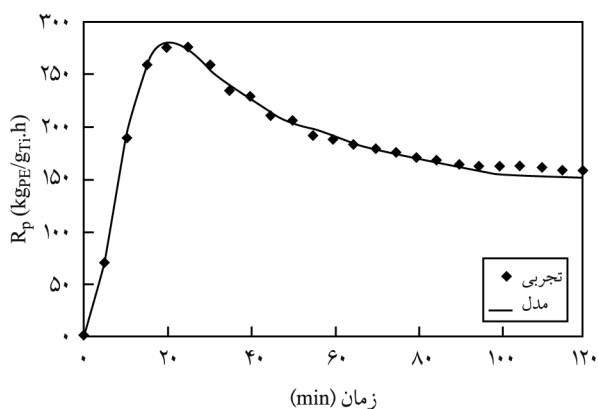
شکل ۲- نتایج مدل سازی پلیمر شدن اتیلن پس از مدل سازی ثانویه شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

برای به دست آوردن $[C^*-P]$ در هر زمان می توان از معادله (۲۳) انتگرال گرفت. برای این کار حد پایین زمان (در این تحقیق با توجه به شکل ۱، ۲۰ min زمانی است که مدل شروع به انحراف از داده های تجربی می کند و حد پایین $[C^*-P]$ ، $[S]_0$ در نظر گرفته می شود:

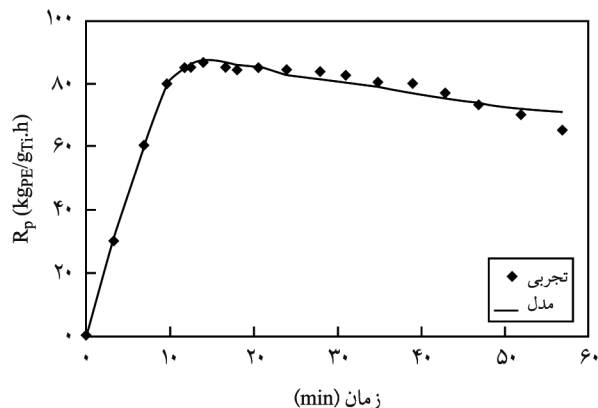
$$[C^*-P] = [S]_0 e^{-k_d (t - \frac{1}{3})} \quad (26)$$

بنابراین معادله نهایی سرعت پلیمر شدن به شکل زیر در می آید:

$$R_p = 3.6(k_p + k_{tm}) [M] M_{C_2H_4} e^{-k_d (t - \frac{1}{3})} \frac{[S]_0}{(Ti)} \quad (27)$$



شکل ۳- نتایج مدل سازی پلیمر شدن اتیلن پس از مدل سازی ثانویه شرایط واکنش (PE = ۰/۸۵ MPa (CE = ۴۲۸ mmol/L) و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۱- نتایج حاصل از مدل سازی و مقایسه آنها با داده های تجربی شرایط واکنش PE = ۰/۳۳۶ MPa, PH = ۰, $[S]_0/[Ti] = ۰/۰۱۹$, V = ۱ L, $[Ti] = ۰/۰۷۸$ mmol, $[AlEt_3] = ۳/۶$ mmol/L, (CE = ۱۳۸ mmol/L) و بدون وجود هیدروژن است). $T = ۸۰^\circ C$

نظر گرفته شود. همچنین، غلظت بیش از حد کمک کاتالیزور باعث اثر بیشتر واکنش های انتقال بر سینتیک واکنش می شود و فقط در مراحل ابتدایی که واکنش فعال سازی در سینتیک غلبه دارد، فرض صحیحی است. از طرفی، در به دست آوردن معادله (۲۲) واکنش غیر فعال سازی ناچیز در نظر گرفته شد که این فرض نیز در مراحل میانی و پایانی واکنش فرض صحیحی نیست. بنابراین، عوامل مزبور باعث انحراف مدل از داده های تجربی می شود.

برای مطابقت مدل با داده های تجربی پس از لحظات اولیه واکنش لازم است تا واکنش غیر فعال شدن مراکز فعال نیز به مدل نهایی اضافه شود. برای این کار فرض می شود، همه مراکز اولیه به مرکز فعال تبدیل شده باشند و در نتیجه غلظت آنها پس از لحظات ابتدایی واکنش صفر در نظر گرفته می شود. بنابراین معادله (۱۳) به شکل زیر ساده می شود:

$$\frac{d[C^*-P]}{dt} = -k_d [C^*-P] \quad (23)$$

همچنین، فرض می شود که واکنش انتقال به مونومر نیز وجود داشته باشد. از این رو، معادله (۹) نیز به شکل زیر نوشته می شود:

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M][C^*-P](k_p + k_{tm}) \quad (24)$$

معادله یاد شده با استفاده از معادله (۲۱) و با در نظر گرفتن حجم یک لیتری واکنش به حالت زیر نوشته می شود:

$$R_p = 3.6(k_p + k_{tm}) [M][C^*-P] \frac{M_{C_2H_4}}{(Ti)} \quad (25)$$

نتیجه گیری

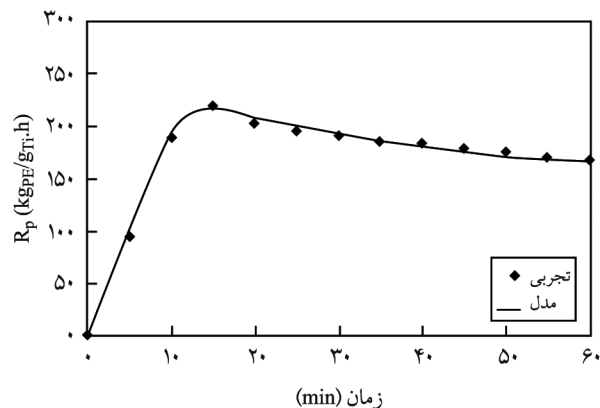
در این تحقیق، ابتدا مدل ساده‌ای برای واکنش پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا ارائه شد و سپس معادلات ریاضی این واکنش‌ها با استفاده از قانون واکنش‌های ابتدایی به دست آمد. برای حل معادلات ریاضی، دو فرض ساده کننده در نظر گرفته شد که عبارت‌اند از: غلظت زیاد کمک کاتالیزور برای ثابت بودن غلظت آن در طول واکنش و دیگری ناچیز در نظر گرفتن واکنش غیرفعال شدن کاتالیزور در ابتدای واکنش. به این معنا که در زمان‌های اولیه واکنش هیچ مرکز فعال کاتالیزوری با واکنش غیرفعال شدن به طور هم زمان غیرفعال نمی‌شود. با توجه به این فرض‌ها، مدل در ابتدای واکنش رفتاری منطبق با داده‌های تجربی، اما در مراحل میانی و پایانی از داده‌های تجربی انحراف نشان داد و به شکل خط صاف درآمد. با وارد کردن این واکنش‌ها در مدل واکنش معادله جدیدی برای مدل واکنش به دست آمد که لحظات پس از ۲۰ min (زمان انحراف) را نیز تا حد قابل قبولی پوشش می‌دهد. این امر نشان‌گر غلبه واکنش‌های غیرفعال سازی بر واکنش‌های تولید مراکز فعال در مراحل پایانی واکنش است.

قدردانی

از زحمات پژوهشگران محترم شرکت پژوهش و فناوری آقایان مهندس فرهاد آزادی و دکتر سید مهدی قافله باشی زرنند در تهیه این مقاله تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Burfield D.R. and Tait P.J.T., Ziegler-Natta Catalysis: 3. Active Centre Determination, *Polymer*, **13**, 315-320, 1972.
- Burfield D.R., McKenzie I.D. and Tait P.J.T., Ziegler-Natta Catalysis: 1. A General Kinetic Scheme, *Polymer*, **13**, 302-306, 1972.
- Zakharov V.A., Chumaevskii N.B., Bukatov G.D. and Yermakov Y., Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 2. The Influence of Polymerization Temperature on the Kinetic Characteristics of Propagation, *Makromol. Chem.*, **177**, 763-775, 1976.
- Zakharov V.A., Bukatov G.D., Chumaevskii N.B. and Yermakov Y., Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 4. The Kinetic Scheme for Propagation and Chain Transfer Reactions, *Makromol. Chem.*, **178**, 967-980, 1977.
- Böhm L.L., Reaction Model for Ziegler-Natta Polymerization Processes, *Polymer*, **19**, 545-552, 1978.
- Kissin Y.V., Ethylene Polymerization Kinetics with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 83-94, 1993.
- Kissin Y.V., Molecular Weight Distribution of Linear Polymers: Detailed Analysis from GPC Data, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 227-237, 1995.
- Kissin Y.V., Kinetics of Olefin Copolymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Symp.*, **89**, 113-123,



شکل ۴- نتایج مدل سازی پلیمر شدن اتیلن پس از مدل سازی ثانویه (شرایط واکنش $[AlEt_3] = 4/75 \text{ mmol/L}$ و $PE = 0/7 \text{ MPa}$ ($CE = 332 \text{ mmol/L}$)) و سایر شرایط مانند شکل ۱ است.

در این مدل، معادله (۲۷) از زمان ۲۰ min (زمان انحراف) جایگزین معادله (۲۲) می‌شود تا فرض‌های در نظر گرفته شده در مدل اعمال شوند. در واقع، این امر باعث وارد شدن واکنش غیرفعال شدن به سینتیک واکنش می‌شود و در ادامه واکنش این امر بر تولید مراکز فعال غلبه کرده و باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود.

نتایج مدل سازی و معادله (۲۷) در شکل ۲ با نتایج تجربی مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، مدل توانسته است تا حد زیادی داده‌های تجربی را حتی در زمان‌های پایانی واکنش پوشش دهد. شکل‌های ۳ و ۴ نیز نتایج مدل را برای شرایط دیگر واکنش نشان می‌دهد.

- 1995.
9. Choi H.K., Kim J.H., Ko Y.S. and Woo S.I., Prediction of the Molecular Weight of Polyethylene Produced in a Semibatch Slurry Reactor by Computer Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1337-1342, 1997.
10. Kissin Y.V., Mink R.I. and Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. II. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4255-4272, 1999.
11. Kissin Y.V., Main Kinetic Features of Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts in the Light of a Multicenter Reaction Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1681-1695, 2001.
12. Kissin Y.V., Peculiarities of Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: Kinetic Analysis, *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 67-76, 2002.
13. Kissin Y.V., Multicenter Nature of Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reactions, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1745-1758, 2003.
14. Kissin Y.V., Mirabella F.M. and Meverden G.C., Multi-Center Nature of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: TREF Confirmation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4351-4362, 2005.
15. Haddadi-Asl V. and Salami-Kalajahi M., *An Introduction to Ziegler-Natta Catalysts*, Petrochemical Research and Technology Company, Tehran, 142-186, 2007.