

مدل سازی با استفاده از معادلات ممان ها برای بررسی نقش تنوع مراکز فعال در سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن

مهدی سلامی کلجاهی^۱، محمد نجفی^۱، وحید حدادی اصل^{۱*}، سید مهدی قافله باشی زرند^۲

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

۲- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهش های پلیمری، کدپستی ۱۴۳۸۵

دریافت: ۸۷/۶/۱۸، پذیرش: ۸۷/۹/۱۰



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۵،

صفحه ۴۴۴-۴۳۱، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

واژه های کلیدی

پلی اتیلن

کاتالیزور زیگلر-ناتا،

مدل سازی، معادلات ممان،

هموپلیمر شدن

در این مقاله، هموپلیمر شدن اتیلن در حضور کاتالیزور زیگلر - ناتا انجام و با استفاده از معادلات ممان ها مدل سازی شده است. برای مدل سازی، ساز و کاری شامل پنج نوع مرکز فعال در نظر گرفته شد که برای هر کدام ثوابت سرعت و محصول تولید شده متفاوت اند. هم چنین، از کاتالیزور $MgCl_2/AlEt_3/TiCl_4$ نکه داری شده به وسیله سیلیکا برای تولید پلیمر استفاده شد. نتایج به دست آمده از مدل سازی انطباق مناسبی با داده های تجربی نشان می دهند. طبق نتایج، توزیع وزن مولکولی هر نوع مرکز فعال از تابع توزیع فلوری پیروی می کند، در حالی که توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز پهن تر از توزیع فلوری است. مراکز مختلف سهم متفاوتی در تولید محصول دارند و مرتبه پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر برای هر نوع از مراکز فعال متفاوت و در کل بزرگ تر از یک است. هیدروژن فعالیت کاتالیزور و وزن مولکولی را کاهش می دهد، اما بر روند پلیمر شدن اثر خاصی نمی گذارد. افزایش مقدار کمک کاتالیزور نیز توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی را پهن می کند. هم چنین، میزان اثرگذاری هیدروژن و کمک کاتالیزور بر مراکز فعال مختلف نیز متفاوت است که این امر با استفاده از داده های مدل سازی کاملاً مشهود است.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

haddadi@aut.ac.ir

Employing Moment Equations Model to Study the Effect of Different Active Centers on Homopolymerization Kinetics of Ethylene

M. Salami-Kalajahi¹, M. Najafi¹, V. Haddadi-Asl^{1*}, and S.M. Ghafelebashi-Zarand²

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

2. Polymer Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, Postal Code: 14385,

Tehran, Iran

Received 8 September 2008; accepted 30 November 2008

Abstract

Ethylene was homopolymerized over Ziegler-Natta catalyst and the homopolymerization was modeled using moment equations. Mechanism was modeled according to five different reaction centers of catalyst. For each center, there are different reaction rate coefficients; therefore the final product of each center would be expected to be different. Modeling results showed good conformity to the experimental results. According to the results obtained, the molecular weight distribution of each active center follows a Schultz-Flory distribution. However, the molecular weight distribution of polymer produced is much broader than a Schultz-Flory distribution. Besides, the order of polymerization with regards to monomer concentration is different for each center and it is higher than unity. Moreover, the catalyst active centers deteriorate in the presence of hydrogen and consequently catalyst yield drops. Nevertheless, polymerization kinetics is not affected much by hydrogen. Hydrogen also reduces polymer molecular weight since it is a strong transfer agent in olefin polymerizations. Notwithstanding, it does not affect polydispersity index. Finally, by increasing the cocatalyst concentration the activity of active centers is not changed, while it lessens the molecular weight as a transfer agent.

Key Words

polyethylene,
Ziegler-Natta catalyst,
modeling, moment equations,
homopolymerization

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

کاتالیزورهای زیگلر - ناتا به طور گسترده در پلیمر شدن اتیلن برای تولید انواع مختلف پلی اتیلن به کار می روند. تاکنون تلاش های زیادی انجام شده است، تا سینتیک و ساز و کار هر سامانه کاتالیزوری به طور دقیق مشخص شود. ولی ویژگی های خاص این نوع کاتالیزورها مانند تنوع مراکز فعال و وابستگی شدید فعالیت آنها به مقدار ترکیبات استفاده شده در سامانه کاتالیزوری باعث شده است تا سینتیک و اکشن از کاتالیزوری به کاتالیزور دیگر تغییر کند. برای مثال، همه کاتالیزورهای زیگلر - ناتای بر پایه تیتانیم دارای تنوع مراکز فعال هستند و پلیمر تولید شده با این کاتالیزورها، بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال، توزیع وزن مولکولی پهنی دارد، در حالی که پلیمر تولید شده به وسیله هر نوع مرکز فعال توزیع وزن مولکولی باریک و نزدیک به ۲ دارد و از تابع توزیع شولتز - فلوری پیروی می کند. به همین دلیل به آنها اجزای فلوری نیز گفته می شود. هم چنین، هنگامی که آلفا - اولفین ها با این کاتالیزورها پلیمر می شوند، مراکز فعال مختلف پلیمرهایی با هم نظمی مختلف تولید می کنند. هنگامی که اتیلن با یک یا دو آلفا - اولفین مختلف کوپلیمر می شود، هر نوع مرکز، کوپلیمری با ترکیب درصد متفاوت از سایر مراکز تولید می کند. در طول پلیمر شدن نیز مراکز فعال مختلف با سرعت های متفاوتی تولید می شوند و از بین می روند. هم چنین، حساسیت این مراکز با سموم مختلف موجود در محیط و اکشن متفاوت است [۱-۴].

در واقع شاید بتوان اولین تلاش ها برای تعیین ساز و کار و اکشن های کاتالیزوری زیگلر - ناتا را به تیت و همکاران نسبت داد. آنها در پژوهش های خود مدلی کلی برای واکنش های زیگلر - ناتا ارائه کردند که در آن جذب مونومر و کمک کاتالیزور، روی سطح کاتالیزور، تعادلی در نظر گرفته می شد و واکنش با افزایش یک مولکول مونومر به پیوند کربن (متعلق به کمک کاتالیزور) - مرکز فعال شروع می شد. هم چنین، آنها نشان دادند که هر قدر آلکیل به کار رفته در ساختار کمک کاتالیزور کوچک تر باشد، واکنش شروع سریع تر رخ می دهد [۵-۷].

زاخاروف و همکاران در مدل خود برای اولین بار واکنش انتقال به هیدروژن را، که برای تعدیل وزن مولکولی به کار می رود، در نظر گرفتند [۸،۹]. در سال ۱۹۷۸ بوهم مدلی ارائه کرد که در آن تمام واکنش های موجود در پلیمر شدن اتیلن در حضور کاتالیزورهای زیگلر - ناتا در نظر گرفته شده بود. وی در این مدل معادلات سینتیکی را به صورت تحلیلی به دست آورد و در نهایت تنوع مراکز فعال را با استفاده از قانون مخلوط ها در نظر گرفت [۱۰-۱۲].

در سال ۱۹۹۱ کیم و همکاران نیم رخ سرعت واکنش پلیمر شدن دوغابی اتیلن را به شکل نظری به دست آوردند و اثر واکنش های

غیرفعال شدن را روی نیم رخ سرعت بررسی کردند [۱۳].

ری (Ray) و همکاران سینتیک پلیمر شدن اتیلن را با در نظر گرفتن پدیده های نفوذ و با استفاده از روش معادلات ممان مطالعه و چگونگی رشد ذرات در طول پلیمر شدن و شکل شناسی آنها را مدل سازی کردند [۱۴]. هم چنین، باگوات و همکاران با ارائه مدلی هم دما اثر محدودیت های انتقال جرم گاز - مایع را روی برخی از مشخصات پلیمر مانند وزن مولکولی و شاخص پراکندگی به دست آوردند. آنها علت پهن بودن توزیع وزن مولکولی را وجود چهار مرحله انتقال جرم از توده فاز گازی تا سطح کاتالیزور بیان کردند [۱۵].

در ۱۹۹۷ چویی و همکاران با ارائه و بسط مدلی برای کاتالیزورهای زیگلر - ناتا بر پایه تیتانیم توانستند وزن مولکولی و شاخص پراکندگی را بر حسب زمان برای پلیمر شدن اتیلن با استفاده از روش معادلات ممان و بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال مدل سازی کنند. در این پژوهش، آنها اثر ثابت های مختلف سرعت و هم چنین غلظت مونومر و کمک کاتالیزور را روی وزن مولکولی بررسی کردند [۱۶].

هیندریخ و همکاران نیز پلیمر شدن اتیلن را با استفاده از کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم و در مجاورت هیدروژن و کو مونومر ۱- اکتین مطالعه کردند [۱۷]. کیسین و همکاران سینتیک و ساز و کار سینتیک واکنش پلیمر شدن اتیلن را به وسیله کاتالیزورهای زیگلر - ناتا مورد بررسی قرار دادند. آنها با تحلیل داده های به دست آمده دریافتند که برخی از مراکز فعال در واکنش های هموپلیمر شدن و برخی دیگر در واکنش های کوپلیمر شدن نقش اساسی دارند. هم چنین، با استفاده از نتایج تجربی مدلی جدید ارائه دادند که در آن پدیده های غیر معمول و نامتعارف پلیمر شدن اتیلن توضیح داده می شد. آنها با استفاده از مدل توسعه داده شده و بهره گیری از روش های آماری، ساختار انتهای زنجیر و هم چنین ساز و کار پلیمر شدن اتیلن را بررسی کردند [۱۸،۱۹،۲۰].

در سال ۲۰۰۰، زاجا با ارائه مدلی برای بررسی سینتیک واکنش اتیلن در حضور کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم، واکنش غیرفعال شدن مراکز فعال را مطالعه کرد [۲۰].

ها و همکاران پدیده های نفوذ را همراه با سینتیک واکنش در نظر گرفتند و اثر غلظت هیدروژن و اندازه اولیه ذرات کاتالیزور را روی پلیمر شدن اولفین ها بررسی کردند [۲۱]. هم چنین، زاجا و همکاران اثر هیدروژن را روی سینتیک کاتالیزورهای بر پایه وانادیم و تیتانیم مطالعه کردند. آنها دریافتند که هیدروژن اثری بر شاخص پراکندگی پلیمر به دست آمده و نیز پایداری مراکز فعال ندارد. هم چنین، ثابت سرعت انتشار پلیمر شدن با تغییر غلظت اتیلن ثابت می ماند و هیدروژن فقط قبل از شروع پلیمر شدن می تواند برخی از مراکز فعال را غیرفعال کند [۲۲،۲۳]. کیسین اثر دما،

پلیمر شدن اتیلن ارائه شده و پارامترهای مزبور در طول پلیمر شدن با استفاده از روش های معادلات ممان مطالعه شوند. از این رو، مدلی با پنج مرکز فعال در نظر گرفته شده و پس از مدل سازی با روش ممان ها با نتایج تجربی مقایسه شده است.

تجربی

مواد

در این کار هگزان (محصول شرکت Merk، ۹۹٪) به عنوان محیط دوغاب، $AlEt_3$ (تهیه شده از شرکت Witco) به عنوان کمک کاتالیزور و اتیلن (محصول شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی) به عنوان مونومر استفاده شده اند. هم چنین $TiCl_4$ ننگه داری شده با سیلیکا (حاوی ۳ درصد تیتانیم، $[Si]/[Mg] = 4$ و $[Ti]/[Mg] = 1$) به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه ها

واکنش پلیمر شدن در راکتور ۱ لیتری از جنس فولاد ضد زنگ مجهز به هم زن ساخت شرکت Buchi و سامانه کنترل کننده مقدار جریان رقمی (MFC, Brooks) انجام شد. نیم رخ مصرف اتیلن در طول زمان واکنش با استفاده از این کنترل کننده اندازه گرفته شد و وزن مولکولی و توزیع آن در محصول نهایی با استفاده از روش رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC) به دست آمد.

روش ها

سنتر پلیمر

پیش از انجام واکنش، راکتور تحت جریان گاز نیتروژن به مدت ۱ h در دمای $100^\circ C$ خشک شد و سپس دمای آن به $30^\circ C$ کاهش داده شد. هگزان به مقدار مورد نیاز در جو نیتروژن به راکتور اضافه و سپس اتیلن جایگزین جو نیتروژن شد. بعد از افزودن کمک کاتالیزور دمای راکتور در مقدار مطلوب تنظیم و هیدروژن (در صورت استفاده) به راکتور اضافه شد. پس از افزودن مقدار معین کاتالیزور واکنش به مدت ۱-۳ h انجام و پلیمر حاصل از راکتور خارج شد. محصولات به مدت ۳ h و در دمای $75^\circ C$ در خلأ خشک شدند.

سینتیک پلیمر شدن

پدیده هایی که در فرایندهای پلیمر شدن کاتالیزوری اتفاق می افتند،

مقدار کمک کاتالیزور و فشار جزئی مونومر و هیدروژن را روی سینتیک هموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن اتیلن و هم چنین منحنی های توزیع وزن مولکولی به دست آورد. وی در این پژوهش مدل جدیدی ارائه کرد که در آن دلیل بسیاری از پدیده های غیر متعارف که در پلیمر شدن اتیلن رخ می دهد، توضیح داده شده بود [۲۴].

گاروف (Garoff) و همکاران با بررسی اثر هیدروژن روی سینتیک پلیمر شدن اتیلن دریافتند که وارد کردن مقدار کمی هیدروژن در محیط واکنش از فعالیت مراکز فعال می کاهد اما، در حالتی که غلظت هیدروژن زیاد باشد، زمان فعال شدن کاتالیزور را به تأخیر می اندازد [۲۵].

خاره و همکاران نیز با استفاده از مدل های حالت پایا و مدل های دینامیکی پلیمر شدن تجاری پلی اتیلن سنگین را با نرم افزار Aspen Polymers Plus و Aspen Dynamics مدل سازی کردند [۲۶].

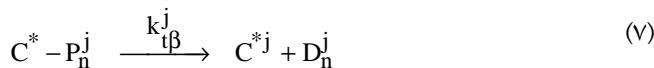
تانگ و همکاران نیز پلیمر شدن اتیلن را در حضور کاتالیزورهای بر پایه کروم به حالت فاز گازی و دوغابی مدل سازی و با نتایج تجربی ارزیابی کردند [۲۷].

در سال ۲۰۰۴ علی زاده و همکاران با استفاده از روش معادلات ممان و مدل هیدرودینامیکی ساختار دینامیکی دوفازی، پلیمر شدن اتیلن را در راکتور بستر سیال مدل سازی کردند [۲۸]. هم چنین، جیانگ و همکاران پلیمر شدن ۱- هگزن را با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا بررسی کردند. آنها با استفاده از کاتالیزورهای پایه دار دوپه شده دریافتند که تغییر ساختار پایه روش مؤثری برای تنظیم توزیع مراکز فعال کاتالیزورهای زیگلر - ناتا ناممکن است [۲۹].

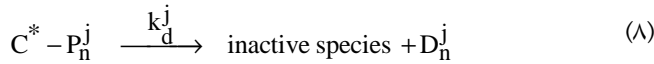
وانگ و همکاران نیز با استفاده از مدل تنوع مراکز فعال اثر الکترون دهنده را روی توزیع مراکز فعال کاتالیزورهای زیگلر - ناتا ننگه داری شده با پایه $MgCl_2$ مطالعه کردند و غلظت هر نوع مرکز فعال و هم چنین تغییرات ثابت سرعت انتشار آنها را با زمان به دست آوردند [۳۰]. سوارس و همکاران سینتیک پلیمر شدن اولفین ها را با مدل دو مرکزی برای کاتالیزورهای بر پایه وانادیم و راکتور پیوسته هم زن دار بررسی کردند و توزیع وزن مولکولی پلیمر را در شرایط مختلف به دست آوردند [۳۱].

با توجه به بررسی های گسترده سینتیک واکنش پلیمر شدن اتیلن در سال های اخیر، مطالعات کمتری روی سهم هر نوع از مراکز فعال در پلیمر شدن در هر لحظه از واکنش و هم چنین تعیین ترکیب درصد پلیمر نهایی متشکل از پلیمرهای تولید شده به وسیله این مراکز انجام شده است. هم چنین، نیم رخ سرعت هر نوع از مراکز فعال، متوسط های عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی در طول زمان پلیمر شدن به شکل نظری و تجربی کمتر مطالعه شده است. بنابراین در پژوهش حاضر، سعی شده است تا یک مدل سینتیکی مناسب برای

واکنش حذف هیدروژن بتا



واکنش غیرفعال شدن هم زمان مراکز فعال



در معادلات یاد شده S غلظت مراکز فعال کاتالیزور دارای پتانسیل واکنش، Al غلظت کمک کاتالیزور، C^{*j} غلظت مراکز فعال اولیه تولیدشده، M غلظت مونومر در دوغاب، H_2 غلظت هیدروژن، $C^* - P_n^j$ غلظت زنجیرهای پلیمری مرده، از نوع مرکز فعال و k ثابت سرعت هر واکنش هستند. در این معادلات فرض شده است که مراکز فعال دوباره تولیدشده در معادلات (۴) تا (۷) تفاوتی با یک دیگر ندارند و فعالیت آنها، در حالتی که از یک نوع مرکز فعال باشند، یکسان است.

مدل سازی با روش معادلات ممان

در فرایند نیمه پیوسته معادلات موازنه مواد برای ترکیبات موجود در محیط واکنش به ترتیب زیر هستند:

$$\frac{d[S]}{dt} = - \left(\sum_{j=1}^5 k_i^j \right) [S][Al] \quad (9)$$

$$\frac{d[Al]}{dt} = - \left(\sum_{j=1}^5 k_i^j \right) [S][Al] - \left(\sum_{j=1}^5 \left[k_{trAl}^j \left(\sum_{n=1}^{\infty} [C^* - P_n^j] \right) \right] \right) [Al] \quad (10)$$

$$\frac{d[C^{*j}]}{dt} = k_i^j [S][Al] - k_p^j [C^{*j}][M] + \left(k_{trH}^j [H_2] + k_{trM}^j [M] + k_{trAl}^j [Al] + k_{i\beta}^j \right) \sum_{n=1}^{\infty} [C^* - P_n^j] \quad (11)$$

$$\frac{d[C^* - P_1^j]}{dt} = [k_p^j ([C^{*j}] - [C^* - P_1^j]) + k_{trM}^j \sum_{n=1}^{\infty} [C^* - P_n^j]] [M] \quad (12)$$

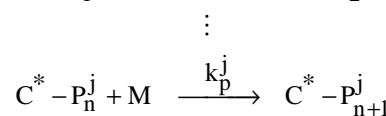
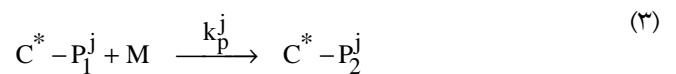
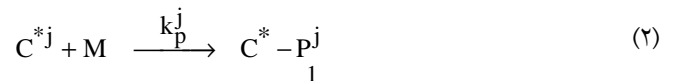
$$\frac{d[H_2]}{dt} = - \left[\sum_{j=1}^5 \left(k_{trH}^j \sum_{n=1}^{\infty} [C^* - P_n^j] \right) \right] [H_2] \quad (13)$$

بسیار پیچیده اند. درک همه این پدیده ها کار بسیار دشواری است و بازده و اعتبار هر سینتیک و مدل ارائه شده به درک این پدیده ها بستگی دارد. هم چنین، واکنش ها و سینتیک های مختلف واکنش های پلیمر شدن انجام شده با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا پدیده ها و پیچیدگی های خاص خود، مانند تنوع مراکز فعال (با سرعت پلیمر شدن و فعالیت متفاوت برای هر نوع مرکز) و پدیده های فیزیکی (نفوذ) را دارند.

به طور کلی پذیرفته شده است که توزیع وزن مولکولی پهن پلیمرهای تولیدشده با این کاتالیزورها به دلیل تنوع مراکز فعال آنهاست و پدیده های نفوذی نقش کم رنگی دارند [۳،۴]. به همین دلیل، در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال در مدل ارائه شده امری اجتناب ناپذیر است. ولی، می توان از پدیده های نفوذ، در شرایط خاصی صرف نظر کرد. در مدل بررسی شده واکنش های شروع، انتشار، انتقال (به مونومر، کمک کاتالیزور، هیدروژن و حذف هیدروژن بتا) و غیرفعال شدن هم زمان مراکز فعال در نظر گرفته شده اند. واکنش شروع هنگامی اتفاق می افتد که مراکز کاتالیزوری موجود در سطح کاتالیزور برای تشکیل مراکز فعال با کمک کاتالیزور واکنش می دهند:

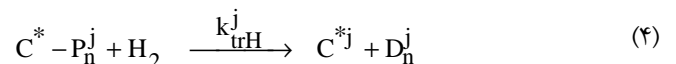


در واکنش انتشار، مونومر به پیوند میان کاتالیزور و مونومر مجاور آن اضافه می شود و زنجیر پلیمر در حال رشد تشکیل می دهد:

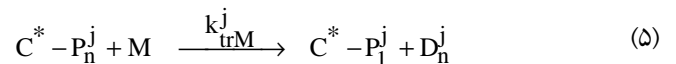


واکنش های انتقال نیز به ترتیب زیر رخ می دهند:

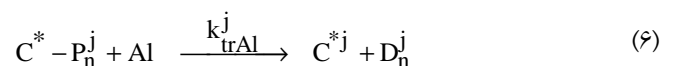
واکنش انتقال به هیدروژن



واکنش انتقال به مونومر



واکنش انتقال به کمک کاتالیزور



$$\frac{d[C^* - P_1^j]}{dt} = \left(k_p^j [C^{*j}] - [C^* - P_1^j] \right) + k_{trM}^j \lambda_0^j [M] \quad (21)$$

$$\frac{d[H_2^j]}{dt} = - \left[\sum_{j=1}^5 (k_{trH}^j \lambda_0^j) \right] [H_2^j] \quad (22)$$

$$\frac{d[C^* - P_n^j]}{dt} = k_p^j [C^* - P_{n-1}^j] [M] - \frac{1}{\alpha^j} k_p^j [M] [C^* - P_n^j] \quad (23)$$

$$\frac{d[D_n^j]}{dt} = k_p^j [M] [C^* - P_n^j] \left(\frac{1}{\alpha^j} - 1 \right) \quad (24)$$

برای محاسبه متوسط های عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی از معادلات ممان صفرم تا دوم استفاده می شود. اگر در هر لحظه وزن مولکولی پلیمر ناشی از وجود زنجیرهای زنده و مرده در نظر گرفته شود، معادلات مربوط به متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی به ترتیب زیر نوشته می شوند:

$$\bar{M}_n^j = \frac{\mu_1^j + \lambda_1^j}{\mu_0^j + \lambda_0^j} \times M_0 \quad (25)$$

$$\bar{M}_w^j = \frac{\mu_2^j + \lambda_2^j}{\mu_1^j + \lambda_1^j} \times M_0 \quad (26)$$

$$PDI = \frac{\bar{M}_w^j}{\bar{M}_n^j} = \frac{(\mu_2^j + \lambda_2^j)(\mu_0^j + \lambda_0^j)}{(\mu_1^j + \lambda_1^j)^2} \quad (27)$$

در این معادلات، m_0 وزن مولکولی مونومر است. برای به دست آوردن مقادیر معادلات (25) تا (27) باید مقادیر ممان های استفاده شده به شکل عددی به دست آید. با توجه به معادلات ممان ها، معادلات زیر برای ممان های صفرم تا دوم زنجیرهای زنده و مرده به دست می آیند:

$$\frac{d\lambda_0^j}{dt} = [k_p^j [C^{*j}] + k_p^j [C^* - P_1^j]] \left(\frac{1}{\alpha^j} - 1 \right) + \left(k_{trM}^j + k_p^j \left(1 - \frac{1}{\alpha^j} \right) \right) \lambda_0^j [M] \quad (28)$$

$$\frac{d\lambda_1^j}{dt} = [k_p^j [C^{*j}] + k_p^j [C^* - P_1^j]] \left(\frac{1}{\alpha^j} - 1 \right) + (k_{trM}^j + k_p^j) \lambda_0^j + k_p^j \left(1 - \frac{1}{\alpha^j} \right) \lambda_1^j [M] \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C^* - P_{n-1}^j]}{dt} &= k_p^j [C^* - P_{n-1}^j] [M] \\ &- (k_p^j [M] + k_{trH}^j [H_2^j] + k_{trM}^j [M] \\ &+ k_{trAl}^j [Al] + k_{t\beta}^j + k_d^j) [C^* - P_n^j] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[D_n^j]}{dt} &= (k_{trH}^j [H_2^j] + k_{trM}^j [M] \\ &+ k_{trAl}^j [Al] + k_{t\beta}^j + k_d^j) [C^* - P_n^j] \end{aligned} \quad (15)$$

در صورتی که α^j احتمال وقوع واکنش انتشار در مرکز نوع j در میان واکنش های انتشار و اختتام همان نوع مرکز باشد، مقدار آن به شکل زیر تعریف می شود:

$$\alpha^j = \frac{k_p^j [M]}{k_p^j [M] + k_{trH}^j [H_2^j] + k_{trM}^j [M] + k_{trAl}^j [Al] + k_{t\beta}^j + k_d^j} \quad (16)$$

معادلات (14) و (15) به روش مستقیم نیز حل می شوند، ولی برای کاهش مقدار محاسبات در حل عددی آن و به دست آوردن متوسط های عددی و وزنی وزن مولکولی (\bar{M}_w و \bar{M}_n) و شاخص پراکندگی (PDI) از معادلات ممان استفاده شده است.

برای زنجیرهای پلیمری در حال رشد مرکز فعال نوع j ، ممان k ام به شکل زیر تعریف می شود:

$$\lambda_k^j = \sum_{n=1}^{\infty} (n^k [C^* - P_n^j]) \quad (17)$$

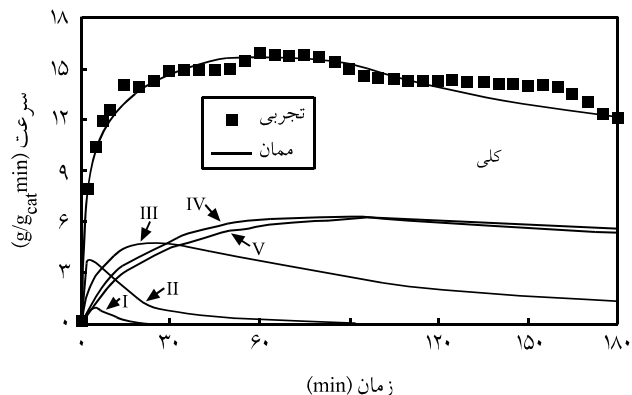
هم چنین، برای زنجیرهای پلیمری مرده تولید شده به وسیله مرکز فعال نوع j ، ممان k ام به شکل زیر تعریف می شود:

$$\mu_k^j = \sum_{n=1}^{\infty} (n^k [D_n^j]) \quad (18)$$

به این ترتیب با وارد کردن معادلات (16) تا (18) در معادلات موازنه مواد، معادلات (10) تا (15) به شکل زیر بازنویسی می شوند:

$$\frac{d[Al]}{dt} = - \left(\sum_{i=1}^5 k_i^j \right) [S][Al] - \left(\sum_{j=1}^5 (k_{trAl}^j \lambda_0^j) \right) [Al] \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C^{*j}]}{dt} &= k_i^j [S][Al] - k_p^j [M] [C^{*j}] [M] \\ &+ \left(k_p^j [M] \left(\frac{1}{\alpha^j} - 1 \right) - k_d^j \right) \lambda_0^j \end{aligned} \quad (20)$$



شکل ۱ - سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن در دمای 85°C و غلظت 0.5 M (فشار اتیلن 0.7 MPa) در غیاب هیدروژن.

داده های مدل سازی با نتایج تجربی محاسبه شده است.

نتایج و بحث

سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن

شکل ۱ سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن را نشان می دهد. همان طور که از نتایج تجربی و مدل سازی ممان معلوم است، سرعت پلیمر شدن ابتدا با گذشت زمان واکنش افزایش می یابد که به سبب فعال شدن مراکز فعال به وسیله مونومر و کم بودن میزان غیرفعال شدن مراکز فعال است. سپس، سرعت به مقداری ثابت می رسد که می تواند به دلیل یکسان بودن سرعت های فعال شدن و غیرفعال شدن مراکز فعال و در نتیجه ثابت بودن غلظت مراکز فعال باشد. در مراحل پایانی واکنش با توجه به غلبه سرعت غیرفعال شدن مراکز فعال بر سرعت فعال شدن آنها غلظت

$$\frac{d\lambda_2^j}{dt} = [k_p^j [C^*]^j + k_p^j [C^* - P_1^j] (\frac{1}{\alpha^j} - 1) + (k_{trM}^j + k_p^j) \lambda_0^j + 2k_p^j \lambda_1^j + k_p^j (1 - \frac{1}{\alpha^j}) \lambda_2^j] [M] \quad (30)$$

$$\frac{d\mu_0^j}{dt} = k_p^j [M] (\frac{1}{\alpha^j} - 1) \lambda_0^j \quad (31)$$

$$\frac{d\mu_1^j}{dt} = k_p^j [M] (\frac{1}{\alpha^j} - 1) \lambda_1^j \quad (32)$$

$$\frac{d\mu_2^j}{dt} = k_p^j [M] (\frac{1}{\alpha^j} - 1) \lambda_2^j \quad (33)$$

هم چنین، برای به دست آوردن سرعت واکنش به شکل $\text{g/g}_{\text{cat}}\text{min}$ پلیمر از معادله زیر استفاده شده است:

$$\frac{1}{V} \frac{d[M]}{dt} = \frac{R_p (10^3) (T_i)}{M_{wm} \times 3600} \quad (34)$$

در این معادله، T_i مقدار تیتانیم کل در کاتالیزور بر حسب گرم، R_p سرعت واکنش بر حسب $\text{g/g}_{\text{cat}}\text{min}$ پلیمر است [۱۳].

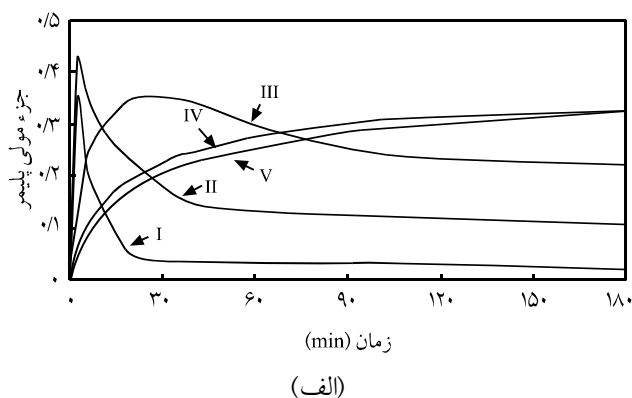
در این معادلات برای مدل سازی از غلظت توده استفاده و از پدیده های انتقال گرما صرف نظر شده است و از معادله حالت گاز ایده آل برای تبدیل فشارها به غلظت استفاده شده است. هم چنین، با توجه به این که در طول واکنش سعی شده است فشار مونومر ثابت بماند، فرض شده است که غلظت مونومر موجود در فاز واکنش نیز ثابت است. هم چنین برای حل معادلات ممان به شکل عددی از روش گیر (Gears Method) استفاده شده است [۳۲]. مقادیر ثوابت سرعت استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است. $k_{t\beta}$ با استفاده از تطبیق

جدول ۱ - مقادیر ثابت های سینتیکی استفاده شده در شبیه سازی واکنش پلیمر شدن اتیلن در دمای 85°C

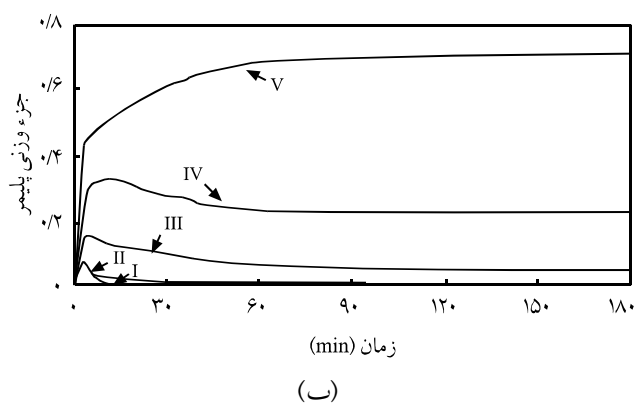
نوع مرکز فعال					مرجع	واحد	پارامتر
V	IV	III	II	I			
۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۱۵	۰/۵۴	[۲]	$\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	k_i
6×10^4	6×10^4	6×10^4	6×10^4	6×10^4	[۲]	$\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	k_p
۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۱۵	۰/۰۵	۰/۲	[۱-۳]	-	k_{trH} / k_p
۰/۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	[۱-۳]	-	k_{trM} / k_p
۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۳	[۱-۳]	-	k_{trAl} / k_p
۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۶۰	-	min^{-1}	$k_{t\beta}$
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۷	۰/۰۱۸	۰/۰۷	[۲]	min^{-1}	k_d

فعال تقریباً یکسانی دارند. در باره غیرفعال شدن نیز مراکز IV و V کمترین سرعت غیرفعال شدن را دارند و شاید بتوان چنین عنوان کرد که مرکز V و سپس مرکز IV پایدارترین مراکز فعال در طول پلیمر شدن هستند.

شکل ۲ تغییرات جزء مولی لحظه‌ای مراکز فعال مختلف را با زمان نشان می‌دهد. در واقع این نمودارها نشان‌دهنده غلظت مراکز فعال مختلف در حال واکنش هستند. برای به دست آوردن جزء مولی هر یک از مراکز فعال مقدار غلظت مرکز فعال آن جزء بر غلظت کل مراکز فعال تقسیم شده است. همه این مقادیر با استفاده از روابط ممان ها (λ_0^j) حاصل شده است. همان‌طور که از این نمودارها برمی‌آید، در ابتدای واکنش بیشترین مقدار پلیمر به وسیله مراکز I و II تولید می‌شود و مراکز IV و V کمترین سهم را در تولید پلیمر دارند. اما، مراکز فعال I و II بعد از مدت زمان معینی کاملاً غیرفعال می‌شوند و مراکز فعال IV و V بیشترین سهم را در تولید مراکز فعال و واکنش به خود اختصاص می‌دهند که نتیجه آن افزایش سهم این مراکز در پلیمر نهایی است. نتایج



(الف)

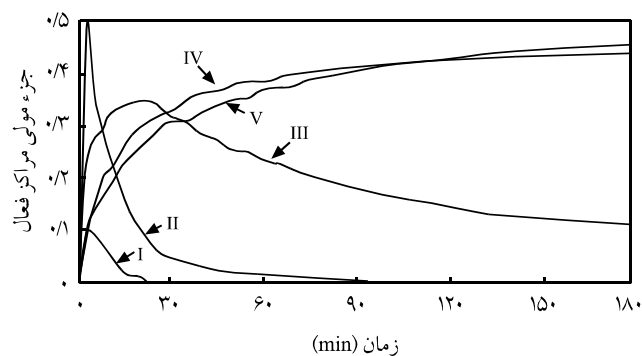


(ب)

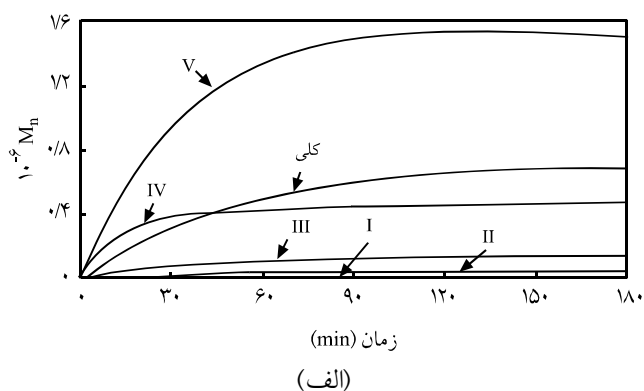
شکل ۳ - تغییرات پلیمر تولیدشده به وسیله هر مرکز فعال بر حسب زمان برای واکنش هموپلیمر شدن اتیلن: (الف) تغییرات جزء مولی و (ب) تغییرات جزء وزنی (شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

مراکز فعال و در پی آن سرعت پلیمر شدن کاهش می‌یابد. در ابتدای واکنش وزن مولکولی بیشتر از آن که تحت تأثیر واکنش‌های انتقال و غیرفعال شدن مراکز فعال باشد، از غلظت مراکز فعال تأثیر می‌پذیرد. هم چنین معادله (۱) نشان می‌دهد که سرعت تشکیل مراکز فعال با پیش رفت واکنش کاهش می‌یابد. زیرا، هم غلظت کاتالیزور و هم غلظت کمک کاتالیزور کاهش می‌یابد. بنابراین، وزن مولکولی بالاخره افزایش می‌یابد و به مقداری ثابت می‌رسد. پس از زمان‌های اولیه پلیمر شدن وزن مولکولی تحت تأثیر سرعت‌های انتشار و اختتام قرار می‌گیرد. هم چنین، نتایج مدل سازی با استفاده از معادلات ممان‌ها تطابق خوبی با نتایج تجربی نشان می‌دهد. البته در برخی زمان‌های واکنش سرعت محاسبه شده به کمک مدل سازی مقداری کمتر از سرعت تجربی است که احتمالاً دلیل آن افزایش موضعی دما در اثر واکنش مونومر با کاتالیزور است که باعث افزایش فعالیت کاتالیزور و در نتیجه افزایش سرعت مصرف مونومر می‌شود.

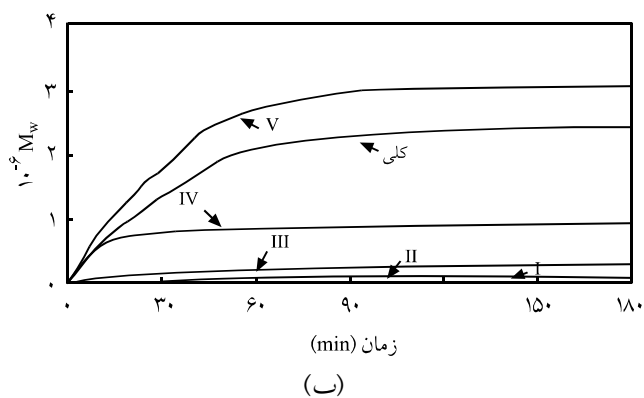
شکل ۱ نشان می‌دهد، سرعت مراکز مختلف با زمان تغییرات زیادی می‌کند. در زمان‌های اولیه واکنش مرکز فعال II بیشترین سرعت و مرکز فعال I کمترین سرعت را دارند. اما، با پیش رفت واکنش سرعت مراکز IV و V بیشتر می‌شود و در زمان‌های پایانی مرکز V بیشترین سرعت را دارد. بعد از گذشت حدود ۲۵ min از واکنش مراکز فعال نوع I و پس از حدود ۹۵ min مراکز فعال نوع II کاملاً غیرفعال شده و سرعت آنها به صفر می‌رسد. در واقع این امر تعیین می‌کند که در نهایت پلیمر تولیدشده باید مقدار زیادی از پلیمرهای تولیدشده به وسیله مراکز نوع III، IV و V داشته باشد که نتایج تجربی و مدل سازی گواه این موضوع است. هم چنین، با توجه به شیب نیم‌رخ‌های سرعت چنین نتیجه می‌شود که بیشترین سرعت تشکیل مراکز فعال در ابتدای واکنش مربوط به مرکز II و سپس III است و بقیه مراکز سرعت تشکیل مراکز



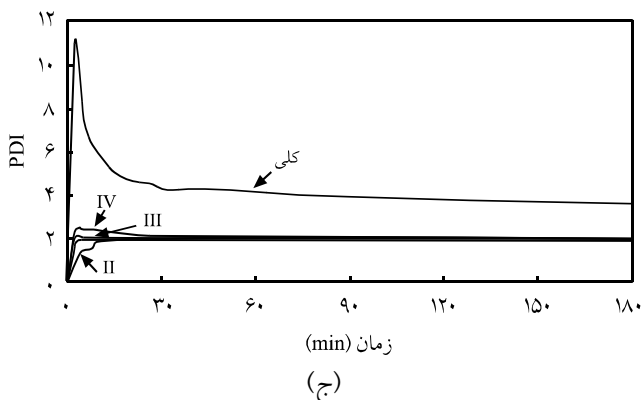
شکل ۲ - تغییرات جزء مولی مراکز فعال مختلف با زمان برای هموپلیمر شدن اتیلن (شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴ - تغییرات: (الف) متوسط عددی وزن مولکولی، (ب) متوسط وزنی وزن مولکولی و (ج) شاخص پراکندگی پلیمر تولیدشده بر حسب زمان واکنش هموپلیمر شدن اتیلن (شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

مختلف، به غیر از مدت زمان کمی از شروع واکنش، ۲ است که در سایر پژوهش ها نیز به آن اشاره شده است [۱۰، ۱۶، ۱۸، ۱۹]. در ابتدای واکنش مراکز III و V انحراف مثبت و مرکز II انحراف منفی کمی از مقدار ۲ نشان می دهند که این امر می تواند به دلیل عدم حصول حالت پایدار برای واکنش پلیمر شدن از نظر مقدار فعال و غیرفعال شدن مراکز باشد. در واقع این نتایج نشان می دهد که نتایج پژوهشگران قبلی در ارتباط با پیروی توزیع مراکز فعال کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا از توزیع

به دست آمده برای سرعت پلیمر شدن (شکل ۱) نیز طول عمر کوتاه مراکز I و II را نشان می دهند.

شکل ۳ تغییرات پلیمر تولیدشده به وسیله هر مرکز فعال را در طول واکنش نشان می دهد. همان طور که از شکل ۳ - الف معلوم است، مراکز فعال IV و V بیشترین سهم را در تولید پلیمر نهایی دارند. به منظور بررسی دقیق تر این تغییرات، در شکل ۳ - ب، مقدار جزء وزنی پلیمر تولیدشده به وسیله مراکز فعال مختلف نیز آورده شده است. همان طور که از این شکل مشخص است، مراکز فعال I و II به مقدار بسیار جزئی پلیمر تولید می کنند که در واقع در مقایسه با سایر اجزای فعال می توان از آنها صرف نظر کرد. هم چنین، نتایج مدل سازی نشان می دهد که مقدار قابل ملاحظه ای از پلیمر نهایی به وسیله مراکز فعال نوع V به دست می آید. در جدول ۲ سهم مراکز فعال مختلف آورده شده و با داده های تجربی کیسین و همکاران به طور اجمالی مقایسه شده است.

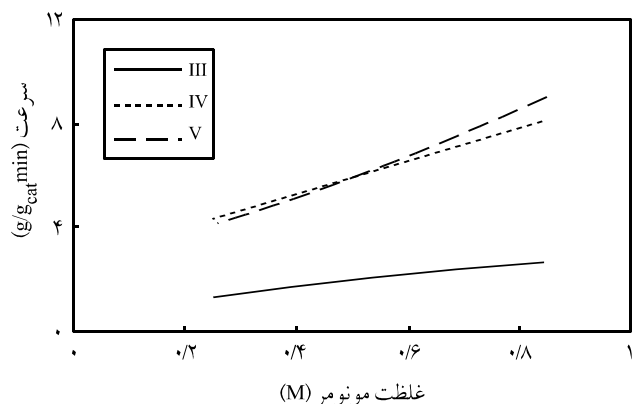
در شکل ۴ نیم رخ های متوسط عددی وزن مولکولی (الف)، متوسط وزنی وزن مولکولی (ب) و نیز شاخص پراکندگی با زمان آورده شده است. همان طور که از شکل ۴ - الف و ب مشخص است، ترتیب بیشترین وزن مولکولی پلیمر تولیدشده به وسیله مراکز به شکل زیر است:

$$V > IV > III > II > I$$

همان طور که در شکل مشاهده می شود، وزن مولکولی پلیمرهای تولیدشده به وسیله مراکز فعال I و II بسیار کم و وزن مولکولی تولیدشده به وسیله مرکز V زیاد است. هم چنین، برای انجام مقایسه وزن مولکولی کلی پلیمر تولیدشده بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال آورده شده است. شکل ۴ - ج نیم رخ های شاخص پراکندگی مراکز فعال مختلف و شاخص پراکندگی پلیمر را بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود شاخص پراکندگی مراکز فعال

جدول ۲ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی با داده های تجربی کیسین در ارتباط با سهم مراکز فعال مختلف در پلیمر نهایی (نتایج تجربی بعد از ۴ h و نتایج مدل سازی بعد از ۳ h از انجام واکنش، شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

نوع مرکز فعال	نتایج تجربی کیسین [۲۴]	نتایج مدل سازی
I	-	٪۱/۹۳
II	٪۴/۸	٪۱۰/۶۸
III	٪۱۵/۲	٪۲۲/۲۱
IV	٪۴۵/۲	٪۳۲/۷۳
V	٪۳۴/۸	٪۳۲/۴۵



شکل ۶ - تغییرات سرعت هموپلیمر شدن اتیلن به وسیله مراکز فعال مختلف در دمای 85°C پس از ۲ h.

می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مونومر سرعت فعال‌سازی مراکز فعال افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند پیشرفت واکنش تعادلی تشکیل کمپلکس بتا آگوستیک برای تبدیل بیشتر کمپلکس پایدار به کمپلکس فعال باشد [۲۴].

در شکل ۶ تغییرات سرعت پلیمر شدن بر حسب غلظت مونومر بعد از زمان ۲ h آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود تقریباً یک رابطه خطی میان غلظت مونومر و سرعت پلیمر شدن وجود دارد. با توجه به این نتایج، مقادیر مرتبه پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر برای مراکز فعال مختلف به دست آمده و در جدول ۴ آورده شده است. براساس این جدول مرتبه پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر برای این مراکز بزرگ‌تر از یک است که این امر یکی از ویژگی‌های خاص پلیمر شدن اتیلن است که قبلاً نیز مطالعه شده است [۱۸، ۱۹]. هم‌چنین مشاهده می‌شود که مرکز فعال V با توجه به مرتبه پلیمر شدن حساسیت بیشتری به غلظت مونومر دارد و حساسیت مراکز نسبت به غلظت مونومر در کل به ترتیب زیر است:

$$V > IV > III > II > I$$

شکل ۷ بازده کاتالیزور را در غلظت‌های مختلف مونومر پس از ۳ h

جدول ۴ - مقادیر مرتبه پلیمر شدن اتیلن نسبت به غلظت مونومر برای مراکز فعال مختلف در دمای 85°C

مرکز فعال	درجه پلیمر شدن
III	۲/۱
IV	۲/۴
V	۲/۶۱

جدول ۳ - مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های تجربی در ارتباط با متوسط‌های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلیمر نهایی (نتایج پس از ۳ h از انجام واکنش و شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

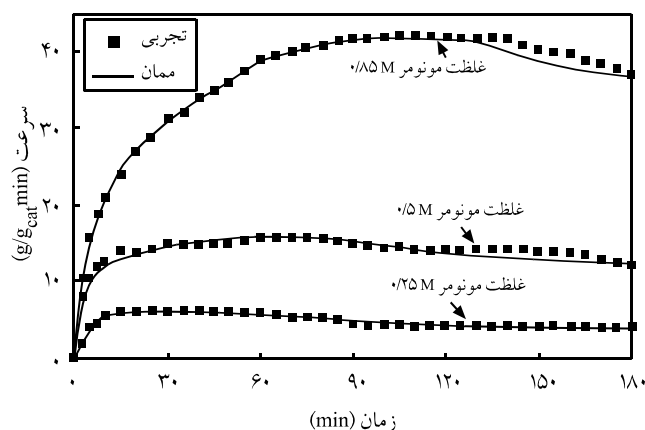
شاخص	نتایج تجربی	نتایج مدل‌سازی
\bar{M}_n	۷۱۴۳۰۰	۶۸۶۸۰۰
\bar{M}_w	۲۵۱۰۶۰۰	۲۳۹۸۰۰۰
PDI	~۳/۵۱۵	۳/۴۹۲

شولتز - فلوری در این جانیز صادق است. در این شکل مشاهده می‌شود که توزیع وزن مولکولی کلی پلیمر بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال بعد از رسیدن به حالت تقریباً پایدار در حدود ۴ است که این امر و نیز روند تغییرات شاخص پراکندگی تبعیت توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی را از تابع توزیع شولتز - فلوری، که در برخی از مراجع آمده است [۱۶]، رد می‌کند.

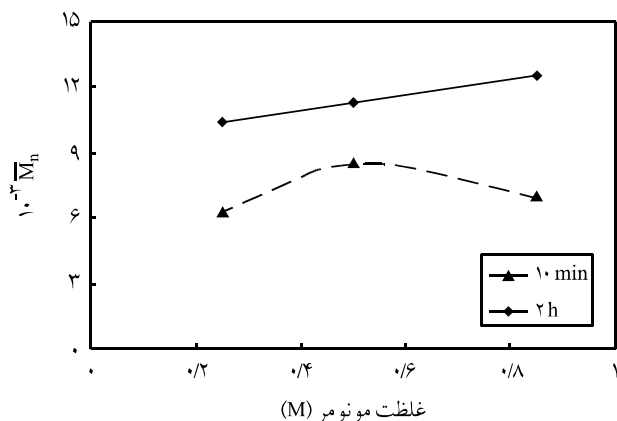
در جدول ۳ مقادیر محاسبه شده و تجربی متوسط‌های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی آورده شده است. مقایسه نشان می‌دهد که نتایج مدل‌سازی تطابق نسبتاً خوبی با نتایج تجربی دارند.

اثر غلظت مونومر روی سینتیک هموپلیمر شدن

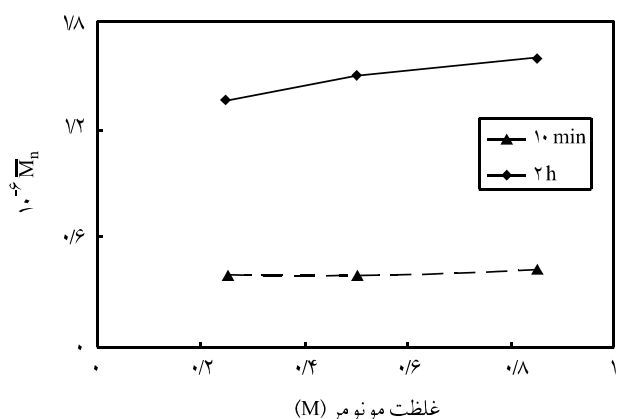
شکل ۵ سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن را در سه غلظت مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که نتایج مدل‌سازی با استفاده از معادلات ممان‌ها تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند. با افزایش غلظت مونومر شیب منحنی نیم‌رخ سرعت در زمان‌های ابتدایی واکنش افزایش



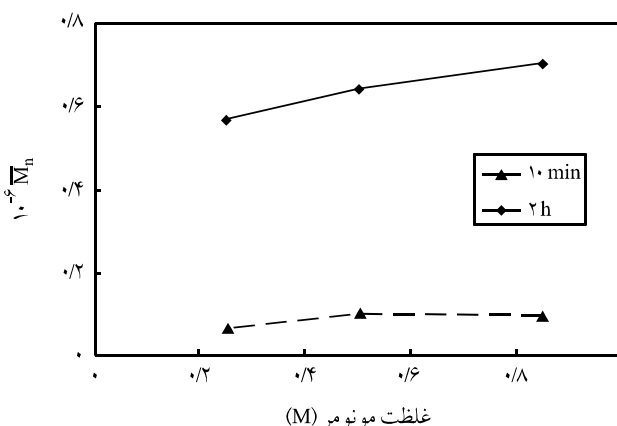
شکل ۵ - سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن در دمای 85°C و غلظت‌های مختلف اتیلن (فشارهای مرتبط با غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، و ۰/۸۵ M به ترتیب عبارتند از: ۰/۳۵، ۰/۷ و ۰/۲ MPa).



(الف)



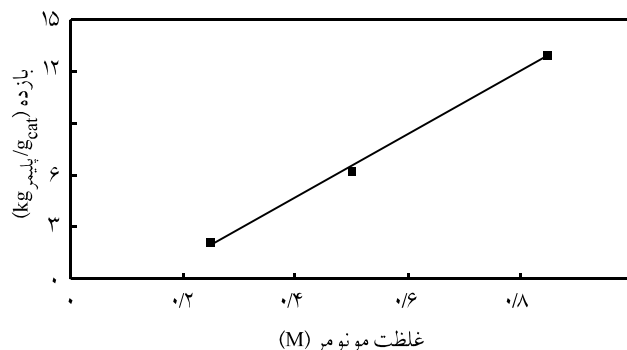
(ب)



(ج)

شکل ۸ - تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی با غلظت مونومر در دمای 85°C در زمان های اولیه و نهایی واکنش: (الف) مرکز فعال نوع I، (ب) مرکز فعال نوع V و (ج) متوسط عددی وزن مولکولی بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال.

می یابد. در زمان های پایانی واکنش با توجه به کاهش غلظت مراکز فعال، واکنش انتشار بر واکنش انتقال به مونومر غلبه می کند و در نتیجه



شکل ۷ - تغییرات بازده کاتالیزور با غلظت اتیلن در دمای 85°C بعد از گذشت ۳ h از زمان واکنش.

نشان می دهد. واضح است که با افزایش غلظت مونومر بازده کاتالیزور نیز به مقدار زیادی افزایش می یابد به طوری که با افزایش غلظت از ۰/۲۵ به ۰/۸۵ M این مقدار تقریباً ۶ برابر شده است. با توجه به شکل ملاحظه می شود که رابطه ای تقریباً خطی میان غلظت مونومر و بازده کاتالیزور در محدوده بررسی شده در این پژوهش وجود دارد. پیش بینی می شود، با افزایش غلظت مونومر، با توجه به محدود بودن تعداد مراکز فعال کاتالیزور در واحد وزن آن، بازده کاتالیزور به مقداری ثابت برسد.

در شکل ۸ تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی برای مراکز I و V و متوسط عددی وزن مولکولی بدون در نظر گرفتن مراکز فعال نشان داده شده است. تغییرات نشان می دهند که اثر مونومر بر متوسط عددی وزن مولکولی باید در دو ناحیه زمان های نخستین انجام واکنش و زمان های پایانی بررسی شود. با توجه به نتایج، \bar{M}_n مرکز I در زمان های اولیه با افزایش غلظت مونومر ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد، در حالی که در زمان های پایانی واکنش با ازدیاد غلظت مونومر \bar{M}_n پیوسته افزایش می یابد. با توجه به نوع افزایش انتظار می رود که بعد از غلظت معینی به مقداری ثابت برسد. این امر برای مراکز II و III نیز مشاهده شده است و دلیل آن می تواند تقابل اثر فعال سازی کاتالیزور به وسیله مونومر، سرعت انتشار و سرعت انتقال به مونومر باشد. در زمان های اولیه با افزایش غلظت مونومر مراکز فعال بیشتری در واکنش انتشار شرکت می کنند و در نتیجه سرعت انتشار افزایش می یابد و بر سرعت انتقال به مونومر غلبه می کند. بنابراین، وزن مولکولی پلیمر افزایش می یابد. ولی پس از غلظت معینی چون غلظت مراکز فعال در محیط بسیار زیاد می شود، واکنش انتقال به مونومر نیز افزایش پیدا می کند و در برخی موارد بر واکنش انتشار غلبه می کند که نتیجه آن کاهش \bar{M}_n است. این امر در مرکز فعال I که بیشترین میزان انتقال به مونومر را دارد، بیشتر مشاهده می شود در حالی که در مراکز فعال نوع IV بعد از غلظت معین مونومر، \bar{M}_n ثابت می ماند و در مراکز فعال نوع V پیوسته افزایش

جدول ۵ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی با داده های تجربی در ارتباط با سهم مراکز فعال مختلف در پلیمر نهایی در فشار ۰/۱ MPa هیدروژن (نتایج پس از ۳ h و سایر شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

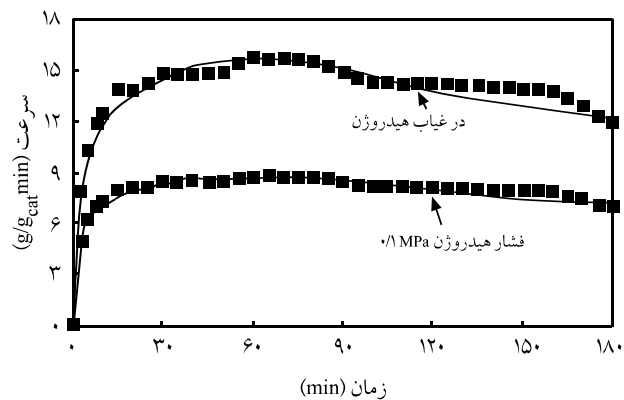
مدل سازی در غیاب هیدروژن	مدل سازی	نتایج تجربی کیسین [۲۴]	نوع مرکز فعال
٪۱۷۹۳	٪۳/۱۵	٪۴/۴۳	I
٪۱۰/۶۸	٪۸/۰۹	٪۵/۹۶	II
٪۲۲/۲۱	٪۲۴/۱۸	٪۱۸/۳۱	III
٪۳۲/۷۳	٪۳۸/۱۲	٪۴۲/۲۵	IV
٪۳۲/۴۵	٪۲۶/۴۶	٪۲۹/۰۵	V

مجاورت هیدروژن نشان می دهد. نتایج نشان می دهد هیدروژن فعالیت کلی کاتالیزور را کاهش می دهد. در واقع با افزایش فشار هیدروژن از صفر به ۰/۱ MPa در طول واکنش فعالیت کاتالیزور تقریباً نصف شده است. اما، سینتیک واکنش (یعنی روند افزایش یا کاهش سرعت پلیمر شدن) تغییر نمی کند. این بدین معنی است که هیدروژن روی شیمی فعال شدن و پایداری مراکز فعال اثر نمی گذارد. هم چنین، شکل ۱۰ نشان می دهد که سینتیک واکنش مراکز مختلف نیز با زمان تغییر چندانی نکرده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت، هیدروژن روی همه مراکز فعال اثر تقریباً یکسانی می گذارد. در جدول ۵ سهم هر یک از مراکز فعال در ترکیب پلیمر نهایی آورده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت هیدروژن تغییر خاصی در ترکیب درصد مراکز مختلف انجام نشده است.

در شکل ۱۱ نتایج مدل سازی اثر فشار هیدروژن برای مراکز II و IV و حالت کلی آورده شده و در جدول ۶ نتایج نهایی با نتایج تجربی مقایسه شده است. مشاهده می شود، با وارد کردن مقدار کمی هیدروژن وزن مولکولی پلیمر به شدت افت می کند که این امر به دلیل اثر واکنش های

جدول ۶ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی با داده های تجربی در ارتباط با متوسط های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلیمر نهایی در فشار ۰/۱ MPa هیدروژن (نتایج پس از ۳ h از انجام واکنش و سایر شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

نتایج مدل سازی	نتایج تجربی	شاخص
۱۰۱۳۲۵	۱۲۰۵۶۶	\bar{M}_n
۳۷۳۸۹۰	۴۷۶۲۳۵	\bar{M}_w
۳/۶۹	۳/۹۵	PDI

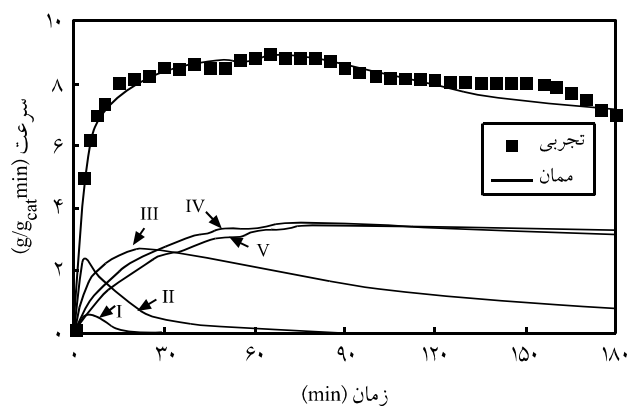


شکل ۹ - سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن و فشار ۰/۱ MPa هیدروژن (سایر شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

\bar{M}_n دوباره افزایش پیدا می کند. مقدار افزایش در مراکز نوع V از همه مراکز بیشتر و در مراکز نوع I از همه کمتر است.

اثر هیدروژن روی سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن

هیدروژن معمولاً به عنوان عامل انتقال زنجیر و برای کنترل وزن مولکولی پلیمر و در نتیجه افزایش فرایندپذیری آن به کار می رود. اثر قابل توجه غیرفعال کنندگی هیدروژن روی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بر پایه $MgCl_2/TiCl_4$ به خوبی بررسی شده است. کیسین و همکاران گزارش کرده اند که اثر غیرفعال سازی هیدروژن به دلیل تشکیل کوئوردیناسیون بتا آگوستیک، به وسیله اتم هیدروژن با گروه اتیلنی، هنگام افزوده شدن اولین مونومر بعد از انجام واکنش انتقال به هیدروژن است [۱۹]. شکل ۹ سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن را در دمای $85^\circ C$ و در



شکل ۱۰ - تفکیک نیم رخ سرعت هموپلیمر شدن اتیلن به نیم رخ های سرعت مراکز فعال مختلف و فشار ۰/۱ MPa هیدروژن (سایر شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

جدول ۷ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی در غلظت های مختلف از کمک کاتالیزور در ارتباط با سهم مراکز فعال مختلف در پلیمر نهایی (نتایج پس از ۳ h و شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

[Al]/[Ti]= ۵۵۸	[Al]/[Ti]= ۱۲۸	نوع مرکز فعال
٪۳/۱۵	٪۷/۹۳	I
٪۹/۰۹	٪۱۰/۶۸	II
٪۲۳/۳۷	٪۲۲/۲۱	III
٪۳۶/۵۸	٪۳۲/۷۳	IV
٪۲۷/۸۱	٪۳۲/۴۵	V

جدول ۸ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی در غلظت های مختلف از کمک کاتالیزور در ارتباط با متوسط های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلیمر نهایی (نتایج پس از ۳ h و شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

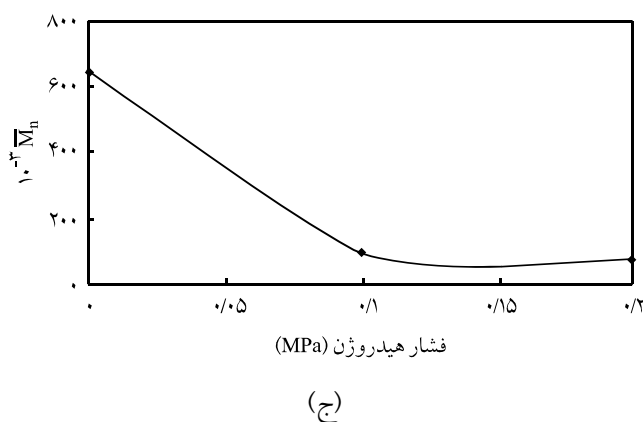
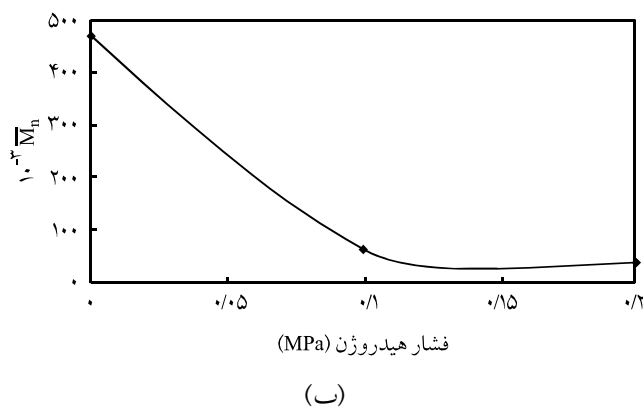
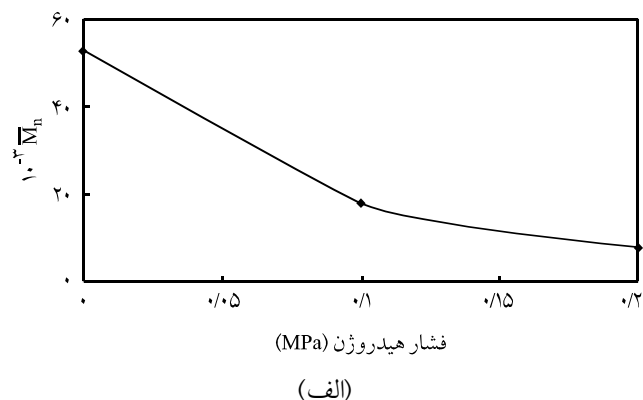
[Al]/[Ti]= ۵۵۸	[Al]/[Ti]= ۱۲۸	شاخص
۵۴۰۰۶۳	۶۸۶۸۰۰	\bar{M}_n
۲۱۲۲۸۶۰	۲۳۹۸۰۰۰	\bar{M}_w
۵۴۰۰۶۳	۳/۴۹۲	PDI

جدول ۹ - مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی در غلظت های مختلف از کمک کاتالیزور در ارتباط با متوسط عددی وزن مولکولی مراکز فعال مختلف (نتایج پس از ۳ h و شرایط واکنش مانند شکل ۱ است).

[Al]/[Ti]= ۵۵۸	[Al]/[Ti]= ۱۲۸	نوع مرکز فعال
۶۶۷۸	۱۱۲۶۲	I
۴۱۹۳۳	۵۳۰۲۵	II
۱۲۹۷۰۵	۱۵۲۰۱۱	III
۳۹۱۸۴۸	۴۷۶۰۱۵	IV
۱۱۷۲۹۳۱	۱۵۱۴۱۹۶	V

اثر کمک کاتالیزور روی سینتیک هموپلیمر شدن اتیلن

در سامانه های کاتالیزوری زیگلر - ناتا، کمک کاتالیزور آلکیل آلومینیم مانند، تری اتیل آلومینیم، برای فعال سازی کاتالیزور آن به کار می رود. کمک کاتالیزور نیز می تواند روی فعالیت سامانه کاتالیزوری، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر تولید شده اثرگذار باشد. کمک کاتالیزور نیز با مراکز فعال کاتالیزور کمپلکس تشکیل می دهد و آنها را



شکل ۱۱ - تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی با فشار هیدروژن در دمای ۸۵°C پس از ۲ h از شروع واکنش: (الف) مرکز فعال نوع II، (ب) مرکز فعال نوع IV و (ج) متوسط عددی وزن مولکولی بدون در نظر گرفتن تنوع مراکز فعال.

انتقال به هیدروژن و هم چنین کاهش فعالیت کاتالیزور به وسیله هیدروژن است. با افزایش فشار هیدروژن شدت کاهش کمتر می شود و انتظار می رود که از فشار معینی به بعد وزن مولکولی ثابت بماند. هم چنین، نتایج نشان می دهند که هیدروژن اثر چندان زیادی روی شاخص پراکندگی ندارد و در این کار مقدار کمی آن را افزایش داده است.

معادلات ممان‌ها مدل‌سازی شد. برای مدل‌سازی، ساز و کاری شامل پنج نوع مرکز فعال در نظر گرفته شد. سینتیک بررسی شده به خوبی نتایج تجربی را پیش بینی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد پایداری مراکز فعال مختلف در طول پلیمرشدن، سهم آنها در پلیمر نهایی و مقدار وزن مولکولی پلیمرهای تولیدشده به وسیله هر مرکز به ترتیب زیر است:

$$V > IV > III > II > I$$

بررسی‌ها نشان می‌دهد، توزیع همه مراکز فعال از تابع توزیع فلوری پیروی می‌کند، در حالی که برای پلیمر نهایی چنین امری صادق نیست. مرتبه پلیمرشدن نسبت به غلظت مونومر برای مراکز مختلف از ۱ بزرگ‌تر است. با افزایش غلظت مونومر نیز بسته به زمان واکنش وزن مولکولی ممکن است کاهش یا افزایش یابد، ولی بازده کاتالیزور افزایش پیدا می‌کند. هیدروژن فعالیت مراکز مختلف را به شدت کاهش می‌دهد، ولی اثری بر روند تغییرات سرعت پلیمرشدن ندارد. هم‌چنین، هیدروژن وزن مولکولی را به شدت کاهش می‌دهد، ولی اثر خاصی بر شاخص پراکندگی ندارد و فقط آن را به مقدار بسیار جزئی افزایش می‌دهد. با افزایش زیاد مقدار کمک کاتالیزور در سامانه نیز سهم مراکز مختلف در پلیمر نهایی تغییر چندانی نمی‌کند، ولی وزن مولکولی اجزای مختلف کاهش می‌یابد.

برای پلیمرشدن فعال می‌کند. این ترکیب به عنوان رباینده سموم در محیط واکنش و عامل انتقال زنجیر به کار می‌رود [۴-۱]. در جدول ۷ نتایج حاصل از مدل‌سازی در ارتباط با سهم مراکز فعال مختلف در پلیمر نهایی آورده شده است. همان‌طور که از نتایج معلوم است، با افزایش غلظت کمک کاتالیزور سهم مراکز مختلف تغییر چندانی نکرده است و تنها سهم مراکز نوع V کاهش و مراکز نوع IV افزایش یافته است. در نتیجه انتظار می‌رود، وزن مولکولی پلیمر نهایی با توجه به کاهش سهم مرکز V کاهش یابد. هم‌چنین، با افزایش غلظت کمک کاتالیزور وزن مولکولی پلیمر تولید شده به دلیل افزایش واکنش‌های انتقال زنجیر کاهش می‌یابد و روی همه مراکز فعال اثر نسبتاً یکسانی می‌گذارد و فعالیت آنها را کاهش می‌دهد. البته در غلظت زیاد کمک کاتالیزور مرکز فعال نوع اول را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهد (جدول‌های ۸ و ۹). البته ذکر این نکته ضروری است که در حالتی که غلظت کمک کاتالیزور در مقایسه با مونومر کم باشد، می‌توان از واکنش‌های انتقال به کمک کاتالیزور در مقایسه با واکنش‌های انتقال به هیدروژن و مونومر صرف نظر کرد.

نتیجه‌گیری

هموپلیمرشدن اتیلن در حضور کاتالیزور زیگلر - ناتا با استفاده از

مراجع

- Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., and Borandolini A.J., Kinetics and Mechanism of Ethylene Homopolymerization and Copolymerization Reactions with Heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta Catalysts, *Top Catal.*, **7**, 69-88, 1999.
- Kissin Y.V., Mink R.I., and Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. I. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4255-4272, 1999.
- 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.
- Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozi I., and Morini G., Iselectivity Distribution of Isospecific Centers in Supported Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 961-966, 2006.
- Burfield D.R., McKenzie I.D., and Tait P.J.T., Ziegler-Natta Catalysis: 1. A General Kinetic Scheme, *Polymer*, **13**, 302-306, 1972.
- McKenzie I.D., Tait P.J.T., and Burfield D.R., Ziegler-Natta Catalysis: 2. A Kinetic Investigation, *Polymer*, **13**, 307-314, 1972.
- Burfield D.R., and Tait P.J.T., Ziegler-Natta Catalysis: 3. Active Centre Determination, *Polymer*, **13**, 315-320, 1972.
- Zakharov V.A., Chumaeviskii 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., Chumaeviskii 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 Trans-

- fer Reactions, *Makromol. Chem.*, **178**, 967-980, 1977.
10. Böhm L.L., Reaction Model for Ziegler-Natta Polymerization Processes, *Polymer*, **19**, 545-552, 1978.
 11. Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 1. Kinetics, *Polymer*, **19**, 553-561, 1978.
 12. Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 2. Molecular Weight Regulation, *Polymer*, **19**, 562-566, 1978.
 13. Kim J.H., Kim I., and Woo S.I., Computer Simulation Study of Ethylene Polymerization Rate Profile Catalyzed over Highly Active Ziegler-Natta Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2074-2079, 1991.
 14. Hutchinson R.A., Chen C.M., and Ray W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology, *J. App. Polym. Sci.*, **44**, 1389-1414, 1992.
 15. Bhagwat M.S., Bhagwat S.S., and Sharma M.M., Mathematical Modeling of the Slurry Polymerization of Ethylene: Gas-liquid Mass Transfer Limitations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2322-2330, 1994.
 16. Choi H.K., Kim J.H., Ko Y.S., and Woo S.I., Prediction of the Molecular Weight of Polyethylene Produced in a Semi-batch Slurry Reactor by Computer Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1337-1342, 1997.
 17. Hindryckxa F., Duboisas Ph., Jerome R., and Marti M.G., Ethylene Polymerization by a High Activity $MgCl_2$ Supported Ti Catalyst in the Presence of Hydrogen and/or 1-Octene, *Polymer*, **39**, 621-629, 1998.
 18. Kissin Y.V., and Borandolini A.J., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. II. Ethylene Polymerization Reactions in Presence of Deuterium, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4273-4280, 1999.
 19. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., and Borandolini A.J., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. III. Chain-end Structures and Polymerization Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4281-4294, 1999.
 20. Czaja K., Polymerization of Ethylene by Oxide-supported Titanium Halide Catalyst: Kinetic Model with a Deactivation of Active Species, *Polymer*, **41**, 3937-3943, 2000.
 21. Ha K., Yoo K., and Rhee H., Modeling and Analysis of a Slurry Reactor System for Heterogeneous Olefin Polymerization: The Effects of Hydrogen Concentration and Initial Catalyst Size, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2480-2493, 2001.
 22. Czaja K., and Bialek M., Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on $MgCl_2(THF)_2$. II. Studies of the Chain-transfer Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 356-360, 2001.
 23. Czaja K., and Bialek M., Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on $MgCl_2(THF)_2$. II. Kinetic Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 361-365, 2001.
 24. 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.
 25. Garoff T., Johansson S., Pesonen K., Waldvogel P., and Lindgren D., Decrease in Activity Caused by Hydrogen in Ziegler-Natta Ethene Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **38**, 121-132, 2002.
 26. Khare N.P., Seavey K.C., Liu Y.A., Ramanathan S., Lingard S., and Chen C., Steady-state and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-density Polyethylene (HDPE) Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5601-5618, 2002.
 27. Choi K.Y. and Tang S., Polymerization Rate Modeling of Ethylene Polymerization with Supported Chromium Oxide Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2923-2927, 2003.
 28. Alizadeh M., Mostoufi N., Pourmahdian S., and Sotudeh-Gharebagh R., Modeling of Fluidized Bed Reactor of Ethylene Polymerization, *Chem. Eng. J.*, **97**, 27-35, 2004.
 29. Jiang X. and Fan Z., Study on 1-Hexene Polymerization Based on Ziegler-Natta Catalysts with Doped Support, *Chinese J. Polym. Sci.*, **22**, 305-308, 2004.
 30. Wang Q., Murayama N., Liu B., and Terano M., Effect of Electron Donors on Active Site Distribution of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts Investigated by Multiple Active Sites Model, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1344-1350, 2005.
 31. D'Agnillo L., Soares J.B.P., and Van Doremale G.H.J., Steady-state Model for Olefin Polymerization with a Two-site Vanadium Catalysts in a Continuous Stirred-tank Reactor, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 256-271, 2005.
 32. Wang Y.X. and Wen J.M., Gear Method for Solving Different Equations of Gear Systems, *J. Phys., Conference Series*, **48**, 143-148, 2006.