



## بررسی و کاهش مکانیزمهای سینتیک شیمیایی در پروپیلن با استفاده از الگوریتم ژنتیک

ناصر سراج مهدیزاده<sup>۱</sup>، مهدی ثقفی<sup>۲</sup>، علی لهراسبی نیچکوهی<sup>۳</sup>، البرز یادی<sup>۴</sup>

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی هوافضا

خیابان حافظ، روبروی خیابان سمیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی هوافضا

[saghafi.mahdi@aut.ac.ir](mailto:saghafi.mahdi@aut.ac.ir)

### چکیده

در این کار برای اولین بار با استفاده از مدل سینتیکی سه سایتی پارامترها و ثوابت سینتیکی پلیمریزاسیون بالک پروپیلن با کاتالیزورهای هتروژن زیگلر ناتای بر پایه منیزم کلرید محاسبه شده است. با استفاده از این مدل سه سایتی که سایتی که سائتیک اتاکتیک نیز در آن لحاظ شده اند و نیز با استفاده از الگوریتم بهینه ساز ژنتیک که یک ابزار قدرتمند می باشد، ثوابت سینتیکی مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک بصورت مدل آرنیوسی و با دقت بیشتری محاسبه شده است. همچنین پدیده مهم انتقال Site را که در کارهای قبلی به لحاظ عدم شناخت کافی از مراکز فعال و پیچیدگی معادلات شبیه ساز نادیده گرفته می شد، در این مدل لحاظ شده است و ثوابت مربوط به آن نیز محاسبه گردیده است. در پایان تغییرات غلظت مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک نیز بکمک روش ژنتیک شبیه سازی شده است که نزدیکی بسیار خوبی با مشاهدات آزمایشگاهی دارد.

**واژه های کلیدی:** پلیمریزاسیون بالک پروپیلن- الگوریتم ژنتیک- ثوابت سینتیکی- کاتالیزورهای زیگلر- ناتا- مدل سینتیکی سه سایتی .

### ۱- مقدمه

با گذشت بیش از ۴۰ سال از کشف اولین نسل از کاتالیزورهای زیگلر ناتا و با توجه به تلاشهای فراوان محققین مختلف در گوشه و کنار جهان در جهت بهبود خواص و قابلیت‌های کاتالیزورهای زیگلر ناتا از جمله افزایش فعالیت (Activity) و توانایی بیشتر در تولید پلی پروپیلن ایزوتاکتیک و افزایش Stereoselectivity کاتالیست، هنوز برخی نکات مهمی در مورد طبیعت و ذات Site های فعال و چگونگی تغییرات آنها در طول واکنش پلیمریزاسیون و همچنین محاسبه دقیق ثوابت سینتیکی وجود دارد. ثوابت سینتیکی از جمله پارامترهای بسیار موثر در ارزیابی چگونگی رفتار پلیمریزاسیون و محصول نهایی و توزیع جرم مولکولی پلیمر نهایی، ثوابت سینتیکی پلیمریزاسیون می باشند. تخمین ثوابت سینتیکی در پلیمریزاسیون الفینها با کاتالیزورهای زیگلر ناتا کار بسیار دشوار و وقت گیری می باشد که این بخاطر پیچیدگی رفتار پلیمریزاسیون و متعدد بودن Site های فعال و همچنین تغییرات آنها و تبدیل شدن آنها در حین واکنش پلیمریزاسیون و نیز پیچیدگی فرآیند های تاثیر

۱- دانشیار دانشکده مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی امیر کبیر.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی امیر کبیر.

۳- دانشجوی دکترا مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی امیر کبیر.

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی امیر کبیر.

گذار بر تخریب‌های دائمی و موقتی آنها می باشد و بهمین دلیل تخمین و ارزیابی این ثوابت به ندرت در مقالات مختلف دیده می شود و اغلب نتایج در پلیمریزاسیون محلولی (Slurry) ثبت شده [5-1] که دور از شرایط امروزی پلیمریزاسیون که عمدتاً در محیط Bulk انجام می گیرد، می باشد. همچنین در اکثر مدلسازیهای سینتیکی [7-6] بخش اتاکتیک محصول نادیده گرفته می شود و بعبارت دیگر تنها از روابط سینتیکی مراکز ایزوتاکتیک جهت محاسبه پارامترهای سینتیکی استفاده می گردد در حالی که تشکیل پلیمر اتاکتیک علاوه بر پلیمر ایزوتاکتیک در طول واکنش پلیمریزاسیون اجتناب ناپذیر می باشد. در این کار با استفاده از مدل سه سایت که مراکز اتاکتیک نیز در آن در نظر گرفته شده اند قصد داریم تا برای اولین بار ثوابت سینتیکی مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک پلیمریزاسیون بالک پروپیلن را محاسبه نماییم و بتوانیم با دقت بیشتری بازدهی تاکتیسیت و توزیع جرم مولکولی محصول نهایی را پیش بینی نماییم. لذا با استفاده از الگوریتم ژنتیک که یک ابزار بسیار قدرتمند در حل و بهینه سازی معادلات شدیداً غیر خطی می باشد ثوابت سینتیکی را با دقت بیشتری محاسبه خواهیم نمود و فرازهای دیگری از پارامترهای مهم در پلیمریزاسیون Bulk پروپیلن را ارائه خواهیم نمود. همچنین در این کار درصد Site های فعال و چگونگی تغییرات آنها در طول پلیمریزاسیون نیز ارزیابی شده است. در ادامه ما نیازمند داشتن داده های پلیمریزاسیون در محیط Bulk و تاثیر عوامل موجود بر نتایج نهایی (Response) پلیمریزاسیون می باشیم تا بتوانیم بکمک آنها پارامترهای مجهول و ثوابت سینتیکی را محاسبه کنیم لذا از نتایج تجربی آقای [6] Matos et al. در این جهت استفاده کرده ایم که این بخاطر نزدیک بودن شرایط آزمایشگاهی پلیمریزاسیون این گروه به شرایط واقعی و صنعتی می باشد که این نتایج دارای ارزش بیشتری نسبت به نتایج حاصله از پلیمریزاسیون در فاز Slurry می باشد.

## ۲- تجربی

همانطوری که عنوان شد در این کار ما از نتایج تجربی آقای [6] Matos et al. استفاده کرده ایم. کاتالیزوری که این تیم استفاده نموده اند، جزء کاتالیزورهای نسل چهارم High Active زیگلرنا تا بوده است که از نشانند  $TiCl_4$  بر روی Supporter منیزیم کلراید متخلخل بدست آمده است .

|     | T (C) | t(hr) | xH (%) | Cat (ppm) | TEA (ppm) | DEAC (ppm) | PEEB (ppm) | Y (g) | Efic (gPo/gCat) | XS (%w/w) | PMw (kDa) |
|-----|-------|-------|--------|-----------|-----------|------------|------------|-------|-----------------|-----------|-----------|
| H1  | 60    | 0.5   | 0.0    | 40.0      | 40.0      | 13.0       | 53.0       | 44    | 5500            |           | 865       |
| H1  | 60    | 0.5   | 0.0    | 40.2      | 40.2      | 13.1       | 53.3       | 45    | 5603            | 5.30      |           |
| H2  | 60    | 0.5   | 0.0    | 60.2      | 70.2      | 33.0       | 65.2       | 136   | 11,295          | 7.89      | 730       |
| H2  | 60    | 0.5   | 0.0    | 60.2      | 70.2      | 33.0       | 65.2       | 138   | 11,461          |           |           |
| H3  | 60    | 1.5   | 7.0    | 40.7      | 40.8      | 33.6       | 66.0       | 125   | 15,356          | 4.96      | 396       |
| H3  | 60    | 1.5   | 7.0    | 39.8      | 39.8      | 32.8       | 64.6       | 140   | 17,610          |           |           |
| H4  | 60    | 1.5   | 7.0    | 59.8      | 69.9      | 13.0       | 53.0       | 257   | 21,506          | 7.26      | 395       |
| H4  | 60    | 1.5   | 7.0    | 60.0      | 70.0      | 13.0       | 53.0       | 264   | 22,018          |           |           |
| H5  | 70    | 0.5   | 7.0    | 40.6      | 71.0      | 13.2       | 65.8       | 104   | 12,823          | 3.86      | 313       |
| H5  | 70    | 0.5   | 7.0    | 40.0      | 70.0      | 13.0       | 65.0       | 97    | 12,125          |           |           |
| H6  | 70    | 0.5   | 7.0    | 60.1      | 40.1      | 33.0       | 53.2       | 181   | 15,058          |           | 202       |
| H6  | 70    | 0.5   | 7.0    | 60.6      | 40.4      | 33.3       | 53.6       | 183   | 15,111          | 4.61      |           |
| H7  | 70    | 1.5   | 0.0    | 40.0      | 70.1      | 33.0       | 53.2       | 181   | 22,625          | 6.21      | 600       |
| H7  | 70    | 1.5   | 0.0    | 40.1      | 70.0      | 33.0       | 53.0       | 181   | 22,596          |           |           |
| H8  | 70    | 1.5   | 0.0    | 60.6      | 40.4      | 13.2       | 65.6       | 21    | 1734            |           |           |
| H8  | 70    | 1.5   | 0.0    | 59.8      | 39.7      | 13.0       | 65.0       | 21    | 1755            | 5.49      | 977       |
| H9  | 65    | 0.5   | 3.5    | 50.1      | 55.1      | 23.0       | 60.1       | 150   | 14,970          |           |           |
| H9  | 65    | 0.5   | 3.5    | 50.2      | 55.3      | 23.1       | 60.3       | 144   | 14,342          | 4.52      | 559       |
| H10 | 65    | 1.0   | 3.5    | 50.1      | 55.1      | 23.0       | 60.1       | 173   | 17,265          |           | 555       |
| H10 | 65    | 1.0   | 3.5    | 50.5      | 55.6      | 23.2       | 60.7       | 178   | 17,623          | 5.040     | 636       |
| H11 | 65    | 1.5   | 3.5    | 50.4      | 55.4      | 23.1       | 60.5       | 221   | 21,946          |           | 603       |

|     |    |     |     |      |      |      |      |     |        |      |
|-----|----|-----|-----|------|------|------|------|-----|--------|------|
| H11 | 65 | 1.5 | 3.5 | 50.2 | 55.0 | 23.0 | 60.0 | 220 | 21,912 | 5.86 |
|-----|----|-----|-----|------|------|------|------|-----|--------|------|

جدول ۱. طراحی آزمایش به روش تاگوچی و نتایج حاصله از پلیمریزاسیون بالک پروپیلن. [6]. Matos et al.

همچنین از الکترون دهنده داخلی اتیل بنزوات (EB) برای اصلاح سطوح نامطلوب Supporter و از الکترون دهنده خارجی پارا اتیل اتوکسی بنزوات (PEEB) برای کنترل تاکتیسیتته استفاده شده است. کوکاتالیزورها شامل تری اتیل آلومینیوم (TEA) و دی اتیل آلومینیوم کلرید (DEAC) می باشند. لازم به ذکر است که در ترکیب درصد کاتالیزور مورد استفاده حدود ۳٪ تیتانیوم وجود داشته است. روشی که برای طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است روش مینیمم آزمایشات تاگوچی ( Minimum Taguchi Experimental Design ) بوده است که این روش تعداد Level های آزمایش را بطور مطلوب و موثری کاهش می دهد و بهترین طراحی آزمایش را که تاثیر تمامی پارامترها را عرضه کند ارائه می دهد. پارامترهای تاثیر گذار بر پلیمریزاسیون پروپیلن مایع (Bulk) شامل ۷ پارامتر می باشد که مطابق با شرایط نزدیک به شرایط واقعی بین دو رنج معلوم جهت طراحی آزمایش و مطالعه میزان تاثیر هر پارامتر در نتایج نهایی پلیمریزاسیون ارائه گردیده است که جدول ۱ این پارامترها و نتایج حاصل از پلیمریزاسیون را نشان می دهد، همچنین جزئیات مربوط به Set up و طریقه پلیمریزاسیون در مقاله مرجع موجود می باشد [6].

### ۳- مدل‌های سینتیکی

همانطوری که عنوان شد، مدل سینتیکی که در این کار مورد استفاده قرار گرفته است، مدل سه سایتی که شامل دو سایت ایزوتاکتیک و یک سایت اتاکتیک است و طبق نتایج جدید حاصل از مطالعات محققین مختلف نظیر [8]. Bosico et al. مدل‌های سه سایتی نسبت به مدل‌های دو سایتی دارای دقت بهتری در پیش بینی نتایج نهایی پلیمریزاسیون می باشند. همچنین پدیده انتقال سایت [7] که باعث تشکیل مراکز ایزوتاکتیک دوم بر اثر انتقال مراکز ایزوتاکتیک اول بوقوع می پیوندد نیز در این مدل سینتیکی لحاظ شده است و طبق نتایج مدلسازی دینامیکی (CPMD) آقای [9-12]. Boero et al. مراکز فعال یک ابتدا تشکیل می گردند و تشکیل مراکز فعال دوم حاصل از انتقال این مراکز می باشد. لذا مدل‌های سینتیکی سه سایتی به فرم زیر خواهند بود [6,13,14] :

| سایتهای فعال اول ایزوتاکتیک  | سایتهای فعال دوم ایزوتاکتیک  | سایتهای فعال اتاکتیک  |
|--|--|---|
| $C_i^{pot} + X \xrightarrow{kr} C_1^{iso}$ $C_1^{iso} + M \xrightarrow{kp_1^{iso}} C_1^{iso} + P$ $C_1^{iso} + Al \xrightarrow{k_{tr}} C_2^{iso}$ $C_1^{iso} \xrightarrow{k_{d1}^{iso}} D_1^{iso}$ $C_i^{pot} \xrightarrow{k_{d1}^{iso}} D_i^{pot}$ <p style="text-align: center;">(۱)</p> | $C_1^{iso} + Al \xrightarrow{k_{tr}} C_2^{iso}$ $C_2^{iso} + M \xrightarrow{kp_2^{iso}} C_2^{iso} + P$ $C_2^{iso} \xrightarrow{k_{d2}^{iso}} D_2^{iso}$ <p style="text-align: center;">(۲)</p> | $C_{at}^{pot} \xrightarrow{kr} C^{at}$ $C^{at} + M \xrightarrow{kp^{at}} C^{at} + P$ $C^{at} \xrightarrow{k_d^{at}} D^{at}$ $C_{at}^{pot} \xrightarrow{k_d^{at}} D_{at}^{pot}$ <p style="text-align: center;">(۳)</p> |

جدول ۲. روابط سینتیکی پلیمریزاسیون با استفاده از مدل سه سایتی.

که در این روابط  $C_i^{pot}$  و  $C_{at}^{pot}$  غلظت مراکز پتانسیلی می باشد که در صورت فعال شدن تبدیل به مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک می گردند،  $C_1^{iso}$  و  $C_2^{iso}$  و  $C^{at}$  به ترتیب غلظت مراکز فعال یک و دو و مراکز اتاکتیک می باشد و همچنین  $D_1^{iso}$  و  $D_2^{iso}$  و  $D_i^{pot}$  و  $D^{at}$  و  $D_{at}^{pot}$  بترتیب غلظت مراکز Deactive شده یک و دو و مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک و مراکز اتاکتیک را نشان می دهد. و در این روابط ثوابت  $k_r, kp_1^{iso}, kp_2^{iso}, k_{tr}, k_{d1}^{iso}, k_{d2}^{iso}$  بترتیب ثوابت Activation، انتشار، انتقال Site و اختتام Site های یک و دو می باشند و  $kp^{at}$  و  $kd^{at}$  نشان دهنده ثوابت سینتیکی انتشار و اختتام مراکز اتاکتیک است. بنابراین تغییرات غلظت مراکز پتانسیل و مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک را می توان محاسبه نمود و سرعت پلیمریزاسیون را برای هر سایت بدست آورد و در نهایت با انتگرال گیری از رابطه سرعت بر حسب زمان می توان بازدهی (Yield) هر سایت را محاسبه کرد که جدول ۳ نتایج حاصل را نشان می دهد. قابل ذکر است که طبق [14] Ray & Shaffer مراکز فعال کاتالیستی بر اثر حضور گونه های مختلف شیمیایی در محیط واکنش می توانند دچار تغییر و تحول بشوند که می توان به Deactivation های موقتی و یا دائمی مراکز فعال اشاره کرد بنابراین مراکز فعال در طول واکنش نیز دچار Reactivation/Deactivation می گردند که در صورت در نظر گرفتن غلظت تعادلی برای این واکنشها می توان از روابط جذب ایزوترم Langmuir و یا از رابطه ساده تر جذب ایزوترم Friedlich [15] بجای روابط جذب Langmuir برای مطالعه اثر این تغییرات استفاده کرد که معادلات بازدهی بر حسب رابطه Friedlich در این جدول نمایش داده شده است.

Active First Sites.

$$\frac{dC_1^{iso}}{dt} = k_r C_i^{pot} - (k_{d1}^{iso} + k_{tr}) C_1^{iso} \Rightarrow C_1^{iso} = \frac{k_r f_1 f^{iso} C^{pot}}{k_r - k_{tr}} \left[ \frac{\exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t]}{-\exp[-(k_r + k_{d1}^{iso})t]} \right] \quad (۱)$$

$$\frac{dC_i^{pot}}{dt} = -(k_r + k_{d1}^{iso}) C_i^{pot} \Rightarrow C_i^{pot} = C^{pot} f_1 \exp[-(k_r + k_{d1}^{iso})t] \quad (۲)$$

If  $k_r \gg k_{tr}$  then :

$$C_1^{iso} = C^{pot} f_1 f^{iso} \left[ \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t] - \exp[-(k_r + k_{d1}^{iso})t] \right] \quad (۳)$$

$$C_i^{iso} = f_1 C_i^{pot} = f_1 f^{iso} C^{pot} = f_1 f^{iso} f^{pot} C^{Cat} = f_1 f^{iso} f^{pot} f^{Cat} M_{Cat} = \tilde{f}^{iso} M_{Cat}$$

$$R_1^{iso} = kp_1^{iso} C_1^{iso} p_M = kp_1^{iso} \tilde{f}^{iso} \left[ \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t] - \exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso})t] \right] p_M M_{Cat} \quad (۴)$$

$$y_1^{iso} = kp_1^{iso} \tilde{f}^{iso} \left[ \sum_{i=1}^{NX} (kx_{1i} \sqrt{X_i}) \right] \times \left[ \left( \frac{1 - \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t]}{k_{d1}^{iso} + k_{tr}} \right) - \left( \frac{1 - \exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso})t]}{k_r X + k_{d1}^{iso}} \right) \right] p_M M_{Cat} \quad (5)$$

Active Second Sites.

$$\frac{dC_2^{iso}}{dt} = k_{tr} C_1^{iso} - k_{d2}^{iso} C_2^{iso} \Rightarrow C_2^{iso} = k_{tr} f_1 f^{iso} C^{pot} \left[ \frac{\exp[-(k_r + k_{d1}^{iso})t]}{k_r + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso}} - \frac{\exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t]}{k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso} + k_{tr}} \right] \quad (6)$$

$$+ \frac{k_{tr}(k_r - k_{tr})}{(k_{d1}^{iso} + k_{tr} - k_{d2}^{iso})(k_r + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} \exp[-k_{d2}^{iso} t]$$

$$R_2^{iso} = kp_2^{iso} C_2^{iso} p_M = kp_2^{iso} \tilde{f}^{iso} \times p_M M_{Cat} \times$$

$$\left( k_{tr} \left[ \frac{\exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso})t]}{k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso}} - \frac{\exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t]}{k_{d1}^{iso} + k_{tr} - k_{d2}^{iso}} \right] + \frac{k_{tr}(k_r X - k_{tr})}{(k_{d1}^{iso} + k_{tr} - k_{d2}^{iso})(k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} \exp[-k_{d2}^{iso} t] \right) \quad (7)$$

$$y_2^{iso} = kp_2^{iso} \tilde{f}^{iso} \left[ \sum_{i=1}^{NX} (kx_{2i} \sqrt{X_i}) \right] \times p_M M_{Cat} \left[ \frac{k_{tr}(1 - \exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso})t])}{(k_r X + k_{d1}^{iso})(k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} + \frac{k_{tr}(1 - \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_{tr})t])}{(k_{d1}^{iso} + k_{tr})(k_{d1}^{iso} + k_{tr} - k_{d2}^{iso})} + \frac{k_{tr}(k_r X - k_{tr})}{(k_{d1}^{iso} + k_{tr} - k_{d2}^{iso})(k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} \times \frac{(1 - \exp[-k_{d2}^{iso} t])}{k_{d2}^{iso}} \right] \quad (8)$$

Atactic Sites.

$$\frac{dC^{pot}}{dt} = -(k_r + k_d^{at}) C^{pot} \Rightarrow C^{pot} = C^{pot} f_2 f^{at} \exp[-(k_r + k_d^{at})t] \quad (9)$$

$$\frac{dC^{at}}{dt} = k_r C^{pot} - k_d^{at} C^{at} \Rightarrow C^{at} = C^{pot} f_2 f^{at} [\exp[-k_d^{at} t] - \exp[-(k_r + k_d^{at})t]]$$

$$C^{at} = f_2 C^{pot} = f_2 f^{at} C^{pot} = f_2 f^{at} f^{pot} C^{Cat} = f_2 f^{at} f^{pot} f^{Cat} M_{Cat} = \tilde{f}^{at} M_{Cat} \quad (10)$$

$$R^{at} = kp^{at} C^{at} p_M = kp^{at} \tilde{f}^{at} \times (\exp[-k_d^{at} t] - \exp[-(k_r X + k_d^{at})t]) p_M M_{Cat} \quad (11)$$

$$y^{at} = kp^{at} \tilde{f}^{at} \left[ \sum_{i=1}^{NX} (kx_i^{at} \sqrt{X_i}) \right] \times \left[ \frac{(1 - \exp[-k_d^{at} t])}{k_d^{at}} - \frac{(1 - \exp[-(k_r X + k_d^{at})t])}{k_r X + k_d^{at}} \right] p_M M_{Cat} \quad (12)$$

جدول ۳. معادلات و روابط سینتیکی سایت‌های فعال مختلف.

در این روابط  $C^{pot}$  غلظت کل مراکز است که پتانسیل تبدیل شدن به مراکز فعال را دارا می باشد و  $f^{pot}$  جزء مراکز پتانسیل از کل تیتانیوم ها می باشد که توانایی تبدیل شدن به مراکز فعال اتاکتیک و ایزوتاکتیک را دارا می باشند و  $f^{Cat}$  جزء تیتانیوم ها از کل کاتالیست می باشد.  $f_1$  &  $f_2$  جزء مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک و اتاکتیک از مراکز پتانسیل کل است که در صورت فعال شدن می توانند تبدیل به مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک می شوند و همچنین  $f^{iso}$  &  $f^{at}$  جزئی از مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک و اتاکتیک است که تبدیل به مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک می گردند. در نهایت حاصل این اجزاء با  $\tilde{f}^{iso}$  &  $\tilde{f}^{at}$  نشان داده شده است که جزء مراکز ایزوتاکتیک و اتاکتیک از واحد جرم کاتالیست می باشد. همچنین در این روابط  $X_i$  بیانگر هر عامل شیمیایی است که توانایی تاثیر گذاشتن بر مراکز فعال را دارد و  $kx_{1i}^{at}$  &  $kx_{2i}^{at}$  &  $kx_i^{at}$  ثابت جذب ایزوترم عامل شیمیایی ا بر مرکز فعال یک و دو و اتاکتیک می باشند و NX تعداد این عوامل را بیان می کند.

بنابراین با داشتن این روابط و با داشتن مقدار Yield مربوط به هر Site می توان و ثوابت سینتیکی و ثوابت جذب را محاسبه نمود و در نهایت بکمک آن می توان نتایج حاصل از پلیمریزاسیون را با تغییر در شرایط ورودی راکتور با دقت بسیار

بالایی تخمین زد. برای داشتن مقادیر Yield مربوط به هر Site ما از داده های GPC Deconvolution استفاده کرده ایم. جزئیات مربوط به نحوه استفاده از این ابزار قدرتمند در محاسبه پارامترهای سینتیکی در مرجع [6] آورده شده است. ما از این جدول و داده های جدول ۱ برای استفاده در مدل سه Site بدین صورت استفاده کرده ایم که ابتدا مقادیر Yield مربوط به پلیمر ایزوتاکتیک را از مقادیر پلیمر اتاکتیک جدا کرده ایم و با اعمال ضرایب  $\alpha_j$  که مقادیر activity جزئی هر Site ایزوتاکتیک است در مقدار Yield ایزوتاکتیک مقادیر Yield برای هر Site بدست خواهد آمد که در جدول ۴ ارائه گردیده است. در این جدول  $\theta_1$  &  $\theta_2$  تابعی از احتمال رشد Site های یک و دو می باشند،  $\alpha_j$  جزء پلیمر تولیدی در هر Site است و  $\hat{Y}$  مقدار متوسط Yield در هر Label است و  $y^{iso}$  &  $y^{at}$  مقادیر Yield های Site های ایزوتاکتیک و اتاکتیک می باشند. بنابراین با داشتن این مقادیر و روابط مربوط به Yield هر Site و داده های جدول ۱ می توان ثوابت مجهول را محاسبه کرد. البته همانطوری که دیده می شود حجم محاسبات در این معادلات بسیار سنگین می باشد و روشهای عددی در رابطه با حل این گونه معادلات از خود انحراف بسیار زیادی نشان می دهند. بنابراین ما قصد داریم تا برای حل دقیق این معادلات از روش ژنتیک استفاده کنیم. لذا در این قسمت قبل از پرداختن به حل معادلات ابتدا مختصری در رابطه با این روش توضیح می دهیم و سپس به بررسی نتایج حاصل از این الگوریتم می پردازیم.

| Label | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $\alpha_j$ | $\bar{y}$ | $y^{iso}$ | $y^{at}$ | PD   |
|-------|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|------|
| H1    | 0.72e-4    | 2.57e-4    | 0.801      | 45        | 42.6      | 2.4      | 2.24 |
| H2    | 0.92e-4    | 2.40e-4    | 0.777      | 137       | 126.2     | 10.8     | 2.17 |
| H3    | 1.62e-4    | 4.52e-4    | 0.601      | 134       | 127.3     | 6.7      | 2.62 |
| H4    | 1.66e-4    | 4.30e-4    | 0.609      | 261       | 242.1     | 18.9     | 2.53 |
| H5    | 2.24e-4    | 4.22e-4    | 0.664      | 101       | 97.1      | 3.9      | 2.16 |
| H     | -          | 3.73e-4    | 0.000      | 182       | 173.6     | 8.4      | 1.79 |
| H7    | 1.04e-4    | 3.26e-4    | 0.665      | 181       | 169.8     | 11.2     | 2.56 |
| H8    | 0.70e-4    | 2.82e-4    | 0.947      | 21        | 20.8      | 1.2      | 1.89 |
| H9    | 1.11e-4    | 3.16e-4    | 0.613      | 147       | 140.3     | 6.7      | 2.53 |
| H10   | 1.09e-4    | 3.64e-4    | 0.630      | 175       | 166.2     | 8.8      | 2.69 |
| H11   | 0.98e-4    | 3.46e-4    | 0.637      | 221       | 208.1     | 12.9     | 2.69 |

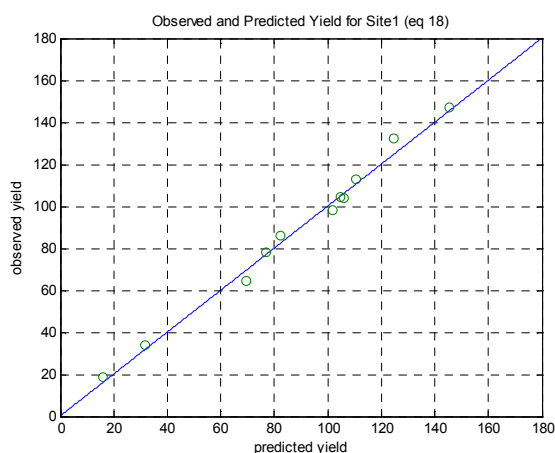
جدول ۴. نتایج حاصل از GPC Deconvolution و فعالیت جزئی مراکز ایزوتاکتیک و داده های Yield مربوط به هر سایت

#### ۴- الگوریتم ژنتیک

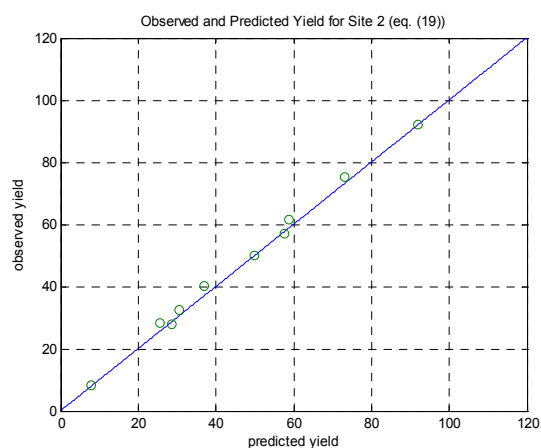
الگوریتم ژنتیک یک روش قوی برای حل مسائل و معادلات شدیداً غیر خطی می باشد. این الگوریتم در اصل یک روش یادگیری بر مبنای تکامل بیولوژیک است که برای اولین بار توسط [16,17] John Holland معرفی شد. البته این روشهای حل که بصورت یادگیری بر مبنای تکامل بیولوژیک می باشند را Evolutionary Algorithms نیز می نامند که پایه قدیمی تری نسبت به این روش دارند. علت نام گذاری این روش حل بدین دلیل است که در این روش یک Genetic Algorithm برای حل مساله مجموعه بسیار بزرگی از جوابها یا جمعیت اولیه (Initial Population) را ایجاد می کند. یک از این جوابها با استفاده از یک "تابع تناسب (Fitness Function)" مورد ارزیابی قرار می گیرد، آنگاه تعدادی از بهترین جوابها که از طریق جایگزینی بخشی از جمعیت فعلی با فرزندان که از بهترین فرضیه های موجود حاصل شده اند باعث تولید جوابهای جدیدی می شوند و مابقی با استفاده از اپراتورهای ژنتیکی نظیر Crossover و Mutation مورد ارزیابی قرار می گیرند که اینکار باعث تکامل جوابها میگردد و و بدین ترتیب فضای جستجو در جهتی تکامل پیدا میکند که به جواب مطلوب برسد.

## ۵- نتایج و بحث

همانطوری که توضیح داده شد ما از مدل سه Site که شامل دو Site ایزوتاکتیک و یک Site اتاکتیک است استفاده کرده ایم و برای محاسبه پارامترهای مجهول در روابط بدست آمده از داده های جدول ۴ استفاده کرده ایم. برای محاسبه ثوابت مجهول ذکر این نکته لازم است که رشد زنجیره های پلیمری بر اثر deactivation و یا fragmentation کاتالیست تغییری پیدا نمی کند عبارتی ثوابت سینتیکی و ثوابت جذب در طول بازه زمانی پلیمریزاسیون دچار تغییر نمی شوند که البته این فرض درست است زیرا توزیع جرم مولکولی (PDI) در طول پلیمریزاسیون روند یکنواختی را طی می کند [3] و همچنین توان واکنشهای انجام گرفته در طول پلیمریزاسیون از مرتبه یک می باشد [7]. با این تفاسیر برای محاسبه پارامترهای مجهول و بسط دادن روابط بازدهی محاسبه شده در جدول ۳ روابط ریاضی مربوط به سایتهای فعال بدست خواهد آمد که در جدول ۵ نشان داده شده است. در این جدول غلظت پارامترها بر حسب ppm می باشد و در مورد هیدروژن از فشار جزئی آن استفاده گردیده است. همچنین در این جدول ثوابت سینتیکی انتشار برای Site های فعال پلیمریزاسیون نیز محاسبه شده است که این ثوابت را می توان از احتمال رشد زنجیره های پلیمری در هر سایت فعال از مجموع سرعت انتقال به سرعت انتشار بدست آورد. نتایج حاصل از محاسبه پارامترها بکمک الگوریتم ژنتیکی برای مراکز فعال مختلف در جدول ۶ آورده شده است. همانطوری که دیده می شود مقدار بدست آمده برای انرژی فعال سازی (activation barrier) عدد  $10.61 \text{Kcal}/(\text{mol.K})$  است که نزدیک به نتایج بدست آمده توسط [12] Boero et al. است، که این تیم مقدار  $10.8 \text{Kcal}/(\text{mol.K})$  را برای اولین درج و مقدار  $10.5 \text{Kcal}/(\text{mol.K})$  برای دومین درج و عبارتی برای propagation بدست آورده اند و در شکل های ۱ تا ۳ نتایج حاصل از پیش بینی بازدهی هر سایت با نتایج تجربی نشان داده شده است و در شکل های ۴ و ۵ و جدول ۷ نتایج حاصل از پیش بینی سرعت انتقال در سایتهای ایزوتاکتیک با نتایج مشاهده شده در مشاهدات GPC نیز نشان داده شده است.



شکل ۲. نمودار حاصل از مقایسه Yield محاسبه شده و پیش بینی شده برای مراکز فعال اول با استفاده از رابطه (۱۳).



شکل ۱. نمودار حاصل از مقایسه Yield محاسبه شده و پیش بینی شده برای مراکز فعال دوم با استفاده از رابطه (۱۴).

$$y_1^{iso} = \exp\left[\frac{(A_1 - Ea_1^{iso}) \times 10^3}{RT}\right] \left[ kx_{11} \sqrt{DEAC} + kx_{12} \sqrt{TEA} + kx_{13} \sqrt{x_H} + kx_{14} \sqrt{PEEB} \right] \times \left[ \frac{(1 - \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_r) t])}{k_{d1}^{iso} + k_r} - \frac{(1 - \exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso}) t])}{k_r X + k_{d1}^{iso}} \right] p_M M_{Cat} \quad (13)$$

$$kp_1^{iso} \tilde{f}^{iso} = \exp\left[\frac{(A_1 - Ea_1^{iso}) \times 10^3}{RT}\right]$$

#### Active Second Sites

$$y_2^{iso} = \exp\left[\frac{(A_2 - Ea_2^{iso}) \times 10^3}{RT}\right] \times \left[ kx_{21} \sqrt{DEAC} + kx_{22} \sqrt{TEA} + kx_{23} \sqrt{x_H} + kx_{24} \sqrt{PEEB} \right] \times \left[ \frac{k_r (1 - \exp[-(k_r X + k_{d1}^{iso}) t])}{(k_r X + k_{d1}^{iso})(k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} + \frac{k_r (1 - \exp[-(k_{d1}^{iso} + k_r) t])}{(k_{d1}^{iso} + k_r)(k_{d1}^{iso} + k_r - k_{d2}^{iso})} + \frac{k_r (k_r X - k_r)}{(k_{d1}^{iso} + k_r - k_{d2}^{iso})(k_r X + k_{d1}^{iso} - k_{d2}^{iso})} \times \frac{(1 - \exp[-k_{d2}^{iso} t])}{k_{d2}^{iso}} \right] \times p_M M_{Cat} \quad (14)$$

$$kp_2^{iso} \tilde{f}^{iso} = \exp\left[\frac{(A_2 - Ea_2^{iso}) \times 10^3}{RT}\right]$$

#### Atatctic Sites

$$y^{at} = \exp\left[\frac{(A^{at} - Ea^{at}) \times 10^3}{RT}\right] \left[ \frac{kx_1^{at} \sqrt{DEAC} + kx_2^{at} \sqrt{TEA}}{kx_3^{at} \sqrt{x_H} + kx_4^{at} \sqrt{PEEB}} \right] \times \left[ \frac{(1 - \exp[-k_d^{at} t])}{k_d^{at}} - \frac{(1 - \exp[-(k_r X + k_d^{at}) t])}{k_r X + k_d^{at}} \right] p_M M_{Cat} \quad (15)$$

#### Site Transfer Equations

$$q_j = \frac{kp_j[M]}{kp_j[M] + \sum_{i=1}^{NX} Ktr_j^i[X_i]} \Rightarrow \frac{1}{q_j} - 1 = \exp(\theta_j) - 1 = \sum_{i=1}^{NX} \frac{Ktr_j^i[X_i]}{kp_j[M]} \Rightarrow$$

$$\exp(\theta_j) - 1 = \frac{\exp\left[\frac{(A_j^M - Ea_j^M) \times 10^3}{RT}\right] / \exp\left[\frac{(A_j - Ea_j^{iso}) \times 10^3}{RT}\right] \times \left[ \exp\left[\frac{(A_j^{Sp} - Ea_j^{Sp}) \times 10^3}{RT}\right] + \exp\left[\frac{(A_j^{At} - Ea_j^{At}) \times 10^3}{RT}\right] [TEA] + \exp\left[\frac{(A_j^H - Ea_j^H) \times 10^3}{RT}\right] [x_H] + \exp\left[\frac{(A_j^{DAI} - Ea_j^{DAI}) \times 10^3}{RT}\right] [DEAC] + \exp\left[\frac{(A_j^{PE} - Ea_j^{PE}) \times 10^3}{RT}\right] [PEEB] \right]}{\exp\left[\frac{(A_j - Ea_j^{iso}) \times 10^3}{RT}\right] [M]} \quad (16)$$

جدول ۵. معادلات ریاضی Yield و معادلات انتقال سایت مراکز فعال مختلف

#### ۵-۱ تغییرات غلظت مراکز فعال

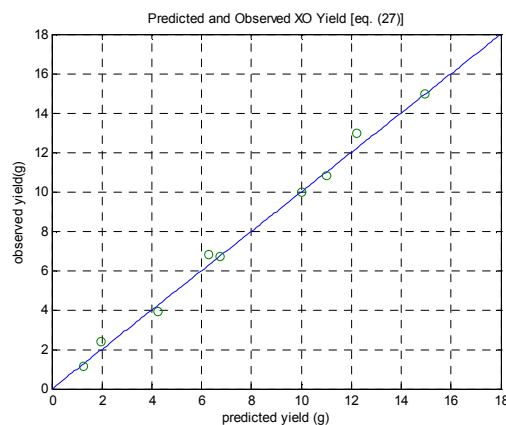
همانطوری که در قسمت قبلی دیدیم توانستیم تا با استفاده از الگوریتم ژنتیکی و معادلات بدست آمده ثوابت مجهول و همچنین ثوابت واکنشهای فعال شدن، انتقال Site و تخریب Site را محاسبه کنیم. با استفاده از داده های این جدول می



توان تغییرات غلظت مراکز فعال را با استفاده از روابط ۱۳-۱۵ محاسبه نمود. شکل ۶ و ۷ میزان تغییرات جزئی مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک را از کل مراکز پتانسیل ایزو تاکتیک و اتاکتیک نشان می دهد. همانطوری که می بینیم پس از گذشت

|                |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|
| $A_j$          | 8.634  | 13.626 | 18.456 |
| $Ea_j$         | 10.609 | 16.026 | 22.105 |
| $k_r$          | 26.230 | 26.230 | 26.230 |
| $k_{tr}$       | 1.074  | —      | —      |
| $k_{d1}^{iso}$ | 2.047  | —      | —      |
| $k_{d2}^{iso}$ | —      | 1.415  | —      |
| $k_d^{at}$     | —      | —      | 1.017  |
| $kx_{i1}$      | 1.622  | 0.527  | 2.316  |
| $kx_{i2}$      | 2.438  | 3.725  | 2.596  |
| $kx_{i3}$      | 1.463  | 3.648  | -0.045 |
| $kx_{i4}$      | -2.072 | -0.534 | -3.008 |
| $r^2$          | 0.987  | 0.994  | 0.985  |

جدول ۶. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک.



شکل ۳. نمودار حاصل از مقایسه Yield محاسبه شده و پیش بینی شده برای مراکز فعال اتاکتیک با استفاده از رابطه (۱۵).

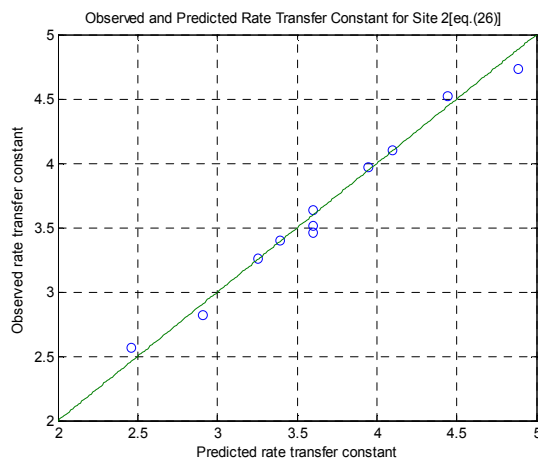
| Parameters | Site 1 | Site 2 | SiteXS |
|------------|--------|--------|--------|
|------------|--------|--------|--------|

| Parameters  | Site 1  |          | Site 2  |          | Site 3     |             | Unit .                               |
|-------------|---------|----------|---------|----------|------------|-------------|--------------------------------------|
|             | $A_1^i$ | $Ea_1^i$ | $A_2^i$ | $Ea_2^i$ | $A_{at}^i$ | $Ea_{at}^i$ |                                      |
| Monomer     | 11.513  | 14.937   | 18.50   | 20.710   | 18.138     | 20.72       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}$             |
| Spontaneous | 12.612  | 15.612   | 12.371  | 16.165   | 17.347     | 23.35       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}.P_M^{-1}$    |
| Hydrogene   | 11.447  | 15.063   | 13.36   | 17.033   | 21.772     | 25.66       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}.P_H^{-1}$    |
| TEA         | 12.579  | 18.442   | 15.727  | 21.268   | 18.706     | 24.70       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}.[TEA]^{-1}$  |
| DEAC        | 13.795  | 19.09    | 17.336  | 22.146   | 18.225     | 28.40       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}.[DEAC]^{-1}$ |
| PEEB        | 14.745  | 21.810   | 15.084  | 21.238   | 19.582     | 25.31       | $kPP.min^{-1}.gCat^{-1}.[PEEB]^{-1}$ |
| $r^2$       | 0.995   |          | 0.996   |          | 0.995      |             |                                      |

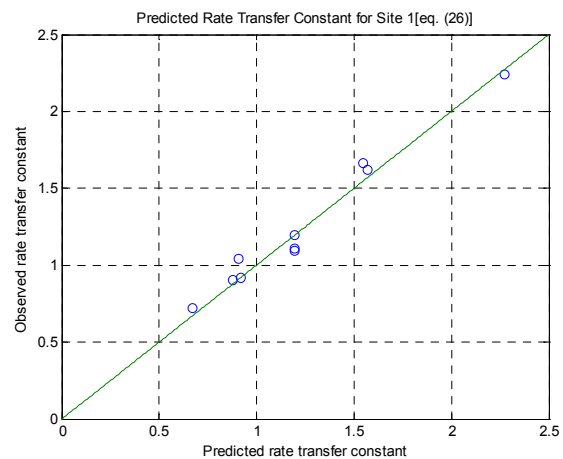
جدول ۷. پارامترهای سینتیکی انتقال محاسبه شده برای مراکز فعال اول و دوم و مراکز اتاکتیک.

حدود ۵ دقیقه از شروع واکنش مراکز فعال یک به ماکزیمم مقدار خود که حدود ۷۰٪ کل مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک است می رسد و در همین زمان ما حدود ۷۳٪ مراکز فعال ایزوتاکتیک داریم که ماکزیمم درصد مراکز فعال ایزوتاکتیک در طول واکنش است که با نتایج حاصله از مشاهدات [4] Chien همخوانی دارد. در این نمودار تغییرات مراکز فعال ایزوتاکتیک ۲ نیز دیده می شود که این مراکز پس از گذشت حدود نیم ساعت از شروع واکنش به ماکزیمم مقدار خود می رسند و این در حالی است که درصد مراکز ایزوتاکتیک یک در حال کاهش می باشد. پس بنابراین ما در مجموع حدود ۷۳٪ از مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک را بصورت فعال شده می بینیم به عبارت دیگر ضریب  $f^{iso} = 0.73$  را از اینجا می توان بدست آورد. طبق نظر

بسیاری از مورخین [4,18,19,20] اکثر مراکز تیتانیومی جذب شده بر سطح کاتالیست دارای عدد اکسایش +4 می باشند و گونه  $Ti^{+4}$  حدود بیش از ۹۰٪ تیتانیومهای جذب شده را تشکیل می دهد و بنابراین این نسبت کل مراکز پتانسیلی است که توانایی تبدیل شدن به مراکز فعال ایزوتکتیک و اتاکتیک را دارند و بنابراین  $f^{pot} = 0.9$ . طبق Boero et al.[12] این مقدار تیتانیوم جذب شده حاصل نشست کاتالیزورهای تک هسته ای  $TiCl_4$  و مراکز دو هسته ای  $Ti_2Cl_6$  بر سطوح ۱۱۰ است. از طرفی طبق مراکز اتاکتیک در اصل همان مراکز دو هسته ای هستند که بر سطوح ۱۰۰ تشکیل می شوند و در عدد اکسایش +3 بسر می برند پس بنابراین میزان این مراکز دو هسته ای بنوعی بیانگر میزان پتانسیل مراکز اتاکتیک است. [21] Chien با استفاده از روش تیتراسیون که از حل کردن کاتالیست در محلول ferric sulfat انجام داده است دیده که مراکز تیتانیومی موجود در محلول شامل حدود ۵۵٪ مراکز دارای عدد اکسایش +4 و حدود ۴۳٪ عدد اکسایش +3 و بقیه در عدد اکسایش +2 می باشد که با یک استدلال خوب می توان دریافت که مراکز  $Ti^{+4}$  حاصل جذب تک هسته ای مولکولهای  $TiCl_4$  بر سطوح ۱۱۰ هستند که تیتانیومهای این مراکز در عدد اکسایش +4 به سر می برند و مراکزی که دارای عدد اکسایش +3 هستند از جذب مراکز دو هسته ای  $Ti_2Cl_6$  بر سطوح ۱۱۰ و ۱۰۰ تشکیل شده اند که این مراکز دو هسته ای در حالت پایه و آزاد در عدد اکسایش +3 بسر می برند و بر اثر حل شدن در محلول از سطح جدا شده اند. از طرفی طبق مشاهدات Chien [22] این مراکز دو هسته ای همان مراکز Silent در مشاهدات EPR می باشند که بخاطر وجود پلهای کلری بین مراکز تیتانیومی در مشاهدات EPR غایب می باشند و حدود ۸۰٪ مراکز  $Ti^{+3}$  را نیز تشکیل می دهند و بقیه مراکزی هستند که ممکن است بصورت  $TiCl_3$  در محیط حضور داشته باشند که جزء مراکز پتانسیل محسوب نمی شوند. بنابراین با یک تقریب خوب می توان گفت که نسبت پتانسیل مراکزی که در صورت فعال شدن تبدیل به مراکز ایزوتکتیک می شوند به مراکزی که در صورت فعال شده تبدیل به مراکز اتاکتیک می شوند حدود ۳۵٪/۵۵٪ از مراکز پتانسیل کلی که توانایی فعال شدن را دارند است. بنابراین می توان گفت که  $f_1 = 0.6$  &  $f_2 = 0.4$ . در رابطه با مراکز اتاکتیک نیز حدود ۸۵٪ از کل



شکل ۵. نمودار حاصل از پیش بینی نتایج حاصل از سرعت انتقال در مراکز فعال دوم با استفاده از رابطه (۱۶).



شکل ۴. نمودار حاصل از پیش بینی نتایج حاصل از سرعت انتقال در مراکز فعال اول با استفاده از رابطه (۱۶).

مراکز پتانسیلی که توانایی تبدیل شدن به مراکز فعال اتاکتیک را دارا می باشند در طول واکنش پلیمریزاسیون فعال می شوند و باعث تشکیل پلیمر اتاکتیک می گردند که در نمودار ۸ نشان داده شده است. بنابراین می توان گفت که جزء مراکز فعال از مراکز پتانسیل اتاکتیک حدود ۸۵٪ است یعنی  $f^{at} = 0.85$  است. در ادامه همانطوری که در ابتدای مقاله توضیح داده

شد حدود ۳٪ تیتانیوم به ازای هر گرم کاتالیست در آن وجود دارد که بنابراین می توان گفت که نسبت مولی تیتانیوم به ازای هر گرم کاتالیست برابر  $f^{Cat} = 6.43 \times 10^{-4} \text{ mol Ti} / \text{per gCat}$  می باشد. بنابراین می توانیم پارامتر مجهول  $\tilde{f}^{iso}$  را بصورت زیر محاسبه کنیم :

$$\tilde{f}^{iso} = f_1 f^{iso} f^{pot} f^{Cat} = 2.535 \times 10^{-4} \text{ mol Ti}_{iso}^* / \text{per gCat or } 0.4 \text{ mol Ti}_{iso}^* / \text{per mol Ti}$$

و همچنین پارامتر مجهول  $\tilde{f}^{at}$  را بصورت زیر می توان محاسبه کرد :

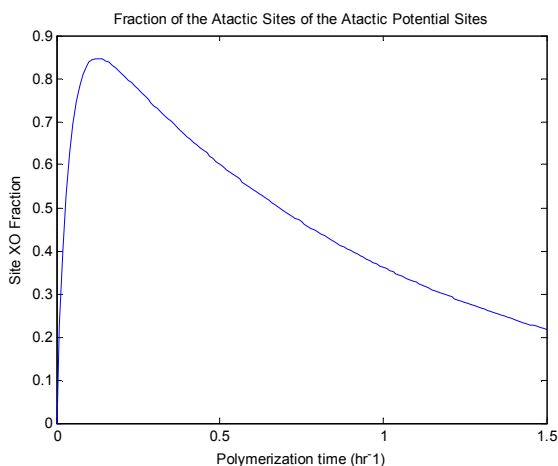
$$\tilde{f}^{at} = f_2 f^{at} f^{pot} f^{Cat} = 1.968 \times 10^{-4} \text{ mol Ti}_{at}^* / \text{per gCat or } 0.306 \text{ mol Ti}_{at}^* / \text{per mol Ti}$$

که در این روابط  $Ti_{iso}^*$  &  $Ti_{at}^*$  کل مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک در کاتالیست می باشند و همانطوری که دیده می شود حدود ۴۰٪ از مراکز تیتانیومی موجود بر کاتالیست بصورت فعال شده می باشند که با نتایج حاصل از مشاهدات محقیقی مانند Chien et al.[1,2] و Karol et al.[23] و Quien et al.[24] شباهت بسیار نزدیکی دارد و حدود ۳۰٪ از مراکز تیتانیومی موجود بر روی کاتالیست نیز در صورت فعال شدن کاتالیست بصورت مراکز اتاکتیک وارد عمل خواهند شد که البته بسیاری از این مراکز بر اثر الکترون دهنده ها از بین خواهند رفت. بنابراین ثوابت سینتیکی انتشار مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک را بصورت زیر می توان محاسبه نمود.

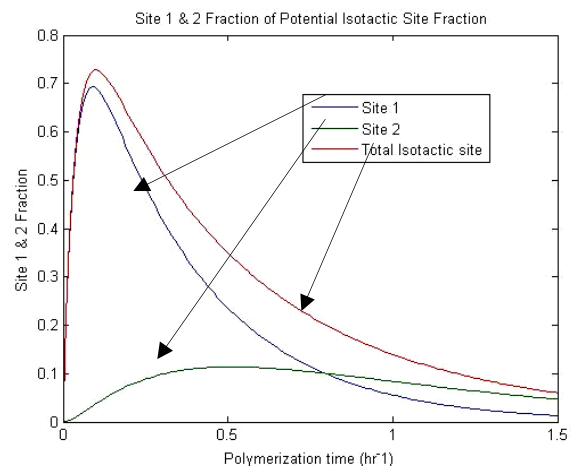
$$kp_1^{iso} = 3.9448 \times 10^3 \exp \left[ \frac{(A_1 - Ea_1^{iso}) \times 10^3}{RT} \right] \quad \frac{\text{Kg PP}}{\text{min.gCat}} \quad \text{Site1}$$

$$kp_2^{iso} = 3.9448 \times 10^3 \exp \left[ \frac{(A_2 - Ea_2^{iso}) \times 10^3}{RT} \right] \quad \frac{\text{Kg PP}}{\text{min.gCat}} \quad \text{Site2}$$

$$kp^{at} = 5.0813 \times 10^3 \exp \left[ \frac{(A^{at} - Ea^{at}) \times 10^3}{RT} \right] \quad \frac{\text{Kg PP}}{\text{min.gCat}} \quad \text{Site XS}$$



شکل ۷. جزء مراکز فعال اتاکتیک از کل مراکز پتانسیل اتاکتیک با زمان پلیمریزاسیون.



شکل ۶. جزء مراکز فعال ایزوتاکتیک اول و دوم از کل مراکز پتانسیل ایزوتاکتیک با زمان پلیمریزاسیون.

## ۶- نتیجه گیری

همانطوری که در این مقاله دیده شد، مدل سینتیکی سه سایت جهت محاسبه پارامترهای سینتیکی و پیش بینی نتایج حاصل از پلیمریزاسیون بالک پروپیلن مورد استفاده قرار گرفت و نتایج بدست آمده از این مدل و روش محاسباتی کامپیوتری



الگوریتمهای ژنتیکی دقت بسیار بالایی را در پیش بینی نتایج نهایی پلیمریزاسیون حاصل نمود. همچنین پارامترهای سینتیکی مراکز فعال ایزوتاکتیک و اتاکتیک که برای اولین بار در کار مورد محاسبه قرار گرفت نیز بصورت روابط آرنیوسی محاسبه شد و نیز تغییرات غلظت مراکز فعال در طول واکنش پلیمریزاسیون نیز بدست آورده شد که تطابق خوبی یا مشاهدات آزمایشگاهی در بر داشت.

## مراجع

- 1-Chien. J. C. W., Kuo. C., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. VII. Determination of Concentrations of Titanium-Polymer and Aluminium-Polymer Bonds., J. Polym. Sci., 23,731-760,1985.
- 2- Chien. J. C. W., Kuo. C., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. VIII. Decay and Transformation of Active Sites., J. Polym. Sci., 23,761-786,1985.
- 3- Chien. J. C. W., Kuo. C., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. IX. Molecular Weight Distribution and Chain Transfer Processes., J. Polym. Sci., 24,1779-1818,1986
- 4-Chien.J.C.W., Weber.S., Hu.Y., Magnesium Chloride Supporter Catalysts for Olefin Polymerization. XIX. Titanium Oxidation State,CatalystDeactivation and Active Site Structure , J. Poly. Sci., 27,1499-1514,1989.
- 5- Chien. J. C. W., Hu. Y., Magnesium Chloride Supporter High-Millage Catalysis for Olefin Polymerization. XVIII. Effect of Hydrogen and Lewis Bases., J. Poly. Sci. A. Poly. Chem., 25,2881-2892,1987.
- 6- Matos. V., Antonio. G., Mattos N., Marcio. N., Pinto. C. J., Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constant in Olefin Polymerizations. II. Kinetic Study of a High-Activity Ziegler-Natta Catalysis Used for Bulk Propylene Polymerization., J. Appl. Poly. Sci., 86,3226-3245,2002.
- 7- Adebekun .G.C ., Ray .W.H ., Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis .XVII.Experimental Study and Model Interpretation of Some Aspects of Olefin Polymerization Over  $TiCl_4 / MgCl_2$  Catalyst , J. Appl. Polym. Sci.,65,1037-1052,1997 .
- 8- Busico. V., Cipullo. R., Monaco. G., Talarico. G., Vacatello. M., Chadwick. J. C., Segre. A. L., Sudmeijer. O., High-Resolution  $^{13}C$  NMR Configurational Analysis of Polypropylene Made with  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts. 1. The "Model" System  $MgCl_2/TiCl_4$ -2,6-Dimethylpyridine/ $Al(C_2H_5)_3$  , Macromolecules.,32,4173-4182,1999.
- 9-Boero. M., Parrinello. M., Terakura. K., First Principle Molecular Dynamics Study of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis., J. Am. Chem. Soc., 120,2746-2752,1998.
- 10- Boero. M., Parrinello. M., Terakura. K., Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis by First Principle Computer Experiments., Surf. Sci., 438,1-8,1999.
- 11- Boero. M., Parrinello. M.,Huffer. S., Weiss. H., First Principle Study of Propene Polymerization in Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis., J. Am. Chem. Soc ,122,501-509,2000.
- 12- Boero. M., Parrinello. M.,Huffer. S., Weiss. H.,A First Principle Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis., J. Phys. Chem. A.,105,5096-5105,2001.
- 13- Matos. V., Antonio. G., Pinto. C. J., Steady-State Modeling of Slurry and Bulk Propylene Polymerization., Chem. Eng. Sci., 56,4043-4057,2001.
- 14- Shaffer. W. K., Ray. W. H., Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. XVIII. A Kinetic Explanation for Unusual Effects., J. Appl Poly. Sci., 65,1053-1080,1997.
- 15- Froment. G. F., Bischoff. K. B., Chemical Analysis and Experimental Design, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley. New York, 1990 .
- 16-Holland J. H., Out line for a logical theory of adaptive system . J of the Association for Computing Machinery , 3/297-314/1962 .
- 17-Holland. J. H., Adaptation in natural and artificial system . Universiry of Michigan Press ,(1975) , ( reprinted in 1992 by MIT Press ,Cambridge , MA) .
- 18- Chien. J. C. W., Wu. J., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. III. Electron Paramagnetic Resonance Studies., J. Polym. Sci., 20,2461-2476,1982.
- 19-Ferreira. M. L., Castellani. N. J., Damiani. D. E., Juan. A., The Co-Adsorbtion of Tetramethylpripriene and  $TiCl_4$  on  $\beta - MgCl_2$  . A Theoretical Study of a Ziegler-Natta Pre-Catalyst., J. Mol. Catal. A: Chem., 122,25-37,1997.
- 20-Gonse. P.V. J., Oldman. R. J., Transition Metal and Organometallic as a Catalysis for Olefin Polymerization , W.Kaminsky ,H.Snn ,Eds. Springer -Verlag:Berlin,1988 .p 223 .
- 21- Chien. J. C. W., Wu. J., Kuo. C., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. I. Chemical Composition and Oxidation State of Titanium., J. Polym. Sci., 20,2019-2032,1982.
- 22- Chien. J. C. W., Wu. J., Magnesium Chloride Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization. III. Electron Paramagnetic Resonance Studies., J. Polym. Sci., 20,2461-2476,1982.
- 23-Karol ,F.J.,1984 studies whit high activity catalysts for olefin polymerization . Catal .Rev-Sci.Eng,26,557-595,1984.



انجمن احتراق ایران

سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران  
تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - اسفند ماه ۱۳۸۸

FCCI2010-1177



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
دانشکده مهندسی هوافضا

24-Wang. Qi., Murayama. N., Liu. B., Terano. M., Effect of Electron Donors on Active Sites Distribution of  $MgCl_2$  - Supported Ziegler-Natta Catalysts Investigation by Multiple Active Sites Model., Macromol. Chem. Phys., 206,961-966,2005.