



مطالعه سینتیک پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور $TiCl_4/Mg(OC_2H_5)_2$ و تعیین غلظت مراکز فعال

شکوفه حکیم*، محمد مهدی مرتضوی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۷/۹/۶، پذیرش: ۸۷/۱۰/۲

چکیده

پلیمر شدن اتیلن در فاز دو غابی با استفاده از کاتالیزور زیگلر - ناتای $TiCl_4/Mg(OC_2H_5)_2$ فعال شده با تری اتیل آلومینیم انجام شد. در این پژوهش، آثار مقاومت های انتقال جرم بر سرعت پلیمر شدن بررسی و عدم تأثیر آنها بر سینتیک پلیمر شدن تأیید شد. پس از اندازه گیری غلظت مراکز فعال به روش بازدارندگی با کربن مونوکسید اثر دمای پلیمر شدن، غلظت مونومر و کمک کاتالیزور و هیدروژن تأیید شد. با استفاده از منحنی های بیشینه سرعت پلیمر شدن و میانگین سرعت پلیمر شدن پس از ۱۳ و ۵۰ min در فشارهای مختلف، نشان داده شد که سرعت پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر از درجه اول است. هم چنین، وابستگی سرعت پلیمر شدن به غلظت کمک کاتالیزور با ساز و کار لانگ-مایر - هنتشل وود قابل توجیه است. سرعت پلیمر شدن با افزایش فشار نسبی هیدروژن کاهش یافته و نسبت به دمای پلیمر شدن دارای مقدار بهینه ای است.

واژه های کلیدی

اتیلن، پلیمر شدن،
سینتیک،
کاتالیزور زیگلر - ناتا،
فاز دوغابی

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

s.hakim@ippi.ac.ir

Study of Ethylene Polymerization Kinetics by $TiCl_4/Mg(OC_2H_5)_2$ Catalyst and Determination of the Active Sites Concentration

S. Hakim* and M. Mortazavi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115

Received 26 November 2008, accepted 22 December 2008

Abstract

Ethylene was polymerized in slurry phase over a $TiCl_4/Mg(OC_2H_5)_2$ catalyst activated by $Al(C_2H_5)_3$. It was shown experimentally that mass transfer resistance has no effect on polymerization kinetics. After estimation of the active site concentration by inhibition method with carbon monoxide, the effects of polymerization temperature, monomer and cocatalyst concentrations and hydrogen were investigated. By determination of the average rate of polymerization at 13 min and 50 min of reaction times it was observed that the polymerization rate was first order with respect to the monomer concentration and the dependence of the polymerization rate on the concentration of $Al(C_2H_5)_3$ could be described by the Langmuir-Hinshelwood mechanism. The polymerization rate decreased with the increase of hydrogen partial pressure. Polymerization rate as a function of polymerization temperature showed a maximum point.

Key Words

ethylene, polymerization,
kinetics,
Ziegler-Natta catalyst,
slurry phase

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.hakim@ippi.ac.ir

مقدمه

جاطی آزمایش های سینتیکی برای کاتالیزور مورد نظر معین شده است.

کاتالیزورهای بسیار فعال زیگلر - ناتا از ترکیب ترکیبات منیزیم با ترکیبات تیتانیوم به همراه یک فعال ساز آلی - فلزی آلومینیمی ساخته می شوند. اهمیت این کاتالیزورها در بهبود شرایط عملیاتی و محصول دهی همراه با کاهش کاتالیزور باقی مانده موجود در پلیمر است. $MgCl_2$ به عنوان نگه دارنده ای مناسب هنوز هم توسط پژوهشگران مختلف و هم چنین دارندگان دانش فنی تولید پلی اولفین ها استفاده می شود [۱-۵]. انواع مختلف ترکیبات منیزیم نظیر $Mg(OH)Cl$ ، MgR_2 ، $Mg(OR)_2$ و $Mg(OH)_2$ را می توان با استفاده از ترکیبات هالوژن دار نظیر $TiCl_4$ به منیزیم دی کلرید تبدیل کرد.

تاکنون چند مقاله درباره سینتیک پلیمر شدن اولفین ها، به ویژه اتیلن با کاتالیزورهای صنعتی در داخل کشور منتشر شده است [۶-۹]. اما، در تعیین سینتیک پلیمر شدن، مقاومت های انتقال جرم مؤثر بر سرعت پلیمر شدن بررسی نشده است. هم چنین، اطلاعات غلظت مراکز فعال برای کاتالیزورهای مورد استفاده ارائه نشده است. چگونگی وابستگی سرعت پلیمر شدن با فشار مونومر که در بعضی مراجع عدد ۷ تا ۷۹ گزارش شده است، باید در نبود مقاومت های انتقال جرم اندازه گیری شود [۶].

اثر فشار مونومر بر فعالیت کاتالیزور و مقدار تولید محصول نیز در نبود مقاومت های انتقال جرم با مقادیر متفاوت گزارش شده است [۸]. در واکنش های فاز گازی که با یک مرحله پیش پلیمر شدن همراه است، مقاومت انتقال جرمی که در سرعت های کم هم زن وجود دارد، با افزایش سرعت باید حذف شود [۹].

در این مقاله، پلیمر شدن اتیلن در مجاورت کاتالیزور زیگلر - ناتای صنعتی برای تولید پلی اتیلن سنگین در غیاب مقاومت های انتقال جرم داخلی و خارجی انجام شده است. بدین ترتیب نتایج به دست آمده منحصراً ناشی از سینتیک واکنش است و درجه واکنش و مقادیر انرژی فعال سازی تحت تأثیر مقاومت های انتقال جرم قرار نمی گیرد. هم چنین، هر کاتالیزور دارای غلظت مراکز فعال ویژه ای است که در این

تجربی

مواد

در این پژوهش، گاز اتیلن نوع پلیمر شدن از مجتمع پتروشیمی اراک تهیه شد. نیتروژن و هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد از شرکت رهام تهیه و برای استفاده از روی غربال مولکولی عبور داده شد. کربن مونوکسید خیلی خالص برای اندازه گیری مراکز فعال بدون خالص سازی به کار گرفته شد.

هگزان نرمال به عنوان رقیق کننده در پلیمر شدن از مجتمع پتروشیمی اراک تهیه و پس از تقطیر روی نوار سدیم و غربال مولکولی نگه داری شد. تری اتیل آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور از شرکت شرینگ تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزور مصرفی که از واکنش منیزیم اتوکسید با تیتانیوم تتراکلرید ساخته شده بود، با نسبت عنصری $Ti:Mg:Cl=0/135:1:2/3$ از واحد پلی اتیلن سنگین تهیه شده است. داده های فیزیکی کاتالیزور در جدول ۱ آورده شده است.

روش ها

پلیمر شدن

پلیمر شدن دوغابی اتیلن در یک راکتور اتوکلاو ۱ لیتری دارای هم زن مغناطیسی انجام شد. برای تکرارپذیری داده ها تمام اجزای پلیمر شدن در شرایط یکسان تهیه و مخلوط شد. مقدار مناسبی از تری اتیل آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور در ۴۰۰ mL هگزان زیر جریان نیتروژن اضافه شد. سپس، سامانه زیر جریان اتیلن قرار گرفت و کاملاً اشباع شد و پس از رسیدن دما به مقدار مورد نظر کاتالیزور اضافه و پلیمر شدن به مدت ۱ h انجام شد.

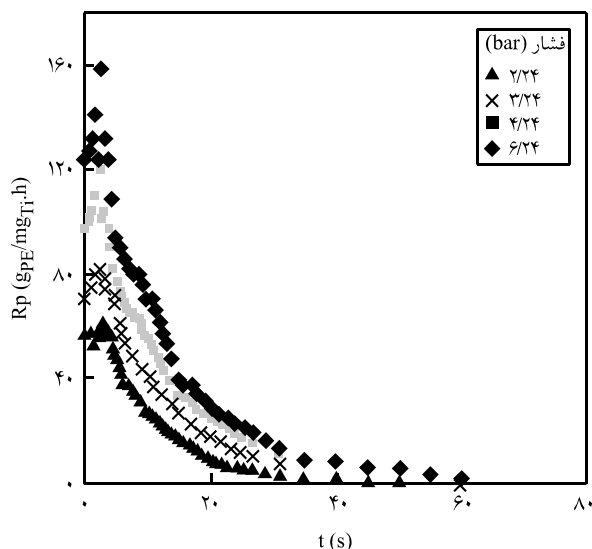
هنگام استفاده از هیدروژن ابتدا راکتور با استفاده از سامانه کنترل کننده جریان فشاری به مقدار فشار جزئی هیدروژن رسانده شد. سپس، با اتیلن

جدول ۱ - داده های فیزیکی کاتالیزور استفاده شده*.

سطح ویژه (m^2/g)	قطر خلل و فرج $r_p(A^\circ)$	قطر متوسط ذره $d_0=2S_0(\mu m)$	چگالی (g/cm^3)	چگالی توده (g/cm^3)
۱۴۹/۰۶۹۴	۳۹۷	۳۰(۰/۳۱۵)**	۱/۳۲	۰/۵۸

* این اطلاعات از واحد صنعتی پلی اتیلن سنگین دریافت شده است.

** عدد داخل پرانتز مقدار انحراف استاندارد را نشان می دهد.



شکل ۱- اثر فشار اتیلن بر سرعت پلیمرشدن (شرایط واکنش: $[Ti] = 2/96 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ، $[AlEt_3] = 736 \text{ mmol/L}$ و $T = 60^\circ C$).

غلظت مراکز فعال در انتهای بخش بعدی توضیح داده شده است.

اثر فشار اتیلن بر سرعت پلیمرشدن

شکل ۱ منحنی‌های سرعت پلیمرشدن در فشارهای مختلف را نشان می‌دهد. سرعت پلیمرشدن با ازدیاد فشار اتیلن افزایش می‌یابد. مقادیر بیشینه سرعت پلیمرشدن و میانگین سرعت آن پس از گذشت ۱۳ و ۵۰ min در فشارهای مختلف محاسبه شد. شکل‌های ۲-الف و ب نشان می‌دهد که مقادیر بیشینه سرعت پلیمرشدن نسبت به فشار اتیلن و مقادیر میانگین سرعت آن پس از گذشت ۱۳ و ۵۰ min نسبت به فشار اتیلن از درجه ۱ است.

اثر کمک کاتالیزور بر سرعت پلیمرشدن

شکل ۳ منحنی‌های سرعت پلیمرشدن را در مقادیر مختلف غلظت کمک کاتالیزور در شرایط فشار کل ۲ bar و دمای $60^\circ C$ نشان می‌دهد. سرعت پلیمرشدن با افزایش غلظت تری اتیل آلومینیم از 736 mmol/L تا $7524 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ مقدار 736 mmol/L افزایش می‌یابد. از غلظت 736 تا 7757 mmol/L سرعت پلیمرشدن کاهش می‌یابد. بیشینه سرعت در غلظت خاصی از کمک کاتالیزور با رقابت بین مونومر و کمک کاتالیزور برای جذب روی مرکز فعال توجیه می‌شود. ساز و کار لانگ مایر - هنشل وود مطابق معادله (۲) این رفتار را توجیه می‌کند:

$$R_p = \frac{k k_M k_A [A][M]}{(1 + k_A [A] + k_M [M])^2} \quad (2)$$

فشار کل تأمین شد. سرعت پلیمرشدن یا به عبارتی مصرف اتیلن با استفاده از جریان سنج کالیبره شده، اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین مقدار مراکز فعال، مقدار مشخصی کربن مونوکسید به راکتور اضافه شد تا از کاهش ایجاد شده در سرعت پلیمرشدن برای تعیین آن استفاده شود [۱۱-۴، ۱۰].

نتایج و بحث

حذف اثر مقاومت انتقال جرم

برای یافتن مقاومت انتقال جرم خارجی در پلیمرشدن، سرعت آن در شرایط یکسان به همراه تغییر سرعت هم زن و مقدار کاتالیزور اندازه‌گیری شد. پلیمرشدن در سرعت‌های $800, 600$ و 1000 rpm انجام و مشخص شد که در دوره‌های بیش از 800 rpm تغییری در سرعت پلیمرشدن مشاهده نمی‌شود. بدین ترتیب، مقاومت انتقال جرم خارجی حذف شد [۱۲، ۱۳].

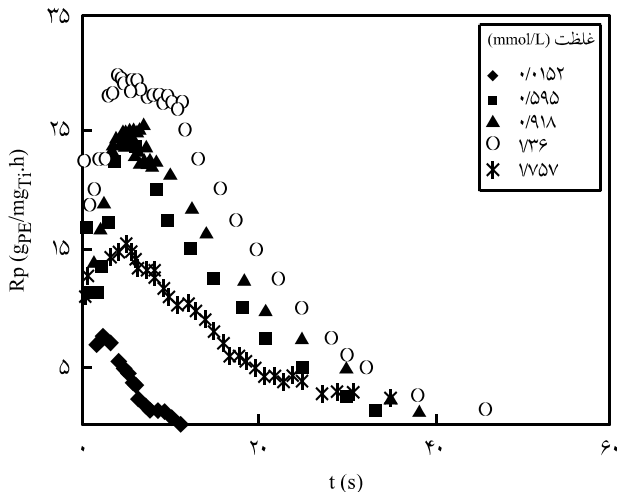
از آزمایش‌های اولیه پلیمرشدن مشخص شد که سرعت پلیمرشدن نسبت به مقدار کاتالیزور در محدوده غلظت تیتانیوم کمتر از $784 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$ به طور خطی رفتار می‌کند. بنابراین، سرعت پلیمرشدن کمتر از سرعت انتقال اتیلن به فاز مایع پلیمرشدن نگه داشته شد. در نتیجه می‌توان گفت که مقاومت انتقال جرم خارجی گاز - مایع در این شرایط پلیمرشدن حکم فرما نیست.

برای یافتن مقاومت انتقال جرم داخلی در حفره‌های کاتالیزور، مدول Thiele که نسبت سرعت پلیمرشدن ذاتی در غیاب محدودیت‌های نفوذ به سرعت نفوذ به حفره‌ها در شرایط واکنش است، با استفاده از معادله (۱) اندازه‌گیری شد [۱۲، ۱۳]:

$$\phi = \frac{(k_p C_0)^{1/2}}{D_m} C_0 \quad (1)$$

در این معادله ϕ مدول Thiele، C_0 غلظت اولیه مراکز فعال، D_m ضریب نفوذ اتیلن ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)، k_p ثابت سرعت انتشار ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) و S_0 شعاع اولیه ذره کاتالیزور (cm) است.

برای این سامانه کاتالیزوری، مقدار ϕ ، D_m ، S_0 و C_0 به ترتیب برابر $0/899 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، $35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ، $0/15 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ti}$ و $0/8 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Ti}$ است. مقدار $\phi > 10$ نشان‌گر وجود محدودیت نفوذ است، در حالی که مقادیر کم مدول Thiele (کمتر از ۱) بیان‌گر عدم وجود محدودیت نفوذ است. در نتیجه با توجه به شرایط پلیمرشدن موجود، مقاومت انتقال جرم قابل اندازه‌گیری وجود ندارد. تعیین



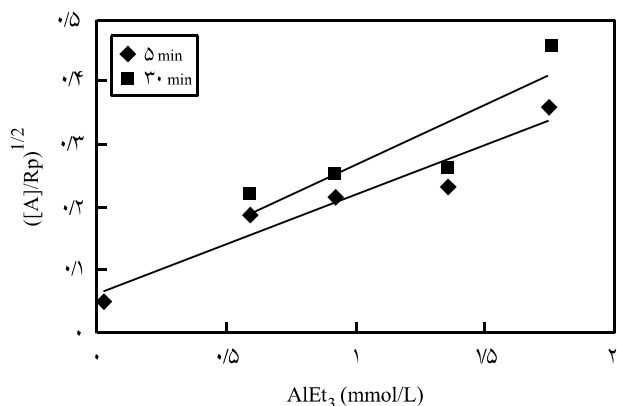
شکل ۳- اثر غلظت کمک کاتالیزور بر سرعت پلیمر شدن (شرایط واکنش: $T=60^{\circ}C$ و $[Ti]=2.96 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $P=2 \text{ bar}$).

و k' از منحنی خطی به دست آمده و در جدول ۲ قرار داده شده‌اند. کاهش سرعت پلیمر شدن ناشی از کاهش مقدار k' است.

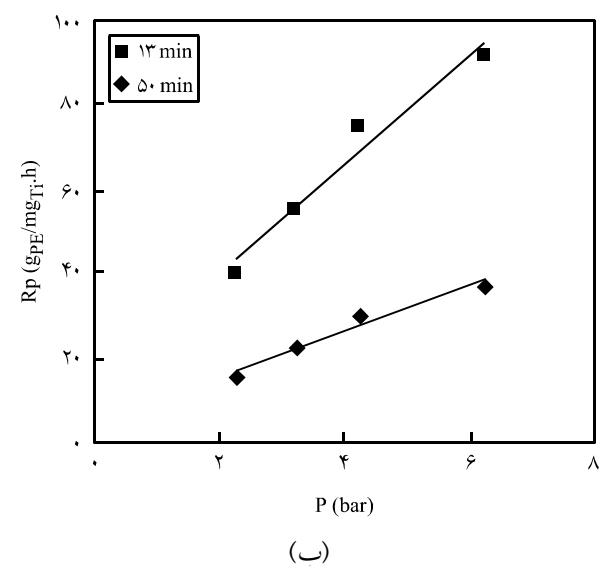
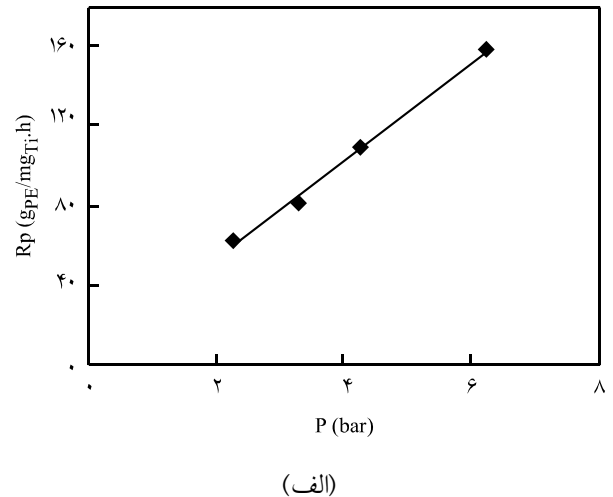
اثر دما بر سرعت پلیمر شدن

پلیمر شدن اتیلن در دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و $90^{\circ}C$ برای تعیین اثر دمای واکنش بر سرعت پلیمر شدن انجام شد. شکل ۵ منحنی‌های سرعت پلیمر شدن را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. سرعت پلیمر شدن از دمای ۵۰ تا $70^{\circ}C$ افزایش می‌یابد و در دمای بیش از $70^{\circ}C$ شروع به کاهش می‌کند. نتایج مشابهی از اثر دما بر سرعت پلیمر شدن توسط پژوهشگران ارائه شده است [۱۷-۱۴].

این رفتار و کاهش سرعت پلیمر شدن به تخریب بازگشت ناپذیر مراکز فعال یا کاهش انحلال پذیری مونومر در دماهای بیشتر نسبت داده شده



شکل ۴- منحنی لانگ‌مایر - هنشل وود برای داده‌های شکل ۳ در زمان‌های پلیمر شدن ۵ و ۳۰ min.



شکل ۲- نمودار تغییرات سرعت پلیمر شدن بر حسب فشار مونومر: (الف) سرعت بیشینه و (ب) سرعت متوسط در زمان‌های پلیمر شدن ۱۳ و ۵۰ min (شرایط واکنش مشابه شکل ۱ و خطوط نمایش داده شده نمودار خطی عبور داده شده از نقاط است).

در این معادله $[M]$ و $[A]$ به ترتیب نشان گر غلظت مونومر و کمک کاتالیزور در هگزان و k_A و k_M نیز به ترتیب ثوابت معادله جذب کمک کاتالیزور و مونومر روی کاتالیزور هستند. اگر $k_A \gg k_M$ باشد، معادله (۲) در غلظت ثابت مونومر به معادله (۳) تبدیل می‌شود:

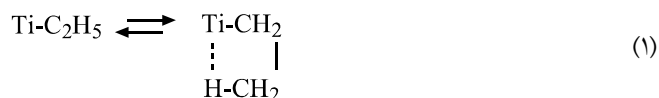
$$R_p = \frac{k'k_A[A]}{(1+k_A[A])^2} \quad (3)$$

منحنی‌های $([A]/R_p)^{1/2}$ متوسط گیری شده در زمان‌های ۵ و ۳۰ min در برابر غلظت کمک کاتالیزور در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مقادیر k_A

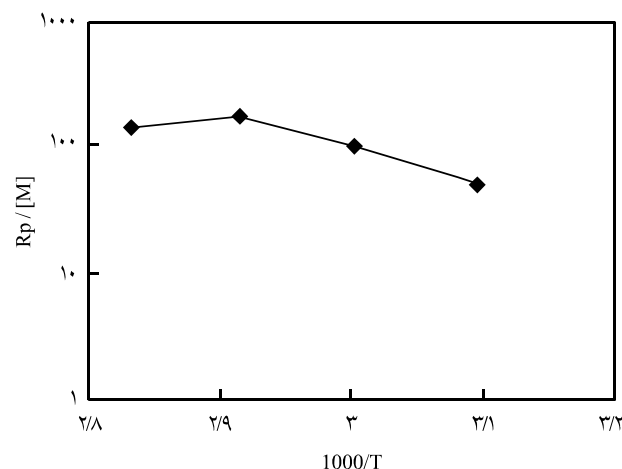
جدول ۳ - مقادیر انرژی فعال سازی در دماهای مختلف پلیمر شدن.

E (kcal/mol)	دما (°C)
۱۵/۵۵	۵۰-۶۰
۱۱/۳۳	۶۰-۷۰
-۴/۶۹	۷۰-۸۰

افزایش غلظت هیدروژن مشاهده کردند. هم چنین، کاهش آرام سرعت پلیمر شدن با افزودن هیدروژن توسط Kahraman و همکاران [۲۲] مشاهده شد. برخی پژوهشگران این کاهش را به افزودن آهسته مونومر به پیوند کاتالیزور - هیدروژن یا به واکنش های فرعی مانند هیدروژن دار شدن جزئی آلکیل آلومینیم نسبت داده اند [۱۹]. یکی از معتبرترین دلایل برای کاهش سرعت پلیمر شدن اتیلن به وسیله هیدروژن با تشکیل ساختارهای جهت یافته بتا آگوستیک (β -agostic) مطابق واکنش (۱) قابل بیان است [۱۶، ۲۳]:



مطابق واکنش (۱) تعداد گونه های $Ti-C_2H_5$ با افزایش هیدروژن به شدت افزایش می یابد و به دلیل زیاد بودن مقدار ثابت تعادل، واکنش (۱) به مقدار زیاد به سمت راست میل می کند. به عبارت دیگر، گونه های $Ti-C_2H_5$ با یک گروه هیدروژن کوئوردینه نشده قابلیت وارد کردن اتیلن به درون پیوند $Ti-C$ را دارند (واکنش انتشار زنجیر). گروه تثبیت



شکل ۶ - نمودار تغییرات $R_p/[M]$ متوسط گیری شده در زمان ۲۴ min بر حسب معکوس دما (کلوین) (شرایط پلیمر شدن مشابه شکل ۵ است).

جدول ۲ - مقادیر K_A و k' در زمان های مختلف پلیمر شدن.

زمان (min)	k'	K_A
۵	۹۹/۱۴	۲/۵۰۹
۳۰	۶۶/۶۳	۲/۳۹

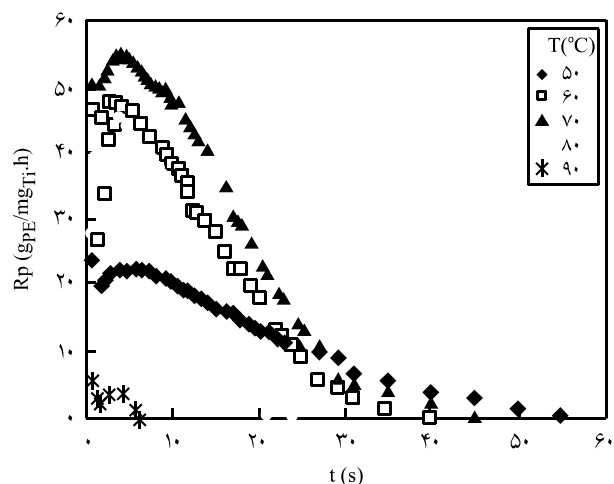
است [۴، ۱۵، ۱۶].

منحنی $R_p/[M]$ متوسط گیری شده در زمان ۲۴ min بر حسب معکوس دما در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر انرژی فعال سازی از میانگین سرعت در مدت زمان ۲۴ min محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است. معادله حالت SRK برای محاسبه غلظت مونومر در فاز مایع و گاز به کار گرفته شده است [۱۸]. Keii و همکاران [۱۰] مقادیر انرژی فعال سازی منفی را در دماهای بیشتر به کاهش بازگشت ناپذیر مراکز فعال در دماهای بیشتر نسبت داده اند.

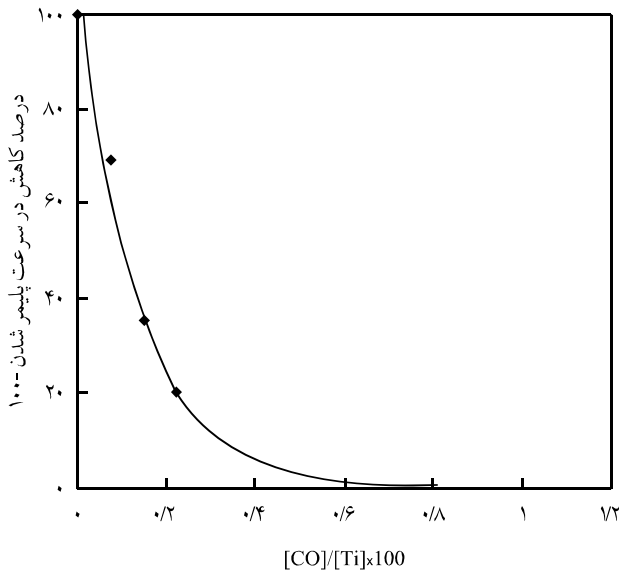
اثر هیدروژن

هیدروژن یکی از مهم ترین عوامل انتقال زنجیر در پلیمر شدن اولفین هاست. در فشارهای جزئی مختلف اثر هیدروژن بررسی شد. سرعت های پلیمر شدن در دمای $70^\circ C$ ، فشار کل ۳ bar و در غلظت های مختلف هیدروژن در شکل ۷ آورده شده است. میانگین سرعت پلیمر شدن با افزودن هیدروژن کاهش یافته است (شکل ۸). کاهش سرعت در غلظت های زیاد هیدروژن توسط سایر پژوهشگران در فاز دوغابی مشاهده شده است [۱۶، ۱۹-۲۳].

Huang و همکاران [۲۱] کاهش لحظه ای سرعت پلیمر شدن را با



شکل ۵ - اثر دما بر سرعت پلیمر شدن (شرایط واکنش: $[AlEt_3] = 0.59 \text{ mmol/L}$ ، $[Ti] = 2.96 \times 10^{-5} \text{ mol}$ و $P = 3 \text{ bar}$).



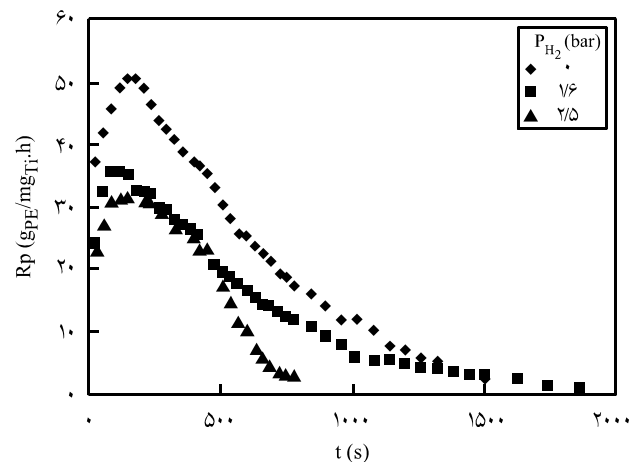
شکل ۹ - نمودار درصد کاهش سرعت پلیمر شدن بر حسب مقدار CO (شرایط پلیمر شدن: $[Ti] = 2/8 \times 10^{-5}$ mol, $[AlEt_3] = 0/59$ mmol/L, $T = 70^\circ C$ و $P = 3$ bar).

برون یابی منحنی درصد کاهش در سرعت پلیمر شدن - ۱۰۰ در برابر غلظت CO اضافه شده به دست می‌آید (شکل ۹). آزمایش‌های پلیمر شدن در دمای $70^\circ C$ و فشار کل $3/02$ bar انجام شد. غلظت مونومر در هگزان $0/213$ mol/L محاسبه شد. مقدار سرعت پلیمر شدن که در آن تزیق شد، برابر با $2/677$ mol_{Et}/mol_{Ti}s بود. در نتیجه مقدار ثابت انتشار هم به کمک معادله $R_p = k_p C_o [M]$ برابر 1571 L/mol s محاسبه شد.

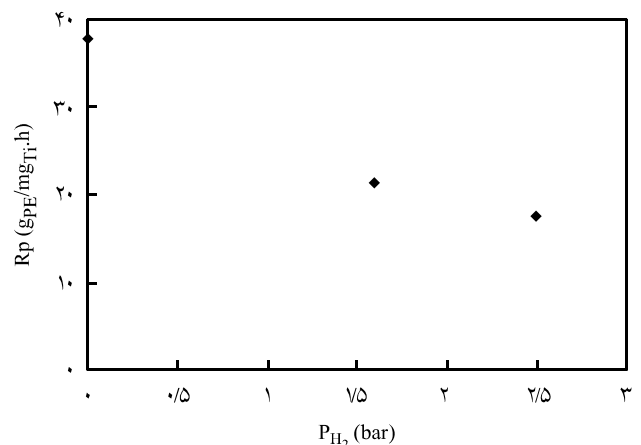
باید دقت کرد که حد بالایی غلظت مراکز فعال با این روش قابل اندازه‌گیری است [۲۴] که در این جا مقدار $0/8 \times 10^{-2}$ mol/mol_{Ti} به دست آمده است. برای سامانه کاتالیزوری $Mg(OR)_2/TiCl_4$ غلظت مراکز فعال در دمای $60^\circ C$ در مرجع ۴ معادل $0/02$ گزارش شده است. برای سامانه کاتالیزوری $MgCl_2/TiCl_4$ نگره داری شده روی SiO_2 نیز غلظت مراکز فعال در دمای $80^\circ C$ معادل $0/019$ mol/mol_{Ti} گزارش شده است. این نکته قابل ذکر است که غلظت مراکز فعال برای هر سامانه کاتالیزوری ویژه آن سامانه است و به شرایط ساخت کاتالیزور بستگی دارد.

نتیجه‌گیری

با حذف آثار داخلی و خارجی مقاومت انتقال جرم، سینتیک پلیمر شدن



شکل ۷ - اثر فشار جزئی هیدروژن بر سرعت پلیمر شدن (شرایط واکنش: $[Ti] = 2/8 \times 10^{-5}$ mol, $[AlEt_3] = 0/918$ mmol/L و $P = 3$ bar, $T = 60^\circ C$).



شکل ۸ - اثر فشار هیدروژن بر میانگین سرعت پلیمر شدن (شرایط واکنش مشابه شکل ۷ است).

شده β -agostic به وجود آمده غیرفعال است، چون مکان خالی کوئوردیناسیونی برای اتیلن به وسیله اتم هیدروژن گروه متیل اشغال شده است.

اندازه‌گیری غلظت مراکز فعال

در این پژوهش، از روش بازدارندگی کربن مونوکسید برای تخمین غلظت مراکز فعال استفاده شد [۴]. هم‌چنین، از این مقادیر برای تعیین ثابت سرعت انتشار زنجیر استفاده شد. فرض حاکم این است که یک مولکول CO روی هر مرکز فعال جذب می‌شود و تعداد مراکز فعال با

افزایش فشار جزئی هیدروژن کاهش می‌یابد. غلظت مراکز فعال نیز با روش بازدارندگی CO معادل $0.8 \times 10^{-2} \text{ mol/mol}_{Ti}$ به دست آمد.

قردانی

از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به دلیل در اختیار نهادن کمک‌های مالی برای انجام این کار پژوهشی تشکر می‌شود.

مراجع

- Huang R., Liu D., Wang S., and Mao B., Spherical $MgCl_2$ Supported Iron Catalyst for Ethylene Polymerization: Effect of the Preparation Procedure on Catalyst Activity and the Morphology of Polyethylene Particles, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 966-972, 2004.
- Jamjah R., Zohuri G.H., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekomanesh M., and Pouryari M., Morphological Study of Spherical $MgCl_2 \cdot nEtOH$ Supported $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3829-3834, 2006.
- Marques M.M.V., Nunes C.P., Tait P.J.T., and Dias A.R., Polymerization of Ethylene Using a High Activity Ziegler-Natta Catalyst. I. Kinetics Study, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 209-218, 1993.
- Kim I., Kim J.H., and Woo S.I., Kinetic Study of Ethylene Polymerization by Highly Active Silica Supported $TiCl_4/MgCl_2$ Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837-854, 1990.
- Taveira M.D.N., Do Coutto F., and Coutinho F.M.B., Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene and Propylene Polymerization Supported on Adducts of Magnesium Chloride with Methyl and Ethyl Alcohols, *Eur. Polym. J.*, **27**, 827-830, 1991.
- Seddighi M., Haddadi Asl V., and Mortazavi M.M., Study of Effective Parameters on Polymeization Kinetics of HDPE, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 33-39, 2007.
- Salami Kalajahi M., Hadadi Asl V., and Najafi M., Investigating the Effect of Different Kinetic Parameters on UHMWPE Synthesis, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 141-148, 2008.
- Zohuri G., Jamjah R., Mehtarani R., Nekoomanesh M., and Ahmadjo S., Slurry Polymerization of Ethylene Using Bisupported Ziegler-Natta Catalyst of $SiO_2/MgCl_2$ (Ethoxide type) $TiCl_4/TEA$ System, *Iran. Polymer J.*, **12**, 1 31-136, 2003.
- Salehi Mobarakeh H., Firouzi Monfared M., and Vakili M., Gas Phase Copolymerization of Ethylene and 1-Butene with Pre-polymerized $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalyst: Effect of Al/Ti Ratio, *Iran. Polymer J.*, **15**, 569-575, 2006.
- Keii T., Suzuki E., Tamura M., Murata M., and Doi Y., Propene Polymerization with a Magnesium Chloride Supported Ziegler Catalyst, 1-Principal Kinetics, *Macromol. Chem. Phys.*, **183**, 2285-2304, 1982.
- Caunt A.D., The Determination of Active Centers in Olefin Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **13**, 22-26, 1981.
- Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, NewYork, Chap. 18, 1998.
- Nauman E.B., *Chemical Reactor Design, Optimization and Scale-up*, McGraw Hill, NewYork, Chap. 10, 2002.
- Wang J., Wang L., Gao H., Wang W., Zhao Zh., Sun T., and Feng L., Ethylene Polymerization Using a Novel $MgCl_2/SiO_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Int.*, **55**, 299-304, 2006
- He L.P., Liu J.Y., Pan L., and Li Y.Sh., Ethylene Polymerization of the New Titanium Complexes Bearing a Phosphine Oxide-Bridged Bisphenol A to Ligand, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7062-7073, 2008.
- Hakim S., Nekoomanesh M., and Aghaei Nieat M., Investigating the Behaviour of a Bi-Supported $SiO_2/TiCl_4/THF/MgCl_2$ Catalyst in Slurry Ethylene Polymerization: Activity and Molecular Weight, *Iran. Polym. J.*, **17**, 209-216, 2008.
- Wu L., Bu N., and Wanke S.E., Kinetic Behavior of Ethylene/1-Hexene Copolymerization in Slurry and Solution Reactors, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2248-2257, 2005.
- Smith J.M. and Van Ness H.C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw Hill, Singapore, Chap. 14, 1988.

19. Choi K.Y., and Ray W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. II Kinetics of Gas-Phase Propylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1065-1081, 1985.
20. Jamjah R., Nekoomanesh M., Javaheri M., Ahmadjo S., Zohuri G.H., and Damavandi S., Preparation of Highly Active Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *Iran. Polym. J.*, **16**, 31-37, 2007.
21. Huang J.C.K., Lacombe Y., Lynch D.T., and Wanke S.E., Effects of Hydrogen and 1-Butene Concentrations on the Molecular Properties of Polyethylene Produced by Catalytic Gas-Phase Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1136-1143, 1997.
22. Kahraman R., Erdogan M., Bilgic T., and Savascic O.T., Propylene Polymerization in Slurry Catalyzed by Titanium Trichloride-Diethyl Aluminum Chloride, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1129-1138, 1994.
23. Kissin Y.V. and Mink R.I., Kinetics and Mechanism of Ethylene Homo-Polymerization and Co-polymerization Reactions with Heterogeneous Ti-Band Ziegler-Natta Catalysts, *Top. Catal.*, **7**, 69-88, 1999.
24. Caunt A.D., Tait P.J.T., and Davies S., *Transition Metal Catalyzed Polymerization*, MMI, New York, 149, 1983.