

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ЦИГЛЕРА–НАТТЫ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© Э. Н. Мифтахов*, С. А. Мустафина, Г. А. Мифтахова

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: promif@mail.ru

В работе проведен анализ изменения молекулярных характеристик продукта полимеризации изопрена на титановом катализаторе средствами математического моделирования. Анализ кривых молекулярно-массового распределения получаемого продукта и решение обратной задачи формирования распределения подтвердили наличие кинетической неоднородности каталитического комплекса и функционирование в системе нескольких типов активных центров. На основании значений активности каждого типа активного центра построены графики числового и весового молекулярно-массового распределения макромолекул, образованных на каждом типе активных центров. Построены результирующие кривые молекулярно-массового распределения в виде суперпозиции двух распределений Флори, построенных для каждого типа активного центра. Проведен вычислительный эксперимент по прогнозированию изменения молекулярно-массового распределения от конверсии для задаваемых условий первоначальной загрузки. Представлены кривые в начальный период полимеризации и для конверсии 73%. На основании проведенного вычислительного эксперимента средствами математического моделирования осуществлен прогноз по изменению кинетических кривых и изменению молекулярных характеристик при переходе от периодического к непрерывному режиму ведения процесса. Отражена динамика изменения характеристик при переходе к непрерывному режиму ведения процесса и увеличении количества используемых реакторов в каскаде.

Ключевые слова: полимер, изопрен, моделирование, неоднородность, титан.

Введение

Титаносодержащие каталитические системы Циглера–Натты в настоящий момент широко применяются в промышленном синтезе полидиенов. Значительная часть их применения приходится на производство стереорегулярного синтетического изопренового каучука (1,4-*цис*-полиизопрена) [1]. Следует отметить, что полиизопрен, получаемый в присутствии титанового катализатора, характеризуется достаточно высокими значениями средних молекулярных масс [2]. При этом по своим свойствам и строению он похож на натуральный каучук и широко применяется в резиновой промышленности, в частности, в производстве автомобильных шин. Промышленностью России успешно освоены и выпускаются *цис*-1,4-полиизопрен на титановом катализаторе Циглера–Натты марки СКИ-3 (ГОСТ 14925-79). В производстве изопренового каучука марки СКИ-3 используется каталитическая система $TiCl_4$ -триизобутилалюминий (ТИБА, $Al(i-C_4H_9)_3$), модифицированная различными добавками [3].

Современное развитие производства невозможно без прогнозирования ключевых параметров производимого продукта, что приводит к необходимости применения математических методов исследования [4–5]. Прогнозирование параметров в своей конечной реализации позволяет осуществлять спланированный синтез продукции с заранее заданными свойствами. В то же время, применение математических методов невозможно без построения модели

исследуемого процесса. В основе математической модели полимеризации изопрена лежит кинетический механизм реакции.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения и определения функции распределения активных центров используется метод регуляризации А. Н. Тихонова [6].

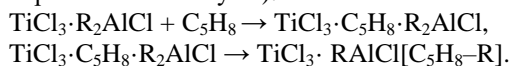
Для решения прямой задачи прогнозирования основных молекулярных характеристик используется кинетический подход к решению: на основании кинетической схемы ведения процесса формируется система дифференциальных уравнений, описывающая изменение материального баланса по каждому компоненту реакции. Полученная система дифференциальных уравнений имеет высокую размерность, и поэтому может быть сведена к конечному виду с применением метода моментов [4]. Численное решение построенной системы осуществляется с применением неявной схемы метода Адамса–Мультона [7]. Этапы численного решения и визуализации результатов осуществляются с применением авторских программных продуктов [8].

Результаты. Формирование каталитического комплекса на основе титана начинается со стадии алкилирования $TiCl_4$ в присутствии алюминийорганического соединения (АОС):

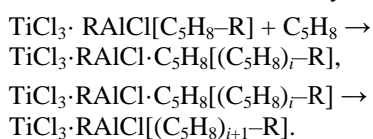


Далее протекают реакции изомеризации, приводящие к образованию биметаллического каталитического комплекса [9].

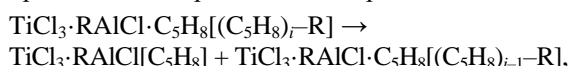
Активные центры полимеризации $TiCl_3 \cdot RAlCl$ [C_5H_8-R] образуются в результате взаимодействия активного центра катализатора с молекулой изопрена (C_5H_8). При этом реакция присоединения первой молекулы изопрена, так же, как и реакция роста цепи, протекает в две стадии (координация молекулы изопрена на поверхности катализатора и внедрение скоординированной молекулы):



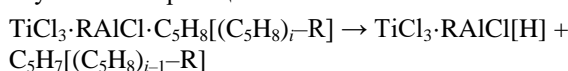
Далее происходит рост полимерной цепи в результате взаимодействия с молекулами изопрена:



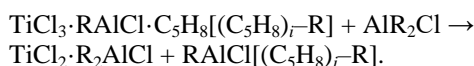
В качестве стадий обрыва полимерной цепи обычно рассматриваются передача цепи на мономер, протекающая через стадию координации:



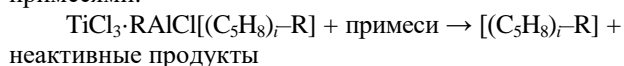
случайный обрыв цепи:



и передачу цепи на алюминийорганическое соединение, которое является одним из продуктов взаимодействия компонентов каталитической системы:



Кроме того, для каталитических систем на основе титана возможна деактивация активных центров катализатора в результате взаимодействия с примесями:



С использованием жидкостного хроматографа «Waters-200» у получаемого полиизопрена анализировалось молекулярно-массовое распределение (ММР), ширина которого численно характеризуется коэффициентом полидисперсности $K = M_w / M_n$. Ранее в работе [9] проведено исследование получаемого молекулярно-массового распределения для титаносодержащих и неодимсодержащих каталитических систем [10–11], модифицированных добавками химических реагентов, а также исследование молекулярно-массового распределения при гидродинамическом воздействием в турбулентных потоках [12]. В ходе проведенного анализа обнаружилось, что гидродинамическое воздействие с использованием трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления каталитического комплекса $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП приводит к сужению коэффициента полидисперсности K до 2.5–2.7. В условиях постоянства кинетических параметров такая ширина молекулярно-

массового распределения подтверждает наличие кинетической неоднородности каталитического комплекса и функционирования в системе нескольких типов активных центров (АЦ) [13]. Решением обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения 1,4-*цис*-полиизопрена получены функции распределения активных центров по кинетической неоднородности. Четырехкомпонентный титановый катализатор $TiCl_4$ -ТИБА-ДФО-ПП характеризуется наличием в системе двух типов активных центров двух типов A_{Ti} и B_{Ti} в отношении 0.08 на 0.92.

Поскольку для данного полимеризационного процесса характерны элементарные стадии роста цепи, передачи цепи на мономер, алюминийорганическое соединение и дезактивации активных центров, то длина образующихся макромолекул контролируется передачей кинетической цепи на низкомолекулярные вещества, а гибель активных центров мономолекулярна. Следовательно, модельной функцией, характеризующей кривую молекулярно-массового распределения, является распределение Флори [14]. В таком случае для построения графика числового и весового молекулярно-массового распределения макромолекул, образованных на каждом типе активных центров, можно использовать следующие соотношения:

$$q_n(M) = \lambda e^{-\lambda M}, \quad (1)$$

$$q_w(M) = \lambda^2 M e^{-\lambda M},$$

где λ – статистический параметр молекулярно-массового распределения (параметр Френкеля). Данный параметр является определяющим при анализе кривой молекулярно-массового распределения, поскольку несет в себе весь кинетический механизм образования полимера

$$\lambda = \frac{(V_o + V_{nep})}{m_0 V_p}, \quad (2)$$

где V_p, V_o, V_{nep} – скорости реакции роста, обрыва и передачи цепи, соответственно; m_0 – молекулярная масса мономерного звена.

Для случая, когда в системе присутствуют два типа активных центров, и концентрация активных центров определена, можно построить результирующее молекулярно-массовое распределение:

$$q_n(M) = p_1 \lambda_1 e^{-\lambda_1 M} + p_2 \lambda_2 e^{-\lambda_2 M}, \quad (3)$$

$$q_w(M) = p_1 \lambda_1^2 M e^{-\lambda_1 M} + p_2 \lambda_2^2 M e^{-\lambda_2 M},$$

где величины p_1, p_2 – определяют концентрации различных типов активных центров в системе, причем $p_1 + p_2 = 1$.

Очевидно, что в случае наличия n различных типов активных центров результирующее молекулярно-массовое распределение определяется из соотношений:

$$q_n(M) = \sum_{i=1}^n p_i \lambda_i e^{-\lambda_i M}, \quad (4)$$

$$q_w(M) = \sum_{i=1}^n p_i \lambda_i^2 e^{-\lambda_i M},$$

где величины p_i – определяют концентрации активных центров ($p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$).

Таким образом, выражение (3) позволяет определить кривую молекулярно-массового распределения в виде суперпозиции двух распределений Флори, построенных для каждого типа активных центров, соответственно.

Ранее в работах [15–16] построена математическая модель, описывающая процесс полимеризации изопрена на титановой каталитической системе в периодическом [4] и непрерывном режиме ведения процесса [5]. Программная реализация [8] построенной модели позволила отразить динамику изменения параметров λ_1 , λ_2 для различных значений конверсии. При постановке обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения было сформулировано основное положение о том, что диффузионные ограничения не являются определяющим фактором в процессе полимеризации, то есть неоднородность активных центров не проявляется во времени. Несмотря на это численный расчет показал, что в ходе процесса полимеризации происходит изменение значений статистических параметров λ_1 , λ_2 .

С целью нахождения зависимости молекулярно-массового распределения от времени и первоначальной загрузки смеси проводился вычислительный эксперимент. Условия его максимально приближены к условиям реального действующего производства и содержат следующие технологические параметры: каталитическая система – TiCl_4 –ТИБА–пиперилен–ДФО в соотношении 1:1:0.2:0.15 моль; количество реакторов в каскаде – 2; тип реактора – реактор идеального смешения; рабочий объем реактора – 16.6 м³; начальная температура раствора изопрена в изопентане составила –5 °С; массовый расход 19 т/ч; нагрузка на батарею по мономерам 5.4 т/ч; концентрация изопрена в изопентане – 15 % масс; расход титанового катализатора составил 1 моль TiCl_4 /980 моль изопрена; подача диизобутилалюминийгидрида отсутствует.

Значения кинетических параметров, характеризующих скорость той или иной стадии процесса, взяты из работы [17] (табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации изопрена на TiCl_4 –ТИБА–ПП–ДФО

Константы скорости стадий, л/(моль·мин)	АЦ I типа	АЦ II типа
k_p	1200	2230
k_a	5	5
k_m	1.35	0.34
k_c	0	0
k_d	0.01	0.026

В таблице приняты обозначения k_p, k_m, k_a, k_d, k_c есть кинетические константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на алюминийорганическое соединение (АОС), гибели активных центров и перехода активных центров друг в друга, соответственно.

Так в непрерывном режиме ведения процесса значение параметра λ_1 меняется от $1.67 \cdot 10^{-5}$ до $1.71 \cdot 10^{-5}$. Значение параметра λ_2 меняется в интервале $2.4 \cdot 10^{-5} \dots 2.82 \cdot 10^{-5}$. Конечное значение параметров измерялось для конверсии в 73%. На рис. 1 и 2 приведены расчетные кривые весового молекулярно-массового распределения для каждого типа активного центра и в режиме их суперпозиции в разные моменты времени.

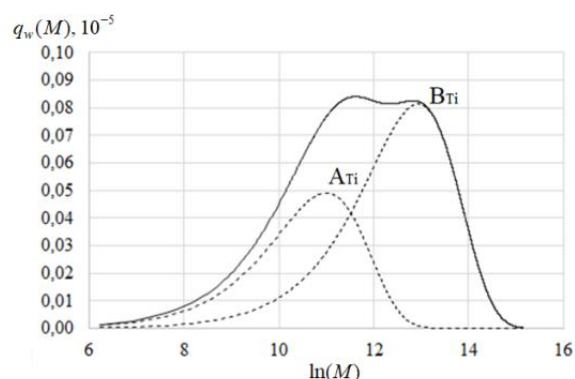


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полиизопрена при конверсии 10% (штриховая линия – ММР полимера, построенного на активных центрах типа АТi и ВТi; сплошная линия – результирующее ММР).

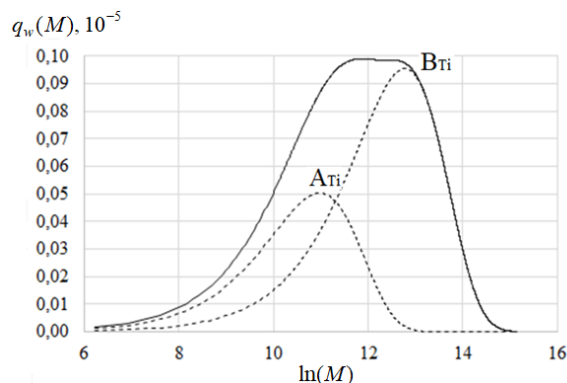


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение полиизопрена при конверсии 73% (штриховая линия – ММР полимера, построенного на активных центрах АТi и ВТi; сплошная линия – результирующее ММР).

Поскольку программная реализация математической модели позволяет осуществить численный расчет для непрерывного режима полимеризации, то большой интерес представляет изучение влияния периодического/непрерывного режима на кинетику процесса и молекулярные характеристики получаемого продукта. На рис. 3 представлена зависимость

конверсии мономера от времени и от количества используемых реакторов.

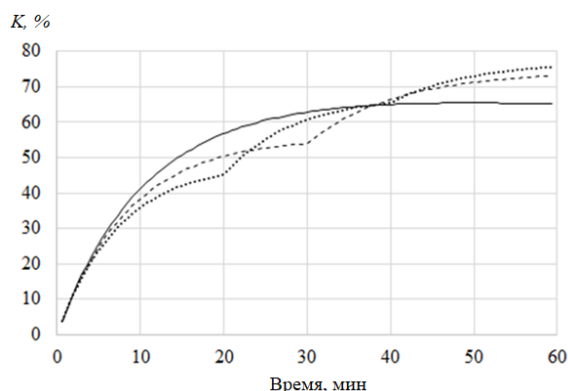


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени для периодического и непрерывного режима полимеризации изопрена (сплошная линия – периодический режим; штриховая линия – два реактора в каскаде; точки – три реактора в каскаде).

Исходя из приведенных зависимостей можно отметить, что при переходе к непрерывному режиму отмечается рост скорости полимеризации изопрена. Для каскада из двух реакторов по истечении 60 мин достигается 73% конверсии. Для того же каскада из трех реакторов конверсия достигает отметки в 76%. Однако, если сравнивать молекулярные характеристики в зависимости от конверсии, то значительных изменений не наблюдается. На рис. 4 приведена точечная зависимость значений коэффициента полидисперсности K для непрерывного и периодического режимов полимеризации от количества используемых реакторов в каскаде при конверсии в 65%.

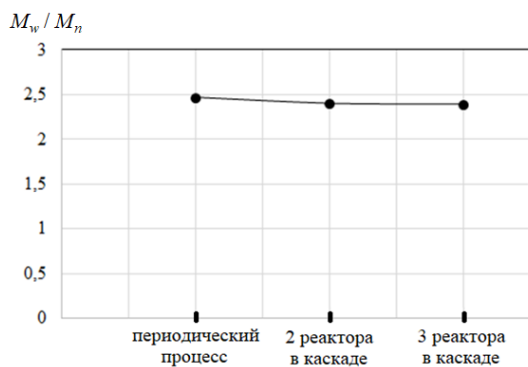


Рис. 4. Зависимость значений индекса полидисперсности от числа реакторов в каскаде.

Обсуждение полученных результатов

Исходя из приведенных зависимостей видно, что для непрерывного процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $TiCl_4$ –ТИБА–пиперилен–ДФО с изменением конверсии происходит изменение статистических параметров λ_1 и λ_2 , что влечет за собой изменение молекулярно-массового распределения в рамках модельного распределения Флори. Значение параметра λ_2 изменя-

ется в большем интервале, следовательно, молекулярно-массовое распределение для активных центров типа V_{Ti} оказывает большее влияние на конечный вид результирующего распределения.

Кроме того, при переходе от периодического к непрерывному режиму полимеризации отмечен рост скорости реакции и, как следствие, увеличение конверсии мономера. Вместе с тем, значительного изменения значения коэффициента полидисперсности при переходе к непрерывному режиму ведения и увеличения количества используемых реакторов не происходит.

Выводы

Проведено исследование по анализу изменения молекулярных характеристик продукта полимеризации изопрена на титановом катализаторе в условиях роста конверсии и перехода к непрерывному режиму ведения процесса производства. Для прогнозирования характеристик использовались средства математического моделирования и численные методы решения в программной реализации. Показано, что в случае предварительно оказываемого гидродинамического воздействия на каталитический комплекс переход к непрерывному режиму ведения процесса и увеличения количества реакторов не приводит к значительному изменению ширины молекулярно-массового распределения получаемого продукта.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. РФ 2539655 (опубл. 2015). Способ получения цис-1,4-полиизопрена.
2. Liu B., Cui D.M. Regioselective chain shuttling polymerization of isoprene: An approach to access new materials from single monomer // *Macromol.* 2016. Vol. 49. No. 17. Pp. 6226–6231.
3. Пат. РФ 2645160 (опубл. 2018). Способ получения титанового катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и цис-1,4-изопреновый каучук, полученный на этом катализаторе.
4. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 350 с.
5. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1991. 400с.: ил.
6. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 101–156.
7. Вержбицкий В. М. Основы численных методов. М.: Высшая школа, 1965. 840 с.
8. Пат. РФ 2020610226 (опубл. 2020). Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем.
9. Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // *Химическая физика.* 2015. Т. 34. №3. С. 69–75.
10. Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // *Chin. J. of Polym. Sci.* 2010. Vol. 28. No. 2. Pp. 157–164.

11. Fan C., Bai C., Cai H., Dai Q., Zhang X., Wang F. Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization // J. of Polym. Sci. A. 2010. Vol. 48. No. 21. Pp. 4768–4774.
12. Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. Fast chemical reaction in turbulent flows: theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. Pp. 3–101.
13. Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Academic Publishers 2005. Pp. 369–397.
14. Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. 252 с.
15. Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Петренко В. Р., Подвальный Е. С. Моделирование непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем на основе титана в условиях полицентровости // Труды Междунар. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики». Воронеж, 2019. С. 984–991.
16. Жаворонков Д. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Насыров И. Ш., Захаров В. П. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем // Вестник БашГУ. 2018. Т. 23. №4. С. 1079–1083.
17. Бигаева Л. А., Усманов С. М., Гайсин Ф. Р. и др. Изучение кинетической неоднородности титаносодержащих каталитических систем с помощью решения обратных задач // Вестник Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. №1. С. 7–12.

Поступила в редакцию 22.08.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.11

ANALYSIS OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF THE ISOPRENE POLYMERIZATION PRODUCT ON A ZIEGLER-NATTA TITANIUM CATALYST BY MATHEMATICAL MODELING

© E. N. Miftakhov*, S. A. Mustafina, G. A. Miftakhova

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: promif@mail.ru*

The author of the paper analyze the change in the molecular characteristics of the product of isoprene polymerization on a titanium catalyst by means of mathematical modeling. The analysis of the curves of the molecular weight distribution of the obtained product and the solution of the inverse problem of the formation of the distribution confirmed the presence of kinetic heterogeneity of the catalytic complex and the functioning of several types of active centers in the system. Based on the values of the activity of each type of active center, graphs of the numerical and weight distribution of molecular weight were constructed for macromolecules formed on each type of active center. The resulting molecular weight distribution curves were plotted as a superposition of two Flory distributions plotted for each type of active site. A computational experiment was carried out to predict the change in the molecular weight distribution from conversion for the given conditions of the initial loading. Curves are shown for the initial polymerization period and for a 73% conversion. On the basis of the computational experiment carried out by means of mathematical modeling, a forecast for the change in the kinetic curves and the change in molecular characteristics during the transition from the periodic to the continuous mode of the process was carried out. The dynamics of changes in characteristics is reflected during the transition to a continuous mode of the process and an increase in the number of reactors used in the cascade.

Keywords: polymer, isoprene, modeling, heterogeneity, titanium.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Pat. Pp. 2539655 (opubl. 2015). Sposob polucheniya tsis-1,4-poliizoprena.
2. Liu B., Cui D.M. *Macromol.* 2016. Vol. 49. No. 17. Pp. 6226–6231.
3. Pat. Pp. 2645160 (opubl. 2018). Sposob polucheniya titanovogo katalizatora dlya stereospetsificheskoi polimerizatsii izoprena i tsis-1,4-izoprenovyi kauchuk, poluchennyi na etom katalizatore.
4. Podval'nyi S. L. Modelirovanie promyshlennykh protsessov polimerizatsii [Modeling of industrial polymerization processes]. Moscow: Khimiya, 1979.
5. Kafarov V. V., Glebov M. B. *Matematicheskoe modelirovanie osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv: ucheb. posobie dlya vuzov* [Mathematical modeling of the main processes of chemical production: textbook for universities]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991.
6. Tikhonov A. N., Goncharskii A. V., Stepanov V. V., Yagola A. G. *Chislennyye metody resheniya nekorrektnykh zadach* [Numerical methods for the solution of ill-posed problems]. Moscow: Nauka, 1990. Pp. 101–156.
7. Verzhbitskii V. M. *Osnovy chislennykh metodov* [Fundamentals of numerical methods]. Moscow: Vysshaya shkola, 1965.
8. Pat. Pp. 2020610226 (opubl. 2020). Reshenie pryamoj zadachi nepreryvnogo protsessa polimerizatsii izoprena v prisutstvi mikroheterogenykh kataliticheskikh sistem.
9. Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Berlin A. A., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A., Zakharova E. M. *Khimicheskaya fizika.* 2015. Vol. 34. No. 3. Pp. 69–75.
10. Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. *Chin. J. of Polym. Sci.* 2010. Vol. 28. No. 2. Pp. 157–164.
11. Fan C., Bai C., Cai H., Dai Q., Zhang X., Wang F. *J. of Polym. Sci. A.* 2010. Vol. 48. No. 21. Pp. 4768–4774.
12. Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. *Fast chemical reaction in turbulent flows: theory and practice.* Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. Pp. 3–101.
13. Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. *Active sites of poly-merization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity.* Leiden: Brill Academic Publishers 2005. Pp. 369–397.
14. Usmanov T. S., Spivak S. I., Usmanov S. M. *Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovykh raspredelenii* [Inverse problems of the formation of molecular-weight distributions]. Moscow: Khimiya, 2004.
15. Miftakhov E. N., Mustafina S. A., Petrenko V. R., Podval'nyi E. S. *Trudy Mezhdunar. nauchno-tekhn. konf. «Aktual'nye problemy prikladnoi matematiki, informatiki i mekhaniki».* Voronezh, 2019. Pp. 984–991.
16. Zhavoronkov D. A., Miftakhov E. N., Mustafina S. A., Nasyrov I. Sh., Zakharov V. P. *Vestnik BashGU.* 2018. Vol. 23. No. 4. Pp. 1079–1083.
17. Bigaeva L. A., Usmanov S. M., Gaisin F. R. *Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta.* 2015. Vol. 18. No. 1. Pp. 7–12.

Received 22.08.2020.