

УДК 517.977.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ НЕОДИМОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© Д. А. Жаворонков¹, Э. Н. Мифтахов^{2*}, С. А. Мустафина³,
И. Ш. Насыров¹, В. П. Захаров³

¹ОАО «Синтез-Каучук»

Россия, Республика Башкортостан, 453110 г. Стерлитамак, ул. Техническая, 14.

²Уфимский государственный авиационный технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

³Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: promif@mail.ru

В работе построена математическая модель процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем. Решена прямая задача и проведен анализ молекулярно-массового распределения полимера. Разработан алгоритм решения обратной задачи для поиска и уточнения кинетических параметров исследуемого процесса.

Ключевые слова: полимеризация; конверсия; молекулярно-массовое распределение, кинетика, изопрен, обратная задача.

Введение

Производство полимерных материалов занимает одно из ведущих мест в современной химической и нефтехимической промышленности. Значительную долю в ней несет производство синтетического полиизопрена, на долю которого приходится более 700 тыс. т в год производимого продукта. Полиизопрен является продуктом растворной полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных титановых и неодимовых каталитических систем типа Циглера–Натты, характеризующихся высокой стереоспецифичностью и возможностью получения каучука марок СКИ-3 и СКИ-5 с комплексом необходимых потребительских свойств. Ранее проведенные исследования [1] показали, что воздействовать на дисперсность микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натты можно за счет локального гидродинамического воздействия на реакционную смесь путем изменения технологической схемы приготовления титанового катализатора. Построение математической модели, учитывающей данные изменения позволяет не только предсказывать свойства получаемого продукта, но и оптимизировать процесс производства.

Технология производственного процесса

Процесс полимеризации изопрена в производстве каучука проводится непрерывным способом в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов, в качестве которых используются вертикальные цилиндрические аппараты объемом 16.6 м³, снабженные четырехъярусными двупластными перемешивающими устройствами. Мощность электродвигателя перемешивающего устройства составляет 30 кВт, что обеспечивает скорость перемешивания 20–40 об/мин. Подвод теплоносителя в полимеризаторы не осуществляется, а температура реакционной смеси регулируется температурой поступающего раствора мономера и дозировкой катализатора.

В частности, полимеризацию изопрена в присутствии неодимового катализатора в условиях промышленного производства проводят с использованием каскада из трех объемных реакторов. Начальная температура раствора изопрена в изопентане составляет –5 ... 0°C, массовый расход 20 т/час. Расход неодимового катализатора составляет 1 моль NdCl₃/10000 моль изопрена. С целью регулирования молекулярной массы полимера в технологическую линию непрерывно подается диизобутилалюминий-гидрид (ДИБАГ). Схема процесса производства изображена на рис. 1.

Кинетическая схема процесса полимеризации

Кинетический метод моделирования полимеризационных процессов заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации всех типов частиц, участвующих в процессе [3]. Построение математической модели осложняется кинетической неоднородностью неодимового катализатора, которая, наряду с другими факторами, определяется количеством входящего в состав комплекса изопропилового спирта (ИПС). Результаты проведения экспериментов и решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения полиизопрена позволяют судить о том, что в процессе полимеризации изопрена на каталитической системе NdCl₃·*n*ИПС–ТИБА (триизобутилалюминий)–ПП возможно существование двух типов активных центров (АЦ). Это приводит к двукратному увеличению количества рассматриваемых реакций, которые усложняются поиском кинетических параметров [4–5], характеризующих скорость той или иной реакции. Однако гидродинамическое воздействие на реакционную смесь синтеза NdCl₃·*n*ИПС (метод 2) приводит к увеличению содержания в составе комплекса ИПС и формированию моноцентрового катализатора, что значительно упрощает поиск кинетических констант.

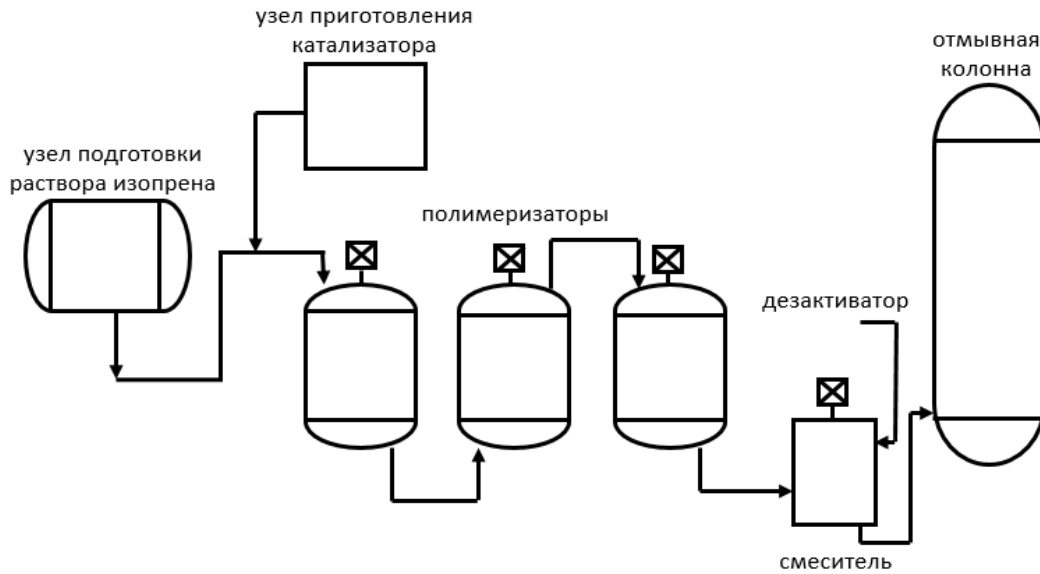
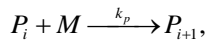


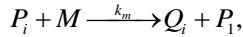
Рис.1. Схема непрерывного производства каучука СКИ-3.

Кроме того, при составлении схемы реакции принимали, что скорость реакции иницирования намного больше скорости реакции роста цепи, и реакция иницирования не является лимитирующей. Тогда кинетическую схему процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем можно описать в виде следующих стадий:

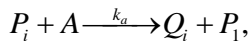
1. Рост цепи



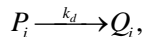
2. Передача цепи на мономер



3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



4. Гибель активных центров



Где M – мономер, A – концентрация АОС, P_i – активная («растущая») цепь полимера длиной i ; Q_i – неактивная («мертвая») цепь сополимера длиной i , k_p , k_m , k_a , k_d – константы скоростей реакции роста цепи, передачи на мономер, на АОС и гибели активных центров соответственно.

Построение математической модели и решение прямой задачи

Принципиальное отличие полимеризационных процессов от всех других химических процессов состоит в том, что вместо продукта с фиксированной молекулярной массой получают некоторое молекулярно-массовое распределение полимера (ММР). Статическая теория полимеризации исходит из возможности анализа ММР по особому роду средним молекулярным массам $\overline{M}_w, \overline{M}_n$, называемых средне-

массовой и среднечисленной [6]. Для анализа ММР вводятся понятия моментов активных и неактивных цепей:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i, \quad (1)$$

$$\eta_j = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i.$$

Кроме того, необходимо нахождение производных моментов активных и неактивных цепей по времени пребывания

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dP_i}{dt}, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta_j}{dt} = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dQ_i}{dt}.$$

На основе описанной кинетической схемы с применением закона действующих масс запишем систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех компонентов полимеризационной массы

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = -M \sum_{i=0}^{\infty} P_i (k_p + k_m), \\ \frac{dA}{dt} = -k_a A \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \\ \frac{dP_1}{dt} = -k_p M P_1 + (k_m M + k_a A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\ \frac{dQ_1}{dt} = k_m M P_1 + k_a A P_1, \\ \frac{dP_i}{dt} = k_p M (P_{i-1} - P_i) - k_m M P_i - k_a A P_i - k_d P_i, \\ \frac{dQ_i}{dt} = k_m M P_i + k_a A P_i + k_d P_i. \end{cases} \quad (3)$$

Полученная система уравнений, содержащая бесконечные суммы, с помощью метода моментов преобразуем к системе дифференциальных уравнений для статистическим моментов молекулярно-массового распределения полиизопрена:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM}{dt} = -MP_1(k_p + k_m) - M\mu_0(k_p + k_m), \\ \frac{dA}{dt} = -k_aAP_1 - k_aA\mu_0, \\ \frac{dP_1}{dt} = -k_pMP_1 + (k_mM + k_aA)\mu_0, \\ \frac{dQ_1}{dt} = k_mMP_1 + k_aAP_1, \\ \frac{d\mu_0}{dt} = k_pMP_1 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_0, \\ \frac{d\eta_0}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_0, \\ \frac{d\mu_1}{dt} = 2k_pMP_1 + k_pM\mu_0 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_1, \\ \frac{d\eta_1}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_1, \\ \frac{d\mu_2}{dt} = 4k_pMP_1 + k_pM\mu_0 + 2k_pM\mu_1 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_2, \\ \frac{d\eta_2}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_2, \\ \frac{d\mu_3}{dt} = 8k_pMP_1 + 3k_pM(\mu_2 + \mu_1) + k_pM\mu_0 - (k_mM + k_aA + k_d)\mu_3, \\ \frac{d\eta_3}{dt} = (k_mM + k_aA + k_d)\mu_3, \end{array} \right. \quad (4)$$

где μ_i, η_i – моменты молекулярно-массового распределения активных и неактивных цепей соответственно.

Начальные условия для системы (4) имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} M(0) = M_0, A(0) = A_0, \\ P_1(0) = P_0, Q(0) = 0, \\ \mu_i(0) = \eta_i(0) = 0, i = 0 \dots 3. \end{array} \right. \quad (5)$$

Расчет среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс будем производить на основании полученных значений моментов активных и неактивных цепей:

$$M_n = m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1}, \quad (6)$$

$$M_w = m_0 \frac{\mu_3 + \eta_3}{\mu_2 + \eta_2},$$

где m_0 – молярная масса изопрена ($m_0 = 68.119$ г/моль).

Для дальнейшего расчета усредненных молекулярных характеристик необходимо знать значения всех констант скоростей элементарных реакций кинетической схемы процесса. При этом необходимо учитывать, что искомые значения констант в случае полимеризации изопрена на каталитических системах с разным молярным содержанием ИПС имеют

отличающийся по величине характер. Для нахождения кинетических констант была решена обратная задача [7].

Решение обратной задачи

Стратегия поиска кинетических параметров полимеризации заключается в поиске минимума функции соответствия экспериментально определяемых параметров и вычисленных на основе математической модели, описывающей процесс полимеризации.

Решение обратной задачи для данного процесса проводилось в два этапа. На первом этапе на основании экспериментальных данных по изменению конверсии был проведен поиск констант скоростей роста цепи и передачи цепи на мономер путем минимизации функционала следующего вида:

$$H(z) = \sum_{i=1}^p (K_i^{\text{эксн.}} - K_i^{\text{расч.}})^2, \quad \vec{z} = (k_p, k_m), \quad (7)$$

где $K_j^{\text{эксн.}}$ – значения конверсии, определенные в ходе эксперимента, $K_j^{\text{расч.}}$ – расчетные значения конверсии.

На втором этапе на основании экспериментальных данных по изменению среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиизопрена был проведен поиск констант скоростей передачи цепи на АОС и реакции гибели АЦ путем минимизации одновременно двух функционалов вида:

$$F(w) = \sum_{i=1}^p (M_n^{\text{эксн.}} - M_n^{\text{расч.}})^2, \quad \vec{w} = (k_a, k_d),$$

$$G(w) = \sum_{i=1}^p (M_w^{\text{эксн.}} - M_w^{\text{расч.}})^2, \quad \vec{w} = (k_a, k_d). \quad (8)$$

Для уточнения кинетических параметров путем минимизации функционалов (7)–(8) был использован численный метод многомерной минимизации – метод конфигураций (Хука–Дживса) [8].

Результаты расчетов по решению обратной задачи: константа скорости реакции роста цепи $k_p = 48$ л/(моль·с), константа скорости реакции передачи цепи на АОС $k_a = 240$ л/(моль·с), константа скорости реакции передачи цепи на мономер k_m и константа скорости реакции гибели АЦ k_d получили близкие к нулю значения.

Вычислительный эксперимент

Для проверки адекватности построенной математической модели и рассчитанных значений кинетических параметров проводилось решение прямой задачи. Для численного решения полученной системы дифференциальных уравнений применялся неявный метод Адамса–Мултона 4-го порядка [9].

Процесс полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ –ТИБА–ПП проводился при следующих условиях:

- концентрация хлорида неодима в толуольном растворе – 0.035 моль/л;

- соотношение $\text{NdCl}_3/\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{пиперилен} = 1/12/2$ моль.
- расход неодимового катализатора – 1 моль $\text{NdCl}_3/10000$ моль изопрена;
- концентрация изопрена в изопентане 15% мас.
- температура проведения процесса 20°C.

Полученные из решения системы (4)–(5) значения моментов использовались для определения зависимостей M_n , M_w и конверсии от времени полимеризации (рис. 2). Из приведенных зависимостей видно, что значения конверсии и усредненных молекулярных масс удовлетворительно описывают данные результатов эксперимента, проведенного в центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак), что подтверждает адекватность используемой нами модели.

Результаты и выводы

Построенная математическая модель процесса полимеризации изопрена на каталитической системе NdCl_3 -*n*ИПС–ГИБА–ПП позволяет производить расчеты усредненных молекулярных характеристик, получать зависимость расхода реагентов, конверсионной зависимости и полидисперсности от времени. Из полученных графиков видно, что конверсия 70% достигается за один час процесса, а полидисперсность получаемого продукта по истечению часа находится на уровне 4.2–4.3, что соответствует экспериментальным данным.

Путем решения обратной задачи была проведена идентификация неизвестных кинетических параметров. Анализируя результаты вычислительного эксперимента можно отметить, что реакция передачи цепи на мономер и реакция распада активных центров имеют меньшее влияние на ММР продукта и его конверсионную зависимость в случае управляемого процесса полимеризации. Вычислительный эксперимент для промышленно значимого процесса показывает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными, полученным в центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-каучук» (г. Стерлитамак).

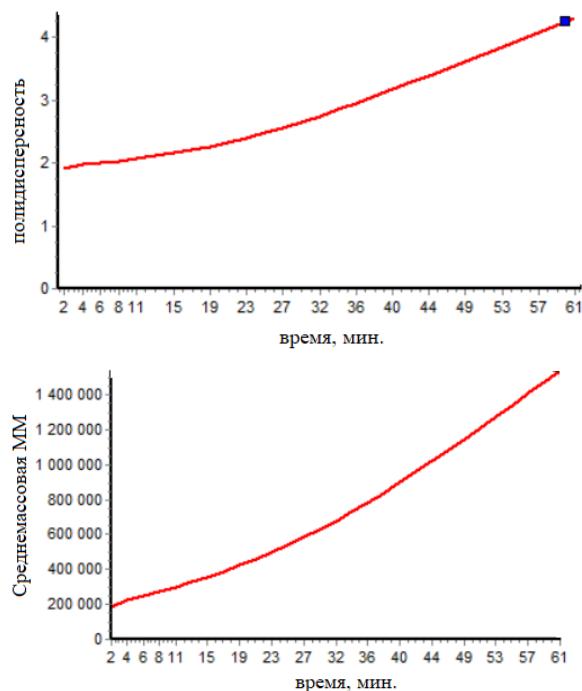
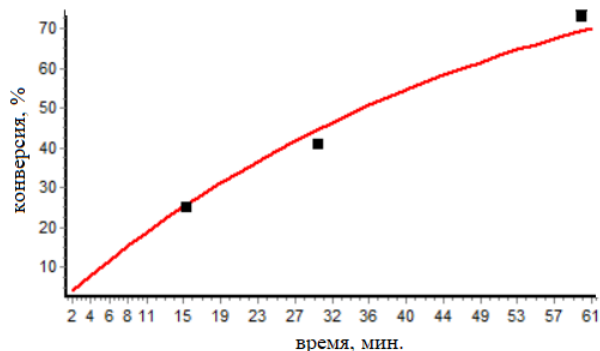


Рис. 1. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений конверсии, полидисперсности и среднemasовой молекулярной массы от времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-47-020068.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Насыров И. Ш., Фаизова В. Ю., Жаворонков Д. А., Захаров В. П., Захарова Е. М. Сравнение лабораторных и промышленных данных по конверсии мономера при полимеризации изопрена // Каучук и резина. 2017. №1. С. 6–10.
3. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Дранишников Л. В. Системный анализ процессов химической технологии. – М.: Наука, 1991. 350 с.
4. Улитин Н. В., Широких Е. Б., Терещенко К. А., Перухин Ю. В., Захаров В. П. Влияние состава катализатора $\text{NdCl}_3\text{-}n(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al(i-C}_4\text{H}_9)_3$ на его активность и молекулярную массу синтезируемого на нем полиизопрена // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №18.
5. Аминова Г. А., Гузаеров А. М., Васенин И. В., Гарифуллина Э. В., Игнашина Т. В., Исмагилова А. И., Мануйко Г. В., Бронская В. В. Идентификация констант процесса синтеза изопренового каучука на неодимосодержащем каталитической системе // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №13.
6. Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. 256 с.
7. Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределения. М.: Химия, - 2004. 252 с.
8. Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Спивак С. И. Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом // Вестник Башкирск. ун-та. 2011. №2.
9. Mustafina S., Miftakhov E. and Mikhailova T. Solving the direct problem of butadiene-styrene copolymerization. International Journal of Chemical Sciences 2014. 12(2): С. 564–572.

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

MODELING AND THEORETICAL RESEARCH POLYMERIZATION PROCESS ISOPRENE IN PRESENCE MICROHETEROGENOUS NEODYMIUM CATALYTIC SYSTEMS

© D. A. Zhavoronkov¹, E. N. Miftakhov^{2*}, S. A. Mustafina³,
I. Sh. Nasyrov¹, V. P. Zakharov³

¹*Sintez-Kauchuk Open Joint-Stock Company
14 Tekhnicheskaya Street, 453110 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Aviation Technical University
12 Karl Marx Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: promif@mail.ru

One of the leading places in the modern chemical industry belongs to production of polymeric materials. A huge part of it is production of synthetic polyisoprene, which accounts for more than 700 thousand tons of product per year. The main part of the obtained polyisoprene is a product of solution polymerization of isoprene in the presence of microheterogeneous titanium and neodymium catalytic systems of the Ziegler-Natta type characterized by high stereospecificity and the ability to produce SKI-3 rubber with a complex of necessary consumer properties. Previous studies have shown that it is possible to influence the dispersion of microheterogeneous Ziegler-Natta catalytic systems due to the local hydrodynamic effect on the reaction mixture by changing the technological scheme for preparing a titanium catalyst. The construction of a mathematical model that takes into account these changes enables not only to predict the properties of the resulting product, but also to optimize the production process. A mathematical model of the process of polymerization of isoprene in the presence of microheterogeneous neodymium catalytic systems was constructed. The direct problem was solved and the molecular weight distribution of the polymer was analyzed. An algorithm for solving the inverse problem was developed for searching and refining the kinetic parameters of the process under study.

Keywords: polymerization, conversion, molecular mass distribution, kinetics, isoprene, inverse problem.

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

REFERENCES

1. 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.
2. Nasyrov I. Sh., Faizova V. Yu., Zhavoronkov D. A., Zakharov V. P., Zakharova E. M. *Kauchuk i rezina*. 2017. No. 1. Pp. 6–10.
3. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Dranishnikov L. V. *Sistemnyi analiz protsessov khimicheskoi tekhnologii* [System analysis of chemical technology processes]. – Moscow: Nauka, 1991.
4. Ulitin N. V., Shirokikh E. B., Tereshchenko K. A., Perukhin Yu. V., Zakharov V. P. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. No. 18.
5. Aminova G. A., Guzaerov A. M., Vasenin I. V., Garifullina E. V., Ignashina T. V., Ismagilova A. I., Manuiko G. V., Bronskaya V. V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012. No. 13.
6. Podval'nyi S. L. *Modelirovanie promyshlennykh protsessov polimerizatsii* [Modeling of industrial polymerization processes]. Moscow: Khimiya, 1979.
7. Usmanov T. S., Spivak S. I., Usmanov S. M. *Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovykh raspredeleniya* [Inverse problems of formation of molecular-mass distribution]. Moscow: Khimiya, - 2004.
8. Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A., Spivak S. I. *Vestnik Bashkirsk. un-ta*. 2011. No. 2.
9. Mustafina S., Miftakhov E. and Mikhailova T. Solving the direct problem of butadiene-styrene copolymerization. *International Journal of Chemical Sciences* 2014. 12(2): Pp. 564–572.

Received 16.10.2018.