

# Исследование влияния непрерывного режима процесса полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта на молекулярные характеристики продукта

Э.Н. Мифтахов<sup>1</sup>, С.А. Мустафина<sup>1</sup>, Т.А. Михайлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 450076

**Аннотация.** В статье построена математическая модель процесса получения полиизопрена в присутствии различных каталитических систем типа Циглера-Натта. При разработке математической модели учитывался характер полицентровости применяемой каталитической системы и применялся модульный принцип построения, который позволяет осуществлять расчеты, как для периодического режима ведения процесса, так и для непрерывного режима. Также проведен анализ влияния гидродинамического режима на скорость полимеризации и значения молекулярных характеристик получаемого продукта на примере титансодержащей каталитической системы.

## 1. Введение

Тенденции современного химического производства часто приводят к необходимости исследования процессов методами математического моделирования. Математическое описание данных процессов позволяет решать задачи прогнозирования, оптимизации производства, а в дальнейшем и осуществлять спланированный синтез продукции с заданными свойствами. Приведем пример математического описания процесса получения синтетического изопренового каучука путем полимеризации изопрена в присутствии катализаторов Циглера-Натта. При построении математической модели будем использовать модульный принцип построения: кинетический модуль, описывающий кинетику производственного процесса, происходящего в одном реакторе, будет дополнен макрокинетическим модулем, учитывающим гидродинамические закономерности. Такой подход позволит постоянно анализировать разницу в поведении характеристик продукта, получаемого в результате периодического и непрерывного режима ведения производственного процесса.

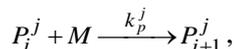
## 2. Построение математической модели для описания периодического процесса полимеризации изопрена

Традиционно построение такой модели предполагает использование кинетического подхода, который заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе. Для корректного описания кинетического механизма необходимо обладать сведениями о количестве типов активных центров, присутствующих в системе полимеризации. На их число могут влиять различные факторы, и среди основных - это природа образования катализатора и способ его приготовления. На промышленном производстве применяется модифицированный подход с

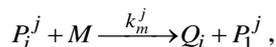
использованием в технологической схеме трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции[1]. Ранее проведенные исследования[2] показали, что в случае применения данного подхода к приготовлению каталитического комплекса в системе присутствует максимум 2 типа активных центров.

Кинетическая схема, описывающая процесс полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы примет вид:

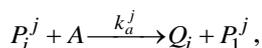
1. Рост цепи



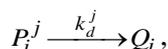
2. Передача цепи на мономер



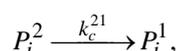
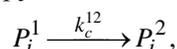
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



4. Гибель активных центров



5. Переход активных центров друг в друга



где  $M$  - мономер,  $A$  - концентрация АОС,  $j, l = 1, 2$  характеризует тип активного центра,  $P_i^j$  - активная («растущая») цепь полимера длиной  $i$  на  $j$  типе активных центров;  $Q_i$  - неактивная («мертвая») цепь сополимера длиной  $i$ ,  $k_p^j, k_m^j, k_a^j, k_d^j, k_c^{jl}$  - 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.

Записывая уравнения материального баланса по каждому компоненту реакции получаем систему дифференциальных уравнений большой размерности (порядка  $10^5$ - $10^6$ ). Для решения подобных систем ранее успешно применялся метод моментов[3], позволяющий свести систему к конечному виду с целью дальнейшего численного решения. Вид системы дифференциальных уравнений и ее начальные условия приведены в работах [4,5].

### 3. Построение математической модели для описания непрерывного процесса

В крупнотоннажном производстве предполагается непрерывный режим ведения процесса, так как он не требует постоянного регулирования технологических параметров, поскольку обладает стабильностью, равномерностью и устойчивостью ведения. Дополним модель, описывающую кинетику производственного процесса, макрокинетическими закономерностями, учитывающими влияние гидродинамического режима в зоне реакции[6].

По своему основному гидродинамическому режиму применяемые реактора относятся к реакторам идеального перемешивания, для которых характерно полное и мгновенное перемешивание вновь поступающей смеси с продуктами реакции.

Для реакторов идеального перемешивания имеются рекуррентные соотношения между моментами молекулярно-массового распределения:

$$\theta \frac{dm_j^{(k)}}{dt} = m_j^{(k-1)} - m_j^{(k)} + \theta \left( \frac{dm_j^*}{dt} \right)^{(k)}. \quad (1)$$

Выражение (1) может быть преобразовано к виду

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (2)$$

где  $\theta^{(k)}$  - время нахождения реакционной смеси в  $k$ -том реакторе каскада, а вид  $\bar{R}_y^{(k)}$  определяется принятым кинетическим модулем.

Выражение (2) позволяет расширить систему дифференциальных уравнений, описывающую процесс полимеризации изопрена в присутствии различных каталитических систем.

#### 4. Вычислительный эксперимент

С целью исследования влияния периодического/непрерывного режима ведения процесса на молекулярные характеристики получаемого продукта проводился вычислительный эксперимент для процесса полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе при следующих условиях:

- каталитическая система –  $TiCl_4$ -ТИБА-пипериллен-ДФО;
- изопрен – 1,388 моль/л;
- АОС – 0,0014 моль/л;
- активные центры - 0,0014 моль/л;
- концентрация активных центров задавалась в количестве 2,2%;
- количество задействованных реакторов в каскаде – 2 (для непрерывного процесса);
- среднее время пребывания 30 мин. в одном полимеризаторе (60 мин. на весь каскад).

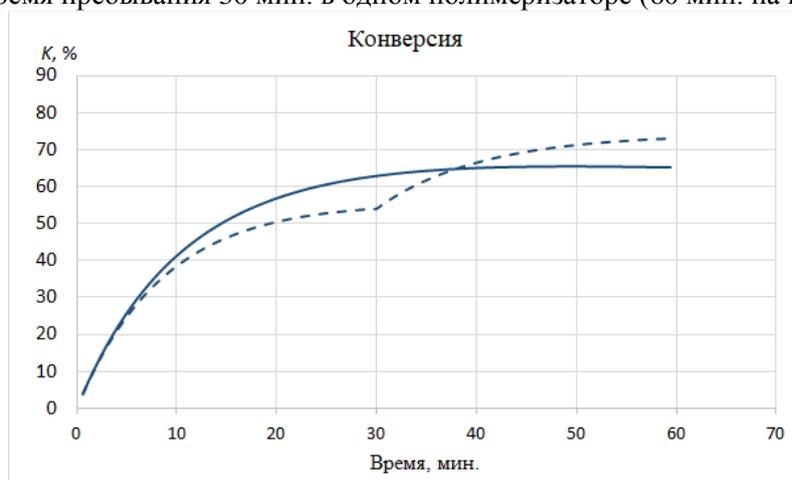


Рисунок 1. Зависимость значений конверсии от времени (линия – периодический режим, пунктир – непрерывный режим ведения процесса).

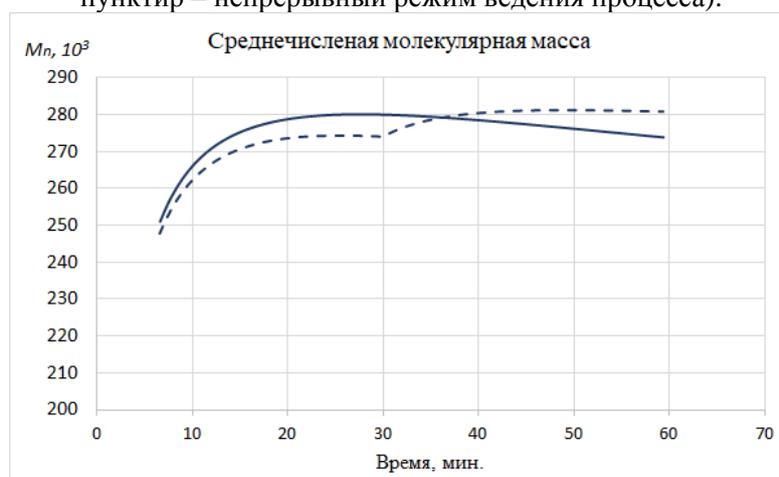
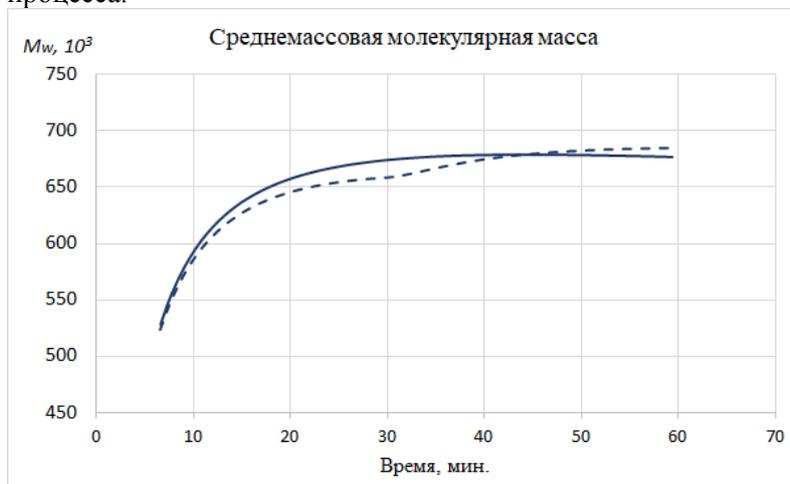


Рисунок 2. Зависимость значений среднечисленной молекулярной массы от времени (линия – периодический режим, пунктир – непрерывный режим ведения процесса).

Численный расчет получающейся системы дифференциальных уравнений, описывающих периодический/непрерывный режим ведения процесса, осуществлялся с применением метода

Адамса-Башфорта[7]. На рисунках 1-3 показаны изменения конверсии и усредненных молекулярных характеристик от времени как для периодического, так и для непрерывного режима ведения процесса.



**Рисунок 3.** Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от времени (линия – периодический режим, пунктир – непрерывный режим ведения процесса).

## 5. Анализ полученных результатов

Из приведенных рисунков видно, что для исследуемого процесса при переходе от периодического к непрерывному режиму ведения происходит увеличение конверсии, что свидетельствует о росте скорости реакции и о влиянии гидродинамического режима. Кроме того, наблюдаются более высокие значения усредненных молекулярных характеристик. Разница заметна даже для случая малого количества используемых реакторов. Промышленное производство некоторых популярных марок каучука предполагает использование более 10 реакторов каскада, для которых влияние непрерывного режима будет оказывать более сильную роль.

Следовательно, гидродинамическое воздействие можно рассматривать как один из рычагов влияния на молекулярные характеристики получаемого продукта. Построенная математическая модель и применяемые для расчетов численные методы позволяют с легкостью оценить влияние непрерывного режима ведения процесса и для других каталитических систем.

## 6. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-47-020068 и проекта, выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

## 7. Литература

- [1] Насыров, И.Ш. Оценка технологической эффективности использования трубчатого турбулентного аппарата на стадии приготовления титанового катализатора в производстве изопренового каучука / И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков, В.Ю. Фаизова, В.П. Захарова, Е.М. Захарова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 6. – С. 802-807.
- [2] Захаров, В.П. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена / В.П. Захаров, В.З. Мингалеев, А.А. Берлин, И.Ш. Насыров, Д.А. Жаворонков, Е.М. Захарова // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 3. – С. 69-75.
- [3] Подвальный, С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации – М.: Химия, 1979. – 256 с.

- [4] Miftakhov, E. Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodymium catalytic systems / E. Miftakhov, S. Mustafina, O. Medvedeva, D. Zhavoronkov, S. Mustafina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2019. – P. 282.
- [5] Жаворонков, Д.А. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем / Д.А. Жаворонков, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, И.Ш. Насыров, В.П. Захаров // Вестник Башкирского государственного университета. – 2018. – Т. 23, № 4. – С. 1079-1083.
- [6] Мифтахов, Э. Н. Моделирование и теоретические исследования процесса эмульсионной сополимеризации непрерывным способом // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2011. – № 5(45). – Т.15. – С. 98-104.
- [7] Вержбицкий, В. М. Основы численных методов / В.М. Вержбицкий – М.: Высшая школа, 1965. – 840 с.

## **Investigation of the effect of continuous operation of the polymerization process in the presence of Ziegler-Natta catalysts on the molecular characteristics of the product**

**E.N. Miftakhov<sup>1</sup>, S.A. Mustafina<sup>1</sup>, T.A. Mikhailova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Bashkir State University, Zaki Validi str., 32, Ufa, Russia, 450076

**Abstract.** A mathematical model of the process of producing polyisoprene in the presence of various catalytic systems of the Ziegler-Natta type is constructed in the article. When developing a mathematical model, the polycentric nature of the applied catalytic system was taken into account and the modular construction principle was applied, which allows calculations to be made both for the batch mode of the process and for the continuous mode. An analysis was also made of the influence of the hydrodynamic regime on the polymerization rate and the molecular characteristics of the resulting product using the example of a titanium-containing catalyst system.