

Моделирование непрерывного процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе в каскаде реакторов

Э.Н. Мифтахов¹

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, К.Маркса 12, Уфа, Россия, 450008

Аннотация. В работе построена математическая модель процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе, описывающая кинетику процесса для одного реактора. Полученная модель модифицирована для случая описания непрерывного процесса в каскаде реакторов. Проведен вычислительный эксперимент и получено удовлетворительное согласование полученных результатов с результатами производственных экспериментов.

1. Введение

В условиях современного промышленного производства синтетических каучуков и стремительного роста возможностей ЭВМ все чаще применяются методы математического моделирования технологических процессов. Математическая модель, учитывающая все особенности производственного процесса позволяет решать задачи не только прогнозирования, но и оптимизации производства. При проектировании крупнотоннажных производств предпочтение отдается непрерывным процессам, математическое описание которых не ограничивается только моделированием кинетики процесса. Для таких задач предлагается модульный принцип построения[1], согласно которому кинетическое описание процесса должно быть дополнено макрокинетическим модулем, учитывающим гидродинамические и энергетические закономерности рассматриваемого процесса.

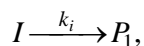
2. Построение математической модели и решение прямой задачи

Для решения прямой задачи будем использовать кинетический подход[2], заключающийся в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе полимеризации изопрена. При их составлении необходимо учесть, что ввиду микрогетерогенности рассматриваемых катализаторов формируются несколько типов кинетически неэквивалентных активных центров, вследствие чего кинетическая схема значительно усложняется. Наиболее универсальным, с теоретической точки зрения, подходом для регулирования числа типов активных центров является целенаправленное изменение их дисперсной структуры. Одним из эффективных способов воздействия на поверхностную структуру (дисперсность) каталитически активных частиц без изменения химического состава реакционной смеси является гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках[3]. Данный метод приводит к увеличению содержания в составе

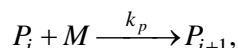
комплекса изопропилового спирта и формированию моноцентрового катализатора, что значительно упрощает составление кинетической модели.

Кроме того, будем считать, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевой звена. Тогда кинетическая схему процесса опишем в виде следующих стадий:

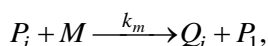
1. Инициирование активных центров.



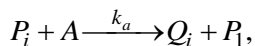
2. Рост цепи



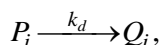
3. Передача цепи на мономер



4. Передача цепи на регулятор, в качестве которого используется алюминийорганическое соединение (АОС)



5. 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 реакций роста цепи, передачи на мономер, на АОС и гибели активных центров соответственно. На основании описанной кинетической схемы с применением закона действующих масс в предположении, что инициирование мгновенное запишем систему дифференциальных уравнений. Данная система описывает изменение концентраций всех компонентов полимеризационной массы:

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

Поскольку длина получающихся полимерных цепей может достигать порядка $10^6 - 10^7$, то решение получаемой системы дифференциальных уравнений в явном виде невозможно. Классический подход подразумевает преобразование получившейся системы с помощью метода моментов и дальнейший анализ молекулярно-массового распределения по усредненным молекулярным характеристикам[4].

Введем понятия моментов активных и неактивных цепей:

$$\begin{aligned} \mu_j &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i, \\ \eta_j &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i. \end{aligned} \tag{2}$$

Кроме того, найдем производные моментов активных и неактивных цепей полимера от времени в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_j}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dP_i}{dt}, \\ \frac{d\eta_j}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dQ_i}{dt}. \end{aligned} \tag{3}$$

Тогда исходную систему дифференциальных уравнений можно будет преобразовать к конечному виду относительно моментов молекулярно-массового распределения полиизопрена:

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

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

Начальные условия для системы (4) имеют вид:

$$\begin{aligned} M(0) = M_0, \quad A(0) = A_0, \quad P_1(0) = P_0, \quad Q(0) = 0, \\ \mu_i(0) = \eta_i(0) = 0, \quad i = 0 \dots 3 \end{aligned} \tag{5}$$

Таким образом, полученная система дифференциальных уравнений (4)-(5) представляет собой математическую модель периодического процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе в одном реакторе.

3. Математическое описание процесса полимеризации изопрена в каскаде реакторов

При переходе к непрерывным промышленным реакторным схемам требуется добавить уравнения, учитывающие энергетические и гидродинамические закономерности. В рамках действующего производства полимеризаторы относятся к реакторам идеального смешения непрерывного действия, для которых записываются рекуррентные соотношения следующего вида:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{\bar{Y}^{(k)} - \bar{Y}^{(k-1)}}{\theta^k} + R_y^{(k)} \quad (6)$$

где \bar{Y} - вектор выходных координат модели; R_y - правые части кинетических уравнений вида (4); θ^k - время нахождения реакционной смеси в k -м полимеризаторе. Тогда система дифференциальных уравнений (4)–(5) с учетом формулы (6) примет вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dM^{(k)}}{dt} &= \frac{M^{(k-1)} - M^{(k)}}{\theta^{(k)}} - MP_1(k_p + k_m) - M\mu_0(k_p + k_m), \\ \frac{dA^{(k)}}{dt} &= \frac{A^{(k-1)} - A^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_a AP_1 - k_a A\mu_0, \\ \frac{dP_1^{(k)}}{dt} &= \frac{P_1^{(k-1)} - P_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p MP_1 + (k_m M + k_a A)\mu_0, \\ \frac{dQ_1^{(k)}}{dt} &= \frac{Q_1^{(k-1)} - Q_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m MP_1 + k_a AP_1, \\ \frac{d\mu_0^{(k)}}{dt} &= \frac{\mu_0^{(k-1)} - \mu_0^{(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p MP_1 - (k_m M + k_a A + k_d)\mu_0, \\ \frac{d\eta_0^{(k)}}{dt} &= \frac{\eta_0^{(k-1)} - \eta_0^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M + k_a A + k_d)\mu_0, \\ \frac{d\mu_1^{(k)}}{dt} &= \frac{\mu_1^{(k-1)} - \mu_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p MP_1 + k_p M\mu_0 - (k_m M + k_a A + k_d)\mu_1, \\ \frac{d\eta_1^{(k)}}{dt} &= \frac{\eta_1^{(k-1)} - \eta_1^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M + k_a A + k_d)\mu_1, \\ \frac{d\mu_2^{(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{(k-1)} - \mu_2^{(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p MP_1 + k_p M\mu_0 + 2k_p M\mu_1 - (k_m M + k_a A + k_d)\mu_2, \\ \frac{d\eta_2^{(k)}}{dt} &= \frac{\eta_2^{(k-1)} - \eta_2^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M + k_a A + k_d)\mu_2, \\ \frac{d\mu_3^{(k)}}{dt} &= \frac{\mu_3^{(k-1)} - \mu_3^{(k)}}{\theta^{(k)}} + 8k_p MP_1 + 3k_p M(\mu_2 + \mu_1) + k_p M\mu_0 - (k_m M + k_a A + k_d)\mu_3, \\ \frac{d\eta_3^{(k)}}{dt} &= \frac{\eta_3^{(k-1)} - \eta_3^{(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m M + k_a A + k_d)\mu_3. \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Начальные условия для системы(7) имеют вид:

$$\begin{aligned} M^{(0)}(0) = M_0^{(0)}, A^{(0)}(0) = A_0^{(0)}, P_1^{(0)}(0) = P_0^{(0)}, Q^{(0)}(0) = 0, \\ \mu_i^{(0)}(0) = \eta_i^{(0)}(0) = 0, i = 0 \dots 3 \end{aligned} \quad (8)$$

Расчет среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс будем производить на основании полученных из решения системы (7)-(8) значений моментов:

$$M_n = m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1}, \quad (9)$$

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

где m_0 - молярная масса изопрена ($m_0 = 68,119$ г/моль).

Кроме того, при решении системы (7)-(8) можно найти значение конверсии для каждого полимеризатора по следующей формуле:

$$K = 1 - \frac{P_1}{P_0^{(0)}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

4. Вычислительный эксперимент

В рамках действующего производства вычислительный эксперимент по моделированию процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе проводился при следующих условиях:

Количество реакторов в каскаде – 3.

Тип реактора – реактор идеального смешения.

Рабочий объем реактора – $16,6 \text{ м}^3$.

Нагрузка на батарею по мономерам 4,2 т/ч.

Расход неодимового катализатора составил 1 моль $\text{NdCl}_3/10000$ моль изопрена.

Дозировка регулятора (диизобутилалюминийгидрид - АОС) - 0,04 кг на 1 т мономера [5].

Кинетические параметры, описывающие процесс полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе, были найдены ранее в ходе решения обратной задачи.

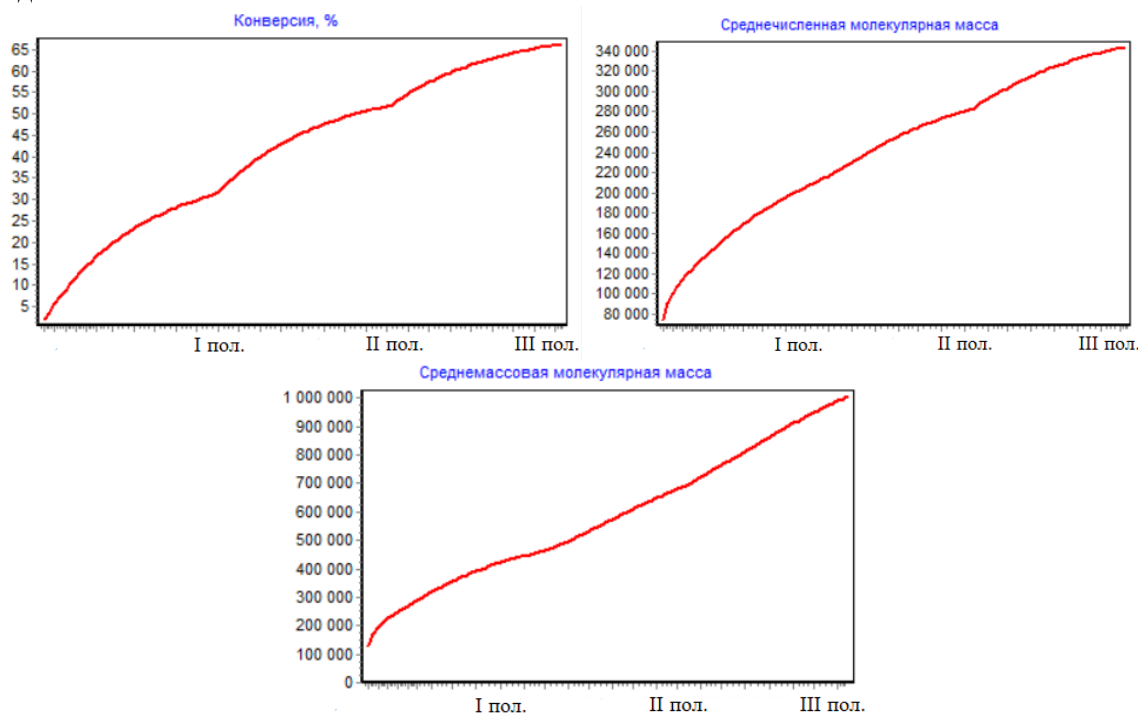


Рисунок 1. Зависимость расчетных значений конверсии, среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы от номера полимеризатора.

Полученные в ходе численного решения системы дифференциальных уравнений (7)-(8) значения моментов подставили в (9)-(10) и определили зависимости конверсии и усредненных молекулярных характеристик от номера полимеризатора (рисунок 1). Из приведенных

зависимостей видно, что полученные в ходе вычислительного эксперимента результаты удовлетворительно описывают данные результатов эксперимента, проведенного в центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак), что подтверждает адекватность используемой нами модели.

5. Обсуждение результатов

Построена математическая модель непрерывного процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot nИПС$ -ТИБА-ПП в каскаде реакторов, которая позволяет производить расчеты усредненных молекулярных характеристик, получать зависимость расхода реагентов, конверсионной зависимости и полидисперсности от номера полимеризатора. Проведен вычислительный эксперимент для промышленно значимого процесса, который показывает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными, полученным в ЦЗЛ ОАО «Синтез-каучук» (г.Стерлитамак). Полученные результаты позволяют оценить влияние непрерывного режима ведения производственного процесса: наблюдается снижение значений усредненных молекулярных характеристик и полидисперсности в сравнении с периодическим процессом.

6. Литература

- [1] Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Л.В. Дранишников. – М.: Наука, 1991. – 350 с.
- [2] Подвальный, С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
- [3] 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.
- [4] Мифтахов, Э.Н. Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом / Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Вестник Башкирск. ун-та, 2011. – № 2.
- [5] Насыров, И.Ш. Сравнение лабораторных и промышленных данных по конверсии мономера при полимеризации изопрена / И.Ш. Насыров, В.Ю. Фаизова, Д.А. Жаворонков, В.П. Захаров, Е.М. Захарова // Каучук и резина. – 2017. – № 1. – С. 6-10.

Simulation of a continuous isoprene polymerization process on a neodymium-containing catalytic system in a cascade of reactors

E.N. Miftakhov¹

¹Ufa State Aviation Technical University, K. Marks St., 12, Ufa, Russia, 450008

Abstract. A mathematical model of the process of polymerization of isoprene on a neodymium-containing catalytic system, describing the kinetics of the process for a single reactor, is constructed. The resulting model is modified for the description of a continuous process in a cascade of reactors. A computational experiment was carried out and satisfactory agreement of the obtained results with the results of production experiments was obtained.