

Моделирование процесса полимеризации бутадиена на неодимсодержащей каталитической системе

И.В. Григорьев¹, С.А. Мустафина¹

¹Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Россия, 450075

Аннотация. Построена математическая модель синтеза бутадиенового каучука в реакторе непрерывного действия под действием неодимсодержащей каталитической системы. Идентифицирован механизм процесса. Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, размерность которой стремится к бесконечности, ввиду бесконечного числа реакционных компонентов. Применяя метод статистических моментов, бесконечная система дифференциальных уравнений сводится к системе с конечным числом уравнений и становится разрешимой. Численное решение конечной системы позволяет определить усредненные молекулярные характеристики процесса.

1. Введение

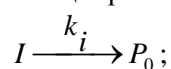
Промышленность синтетического каучука является одной из ведущих отраслей отечественной нефтехимии. Синтетический каучук представляет собой полимер, способный перерабатываться в резину путем вулканизации [1]. В настоящее время производится широкий ассортимент синтетических каучуков, отличающихся потребительскими свойствами, что напрямую зависит от используемых мономеров: изопрен, бутадиен, стирол и др. Их сочетание и способ полимеризации определяют конечные свойства получаемого продукта и его назначение.

Одним из наиболее важных процессов в промышленном производстве синтетического каучука является процесс полимеризации бутадиена для системы NdCl₃-3ТБФ-ТИБА (ТБФ – трибутилфосфат, ТИБА – триизобутилалюминий). При составлении математической модели процесса полимеризации использовался кинетический подход. Данный подход моделирования полимеризационных процессов заключается в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентрации всех типов частиц, участвующих в процессе (молекул, свободных радикалов, макромолекул, макромолекулярных свободных радикалов) [2]-[7].

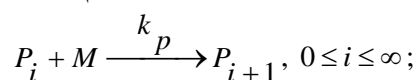
2. Материалы и методы исследования

Кинетическая схема рассматриваемого процесса включает следующие элементарные стадии:

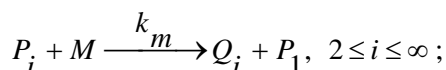
1. Инициирование активных центров:



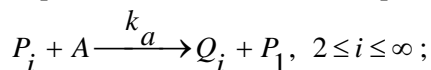
2. Рост цепи:



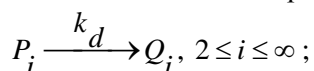
3. Передача цепи на мономер M:



4. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС):



5. Гибель активных центров



где M – молекулы мономера, A – АОС, I – молекулы инициатора, P_n, Q_n – активные («растущие») и неактивные («мертвые») цепи полимера длиной i , соответственно, содержащие i звеньев M мономера, k_i, k_p, k_m, k_a, k_d – константы элементарных стадий иницирования, роста цепи, передачи цепи на мономер, на алюминийорганическое соединение и дезактивации активных центров соответственно.

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции, получим бесконечную систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе NdCl₃-3ТБФ-ТИБА. Далее используя метод моментов, бесконечную систему дифференциальных уравнений сведем к конечной системе относительно моментов распределения, применяемых в статистике и теории вероятностей для оценки распределения случайных величин. Моменты j - порядка активных и неактивных цепей полимера, рассчитываются по формулам [2]:

$$\mu_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [P_i], \quad \eta_j = \sum_{i=2}^{\infty} i^j [Q_i] \tag{1}$$

Для расчета средних молекулярных масс полимера необходимо знание моментов до второго порядка включительно. Тогда система дифференциальных уравнений относительно моментов ММР полимера с помощью формулы (1) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[I]}{dt} &= -k_i [I], \\ \frac{d[P_0]}{dt} &= fk_i [P_0] - k_p [M] [P_0], \\ \frac{d[P_1]}{dt} &= -k_p [M] [P_1] + k_m [M] \mu_0 + k_a [A] \mu_0 - k_d [P_1], \\ \frac{d[M]}{dt} &= -(k_p + k_m) [M] [P_1] - (k_p + k_m) [M] \mu_0, \\ \frac{d[Q_1]}{dt} &= k_m [M] [P_1] + k_a [A] [P_1] + k_d [P_1], \\ \frac{d[A]}{dt} &= -k_a [A] [P_1] - k_a [A] \mu_0, \\ \frac{d\mu_0}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} \frac{d[P_i]}{dt} = k_p [M] [P_1] - (k_m [M] + k_a [A] + k_d) \mu_0, \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} i \frac{d[P_i]}{dt} = (1 + \mu_0) k_p [M] [P_1] - (k_m [M] + k_a [A] + k_d) \mu_1, \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_2}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} i^2 \frac{d[P_i]}{dt} = (\mu_2 + 2\mu_1 + \mu_0)k_p[M][P_1] - (k_p[M] - k_m[M] - k_a[A] - k_d)\mu_2, \\ \frac{d\eta_0}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} \frac{d[Q_i]}{dt} = (k_m[M] + k_a[A] + k_d)\mu_0, \\ \frac{d\eta_1}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} i \frac{d[Q_i]}{dt} = (k_m[M] + k_a[A] + k_d)\mu_1, \\ \frac{d\eta_2}{dt} &= \sum_{i=2}^{\infty} i^2 \frac{d[Q_i]}{dt} = (k_m[M] + k_a[A] + k_d)\mu_2.\end{aligned}$$

Исходные данные в данном случае могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned}[I^{(0)}] &= [I(0)], [M^{(0)}] = [M(0)], [R^{(0)}] = 0, [P_1^{(0)}] = 0, [Q_1^{(0)}] = 0, \\ \mu_k(0) &= 0, \eta_k(0) = 0, k = 0, 1, 2.\end{aligned}\quad (3)$$

Найденные значения моментов используются для нахождения средних молекулярных масс M_n , M_w [8]-[10].

Величина M_n определяет среднюю длину макромолекул полимера и называется среднечисленной молекулярной массой. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$M_n(t) = m \frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}, \quad (4)$$

где m - молекулярная масса мономера.

Если параметр M_n характеризует, как правило, низкомолекулярную часть ММР, то параметр M_w определяет среднюю часть распределения молекулярной массы и рассчитывается по формуле:

$$M_w(t) = m \frac{\mu_2(t) + \eta_2(t)}{\mu_1(t) + \eta_1(t)}. \quad (5)$$

3. Результаты и их обсуждение

В лабораторных условиях проведен эксперимент со следующими условиями: $T = 25^\circ\text{C}$, исходная концентрация мономера: $C_M^{(0)} = 1.5$ моль/л, исходная концентрация АОС: $C_A^{(0)} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и исходная концентрация катализатора: $C_{Nd}^{(0)} = 10^{-3}$ моль/л.

Результатом решения прямой кинетической задачи (2)-(3) является зависимости изменения молекулярных характеристик, образующегося сополимера от времени сополимеризации: среднечисленной M_n и среднемассовой молекулярных масс M_w . На рис. 1 и рис. 2 показано, что среднечисленная M_n и среднемассовая M_w молекулярные массы являются возрастающими функциями от времени полимеризации. При этом отметим, что через 80 минут полимеризации обе характеристики принимают постоянное значение, в частности средняя длина макромолекул полимера становится равной 58000.

4. Заключение

Таким образом, в работе подобраны условия полимеризации. На основе математической модели построена зависимость значений концентраций мономера от времени полимеризации, а также найдены значения среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс.

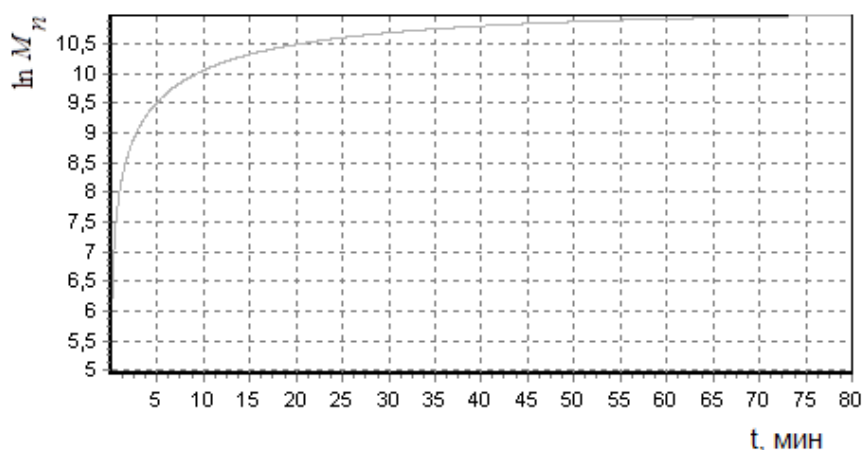


Рисунок 1. Зависимость среднечисленных молекулярных масс от продолжительности полимеризации.

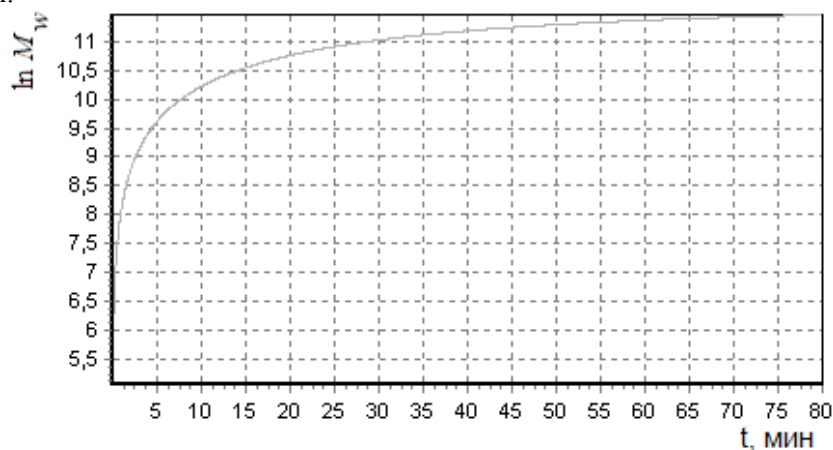


Рисунок 2. Зависимость среднемассовых молекулярных масс от продолжительности полимеризации.

5. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ 17-47-020068 и Правительства Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 13.5143.2017/БЧ.

6. Литература

- [1] Григорьев, И.В. Моделирование процесса сополимеризации α -метилстирола с малеиновым ангидридом в гетерогенной среде / И.В. Григорьев, А.В. Зиганшина, Л.Ю. Степанова, С.А. Мустафина, Я.М. Абдрашитов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 9. – С. 5-9.
- [2] Grigoryev, I. Numerical solution of optimal control problems by the method of successive approximations / I. Grigoryev, S. Mustafina, O. Larin // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2017. – Т. 112, № 3. – С. 599-604.
- [3] Mustafina, S. The method of research of the direct problem to the variation of the kinetic parameters within a given range / S. Mustafina, V. Vaytiev, I. Grigoryev // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2017. – Т. 112, № 4. – С. 805-815.
- [4] Grigoryev, I. Numerical algorithm for solving optimal control problems by the method of local variations / S. Mustafina, I. Grigoryev // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2017. – Т. 113, № 1. – С. 43-47.
- [5] Grigoryev, I. Study of the styrene and maleic anhydride copolymerization process by mathematical modeling methods / I. Grigoryev, T. Mikhailova, S. Mustafina // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Т. 12, № 5. – С. 1561-1566.

- [6] Grigoryev, I. Numerical solving optimal control problems by the method of variations / I. Grigoryev, S. Mustafina, V. Vaytiev // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Т. 12, № 7. – С. 2230-2234.
- [7] Grigoryev, I. Mathematical modelling of the copolymerization of α -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment / I. Grigoryev, S. Mustafina // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Т. 12, № 8. – С. 2668-2671.
- [8] Григорьев, И.В. Математическое моделирование процесса сополимеризации α -метилстирола с малеиновым ангидридом / И.В. Григорьев, С.А. Мустафина // Сборник трудов III международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ-2017). Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. – 2017. – С. 1455-1458.
- [9] Григорьев, И.В. Численное исследование процесса полимеризации α -метилстирола с малеиновым ангидридом // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». Ответственный редактор Э.И. Мурзагулова. – 2017. – С. 62-66.
- [10] Григорьев, И.В. Моделирование процесса полимеризации α -метилстирола с малеиновым ангидридом // Сборник тезисов докладов Открытой региональной научно-практической конференции «Телекоммуникационное оборудование российского происхождения: проблемы и перспективы». – 2017. – С. 102-105.

Simulation of the polymerization process of butadiene per neodymium catalytic system

I.V. Grigoryev¹, S.A. Mustafina¹

¹The Bashkir State University, Zaki Validi, 32, Ufa, Russia, 450075

Abstract. A mathematical model for the synthesis of butadiene rubber in a continuous reactor under the action of a neodymium-containing catalyst system is constructed. The mechanism of the process is identified. The mathematical model is a system of ordinary differential equations, whose dimension tends to infinity, in view of the infinite number of reaction components. Applying the method of statistical moments, an infinite system of differential equations reduces to a system with a finite number of equations and becomes solvable. The numerical solution of the finite system allows us to determine the average molecular characteristics of the process.

Keywords: mathematical chemistry, chemical kinetics, polymerization processes, molecular mass characteristics, synthetic rubber, butadiene, neodymium catalytic system.