

Об алгоритме моделирования процесса полимеризации изопрена в каскаде реакторов с использованием метода Монте-Карло

Т.А. Михайлова¹, Э.Н. Мифтахов¹, В.А. Михайлов², С.И. Мустафина¹

¹Башкирский государственный университет, Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 450076

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская 18, Казань, Россия, 420008

Аннотация. В статье описывается алгоритм моделирования процесса полимеризации изопрена на основе метода Монте-Карло. Алгоритм может быть использован для моделирования процессов полимеризации, осуществляемых в периодическом или непрерывном режиме. Также учитывается возможная полицентровость применяемого катализатора. Построенная на основе этого алгоритма модель позволяет исследовать свойства продукта полимеризации и рассчитывать молекулярно-массовое распределение для различных моментов времени.

1. Введение

В настоящее время производство полимерных материалов занимает одно из ведущих мест в отечественной химической промышленности. В связи с этим исследования процессов полимеризации представляют собой большой интерес для современной науки. Эта область дает наилучшие возможности для изучения статистических особенностей и факторов, влияющих на них, и позволяет с высокой точностью описывать физические процессы [1]. Одним из наиболее распространенных полимерных материалов промышленного назначения является каучук на основе изопрена. Но его производство представляет собой сложный технологический процесс, проводящийся в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта. Данный процесс осуществляется непрерывным способом в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов, каждый из которых представляет собой реактор идеального смешения [2]. Изучение производства полиизопрена представляет собой трудоемкий процесс, но становится возможным при построении математической модели, что позволяет прогнозировать изменение свойств получаемого продукта в зависимости от рецептуры и условий ведения процесса.

2. Применение метода Монте-Карло в построении алгоритма моделирования процесса полимеризации изопрена, осуществляемого в периодическом режиме

При описании математических моделей процессов полимеризации условно выделяются кинетический и статистический подходы. Кинетический подход заключается в составлении и решении кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе. Он может быть успешно использован для расчета усредненных молекулярных характеристик полимера. Статистический подход основывается на вычислении вероятностей протекания реакций, возможных в данный момент времени, и случайном числе, которое

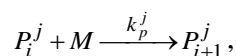
предопределяет тип и количество моделируемых реакций. Каждое звено растущей полимерной цепи рассматривается как конкретный случайный процесс условного движения вдоль полимерной молекулы, при этом вероятность реализации случайного процесса считается равной доле соответствующих ей молекул среди всех остальных в реакционной системе. Данный подход представляет интерес для исследования структуры сополимера.

Методом, его реализующим, является метод Монте-Карло. В его основе лежит имитация поведения химической системы с учетом протекания реакций, модель при этом представляет собой совокупность частиц, соответствующих отдельным молекулам или макромолекулам. Это позволяет накапливать информацию о количестве, длине и составе образующихся макромолекул полимера и в любой момент времени получать действительные значения молекулярных характеристик продукта полимеризации, что позволяет наблюдать за ним в динамике [3].

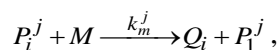
Применим статистический подход к моделированию процесса полимеризации изопрена. Предварительно необходимо выписать кинетическую схему процесса, для чего необходимо иметь в виду количество типов активных центров, участвующих в процессе, что может зависеть от условий и способа приготовления катализатора. В работе [2] было рассмотрено применение модифицированного подхода с использованием в технологической схеме трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, что показало наличие в системе не более двух типов активных центров. Описанная в работе кинетическая схема процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы имеет вид:

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

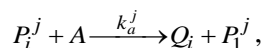
1. Рост цепи



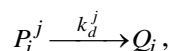
2. Передача цепи на мономер



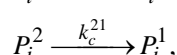
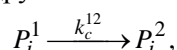
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)



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 полимера 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 [4].

Далее опишем алгоритм моделирования в виде последовательности шагов.

Шаг 1. Преобразуем константы скоростей элементарных реакций:

$\tilde{k} = k$ для реакций первого порядка;

$\tilde{k} = \frac{k}{V \cdot N_A}$ для реакций второго порядка (V - объем реакционной смеси (количество

молекул), N_A - число Авогадро).

Шаг 2. Вычислим скорость каждой реакции: $R_i = \tilde{k}_i \cdot X_A \cdot X_B$, где \tilde{k}_i – константа скорости i -й реакции, в которой участвуют реагенты A и B ; X_A , X_B – концентрации реагентов. Посредством их суммирования получим общую скорость реакции $R_{sum} = R_1 + R_2 + \dots + R_n$, где n – число элементарных реакций кинетической схемы процесса.

Шаг 3. Вычислим вероятность осуществления каждой реакции в данный момент времени: $p_i = \frac{R_i}{R_{sum}}$, $i = 1..n$. Очевидно, что $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Шаг 4. Сгенерируем равномерно распределенное случайное число r на отрезке от 0 до 1 и подберем такое значение k , чтобы имело место неравенство: $\sum_{i=1}^{k-1} p_i < r < \sum_{i=1}^k p_i$.

Следовательно, в результате имитационного выбора должна произойти реакция под индексом k .

Шаг 5. Продолжая рассуждения, аналогичным образом выстроим всю схему проведения реакции.

3. Модификация алгоритма моделирования методом Монте-Карло процесса полимеризации изопрена, осуществляемого в непрерывном режиме

Рассматриваемый процесс в промышленных условиях проводится в непрерывном режиме в каскаде реакторов, в связи с этим теряет смысл понятие времени реакции. Следовательно, стоит говорить только о некотором среднем времени пребывания в реакторе как о случайной величине, которая характеризуется вероятностной функцией распределения.

Ранее, в работе [3] была описана необходимость учета распределения частиц по времени пребывания для процессов, протекающих в каскаде реакторов. Обозначим вероятность того, что частица проводит время от t до $t + dt$ в текущем реакторе, через $p(t)dt$. Расчет величины $p(t)$ зависит от типа используемых реакторов. Реакторы, применяемые в промышленности для ведения исследуемого процесса, относятся к реакторам идеального смешения, для которых $p(t)$ рассчитывается по формуле:

$$p(t) = \left(\frac{n}{\tau}\right)^n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{\tau}}, \quad (1)$$

где n – количество реакторов в системе, τ – среднее время пребывания реакционной смеси в одном реакторе (ч) [5]. При этом стоит отметить, что пик кривой, построенной согласно распределению (1), соответствует среднему времени пребывания реакционной смеси в одном реакторе.

Преобразуем построенный ранее алгоритм.

Шаг 5. Для выбранной реакции рассчитаем время ее моделирования Δt_j согласно формуле

$$\Delta t = \frac{1}{R_{sum}} \ln\left(\frac{1}{r_2}\right) \quad (2)$$

а для каждой образованной или оборванной в результате шага 4 частицы рассчитаем ее время выхода из текущего реактора t_{ex} :

$$t_{ex} = t + t_{dm},$$

где t – текущее время моделирования процесса с его начала, t_{dm} – время пребывания молекулы в текущем реакторе, вычисленное согласно распределению (1).

Шаг 6. Повторим последовательность действий с шага 3 по шаг 6 для каждого реактора каскада ($j = \overline{1, m}$).

Шаг 7. Изменим общее время моделирования, увеличив его на минимальное время моделирования реакции во всех реакторах

$$t = t + \min_{j=1,m} \Delta t_j.$$

Шаг 8. Для каждого реактора каскада переведем в следующий реактор все молекулы, время выхода которых меньше общего времени протекания процесса: $t_{ex} \leq t$. после этого возвратимся к шагу 2.

Шаг 9. Продолжая рассуждения и повторяя последовательность шагов с 2 по 9, выстроим всю схему моделирования процесса. При этом необходимо с заданным периодом добавлять в первый реактор новую порцию реакционной смеси с расчетом времени пребывания в первом реакторе, вычисленного согласно распределению (1) для каждой новой частицы.

4. Особенности программной реализации алгоритма

Поскольку алгоритм метода Монте-Карло имитирует формирование полимера на уровне частиц, то в случае программной реализации алгоритма необходима правильная организация хранения всех исходных и получаемых данных. Информация о состоянии частиц в реакторах каскада хранится в общем массиве, размерность которого равна количеству реакторов в каскаде. Каждая ячейка массива содержит вектор (динамический массив), хранящаяся в котором информация зависит от типа молекулы:

- для молекул мономера и АОС соответствующий динамический массив содержит время выхода частицы из текущего реактора (перехода в следующий реактор);
- для растущих (активных) и «мертвых» (неактивных) макромолекул полимера для каждого типа активного центра динамический массив содержит информацию о количестве мономера в цепи.

При этом стоит отметить, что макромолекулам полимера соответствуют аналогичные массивы для хранения их времени выхода из текущего реактора (упорядоченные согласно увеличению времени выхода). При переводе частицы в следующий реактор происходит ее удаление, а индексация оставшихся объектов автоматически изменяется.

Описанная организация хранения благодаря преимуществам метода Монте-Карло позволяет получать информацию об общем количестве макромолекул полимера в каждом из реакторов, длине и составе каждой цепи, значения молекулярно-массовых и вязкостных характеристик полимера, в частности общее молекулярно-массовое распределение и отдельно для каждого типа активных центров.

5. Благодарности

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

6. Литература

- [1] Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
- [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] Михайлова, Т.А. Моделирование непрерывного процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров, С.А. Мустафина // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – № 2. – С. 210-217.
- [4] 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.

- [5] Rawlings, J.B. Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals / J.B. Rawlings, J.G. Ekerdt – Madison: Nob Hill Publishing, 2002. – 610 p.

About an algorithm for modeling the isoprene polymerization process in the cascade of reactors using the Monte Carlo method

T.A. Mikhailova¹, E.N. Miftakhov¹, V.A. Mikhailov², S.I. Mustafina¹

¹Bashkir State University, Zaki Validi st. 32, Ufa, Russia, 450076

²Kazan (Volga region) Federal University, Kremlyovskaya st. 18, Kazan, Russia, 420008

Abstract. The article describes an algorithm for modeling the isoprene polymerization process based on the Monte Carlo method. The algorithm can be used to simulate polymerization processes carried out in batch or continuous mode. The possible polycentricity of the catalyst used is also taken into account. The model on the basis of this algorithm makes it possible to study the properties of the polymerization product and calculate the molecular weight distribution for different points in time.