

# Моделирование и численное исследование физико-химических закономерностей 1,4-цис-полиизопрена, полученного в присутствии модифицированных каталитических систем

Э. Н. МИФТАХОВ<sup>†</sup>, С. А. МУСТАФИНА, С. И. СПИВАК

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>†</sup>Контактный автор: Мифтахов Эльдар Н., e-mail: promif@mail.ru

Поступила 10 марта 2020 г., доработана 20 марта 2020 г., принята в печать 13 апреля 2020 г.

Построена математическая модель, описывающая процесс получения полиизопрена в присутствии микрогетерогенных титансодержащих каталитических систем с учетом динамики активных центров. Построение модели носило поэтапный характер, при котором модель, описывающая периодический процесс, была дополнена рекуррентными соотношениями с целью описания процесса в каскаде реакторов идеального перемешивания. Численное решение прямой задачи позволило провести анализ молекулярно-массового распределения получаемого продукта в зависимости от исходной загрузки.

*Ключевые слова:* полимер, модель, моделирование, изопрен, прямая задача, каучук, молекулярно-массовое распределение.

*Цитирование:* Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Спивак С.И. Моделирование и численное исследование физико-химических закономерностей 1,4-цис-полиизопрена, полученного в присутствии модифицированных каталитических систем. Вычислительные технологии. 2020; 25(3):7–17.

## Введение

Производство полимерных материалов занимает одно из ведущих мест в современной химической промышленности. Огромную их долю составляет синтетический каучук на основе изопрена, который по своим свойствам и структуре близок к натуральному каучуку. Данный продукт получают в процессе растворной полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем типа Циглера — Натта, характеризующихся высокой стереоспецифичностью. Наиболее массовое направление в данном сегменте представляет промышленное производство изопренового каучука марки СКИ-3, для создания которого используется каталитическая система  $TiCl_4$ -ТИБА (триизобутилалюминий —  $Al(i-C_4H_9)_3$ ), модифицированная различными добавками.

Серьезным вопросом при исследовании процессов является изучение физико-химических закономерностей, формируемых в результате полицентрового характера каталитической системы. Одним из эффективных способов регулирования числа типов активных центров без изменения химического состава реакционной смеси является гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках [1]. Математическое исследование

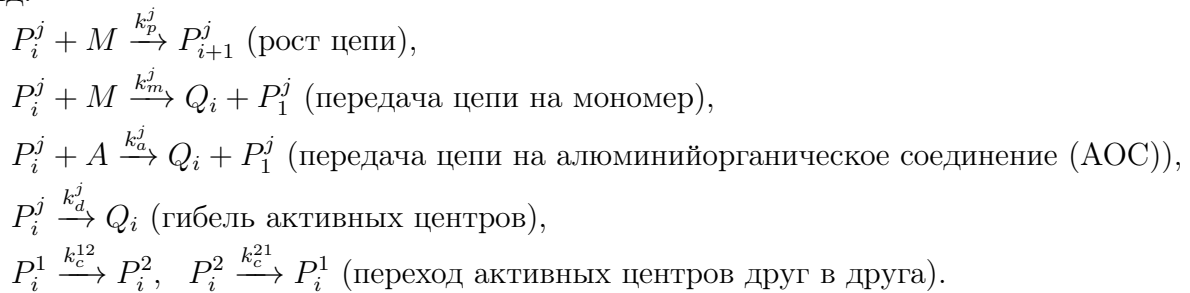
свойств продукта, полученного в результате процесса полимеризации изопрена в присутствии модифицированных каталитических систем на основе титана, представляет большой интерес. Построение математической модели позволит не только предсказывать свойства получаемого продукта, но и планировать оптимальный режим ведения производства.

Современная тенденция при моделировании химико-технологических процессов предполагает переход от отдельных реакторов к сложным схемам, состоящим из множества аппаратов. Для облегчения анализа и построения системы моделирования представим структуру блока, воспроизводящего модель реактора, следующим образом: на первом этапе опишем кинетический модуль процесса, на втором — макрокинетический модуль, учитывающий гидродинамические и энергетические закономерности, на третьем этапе проведем контроль качественных показателей.

## 1. Моделирование периодического процесса полимеризации

Для построения математического описания необходимо определить основные превращения в ходе процесса, а также всевозможные промежуточные и конечные вещества. Исследуемый процесс является сложным и протекает как ряд параллельных и последовательных превращений, представляющих собой отдельные стадии всего химического процесса. Для описания математической модели и ее численного расчета будем использовать кинетический подход [2], заключающийся в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе полимеризации. Для вывода уравнений будем использовать условия материального баланса по каждому компоненту реакции на основании составленной кинетической схемы процесса. От полноты описания кинетической схемы зависят точность получаемых результатов и степень их достоверности.

Ранее проведенные исследования [3] показали, что для титансодержащей каталитической системы в условиях ее модификации в турбулентных потоках характерно участие двух типов активных центров. Путем решения обратной задачи [4] формирования молекулярно-массового распределения получена концентрация активных центров (АЦ). Кроме того, при составлении кинетического механизма примем гипотезу о том, что стадия иницирования — не лимитирующая. В условиях данного допущения иницирование является мгновенным [5]. Тогда кинетическая схема процесса примет следующий вид:



Здесь  $M$  — мономер,  $A$  — концентрация АОС,  $j = 1, 2$ , характеризует тип активного центра;  $P_i^j$  — активная (“растущая”) цепь полимера длиной  $i$  на  $j$ -м типе активных центров;  $Q_i$  — неактивная (“мертвая”) цепь полимера длиной  $i$ ;  $k_p^j, k_m^j, k_a^j, k_d^j, k_c^{jk}$  — константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи на мономер, передачи на АОС, гибели активных центров и передачи активных центров друг в друга соответственно.

Для процессов, протекающих по механизму полимеризации, характерно различие получающихся макромолекул по длине. Поэтому для оценки молекулярной массы продукта применяется молекулярно-массовое распределение (ММР). Для анализа ММР вводятся понятия моментов активных и неактивных цепей, различающихся типом активного центра на ее конце [6]:

$$\mu_j^1 = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^1, \quad \mu_j^2 = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j P_i^2, \quad \eta_j^1 = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^1, \quad \eta_j^2 = \sum_{i=2}^{+\infty} i^j Q_i^2.$$

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

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_j^1}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dP_i^1}{dt}, & \frac{d\mu_j^2}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dP_i^2}{dt}, \\ \frac{d\eta_j^1}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dQ_i^1}{dt}, & \frac{d\eta_j^2}{dt} &= \sum_{i=2}^{+\infty} i^j \frac{dQ_i^2}{dt}. \end{aligned}$$

На основе выписанной кинетической схемы с учетом закона действующих масс запишем систему обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующих изменение концентраций всех действующих в системе реагентов:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M \left( \sum_{i=0}^{+\infty} P_i^1 (k_p^1 + k_m^1) + \sum_{i=0}^{+\infty} P_i^2 (k_p^2 + k_m^2) \right), \\ \frac{dA}{dt} &= -A \left( k_a^1 \sum_{i=0}^{+\infty} P_i^1 + k_a^2 \sum_{i=0}^{+\infty} P_i^2 \right), \\ \frac{dP_1^1}{dt} &= -k_p^1 M P_1^1 + (k_m^1 M + k_a^1 A) \sum_{i=2}^{+\infty} P_i^1 - k_d^1 P_1^1 + k_c^{21} P_1^2 - k_c^{12} P_1^1, \\ \frac{dP_1^2}{dt} &= -k_p^2 M P_1^2 + (k_m^2 M + k_a^2 A) \sum_{i=2}^{+\infty} P_i^2 - k_d^2 P_1^2 + k_c^{12} P_1^1 - k_c^{21} P_1^2, \\ \frac{dQ_1^1}{dt} &= k_m^1 M P_1^1 + k_a^1 A P_1^1 + k_d^1 P_1^1, \\ \frac{dQ_1^2}{dt} &= k_m^2 M P_1^2 + k_a^2 A P_1^2 + k_d^2 P_1^2, \\ \frac{dP_i^1}{dt} &= k_p^1 M (P_{i-1}^1 - P_i^1) - k_m^1 M P_i^1 - k_a^1 A P_i^1 - k_d^1 P_i^1 - k_c^{12} P_i^1 + k_c^{21} P_i^2, \\ \frac{dP_i^2}{dt} &= k_p^2 M (P_{i-1}^2 - P_i^2) - k_m^2 M P_i^2 - k_a^2 A P_i^2 - k_d^2 P_i^2 + k_c^{12} P_i^1 - k_c^{21} P_i^2, \\ \frac{dQ_i^1}{dt} &= k_m^1 M P_i^1 + k_a^1 A P_i^1 + k_d^1 P_i^1, \\ \frac{dQ_i^2}{dt} &= k_m^2 M P_i^2 + k_a^2 A P_i^2 + k_d^2 P_i^2. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

В силу достаточно большой длины образующихся макромолекул система дифференциальных уравнений (1) содержит практически суммы порядка  $10^5$ – $10^6$ . С помощью математического метода моментов [7] преобразуем полученную систему к системе дифференциальных уравнений конечной размерности относительно статистических моментов молекулярно-массового распределения полиизопрена:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dM}{dt} = -MP_1^1 (k_p^1 + k_m^1) - MP_1^2 (k_p^2 + k_m^2) - M\mu_0^1 (k_p^1 + k_m^1) - M\mu_0^2 (k_p^2 + k_m^2), \\
\frac{dA}{dt} = -k_a^1 AP_1^1 - k_a^2 AP_1^2 - k_a^1 A\mu_0^1 - k_a^2 A\mu_0^2, \\
\frac{dP_1^1}{dt} = -k_p^1 MP_1^1 + \mu_0^1 (k_m^1 M + k_a^1 A) - k_d^1 P_1^1 - k_c^{12} P_1^1 + k_c^{21} P_1^2, \\
\frac{dP_1^2}{dt} = -k_p^2 MP_1^2 + \mu_0^2 (k_m^2 M + k_a^2 A) - k_d^2 P_1^2 + k_c^{12} P_1^1 - k_c^{21} P_1^2, \\
\frac{dQ_1^1}{dt} = k_m^1 MP_1^1 + k_a^1 AP_1^1 + k_d^1 P_1^1, \\
\frac{dQ_1^2}{dt} = k_m^2 MP_1^2 + k_a^2 AP_1^2 + k_d^2 P_1^2, \\
\frac{d\mu_0^1}{dt} = k_p^1 MP_1^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_0^1 + k_c^{21} \mu_0^2, \\
\frac{d\mu_0^2}{dt} = k_p^2 MP_1^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_0^2 + k_c^{12} \mu_0^1, \\
\frac{d\eta_0^1}{dt} = (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_0^1, \\
\frac{d\eta_0^2}{dt} = (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_0^2, \\
\frac{d\mu_1^1}{dt} = 2k_p^1 MP_1^1 + k_p^1 M\mu_0^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_1^1 + k_c^{21} \mu_1^2, \\
\frac{d\mu_1^2}{dt} = 2k_p^2 MP_1^2 + k_p^2 M\mu_0^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_1^2 + k_c^{12} \mu_1^1, \\
\frac{d\eta_1^1}{dt} = (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_1^1, \\
\frac{d\eta_1^2}{dt} = (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_1^2, \\
\frac{d\mu_2^1}{dt} = 4k_p^1 MP_1^1 + k_p^1 M\mu_0^1 + 2k_p^1 M\mu_1^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_2^1 + k_c^{21} \mu_2^2, \\
\frac{d\mu_2^2}{dt} = 4k_p^2 MP_1^2 + k_p^2 M\mu_0^2 + 2k_p^2 M\mu_1^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_2^2 + k_c^{12} \mu_2^1, \\
\frac{d\eta_2^1}{dt} = (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_2^1, \\
\frac{d\eta_2^2}{dt} = (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_2^2, \\
\frac{d\mu_3^1}{dt} = 8k_p^1 MP_1^1 + 3k_p^1 M (\mu_2^1 + \mu_1^1) + k_p^1 M\mu_0^1 - (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_3^1 + k_c^{21} \mu_3^2, \\
\frac{d\mu_3^2}{dt} = 8k_p^2 MP_1^2 + 3k_p^2 M (\mu_2^2 + \mu_1^2) + k_p^2 M\mu_0^2 - (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_3^2 + k_c^{12} \mu_3^1, \\
\frac{d\eta_3^1}{dt} = (k_m^1 M + k_a^1 A + k_d^1) \mu_3^1, \\
\frac{d\eta_3^2}{dt} = (k_m^2 M + k_a^2 A + k_d^2) \mu_3^2,
\end{array} \right. \quad (2)$$

где  $\mu_i^1, \mu_i^2$ , и  $\eta_i^1, \eta_i^2$  — моменты молекулярно-массового распределения активных и неактивных цепей соответственно.

Начальные условия для системы (2) имеют вид

$$\begin{aligned} M(0) &= M_0, \quad A(0) = A_0, \\ P_1^j(0) &= P_0^j, \quad Q(0) = 0, \\ \mu_i^1(0) &= \mu_i^2(0) = \eta_i^1(0) = \eta_i^2(0) = 0, \quad i = 0..3. \end{aligned} \quad (3)$$

Построенная система дифференциальных уравнений (2) с начальными условиями (3) представляет собой математическую модель процесса полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе с учетом динамики активных центров.

## 2. Переход к непрерывным промышленным реакторным системам

Реальный масштаб промышленного производства полиизопрена предусматривает непрерывный режим ведения, для которого оказывается недостаточно кинетического описания, построенного на первом этапе. Дополним модель макрокинетическим модулем, который будет учитывать всевозможные энергетические и гидродинамические закономерности ведения процесса.

В условиях действующего производства промышленные реакторы, образующие полимеризационный каскад, относятся к реакторам идеального перемешивания, среднее время пребывания в которых реакционной смеси составляет  $\theta$ . Кроме того, в системе отсутствуют значительные градиенты температуры и концентраций реагентов в реакторе. С учетом этого можно использовать следующие рекуррентные соотношения между моментами молекулярно-массового распределения:

$$\theta \frac{dm_j^{(k)}}{dt} = m_j^{(k-1)} - m_j^{(k)} + \theta \left( \frac{dm_j^*}{dt} \right)^{(k)}. \quad (4)$$

Выражение (4) лучше использовать в виде

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)}}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (5)$$

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

С учетом (5) модифицируем систему дифференциальных уравнений (2), (3) и напишем ее до моментов 2-го порядка включительно:

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{dM^{(k)}}{dt} &= \frac{M^{(k-1)} - M^{(k)}}{\theta^{(k)}} - M^{(k)} P_1^{1(k)} (k_p^1 + k_m^1) - M^{(k)} P_1^{2(k)} (k_p^2 + k_m^2) - \\
&\quad - M^{(k)} \mu_0^{1(k)} (k_p^1 + k_m^1) - M^{(k)} \mu_0^{2(k)} (k_p^2 + k_m^2), \\
\frac{dA^{(k)}}{dt} &= \frac{A^{(k-1)} - A^{(k)}}{\theta^{(k)}} - k_a^1 A^{(k)} P_1^{1(k)} - k_a^2 A^{(k)} P_1^{2(k)} - k_a^1 A^{(k)} \mu_0^{1(k)} - k_a^2 A^{(k)} \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{dP_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{P_1^{1(k-1)} - P_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + \mu_0^{1(k)} (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)}) - k_d^1 P_1^{1(k)} - \\
&\quad - k_c^{12} P_1^{1(k)} + k_c^{21} P_1^{2(k)}, \\
\frac{dP_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{P_1^{2(k-1)} - P_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} - k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + \mu_0^{2(k)} (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)}) - k_d^2 P_1^{2(k)} + \\
&\quad + k_c^{12} P_1^{1(k)} - k_c^{21} P_1^{2(k)}, \\
\frac{dQ_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{Q_1^{1(k-1)} - Q_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_a^1 A^{(k)} P_1^{1(k)} + k_d^1 P_1^{1(k)}, \\
\frac{dQ_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{Q_1^{2(k-1)} - Q_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + k_m^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_a^2 A^{(k)} P_1^{2(k)} + k_d^2 P_1^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_0^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_0^{1(k-1)} - \mu_0^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_0^{1(k)} + k_c^{21} \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_0^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_0^{2(k-1)} - \mu_0^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} - (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_0^{2(k)} + k_c^{12} \mu_0^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_0^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_0^{1(k-1)} - \eta_0^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1) \mu_0^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_0^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_0^{2(k-1)} - \eta_0^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2) \mu_0^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_1^{1(k-1)} - \mu_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^1 M^{(k)} \mu_0^{1(k)} + k_c^{21} \mu_1^{2(k)} - \\
&\quad - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_1^{1(k)}, \\
\frac{d\mu_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_1^{2(k-1)} - \mu_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + 2k_p^2 M^{(k)} P_1^{2(k)} + k_p^2 M^{(k)} \mu_0^{2(k)} + k_c^{12} \mu_1^{1(k)} - \\
&\quad - (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_1^{2(k)}, \\
\frac{d\eta_1^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_1^{1(k-1)} - \eta_1^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1) \mu_1^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_1^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_1^{2(k-1)} - \eta_1^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2) \mu_1^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_2^{1(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{1(k-1)} - \mu_2^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^1 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^1 M^{(k)} \mu_0^{1(k)} + 2k_p^1 M^{(k)} \mu_1^{1(k)} - \\
&\quad - (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1 + k_c^{12}) \mu_2^{1(k)} + k_c^{21} \mu_2^{2(k)}, \\
\frac{d\mu_2^{2(k)}}{dt} &= \frac{\mu_2^{2(k-1)} - \mu_2^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + 4k_p^2 M^{(k)} P_1^{1(k)} + k_p^2 M^{(k)} \mu_0^{2(k)} + 2k_p^2 M^{(k)} \mu_1^{2(k)} - \\
&\quad - (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2 + k_c^{21}) \mu_2^{2(k)} + k_c^{12} \mu_2^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_2^{1(k)}}{dt} &= \frac{\eta_2^{1(k-1)} - \eta_2^{1(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^1 M^{(k)} + k_a^1 A^{(k)} + k_d^1) \mu_2^{1(k)}, \\
\frac{d\eta_2^{2(k)}}{dt} &= \frac{\eta_2^{2(k-1)} - \eta_2^{2(k)}}{\theta^{(k)}} + (k_m^2 M^{(k)} + k_a^2 A^{(k)} + k_d^2) \mu_2^{2(k)}.
\end{aligned} \right. \tag{6}$$

Начальные условия для системы (6) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} M^{(0)}(0) &= M_0^{(0)}, \quad A^{(0)}(0) = A_0^{(0)}, \\ P_1^{(0)}(0) &= P_0^{(0)}, \quad Q^{(0)}(0) = 0, \\ \mu_i^{j(0)}(0) &= \eta_i^{j(0)}(0) = 0, \quad i = 0..3, \quad j = 0..2, \quad s = 1, 2. \end{aligned} \quad (7)$$

Для проверки адекватности построенной математической модели, описывающей процесс полимеризации изопрена в каскаде реакторов идеального перемешивания, проведем вычислительный эксперимент по прогнозу основных молекулярных характеристик.

### 3. Вычислительный эксперимент

Для проверки адекватности математической модели (6), (7) проводилось решение прямой задачи [8]. Для численного решения полученной системы дифференциальных уравнений (8) с начальными условиями (9) применялся алгоритм метода Адамса — Башфорта. Для проведения вычислительного эксперимента задавались условия, близкие к параметрам реального действующего производства:

— каталитическая система —  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА-пипериллен-ДФО в соотношении 1/1/0.2/0.15 моль, причем расход титанового катализатора составил 1 моль  $\text{TiCl}_4$  на 980 моль изопрена;

Кинетические параметры полимеризации изопрена на  $\text{TiCl}_4$ -ТИБА-ПП-ДФО  
Kinetic parameters of the polymerization of isoprene on  $\text{TiCl}_4$ -TIBA-PP-DFO

Константа	1-й тип АЦ	2-й тип АЦ
$k_p$ , л/(моль·мин)	1200	2230
$k_a$ , л/(моль·мин)	5	5
$k_m$ , л/(моль·мин)	1.35	0.34
$k_c$ , 1/МИН	0	0
$k_d$ , 1/МИН	0.01	0.026

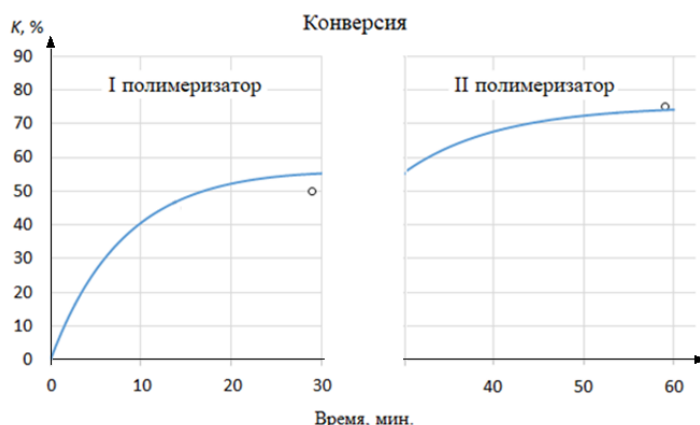


Рис. 1. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений конверсии от времени для каждого полимеризатора

Fig. 1. Time dependence of experimental (points) and calculated (solid line) conversion values on time for each polymerizer

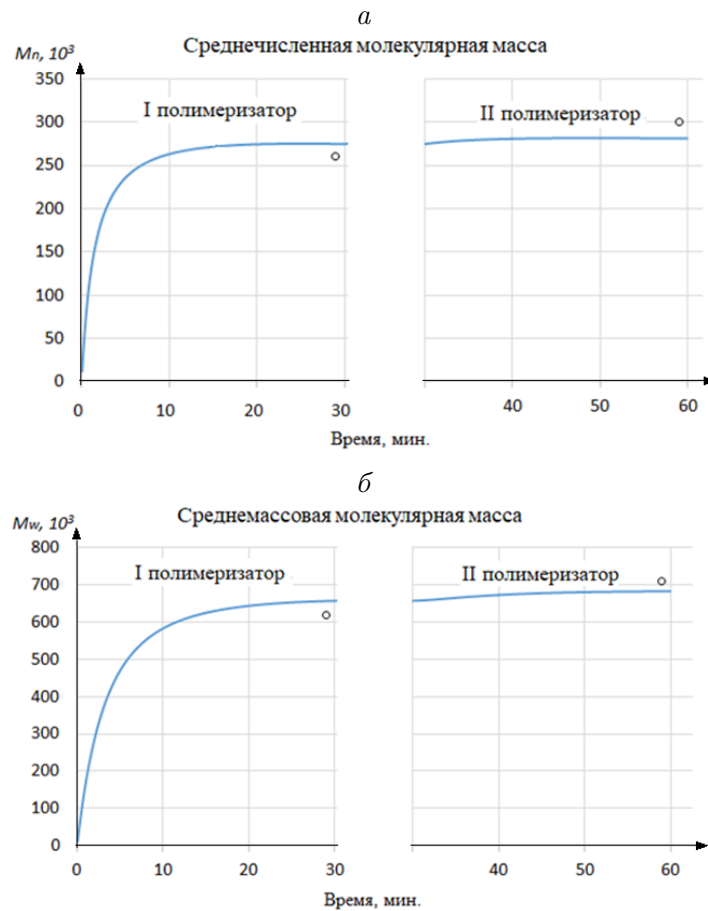


Рис. 2. Зависимости экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные линии) значений среднечисленной (*a*) и среднемассовой молекулярной массы (*b*) от времени для каждого полимеризатора

Fig. 2. Dependence of the experimental (points) and calculated (solid line) values of the number average (*a*) and mass-average molecular weight (*b*) as a function of time for each polymerizer

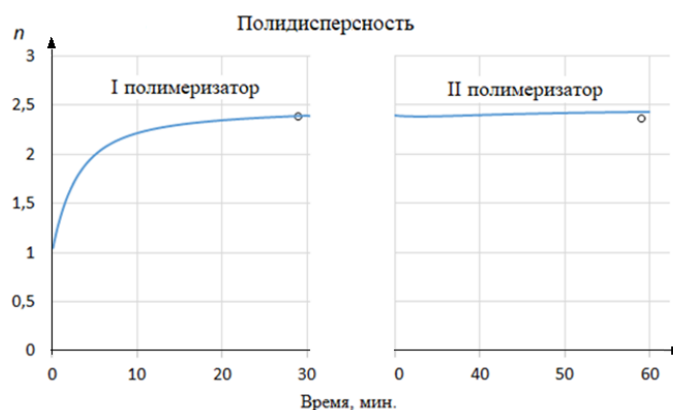


Рис. 3. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) значений полидисперсности от времени для каждого полимеризатора

Fig. 3. Time dependence of experimental (points) and calculated (solid line) polydispersity values on time for each polymerizer



— каскад состоит из двух реакторов идеального перемешивания с рабочим объемом 16.6 м<sup>3</sup> и временем пребывания реакционной смеси 60 мин;

— массовый расход 19 т/ч, из них нагрузка на батарею по мономерам 5.4 т/ч.

На основе заданных условий предварительно были рассчитаны мольные концентрации используемых реагентов: изопрен — 1.388 моль/л; АОС — 0.0014 моль/л; активные центры — 0.0028 моль/л. Значения кинетических параметров, характеризующих скорость той или иной стадии процесса, взяты из работы [9] и приведены в таблице.

Полученные из решения системы дифференциальных уравнений (6), (7) значения моментов использовались для определения зависимостей конверсии, усредненных молекулярных масс и полидисперсности от времени в разрезе каждого полимеризатора (рис. 1–3). Из приведенных зависимостей видно, что значения конверсии и усредненных молекулярных масс удовлетворительно описывают данные результатов промышленного эксперимента, что подтверждает адекватность используемой нами модели.

## Заключение

Построенная математическая модель процесса полимеризации изопрена на каталитической системе TiCl<sub>4</sub>-ТИБА-ПП-ДФО позволяет прогнозировать основные молекулярные характеристики получаемого продукта как для периодического режима ведения процесса, так и для непрерывного. При составлении математической модели учитывался характер полицентровости применяемой каталитической системы, что позволяет производить расчет параметров продукта с учетом динамики активных центров катализатора. В ходе вычислительного эксперимента были рассчитаны зависимости конверсии, усредненных молекулярных характеристик и полидисперсности, характеризующей ширину молекулярно-массового распределения полимера, от времени для каждого полимеризатора. Вычислительный эксперимент для промышленно значимого процесса удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. На основании описанной математической модели разработан программный комплекс [10], позволяющий прогнозировать основные характеристики продукта в зависимости от задаваемой исходной загрузки.

**Благодарности.** Исследование выполнено в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы FZWU-2020-0027).

## Список литературы

- [1] Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука; 2008: 348.
- [2] Жаворонков Д.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Захаров В.П. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем. Вестник Башкирского гос. ун-та. 2018; 23(4):1079–1083.
- [3] 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; 34(3):69–75.

- [4] **Монаков Ю.В., Сигаева Н.Н., Уразбаев В.Н.** Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ.; 2005: 397.
- [5] **Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М.** Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия; 2004: 252.
- [6] **Miftakhov E., Mustafina S., Medvedeva O., Zhavoronkov D., Mustafina S.** Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodymium catalytic systems. IOP Conf. Series Earth and Environmental Science. 2019; (282):012030. DOI:10.1088/1755-1315/282/1/012030.
- [7] **Кафаров В.В., Глебов М.Б.** Математическое моделирование основных процессов химических производств: Учеб. пособие. для вузов. М.: Высшая школа; 1991: 400.
- [8] **Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Спивак С.И.** Решение прямой и обратной кинетических задач для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом. Вестник Башкирского гос. ун-та. 2011; 16(2):336–338.
- [9] **Бигаева Л.А., Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Усманов А.С., Зиганшина А.С., Улитин Н.В.** Изучение кинетической неоднородности титансодержащих каталитических систем с помощью решения обратных задач. Вестник технологического ун-та. 2015; 18(1): 7–12.
- [10] **Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.** Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем. Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020610226. Реестр программ для ЭВМ. Дата рег. 10.01.2020.

## **Modelling and numerical study of the physicochemical laws of 1,4-cis-polyisoprene obtained in the presence of modified catalytic systems**

**MIFTAKHOV ELДАР N.\*, MUSTAFINA SVETLANA A., SPIVAK SEMEN I.,**  
Bashkir State University, 450076, Ufa, Russia

\*Corresponding author: Miftakhov Eldar N., e-mail: [promif@mail.ru](mailto:promif@mail.ru)

*Received March 10, 2020, revised March 20, 2020, accepted April 13, 2020*

### **Abstract**

The aim of this work is building a mathematical model that describes the process of producing polyisoprene in the presence of microheterogeneous titanium-containing catalytic systems, taking into account the dynamics of active centers and numerical calculation of the main physicochemical properties of the resulting product. The main methodology for compiling the mathematical model is the application of the kinetic approach, which consists of compiling and numerically solving the kinetic equations for all types of particles involved in the process. Previously, the distribution of active centers of the applied catalytic system was studied. The confirmed polycentricity of the used catalyst, represented by two types of active centers, is reflected in the nature of the description

of the mathematical model. To reduce the system of differential equations to the final form, the method of moments was applied, which allows evaluating the complex properties of the obtained product by its averaged molecular characteristics. A model that permits describing the scale of batch reactors was modified by a macrokinetic module that takes into account possible energy and hydrodynamic laws of the process. For this, recurrence relations were introduced that are valid for the description of continuous mixing reactors. The software package developed by the authors of the work allows carrying out a computational experiment for various technological conditions for conducting a continuous process. Based on the results of its launch, the dependences of conversion and averaged molecular characteristics on time in the context of each polymerizer were obtained. Thus, the numerical solution of the direct problem is capable analyzing the molecular weight distribution of the obtained product depending on various parameters of the initial load, for both the batch and continuous modes of the process. The dependences obtained by calculation showed satisfactory agreement with experimental data.

*Keywords:* polymer, model, modelling, isoprene, direct task, rubber, molecular weight distribution.

*Citation:* Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Spivak S.I. Modelling and numerical study of the physicochemical laws of 1,4-cis-polyisoprene obtained in the presence of modified catalytic systems. Computational Technologies. 2020; 25(3):7–17. (In Russ.)

**Acknowledgements.** The study was carried out under the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (scientific code FZWU-2020-0027).

#### References

1. Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Deberdeev R.Ya. Fiziko-khimicheskie osnovy protekaniya bystrykh zhidkofaznykh protsessov [Fundamentals of the path of fast liquid-phase physico-chemical processes]. Moscow: Nauka; 2008: 348. (In Russ.)
2. Zhavoronkov D.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Nasyrov I.Sh., Zakharov V.P. Modeling and theoretical research polymerization process isoprene in presence microheterogeneous neodymium catalytic systems. Bulletin of Bashkir Univ. 2018; 23(4):1079–1083. (In Russ.)
3. Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Berlin A.A., Nasyrov I.Sh., Zhavoronkov D.A., Zakharova E.M. Kinetic heterogeneity of titanium and neodymium catalysts for the production of 1,4-cis-polyisoprene. Chemical Physics. 2015; 34(3):69–75. (In Russ.)
4. Monakov Y.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ.; 2005: 397.
5. Usmanov T.S., Spivak S.I., Usmanov S.M. Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovykh raspredeleniy [Inverse problems in the formation of distributions of molecular mass]. Moscow: Khimiya; 2004: 252. (In Russ.)
6. Miftakhov E., Mustafina S., Medvedeva O., Zhavoronkov D., Mustafina S. Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodymium catalytic systems. IOP Conf. Series Earth and Environ. Sci. 2019; (282):012030. DOI:10.1088/1755-1315/282/1/012030.
7. Kafarov V.V., Glebov M.B. Matematicheskoe modelirovanie osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv. Uchebnoe posobie dlya vuzov [Mathematical modelling of the main processes of chemical production]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1991: 400.
8. Miftakhov E.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A., Spivak S.I. Solving direct and inverse kinetic problems for the process of emulsion copolymerization of butadiene with styrene. Bulletin of Bashkir Univ. 2011; 16(2):336–338. (In Russ.)
9. Bigaeva L.A., Usmanov S.M., Gaysin F.R., Usmanov A.S., Ziganshina A.C., Ulitin N.V. Study of kinetic heterogeneity of titanium-containing catalytic systems by solving inverse problems. Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta. 2015; 18(1):7–12. (In Russ.)
10. Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Reshenie pryamoy zadachi nepreryvnogo protsessa polimerizatsii izoprena v prisutstvii mikroheterogenykh kataliticheskikh sistem v kaskade reaktorov [Solving the direct problem of a continuous process for polymerization of isoprene in the presence of microheterogeneous catalytic systems]. Federal Service for Intellectual Property (Rospatent). Svidetel'stvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM No. 2020610226. Reestr programm dlya EVM. Date of reg. 10.01.2020. (In Russ.)