

УДК 517.977.5

Математическое моделирование технологической схемы процесса сополимеризации.

© Э. Н. Мифтахов¹, Л. И. Насырова²

Аннотация. В работе построена математическая модель кинетической схемы процесса сополимеризации. При моделировании используется метод моментов. При переходе к непрерывным промышленным реакторным системам учитывается влияние гидродинамического и энергетического уровней.

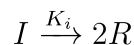
Ключевые слова: сополимеризация, кинетическая схема, метод моментов.

1. Кинетическая схема сополимеризации бутадиена со стиролом

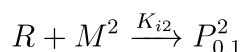
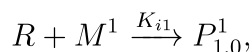
При построении модели сополимеризации будем исходить из того, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевых звена[1]. Поэтому будем рассматривать по четыре элементарных реакции роста и обрыва цепи с участием двух мономеров M^1 и M^2 и двух типов растущих цепей, отличающихся природой концевых звена.

Кинетическая схема сополимеризации бутадиена со стиролом включает в себя следующие стадии:

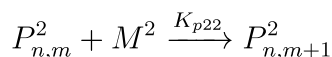
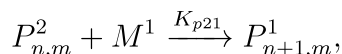
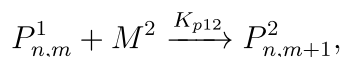
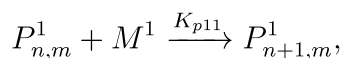
1. Распад инициатора



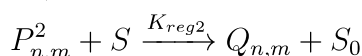
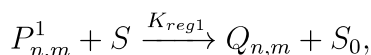
2. Иницирование активных центров



3. Рост цепи



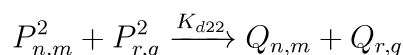
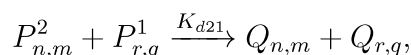
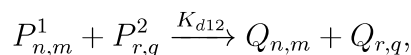
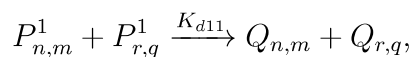
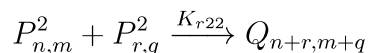
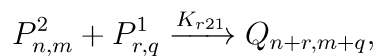
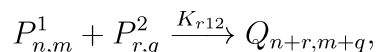
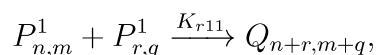
4. Передача цепи



¹Аспирант Стерлитамакской государственной педагогической академии им.Зайнаб Бишевой, г. Стерлитамак; promif@mail.ru.

²Аспирант Стерлитамакской государственной педагогической академии им.Зайнаб Бишевой, г. Стерлитамак; prikladniki@rambler.ru

5. Обрыв цепи (рекомбинация и диспропорционирование)



где M_1, M_2 - мономеры первого и второго типа соответственно; $P_{m,n}$ и $Q_{m,n}$ - соответственно, активные и неактивные цепи полимера длиной $m + n$, состоящей из m звеньев мономера M^1 и n звеньев мономера M^2 ; $k_i, k_p, k_{reg}, k_d, k_r$ - константы элементарных стадий иницирования, роста, передачи цепи, диспропорционирования и рекомбинации соответственно.

2. Математическая модель

Составляя матрицу стехиометрических коэффициентов и умножая ее на вектор-столбец скоростей реакции получим бесконечную систему дифференциальных уравнений (2.1).

Если ограничить длину цепи m или n величиной R , то общее число уравнений в системе (2.1), в лучшем случае составит $3R^2$. Обычно значение R колеблется от 10^3 до 10^5 , так что процесс описывается практически бесконечной системой нелинейных дифференциальных уравнений.

Статическая теория полимеризации исходит из предположения о возможности анализа ММР по средним молекулярным массам M_n , M_w и M_z . Важной характеристикой ММР являются различные соотношения средних молекулярных масс. Анализируя эти соотношения можно получить данные о механизме полимеризации и его особенностях. Для анализа вводятся понятия моментов, обычно применяемые в статистике и теории вероятностей для оценки распределения случайных величин[2].

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{dP_{0,m}^1}{dt} = -k_{p11}M^1P_{0,m}^1 - k_{p12}M^2P_{0,m}^1 - K_{reg1}SP_{0,m}^1 - k_{d11}P_{0,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{d12}P_{0,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r11}P_{0,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{r12}P_{0,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \quad m \geq 0, \\
& \frac{dP_{0,m}^2}{dt} = -k_{p21}M^1P_{0,m}^2 - k_{p22}M^2P_{0,m}^2 + k_{p12}M^2P_{0,m-1}^1 + K_{p22}M^2P_{0,m-1}^2 - \\
& -K_{reg2}SP_{0,m}^2 - k_{d21}P_{0,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{d22}P_{0,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r21}P_{0,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{r22}P_{0,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \quad m \geq 1, \\
& \frac{dP_{n,0}^1}{dt} = -k_{p11}M^1P_{n,0}^1 - k_{p12}M^2P_{n,0}^1 + K_{p11}M^1P_{n-1,0}^1 + k_{p21}M^1P_{n-1,0}^2 - \\
& -K_{reg1}SP_{n,0}^1 - k_{d11}P_{n,0}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{d12}P_{n,0}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r11}P_{n,0}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{r12}P_{n,0}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \quad n \geq 1, \\
& \frac{dP_{n,0}^2}{dt} = -k_{p21}M^1P_{n,0}^2 - k_{p22}M^2P_{n,0}^2 - K_{reg2}SP_{n,0}^2 - k_{d21}P_{n,0}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{d22}P_{n,0}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r21}P_{n,0}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{r22}P_{n,0}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \\
& n \geq 0, \\
& \frac{dP_{n,m}^1}{dt} = -k_{p11}M^1P_{n,m}^1 + k_{p11}M^1P_{n-1,m}^1 - k_{p12}M^2P_{n,m}^1 + K_{p21}M^1P_{n-1,m}^2 - \\
& -K_{reg1}SP_{n,m}^1 - k_{d11}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{d12}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r11}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{r12}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \quad n, m \geq 1 \\
& \frac{dP_{n,m}^2}{dt} = -k_{p21}M^1P_{n,m}^2 + k_{p22}M^2P_{n,m-1}^2 + K_{p12}M^2P_{n,m-1}^1 - k_{p22}M^2P_{n,m}^2 - \\
& -K_{reg2}SP_{n,m}^2 - k_{d21}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - k_{d22}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 - k_{r21}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 - \\
& -k_{r22}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2, \quad n, m \geq 1 \\
& \frac{dQ_{n,m}}{dt} = k_{d11}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 + K_{d12}P_{n,m}^1 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 + K_{d21}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^1 + \\
& + K_{d22}P_{n,m}^2 \sum_{r,q=0}^{\infty} P_{r,q}^2 + \frac{k_{r11}}{2}P_{n,m}^1 \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^m P_{n-r,m-q}^1 + \frac{k_{r12}}{2}P_{n,m}^1 \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^m P_{n-r,m-q}^2 + \\
& + \frac{k_{r21}}{2}P_{n,m}^2 \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^m P_{n-r,m-q}^1 + \frac{k_{r22}}{2}P_{n,m}^2 \sum_{r=0}^n \sum_{q=0}^m P_{n-r,m-q}^2 + k_{reg1}SP_{n,m}^1 + k_{reg2}SP_{n,m}^2, \\
& n, m \geq 1.
\end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

Моменты молекулярномассового распределения неактивного и активных сополимеров

будем вычислять по формуле[3]:

$$\begin{aligned} \psi_k^Q &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM^1 + mM^2)^k Q_{n,m}, \\ \psi_k^{M^1} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM^1 + mM^2)^k P_{n,m}^1, \\ \psi_k^{M^2} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM^1 + mM^2)^k P_{n,m}^2, \end{aligned} \tag{2.2}$$

где $k = 0, 1, \dots, \infty$.

Вычисление среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы неактивного сополимера будет производиться по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} M_n^Q &= \frac{\psi_1^Q}{\psi_0^Q}, \\ M_w^Q &= \frac{\psi_2^Q}{\psi_1^Q}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

Для нахождения распределения «растущего» полимера используются производящие функции[3]:

$$\begin{aligned} G &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} u_1^n u_2^m P_{n,m}^1, \\ F &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} u_1^n u_2^m P_{n,m}^2. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Для вычисления моментов молекулярномассового распределения используются производящие функции вида:

$$\begin{aligned} G(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nw_a + mw_b} P_{n,m}^1, \\ F(s, u) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} s^{n+m} u^{nw_a + mw_b} P_{n,m}^2, \end{aligned} \tag{2.5}$$

полученные из (2.4) подстановкой $u_1 = su^{w_a}$ и $u_2 = su^{w_b}$ соответственно.

При переходе к непрерывным промышленным реакторным системам необходимо учитывать влияние гидродинамического и энергетического уровней[4].

В случае полной сегрегации ($J = 1$) уравнение на выходе k -го реактора будет иметь вид:

$$m_j^{(k)}(t) = \int_0^t m_j^*(\tau) \psi^{(k)}(t - \tau) d\tau, \tag{2.6}$$

где $\psi(t)$ - известная функция распределения времени пребывания. В случае идеального смешения для каскада из k реакторов(при равных объемах) имеет вид:

$$\psi^{(k)}(t) = \frac{t^{k-1} e^{-\frac{t}{\theta}}}{(k-1)! \theta^k}. \tag{2.7}$$

Модель процесса полимеризации в этом случае запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \bar{Y}^{(k)}(t) = \int_0^t \bar{Y}^*(\tau) \psi^{(k)}(t - \tau) d\tau, \\ \frac{d\bar{Y}^*}{dt} = \bar{R}_y, \\ \bar{Y}^*(0) = \bar{Y}_{00}. \end{cases} \quad (2.8)$$

Если принять во внимание влияние температурного режима, модель реактора непрерывного действия примет вид:

$$\begin{cases} \theta \frac{dT^{(k)}}{dt} = T^{(k-1)} - T^{(k)} + \theta q_R^*(\bar{Y}, T) - K_{\text{хл}}^* (T^{(k)} - T_{\text{хл}}^{\text{вх}}), \\ \theta \frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)} + \theta \bar{R}(\bar{Y}, T), \end{cases} \quad (2.9)$$

где

$$\theta q_R^*(T) = \frac{\theta}{C_p} \sum_{i=1}^s (-\Delta H_i) r_i,$$

$$Q_{\text{хл}} = K_{\text{хл}}^* (T - T_{\text{хл}}^{\text{вх}}) \quad - \text{теплоотвод за счет системы охлаждения,}$$

$$\sum_{i=1}^s (-\Delta H_i) r_i = [(-\Delta H_i) r_i + (-\Delta H_p) r_p + (-\Delta H_{td}) r_{td}],$$

где r_i , r_p , r_{td} - суммарные скорости реакции на стадиях инициирования, роста и обрыва цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Издательский центр “Академия”, 2003. – 368 с.
2. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
3. Ray W.H., Douglas T.I., Godsalve E.W. Molecular weight distribution in copolymer systems. II Free radical copolymerization. // *Macromolecules*, – 1971. – № 4(2). – P. 166–174.
4. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. – М.: Наука, 1991. – 350 с.

Mathematical modeling of technological schemes of copolymerization.

© E. N. Miftakhov³ L. I. Nasyrova⁴

Abstract. In this paper, a mathematical model of the kinetic scheme of the copolymerization. When modeling using moments method. In the transition to a continuous industrial reactor systems consider the effect of hydrodynamic and energy levels.

Key Words: copolymerization, kinetic scheme, method of moments.

³Post graduate student, Sterlitamak Teacher Training Academy after Z. Biyisheva, Sterlitamak; promif@mail.ru.

⁴Post graduate student, Sterlitamak Teacher Training Academy after Z. Biyisheva, Sterlitamak; prikladniki@rambler.ru