

УДК 541(64+24+127)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ  
НА ОЦЕНКУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Крейцер Т. В., Тужина С. Д., Львовский В. Э.*

Математические модели двух уровней детализации, описывающие кинетику полимеризации этилена на катализаторах типа Циггера, позволяют рассчитывать на ЭВМ среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_n$  полимера и ММР. Предложен алгоритм анализа чувствительности расчетных значений концентраций по параметрам модели. Этим методом исследовано влияние ошибки в константах скоростей элементарных реакций на величину  $\bar{M}_n$  (в одноцентровом приближении) и на кривую ММР в случае полицеントрового описания. Зависимость чувствительности от реального времени проведения кинетического эксперимента позволяет обоснованно выбирать интервалы времени для уточнения каждого коэффициента модели.

Одним из важнейших этапов при создании современных крупнотоннажных промышленных производств является разработка математической модели процесса. В частности, метод математического моделирования на ЭВМ находит все большее применение при проектировании ряда процессов полимеризации этилена на комплексных металлоорганических катализаторах [1, 2].

Как известно [3, 4], механизм полимеризации олефинов в присутствии катализаторов типа Циггера существенно изменяется в зависимости от типа комплекса и условий проведения реакции. Тем не менее, как правило, в рамках ионно-координационного механизма можно выделить ряд элементарных стадий, удовлетворительно описывающих кинетику процесса для больших групп каталитических систем. Степень детализации такого описания зависит от задачи моделирования в конкретном случае, в частности от выбора молекулярных характеристик объекта [2]. Так, для оценки  $\bar{M}_n$  достаточно ограничиться предположением об одинаковой реакционной способности всех центров полимеризации, тогда как для расчета ММР полимера в большинстве случаев обязательно учитывать наличие нескольких групп центров роста, различающихся по активности [5].

На обоих уровнях детализации, однако, модель кинетики представляет собой систему с многочисленными обратными связями, которые определяются реакциями образования, взаимного превращения и дезактивации центров роста. Идентификация такой модели представляет собой сложную итеративную процедуру, причем ряд параметров модели не удается однозначно выбрать вследствие недостаточного объема или точности экспериментальных данных. Поэтому представляется весьма важным вопрос, в какой мере надежность прогноза  $\bar{M}_n$  или ММР полимерных цепей, выполненного на основании математической модели, зависит от точности определения ее параметров.

Целью настоящей работы является оценка чувствительности выходных переменных по параметрам модели применительно к двум уровням описа-

ния кинетики полимеризации этилена на комплексных металлоорганических катализаторах типа Циглера.

При разработке данных моделей учитывался ряд особенностей процесса.

1. Процесс протекает в невязком растворителе и образующийся полимер нерастворим в реакционной среде, а потому в условиях интенсивного перемешивания гидродинамический режим в реакторе-полимеризаторе описывается моделью идеального перемешивания.

2. Экспериментально показано, что концентрации этилена и водорода в зоне реакции близки к равновесным. Расчеты параметров фазового равновесия на ЭВМ по методу ЧАО и Сидера приведены в работах [6, 7].

3. Диффузия мономера через пленку полимера к поверхности катализатора и диффузия внутри пор носителя не лимитирует скорость полимеризации [4].

4. Поскольку скорость подвода реагентов к активным центрам выше, чем скорость химической реакции, полагали, что процесс протекает в кинетической области.

Одноцентровая модель построена с учетом элементарных реакций присоединения первой молекулы мономера к потенциально активному центру, роста цепей, переноса цепи на водород и мономер, а также ограничения цепи (спонтанно и при участии примесей). Дезактивация потенциально активных центров и растущих цепей осуществляется при взаимодействии с избытком алюминийорганического соединения и, главным образом, с катализическими ядами, поступающими пропорционально скорости расходования мономера  $v$ .

Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -k_1 c_1 c_m - k_2 c_1 c_4 \\ \frac{dc_2}{dt} &= k_1 c_1 c_m - k_5 c_2 c_4 \\ \frac{dc_3}{dt} &= k_3 c_2 c_H + k_5 c_2 c_4 + k_8 c_2 c_m \\ \frac{dc_4}{dt} &= -k_2 c_1 c_4 - k_5 c_2 c_4 + Av \\ \frac{dc_5}{dt} &= v = c_m (k_4 c_2 + k_1 c_1 + k_8 c_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $c_1$  — концентрация потенциально активных центров, моль/л;  $c_2$  — концентрация растущих цепей, моль/л;  $c_3$  — концентрация цепей, прекративших рост, моль/л;  $c_4$  — концентрация примесей, моль/л;  $c_5$  — концентрация полимера (в молях мономерного звена в 1 литре);  $c_H$  — концентрация водорода в реакционной среде, моль/л;  $c_m$  — концентрация мономера в реакционной среде, моль/л.

Данное описание упростили для частного случая пренебрежимо малого влияния концентрации алкила алюминия  $c_6$  ( $c_6 \gg c_1$ ;  $c_6 \approx \text{const}$ ).

Интегрирование всех рассматриваемых в работе систем дифференциальных уравнений проводили на ЭВМ с использованием специальных численных методов, применяемых для ускоренного решения в случае жестких систем высокого порядка [8].

Под анализом чувствительности модели по параметрам, как обычно, понимали оценку ошибок в величине выходных переменных от погрешности в определении параметров.

Решение системы (1) дает многомерный вектор с концентраций как функцию времени.

Разложим вариацию  $\mathbf{c}$  в ряд и, считая моменты третьего порядка и выше пренебрежимо малыми, получим

$$\text{var}(\mathbf{c}) = \sum_i \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial p_i} \right)^2 \text{var}(p_i) + 2 \sum_i \sum_{i < j} \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial p_i} \right) \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial p_j} \right) \text{cov}(p_i p_j), \quad (2)$$

где  $\text{var}(p_i) = E[(p_i - Ep_i)^2]$  и  $\text{cov}(p_i, p_j) = E[(p_i - Ep_i)(p_j - Ep_j)]$  — элементы ковариационной матрицы  $B$ ;  $\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial p_i}$  — столбцы так называемой матрицы чувствительности  $A = \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{p}} \right)$ .

Здесь  $\mathbf{p}$  — вектор параметров размерности  $m$ ;  $\mathbf{c}$  — вектор концентраций размерности  $n$ .

Размерность матрицы  $A$  равна  $nm$ .

В предположении о некоррелированности параметров модели (1) уравнение (2) преобразуется к виду (например, для  $k$ -й компоненты вектора  $\mathbf{c}$ )

$$\text{var}(c_k) = \sum_i \left( \frac{\partial c_k}{\partial p_i} \right)^2 \text{var}(p_i)$$

Величина  $v_i^k = \left( \frac{\partial c_k}{\partial p_i} \right)^2 \text{var}(p_i)$  характеризует вклад неопределенности  $i$ -го параметра в неопределенность  $k$ -ой выходной переменной. Таким образом, если корреляционная матрица  $R = E$ , а элементы матрицы  $B$  не зависят от времени, полный анализ чувствительности вектора  $\mathbf{c}$  [9], очевидно, заменяется рассмотрением элементов матрицы  $A$  или ее модификаций, таких как  $\left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \ln \mathbf{p}} \right)$  и  $\left( \frac{\partial \ln \mathbf{c}}{\partial \ln \mathbf{p}} \right)$  и т. д.

Вопросы построения ковариационной матрицы  $B$  параметров модели рассмотрены авторами в работе [10].

Элементы матрицы  $A$  можно найти из системы дифференциальных уравнений (1).

Из линейности правых частей (1) по  $k_j$  вытекает существование и непрерывность производных  $\partial c_k / \partial k_j$  [11]. При этом определены и непрерывны вторые смешанные производные функций  $c_k$  по  $t$  и  $k_j$ . Продифференцируем уравнения системы (1) по параметрам

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Phi(\mathbf{c}, \mathbf{p})), \quad \text{где } \Phi_i(\mathbf{c}, \mathbf{p}) = \sum_j k_j \prod_l c_l$$

После преобразований

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{p}} \right) = \frac{d\Phi(\mathbf{c}, \mathbf{p})}{d\mathbf{c}} \Big|_{\mathbf{p}} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \Phi(\mathbf{c}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \Big|_{\mathbf{c}}$$

Вводя обозначения  $\frac{\partial c_k}{\partial p_i} = \varphi_i^k$ , получим систему

$$\frac{d}{dt} (\varphi_i^k) = \sum_h \frac{\partial f_h}{\partial c_k} \varphi_i^k + \frac{\partial f_h}{\partial p_i}, \quad (3)$$

где  $f_k = \Phi_k(\mathbf{c}, \mathbf{p})$ .

Учитывая, что  $\frac{\partial c_k(0)}{\partial c_j(0)} = \delta_{kj}$ , запишем начальные условия для системы

(3) в виде

$$\left. \frac{\partial c_k}{\partial p_i} \right|_{t=0} = \varphi_i^k(0) = \begin{cases} \delta_{ik} & \text{если } p_i \text{ начальная концентрация} \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Решение полученной системы совместно с системой (1) дает элементы матрицы чувствительности как функции во времени.

Для нахождения всех элементов матрицы  $A$  в общем случае необходимо решить систему дифференциальных уравнений  $n(m+1)$  порядка, где  $n$  — порядок системы дифференциальных уравнений модели, а  $m$  — число параметров. Однако в силу независимости уравнений, характеризующих эле-

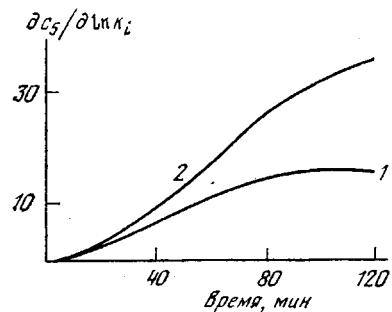


Рис. 1. Зависимость от времени чувствительности концентрации полимера  $c_5$  по  $k_1$  (1) и  $k_2$  (2)

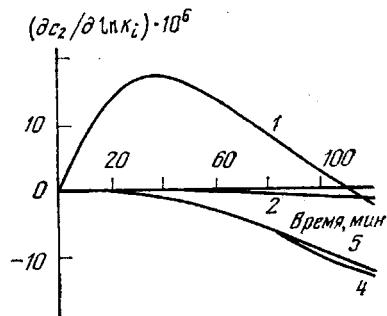


Рис. 2. Зависимость от времени чувствительности концентрации центров роста  $c_2$  по  $k_1$  (1),  $k_2$  (2),  $k_4$  (4),  $k_5$  (5)

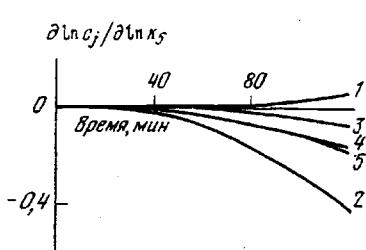


Рис. 3. Зависимость от времени чувствительности нормированных концентраций  $c_1$  (1),  $c_2$  (2),  $c_3$  (3),  $c_4$  (4),  $c_5$  (5) по константе взаимодействия с примесями  $k_5$

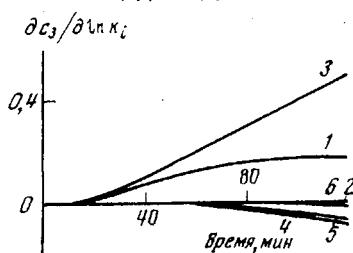


Рис. 4. Зависимость от времени чувствительности концентрации «мертвых» цепей  $c_3$  по константам скорости  $k_1$  (1),  $k_2$  (2),  $k_3$  (3),  $k_4$  (4),  $k_5$  (5),  $k_6$  (6)

менты различных строк матрицы  $A$ , это решение можно заменить решением системы порядка  $2n$  [12].

Для простоты проведем полное рассмотрение чувствительности на модели (1), построенной в одноцентровом приближении.

Поскольку идентификация модели кинетики (1) осуществляется в первую очередь по интегральным кривым «выход полимера — время», рассмотрим зависимость чувствительности выходной переменной — концентрации полимера  $c_5$  — по параметрам модели (константы скоростей инициирования  $k_1$  и роста  $k_4$ ) от времени реакции (рис. 1).

В отличие от общепринятых представлений, ошибка не обязательно возрастает со временем (рис. 2, кривая 1), а потому для идентификации константы инициирования модели следует проводить тщательные экспериментальные измерения скорости процесса в начале и середине временного интервала  $t$ .

Отметим, что, как видно из рис. 3,  $c_1$  и  $c_2$  оказываются на начальном участке неразличимыми. Поэтому независимые измерения числа центров роста  $c_2$  желательно осуществлять в середине интервала (но не в конце, где абсолютное значение этой величины слишком мало).

Так как скорость роста  $v_p = k_4 c_2 c_m$ , то одновременная оценка  $v_p$  и  $c_2$ , как известно, позволяет определить  $k_4$ . После вышеописанной оценки  $c_2$  следует уточнять  $k_4$  по временной кривой скорости в конце интервала  $t$  (рис. 1).

Содержание дезактивирующих примесей трудно оценить количественно. Как показывает расчет, относительная ошибка, характеризуемая  $\frac{\partial \ln c_4}{\partial \ln k_4}$ , практически не зависит от времени. Поэтому для уменьшения погрешности за счет примесей следует проводить длительные кинетические эксперименты, причем оценивать и выход полимера, и скорость процесса (рис. 3).

Чувствительность концентрации цепей, прекративших рост  $c_s$ , как и следовало ожидать, максимальна по константе скорости передачи на водо-

Чувствительность  $\bar{M}_n$  по  $k_4$

Время, мин.	$c_2 \cdot 10^4$ , моль/л	$c_3$ , моль/л	$c_5$ , моль/л	$\frac{\partial c_s}{\partial \ln k_4}$	$\frac{\partial c_2}{\partial \ln k_4} + \frac{\partial c_3}{\partial \ln k_4}$	$\frac{\bar{M}_n}{k_4} \cdot 10^{-3}$
10	0,098	0,0079	7	$-0,20 \cdot 10^{-5}$	7	24,5
20	0,180	0,0290	26	$-0,60 \cdot 10^{-4}$	26	25,1
40	0,280	0,1020	91	$-0,12 \cdot 10^{-2}$	90	25,0
60	0,330	0,1980	178	$-0,69 \cdot 10^{-2}$	172	25,2
80	0,340	0,3020	272	$-2,17 \cdot 10^{-2}$	252	25,2
100	0,310	0,4030	362	$-4,80 \cdot 10^{-2}$	318	25,1
120	0,270	0,4920	443	$-8,46 \cdot 10^{-2}$	367	25,2

род  $k_3$  (рис. 4). Неожиданной является относительно сильная зависимость ее ошибки от выбора константы инициирования  $k_1$ . Очевидно, поэтому идентификацию  $k_3$  следует проводить в последнюю очередь, причем при максимальном значении времени  $t$ .

В большинстве случаев наибольший интерес представляет соотношение концентраций, как, например, при расчете среднечисленной молекулярной массы

$$\bar{M}_n = \frac{28c_5}{c_2 + c_3} \quad (4)$$

Имея в виду, что  $c_2 \ll c_3$ , легко прогнозировать чувствительность  $\bar{M}_n$  по коэффициентам модели.

Из формулы (4) очевидно

$$\frac{\partial \bar{M}_n}{\partial \ln k_4} = 28 \left\{ \frac{\partial c_5}{\partial \ln k_4} \cdot \frac{1}{c_2 + c_3} - \frac{c_5}{(c_2 + c_3)^2} \left( \frac{\partial c_2}{\partial \ln k_4} + \frac{\partial c_3}{\partial \ln k_4} \right) \right\}$$

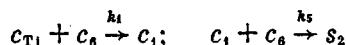
Величина  $\partial \bar{M}_n / \partial \ln k_4$  определяется в основном изменением числа цепей, прекративших рост  $c_s$  и  $\partial c_s / \partial \ln k_4$ , причем, как видно из таблицы, эти величины одинаково возрастают со временем. Поэтому ошибка  $\partial \bar{M}_n / \partial \ln k_4$  оказывается практически одинаковой на всех участках кинетической кривой.

Проведя аналогичное рассмотрение для  $\partial \bar{M}_n / \partial \ln k_3$  и учитывая, что  $\partial c_s / \partial \ln k_3 = 0$ , получим, что в этом случае относительная ошибка  $\bar{M}_n$  за счет  $k_3$  не зависит от времени и на два порядка меньше ошибки, вносимой за счет погрешностей в определении  $k_4$ .

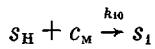
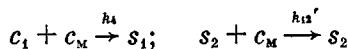
Для анализа ММР следует рассмотреть более детальную поликентровую кинетическую схему.

Математическая модель кинетики построена с учетом перехода (восстановления) «первичных» центров роста (концентрация  $s_1$ ) во «вторичные»  $s_2$  спонтанно и при участии алкила алюминия  $c_6$  и в соответствии с общепринятыми представлениями включает следующие группы стадий.

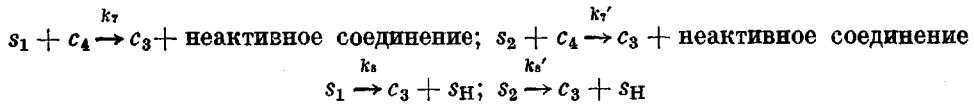
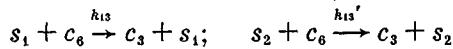
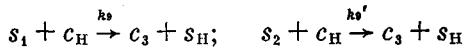
1. Образование потенциально активных центров  $s_1$  и  $s_2$  из соединения титана  $c_{T1}$  и алкила алюминия  $c_6$



2. Инициирование и рост (для  $s_2$  полагали неразличимыми)



3. Ограничение цепи при переносе на водород  $s_H$  с образованием гидридных центров  $s_H$ , на мономер, алкил алюминия, на яды и спонтанный обрыв цепи



4. Реакции дезактивации катализатора с примесями  $c_4$ .

Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dc_{T1}}{dt} &= -c_{T1}(k_1 c_6^2 + k_2 c_4) \\ \frac{dc_6}{dt} &= -c_6(k_1 c_{T1} c_6 + k_3 c_4 + k_5 c_1 + k_{13} s_1 + k_{13}' s_2) \\ \frac{dc_1}{dt} &= k_1 c_{T1} c_6^2 - c_1(k_4 c_M + k_5 c_6 + k_6 c_4) \\ \frac{ds_1}{dt} &= c_M(k_4 c_1 + k_{10} s_H) - s_1(k_8 + k_7 c_4 + k_9 c_H) \\ \frac{ds_H}{dt} &= s_1(k_8 + c_H k_9) + s_2(k_8' + c_H k_9') - s_H[(k_{10} + k_{10}') c_M - k_{11} c_4] \quad (5) \\ \frac{ds_2}{dt} &= k_{10} s_H c_M + k_5 c_1 c_6 - s_2(k_8' + k_7' c_4 + k_9' c_H) \\ \frac{dc_3}{dt} &= s_1(k_9 c_H + k_7 c_4 + k_{14} c_M + k_{13} c_6 + k_8) + \\ &\quad + s_2(k_7' c_4 + k_8' + k_9' c_H + k_{13}' c_6 + k_{14}' c_M) \\ \frac{dc_4}{dt} &= Av - c_4(k_2 c_{T1} + k_3 c_6 + k_6 c_4 + k_7 s_1 + k_7' c_6 + k_{11} s_H) \\ \frac{dc_5}{dt} &= v = c_M[k_4 c_1 + (k_{10}' + k_{10}) s_H + k_{12} s_1 + k_{16} s_2] \end{aligned}$$

Отметим, что описание несколько упрощается, если условно считать равными значения констант кажущейся скорости дезактивации соединений переходного металла ( $c_{T1}$ ;  $c_1$ ;  $s_H$ ;  $s_1$  и  $s_2$ ) с катализитическими ядами  $c_4$ , т. е.  $k_2 \approx k_6 \approx k_7 \approx k_{11} \approx k_7'$ . Кроме того, в реальных условиях обычно доминируют две-три реакции ограничения цепей, т. е.  $k_{13}$ ,  $k_8$ ,  $k_{13}'$ ,  $k_9'$  пренебрежимо малы. Пример идентификации аналогичной полицентровой модели кинетики приведен в работе [2].

Хотя повышение уровня детализации описания кинетики приводит к увеличению числа параметров и соответственно вносимой ими неопределенности, степень коррелированности между ними уменьшается. Иными словами, корреляция между параметрами уменьшается при использовании более адекватной кинетической схемы и в пределе существует только корреляция, определяемая природой данного каталитического комплекса.

Для расчета ММР полизтилена, получаемого на катализаторах типа Циглера, удобно применять статистический подход [13]. Функция распределения по степеням полимеризации  $r$  на  $i$ -типе центров роста (с концентрацией полимера, полученного на нем  $c_{5i}$ ) имеет вид

$$L_i = \frac{r}{c_{5i}} \int_0^{c_{5i}} \xi_i^{r-1} (1-\xi_i)^2 d\xi_i,$$

где  $\xi_i$  — вероятность того, что цепь будет расти, а не произойдет передача или обрыв.

В обозначениях модели (5), например,

$$\xi_i = \frac{k_{12} c_m}{k_{12} c_m + k_9 c_H + k_{14} c_m + k_7 c_4 + k_{13} c_6 + k_8},$$

где  $c_4(t)$  и  $c_6(t)$  — текущие значения концентрации ядов и алкила алюминия соответственно.

Интегральное распределение для  $l$  типов активных центров определяется суперпозицией распределений для каждой группы центров

$$I = \frac{1}{c_5} \int_2^l \left( \sum_{i=1}^l L_i c_{5i} \right) dr; \quad c_5 = \sum_i c_{5i}$$

Проведем анализ чувствительности ММР по параметрам модели.

Для  $i$ -го типа активных центров

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_i}{\partial k_{12i}} &= \frac{c_m}{k_{12i} c_m + k_9 i c_H + k_{7i} c_4} - \frac{k_{12} c_m \left( c_m + k_{7i} \frac{\partial c_4}{\partial k_{12i}} \right)}{(k_{12i} c_m + k_9 i c_H + k_{7i} c_4)^2} \\ \frac{d\xi_i}{\partial k_{9i}} &= -\frac{k_{12i} c_m c_H}{(k_{12i} c_m + k_9 i c_H + k_{7i} c_4)^2} \end{aligned}$$

Как показывает расчет,  $k_{7i} c_4 \ll k_{12i} c_m$  и  $k_{7i} c_4 \ll k_9 i c_H$ , а  $\partial \xi_i / \partial k_{12i}$  постоянна и определяется значениями констант скоростей роста и передачи на водород (так же, как при расчете  $\bar{M}_n$ ). Аналогичные результаты нетрудно получить для  $\partial \xi_i / \partial k_{9i}$ , и в целом изменение чувствительности ММР во времени зависит от изменения чувствительности выхода полимера по соответствующей константе.

Рассмотрим искажения, вносимые ошибками по константам в контур кривой ММР. В общем случае  $\partial L_i / \partial k_i$  пропорциональна величине  $r$ . Это означает, что хотя чувствительность на высокомолекулярном склоне кривой выше, относительная ошибка одинакова и форма кривой воспроизводится правильно.

Однако в случае поликентрового описания этот вывод оказывается спорным только для частного случая одной группы активных центров. Для суммарной кривой распределения с  $(\bar{M}_w / \bar{M}_n) > 2$  ошибка в описании при разных  $r$  определяется вкладом постоянных, но существенно разных ошибок для каждого типа активных центров, т. е. меняется при разных степенях полимеризации  $r$  в зависимости от расположения средних значений кривых ММР для различных центров и весовых долей полученного на них полимера.

Приведенные примеры указывают на важность анализа чувствительности при решении задачи прогнозирования качества полимерных материалов с помощью математических моделей кинетики.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
25 XI 1977

### Литература

1. Т. В. Крейцер, В. А. Хохлов, С. М. Устинов, Ю. В. Ракитский, Э. Г. Зотиков, В сб. Полимеризационные процессы. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование, «Пластполимер», 1974, стр. 169.
2. Т. В. Крейцер, Э. Г. Зотиков, В. Э. Львовский, Е. В. Веселовская, В. М. Заплетняк, Труды VI Всесоюзной конференции «Химреактор-6», т. I, Даурдинск, 1977, стр. 278.
3. В. В. Мазурек, Полимеризация под действием соединений переходных металлов, «Наука», 1974, стр. 253.
4. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, «Химия», 1976, стр. 415.
5. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974.
6. С. Д. Тумина, В. Э. Львовский, Т. В. Крейцер, В сб. Полимеризационные процессы. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование, «Пластполимер», 1974, стр. 147.
7. А. Н. Давыдов, С. Н. Коган, Т. В. Крейцер, В. Э. Львовский, С. Д. Тумина, В сб. Полимеризационные процессы. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование, «Пластполимер», 1976, стр. 113.
8. Ю. В. Ракитский, Докл. АН СССР, 207, 793, 1972.
9. С. Д. Тумина, В. Э. Львовский, В сб. Аппаратурно-технологическое оформление и математическое моделирование полимеризационных процессов; Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы, 1978.
10. С. Д. Тумина, Т. В. Крейцер, В. А. Егоров, Труды Всесоюзной конференции «Процессы и аппараты производства полимерных материалов», Москва, 1977.
11. Л. С. Понtryagin, Обыкновенные дифференциальные уравнения, «Наука», 1965.
12. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике, под ред. Л. С. Полака, «Наука», 1969, стр. 72.
13. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онсон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 302.

---

### THE EFFECT OF PARAMETERS OF THE MATHEMATICAL MODEL OF KINETICS ON EVALUATION OF POLYETHYLENE MOLECULAR WEIGHT

Kreitser T. V., Tumina S. D., Lvovsky V. E.

#### Summary

Mathematical models of two detailing levels describing the kinetics of ethylene polymerization using the catalysts of the ziegler type allow to calculate by means of a computer the mean molecular weight  $M_n$  of polymer and molecular-weight distribution. An algorithm is presented for the analysis of the sensitivity of concentration values calculated according to the model parameters. This method is used to investigate the effect of an error in elementary reaction rate constants on the value  $M_n$  (in one-center approximation) and the molecular-weight distribution curve in the case of polycenter description. The dependence of sensitivity on the real time of conducting a kinetic experiment allows to substantially choose time ranges for specification of every model coefficient.

---