

УДК 541.64:547.315.2:546(78+65)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА НА КОБАЛЬТ- И НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ С ТЕПЛООТВОДОМ¹

© 2008 г. Г. А. Аминова, Г. В. Мануйко, В. В. Бронская, Т. В. Игнашина,
О. В. Захарова, Г. С. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Принята в печать 25.03.2008 г.

Проведено математическое моделирование процесса синтеза бутадиенового каучука на кобальт- и неодимсодержащих катализитических системах в каскаде реакторов с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов. Решена задача оптимизации технологических режимов процесса полимеризации бутадиена в каскаде реакторов непрерывного действия. Определены области допустимых исходных технологических параметров для получения качественного каучука.

Проблемы инженерного обеспечения технологических процессов производства синтетических каучуков имеют исключительно важное значение, поскольку промышленные перспективы разнообразных синтезов, с успехом осуществляемых в лаборатории, в большинстве случаев зависят от возможности их крупномасштабного аппаратурного оформления. Физические факторы могут сильно влиять на выход реакций полимеризации и во многих случаях заметно изменять свойства каучуков. Химическая кинетика рассматривает главным образом изменение количественной характеристики химических реакций и не принимает во внимание физические процессы. В то же время промышленная химическая кинетика, недавно получившая название “инженерия химических реакций”, имеет дело с комплексом химических и физических процессов. В связи с этим для конструирования реакторов и контроля за процессами, протекающими в этих реакторах, должны быть разработаны математические мо-

дели, основанные на сочетании данных о химической кинетике с результатами изучения процессов переноса массы, момента и энергии.

Среди многих физических факторов, влияющих на характеристики работы реактора и свойства получаемого продукта, термические явления, возможно, играют наиболее значительную роль. Температура в каскаде меняется от реактора к реактору. Осуществление строго дозированного отвода тепла и поддержание оптимального температурного режима по реакторам каскада позволяет получить каучук с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и, как следствие, с заданными технологическими свойствами.

Построение математической модели основано на анализе приведенной ниже последовательности операций обобщенной схемы.

1. Структурная идентификация: установление наиболее вероятного механизма синтеза каучука и идентификация кинетической схемы на основе математического моделирования процесса получения каучука в периодическом реакторе.

2. Параметрическая идентификация модели: решение обратной задачи по определению кинетических констант, которые используются в ка-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00167-а), фонда Президента РФ (проект МК 554.2006.8), Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.2.15).

E-mail: a_guzel@mail.ru (Аминова Гузель Абдул-Баривна).

чество начального приближения для моделирования непрерывного синтеза каучука.

3. Проверка на адекватность модели процесса получения каучука в реакторе периодического действия.

4. Математическое моделирование синтеза каучука в каскаде реакторов непрерывного действия с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов.

5. Параметрическая идентификация обобщенной модели получения каучука по данным промышленного эксперимента.

6. Проверка на адекватность модели.

7. Определение оптимальных режимов синтеза каучука в каскаде реакторов непрерывного действия.

8. Выработка рекомендаций по ведению реального технологического процесса синтеза каучука.

В результате идентификации механизма процесса в молекулярно-кинетическую схему были включены, помимо обычных реакций инициирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и полимер, также спонтанная передача цепи и реакция перекрестного роста макромолекул по типу “живой” с “живым” или “мертвым”. Ранее [1] этот механизм реакции в молекулярно-кинетическую схему процесса полимеризации бутadiена не включались.

К результатам лабораторных исследований следует отнести нахождение расчетных формул для зависимостей основных молекулярно-массовых характеристик от времени и соответственно от конверсии мономера [2]. Зависимости были получены методом моментов, путем введения в рассмотрение производящей функции (аналог преобразования Лапласа). В дальнейшем зависимости были использованы для решения обратной задачи идентификации. Таким образом, на основе математического моделирования процесса синте-

за каучука СКДК в реакторе периодического действия ранее проведена структурная и параметрическая идентификация модели путем минимизации целевой функции поисковыми оптимизационными методами. В результате установлен механизм процесса и все кинетические константы скоростей реакций процесса полимеризации бутадиена на кобальтсодержащей каталитической системе [1]. Далее, в соответствии с изложенным выше для каскада из двух реакторов непрерывного действия с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов проведено математическое моделирование промышленного процесса синтеза каучука СКДК.

В настоящее время непрерывные безобрывные процессы остаются практически неизученными. Отсутствует анализ влияния скорости передачи цепи на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Технологические режимы синтеза каучука СКДК и СКДН ранее не вообще не моделировали, т.е. отсутствуют исследования совместно протекающих процессов химического превращения и теплоотдачи с рубашками аппаратов каскада при получении данных видов каучуков. На основе предложенной математической модели получено оригинальное решение системы уравнений относительно начальных моментов ММР в стационарном режиме, описывающих полимеризацию бутадиена в каскаде k реакторов непрерывного действия, которое позволяет найти моменты ММР, среднюю степень полимеризации и коэффициенты полидисперсности в зависимости от различных технологических параметров.

При выводе системы уравнений, описывающих рассматриваемый процесс, предполагалось, что объем постоянен и в каждом реакторе каскада осуществляется идеальное смешение. Тогда уравнения расхода бутадиена и образования продуктов реакции полимеризации в k -м реакторе каскада имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\mathbf{M}_{k-1} - \mathbf{M}_k}{\tau} - k_{p,k} \mathbf{M}_k \mathbf{I}_0 = 0 \\ & \frac{\mathbf{R}_{k-1}(i, l) - \mathbf{R}_k(i, l)}{\tau} - ik_{p,k} \mathbf{M}_k \frac{\partial \mathbf{R}_k(i, l)}{\partial l} + \\ & + (k_{sp,k} + k_{t.m,k} \mathbf{M}_k + k_{t.p,k} (\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}_k)) \times \\ & \times [(i+1)\mathbf{R}_k(i+1, l) - i\mathbf{R}_k(i, l)] + \\ & + k_{t.p,k} \mathbf{I}_0 [\mathbf{R}_k(i-1, l) - \mathbf{R}_k(i, l)] + \\ & + \frac{k_{c,k}}{2} \sum_{j=0}^i \int_0^l [j(l-n) + n(i-j)] \times \\ & \times \mathbf{R}_k(j, n) \mathbf{R}_k(i-j, l-n) dn - \\ & - k_{c,k} \mathbf{R}_k(i, l) \sum_{j=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (in + jl) \mathbf{R}_k(j, n) dn + \\ & + (k_{sp,k} + k_{t.m,k} \mathbf{M}_k) \mathbf{I}_0 \delta_{i,1} \delta(l) + \frac{\mathbf{I}_0}{\tau} \delta_{k,1} \delta_{i,1} \delta(l) = 0, \\ & i = 1, 2, \dots, \quad k = 1, 2, \dots, \quad 0 \leq l \leq \infty. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{R}_k(i, l)$ – концентрация макромолекул с i активными центрами и l мономерными звеньями в k -м реакторе каскада, $k_{p,k}$, $k_{t.m,k}$, $k_{t.p,k}$, $k_{sp,k}$, $k_{c,k}$ – константы скорости роста, передачи цепи на мономер, полимер и спонтанной передачи цепи и перекрестного роста соответственно; \mathbf{I}_0 – начальная концентрация инициатора; \mathbf{M}_k – концентрация мономера в k -м реакторе каскада; τ – среднее время пребывания в реакторе; δ_{ij} – символ Кронекера, $\delta(l)$ – обобщенная функция Дирака.

Первый член второго уравнения системы (1) описывает изменение концентрации макромолекул $\mathbf{R}(i, l)$ в результате входного и выходного потоков k -го реактора, второй – рост макромолекул, четыре остальных – изменение $\mathbf{R}(i, l)$ в результате реакций передачи цепи и перекрестного роста макромолекул, два последних слагаемых описывают образование новых коротких макромолекул при передаче цепи и мгновенном реинициировании. Второе уравнение системы (1) записано в приближении длинных цепей. Образование коротких цепей в результате передачи цепи описывается обобщенной функцией Дирака. В общем случае температура в реакторах каскада различна, поэтому константы скоростей имеют индекс k , отвечающий порядковому номеру реактора.

Используя вспомогательную функцию, называемую производящей

$$F_k = \sum_{i=0}^{\infty} s^i \int_0^{\infty} e^{-pz} r_k(i, z) dz$$

($r_k(i, z) = \beta \mathbf{R}_k(i, l)/\mathbf{I}_0$, $z = l/\beta$), получим систему алгебраических уравнений относительно моментов производящей функции: $J_{ij,k} = \partial^{i+j} F_k / \partial s^i \partial p^j |_{s=1, p=0}$, необходимых для расчета среднечисленной, среднемассовой, среднеседиментационной степеней полимеризации P_n , P_w , P_z и коэффициентов полидисперсности P_w/P_n . Здесь $\beta = \mathbf{M}_0/\mathbf{I}_0$ – теоретическая степень полимеризации “живущего” полимера при полной конверсии.

При учете реакции перекрестного роста макромолекул в результате преобразования системы (1) получается уравнение четвертой степени относительно момента $J_{4,k}$, которое с помощью стандартных математических пакетов решить не удается. Поэтому было предложено оригинальное решение системы уравнений, которое позволяет уравнение четвертой степени свести к квадратному, выделить ветвь, отвечающую реальному процессу, и исследовать зависимости основных молекулярно-массовых характеристик от различных параметров. Методика соответствующих расчетов описана в работе [2].

Реакционная смесь состоит в основном из растворителя и содержит всего 10–12% бутадиена, в результате чего реологические свойства среды приближаются к свойствам растворителя. При полимеризации в растворе, если концентрация мономера не превышает 13–15%, реакционную среду принято рассматривать как ньютоновскую жидкость. В обсуждаемую модель заложена зависимость вязкости системы от температуры, молекулярно-массовых характеристик, степени превращения мономера. Расчет теплообмена в аппарате с мешалкой такого типа проведен в работе [3], где обосновано применение гидродинамической модели идеального смешения.

Уравнение теплового баланса для реактора идеального смешения записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 & (T_k - T_{k-1}) + \\
 & + \frac{G_x c_x}{G_{cm} c_{cm,k}} \left(1 - \exp\left(-\frac{K_{T,k} F}{G_x c_x}\right) \right) (T_k - T_x^{bx}) = \\
 & = \frac{(-\Delta H) m_m I_0 M_0 (1 - x_k) \tau k_{p,k}^0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT_k}\right)}{c_{cm,k} \rho_{cm,k}},
 \end{aligned} \quad (3)$$

где c_x , c_{cm} – теплоемкость хладоагента и смеси; G_{cm} , G_x – массовые расходы смеси и хладоагента; K_T , F – коэффициент и поверхность теплопередачи; ΔH , E_k – тепловой эффект и энергия активации реакции полимеризации; m_m – мольная масса мономера; R – универсальная газовая постоянная; T_{k-1} – температура входного потока в k -й реактор каскада; T_k – средняя температура в k -м реакторе; T_x^{bx} – температура хладоагента, x_k – конверсия на выходе k -го реактора каскада; ρ_x , ρ_{cm} – плотность хладоагента и смеси.

Первый член уравнения (3) описывает изменение температуры в k -м реакторе каскада, обусловленное входным и выходным потоками, второй – теплоотводом через рубашку, последний – тепловыделениями при реакции полимеризации.

Уравнение теплового баланса решали совместно с системой алгебраических уравнений для начальных моментов ММР в стационарном режиме. Решением уравнения теплового баланса (3) является температура в k -м реакторе каскада T_k при фиксированных остальных параметрах. Затем рассчитывали конверсию на выходе k -го реактора каскада x_k . Также были вычислены моменты ММР и коэффициенты полидисперсности на выходе из k -го реактора. Расчет проведен последовательно для первого и второго реакторов каскада.

Далее решали задачу оптимизации технологических режимов полимеризации бутадиена в каскаде из двух реакторов. Результаты исследований представлены в работе [4]. На основе данных математического моделирования была определена область допустимых исходных технологических параметров. Критерий максимальной производительности дополняется требованиями к заданному качеству получаемого полимера, которые учитываются введением ограничений на молекулярно-массовые характеристики. Известно, что недостатком “кобальтовых” систем является высокая разветвленность синтезируемых макромо-

лекул, которая в свою очередь связана с протеканием вторичных катионных процессов. Избежать протекания последних можно только при строгом соблюдении технологических параметров: температуры, концентрации компонентов и т.д. Наглядный пример удачного сочетания управления процессом полимеризации на основе изучения совокупности химических реакций – получение каучука “Buna” с отличными физико-механическими свойствами.

В 2005 г. на оборудовании Завода синтетического каучука Открытого акционерного общества “Нижнекамскнефтехим” организовано производство бутадиенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе. Для оптимизации технологического процесса был исследован механизм полимеризации, а затем изучен промышленный процесс получения полибутадиена на неодимсодержащей каталитической системе. Установлено, что наиболее существенное влияние на среднюю ММ и ММР полидиена, формирующегося на неодимсодержащем катализаторе, оказывает лигандное окружение алюминийорганического соединения. Известно, что наличие в зоне реакции значительного количества алюминийорганического соединения создает условия для образования олигомеров, что способствует ухудшению технологических и эксплуатационных свойств эластомера, а также ухудшению экологических характеристик производства.

Моделирование процесса проводили по разработанным методикам и алгоритмам сформулированным для описания совместно протекающих процессов химического превращения и теплоотдачи с рубашками аппаратов каскада при получении каучука СКДК. Таким образом, продемонстрирована универсальность подхода к моделированию процессов получения синтетических каучуков в каскаде реакторов с учетом теплоотвода. Единственная трудность была связана с определением оптимального температурного режима по реакторам каскада, поскольку температура в реакторах при получении каучука СКДН меняется в очень широком диапазоне. Кроме того, процесс проводится не при фиксированной температуре, причем для повышения производительности по мономеру возможно увеличение числа реакторов в каскаде. Поэтому определение оптимальных режимов синтеза каучука СКДН

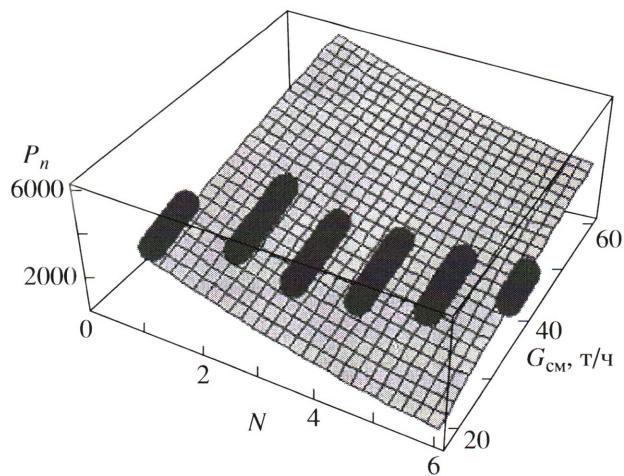


Рис. 1. Зависимости среднечисленной степени полимеризации от числа реакторов N и расхода шихты $G_{\text{см}}$ при $[\text{C}_4\text{H}_6] = 12$ мас. %, $[\text{Nd}] = 0.09$ ммоль/л, температура входа $T_{\text{вх}} = 30^\circ\text{C}$.

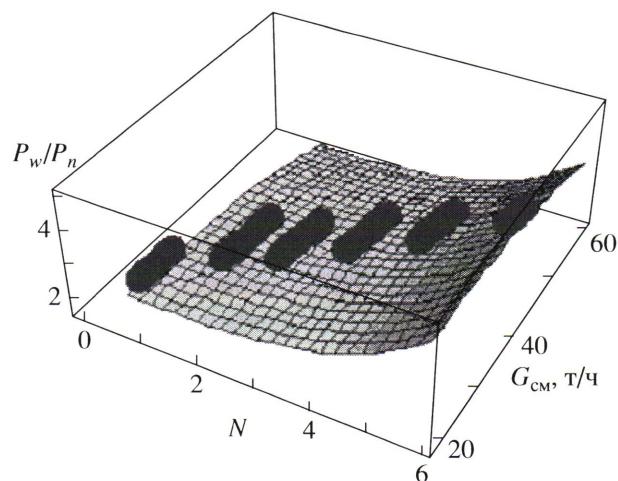


Рис. 2. Зависимости коэффициента полидисперсности от числа реакторов N и расхода шихты $G_{\text{см}}$ при $[\text{C}_4\text{H}_6] = 12$ мас. %, $[\text{Nd}] = 0.09$ ммоль/л, $T_{\text{вх}} = 30^\circ\text{C}$.

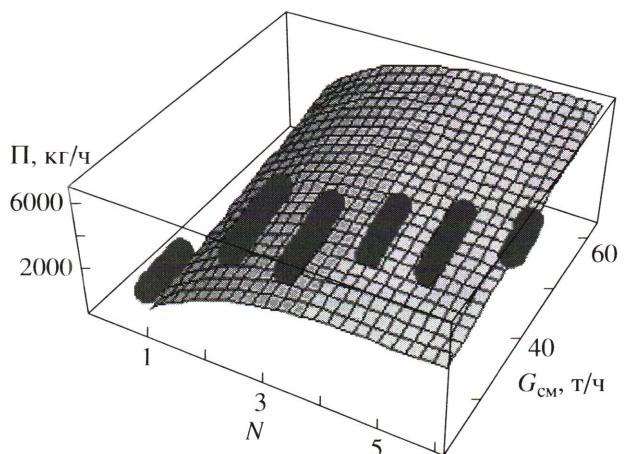


Рис. 3. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и расхода шихты $G_{\text{см}}$ при $[\text{C}_4\text{H}_6] = 12$ мас. %, $[\text{Nd}] = 0.09$ ммоль/л, $T_{\text{вх}} = 30^\circ\text{C}$.

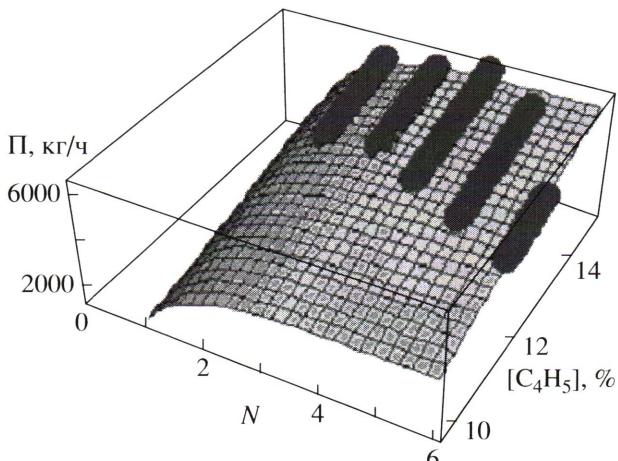


Рис. 4. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и концентрации мономера $[\text{C}_4\text{H}_6]$ при $[\text{Nd}] = 0.09$ ммоль/л, $T_{\text{вх}} = 30^\circ\text{C}$, $G_{\text{см}} = 40$ т/ч.

оказалась намного более трудоемкой задачей, чем синтеза каучука СКДК.

Как показывает анализ, увеличение числа реакторов приводит к снижению средних ММ и расширению ММР (рис. 1, 2). Кроме того, при числе реакторов свыше трех он очень слабо сказывается на повышении производительности процесса. В основном на рост производительности влияет увеличение расхода шихты концентрации мономера в шихте и входной температуры шихты (рис. 3–5). С ростом числа реакторов область оп-

тимальных параметров ведения процесса явно смещается в сторону повышения расхода шихты и уменьшения концентрации мономера (рис. 1–5).

Задача оптимизации технологического процесса состояла в получении каучука с физико-механическими характеристиками, приближающимися к каучукам “Buna”. При помощи разработанного программного комплекса эта задача была решена. Таким образом, предложенная математическая модель является универсальной и позволяет в зависимости от требований произ-

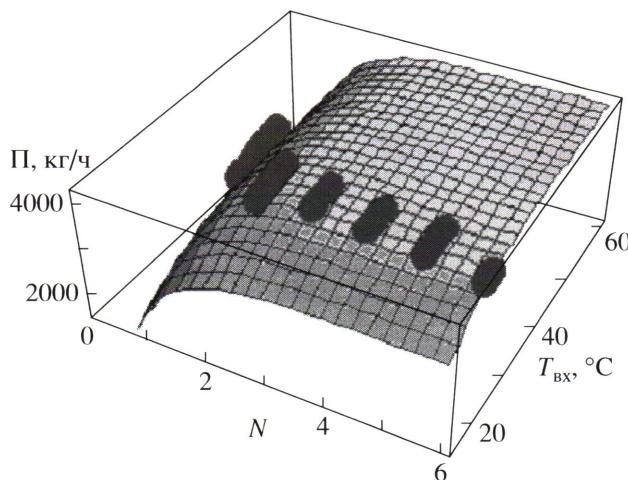


Рис. 5. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и температуры входа $T_{\text{вх}}$, при $[\text{Nd}] = 0.09 \text{ ммоль/л}$, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 12 \text{ мас. \%}$, $G_{\text{см}} = 35 \text{ т/ч}$.

водства рассчитывать желательные параметры синтезируемого полимера при включении в модель дополнительных математических модулей. Представленный подход можно использовать для

описания и оптимизации родственных технологических процессов синтеза каучуков, получаемых методом растворной полимеризации, таких как дивинилстирольный синтетический каучук, изопреновый синтетический каучук на различных катализитических системах, бутилкаучук и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Литвиненко Г.И., Дьяконов Г.С., Золотарев В.Л., Филиппова А.Г., Игнашина Т.В., Давыдова В.В., Антонова О.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 7. С. 1169.
2. Аминова Г.А., Бронштейн М.Д., Мануйко Г.В., Игнашина Т.В., Давыдова В.В., Антонова О.В., Дьяконов Г.С., Решетова И.Г., Харитонова Н.Е. // Инж.-физ. журн. 2002. Т. 75. № 4. С. 165.
3. Ермаков В.И., Шейн В.С., Рейхсфельд В.О. Инженерные методы расчета процессов получения и переработки эластомеров. Л.: Химия, 1982.
4. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Дьяконов Г.С., Игнашина Т.В., Бронская В.В., Захарова О.В. // Хим. пром-сть сегодня. 2004. № 3. С. 41.

Simulation of Butadiene Rubber Synthesis on Cobalt- and Neodymium-Containing Catalytic Systems in Reactor Cascades with Heat Removal

**G. A. Aminova, G. V. Manuiko, V. V. Bronskaya,
T. V. Ignashina, O. V. Zakharova, and G. S. D'yakonov**

*Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksа 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia
e-mail: a_guzel@mail.ru*

Abstract—The synthesis of butadiene rubber on cobalt- and neodymium-containing catalytic systems in a reactor cascade has been simulated taking into account heat removal through the reactor jackets. The problem of optimization of the operating regime has been solved for butadiene polymerization in a cascade of continuous reactors. The regions of initial process parameters admissible for obtaining a high-quality rubber have been determined.