

ВЫБОР РЕЖИМА СИНТЕЗА КАУЧУКОВ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т.В. Скворцова¹, С.В. Рязанцев², Е.А. Хромых³

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г.Ф. Морозова»

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных
технологий»

Аннотация. Выбор режима синтеза низкомолекулярных каучуков выполнен по результатам моделирования динамики процесса получения с применением математических моделей непрерывного и периодического с непрерывной подачей мономера в зону реакции способов производства.

Ключевые слова: синтез низкомолекулярных каучуков, моделирование динамики процесса, математическая модель реактора.

SELECTION OF THE SYNTHESIS MODE OF SOLUTION POLYMERIZATION RUBBERS

T.V. Skvortsova¹, S.V. Ryazantsev², E.A. Khromykh³

¹Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov

²Voronezh State Technical University

³Voronezh State University of Engineering Technologies

Abstract. The choice of the synthesis mode for low molecular weight rubbers was made based on the results of modeling the dynamics of the production process using mathematical models of continuous and periodic with continuous supply of monomer to the reaction zone of production methods.

Keywords: synthesis of low molecular weight rubbers, modeling of process dynamics, mathematical model of the reactor.

Для выбора технологических режимов производства принято использовать математическое моделирование применяемых процессов.

В данной работе осуществлен выбор режима синтеза низкомолекулярных каучуков, который проведен на основании анализа динамических характеристик технологических параметров. Рассмотрена работа реакторов двух типов: периодического и полунепрерывного действия. Реактор полунепрерывного действия представляет собой реактор периодического действия с непрерывной подачей мономеров в зону реакции.

Математическая модель реактора периодического действия представляет собой систему дифференциальных уравнений материальных и теплового балансов [1]:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= -k_{эфф} \cdot M, \\ \frac{dP}{d\tau} &= k_{эфф} \cdot M, \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{TЭ \cdot \frac{dP}{d\tau} \cdot V_{ан} - k_F \cdot F_{см} \cdot (T - T_{хл})}{k \cdot V_{ан} \cdot d_{ш} \cdot C_{ш}}, \\ \frac{dS_n}{d\tau} &= k_3 \cdot C_{кат} \cdot S, \\ \frac{dN}{d\tau} &= \frac{dP/d\tau}{C_{кат}}, \end{aligned} \tag{1}$$

где P – текущая концентрация полимера в реакционной смеси, моль/м³;

$k_{эфф}$ – эффективная константа скорости реакции, сек⁻¹;

$TЭ$ – тепловой эффект реакции полимеризации, Дж/моль;

k_F – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·°К);

$C_{ш}$ – теплоемкость шихты, Дж/(кг·°К);

$d_{ш}$ – удельный вес шихты, кг/м³;

$F_{см}$ – поверхность теплообмена, м²;

$T, T_{хл}$ – температура реакционной смеси, хладагента, °К;

S – общее количество растворителя, моль/л;

S_n – количество растворителя, передающего цепь, моль/л;

$C_{кат}$ – концентрация катализатора, моль/л;

k_3 – константа скорости передачи цепи, м³/(сек·моль);

k – коэффициент заполнения реактора;

N – средняя степень полимеризации.

Математическая модель реактора полунепрерывного действия также представляет собой систему дифференциальных уравнений материальных и теплового балансов. Кроме того, в модель дополнительно введено уравнение изменения текущего объема реакционной смеси:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= \frac{M\Pi}{V_T} - k_{\text{эфф}} \cdot M - \frac{C_{\text{ш}}}{V_T} \cdot M, \\ \frac{dP}{d\tau} &= k_{\text{эфф}} \cdot M - \frac{C_{\text{ш}}}{V_T} \cdot P, \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{1,2 \cdot T\text{Э} \cdot \frac{dP}{d\tau} \cdot V_T - G_{\text{ш}} \cdot d_{\text{ш}} \cdot C_{\text{ш}} \cdot (T - T_{\text{м}})}{k \cdot V_T \cdot d_{\text{ш}} \cdot C_{\text{ш}}} - \\ &= \frac{k_F \cdot F_{\text{см}} \cdot (T - T_{\text{хл}})}{k \cdot V_T \cdot d_{\text{ш}} \cdot C_{\text{ш}}}, \\ \frac{dS_n}{d\tau} &= k_3 \cdot \frac{C_{\text{кат}}}{V_T} \cdot \frac{(S_0 + B \cdot G_{\text{ш}} \cdot d_{\text{ш}} \cdot \tau) \cdot 1000}{M_B \cdot V_T}, \\ \frac{dN}{d\tau} &= \frac{dP/d\tau}{C_{\text{кат}}/V_T}, \\ C_{\text{кат}} &= C_{\text{нач}} - \frac{\Pi}{V_{\text{ан}}} \cdot V_T, \\ F_{\text{см}} &= \frac{2 \cdot V_T}{r} + S_{\text{дна}}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $F_{\text{см}}$ – переменная поверхность теплообмена, м²;

r – радиус цилиндрической части реактора, м;

$S_{\text{дна}}$ – приближенная поверхность дна аппарата, м².

Осуществлено решение систем дифференциальных уравнений (1), (2) методом Адамса. Для оценки молекулярно-массового распределения (ММР) применен метод расчета ММР по приращениям полимера, дезактивированного полимера и степени полимеризации на каждом шаге интегрирования [2].

Осуществлено исследование влияния основных технологических параметров (концентрации мономеров, температуры, концентрации катализатора) на ММР для каждого из способов реализации полимеризации путем проведения многовариантных расчетов. Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

При периодическом способе, т.е. при одновременной загрузке компонентов, расчет осуществляется по модели (1). При этом концентрация мономера изменяется во времени, вместе с тем изменяется и соотношение между скоростями роста и передачи цепи, что вызывает образование на разных стадиях процесса полимеров с различной молекулярной массой и приводит к высокой полидисперсности. С увеличением степени конверсии концентрация мономера значительно уменьшается, тогда как концентрация агента передачи цепи-растворителя

остается практически постоянной и, следовательно, с ростом конверсии увеличивается доля реакций передачи цепи (dN/dt резко снижается).

Среднечисленная степень полимеризации на протяжении всего процесса сохраняет значение значительно выше заданного для низкомолекулярных каучуков.

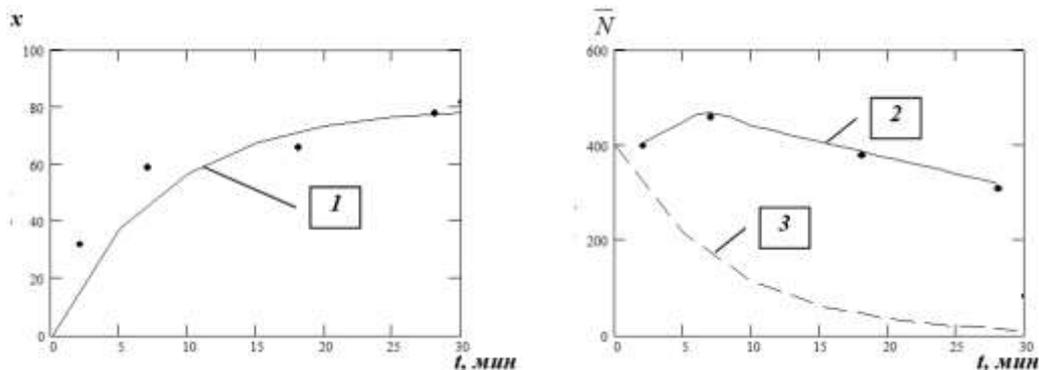


Рисунок 1 – Периодический способ:

1 – изменение конверсии мономеров во времени

(— — расчетные данные, ● — экспериментальные данные);

2 – зависимость среднечисленной степени полимеризации от времени

(— — расчетные данные, ● — экспериментальные данные);

3 – изменение dN/dt

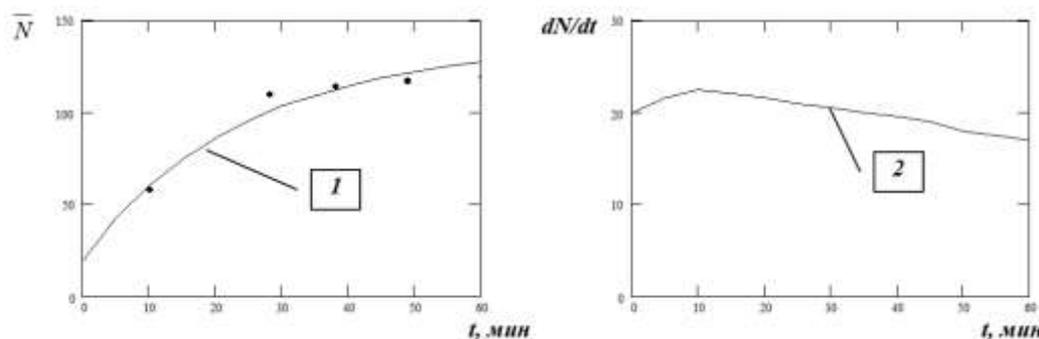


Рисунок 2 – Полунепрерывный способ:

1 – изменение среднечисленной степени полимеризации от времени

(— — расчетные данные, ● — экспериментальные данные);

2 – изменение dN/dt

Увеличение концентрации мономера при прочих равных условиях приводит к преобладанию скорости роста цепи и соответственно к более высокой молекулярной массе и расширению ММР.

Таким образом, в реакторе периодического действия невозможно получить низкомолекулярный каучук с заданным ММР.

Математическая модель реактора периодического действия с непрерывной подачей мономеров в зону реакции учитывает заданный закон скорости подачи шихты в реактор и изменения текущего объема реакционной массы.

Математическое моделирование с использованием модели (2) показало, что необходимое качество низкомолекулярного каучука достигается при исчезающе малых концентрациях мономера, то есть при приближении скорости подачи шихты в реактор к скорости роста цепи.

Непрерывный способ синтеза низкомолекулярного каучука при оптимальных значениях технологических параметров также позволяет достичь исчезающе малых концентраций мономера в зоне реакции, что позволяет обеспечить заданные молекулярно-массовые характеристики каучука.

Таким образом, обоснован выбор режима синтеза каучуков растворной полимеризации на примере производства низкомолекулярных каучуков. Даны рекомендации для промышленного внедрения полунепрерывного и непрерывного способов производства.

Список литературы

1. Битюков, В. К. Математическое моделирование объектов управления в химической промышленности (теория и практика): учеб. пособие / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, С. В. Подкопаева [и др.]. – Воронеж: ВГУИТ, 2011. – 196 с.
2. Подкопаева, С.В. / С.В. Подкопаева, С.Е. Громова // Труды отраслевой конференции по метрологии и автоматизации в нефтехимической и пищевой промышленности. – Воронеж, 2003. – С. 94-102.
3. Полуэктов А.В., Макаренко Ф.В., Ягодкин А.С. Использование сторонних библиотек при написании программ для обработки статистических данных // Моделирование систем и процессов. – 2022. – Т. 15, № 2. – С. 33-41.

References

1. Bytyukov, V. K. Mathematical modeling of Object Management in chemical promulgationplans (theory and Practice): study. equipment / V. K. Bityu-kovov, S. G. Tihomirov, S. V. Podopayeva [and others]. - Voronezh: VGUIT, 2011. - 196 p.
2. Podkopaeva, S.V. / S.V. Podkopaeva, S.E. Gromova // Proceedings of the industry conference on Metrology and automation in the petrochemical and food industries. Voronezh, 2003. pp. 94-102.
3. Poluektov A.V., Makarenko F.V., Yagodkin A.S. The use of third-party libraries when writing programs for processing statistical data // Modeling of systems and processes. - 2022. – Vol. 15, No. 2. – pp. 33-41.