

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОДУКТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОДИМСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Э.Н. Мифтахов<sup>1</sup>

promif@mail.ru

С.А. Мустафина<sup>1</sup>

mustafina\_sa@mail.ru

С.Л. Подвальный<sup>2</sup>

spodvalny@yandex.ru

И.Ш. Насыров<sup>3</sup>

nasyrovish@mail.ru

В.П. Захаров<sup>1</sup>

zaharovvp@bashedu.ru

<sup>1</sup> БашГУ, Уфа, Российская Федерация

<sup>2</sup> ВГТУ, Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup> ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак, Республика Башкортостан,  
Российская Федерация

---

### Аннотация

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей процесса получения полиизопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем для различных технологических режимов промышленного производства. Приведена кинетическая схема ведения процесса в условиях моноцентровой природы используемого катализатора, по которой составлена математическая модель процесса полимеризации изопрена для периодического и непрерывного режимов ведения процесса. При математическом описании процесса применен кинетический подход к решению задач химической кинетики в сочетании с методом моментов. Для оценки гидродинамического влияния, оказываемого реализацией процесса в каскаде реакторов, построенная кинетическая модель дополнена макрокинетическим модулем, который учитывает соответствующие закономерности. Определены особенности расчета пусковых и статических режимов непрерывного производства. С использованием численных методов расчета получены зависимости изменений молекулярных параметров получаемого продукта для различного числа реакторов, применяемых в системе непрерывного производства, в условиях статического режима. Показано влияние

### Ключевые слова

*Полиизопрен, непрерывный процесс, каскад реакторов, молекулярно-массовое распределение, неодимовый катализатор*

гидродинамического режима в зоне реакции на молекулярно-массовое распределение получаемого продукта. В результате проведения вычислительных экспериментов, ориентированных на увеличение длины каскада реакторов, отмечен рост усредненных молекулярных масс и приближение полученных значений к величинам, характерным для периодического режима ведения процесса

Поступила 10.01.2022

Принята 18.07.2022

© Автор(ы), 2022

---

*Исследование выполнено в рамках государственного задания  
Минобрнауки России (код научной темы FZWU-2020-0027)*

**Введение.** Результатом активных исследований в области лантаноидсодержащих каталитических систем [1, 2] стало их внедрение в производство синтетического изопренового каучука. Несомненным преимуществом, объяснившим высокую популярность такого типа катализатора, является способность образовывать полимеры с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев. К промышленно реализованным лантаноидсодержащим каталитическим системам для полимеризации изопрена можно отнести комплексы на основе хлорида неодима [3] и гадолиния [4]. Впервые промышленное получение полиизопрена на основе гадолиниевого катализатора запущено лишь на рубеже 2017–2018 гг., в то время как для полиизопренов на основе сольвата хлорида неодима уже накоплен достаточный объем экспериментальных результатов как для условий периодического режима ведения процесса, так и для условий непрерывного процесса производства. Организация непрерывного производства для рассматриваемого типа каталитического комплекса позволило еще более приблизить производимый продукт по потребительским свойствам к натуральному каучуку. Продукт производства, получаемый в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, в России известен под торговыми марками СКИ-5 и СКИ-5ПМ. Отличие марки СКИ-5ПМ заключается в ориентации на пищевую промышленность и медицину. Процесс непрерывного производства СКИ-5ПМ по структурным и технологическим моментам не отличается от производства продукта марки СКИ-5.

Параметры технологического режима любого процесса непрерывного производства ориентированы на получение продукта, физико-химические свойства которого находятся в некотором диапазоне значений. Для продукта марки СКИ-5 действует ГОСТ 14925–79 и технические условия ТУ 2294-015-73776139–2009. Поскольку основные физико-механические показатели готовой продукции (вязкость по Муни, пластичность по Карреру, эластичность, характеристическая вязкость) тесно связаны с молеку-

лярно-массовым распределением (ММР), в дальнейшем будем ориентироваться при моделировании на основные параметры ММР:  $M_w$ ,  $M_n$  и их соотношение  $M_w / M_n$ , называемое полидисперсностью.

Одной из ключевых особенностей полимеризации изопрена в условиях производства в присутствии микрогетерогенных каталитических систем является большая (до 4–5) полидисперсность получаемого продукта, которая объясняется наличием в полимеризационной системе кинетически неэквивалентных активных центров, образующих макромолекулы разной молекулярной массы. Кинетическая неоднородность неодимовых катализаторов в производстве 1,4-*цис*-полиизопрена позволяет объяснить возникновение мультимодальных ММР и соответственно учитывается при построении моделей. Показано [5], что, кроме традиционных способов модификации каталитической системы различными добавками, эффективное влияние на систему также оказывает гидродинамическое воздействие на катализатор в процессе его приготовления в турбулентных потоках с использованием трубчатого турбулентного аппарата [6, 7] в условиях промышленного производства.

Вместе с тем большой интерес представляет оценка макрокинетических закономерностей, учитывающих влияние гидродинамического режима в зоне реакции в условиях непрерывного промышленного производства. В тех случаях, когда традиционные способы воздействия уже не могут оказывать необходимое влияние на молекулярные параметры получаемого продукта, внедрение другого технологического режима ведения непрерывного производства и подбор его оптимальных условий могут позволить получить продукт с заданными потребительскими свойствами. В связи с этим актуальны исследования физико-химических закономерностей полимеризации изопрена для различных технологических режимов непрерывного производства и оценка влияния гидродинамического режима на ММР получаемого продукта.

**Материалы и методы решения задач, принятые допущения.** Для решения прямой задачи прогнозирования основных молекулярных характеристик используют кинетический подход к решению: на основании кинетической схемы ведения процесса формируется система дифференциальных уравнений, описывающая изменение материального баланса по каждому компоненту реакции. Полученная система дифференциальных уравнений имеет высокую размерность, поэтому может быть сведена к конечному виду с применением метода моментов. Численное решение построенной системы дифференциальных уравнений осуществляется с применением неявной схемы метода Адамса — Мультона. Этапы численного

решения и визуализации результатов осуществляются с применением авторских программных продуктов.

Для расчета статических режимов непрерывного производства проводят численное решение систем нелинейных уравнений с применением численного метода Левенберга — Марквардта и авторского программного комплекса.

**Результаты.** Каталитический комплекс  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС-ТИБА-ПП}$  использовали для проведения экспериментальных и теоретических исследований. В основе комплекса представлены суспензия хлорида неодима  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$  ( $n = 2,8\text{--}3,0$  в жидком парафине фракции С14–С17), полученная из оксида неодима с содержанием  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO} = 99,90$  % (масс.) (TREO — сумма оксидов редкоземельных элементов); изопропиловый спирт (2-пропанол),  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , ГОСТ 9805–84, марка «абсолютированный», массовая доля основного вещества не менее 99,7 %; пиперилен (1,3-пентадиен),  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  по ТУ 38.10330–83 с изм. 1–3, марки П-1, массовая доля основного вещества не менее 97 % (техническая смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 35 : 65).

Суспензию  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$  подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Соотношение используемых компонентов:  $\text{NdCl}_3/\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  / пиперилен = 1/12/2 моль.

Начальная температура раствора изопрена в изопентане 273,15 К. Массовый расход 20 т/ч. Нагрузка на батарею по мономерам 4,2 т/ч. Концентрация изопрена в изопентане 15 % (масс.) Расход неодимового катализатора 1 моль  $\text{NdCl}_3$ /10000 моль изопрена. Дозировка регулятора составляет (диизобутилалюминийгидрид — алюминийорганическое соединение) 0,04 кг на 1 т мономера.

В непрерывном промышленном производстве технологическая линия позволяет задействовать до девяти реакторов каскада объемом до 16,6 м<sup>3</sup>. Все используемые реакторы полимеризации по конструктивным особенностям можно отнести к типу реакторов идеального смешения.

Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь синтеза  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$  приводит к формированию моноцентрового катализатора [8]. Регулирование вязкости получаемого 1,4-*цис*-полиизопрена проводится изменением подачи в раствор изопрена смеси диизобутилалюминийгидрида с триизобутилалюминием. Проведенные исследования показали, что триизобутилалюминий, присутствующий в составе катали-

тического комплекса, также влияет на процесс передачи цепи [9]. Для процессов полимеризации, в основе которых лежит ионно-координационный механизм, стадия инициирования не является лимитирующей, эту реакцию в кинетической схеме можно не учитывать [10, 11]. Кроме того, для неодимсодержащей каталитической системы может быть исключена стадия дезактивации активных центров [12]. На основании проведенных исследований опишем кинетический механизм ведения полимеризации изопрена на формальном языке в виде следующих стадий.

1. Рост цепи  $P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$ .
2. Передача цепи на мономер  $P_i + M \xrightarrow{k_m} Q_i + P_1$ .
3. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (триизобутилалюминий)  $P_i + A_{TIBA} \xrightarrow{k_{at}} Q_i + P_1$ .
4. Передача цепи на алюминийорганическое соединение (диизобутилалюминийгидрид)  $P_i + A_{DIBAH} \xrightarrow{k_{ad}} Q_i + P_1$ .
5. Гибель активных центров  $P_i \xrightarrow{k_d} Q_i$ .

Здесь  $P_i$  — активная («растущая») цепь полимера длиной  $i$ ;  $M$  — концентрация мономера;  $Q_i$  — неактивная («мертвая») цепь полимера длиной  $i$ ;  $A_{TIBA}$ ,  $A_{DIBAH}$  — концентрация алюминийорганического соединения (триизобутилалюминий и диизобутилалюминийгидрид);  $k_p, k_m, k_{at}, k_{ad}, k_d$  — константы скоростей реакции роста цепи, передачи цепи на мономер, триизобутилалюминий и диизобутилалюминийгидрид и гибели активных центров.

Каждая стадия полимеризации изопрена характеризуется соответствующей скоростью протекания, поэтому на основе приведенного механизма запишем систему обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующих изменение материального баланса по каждому компоненту реакций. Построенная система представляет собой кинетическую модель процесса [10]. Численное решение системы позволяет сделать прогноз основных молекулярных характеристик и скоростей расхода реагентов в течение периода полимеризации:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M \sum_{i=0}^{\infty} P_i (k_p + k_m), \\ \frac{dA_{TIBA}}{dt} &= -k_{at} A_{TIBA} \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \\ \frac{dA_{DIBAH}}{dt} &= -k_{ad} A_{DIBAH} \sum_{i=0}^{\infty} P_i, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -k_p MP_1 + (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH}) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\ \frac{dQ_1}{dt} &= k_m MP_1 + k_{at} A_{TIBA} P_1 + k_{ad} A_{DIBAH} P_1, \\ \frac{dP_i}{dt} &= k_p M (P_{i-1} - P_i) - k_m MP_i - k_{at} A_{TIBA} P_i - k_{ad} A_{DIBAH} P_i - k_d P_i, \\ \frac{dQ_i}{dt} &= k_m MP_i + k_{at} A_{TIBA} P_i + k_{ad} A_{DIBAH} P_i + k_d P_i. \end{aligned} \quad (1)$$

Для анализа ММР получаемого продукта введем понятия моментов активных и неактивных цепей [13]:

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

Моменты активных ( $\mu_j$ ) и неактивных цепей ( $\eta_j$ ) используют для расчета усредненных молекулярных характеристик:

$$M_n = m_0 \frac{\mu_1 + \eta_1}{\mu_0 + \eta_0}, \quad M_w = m_0 \frac{\mu_2 + \eta_2}{\mu_1 + \eta_1}, \quad (3)$$

где  $M_n, M_w$  — среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы;  $m_0$  — молекулярная масса изопрена. На основании полученных значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс может быть рассчитано значение полидисперсности в виде отношения  $K = M_w / M_n$ . Полидисперсность характеризует ширину ММР продукта и используется для численной оценки неоднородности получаемого полимерного продукта.

Модифицируем систему дифференциальных уравнений (1) с учетом (2) и запишем систему конечной размерности:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -MP_1 (k_p + k_m) - M\mu_0 (k_p + k_m), \\ \frac{dA_{TIBA}}{dt} &= -k_{at} A_{TIBA} P_1 - k_{at} A_{TIBA} \mu_0, \\ \frac{dA_{DIBAH}}{dt} &= -k_{ad} A_{DIBAH} P_1 - k_{ad} A_{DIBAH} \mu_0, \\ \frac{dP_1}{dt} &= -k_p MP_1 + (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH}) \mu_0, \\ \frac{dQ_1}{dt} &= k_m MP_1 + (k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH}) P_1, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mu_0}{dt} &= k_p MP_1 - (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_0, \\
 \frac{d\eta_0}{dt} &= (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_0, \\
 \frac{d\mu_1}{dt} &= 2k_p MP_1 + k_p M \mu_0 - (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_1, \\
 \frac{d\eta_1}{dt} &= (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_1, \\
 \frac{d\mu_2}{dt} &= 4k_p MP_1 + k_p M \mu_0 + 2k_p M \mu_1 - (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_2, \\
 \frac{d\eta_2}{dt} &= (k_m M + k_{at} A_{TIBA} + k_{ad} A_{DIBAH} + k_d) \mu_2.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Начальные условия для системы (4) зададим в виде

$$\begin{aligned}
 M(0) &= M_0, \quad A_{TIBA}(0) = A_{TIBA(0)}, \quad A_{DIBAH}(0) = A_{DIBAH(0)}, \\
 P_1(0) &= P_0, \quad Q(0) = 0, \quad \mu_i(0) = \eta_i(0) = 0, \quad i = 0, \dots, 2.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Построенная система (4) с начальными условиями (5) представляет собой математическую модель процесса полимеризации изопрена для модифицированной каталитической системы. Для оценки гидродинамического влияния, оказываемого реализацией непрерывного процесса в каскаде реакторов, необходимо дополнить построенную кинетическую модель макрокинетическим модулем, учитывающим соответствующие закономерности [13]. В условиях действующего отечественного промышленного производства непрерывный процесс реализуется в каскаде реакторов идеального перемешивания непрерывного действия. В реактор непрерывно вводятся реагенты, а реакционная смесь интенсивно перемешивается и постоянно выводится из реактора. Среднее время пребывания в таком реакторе  $V/W$ , где  $V$  — объем реактора;  $W$  — суммарная объемная скорость подачи всех реагентов. Учитывая высокую скорость перемешивания, происходящую в масштабах непрерывного производства, предполагается, что в любой момент времени отсутствуют градиенты температуры и концентраций реагентов в реакторе.

Для реакторов идеального перемешивания моменты ММР можно выразить через рекуррентные соотношения [13]:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \frac{(\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)})}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)}, \tag{6}$$

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

размерностью системы уравнений (4),  $Y = (M, A_{TBA}, A_{DIBAH}, P_1, Q_1, \mu_0, \eta_0, \mu_1, \eta_1, \mu_2, \eta_2)$ . Отметим, что именно по отношению к компонентам вектора  $Y$  соблюдается рекуррентность моделей начальных моментов ненормированных распределений [13], тогда как построение моделей относительно  $dM_w/dt$ ,  $dM_n/dt$ ,  $dK/dt$  привело бы к более сложным соотношениям, не всегда удобным для моделирования и последующего анализа. Выражение (6) позволяет расширить систему дифференциальных уравнений (4), (5) макрокинетическим модулем процесса полимеризации изопрена. Проведение вычислительного эксперимента с использованием системы дифференциальных уравнений (4), (5) и уравнения (6) позволяет выявить закономерности изменения характеристик продукта в пусковых (динамических) режимах, которые в условиях промышленного производства происходят достаточно редко (пуск, останов, вывод из эксплуатации реактора). Ранее такой расчет был проведен для процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащих каталитических системах с модифицирующими присадками ТЕА или ТГА [14] и на титансодержащей каталитической системе [15]. В настоящей работе уделено внимание стационарному (статическому) режиму производства, для которого характерно отсутствие изменений концентраций реагентов и технологических условий производства в течение достаточно длительного периода. Поскольку изменений характеристик продукта и концентраций исходных веществ в пределах одного реактора не происходит, технологический процесс можно назвать установившимся (статическим). Для расчета статических режимов непрерывного производства необходимо обнулить левую часть выражения (6) и перейти от системы дифференциальных уравнений к системе нелинейных алгебраических уравнений, каждое из которых выводится из соотношения

$$\frac{\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)}}{\theta^{(k)}} + \bar{R}_y^{(k)} = 0.$$

Прежде чем переходить к моделированию и соответствующим рекомендациям для промышленного производства, проведем небольшой предварительный анализ. Как правило, получение каучуков происходит в каскадно-реакторных схемах: несколько последовательно соединенных реакторов (3–16) составляют каскад (так называемую батарею), в зависимости от требуемой производительности параллельно работают до 4–5 таких батарей. В зависимости от типа продукции (мономер, каталитическая система) требуемое число реакторов в каскаде различное. В общем случае, если полагать, что полученный в условиях лабораторных экспериментов (периодиче-



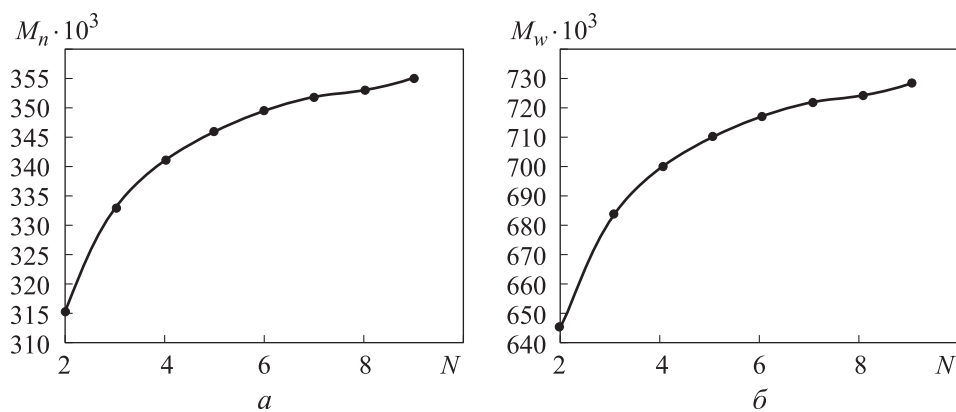
ский процесс) полимер является идеальным, в промышленных условиях стараются так организовать непрерывное производство, чтобы получить продукт с теми же молекулярными характеристиками. Как правило, увеличивая число реакторов в каскаде, приближаются к параметрам периодического процесса [13], но если по конверсии мономера (аналог производительности) такое число реакторов небольшое, то для сближения молекулярных характеристик число реакторов необходимо значительно больше, например, при моделировании полимеризации изопрена на неодимсодержащих каталитических системах с модифицирующими добавками [14] эквивалентность по конверсии достигалась при трех реакторах, а для  $M_w$  — при 10. В связи с этим переход к промышленному производству требует решения некоторой компромиссной задачи. В каждом отдельном случае для системы мономер–катализатор получают свои результаты по числу реакторов. Так, для случая полимеризации бутадиена в каскаде реакторов с использованием неодимовых катализаторов проведено подробное исследование методами моделирования [16, 17] изменения ММР при использовании каскада из четырех реакторов с учетом передачи цепи и других особенностей реакционной системы. Для полимеризации изопрена такие исследования отсутствуют и здесь попытаемся восполнить этот пробел.

Для оценки гидродинамического влияния на молекулярные характеристики получаемого продукта проведем серию вычислительных экспериментов, в каждом из которых учитывается различное число используемых реакторов. Примем следующие допущения:

- число используемых реакторов в каскаде не более девяти (большее число невозможно в силу технологического исполнения промышленного производства);
- температурные изменения находятся в узком диапазоне, что позволяет не учитывать ее влияние на кинетические параметры процесса;
- допустимая конверсия на выходе первого реактора не превышает 50 %, поскольку большее значение конверсии приводит к значительному тепловыделению и, как следствие, изменению кинетических параметров реакций;
- процесс полимеризации проводится до конверсии 75 %;
- время нахождения реакционной смеси в каждом реакторе является постоянным и рассчитывается исходя из их числа. Организовать технически различное время нахождения смеси невозможно в условиях промышленного производства.

В соответствии с описанными в экспериментальной части условиями рассчитаны значения мольных концентраций веществ, моль/л: изопрен

1,39; диизобутилалюминийгидрид 0,000177; активные центры 0,00014; триизобутилалюминий 0,00168. Значения концентрации реагентов необходимы для задания начальных условий системы (4), (5) с учетом (6). Для проведения расчетов использованы следующие значения кинетических констант [16–18]:  $k_p = 48$  л/(моль · с),  $k_{ad} = 8,16$  л/(моль · с),  $k_{at} = 0,96$  л/(моль · с),  $k_m = 0,0048$  л/(моль · с),  $k_d = 0$ . С применением численного метода решения Левенберга — Марквардта и авторского программного комплекса [19] получены расчетные данные, на основании которых осуществлялась графическая интерпретация полученных результатов. Изменение значений молекулярных средних  $M_w$  и  $M_n$  в последнем реакторе в зависимости от числа используемых реакторов (2–9) в каскаде показано на рис. 1. В соответствии с параметрами вычислений стандартная



**Рис. 1.** Зависимости среднечисленной (а) и среднемассовой (б) молекулярных масс полиизопрена от числа используемых реакторов каскада для конверсии 75 %

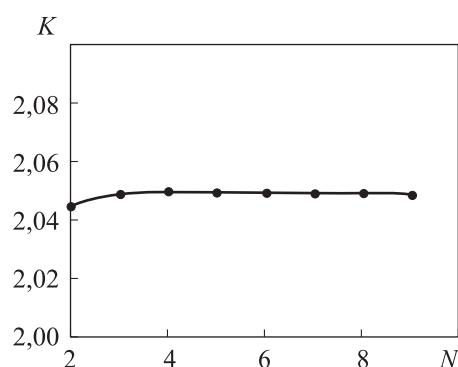
погрешность при их расчете не превышает 0,54. Во всех случаях расчета процесс доводился до конверсии 75 % и проводилось считывание показаний продукта на выходе из последнего реактора полимеризации. Время пребывания в реакторе для каждой серии расчетов различно. Так, для каскада из двух реакторов время пребывания реакционной смеси в каждом из них составило 49 мин, в то время как для каскада из девяти реакторов время пребывания — чуть более 8 мин. Остальные значения времени пребывания представлены ниже:

Число реакторов каскада .....	2	3	4	5	6	7	8	9
Время пребывания, мин .....	49,5	29	20,5	15,8	12,8	10,8	9,4	8,2

Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют утверждать, что при увеличении длины каскада реакторов отмечается

устойчивый рост усредненных значений молекулярных масс. Среднечисленная молекулярная масса продукта, получаемого в каскаде из двух реакторов полимеризации при конверсии 75 %, приобретает значение  $317 \cdot 10^3$ , в то время как для каскада из девяти реакторов —  $355 \cdot 10^3$  для того же значения конверсии. Аналогично поведение среднемассовой молекулярной массы с изменением значения  $647 \cdot 10^3$  для двух реакторов до  $728 \cdot 10^3$  для каскада из девяти реакторов.

Для более полного анализа изменений молекулярных характеристик получаемого продукта построим зависимость изменения ширины



**Рис. 2.** Зависимость полидисперсности от числа используемых реакторов каскада для конверсии 75 %

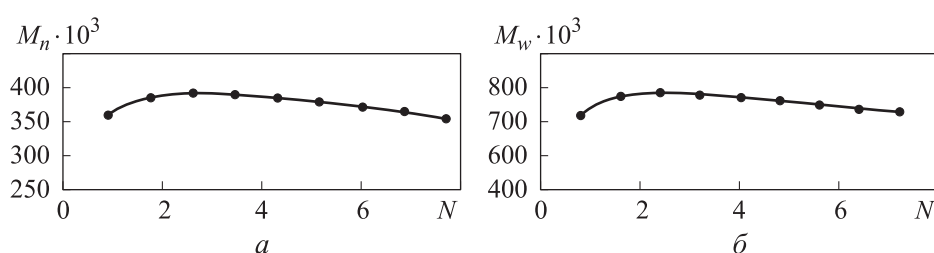
ММР, выражаемого полидисперсностью полимерного продукта. Результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 2. Ширина ММР получаемого продукта не претерпевает значительных изменений и сохраняет значение в интервале 2,0–2,1 (значение стандартной погрешности не превышает  $3,4 \cdot 10^{-4}$ ).

Проведение вычислительных экспериментов на случай большей длины каскада реакторов не имеет смысла в силу ограничений технического характера. Однако полученные результаты позволяют утверждать, что с увеличением длины каскада  $N \gg 10$  будет наблюдаться приближение значений  $M_n$  и  $M_w$  к значениям усредненных масс, получаемых для условий периодического процесса ( $M_n = 365 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 748 \cdot 10^3$  получены расчетным путем для тех же условий эксперимента).

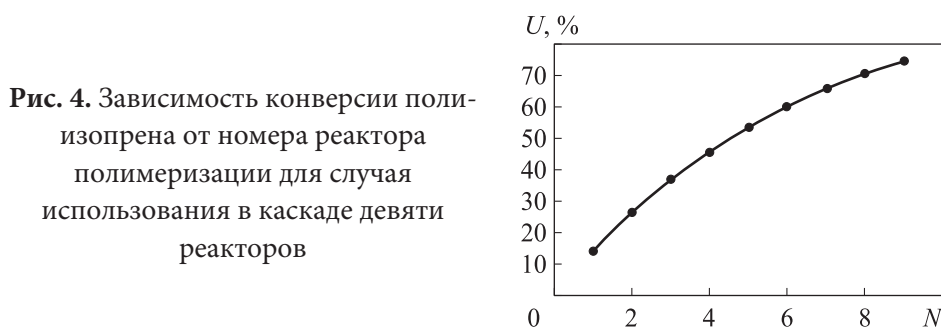
Такой характер изменения параметров можно использовать для получения продукта с большей молекулярной массой и сохранением значения ширины ММР. Приведенные зависимости демонстрируют значительное влияние гидродинамических характеристик на ММР полимерного продукта. Нелинейный характер изменения позволяет использовать это влияние как один из инструментов воздействия на молекулярные и потребительские свойства полиизопрена, особенно тогда, когда возможности другого регулирования ограничены.

Подход, приведенный для определения статических режимов ведения непрерывного процесса полимеризации, позволяет с легкостью

определять значения на выходе каждого реактора полимеризации независимо от длины применяемого каскада. Большой интерес также представляет изменение молекулярных характеристик в разрезе каждого реактора, начиная с загрузки реакционной смеси. Результаты вычислительного эксперимента для случая применения в системе девяти реакторов каскада приведены на рис. 3, 4. В соответствии с параметрами численного метода значение стандартной погрешности при определении усредненных молекулярных характеристик не превышает 0,63, при определении конверсии —  $5 \cdot 10^{-4}$ .



**Рис. 3.** Зависимости среднечисленной (а) и среднемассовой (б) молекулярных масс полиизопрена от номера реактора полимеризации для случая использования в каскаде девяти реакторов



**Рис. 4.** Зависимость конверсии полиизопрена от номера реактора полимеризации для случая использования в каскаде девяти реакторов

**Обсуждение полученных результатов.** Исходя из приведенных зависимостей, оценим влияние, оказываемое длиной каскада реакторов в промышленном масштабе производства на ММР полимерного продукта. На зависимостях четко проявляется нелинейный характер изменения усредненных молекулярных характеристик. Это позволяет выделить гидродинамическое воздействие, оказываемое условиями непрерывного производства, в несколько факторов управления промышленными процессами полимеризации при дальнейших постановках задач оптимального управления.

Рассмотренная задача является основой для дальнейшей оптимизационной постановки, успех которой зависит от хорошего начального при-

ближения для сходимости и устойчивости оптимизационной процедуры, особенно, когда часть переменных является дискретной (число реакторов в каскаде, число параллельно работающих батарей), а часть — непрерывной (температурный профиль, концентрация катализатора и др.) с большим числом ограничений.

Полученные результаты являются только началом оптимизации процесса полимеризации изопрена на неодимовом катализаторе [13] для титановой каталитической системы: для упрощенной модели концентрация мономера–вязкость по Муни–температура решена задача максимизации производительности с учетом влияния на кинетику концентрации мономера и катализатора, особенностей теплосъема для обеспечения устойчивости стационарных режимов в каскаде из шести реакторов в производстве СКИ-3; использовано несколько вариантов градиентной оптимизации.

Еще более сложный вариант для той же полимеризационной системы рассмотрен в [18] для последовательно-параллельной схемы соединения реакторов и показана эффективность вычисления градиента методом DFP в задаче оптимизации с 15 переменными. Особенности применения метода сопряженных состояний в каскадно-реакторных системах изложены в [20] как некоторого аналога сложных химико-технологических систем, когда для расчета [21] использовали близкие по математическому смыслу функции чувствительности.

**Заключение.** С применением средств математического моделирования и проведения вычислительных экспериментов рассчитаны молекулярные параметры полиизопрена в присутствии модифицированного каталитического комплекса на основе хлорида неодима для условий статического режима непрерывного производства. Полученные зависимости продемонстрировали нелинейный характер изменения усредненных молекулярных характеристик, представленных среднечисленной ( $M_n$ ) и среднемассовой ( $M_w$ ) молекулярными массами, и, как следствие, огромное влияние, которое оказывает длина каскада реакторов на ММР продукта. Таким образом, гидродинамическое воздействие условий непрерывного производства можно выделить в несколько факторов управления промышленными процессами полимеризации, из которых к наиболее классическим относят изменение способа приготовления катализатора, состава реакционной смеси и температуры ведения непрерывного процесса. Расширение способов воздействия на непрерывный процесс облегчает процесс регулирования в целях получения продукта с заданной структурой и свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ren C., Li G., Dong W., et al. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization. *Polymer*, 2007, vol. 48, iss. 9, pp. 2470–2474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.027>
- [2] Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Сабиров З.М. и др. Соединения лантаноидов — катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор). *Высокомолекулярные соединения*, 1991, т. А33, № 3, с. 467–496.
- [3] Жаворонков Д.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. и др. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем. *Вестник Башкирского государственного университета*, 2018, т. 23, № 4, с. 1079–1083.
- [4] Левковская Е.И., Бубнова С.В., Бодрова В.С. и др. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединения гадолиния. *Каучук и резина*, 2014, № 1, с. 12–15.
- [5] Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М. и др. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука. *Журнал прикладной химии*, 2013, т. 86, № 6, с. 967–971.
- [6] Берлин А.А., Дюмаев К.М., Минскер К.С. и др. Трубчатые турбулентные реакторы — основа энерго- и ресурсосберегающих технологий. *Химическая промышленность*, 1995, № 9, с. 550–559.
- [7] Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. Трубчатые турбулентные реакторы вытеснения — новый тип промышленных аппаратов. *Теоретические основы химической технологии*, 2001, т. 35, № 2, с. 172–177.
- [8] Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А. и др. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена. *Химическая физика*, 2015, т. 34, № 3, с. 69–75.  
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139>
- [9] Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. и др. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках. *Журнал прикладной химии*, 2021, т. 94, № 1, с. 81–87.
- [10] Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М., Химия, 2004.
- [11] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization. In: Nuyken O. (eds). Neodymium based Ziegler catalysts — fundamental chemistry. *Advances in Polymer Science*, vol. 204. Berlin, Heidelberg Springer, 2006, pp. 1–154. DOI: [https://doi.org/10.1007/12\\_094](https://doi.org/10.1007/12_094)
- [12] Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Гатауллин И.К. и др. Обратная кинетическая задача ионно-координационной полимеризации диенов. *Высокомолекулярные соединения*, 2003, т. 45, № 2, с. 181–187.

- [13] Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., Химия, 1979.
- [14] Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации. Воронеж, Научная книга, 2011.
- [15] Miftakhov E., Mustafina S., Petrenko V., et al. Modeling of a continuous process of isoprene polymerization in the presence of titanium-based catalyst systems under polycentric conditions. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1479, art. 012072. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1479/1/012072>
- [16] Аминова Г.А., Бронская В.В., Игнашина Т.В. и др. Анализ молекулярно-массового распределения и основных характеристик разветвленности полимера при синтезе каучука на неодимсодержащем катализаторе в каскаде реакторов непрерывного действия. *Химическая промышленность сегодня*, 2007, № 12, с. 36–44.
- [17] Мануйко Г.В., Аминова Г.А., Бронская В.В. и др. Расчет молекулярно-массового распределения полимера, полученного в каскаде реакторов с учетом передачи цепи на полимер. *Теоретические основы химической технологии*, 2008, т. 42, № 3, с. 348–351.
- [18] Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань, Фэн, 2005.
- [19] Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем. Патент РФ 2020610226. Заявл. 16.12.2019, опубл. 10.01.2020.
- [20] Подвальный С.Л. Решение задач градиентной оптимизации каскадно-реакторных схем с использованием сопряженных систем. *Вестник Воронежского государственного технического университета*, 2013, т. 9, № 2, с. 27–32.
- [21] Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В. Оптимизация технических систем. М., КноРус, 2012.

**Мифтахов Эльдар Наилевич** — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Математическое моделирование» факультета математики и информационных технологий БашГУ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

**Мустафина Светлана Анатольевна** — д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующая кафедрой «Математическое моделирование» БашГУ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

**Подвальный Семен Леонидович** — д-р техн. наук, профессор кафедры «Автоматизированные и вычислительные системы» ВГТУ (Российская Федерация, 394026, Воронеж, Московский пр-т, д. 14).

**Насыров Ильдус Шайхитдинович** — канд. хим. наук, заместитель генерального директора по развитию и науке ОАО «Синтез-Каучук» (Российская Федерация, Республика Башкортостан, 453110, Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14).

**Захаров Вадим Петрович** — д-р хим. наук, профессор, и.о. ректора БашГУ (Российская Федерация, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Подвальный С.Л. и др. Исследование гидродинамического влияния на молекулярные параметры продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащего каталитического комплекса. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 5 (104), с. 120–138. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-5-120-138>

**STUDY OF THE HYDRODYNAMIC EFFECT  
ON MOLECULAR PARAMETERS OF THE ISOPRENE  
POLYMERIZATION PRODUCT WITH THE NEODYMIUM-  
CONTAINING CATALYTIC COMPLEX PRESENT**

E.N. Miftakhov<sup>1</sup>

S.A. Mustafina<sup>1</sup>

S.L. Podvalny<sup>2</sup>

I.Sh. Nasyrov<sup>3</sup>

V.P. Zakharov<sup>1</sup>

promif@mail.ru

mustafina\_sa@mail.ru

spodvalny@yandex.ru

nasyrovish@mail.ru

zaharovvp@bashedu.ru

<sup>1</sup> **Bashkir State University, Ufa, Russian Federation**

<sup>2</sup> **Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation**

<sup>3</sup> **Syntez-Kauchuk JSC, Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russian Federation**

---

**Abstract**

The results of studying kinetic regularities in the process of obtaining polyisoprene in the presence of neodymium-containing catalytic systems for various technological modes of industrial production are presented. The process kinetic scheme is provided under conditions of the used catalyst monocenter, according to which a mathematical model of the process of isoprene polymerization for the process periodic and continuous modes is compiled. Kinetic approach to solving problems of chemical kinetics in combination with the method of moments was applied in the process mathematical description. To evaluate hydrodynamic influence exerted by the process implementation in a reactor cascade, the constructed kinetic model was supplemented with a macro-kinetic module that takes into account the relevant patterns. Features of the starting and static modes calculation in continuous production were determined. Numerical calculation methods were intro-

**Keywords**

*Polyisoprene, continuous process, reactor cascade, molecular weight distribution, neodymium catalyst*



duced to obtain dependences of alterations in the molecular parameters of the resulting product for a different number of reactors used in the continuous production system under static conditions. The hydrodynamic mode influence was shown in the reaction zone on the molecular weight distribution of the resulting product. As a result of computational experiments aimed at increasing the length of the reactor cascade, increase in the average molecular weights and approximation of the obtained values to the those characterizing the process periodic mode were noted

Received 10.01.2022

Accepted 18.07.2022

© Author(s), 2022

*The study was carried out within the framework of the State Task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (scientific topic code FZWU-2020-0027)*

## REFERENCES

- [1] Ren C., Li G., Dong W., et al. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization. *Polymer*, 2007, vol. 48, iss. 9, pp. 2470–2474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.027>
- [2] Marina N.G., Monakov Yu.B., Sabirov Z.M., et al. Lanthanide compounds — catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers. Review. *Polym. Sci. USSR*, 1991, vol. 33, iss. 3, pp. 387–417. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(91\)90237-K](https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90237-K)
- [3] Zhavoronkov D.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A., et al. Modeling and theoretical research polymerization process isoprene in presence microheterogenous neodymium catalytic systems. *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2018, vol. 23, no. 4, pp. 1079–1083 (in Russ.).
- [4] Levkovskaya E.I., Bubnova S.V., Bodrova V.S., et al. Polymerization of isoprene in the presence of catalytic systems based on gadolinium. *Kauchuk i rezina*, 2014, no. 1, pp. 12–15 (in Russ.).
- [5] Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Zakharova E.M., et al. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 6, pp. 909–913. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427213060219>
- [6] Berlin A.A., Dyumaev K.M., Minsker K.S., et al. Tubular turbulent reactors — the basis of energy and resource saving technologies. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1995, no. 9, pp. 550–559 (in Russ.).
- [7] Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. Plug-flow tubular turbulent reactors: a new type of industrial apparatus. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2001, vol. 35, no. 2, pp. 162–167. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1010333707619>
- [8] Zakharov V.P., Mingaleev V.Z., Berlin A.A., et al. Kinetic heterogeneity of titanium and neodymium catalysts for the production of 1,4-*cis*-polyisoprene. *Khimicheskaya fizika*, 2015, vol. 34, no. 3, pp. 69–75 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139>

- [9] Miftakhov E.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A., et al. Study of kinetics of isoprene polymerization in the presence of neodymium-containing catalytic systems modified in turbulent flows. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 77–83. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427221010110>
- [10] Usmanov T.S., Spivak S.I., Usmanov S.M. Obratnye zadachi formirovaniya molekulyarno-massovykh raspredeleniy [Inverse problems of molecular weight distributions formation]. Moscow, Khimiya Publ., 2004.
- [11] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization. In: Nuyken O. (eds). Neodymium based Ziegler catalysts — fundamental chemistry. *Advances in Polymer Science*, vol. 204. Berlin, Heidelberg Springer, 2006, pp. 1–154. DOI: [https://doi.org/10.1007/12\\_094](https://doi.org/10.1007/12_094)
- [12] Usmanov T.S., Maksyutova E.R., Gataullin I.K., et al. Inverse kinetic problem for ion-coordination polymerization of dienes. *Polym. Sci. Ser. A*, 2003, vol. 45, no. 2, pp. 79–84.
- [13] Podvalny S.L. Modelirovanie promyshlennykh protsessov polimerizatsii [Modeling of industrial polymerization processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1979.
- [14] Podvalny S.L., Barabanov A.V. Strukturno-molekulyarnoe modelirovanie nepreryvnykh tekhnologicheskikh protsessov mnogotsentrovoy polimerizatsii [Structural and molecular modeling of continuous technological processes of multicenter polymerization]. Voronezh, Nauchnaya kniga Publ., 2011.
- [15] Miftakhov E., Mustafina S., Petrenko V., et al. Modeling of a continuous process of isoprene polymerization in the presence of titanium-based catalyst systems under polycentric conditions. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1479, art. 012072. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1479/1/012072>
- [16] Aminova G.A., Bronskaya V.V., Ignashina T.V., et al. Analysis of molecular weight distribution and main characteristics of polymer branching during synthesis of rubber on a neodymium-containing catalyst in a cascade of continuous reactors. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical Industry Today], 2007, no. 12, pp. 36–44 (in Russ.).
- [17] Manuiko G.V., Aminova G.A., Bronskaya V.V., et al. Calculation of the molecular weight distribution of the polymer produced in a cascade of reactors with allowance for chain transfer to the polymer. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2008, vol. 42, no. 3, pp. 336–339. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579508030159>
- [18] Ostrovskiy G.M., Volin Yu.M., Ziyatdinov N.N. Optimizatsiya v khimicheskoy tekhnologii [Optimization in chemical technology]. Kazan, Fen Publ., 2005.
- [19] Miftakhov E.N., Mustafina S.A. Reshenie pryamoy zadachi nepreryvnogo protsessa polimerizatsii izoprena v prisutstvii mikrogeterogennykh kataliticheskikh sistem [Solving the problems of gradient optimization of cascade-reactor circuits using conjugated systems]. Patent RU 2020610226. Appl. 16.12.2019, publ. 10.01.2020 (in Russ.).

[20] Podvalny S.L. Solution of the problem for cascade reactor schemes gradient optimization using the adjoint method. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh State Technical University], 2013, vol. 9, no. 2, pp. 27–32 (in Russ.).

[21] Ostrovskiy G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V. *Optimizatsiya tekhnicheskikh system* [Optimization of technical systems]. Moscow, KnoRus Publ., 2012.

**Miftakhov E.N.** — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Mathematical Modeling, Faculty of Mathematics and Information Technologies, Bashkir State University (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

**Mustafina S.A.** — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Mathematical Modeling, Bashkir State University (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

**Podvalny S.L.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Automated and Computing Systems, Voronezh State Technical University (Moskovskiy prospekt 14, Voronezh, 394026 Russian Federation).

**Nasyrov I.Sh.** — Cand. Sc. (Chem.), Deputy General Director for Development and Science, Sintez-Kauchuk JSC (Tekhnicheskaya ul. 14, Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, 453110 Russian Federation).

**Zakharov V.P.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Acting Rector, Bashkir State University (Zaki Validi ul. 32, Ufa, 450076 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Miftakhov E.N., Mustafina S.A., Podvalny S.L., et al. Study of the hydrodynamic effect on molecular parameters of the isoprene polymerization product with the neodymium-containing catalytic complex present. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 5 (104), pp. 120–138 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-5-120-138>