

УДК 519.711.3

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Е.И. Мельник, Г.В. Борисов

Томский политехнический университет  
E-mail: alexdes@tpu.ru

На основании математической модели полимеризации дициклопентадиена предложена математическая модель реактора-полимеризатора. Смоделирован реактор для производства полидициклопентадиена, работающий в адиабатическом и изотермическом тепловых режимах. Определена максимально допустимая концентрация мономера в растворе толуола. Показано, что продукты реакции полимеризации в разных реакторах имеют одинаковую молекулярную массу и различное молекулярно-массовое распределение.

### Ключевые слова:

Полидициклопентадиен, адиабатический реактор, математическое моделирование, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. Основным побочным продуктом, получающимся при пиролизе бензина, являются жидкие продукты пиролиза, содержащие в своем составе ценные продукты [1].

Один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиен, содержание которого в различных фракциях может достигать 50 %. Полимер, получаемый на основе дициклопентадиена, является хорошим конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование [2].

Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является полимеризация его под действием каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в трубчатом реакторе вытеснения. При этом процесс полимеризации протекает по катионному механизму с раскрытием одной из двойных связей в кольцах дициклопентадиена и сопровождается образованием полимера линейного строения, способного к однократной переработке, так как сшивка и структурирование полимерных цепей в этом случае эффективно протекает при температурах выше 100...120 °С [3].

Реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [4]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Характерным представителем такого типа реакторов является трубчатый реактор (рис. 1).

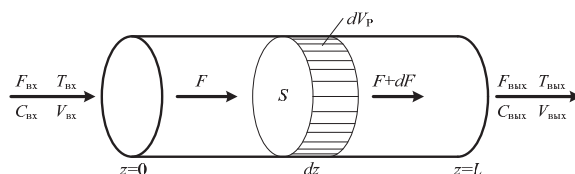


Рис. 1. Материальный баланс трубчатого реактора:  $z$  – координата длины;  $L$  – длина реактора

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки  $dV_p$  для малого промежутка времени  $d\tau$ , так как параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Конечный вид уравнения материального баланса реактора идеального вытеснения для вещества в размерности (моль/(л·с)) будет иметь вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dF}{dV_p} + r,$$

где  $r$  – скорость изменения концентрации вещества в результате химического превращения, моль/(л·с);  $F=VC=vSC$  – мольный поток вещества, моль/с;  $V$  – объемный расход потока, м<sup>3</sup>/с;  $C$  – концентрация вещества, моль/л;  $v$  – линейная скорость потока, м/с;  $S$  – площадь поперечного сечения реактора, м<sup>2</sup>.

Решением этого уравнения является функция  $C=f(V_p, \tau)$ .

В случае стационарного режима работы  $\frac{dC}{d\tau} = 0$

и уравнение материального баланса упрощается до

$$\frac{dF}{dV_p} = r. \text{ Решением его будет функция } C=f(V_p).$$

При  $V_p=\text{const}$  (мономолекулярная реакция) и  $T_{\text{вх}}=T_{\text{вых}}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF}{dV_p} = \frac{d(USC)}{d(Sz)} = U \frac{dC}{dz} \\ \frac{dC}{d\tau} = -U \frac{dC}{dz} + r \end{array} \right\}.$$

Решение этой системы уравнений – функция  $C=f(z, \tau)$ .

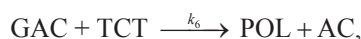
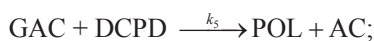
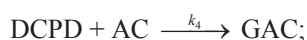
В случае стационарного режима  $\frac{dC}{d\tau} = 0$  и

$d\tau = \frac{dl}{U} = \frac{dV_p}{V}$  (при постоянных  $U$  и  $V$  по длине реактора)  $\frac{dC}{dz} = \frac{r}{U}$  и  $C=f(z)$  или  $\frac{dC}{d\tau} = r$  и  $C=f(\tau)$ . В этих уравнениях  $l$  – длина реакционной зоны, м.

### Результаты и их обсуждение

Исходя из кинетических данных, полученных для изучаемой системы (дициклопентадиен– $AlEt_2Cl-TiCl_4$ –толуол) [5], составили математическую модель полимеризации, которая включает стадии равновесного образования комплексов каталитической системы, активной частицы, а также роста и обрыва цепи.

Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекулы мономера к активному центру, представляющему собой сольватно-разделенную ионную пару. Образование полимера происходит путем переноса цепи на мономер или катализатор:



где DCPD – мономер, дициклопентадиен; ТСТ – тетрагидрид титана; DEAN – диэтилалюминийхлорид; КОМП – сольватированная молекула катализатора, включая ценовые комплексы тетрагидрида титана; АС – первоначальный активный центр; GAC – растущие активные центры; POL – полимер, полидициклопенадиен.

Математическая модель была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем. Решение обратной кинетической задачи позволило из данных кинетического эксперимента найти недостающие параметры кинетической модели и уточнить значения параметров, полученных экспериментальным путем.

Для моделирования нами был выбран реактор идеального вытеснения, который неотягощен продольным и обратным перемешиванием. Для такой модели несложно составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений. Ограничение роста цепи проводили путем добавления дезактиватора компонентов каталитической системы –

оксида пропилена, при раскрытии оксидного цикла которого протекают реакции дезактивации кислот Льюиса с образованием алкоксидов титана и алюминия, неактивных в катионной полимеризации.

Температура, достигаемая в адиабатическом реакторе вытеснения, определяется концентрацией дициклопентадиена в растворе толуола. Выбор правильной концентрации мономера, при которой максимальная температура в реакторе составит  $60^\circ C$ , является необходимым условием для определения оптимальных значений расхода раствора мономера и диаметра реактора, поскольку при температурах свыше  $60^\circ C$  образующийся полимер начинает сшиваться, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения.

В качестве растворителя использовали толуол. Концентрация мономера составляла  $1530$  моль/ $m^3$ , а каталитического комплекса –  $8,9$  моль/ $m^3$ . Расход мономера в реактор рассчитывали исходя из данных, полученных с производства «ЭП-300» (Производство мономеров ООО «Томскнефтехим»), учитывая, что его содержание во фракции  $C_9$  составляет  $16,6\%$ .

Математическое описание реактора состоит из уравнения материального баланса по мономеру

$$U \frac{dC_M}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} C_M$$

и уравнения теплового баланса

$$U \frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} k_{0c} e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} C_K.$$

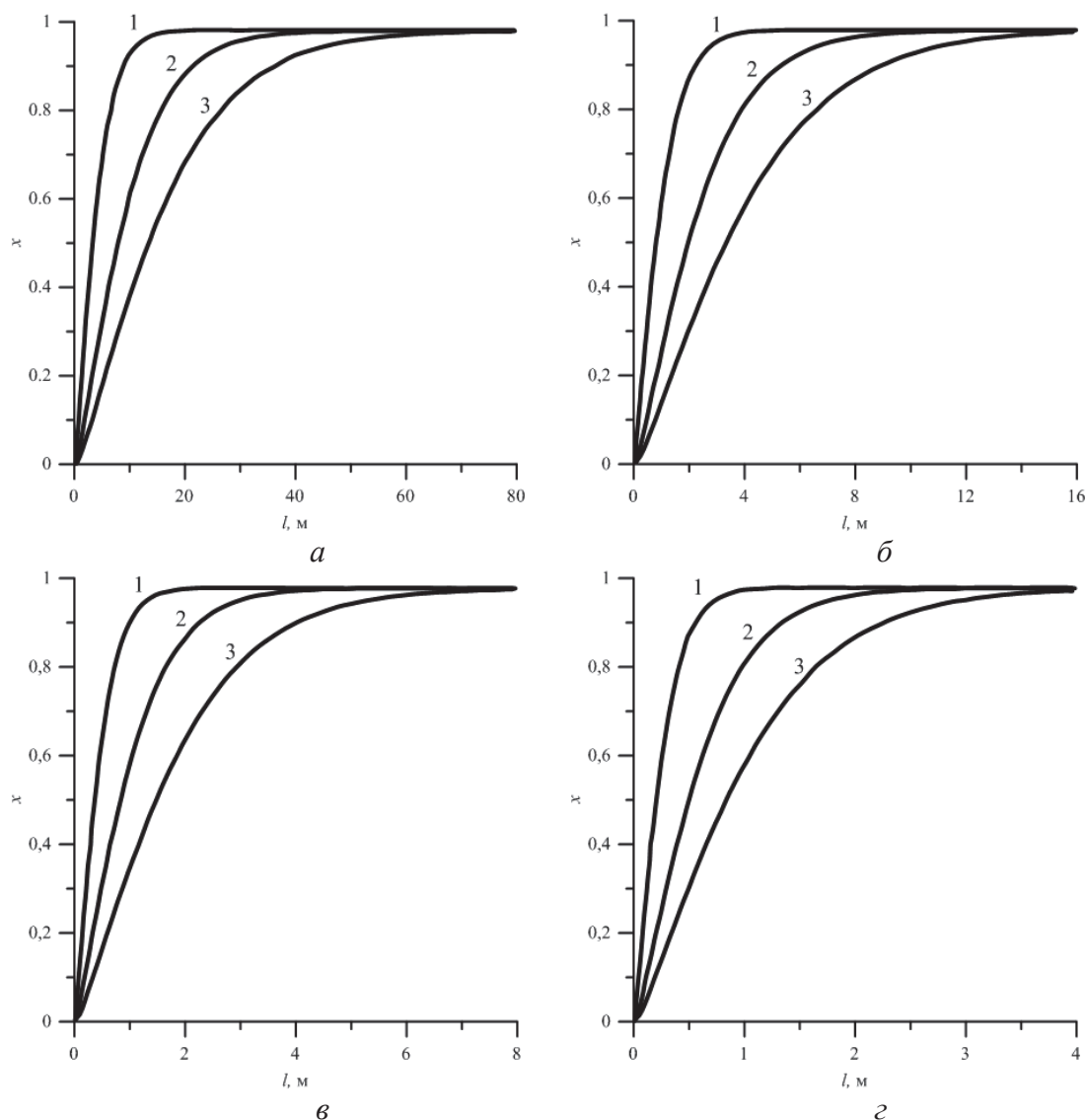
Поскольку при составлении математического описания реактора идеального вытеснения применяют систему координат, движущуюся с потоком ( $U=const$ ), можно записать

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_M}{d\tau} &= -k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} C_M \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{T}} C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} k_{0c} e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} C_K \end{aligned} \right\}$$

Для изотермического реактора  $T=const$ .

Данную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (расход мономера и диаметр реактора). Для трех значений  $V$  и четырех значений  $D$  результаты моделирования представлены на рис. 2.

Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянно поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулент-



**Рис. 2.** Результаты моделирования степени превращения в полимеризации дихлоропентадиена при концентрации мономера  $1530 \text{ моль/м}^3$  под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе: 1) 4,1; 2) 6,1; 3)  $8,1 \text{ м}^3/\text{ч}$  для изотермического реактора диаметром: а) 0,05; б) 0,1; в) 0,15; г) 0,2 м

ности. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20. Из рис. 2 следует, что оптимальным расходом для реакторов различного диаметра является  $4,1 \text{ м}^3/\text{с}$ , так как при этом значении наиболее быстро достигается максимальная мольная доля полимера, однако, учитывая критерий Рейнольдса, только расход  $6,1 \text{ м}^3/\text{с}$  обеспечивает адекватное решение задачи для всех значений диаметра аппарата.

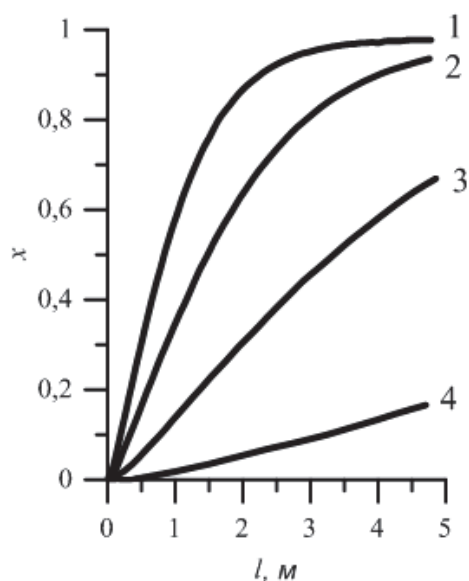
При одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора, учитывая необходимый критерий, максимальная мольная доля полимера достигается в аппарате диаметром 0,2 м (рис. 3).

Важным условием для проведения полимеризации является расчет места ввода катализатора в реактор. В адиабатическом реакторе диаметром 0,1 м место ввода катализатора расположено на расстоянии 0,21 м от впрыска мономера и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,

так как максимальная концентрация каталитического комплекса образуется через 1,5 с после начала процесса (рис. 4).

Проведен анализ молекулярной массы полученного полимера и молекулярно-массового распределения, которые находятся в прямой зависимости от скорости образования активных центров, возникающих под действием каталитического комплекса, и достижения системой стационарного состояния.

Анализ математической модели показал, что в изотермическом реакторе стационарное состояние достигается быстрее, чем в адиабатическом при равных концентрациях мономера и объемном расходе раствора (рис. 4), следовательно, молекулярно-массовое распределение полученного полимера в этом реакторе будет уже, в то время как средняя молекулярная масса полимера в обоих аппаратах будет одинаковой.

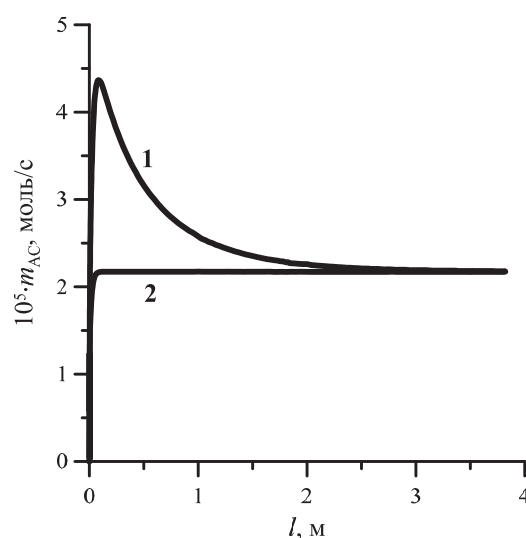


**Рис. 3.** Результаты моделирования полимеризации дициклопентадиена в изотермическом реакторе под действием каталитической системы  $Al(C_2H_5)_2Cl-TiCl_4$  при расходе мономера  $6,1 \text{ м}^3/\text{с}$  и диаметре реактора: 1) 0,2; 2) 0,15; 3) 0,1; 4) 0,05 м

#### Выводы

Предложена математическая модель изотермического реактора вытеснения для проведения растворной полимеризации дициклопентадиена в толуоле под влиянием каталитической системы  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$  (1:1 моль, 2,0 мас. %).

Смоделированный изотермический реактор полимеризации дициклопентадиена при достижении максимальной степени превращения имеет диаметр 0,2 м и длину 4,8 м. При этом оптимальными параметрами являются расход раствора мономера



**Рис. 4.** Кинетическая кривая образования первоначальных активных центров в адиабатическом (1) и изотермическом (2) реакторах диаметром 0,2 м, расходе раствора мономера  $6,1 \text{ м}^3/\text{ч}$  при полимеризации ДЦПД концентрацией  $1530 \text{ моль}/\text{м}^3$  под действием каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  (1:1 моль, 2,0 мас. %)

$6,1 \text{ м}^3/\text{ч}$  и концентрация дициклопентадиена  $1530 \text{ моль}/\text{м}^3$ , при которых достигается максимальная степень превращения.

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, а также для разработки технологических процессов получения полидициклопентадиена и нефтеполимерных смол.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 101–105.

4. Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов. – Харьков: Изд-во ХГПУ, 1997. – 624 с.
5. Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$ : дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 126 с.

Поступила 19.09.2013 г.

UDC 519.711.3

## MATHEMATICAL MODELING OF THE REACTION SYSTEM OF DICYCLOPENTADIENE POLYMERIZATION

V.G. Bondaletov, A.A. Lyapkov, E.I. Melnik, G.V. Borisov

Tomsk Polytechnic University

Based on the mathematical model of dicyclopentadiene polymerization the authors have proposed the mathematical model of the polymerization reactor. The reactor for producing polydicyclopentadiene was designed. It is operated in adiabatic and isothermal temperature conditions. The maximum permissible monomer concentration in toluene solution was determined. It was shown that the polymerization products in different reactors have the same molecular mass and different molecular weight distribution.

### Key words:

Polydicyclopentadiene, isothermic reactor, mathematic modeling, molecular mass, molecular weight distribution.

### REFERENCES

1. Dumskiy Yu.V., No B.I., Butov G.M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* (Chemistry and technology of polymeric petroleum resin). Moscow, Khimiya, 1999. 312 p.
2. Vervacke D. *An introduction to PDCPD*. Waarschoot, Product Rescue, 2008. 129 p.
3. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011. 318, 3, pp. 101–105.
4. Tsareva Z.M., Tovazhnyanskiy L.L., Orlova E.I. *Osnovy teorii khimicheskikh reaktorov* (Foundation of chemical reactor theory). Har'kov, HGPU, 1997. 624 p.
5. Ionova E.I. Oligomerizatsiya nepredelnykh komponentov zhidkikh produktov piroliza pod deystviem kataliticheskoy sistemy  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$  (Oligomerization of unsaturated components of liquid pyrolysis products under the effect of  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$  catalytic system). *Dissertatsiya kandidata khimicheskikh nauk*. Tomsk, 2012. 126 p.

УДК 667.6

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛО-, ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

А.А. Мананкова, Е.И. Задорожная, Н.В. Власова

Томский политехнический университет

E-mail: nadezhda\_hope89@mail.ru

Работа посвящена качественной переработке побочных жидких продуктов пиролиза путем их полимеризации с образованием нефтеполимерных смол. В качестве исходного сырья использовали цикло-, дициклопентадиенсодержащие фракции жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина. Был проведен синтез нефтеполимерных смол с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлорида титана  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  и диэтилалюминийхлорида  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Моноалкокситрихлорид титана получали взаимодействием  $\text{TiCl}_4$  и изопропилового спирта при мольном соотношении 1:1. Установлено, что использование данного каталитического комплекса позволяет получать нефтеполимерные смолы с улучшенными физико-химическими характеристиками. Исследованы свойства пленок на основе синтезированных нефтеполимерных смол, а также эксплуатационные характеристики пигментированных и масляно-смоляных покрытий. Показана возможность использования полученных пленкообразующих в лакокрасочной промышленности как самостоятельно, так и в различных композициях.

### Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, пленкообразующие, переработка побочных продуктов, дициклопентадиеновая фракция, композиции, лакокрасочный материал.

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные полимерные продукты, которые образуются в результате полимеризации непредельных соединений при качественной переработке жидких продуктов пиролиза с температурой кипения 30...200 °С (фракция  $\text{C}_5$ – $\text{C}_9$ ). НПС применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях.

Так, в работе [1] получена композиция гидрофобизирующего состава, содержащая водную эмульсию НПС в органическом растворителе и анионоактивное поверхностно-активное вещество, в качестве разбавителя воду, а также дополнительно водную дисперсию нефтяного парафина. Данная композиция обладает хорошими гидрофобными свойствами и используется для получения водоотталкивающих покрытий на керамических материалах, например кирпичач.