

Методика решения прямой кинетической задачи с учетом динамики активных центров¹

Абдулова Э.Н., Гиззатова Э.Р.

аспирантка

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

abdulovaen@rambler.ru

Каталитические системы Циглера-Натта, используемые в промышленности для получения полидиенов, характеризуются наличием нескольких типов активных центров (АЦ), различающихся по кинетическим параметрам. Концентрация каждого типа АЦ изменяется в течение процесса полимеризации вследствие их высокой подвижности и плотности расположения на поверхности [1].

В качестве модели рассмотрим кинетическую схему процесса полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4 - AlCl(i-C_4H_9)_2$, в которой возможно образование двух типов АЦ.

Предположим, что на начальном этапе полимеризации в реакционной системе преобладают как реакции роста полимерной цепи, так и перехода активных центров друг в друга. При этом изменение каталитической активности системы в ходе процесса не влияет на суммарную концентрацию АЦ. Следовательно, можно определить концентрацию каждого типа АЦ путем решения соответствующих дифференциальных уравнений при известных значениях констант скоростей реакций перехода АЦ.

Прямая кинетическая задача заключается в определении молекулярных характеристик образующегося полибутадиена на основании известной кинетической схемы, значений констант скоростей всех стадий процесса и зависимостей для изменения концентраций АЦ с течением времени.

Математически, прямая кинетическая задача описывается системой из бесконечного числа дифференциальных уравнений, которую преобразуем к конечной системе, применяя метод моментов [2]. Находя численное решение системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты, можно оценить значения средних молекулярных масс. Определяя функции распределения концентраций реакционных компонентов, получим молекулярно-массовое распределение полимера (ММР).

Таким образом, приведенная методика решения прямой кинетической задачи для каталитических систем с учетом кинетической неоднородности позволяет оценить влияние стадий перехода активных центров на кинетику процесса, то есть на вид и характер кривой молекулярно-массового распределения.

Литература

1. Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С. Дьячковский, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, Химия, Москва, 1976, 416 с. J. Boor, Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization, Academic Press, New York – San Francisco, 1979, 660 p.
2. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979, 350 с.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 06-03-32240) и Фонда поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3)