

На правах рукописи



Исмагилов Рустем Тальгатович

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕЙСТВИЯ ТИТАНОВОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ПОДГОТОВЛЕННОЙ
В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ, В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: **Терещенко Константин Алексеевич**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мацько Михаил Александрович**
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Отдел технологии каталитических процессов, главный научный сотрудник

Колесов Сергей Викторович
доктор химических наук, профессор, Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатория полимерной химии, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 19 декабря 2025 года в 10 ч на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.03. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте
<https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=558075>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
кандидат химических наук, доцент



Нуруллина Наталья Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Значительную часть промышленно востребованных каучуков составляют стереорегулярные полидиены – синтетические дивиниловый (бутадиеновый), изопреновый и дивинил-изопреновый каучуки (СКД, СКИ и СКДИ соответственно). Кинетика их синтеза, строение и свойства, зависят от типа применяемой для синтеза каталитической системы Циглера-Натта, ее активности и кинетической неоднородности¹, которые, в свою очередь, зависят от размеров частиц каталитической системы (если она является гетерогенной). Ю.Б. Монаковым, К.С. Минскером, В.П. Захаровым и В.З. Мингалеевым с соавторами экспериментально продемонстрировано, что подготовка каталитических систем Циглера-Натта в турбулентных потоках (внутри трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции) приводит к диспергированию частиц этих каталитических систем под воздействием турбулентности реакционной смеси. При этом активные центры, локализованные внутри частиц, оказываются на их поверхности, что приводит к росту активности каталитических систем и изменению количеств типов их активных центров.

Теория жидкофазных процессов, протекающих в трубчатых турбулентных аппаратах, построена Ал.Ал. Берлиным. В Казанском национальном исследовательском технологическом университете исследования каталитической полимеризации, протекающей в данных аппаратах, инициированы Р.Я. Дебердеевым. Н.В. Улитиным и К.А. Терещенко с использованием гидродинамической модели описано диспергирование частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате и происходящее при этом изменение концентрации активных центров каталитической системы в синтезе СКД (гомополимеризации бутадиена). Однако наиболее всеобъемлющее теоретическое описание воздействия турбулентности на каталитическую систему $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ может быть построено, если рассматривать более общий объект исследования – синтез СКДИ (сополимеризацию бутадиена и изопрена)². Построение такого всеобъемлющего теоретического описания является актуальной научной задачей, так как в дальнейшем оно может применяться для решения прикладных задач интенсификации процессов синтеза полидиенов с применением трубчатых турбулентных аппаратов. Таким образом, объектом исследования стала сополимеризация бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках за счет пропускания реакционной смеси на этапе ее формирования через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Выбор объекта исследования объясняется тем, что каталитическая система $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ применяется в промышленности для синтеза стереорегулярных полидиенов и закономерности диспергирования ее частиц уже теоретически описаны.

Цель работы – кинетический анализ действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена.

¹ Кинетическая активность активных центров вычисляется как произведение константы скорости роста цепи на активных центрах и концентрации активных центров. Активные центры различных типов имеют различное строение и, как следствие, различное отношение скорости роста цепи на них к скорости ограничения роста цепи на них. Это свойство называется кинетической неоднородностью каталитической системы. Каталитические системы, имеющие два и более типов активных центров, называются полицентровыми.

² Эпитет «общий» означает, что сополимеризация бутадиена и изопрена эквивалентна гомополимеризации бутадиена или изопрена в частных случаях (при нулевой начальной концентрации изопрена или бутадиена соответственно).

Для достижения цели в диссертации решены следующие **задачи**.

1. Кинетический анализ закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси.
2. Построение кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$.
3. Анализ влияния условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера на основе гидродинамических и кинетических расчетов.

Научная новизна

I (пп. 2 и 6 паспорта специальности 1.4.14.). На примере кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена показано, что форма зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации (характеризуемого мольной долей одного из мономеров в мономерной смеси) связана с механизмом формирования их активных центров следующим образом:

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вверх, то она описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме (активный центр образуется напрямую в результате взаимодействия центра адсорбции с молекулой мономера);

- если эта зависимость монотонная и выпуклая вниз, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном механизме, но описывается кинетической моделью, основанной на двухстадийном механизме (первая стадия – физическая адсорбция молекул мономеров на поверхности частиц каталитической системы, вторая стадия – образование химической связи между молекулой мономера и поверхностью частиц каталитической системы);

- если эта зависимость немонотонная, то она не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном или двухстадийном механизмах.

II (пп. 2 и 6 паспорта специальности 1.4.14.). На примере построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ предложен метод решения задачи поиска значений констант скоростей реакций (обратной кинетической задачи) для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, упрощающий общее решение обратной кинетической задачи за счет его декомпозиции на 4 последовательных этапа:

- этап I – поиск значений констант скоростей реакций роста цепи на основе экспериментальных значений угла наклона временных зависимостей среднечисленной молекулярной массы сополимера в начальный момент времени сополимеризации;

- этап II – поиск констант скоростей реакций перехода активных центров различных типов друг в друга на основе экспериментальных временных зависимостей относительных активностей активных центров различных типов;

- этап III – поиск констант скоростей реакций деактивации активных центров на основе экспериментальных предельных значений выхода сополимера;

- этап IV – поиск констант скоростей реакций передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора на основе экспериментальных предельных значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс сополимера.

III (пп. 3 и 4 паспорта специальности 1.4.14.). Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена коррелирует со средней или максимальной кинетической энергией турбулентности на этапе формирования реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции и не коррелирует с временем пребывания реакционной смеси в нем, то есть для достижения в сополимеризации бутадиена и изопрена наибольшего роста активности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ за счет воздействия на нее турбулентности реакционной смеси необходимо увеличивать интенсивность турбулентности, а не время ее воздействия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации: 1. развивают представления о процессах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта, используемых в процессах сополимеризации; 2. развивают представления о сополимеризации бутадиена и изопрена в условиях физического воздействия турбулентности реакционной смеси на частицы каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ (на этапе формирования реакционной смеси); 3. формируют теоретический фундамент для оптимизации конструкции и режима работы трубчатого турбулентного аппарата, применяющегося на стадии формирования реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена с целью увеличения скорости данного процесса и управления молекулярно-массовыми характеристиками получаемого сополимера.

Методология и методы исследования

Анализ воздействия турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера выполнен с использованием гидродинамической модели диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Расчет с использованием гидродинамической модели включал в себя численное решение уравнений сохранения массы, импульса и энергии реакционной смеси, уравнений $K-\varepsilon$ модели турбулентности, а также уравнений популяционного баланса частиц каталитической системы. Данный расчет проводили в модуле Fluent платформы ANSYS Workbench 17.1.

Прогноз закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и закономерностей сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии этой каталитической системы осуществляли с использованием двух соответствующих кинетических моделей, записанных по закону действующих масс. Для записи уравнений кинетической модели сополимеризации использовали метод производящих функций. Значения констант скоростей реакций кинетических моделей определяли в результате решения обратной кинетической задачи. Для обеих моделей решение обратной кинетической задачи осуществляли полуаналитическим методом. В рамках этого метода сначала установили уравнения, являющиеся аналитическим решением дифференциальных уравнений кинетической модели. Затем параметры аналитических уравнений определили в результате минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными с использованием оптимизационного алгоритма, заложенного в оператор FindMinimum в системе компьютерной алгебры Mathematica 12.0. В случае кинетической модели формирования активных центров для этого использовали экспериментальную зависимость начальной скорости сополимеризации от состава реакционной смеси. В случае кинетической модели сополимеризации для этого использовали экспериментальные временные зависимости выхода, среднечисленной и среднемассовой молекулярной массы сополимера, а также временные зависимости концентраций активных центров различных типов.

Положения, выносимые на защиту

1. Интерпретация связи формы зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации (характеризуемого мольной долей одного из мономеров в мономерной смеси) с механизмом формирования их активных центров, проведенная в результате кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена.

2. Метод решения обратной кинетической задачи для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, основанный на декомпозиции этого решения на 4 этапа и использованный для построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, а также результаты расчетов с использованием этой кинетической модели.

3. Закономерности влияния турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена, кинетику этой сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики сополимера.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с экспериментальными данными, применением апробированных методов и программных пакетов кинетического и гидродинамического моделирования, а также согласованием результатов данного исследования с результатами более раннего исследования простого объекта – гомополимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2 в части «Изучение ... кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; п. 3 в части «усовершенствование существующих катализаторов для ... ускорения известных реакций»; п. 4 в части «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий»; п. 6 в части «математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов (Казань, 2024), XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова (Екатеринбург, 2025), XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2025).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 6 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 183 страницах, содержит 35 рисунков и 14 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 133 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрено современное состояние исследований в области ионно-координационной (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта. Рассмотрены состав, механизм формирования активных центров и механизм действия каталитических систем Циглера-Натта в ионно-координационной (со)полимеризации, методы исследования кинетики ионно-координационной (со)полимеризации диенов и молекулярных характеристик образующихся (со)полимеров, свойства и область применения этих (со)полимеров. Приведено описание методики экспериментального исследования влияния подготовки каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в турбулентных потоках на кинетику ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера из работ [1, 2]. Описана гидродинамическая модель диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и результаты проведенных с ее использованием расчетов из работы [3]. Результаты настоящей работы теоретически описывают экспериментальные данные из работ [1, 2] и основываются на расчетах, проведенных с использованием гидродинамической модели в работе [3]. В исследованиях [1, 2] сополимеризацию бутадиена и изопрена проводили 2-мя способами.

В способе 1 каталитическую систему $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ готовили в растворе толуола при 0°C в течение 30 мин и затем вводили в колбу объемом 500 см^3 с раствором мономерной смеси в толуоле, где в дальнейшем вели сополимеризацию при температуре 25°C и постоянном перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой. Сополимеризацию проводили при следующих начальных условиях: суммарная концентрация мономеров $[M]_0 = 1.5$ моль/л, начальные условия приготовления каталитической системы – $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$ (здесь и далее [...] – концентрация).

Способ 2 отличался от способа 1 тем, что смешение каталитической системы с раствором мономерной смеси в толуоле проводили не в колбе, а непосредственно перед колбой в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Затем полученную реакционную смесь подавали в колбу для проведения сополимеризации.

В главе 2 представлено решение задачи кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при различном составе реакционной смеси. Решение данной задачи достигли по следующему алгоритму.

1. Рассчитали концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена $\mu_{\text{эксп}}$ при различном составе реакционной смеси³ q на основе экспериментальных данных о скорости сополимеризации W из работ [1, 2] по уравнениям

$$\mu_{\text{эксп}} = \sum_{x=2}^3 \left(\frac{q}{k_{px11}} + \frac{(1-q)}{k_{px22}} \right) S_x \frac{W}{[M]} \quad \text{при } q < 1, \quad (1)$$

$$\mu_{\text{эксп}} = \sum_{x=1}^4 \frac{S_x}{k_{px11}} \frac{W}{[M]} \quad \text{при } q = 1. \quad (2)$$

³ Состав реакционной смеси q характеризовали мольной долей бутадиена в мономерной смеси, то есть $q = [M_1]_0/([M_1]_0 + [M_2]_0)$, где $[M_1]_0$ и $[M_2]_0$ – начальные концентрации бутадиена и изопрена в реакционной смеси соответственно. Далее индекс 0 в обозначении начальных концентраций не указывается (кроме уравнения (12), где начальная и текущая концентрации мономера разграничены).

Здесь S_x – относительные активности активных центров (x и далее по тексту w – номер типа активного центра). В работах [1, 2] в результате решения обратных задач молекулярно-массового распределения полибутадиена, полиизопрена и сополимера бутадиена и изопрена, полученных в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, установили значения S_x для активных центров всех типов и показали, что количество функционирующих активных центров зависит от состава реакционной смеси q (всего типов активных центров 4). Активные центры разного типа производят сополимер с разной молекулярной массой M ($\ln M = 9.5, 11.3, 13.2, 14.3$ для активных центров 1-го, 2-го, 3-го и 4-го типов соответственно). При $q = 0.9$ -1 функционируют активные центры 4-х типов, при $q = 0.8$ функционируют активные центры 1-го, 2-го и 3-го типов, при $q \leq 0.6$ функционируют только активные центры 2-го и 3-го типов. В работах [1, 2] показали, что независимо от состава реакционной смеси q масса (со)полимерных цепей, полученных на активных центрах 2-го и 3-го типов, значительно больше, чем масса (со)полимерных цепей, полученных на активных центрах 1-го и 4-го типов. Поэтому активные центры 1-го и 4-го типов не учитывали в расчетах при $q < 1$ (см. пределы суммирования по x в уравнениях (1) и (2)), что позволило получить относительно простой вид уравнения (1). k_{pxyz} – константы скоростей роста цепи (y и $z = 1, 2$ – индексы, отражающие тип концевого звена цепи и тип молекулы мономера, участвующих в реакции, соответственно: 1 – бутадиеновое конечное звено и молекула бутадиена, 2 – изопреновое конечное звено и молекула изопрена). Значения k_{p211} и k_{p311} взяли из модели из работы [4], значения k_{p222} и k_{p322} взяли из модели из работы [5]. Значения $\mu_{\text{эксп}}$, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), представлены на рис. 1 в виде точек.

Уравнение (1) получили в результате решения системы уравнений (3)-(6) из табл. 1. Уравнение (2) получили, выразив концентрацию активных центров каждого типа μ_{x100} через относительную активность активных центров S_x и скорость полимеризации W :

$$\mu_{x100} = \frac{S_x W}{k_{px11} [M]},$$

а затем просуммировав эти концентрации по x . Здесь μ_{xy00} – концентрация цепей, растущих на активных центрах типа x и имеющих конечное звено типа y .

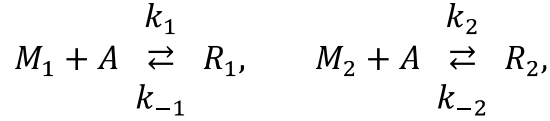
Таблица 1

Уравнения, позволяющие оценить концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ $\mu_{\text{эксп}}$ на основе значения экспериментальной скорости сополимеризации W и состава реакционной смеси q

Физический смысл уравнения	Уравнение	№
Уравнение, связывающее концентрацию активных центров μ_{xy00} со скоростью сополимеризации W по закону действующих масс	$\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 \sum_{x=2}^3 k_{pxyz} \mu_{xy00} [M_z] = W$	(3)
Уравнение, устанавливающее прямую пропорциональность между экспериментальным значением относительной активности S_x активных центров различных типов x и значением скорости роста цепи на них	$\frac{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{p3yz} \mu_{3y00} [M_z]}{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{p2yz} \mu_{2y00} [M_z]} = \frac{S_3}{S_2}$	(4)
Уравнения, отражающие равенство скоростей перекрестного роста цепи на активных центрах каждого типа	$k_{p221} \mu_{2200} [M_1] = k_{p212} \mu_{2100} [M_2],$	(5)
	$k_{p321} \mu_{3200} [M_1] = k_{p312} \mu_{3100} [M_2].$	(6)

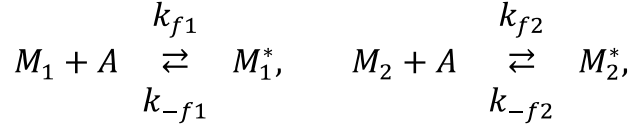
2. Построили кинетическую модель формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ на основе теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Полагали, что активные центры R_1 и R_2 формируются после адсорбции молекул бутадиена и изопрена соответственно на центре адсорбции A на поверхности частиц каталитической

системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ и координации молекул бутадиена и изопрена по атому Ti. Рассмотрели два возможных механизма формирования активных центров – когда активные центры формируются в одну стадию

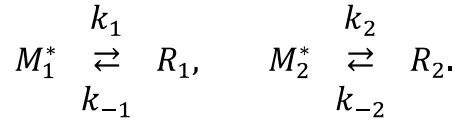


и в две разделенные во времени стадии:

- адсорбция молекул мономеров на центрах адсорбции (стадия 1, физическая)



- формирование связи Ti-C (стадия 2, химическая)



Для обоих механизмов по закону действующих масс записали уравнения кинетической модели формирования активных центров.

3. Аналитически решили уравнения кинетической модели формирования активных центров для момента времени, когда активные центры уже сформированы и равновесия во всех стадиях установлены (константы равновесия стадий: $K_{f1} = k_{f1}/k_{-f1}$, $K_{f2} = k_{f2}/k_{-f2}$, $K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_2 = k_2/k_{-2}$). В результате получили уравнение зависимости концентрации активных центров $\mu_{\text{расч}}$ от состава реакционной смеси q . Эта зависимость для одностадийного механизма

$$\mu_{\text{расч}} = \frac{K_1 q + K_2 (1 - q)}{K_1 q + K_2 (1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0 \quad (7)$$

имеет выпуклость вверх, так как для всех q вторая производная $\mu_{\text{расч}}$ по q отрицательна

$$\frac{d^2 \mu_{\text{расч}}}{dq^2} = - \frac{2(K_1 - K_2)^2 [A]_0}{[M] \left(K_1 q + K_2 (1 - q) + \frac{1}{[M]} \right)^3} < 0,$$

и поэтому не может описать зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q , имеющие выпуклость вниз (рис. 1). Но это может сделать уравнение зависимости $\mu_{\text{расч}}$ от q для двухстадийного механизма

$$\mu_{\text{расч}} = \frac{K_1 K_{f1} q + K_2 K_{f2} (1 - q)}{(1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0, \quad (8)$$

если и первая, и вторая производные $\mu_{\text{расч}}$ по q будут положительны

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} &= [A]_0 \frac{K_1 K_{f1} (1 + K_{f2} [M]) - K_2 K_{f2} (1 + K_{f1} [M])}{[M] \left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) \right)^2} > 0, \\ \frac{d^2 \mu_{\text{расч}}}{dq^2} &= \frac{d}{dq} \frac{d\mu_{\text{расч}}}{dq} = -2[A]_0 ((1 + K_1) K_{f1} - (1 + K_2) K_{f2}) \times \\ &\times \frac{(K_1 K_{f1} (1 + K_{f2} [M]) - K_2 K_{f2} (1 + K_{f1} [M]))}{[M] \left(\frac{1}{[M]} + (1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) \right)^3} > 0, \end{aligned}$$

так как экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эксп}}$ по q на большем своем участке является возрастающей. Последние два неравенства преобразуются к следующей системе неравенств:

$$\frac{K_1}{K_2} > \frac{K_{f2}(1 + K_{f1}[M])}{K_{f1}(1 + K_{f2}[M])}, \quad \frac{1 + K_2}{1 + K_1} > \frac{K_{f1}}{K_{f2}}, \quad (9)$$

которая может иметь 16 вариантов решений, в зависимости от того являются ли константы равновесия стадий большими или меньшими по сравнению с единицей. Из 16 вариантов решений только 7 не имеют внутренних противоречий и поэтому существуют (табл. 2).

Таблица 2

Частные решения неравенств (9) в формате ($\lg K_{f1}$, $\lg K_{f2}$, $\lg K_1$, $\lg K_2$) при $[M] = 1.5$ моль/л (значения K_{f1} и K_{f2} имеют размерность л/моль)

Границы подмножества значений K	$K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \gg 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$	$K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \gg 1$	$K_{f1}[M] \ll 1$, $K_{f2}[M] \ll 1$
$K_1 \gg 1, K_2 \gg 1$	1, 3, 2, 1	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \gg 1, K_2 \ll 1$	1, 3, 1, -1	нет решения	-2, 2, 3, -2	-3, -1, 1, -2
$K_1 \ll 1, K_2 \gg 1$	нет решения	нет решения	нет решения	нет решения
$K_1 \ll 1, K_2 \ll 1$	1, 2, -1, -2	нет решения	-1, 2, -1, -2	-2, -1, -1, -3

Физический смысл решений из табл. 2 интерпретировали следующим образом: $K_{fz}[M] \gg 1$ ($K_{fz}[M] \ll 1$) – равновесие адсорбции/десорбции молекул мономера сдвинуто в сторону адсорбции (десорбции), то есть молекулы мономера адсорбируются центрами адсорбции с высокой (низкой) эффективностью; $K_z \gg 1$ ($K_z \ll 1$) – равновесие образования/распада связи атома Ti каталитической системы и атома C молекулы мономера сдвинуто в сторону образования (распада) этой связи, то есть молекулы мономера формируют стабильные (нестабильные) активные центры.

Таким образом, установили области значений кинетических параметров процесса формирования активных центров, при которых зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q идентична по форме зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q . На примере рассмотренного процесса сополимеризации установили, что форма зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации q связана с механизмом формирования их активных центров. Кинетическая модель, основанная на одностадийном механизме формирования активных центров, способна описать только монотонную и выпуклую вверх зависимость $\mu_{\text{эксп}}$ от q . Для описания монотонной и выпуклой вниз зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q требуется кинетическая модель, основанная на двухстадийном механизме формирования активных центров. Немонотонная зависимость $\mu_{\text{эксп}}$ от q не описывается кинетической моделью формирования активных центров, основанной на одностадийном или двухстадийном механизмах.

4. Установили 3 набора значений K_{f1} , K_{f2} , K_1 , K_2 , $[A]_0$, при которых зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q количественно точно совпадает с зависимостью $\mu_{\text{эксп}}$ от q , минимизировав расхождение между $\mu_{\text{эксп}}$ и $\mu_{\text{расч}}$ (рис. 1).

Чтобы модель формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ по двухстадийному механизму смогла описать наличие точки минимума на экспериментальной зависимости $\mu_{\text{эксп}}$ от q , уравнение (8) модифицировали следующим образом:

$$\mu_{\text{расч}} = (1 + aq + bq^2) \frac{K_1 K_{f1} q + K_2 K_{f2} (1 - q)}{(1 + K_1) K_{f1} q + (1 + K_2) K_{f2} (1 - q) + \frac{1}{[M]}} [A]_0, \quad (10)$$

где множитель $(1 + aq + bq^2)$ учитывает влияние на процесс формирования активных центров факторов, несвязанных со стадиями 1 и 2 двухстадийного механизма формирования активных центров (например, диспергирование частиц каталитической системы

$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ под воздействием растущих цепей (со)полимера или же зависимость концентрации центров адсорбции $[A]_0$ от q). Подобрали следующие коэффициенты уравнения (10), при которых оно точно воспроизводит форму экспериментальных зависимостей на рис. 1: $[A]_0 = 10^{-3.53}$ моль/л (способ 1), $[A]_0 = 10^{-3.44}$ моль/л (способ 2), $K_{f1} = 10^{-0.20}$ л/моль, $K_{f2} = 10^{0.45}$ л/моль, $K_1 = 10^{0.06}$, $K_2 = 10^{-0.99}$, $a = -2.23$, $b = 3.16$.

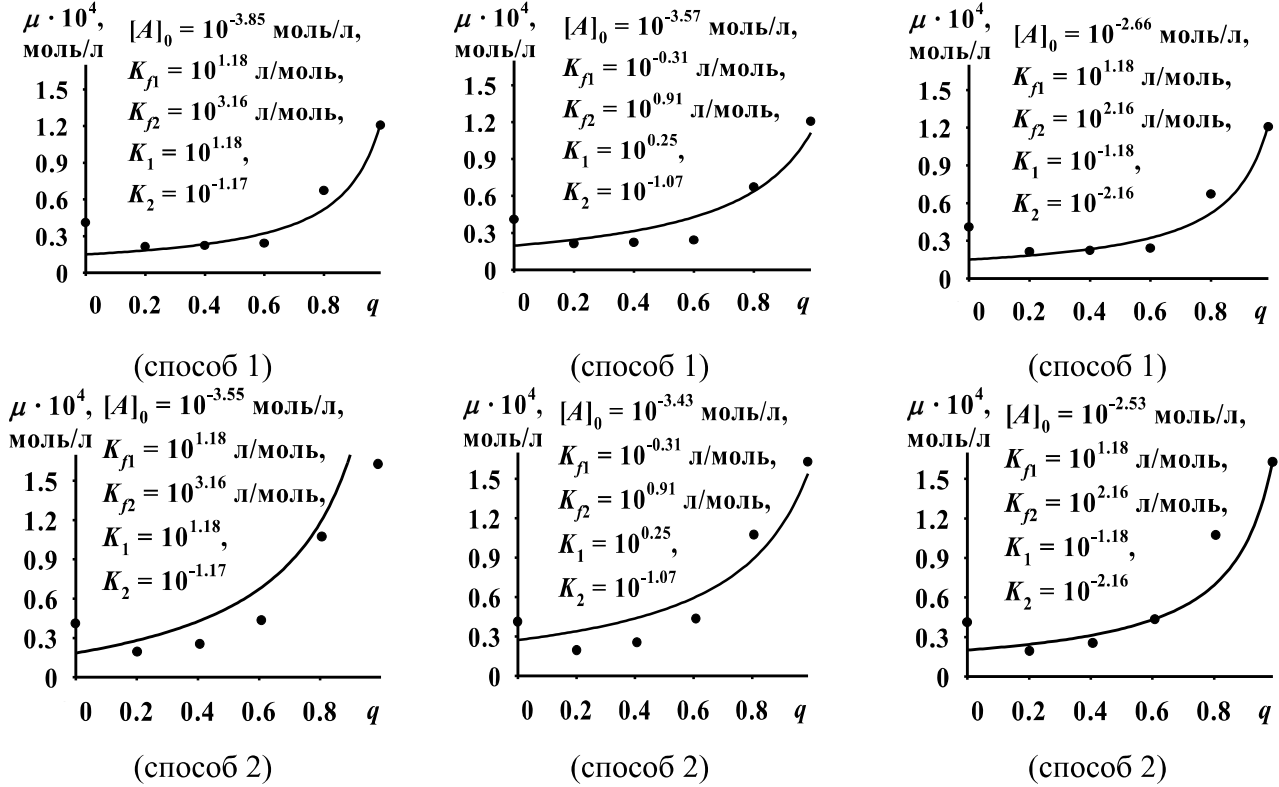


Рис. 1. Значения кинетических параметров процесса формирования активных центров, при которых зависимость $\mu_{\text{расч}}$ от q (линии) количественно точно совпадает с зависимостью $\mu_{\text{эксп}}$ от q (точки); в скобках указан способ проведения сополимеризации

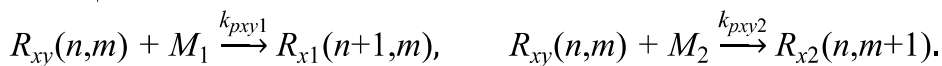
Уравнение для расчета концентраций активных центров μ_{xy00} различных типов $x = 2, 3$ при $q < 1$ получили в результате совместного решения уравнений (3)-(6) и (10):

$$\mu_{xy00} = S_x \frac{(y-1) + (3-2y)q}{k_{pxy1}} \mu_{\text{расч}} / \left(\left(\frac{q}{k_{p211}} + \frac{1-q}{k_{p222}} \right) S_2 + \left(\frac{q}{k_{p311}} + \frac{1-q}{k_{p322}} \right) S_3 \right), y = 1, 2. \quad (11)$$

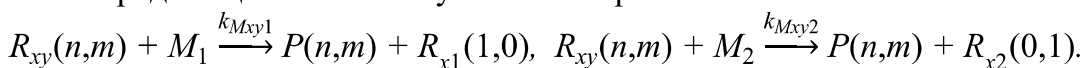
Таким образом, построена кинетическая модель формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$. Эта модель по уравнениям (10), (11) позволяет прогнозировать концентрации активных центров различных типов, необходимые для прогноза кинетических закономерностей сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии данной каталитической системы с использованием соответствующей кинетической модели.

В главе 3 представлено решение задачи построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$. Уравнения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена записали по закону действующих масс на основе кинетической схемы ионно-координационной сополимеризации, включающей в себя следующие реакции.

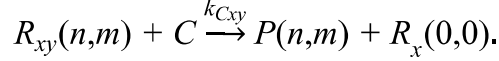
1. Рост цепи:



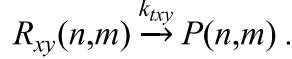
2. Передача цепи на молекулы мономеров:



3. Передача цепи на молекулу сокатализатора:



4. Деактивация активных центров:



5. Переход активных центров различных типов друг в друга:



Здесь R – растущие цепи сополимера (n и m – количества бутадиеновых и изопреновых звеньев в цепи соответственно), P – неактивные сополимерные цепи, C – молекула сокатализатора; k – константа скорости соответствующей реакции.

Уравнения кинетической модели переписали относительно статистических сумм концентраций (моментов молекулярно-массового распределения цепей сополимера)

$$\mu_{xyab} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [R_{xy}(n,m)], \lambda_{ab} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [P(n,m)].$$

Полученная модель позволяет рассчитывать временные зависимости относительных активностей активных центров S_x , выхода сополимера U , среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера:

$$S_x = \frac{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{pxyz} \mu_{xy00} [M_z]}{\sum_{w=1}^4 \sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 k_{pwyx} \mu_{wy00} [M_z]},$$

$$U = \frac{[M_1]_0 + [M_2]_0 - [M_1] - [M_2]}{[M_1]_0 + [M_2]_0}, \quad (12)$$

$$M_n = \frac{m_1 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})}{(\sum_{x=1}^4 \mu_{x100} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x200} + \lambda_{00})}, \quad (13)$$

$$M_w = \frac{m_1^2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x120} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x220} + \lambda_{20}) + m_2^2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x102} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x202} + \lambda_{02})}{m_1 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})} +$$

$$+ \frac{2m_1 m_2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x111} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x211} + \lambda_{11})}{m_1 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x110} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x210} + \lambda_{10}) + m_2 (\sum_{x=1}^4 \mu_{x101} + \sum_{x=1}^4 \mu_{x201} + \lambda_{01})}, \quad (14)$$

где m_1 и m_2 – молекулярные массы бутадиена и изопрена соответственно.

Решили обратную кинетическую задачу, установив 32 ненулевых значения констант скоростей реакций при температуре 25°C. Осуществили декомпозицию решения, то есть разбили решение на этапы. На каждом этапе сначала находили аналитическое решение отдельных дифференциальных уравнений кинетической модели, затем значения констант скоростей реакций определяли в результате минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными из работ [1, 2].

Решение обратной кинетической задачи разбили на 4 следующих этапа.

1. Поиск значений констант скоростей реакций роста цепи k_{pxyz} на основе значений углов наклона временных зависимостей среднечисленной молекулярной массы сополимера M_n в начальный момент времени сополимеризации с использованием уравнения

$$\left. \frac{dM_n}{dt} \right|_{t=0} \approx \frac{\sum_{z=1}^2 \sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 m_z k_{pxyz} \mu_{xy00} [M_z]}{\sum_{y=1}^2 \sum_{x=1}^4 \mu_{xy00}} \Big|_{t=0}.$$

2. Поиск значений констант скоростей реакций перехода активных центров различных типов друг в друга k_{cxyw} на основе временных зависимостей относительных активностей активных центров различных типов S_x с использованием уравнений

$$k_{c23}^{\text{каж}} + k_{c32}^{\text{каж}} = \frac{1}{t} \ln \left(\left(\frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3|_{t=0}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2|_{t=0}} + 1} - \frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3^{\text{равн}}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2^{\text{равн}}} + 1} \right) / \left(\frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2} + 1} - \frac{1}{\frac{k_{p2}^{\text{каж}} S_3^{\text{равн}}}{k_{p3}^{\text{каж}} S_2^{\text{равн}}} + 1} \right) \right),$$

$$k_{cxw}^{\text{каж}} = \left(k_{cxw1} \frac{q}{k_{px11}} + k_{cxw2} \frac{1-q}{k_{px22}} \right) / \left(\frac{1-q}{k_{px22}} + \frac{q}{k_{px11}} \right), \quad \frac{1}{k_{px}^{\text{каж}}} = \frac{1-q}{k_{px22}} + \frac{q}{k_{px11}},$$

$$\frac{k_{c23}^{\text{каж}}}{k_{c32}^{\text{каж}}} = \frac{S_3^{\text{равн}} k_{p2}^{\text{каж}}}{S_2^{\text{равн}} k_{p3}^{\text{каж}}}, \quad \frac{S_3^{\text{равн}}}{S_2^{\text{равн}}} = \frac{k_{c232} \frac{1-q}{k_{p222}} + k_{c231} \frac{q}{k_{p211}}}{k_{c321} \frac{q}{k_{p311}} + k_{c322} \frac{1-q}{k_{p322}}},$$

где индексом «каж» обозначены «кажущиеся» значения констант скоростей реакций, то есть такие значения констант скоростей реакций в рамках кинетической модели гомополимеризации, которые позволяют этой кинетической модели удовлетворительно воспроизвести экспериментальные кинетические закономерности сополимеризации; $S_x^{\text{равн}}$ – относительные активности активных центров типа x при установлении равновесия в реакциях перехода активных центров различных типов друг в друга.

3. Поиск значений констант скоростей деактивации активных центров k_{txy} на основе предельных значений выхода сополимера $U_{\text{пр}}$ с использованием уравнений

$$k_{t31} = k_{t21}, k_{t32} = k_{t22}$$

$$k_{t21} q \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p211}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p311}} \right) + k_{t22} (1-q) \left(\frac{S_{2\text{cp}}}{k_{p222}} + \frac{S_{3\text{cp}}}{k_{p322}} \right) = \frac{\mu_{00}|_{t=0}}{\ln \frac{1}{1-U_{\text{пр}}}}, \quad S_{x\text{cp}} = \frac{\int_0^{U_{\text{пр}}} S_x dU}{U_{\text{пр}}},$$

4. Поиск значений констант скоростей реакций передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора k_{trxyz} на основе предельных значений среднечисленной M_n и среднечисленной M_w молекулярных масс сополимера с использованием уравнений

$$M_{wx} = 2M_{nx} = \frac{2(m_1 q + m_2 (1-q))}{k_{trx11} \frac{q^2}{k_{px11}} + k_{trx12} \frac{(1-q)q}{k_{px11}} + k_{trx21} \frac{(1-q)q}{k_{px22}} + k_{trx22} \frac{(1-q)^2}{k_{px22}}},$$

$$M_n = 1 / \left(\frac{S_2}{M_{n2}} + \frac{S_3}{M_{n3}} \right), \quad M_w = S_2 M_{w2} + S_3 M_{w3}.$$

Поскольку в эксперименте концентрация сокатализатора не варьировалась, разграничить скорости передачи цепей на мономеры и на сокатализатор не удалось. Поэтому искали суммарные значения констант скоростей передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора $k_{trxyz} = k_{Mxyz} + k_{Cxy} [C]/[M]$.

По результатам решения обратной кинетической задачи кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ описала экспериментальные временные зависимости, выхода сополимера U (рис. 2, а, г), среднечисленной M_n (рис. 2, б, д) и среднечисленной молекулярных масс сополимера M_w (рис. 2, в, е).

Показали, что средние абсолютные ошибки расчета в процентах (mean absolute percentage error, MAPE) для выхода сополимера δU , среднечисленной δM_n и среднечисленной молекулярных масс сополимера δM_w меньше относительных экспериментальных ошибок, а значит, кинетическая модель является адекватной:

$$\delta U = \frac{1}{J_U} \sum_j \left| \frac{U_j^{\text{расч}} - U_j^{\text{эксп}}}{U_j^{\text{эксп}}} \right| = 11.2\% < 15\% (\delta U^{\text{эксп}}), \quad (15)$$

$$\delta M_n = \frac{1}{J_{M_n}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^{\text{расч}} - M_{n,j}^{\text{эксп}}}{M_{n,j}^{\text{эксп}}} \right| = 18.6\% < 33.4\% (\delta M_n^{\text{эксп}}), \quad (16)$$

$$\delta M_w = \frac{1}{J_{M_w}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^{\text{расч}} - M_{w,j}^{\text{эксп}}}{M_{w,j}^{\text{эксп}}} \right| = 16.5\% < 17.7\% (\delta M_w^{\text{эксп}}). \quad (17)$$

Здесь J_U , J_{M_n} , J_{M_w} – суммарное количество соответствующих экспериментальных точек, j – порядковый номер экспериментальной точки, расчетные и экспериментальные значения отмечены индексами «расч» и «эксп» соответственно. Относительные погрешности по каждому типу данных ($\delta U^{\text{эксп}} = 15\%$, $\delta M_n^{\text{эксп}} = 33.4\%$, $\delta M_w^{\text{эксп}} = 17.7\%$) оценены по экспериментальным данным из источников [6, 7].

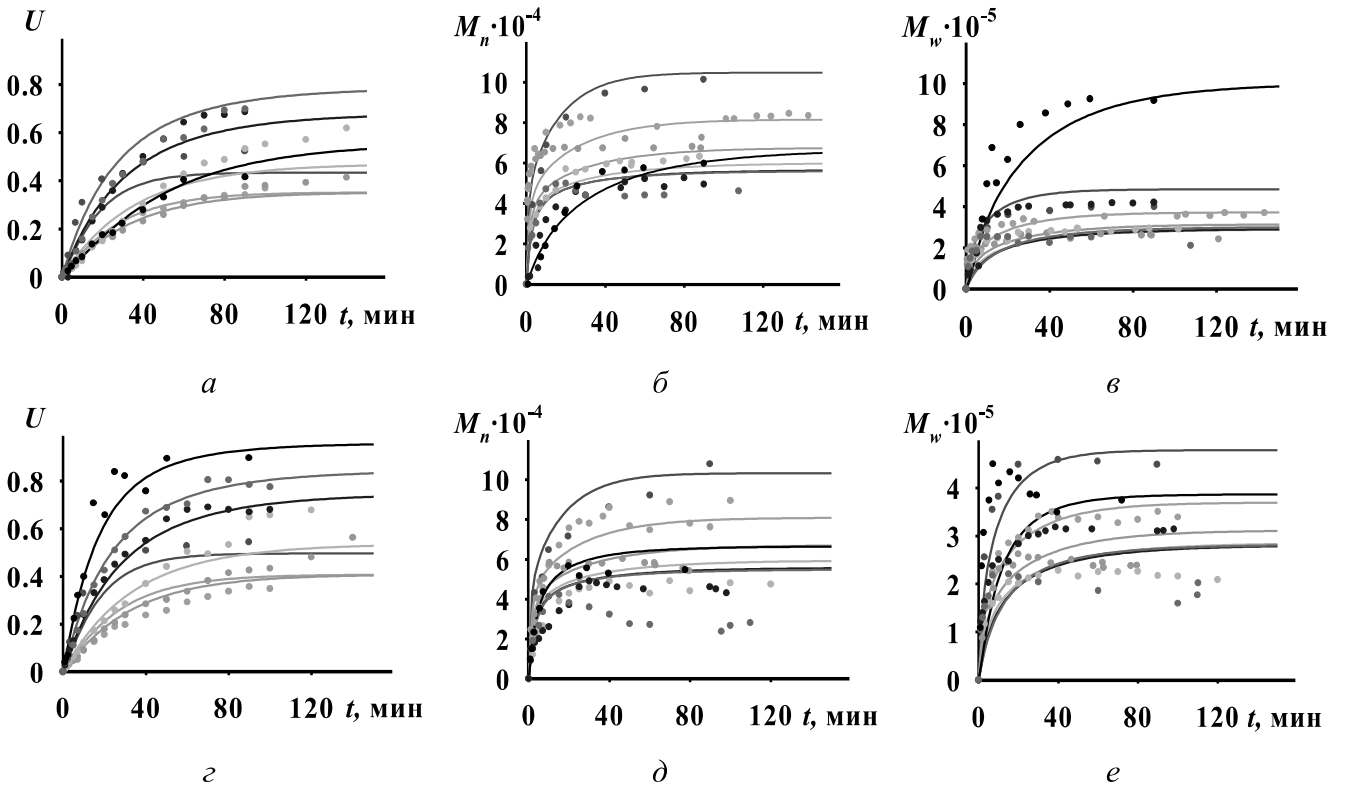


Рис. 2. Временные зависимости выхода сополимера U (а, г), среднечисленной M_n (б, д) и средне-массовой M_w (в, е) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, проводимой по способам 1 (а-в) и 2 (б-е): $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура (со)полимеризации 25°C , мольная доля бутадиена в исходной смеси мономеров $q = 0$ (красный) 0.2 (оранжевый), 0.4 (зеленый), 0.6 (голубой), 0.8 (синий), 0.9 (пурпурный), 1 (черный); точки – эксперимент [1, 2], линии – расчет

Значения констант скоростей реакций, полученные в результате решения обратной кинетической задачи, приведены в табл. 3. Для каждой константы скорости реакции указан интервал неопределенности – диапазон значений этой константы, в пределах которого выполняются условия (15)–(17). Если границы интервалов неопределенности в табл. 3 не указаны, они соответствуют этим предельным значениям (для нижней границы – это значение

равно 0, для верхней границы – это 10-кратное значение параметра, найденное в результате решения обратной кинетической задачи).

Таким образом, построена кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, позволяющая рассчитывать временные зависимости выхода и молекулярных масс сополимера бутадиена и изопрена. Установлены интервалы неопределенности 32 констант скоростей реакций рассматриваемого процесса. Показано, что 9 из 32 констант скоростей реакций (из них 5 констант скоростей перехода активных центров различных типов друг в друга, 2 константы скорости деактивации активных центров и 2 константы скорости передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора) имеют нижнюю границу интервала неопределенности, равную 0. Исключение каждой из этих реакций (в отдельности) из кинетической модели не приведет к увеличению погрешности кинетической модели выше экспериментальной погрешности.

Таблица 3

Значения констант скоростей реакций сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, полученные в результате решения обратной кинетической задачи, с их интервалами неопределенности

k	Номера типов активных центров x			
	1	2	3	4
Реакции роста цепи ¹				
k_{px11}, k_{px12}	$6^{+5.7}_{-4.2}$	$1.63^{+0.95}_{-0.36} \cdot 10^2$	$7.68^{+0.92}_{-2.07} \cdot 10^2$	$3.23^{+1.75}_{-1.00} \cdot 10^3$
k_{px21}, k_{px22}	0	$7.20^{+8.64}_{-1.44} \cdot 10^2$	$4.40^{+0.18}_{-1.06} \cdot 10^3$	0
Реакции перехода активных центров различных типов друг в друга ²				
k_{cx11}	–	0	0	0
k_{cx21}	0	–	$1.77^{+3.19}_{-0.44} \cdot 10^{-2}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$
k_{cx31}	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$2.63^{+1.03} \cdot 10^{-3}$	–	$4.12^{+2.64}_{-1.77} \cdot 10^{-1}$
k_{cx41}	$1.49^{+4.47}_{-1.07} \cdot 10^{-3}$	$3.28^{+9.84}_{-2.13} \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-6}$	–
k_{cx12}	–	0	0	0
k_{cx22}	0	–	$9.62 \cdot 10^{-3}$	0
k_{cx32}	0	$2.07^{+0.31}_{-1.32} \cdot 10^{-2}$	–	0
k_{cx42}	0	0	0	–
Реакции деактивации активных центров ²				
k_{tx1}	$2.11^{+19.00} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+0.72}_{-1.46} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+2.95}_{-0.46} \cdot 10^{-2}$	$2.11^{+12.24} \cdot 10^{-2}$
k_{tx2}	0	$6.36^{+3.94}_{-4.20} \cdot 10^{-2}$	$6.36^{+8.90}_{-1.27} \cdot 10^{-2}$	0
Реакции передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора ¹				
k_{trx11}	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.81^{+3.98}_{-0.74} \cdot 10^{-1}$	$2.26^{+4.07}_{-1.33} \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$
k_{trx12}	0	$2.82^{+14.1}_{-2.59} \cdot 10^{-1}$	$2.05^{+2.62}_{-0.37} \cdot 10^{-1}$	0
k_{trx21}	0	$1.25^{+6.25}_{-1.15}$	$1.18^{+1.47}_{-0.21}$	0
k_{trx22}	0	$9.82^{+21.60}_{-3.93} \cdot 10^{-1}$	$7.81^{+3.59}_{-0.51} \cdot 10^{-1}$	0

¹ размерность констант скоростей реакций – л/(моль·мин);

² размерность констант скоростей реакций – мин⁻¹.

Таким образом, на примере построения кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ предложен метод решения задачи поиска значений констант скоростей реакций (обратной кинетической задачи) для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, упрощающий общее решение обратной кинетической задачи за счет его декомпозиции на 4 последовательных этапа.

В главе 4 представлено решение задачи анализа влияния условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера на основе гидродинамических и кинетических расчетов.

Данное влияние оценили по результатам вычислительных экспериментов, расчеты в рамках которых разбили на 6 этапов (расчеты в рамках этапов 1-3 выполнены ранее в работе [3] для гомополимеризации бутадиена; результаты этих расчетов взяты из работы [3] без изменений).

Этап 1. Задание исходных данных для расчета. Исходные данные соответствуют описанию сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, проводимой по способу 2, за исключением описанных в табл. 4 изменений отдельных условий турбулизации реакционной смеси – геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (рис. 3, а) и линейной скорости подачи в него реакционной смеси v (далее эти параметры называются входными параметрами гидродинамической модели).

Этап 2. Расчет турбулентности реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции (количественно выраженной кинетической энергией турбулентности K и скоростью ее диссипации ε) с использованием гидродинамической модели, включающей законы сохранения массы, импульса и энергии реакционной смеси и уравнения K - ε модели турбулентности. Получившиеся в результате этого расчета значения максимальной $K_{\text{макс}}$ и средней $K_{\text{ср}}$ кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате и среднего времени пребывания реакционной смеси в нем τ приведены в табл. 4.

Расчет распределений частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после выхода из трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции dq_r/dr (рис. 3, б) на основе значений скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ε и уравнений модели популяционного баланса частиц каталитической системы

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}_m N) = \int_V^\infty ch \cdot g(V') \beta(V|V') N dV' - g(V) N,$$

$$g(V) = C_1 \frac{\varepsilon^{1/3}}{(1 + \alpha_2) V^{2/9}} e^{-\frac{C_2(1+\alpha_2)^2}{\rho_1 \varepsilon^{2/3} V^{5/9}}}, \beta(V|V') = \frac{F_f}{2V'} + \frac{1 - F_f/2}{2V'} \left\{ 24 \left(\frac{V}{V'} \right)^2 - 24 \left(\frac{V}{V'} \right) + 6 \right\},$$

где N – концентрация частиц каталитической системы, м^{-3} ; $\vec{v}_m$ – скорость реакционной системы, м/с ; ch – число частиц, образующихся в результате диспергирования одной частицы (приняли равным 2); $g(V)$ – частота диспергирования частиц каталитической системы; ρ_1 – плотность реакционной смеси; $C_1 = 0.6$ и $C_2 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с}^2$ – константы, устанавливающие степень зависимости частоты диспергирования частиц каталитической системы $g(V)$ от объема частиц V и скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ε ; $\beta(V|V')$ – функция плотности вероятности диспергирования частицы объемом V' до частицы объемом V , м^{-3} ; α_2 – объемная доля твердой фазы реакционной смеси (частиц каталитической системы); $F_f = 3$ – фактор формы частиц.

Этап 3. Расчет концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ μ для случая гомополимеризации бутадиена (то есть для случая $q = 1$) на основе распределений частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ по эквивалентному радиусу после выхода из трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции dq_r/dr . Расчет построили согласно следующей логике. Плотность частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ ρ_2 полагали постоянной, поэтому их

массу полагали пропорциональной их объему. В таком случае справедлива следующая зависимость удельной площади поверхности $Surf_{уд}$ частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ с эквивалентным радиусом r от r :

$$Surf_{уд} = \frac{Surf}{\rho_2 V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_2} = \frac{3}{r \rho_2},$$

где $Surf$ – площадь поверхности каталитической системы.

Таблица 4

Влияние входных параметров гидродинамической модели на максимальную ($K_{\max}$) и среднюю ($K_{\text{ср}}$) кинетическую энергию турбулентности реакционной смеси, среднее время пребывания частиц каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции (τ) и концентрации активных центров каталитической системы ($\mu_{\text{расч}}$)

Входные параметры гидродинамической модели	$K_{\max} \cdot 10^1$, Дж/кг	$K_{\text{ср}} \cdot 10^1$, Дж/кг	τ , с	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.76$	$\mu_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л при $q = 0.85$
Соответствуют экспериментальным*	1.04	0.68	0.49	10.20	14.24
$n = 1$	0.55	0.45	0.08	7.41	10.44
$n = 2$	0.83	0.53	0.16	9.17	12.83
$n = 3$	0.99	0.61	0.25	9.32	13.03
$n = 4$	1.04	0.64	0.33	9.46	13.23
$n = 5$	1.04	0.65	0.41	9.74	13.60
$n = 7$	1.04	0.68	0.58	10.15	14.17
$n = 8$	1.04	0.68	0.66	10.32	14.40
$v = 0.3$ м/с	0.45	0.14	1.48	5.35	7.63
$v = 0.6$ м/с	0.75	0.35	0.74	6.87	9.70
$v = 1.2$ м/с	1.80	1.12	0.37	14.50	20.10
$v = 1.5$ м/с	3.00	1.64	0.3	18.93	26.13
$L/d_d = 4/3$ при $d_d = 24$ мм	1.13	0.77	0.32	10.91	15.20
$L/d_d = 5/3$ при $d_d = 24$ мм	1.05	0.72	0.41	10.59	14.77
$L/d_d = 7/3$ при $d_d = 24$ мм	0.90	0.61	0.58	9.60	13.42
$L/d_d = 8/3$ при $d_d = 24$ мм	0.83	0.55	0.66	9.06	12.68
$L/d_d = 12/4$ при $L = 48$ мм, $d_k/d_d = 5/8$	0.60	0.37	0.5	9.32	13.03
$L/d_d = 12/5$ при $L = 48$ мм, $d_k/d_d = 5/8$	0.60	0.29	0.5	8.84	12.38
$L/d_d = 12/7$ при $L = 48$ мм, $d_k/d_d = 5/8$	1.10	0.67	0.49	9.76	13.64
$L/d_d = 12/8$ при $L = 48$ мм, $d_k/d_d = 5/8$	1.20	0.78	0.49	11.01	15.33
$d_d/d_k = 8/3$ при $d_d = 24$ мм	3.80	1.82	0.77	19.95	27.52
$d_d/d_k = 8/4$ при $d_d = 24$ мм	1.80	1.02	0.6	13.24	18.39
$d_d/d_k = 8/6$ при $d_d = 24$ мм	0.80	0.48	0.42	8.78	12.30
$d_d/d_k = 8/7$ при $d_d = 24$ мм	0.40	0.30	0.36	7.47	10.51
$\alpha = 15^\circ$	0.53	0.29	0.44	7.08	9.98
$\alpha = 30^\circ$	0.60	0.42	0.48	8.70	12.19
$\alpha = 60^\circ$	1.43	0.83	0.5	11.29	15.72
$\alpha = 75^\circ$	1.35	0.83	0.51	10.96	15.27
$\alpha = 90^\circ$	1.27	0.80	0.51	13.07	18.15

* диаметр диффузора $d_d = 24$ мм, диаметр конфузора $d_k = 15$ мм, длина секции $L = 48$ мм, угол раскрытия диффузора $\alpha = 45^\circ$, количество секций трубчатого турбулентного аппарата $n = 6$, скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат $v = 0.9$ м/с

В силу правила Г.К. Борескова (правила постоянства удельной каталитической активности) концентрация активных центров каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ μ

должна быть пропорциональна удельной площади поверхности ее частиц. Тогда для частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ должна соблюдаться пропорциональность

$$\mu \sim \int_0^\infty \frac{dq_r}{dr} \frac{1}{r} dr,$$

Из пропорции $\mu/\mu_{\text{эксп}}$ получили уравнение для расчета концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ μ в гомополимеризации бутадиена

$$\mu = \left(\int_0^\infty \frac{dq_r}{dr} \frac{1}{r} dr / \int_0^\infty \frac{dq_{r,\text{эксп}}}{dr} \frac{1}{r} dr \right) \mu_{\text{эксп}}, \quad (18)$$

где $dq_{r,\text{эксп}}/dr$ – экспериментальное распределение dq_r/dr при размерах трубчатого турбулентного аппарата и скорости подачи в него реакционной смеси, указанных под табл. 4.

Этап 4. Расчет концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ для случая сополимеризации бутадиена и изопрена. Для каждого значения концентрации активных центров μ , полученного в результате расчета на этапе 3, подобрали такие новые параметры a и b множителя $(1 + aq + bq^2)$ в уравнении (10), чтобы расхождение между значением μ , полученным с использованием уравнения (18) на этапе 3, и значением $\mu_{\text{расч}}$, полученным с использованием уравнения (10) при $q = 1$, было бы минимальным.

Этап 5. Расчет концентраций активных центров различных типов с использованием уравнений кинетической модели формирования активных центров (10), (11). Для каждого полученных значений a и b рассчитали $\mu_{\text{расч}}$ с использованием уравнения (10) при $q = 0.76$ и $q = 0.85$ (табл. 4). Именно такие составы реакционной смеси позволяют получить СКДИ марок СКДИ-24 и СКДИ-15 соответственно, поэтому эти значения q выбрали для проведения вычислительных экспериментов. Для каждого полученного значения $\mu_{\text{расч}}$ рассчитали начальные концентрации активных центров всех типов $\mu_{2100}, \mu_{2200}, \mu_{3100}, \mu_{3200}$ с использованием уравнения (11).

Этап 6. Расчет временных зависимостей выхода сополимера U (рис. 3, в), среднечисленной M_n (рис. 3, г) и среднемассовой M_w (рис. 3, д) молекулярных масс сополимера с использованием уравнений кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ (12)-(14) для каждого набора значений $\mu_{2100}, \mu_{2200}, \mu_{3100}, \mu_{3200}$, полученного на этапе 5.

В результатах всех проведенных вычислительных экспериментов прослеживается следующая общая закономерность (которая аналогична ранее установленной закономерности влияния условий турбулизации реакционной смеси на гомополимеризацию бутадиена [3]). Чем больше (из-за особенностей конструкции трубчатого турбулентного аппарата или величины скорости подачи реакционной смеси в него) значения средней $K_{\text{ср}}$ и максимальной $K_{\text{макс}}$ кинетической энергии турбулентности (табл. 4), тем больше степень диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ (рис. 3, б), больше концентрация активных центров этой каталитической системы, выше скорость сополимеризации (рис. 3, в) и ниже среднечисленная (рис. 3, г) и среднемассовая (рис. 3, д) молекулярные массы сополимера. Установили, что входные параметры гидродинамической модели X выстраиваются в ряд, изображенный на рис. 4, а сверху вниз, который ранжируется по убыванию влияния этих входных параметров на концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ $\mu_{\text{расч}}$. Данное влияние оценили с использованием коэффициентов чувствительности

$$\text{Sens}(Y) = \left| \frac{\Delta Y}{\Delta X} \frac{X}{Y} \right|,$$

где X и Y – значения входных X и выходных Y ($K_{\max}$, $K_{\text{ср}}$, τ) параметров гидродинамической модели при проведении сополимеризации по способу 2, ΔX и ΔY – разница между максимальным и минимальным значением входного параметра X из табл. 4 и разница между значениями выходного параметра Y в соответствующих вычислительных экспериментах (табл. 4).

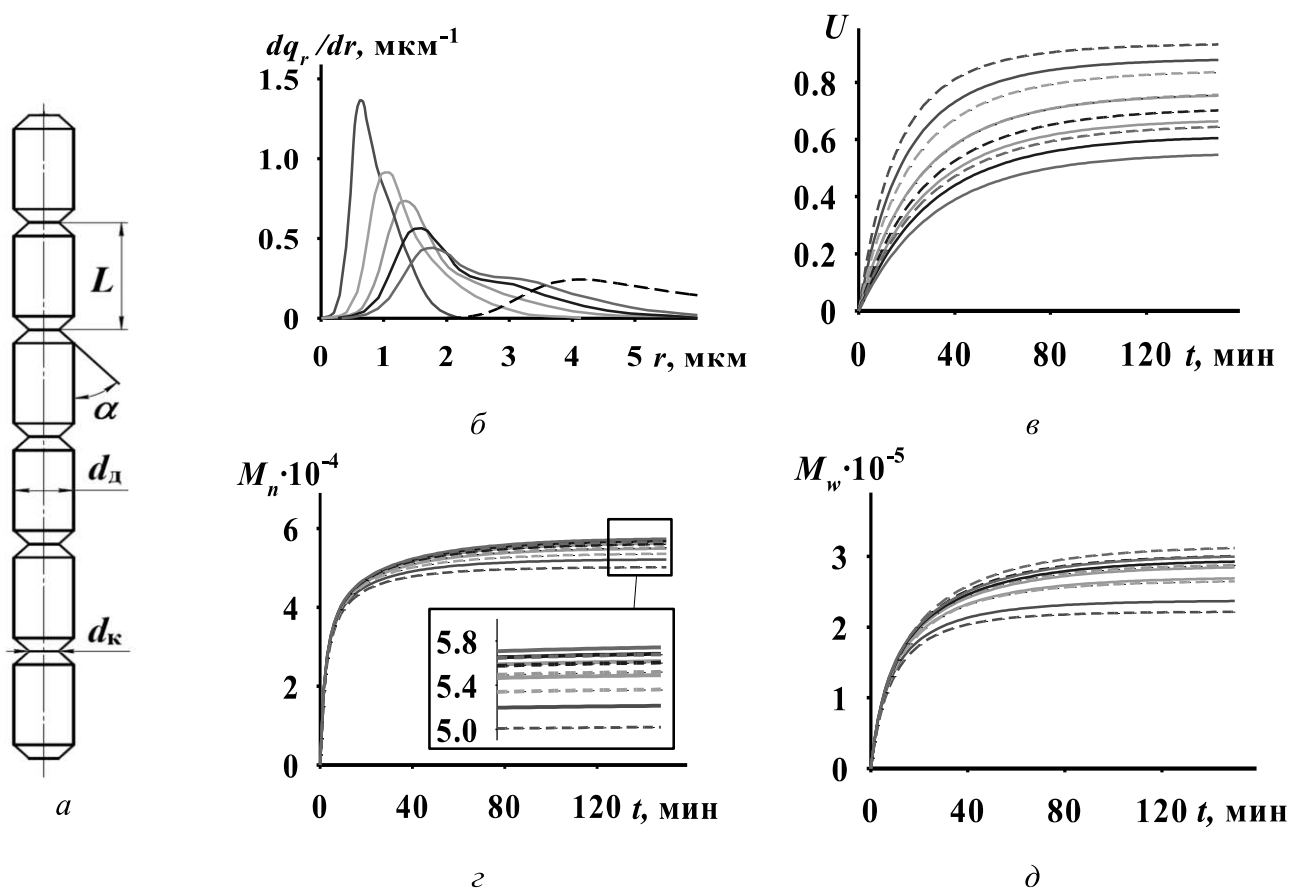


Рис. 3. Продольное сечение трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (а), распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ по эквивалентному радиусу до (пунктирная линия) и после (сплошные линии) пропускания реакционной смеси гомополимеризации бутадиена через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции (б), временные зависимости выхода сополимера U (в), среднечисленной M_n (з) и среднемассовой M_w (д) молекулярных масс сополимера в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, проводимой по способу 2; $d_d = 24$ мм, $d_d/d_k = 8/3$ (красный), $8/4$ (оранжевый), $8/5$ (зеленый), $8/6$ (синий), $8/7$ (пурпурный), $L = 48$ мм, $\alpha = 45^\circ$, число секций – 6, $v = 0.9$ м/с; $q = 0.76$ (сплошные линии на в-д), $q = 0.85$ (пунктирные линии на в-д)

В ряду, изображенном на рис. 4, а, также наблюдается практически монотонное увеличение влияния входных параметров гидродинамической модели на среднюю $K_{\text{ср}}$ и максимальную $K_{\max}$ кинетическую энергию турбулентности реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате. Но степень влияния входных параметров гидродинамической модели на среднее время пребывания частиц каталитической системы в трубчатом турбулентном аппарате τ в этом ряду чередуется хаотично.

На основе всех значений $K_{\max}$, $K_{\text{ср}}$, τ и $\mu_{\text{расч}}$ из табл. 4 (графически изображенной на рис. 5), рассчитали значения линейных коэффициентов корреляции Пирсона r между выходными параметрами гидродинамической модели $K_{\max}$, $K_{\text{ср}}$, τ и концентрацией активных центров $\mu_{\text{расч}}$ с использованием уравнения

$$r_{Y, \mu_{\text{расч}}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})(\mu_{\text{расч},i} - \overline{\mu_{\text{расч}}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \sum_{i=1}^n (\mu_{\text{расч},i} - \overline{\mu_{\text{расч}}})^2}}$$

где $\bar{Y} = \sum_{i=1}^n Y_i$, $\overline{\mu_{\text{расч}}} = \sum_{i=1}^n \mu_{\text{расч},i}$. Полученные значения r приведены на рис. 4, б.

	$K_{\text{макс}}$	$K_{\text{ср}}$	τ	$\mu_{\text{расч}}$		$K_{\text{макс}}$	$K_{\text{ср}}$	τ
$d_{\text{д}}/d_{\text{к}}$ при $d_{\text{д}} = 24$ мм	2.98	2.35	0.86	1.26	$q = 0.76$	0.96	0.98	-0.12
ν	1.82	1.65	1.80	0.99	$q = 0.85$	0.95	0.97	-0.11
α	0.45	0.45	0.08	0.35				
$L/d_{\text{д}}$ при $d_{\text{д}} = 24$ мм	0.46	0.49	1.04	0.27				
n	0.40	0.29	1.00	0.24				
$L/d_{\text{д}}$ при $L = 48$ мм, $d_{\text{к}}/d_{\text{д}} = 5/8$	0.73	0.80	0.03	0.22				

а

б

Рис. 4. Значения коэффициентов чувствительности $Sens(Y)$ выходных параметров гидродинамической модели $Y - K_{\text{макс}}, K_{\text{ср}}, \tau$, и концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ $\mu_{\text{расч}}$ к изменению условий турбулизации реакционной смеси, связанных с изменением входных параметров гидродинамической модели X (а); линейные коэффициенты корреляции Пирсона r между выходными параметрами гидродинамической модели Y и концентрацией активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ $\mu_{\text{расч}}$ при различных составах реакционной смеси q

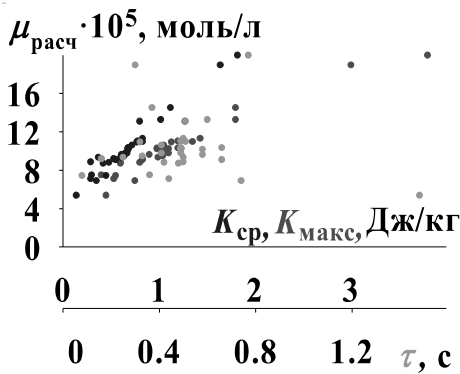


Рис. 5. Зависимость концентрации активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, проводимой по способу 2, при различных максимальной $K_{\text{макс}}$ и средней $K_{\text{ср}}$ кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате и среднем времени пребывания реакционной смеси в нем τ (цвета точек соответствуют цвету обозначений в названии осей абсцисс); $[M]_0 = 1.5$ моль/л, $[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3]_0/[\text{TiCl}_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации 25°C ; $q = 0.76$

Таким образом, показали, что между τ и $\mu_{\text{расч}}$ корреляция практически отсутствует, то есть $r \approx 0$ (рис. 4, б), а между $K_{\text{макс}}, K_{\text{ср}}$ и $\mu_{\text{расч}}$ есть сильная корреляция, то есть $r \approx 1$ (рис. 4, б). Таким образом, впервые показали, что для достижения наибольшего роста активности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ за счет воздействия на нее турбулентности реакционной смеси необходимо увеличивать интенсивность турбулентности, а не время ее воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования сформулированы следующие выводы.

1. В результате кинетического анализа установлено, что активные центры каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена формируются по механизму, состоящему из двух следующих стадий:

- конкурентная физическая адсорбция молекул мономеров на поверхности частиц каталитической системы, подчиняющаяся теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (молекулы изопрена адсорбируются легче молекул бутадиена);
- образование химической связи $\text{Ti}-\text{C}$ (молекулы бутадиена формируют более стабильную связь $\text{Ti}-\text{C}$, чем молекулы изопрена).

2. Построена и экспериментально апробирована кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, учитывающая реакции роста цепи, передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора, реакции деактивации и перехода друг в друга активных центров 4-х типов. В результате решения обратной кинетической задачи установлено 23 значения констант скоростей реакций, являющихся значимыми для кинетики рассматриваемой сополимеризации при температуре 25°C.

3. Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена коррелирует с кинетической энергией турбулентности и не коррелирует с временем пребывания частиц в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции лабораторного масштаба (масштаб линейных размеров аппарата: диаметр диффузора – 24 мм, диаметр конфузора – 15 мм, длина диффузор-конфузорной секции – 48 мм). Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в первую очередь увеличивается за счет:

- увеличения отношения диаметра диффузора трубчатого турбулентного аппарата к диаметру его конфузора с 8/7 до 8/3 при постоянном диаметре диффузора 24 мм (при этом начальная скорость сополимеризации увеличивается в 2.5 раза с 0.022 до 0.052 моль/(л·мин) при мольной доле бутадиена в мономерной смеси $q = 0.76$ и с 0.028 до 0.063 моль/(л·мин) при $q = 0.85$, а конечные значения среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера уменьшаются в диапазоне $M_n = 5.7 \cdot 10^4 - 5.2 \cdot 10^4$, $M_w = 3.0 \cdot 10^5 - 2.4 \cdot 10^5$ при $q = 0.76$ и в диапазоне $M_n = 5.7 \cdot 10^4 - 5.0 \cdot 10^4$, $M_w = 3.1 \cdot 10^5 - 2.2 \cdot 10^5$ при $q = 0.85$);

- увеличения скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат с 0.3 м/с до 1.5 м/с (при этом начальная скорость сополимеризации увеличивается в 3 раза с 0.016 до 0.049 моль/(л·мин) при $q = 0.76$ и с 0.021 до 0.060 моль/(л·мин) при $q = 0.85$, а конечные значения среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс сополимера уменьшаются в диапазоне $M_n = 5.8 \cdot 10^4 - 5.3 \cdot 10^4$, $M_w = 3.1 \cdot 10^5 - 2.4 \cdot 10^5$ при $q = 0.76$ и в диапазоне $M_n = 5.8 \cdot 10^4 - 5.1 \cdot 10^4$, $M_w = 3.3 \cdot 10^5 - 2.3 \cdot 10^5$ при $q = 0.85$).

Недостатком построенной кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена является то, что она не позволяет прогнозировать стереорегулярность получаемого сополимера, от которых зависят его свойства. В дальнейшем планируется устранить этот недостаток кинетической модели за счет модификации ее уравнений. Это позволит разработать принципы целенаправленного изменения условий турбулизации реакционной смеси для управления свойствами сополимера. Кроме того, планируется внедрить результаты данной работы на практике для возобновления отечественного производства СКДИ.

Цитируемые работы

- [1] Мингалеев, В.З. Стереоспецифическая (со)полимеризация 1,3-диенов при формировании микрогетерогенных титановых и неодимовых катализаторов в турбулентных потоках: дис. ... д-ра. хим. наук / В.З. Мингалеев. – Уфа, 2014. – 377 с.
- [2] Тайбулатов, П.А. Стереоспецифическая сополимеризация бутадиена с изопреном на титановом катализаторе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках: дис. ... канд. хим. наук / П.А. Тайбулатов. – Уфа, 2011. – 164 с.
- [3] Терещенко, К.А. Физико-химические закономерности формирования и функционирования полицентровых металлокомплексных каталитических систем на примере процессов полимеризации: дис. ... док. хим. наук / К.А. Терещенко. – Уфа, 2020. – 487 с.
- [4] Tereshchenko, K.A. Modeling of the physicochemical hydrodynamics of the synthesis of butadiene rubber on the $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system modified in turbulizing flows / K.A. Tereshchenko, A.S. Ziganshina, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – V. 11. – P. 504-512.
- [5] Ganiev, G.M. Relationship of molecular-mass characteristics of polyisoprene, component of vulcanized sealant, with particle sizes of catalytic system $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ in isoprene polymerization / G.M. Ganiev, K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, A.S. Ziganshina, V.P. Zakharov, N.V. Ulitin // Polymer Science, Series D. – 2021. – V. 14. – P. 392-395.
- [6] Lansdowne, S.W. Relaxation studies of the seeded emulsion polymerization of styrene initiated by γ -radiolysis / S.W. Lansdowne, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1980. – V. 76. – P. 1344-1355.
- [7] Podzimek, S. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fraction / S. Podzimek. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 372 p.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки Российской Федерации для размещения материалов диссертаций

1. Tereshchenko, K.A. Effect of monomer mixture composition on $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ catalytic system activity in butadiene–isoprene copolymerization: a theoretical study / K.A. Tereshchenko, **R.T. Ismagilov**, N.V. Ulitin, Y.L. Lyulinskaya, A.S. Novikov // Computation. – 2025. – V. 13, №8. – Article 184.
2. Tereshchenko, K.A. Impact of reaction system turbulence on the dispersity and activity of heterogeneous Ziegler-Natta catalytic systems for polydiene production: insights from kinetic and CFD analyses / K.A. Tereshchenko, N.V. Ulitin, **R.T. Ismagilov**, A.S. Novikov // Compounds. – 2025. – V. 5, №4. – Article 39.

Материалы конференций

1. **Исмагилов, Р.Т.** Прогноз концентраций активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена в рамках теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Издательство КНИТУ, 2024. – С. 179-181.

2. **Исмагилов, Р.Т.** Наиболее эффективный подход к физической модификации каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ за счет турбулентного перемешивания реакционной системы / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. тез. докл. – Казань: Издательство КНИТУ, 2024. – С. 182-184.

3. **Исмагилов, Р.Т.** Влияние интенсивности и времени турбулентного перемешивания реакционной системы на этапе ее формирования на скорость сополимеризации бутадиена и изопрена, катализируемой системой $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2025. – С. 41.

4. **Исмагилов, Р.Т.** Теоретический анализ влияния состава мономерной смеси на скорость сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2025. – С. 42.

5. **Исмагилов, Р.Т.** Влияние кинетической энергии турбулентности реакционной системы на этапе ее формирования на скорость ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена: теоретический анализ физической химии явления / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: сб. тез. докл, том 2. – Томск: Издательство ТПУ, 2025. – С. 157.

6. **Исмагилов, Р.Т.** Теоретическое описание процесса формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при синтезе сополимера бутадиена и изопрена / Р.Т. Исмагилов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: сб. тез. докл, том 2. – Томск: Издательство ТПУ, 2025. – С. 158.