

Алгоритм моделирования процесса сополимеризации, проводящегося в реакторе идеального смешения в непрерывном режиме, основанный на методе Монте-Карло

М. В. Солощенко, Т. А. Михайлова*

*Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, 453103 г. Стерлитамак, проспект Ленина, 49.*

**Email: t.a.mihailova@yandex.ru*

В работе предлагается алгоритм моделирования процесса сополимеризации, осуществляемого в непрерывном режиме в одном реакторе. Алгоритм основан на методе Монте-Карло. В алгоритме учитывается тип реактора и распределение частиц системы по времени пребывания в реакторе.

Ключевые слова: сополимеризация, метод Монте-Карло, непрерывный процесс, распределение по времени пребывания, реактор идеального смешения.

Нефтехимические продукты различны, но большую часть составляют синтетические каучуки, из которых путем вулканизации получают резины. В современном мире изготавливается широкий спектр каучуков с различными потребительскими свойствами. Их свойства зависят от используемого мономера, которым может быть стирол, бутадиен, изопрен. Сочетание свойств позволяет определить конечные свойства получаемого продукта.

В отечественной промышленности наиболее распространены бутадиен-стирольные синтетические каучуки. В основе их промышленного производства лежит процесс низкотемпературной свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии. Для исследования данного процесса целесообразно построить математическую модель, которая способствует построению прогнозов свойств получаемого продукта и дальнейшей модернизации технологии ведения процесса в промышленных условиях.

Реализацией статистического подхода к моделированию процессов полимеризации служит метод Монте-Карло. Основным достоинством метода Монте-Карло является то, что он позволяет исчерпывающим образом описать детальную структуру макромолекул в терминах нескольких вероятностных параметров и получать молекулярно-массовые характеристики полимера в любой момент времени ведения процесса [1].

Ранее в работе [2] было осуществлено моделирование периодического процесса сополимеризации методом Монте-Карло. В данной статье рассмотрим, как изменится ал-

горитм моделирования данного процесса в случае его осуществления в тех же условиях, но непрерывным способом.

Отметим, что при моделировании периодического полимеризационного процесса все молекулы на протяжении всего периода моделирования находятся в единственном реакторе. Таким образом, каждая реакция определяется временем моделирования, которое находится по формуле:

$$\Delta t = \frac{1}{R_{sum}} \ln \left(\frac{1}{r_p} \right) \quad (1)$$

Обозначения: R_{sum} – сумма скоростей допустимых компонентов реакций кинетической модели процесса, r_p – случайное число, принадлежащее отрезку [0; 1]. Однако если говорить о непрерывном процессе, то в этом случае можно рассматривать некоторое среднее время пребывания как некоторую случайную величину, характеризующуюся вероятностной функцией распределения.

Обозначим вероятность события, что частица будет находиться в течение времени от t до $t + dt$ в текущем реакторе, через $p(t)dt$. Однако рассматриваемый полимеризатор является реактором идеального смешения, процесс в котором проводится в непрерывном режиме. В этом случае для вычисления $p(t)$ будет использоваться формула:

$$p(t) = \left(\frac{n}{\tau} \right)^n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{\tau}}. \quad (2)$$

Обозначения: n – количество реакторов в системе, τ – среднее время нахождения реакционной смеси в одном реакторе [3].

Опишем алгоритм моделирования непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, протекающего в одном реакторе идеального смешения, в виде последовательности действий. Однако нужно помнить, что процесс характеризуется постоянным добавлением в первый реактор новой порции реакционной смеси [4].

Действие 1. Необходимо оценить подаваемую порцию реакционной смеси, для чего стоит рассчитать количество молекул каждой составляющей смеси: стирол, бутадиен, инициатор, регулятор. Далее задается объем реактора и скорость поступления потока реакционной смеси.

Действие 2. Изменим константы скоростей основных реакций в соответствии с правилом:

$\tilde{k} = k$ – реакции первого порядка;

$\check{k} = \frac{k}{V \cdot N_A}$ – реакция второго порядка.

В данной формуле V – объем реактора, N_A – постоянная Авогадро.

Действие 3. Найдем скорость каждой реакции кинетической схемы R_i для реактора с порядковым номером j :

$$R_i = \tilde{k}_i \cdot X_A \cdot X_B$$

\tilde{k}_i – константа скорости i -й реакции, где есть реагенты А и В, X_A, X_B – количество молекул. Если их просуммировать, то получим формулу общей скорости реакции:

$$R_{sum} = R_1 + R_2 + \dots + R_n$$

где n – число реакций кинетической схемы процесса.

Действие 4. Далее найдем вероятность осуществления в настоящий момент времени p_i для каждой реакции:

$$p_i = \frac{R_i}{R_{sum}}, i = 1..n$$

Очевидно, что рассматриваемые события образуют полную группу, следовательно $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$.

Действие 5. Сгенерируем равномерно распределенное случайное число r_p , которое будет лежать на отрезке $[0; 1]$ и найдем значение порядкового номера k , при котором будет выполнено неравенство:

$$\sum_{i=1}^{k-1} p_i < r < \sum_{i=1}^k p_i.$$

Видно, что в результате имитационного выбора в реакторе с порядковым номером j должна быть выполнена реакция под индексом k ($k = \overline{1, n}$).

Действие 6. Вычислим время моделирования Δt для выбранной реакции по формуле (1). Для каждой образованной или оборванной в результате действия 5 частицы определим время выхода из текущего реактора t_{ex} :

$$t_{ex} = t_{ex} + \Delta t.$$

Действие 7. Изменим общее время моделирования, увеличив его на время моделирования реакции в реакторе:

$$t = t + \Delta t.$$

Действие 8. Каждую молекулу, время выхода которой меньше общего времени протекания процесса, стоит вывести из реактора. Далее вернуться к моделированию следующей реакции – действию 3.

Действие 9. Повторять действия с 3 по 9 до тех пор, пока не будет превышено допустимое значение конверсии или не будет превышено время ведения процесса.

На рис. 1 приведена блок-схема, составленная согласно приведенному алгоритму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-47-020068.

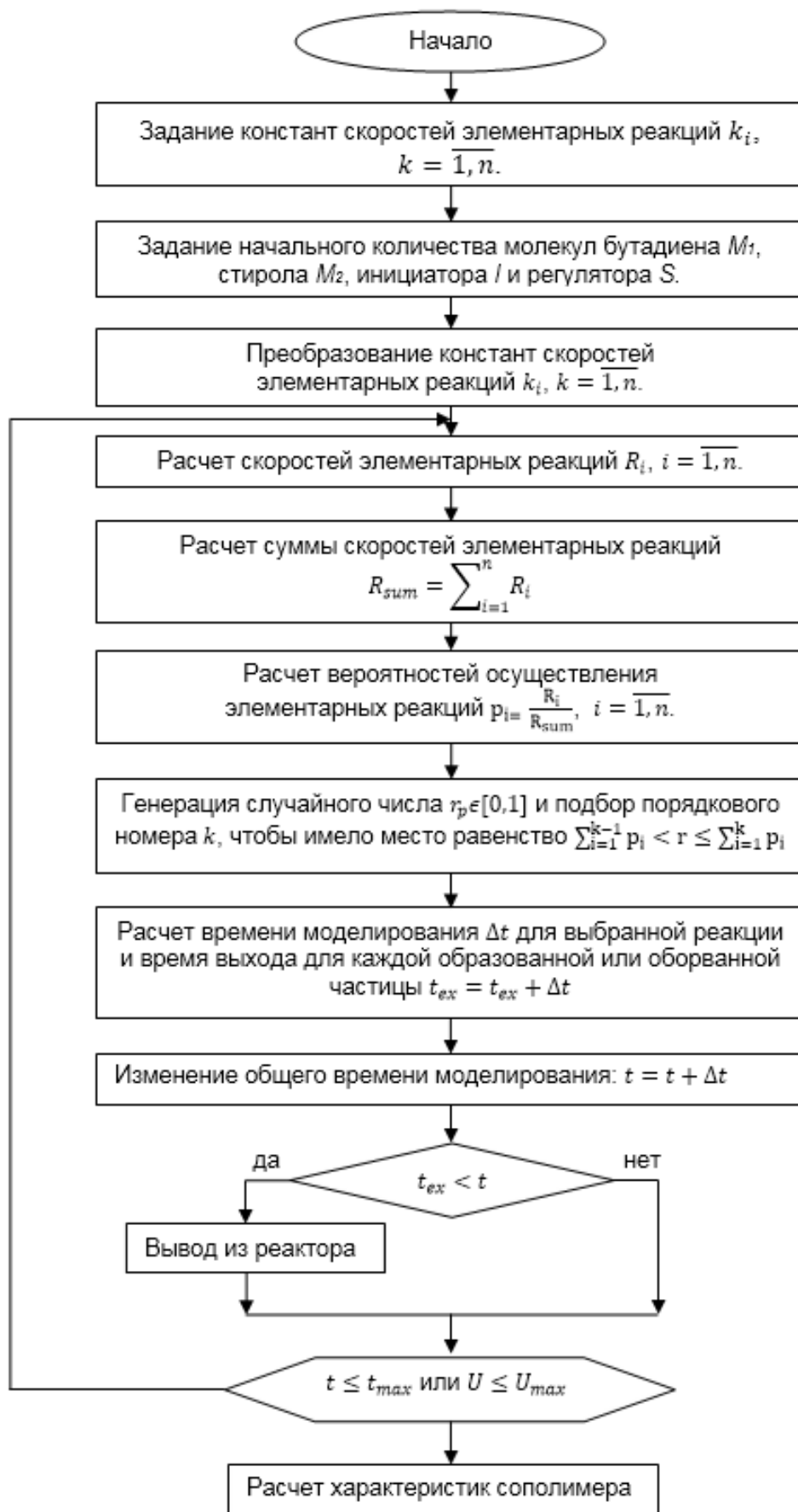


Рис. 1. Блок-схема алгоритма моделирования непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом, протекающего в одном реакторе идеального смешения.

Литература

1. Михайлова Т. А., Мустафина С. А. Статистический подход к моделированию процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии // Журнал Средневолжского математического общества. 2014. Том 16, №2. С. 80–84.
2. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А. Исследование характеристик продукта свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии на основе метода Монте-Карло // Каучук и резина. 2015. №2. С. 28–30.
3. Rawlings J. B., Ekerdt J. G. Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals. Madison: Nob Hill Publishing, 2002. 609 PP.
4. Михайлова Т. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А. Компьютерное моделирование производства бутадиен-стирольного каучука в каскаде реакторов методом Монте-Карло // Системы управления и информационные технологии, 2016. №4(66). С. 64–69.

Статья рекомендована к печати кафедрой математического моделирования СФ БашГУ
(д-р. физ.-мат. наук, проф. С. А. Мустафина)

The algorithm for simulation of the copolymerization process carried out in the continuous stirred tank reactor, based on the Monte Carlo method

M. V. Soloshenko, T. A. Mikhailova*

*Bashkir State University, Sterlitamak Branch
49 Lenin Street, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: t.a.mikhailova@yandex.ru*

The paper proposes an algorithm for simulation the copolymerization process carried out in a continuous mode in a single reactor. The algorithm is based on the Monte Carlo method. The algorithm takes into account the type of reactor and the residence-time distribution of system's particles in the reactor.

Keywords: copolymerization, Monte Carlo method, continuous process, residence time distribution, reactor of ideal mixing.