

УДК 541.64:678.7

АНАЛИЗ РАБОТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ РЕАКТОРОВ  
НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ*Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А.*

Проводится сравнительный анализ работы полимеризационных реакторов различного типа с точки зрения производительности и ММР синтезируемых продуктов. Выясняется влияние распределения времен пребывания (РВП) на конверсию и ММР полимеров для «сuspensionной» модели непрерывного реактора. Проводится сравнение «сuspensionной» и «гомогенной» моделей реактора идеального смешения и оценивается влияние температурных неоднородностей на ММР полимеров. В ходе изложения в качестве примеров параллельно рассматриваются два процесса — «живая» и термоинициированная радикальная полимеризация стирола.

Предметом настоящей статьи является анализ работы полимеризационных реакторов непрерывного действия с точки зрения их производительности и ММР получаемых полимерных продуктов. В ходе изложения мы будем параллельно рассматривать два процесса — «живую» и термоинициированную радикальную полимеризацию стирола в массе. Эти примеры выбраны в силу полярности свойств кинетических моделей и ММР продуктов, заключающейся в следующем.

1. Полимер, полученный в результате «живой» полимеризации, может иметь весьма узкое распределение:  $a_w = P_w / P_n = 1 + 0(1/P_n)$ , где  $P_n$  и  $P_w$  — среднечисленная и средневесовая степени полимеризации. Через  $\Omega(x)$  обозначена ограниченная функция, удовлетворяющая неравенству  $|\Omega(x)| \leq \leq c|x|$ . ММР термического ПС не может быть уже распределения Флори ( $a_w \geq 2$ ).

2. ММР «живого» полимера в ходе периодической полимеризации зависит от конверсии и не зависит от температуры

$$q_w(n) = nR_{10} \frac{(\alpha/R_{10})^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{\alpha}{R_{10}}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — конверсия,  $R_{10}$  — число активных центров.

ММР термического ПС, полученного в результате периодической полимеризации при температуре  $T$ , описывается распределением Флори и не зависит от глубины полимеризации

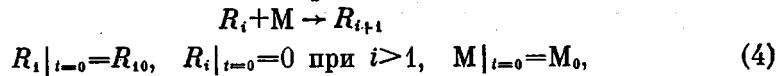
$$q_w(n) = n/P_n e^{-\frac{n}{P_n}}, \quad (2)$$

где

$$P_n = 0,1445 e^{\frac{3250}{T}} \text{ (см. [1, 2])} \quad (3)$$

При расчете процессов «живой» и термической полимеризации стирола мы будем пользоваться следующими кинетическими схемами.

## «Живая» полимеризация.



где  $R_i$  — концентрации макромолекул длиной  $i$ ,  $M$  — концентрация мономера.

Механизму (4) соответствует выражение (5) для скорости полимеризации

$$w(\alpha, T) = kR_{10}M_0(1-\alpha), \quad (5)$$

ММР (1) и моменты ММР (6):

$$Q^{(0)} = \sum_{i=1}^{\infty} R_i = R_{10}$$

$$Q^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} iR_i = R_{10} + \alpha \approx \alpha$$

$$Q^{(2)} = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 R_i = R_{10} + 3\alpha + \frac{\alpha^2}{R_{10}} \approx \frac{\alpha^2}{R_{10}}$$

$$Q^{(3)} = \sum_{i=1}^{\infty} i^3 R_i = R_{10} + 7\alpha + 6 \frac{\alpha^2}{R_{10}} + \frac{\alpha^3}{R_{10}^2} \approx \frac{\alpha^3}{R_{10}^2} \quad (6)$$

Термоиницированная радикальная полимеризация стирола. Скорость полимеризации принимается равной [1]

$$w(\alpha, T) = w_0(T) w_n(\alpha),$$

где

$$w_0(T) = 6,51 \cdot 10^{12} e^{-10500/T} (\%/\text{час}),$$

зависимость  $w_n(\alpha)$  отражена на рис. 1. ММР полимера подчиняется равенству (2).

При анализе полимеризации в реакторах различного типа мы будем выяснить, как ММР, характеризующее качество полимера, и конверсия зависят от гидродинамического и температурного режимов работы проточных реакторов, насколько сильно сказывается на распределении отклонение от заданных режимов работы и как по конверсии и ММР полимера сделать выводы относительно режима работы реактора.

«Суспензионная» модель проточного реактора. Данная гидродинамическая модель описывает работу реакторов, в которых отсутствует перемешивание на макроровнеле и полимеризующаяся масса разделена на микрообъемы, не смешивающиеся между собой. Подобная модель впервые была предложена Данквертсом [4]. Каждый из микрообъемов рассматривается как реактор периодического действия, поэтому для расчета «суспензионного» реактора достаточно знание функции распределения времен пребывания (РВН)  $f(t)$ , такой, что  $f(t)dt$  равно доли вещества, пребывающего

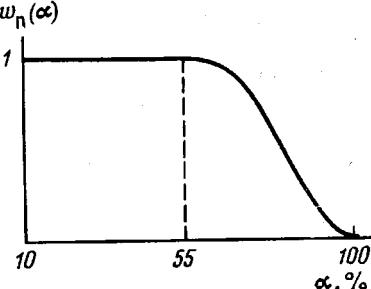


Рис. 1. Зависимость скорости термической полимеризации стирола от конверсии

в реакторе в промежутке времени от  $t$  до  $t+dt$ . Действительно, зная РВП, нетрудно рассчитать конверсию и ММР полимера по формулам

$$\bar{\alpha} = \int_0^{\infty} f(t) \alpha(t) dt, \quad (7)$$

$$\bar{q}_w(n) = \int_0^{\infty} f(t) q_w(n, t) dt, \quad (8)$$

где  $\alpha(t)$  и  $q_w(n, t)$  — конверсия и нормированное к конверсии ММР полимера  $\left( \int_0^{\infty} q_w(n, t) dn = \alpha(t) \right)$  в ходе периодической полимеризации.

Для реакторов идеального вытеснения (РИВ), трубчатого реактора с ламинарным ньютоновским потоком — реактора вытеснения (РВ) и реактора идеального смешения (РИС) РВП имеют вид

$$f_{\text{РИВ}}(t) = \delta(t - \tau)$$

$$f_{\text{РВ}}(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < \frac{\tau}{2} \\ \frac{\tau^2}{2t^3} & \text{при } t > \frac{\tau}{2} \end{cases}$$

$$f_{\text{РИС}}(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau},$$

где среднее время пребывания в реакторе

$$\tau = \int_0^{\infty} t f(t) dt = V/g,$$

где  $V$  — объем реактора,  $g$  — скорость подачи мономера.

В случае, когда кинетические кривые являются выпуклыми, неубывающими функциями, или, другими словами, скорость полимеризации — неотрицательная, невозрастающая функция конверсии, справедливо следующее утверждение: наибольшая производительность достигается в реакторе идеального вытеснения. Следует отметить, что этот вывод не справедлив для случая S-образных кинетических кривых, которые могут, например, реализоваться в адиабатической полимеризации, в автоокаталитических реакциях или при наличии ингибитора полимеризации. Чувствительность ММР к распределению времен пребывания в силу формулы (8) определяется степенью зависимости ММР  $q_w(n, t)$  от времени или, что то же самое, от конверсии. Поэтому в случае изотермической полимеризации ММР термического ПС является распределением Флори, не зависящим от РВП. ММР ПС, полученного в результате «живой» полимеризации, наоборот, сильно зависит от РВП.

Заменив приближенно ММР уравнения (1) формулой

$$q_w(n) = R_{10} \delta(n - P_n), \quad (9)$$

легко получим

$$\bar{q}_w(n) = \frac{n \bar{\alpha}}{k \bar{P}_n} \frac{f \left( -\frac{\bar{P}_n}{k \bar{\alpha}} \ln \left( 1 - \bar{\alpha} \frac{n}{\bar{P}_n} \right) \right)}{1 - \bar{\alpha} \frac{n}{\bar{P}_n}}, \quad (10)$$

где  $\bar{P}_n$  – среднечисленная степень полимеризации ПС на выходе из реактора.

Обычно для определения РВП применяют экспериментальный метод трассирования радиоактивными добавками или химическими соединениями [5]. В полимерной технологии, как это видно из формулы [10], трассером может служить сам полимер. Действительно, в случае «живой» полимеризации можно восстановить РВП по ММР

$$f(t) = k e^{-\frac{\alpha}{\bar{P}_n} t} \frac{\bar{P}_n \left( \frac{\bar{P}_n}{\alpha} (1 - e^{-\frac{\alpha}{\bar{P}_n} t}) \right)}{1 - e^{\frac{\alpha}{\bar{P}_n} t}} \quad (11)$$

«Гомогенная» модель реактора идеального смешения. Данная модель предполагает идеальное перемешивание в реакторе на макро- и микроравнениях, т. е. равенство концентраций, участвующих в реакции веществ во всех точках реакционного объема. Для расчета конверсии в РИС достаточно решить уравнение

$$\alpha - \alpha_0 = \tau w(\alpha), \quad (12)$$

где  $\alpha_0$  – конверсия поступающей в реактор смеси. ММР термического ПС рассчитывается по формуле

$$q_{\infty}(n) = q_{\infty}(n) + (\alpha - \alpha_0) \frac{n}{P_n^2(T)} e^{-n/\bar{P}_n(T)}, \quad (13)$$

где  $q_{\infty}(n)$  – ММР поступающего в реактор полимера.

Для расчета ММР «живого» ПС необходимо решить систему уравнений

$$\begin{aligned} R_i - R_{i0} &= -\tau k M R_i \\ \dots &\dots \\ R_i - R_{i0} &= \tau k M (R_{i-1} - R_i) \end{aligned} \quad (14)$$

В случае, когда в реактор подается незаполимеризовавшийся мономер и инициатор концентрации  $R_{i0}$ , решением системы уравнения (14) является распределение Флори

$$R_i = \frac{R_{i0}}{\tau k M} \left( \frac{\tau k M}{1 + \tau k M} \right)^i \quad (15)$$

со среднечисленной степенью полимеризации

$$\bar{P}_n = 1 + \tau k M \quad (16)$$

Если кинетическая кривая обладает свойствами возрастания и выпуклости, то справедливо следующее утверждение: последовательный каскад, состоящий из нескольких РИС, имеет большую производительность, чем один реактор суммарного объема. Отсюда предельным дроблением каскада мы легко получаем, что реактор идеального вытеснения выгоднее в смысле производительности «гомогенного» РИС.

Проведем теперь сравнение «гомогенной» и «сuspensionной» моделей РИС. Конверсия в реакторе первого типа вычисляется из уравнения (12), причем для корректности сравнения будем полагать  $\alpha_0 = 0$ . Конверсия в «сuspensionном» РИС подсчитывается по формуле (7) с учетом РВП для РИС. Перепишем ее в следующем виде:

$$\alpha = \int_0^\infty \alpha(t) f(t) dt = 1 - \int_0^\infty \frac{d\alpha}{dt} F(t) dt = 1 - \int_0^1 F(t(\alpha)) d\alpha =$$

$$\begin{aligned}
&= 1 - \int_0^1 F \left( \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{w(\alpha)} \right) d\alpha = 1 - \int_0^1 \left( 1 - \exp \left( - \frac{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{w(\alpha)}}{\tau} \right) \right) d\alpha = \\
&= \int_0^1 \exp \left( - \frac{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{w(\alpha)}}{\tau} \right) d\alpha
\end{aligned} \tag{17}$$

Если скорость полимеризации имеет первый порядок, то решение уравнения (12) и результат вычисления интеграла в правой части уравнения (17) совпадают. Таким образом, «гомогенный» и «сuspензионный» реакторы смешения в случае «живой» полимеризации неразличимы в смысле производительности. Для сравнения этих моделей в случае более сложных кинетических кривых необходимо численное решение уравнения (12) и подсчет интеграла (17). Некоторые результаты вычислений для процесса термической полимеризации стирола в массе приведены на рис. 2. Из при-

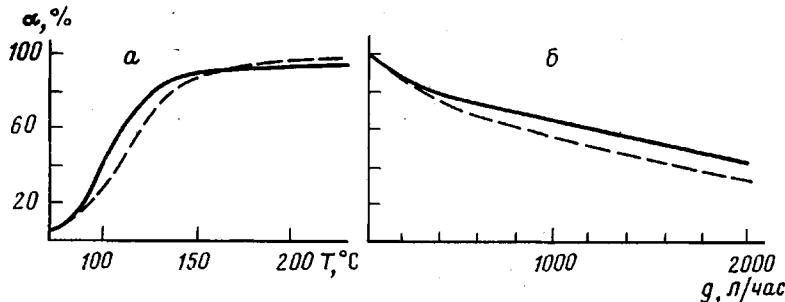


Рис. 2. Зависимость конверсии при термической полимеризации стирола в РИС ( $V=10^3$  л) при скорости подачи мономера 100 л/час от температуры работы реактора (а) и при температуре 120° от скорости подачи мономера (б). Сплошная линия – «гомогенная», пунктир – «сuspензионная» модель РИС

веденных данных видно, что в рабочем интервале температур  $80^\circ \leq T \leq 170^\circ$  конверсия в «гомогенном» реакторе больше, чем в «сuspензионном»; максимальная разница (12%) достигается при  $T \sim 120^\circ$  и скорости подачи мономера 1400 л/час ( $\tau \sim 7,15$  час). В реальных реакторах смешения конверсия будет принимать промежуточные значения.

Сравним теперь ММР полимеров в реакторах типа РИС для «гомогенной» и «сuspензионной» моделей. ММР термического ПС для этих моделей совпадают и представляют собой распределения Флори. ММР «живого» полимера в «гомогенной» модели РИС также является распределением Флори, а в «сuspензионной» подсчитывается по формуле (10), принимающей в случае РИС вид

$$q_w(n) = \frac{R_{10}}{\tau k} (1 - R_{10} n)^{(1 - \tau k R_{10})/\tau k R_{10}} \tag{18}$$

При небольших значениях  $n R_{10}$  формула (18) допускает представление

$$q_w(n) \approx n \frac{R_{10}}{\tau k} e^{-t \frac{1 - \tau k R_{10}}{\tau k}} \tag{19}$$

Приближенной формулой (19) можно пользоваться для всех  $n$  в случае, когда величина  $P_n$  не очень большая

$$P_n P_{10} \ll 1 \quad (20)$$

Неравенство (20) эквивалентно требованию

$$\tau k R_{10} \ll 1$$

Таким образом, при малых  $\tau$  (иначе, при малых конверсиях) ММР, определяемые равенствами (18) и (15), совпадают. При больших временах пребывания они различаются. В таблице приведено сравнение первых моментов (15) и (18).

Параметры ММР «живого» полимера, полученного в «гомогенной» и «сuspензионной» моделях РИС

типа параметра	Модель	
	«гомогенная»	«сuspензионная»
$P_n$	$\frac{\tau k}{1 + \tau k R_{10}}$	$\frac{\tau k}{1 + \tau k R_{10}}$
$a_w$	2	$2 \frac{1 + \tau k R_{10}}{1 + 2 \tau k R_{10}}$
$a_z^*$	1,5	$1,5 \frac{1 + 2 \tau k R_{10}}{1 + 3 \tau k R_{10}}$

\*  $a_z = P_z / P_w$ ,  $z$  — средняя степень полимеризации.

**Оценка влияния температурных неоднородностей в реакторе непрерывного действия на ММР.** В случае, когда мгновенное ММР зависит только от температуры (например, термическая полимеризация стирола), можно достаточно просто оценить влияние температурных неоднородностей на ММР синтезируемого в реакторе полимера ( $\bar{q}_w(n)$ ). Если через  $q_w(n, T)$  обозначить нормированное мгновенное ММР, а через  $f(T)dT$  — весовую долю полимера, полученного в интервале температур от  $T$  до  $T+dT$ , то выражение для  $\bar{q}_w(n)$  примет вид

$$\bar{q}_w(n) = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} q_w(n, T) f(T) dT \quad (21)$$

Если мгновенное ММР является распределением Флори с монотонно зависящей от температуры степенью полимеризации, то оценки первых моментов ММР (уравнение (21)) имеют следующий вид:

$$P_{n \min} \leq \bar{P}_n \leq P_{n \max} \quad (22)$$

$$2 \leq a_w \leq \frac{1}{2} \frac{(P_{n \min} + P_{n \max})^2}{P_{n \min} \cdot P_{n \max}} \quad (23)$$

$$1,5 \leq a_z \leq \frac{3}{8} \frac{(P_{n \min} + P_{n \max})^2}{P_{n \min} \cdot P_{n \max}}, \quad (24)$$

где через  $P_{n \min}$  и  $P_{n \max}$  обозначены минимальное и максимальное значения функции  $P_n(T)$  в интервале изменения температуры. Воспользуемся оценками (22)–(24) для реального РС термоинициированной радикаль-

ной полимеризации стирола. Подставляя в формулу (3) реальные значения разброса температур  $100^\circ \leq T \leq 120^\circ$ , получим  $2000 \leq \bar{P}_n \leq 3300$ ;  $2,00 \leq a_w \leq 2,14$ ;  $1,50 \leq a_z \leq 1,61$ .

Таким образом, для данной кинетической схемы температурные градиенты в реакторе смешения незначительно повлияют на форму ММР, но могут сильно изменить молекулярную массу.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, Ф. А. Шаткан, Пласт. массы, 1976, № 10, 64.
  2. С. А. Вольфсон, Г. Г. Алексанян, В. Г. Ошмян, Г. И. Файдель, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 226, 1355, 1976.
  3. М. Шварц, Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона, «Мир», 1971.
  4. P. V. Danckwerts, Chem. Engng Sci., 8, 93, 1958.
  5. О. Левенишпиль, Инженерное оформление кинетических процессов, «Химия», 1969.
-