

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:547.313.3

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А., Минскер К. С.,
Туманин Э. А., Александри Г. Г., Ениколопян Н. С.

Проведен термодинамический анализ полимеризации изобутилена в адиабатических условиях. Определены границы возможности нагревания исходной смеси (мономер – растворитель) в процессе полимеризации мономера, влияние кипения растворителя и мономера на температурный режим реакции полимеризации, а также влияние процесса снятия избытка тепла за счет внешнего термостатирования.

Различные аспекты сверхбыстрой полимеризации изобутилена в трубчатых реакторах в зависимости от его геометрии, концентрации мономера и катализатора, скоростей и турбулентности потока рассмотрены в работах [1–3]. Температурное поле реакции имеет сложную конфигурацию, зависящую от диаметра реактора и параметров проведения процесса. Однако при определенных условиях интенсивное продольное и поперечное перемешивание усредняет температуру в зоне реакции таким образом, что ММР и средние ММ оказываются близкими к характерным для изотермических условий при температурах, соответствующих адиабатическому разогреву реакционной среды.

Следствия полимеризации в адиабатических условиях обычно ограничиваются тем, что при высоких температурах значительно снижается ММ и начинаются побочные процессы, в частности деструкции, сшивки и т. д. [4].

При катионной полимеризации (в частности, изобутилена) главным ограничением для температуры, при которой можно проводить процесс, является передача цепи на мономер, приводящая уже при 300 К к образованию олигомеров со степенью полимеризации в несколько единиц.

В этой связи представляет интерес изучение возможности проведения полимеризации изобутилена в адиабатических условиях и определение границ возможного нагревания исходной реакционной смеси, а также снятия избытка тепла за счет внешнего термостатирования.

Возможность охлаждения исходной смеси в случае реализации процесса, при котором не достигается температура кипения реакционной массы, ограничивается температурой кипения хладоагента, в частности жидкого этилена ($T_{\text{кип}}=183$ К). До того как начнется кипение растворителя, температура смеси будет подниматься пропорционально росту выхода полимера

$$\Delta M = \frac{\bar{C}_p}{Q_{\text{жк}}} (T - T_0)$$

Здесь T_0 – температура сырья на входе в реактор; T – температура полимеризата; \bar{C}_p – средняя теплоемкость (1,68 Дж/г·град); $Q_{\text{жк}}$ – тепловой эффект полимеризации изобутилена, равный 970 Дж/г. Если использовать диапазон изменения температуры в 90 К, то за время нагревания реакционной массы можно заполимеризовать в конкретных условиях порядка 15% вес.% растворенного изобутилена. Если возможности охлаждения раствора мономера меньше, например, охлаждающим агентом является аммиак (рабочая температура 243 К), то за время нагревания реакционной массы можно получить не более 10% полимера.

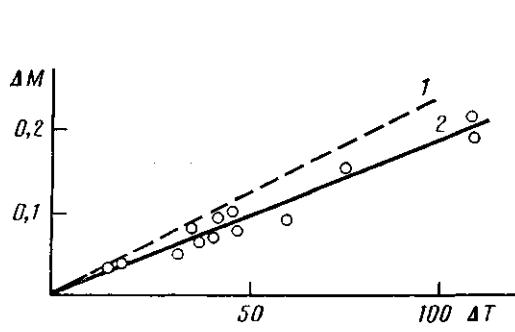


Рис. 1

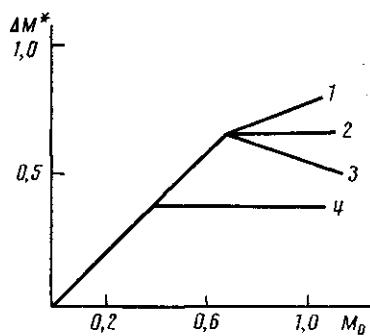


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разности температуры ΔT на входе и выходе реакционной смеси из реактора от выхода полимера ΔM : 1 — теоретическая зависимость, 2 — экспериментальная. AlCl_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $T_0 = 213$ К, $[M] = 20$ вес. %

Рис. 2. Зависимость выхода полимера ΔM^* от весовой доли мономера M_0 , которое можно получить без кипения мономера: 1 — $\chi_m > \chi_s$, 2 — $\chi_m = \chi_s$, 3 — $\chi_m < \chi_s$, 4 — для реальной системы изобутан — изобутилен

На рис. 1 представлена зависимость разности температур на входе и выходе реакционной смеси из реактора от выхода полимера, которая позволяет определить либо среднюю температуру реакции в каждой зоне, либо количество образующегося полимера в этих зонах, если известен один из параметров.

Одним из способов отвода тепла реакции является поддержание заданной температуры в реакционном объеме за счет кипения либо растворителя, либо мономера.

Температуры и теплоты кипения для изобутана χ_s и изобутилена χ_m составляют 261,3 К и 367 Дж/г; 266 К и 400 Дж/г соответственно. Если при получении низкомолекулярных полибутиленов использовать изобутан-изобутиленовую фракцию с содержанием основных компонентов порядка $50 \pm 5\%$, то кипением изобутана можно полностью снять выделяющееся тепло 35 вес. % мономера (г/г раствора) или 70% в расчете на исходный мономер.

Уравнение теплового баланса к моменту перехода всего незаполимеризованного мономера в газовую фазу имеет вид

$$Q_{\text{кип}} \Delta M^* = \bar{C}_p (T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s S_0 + \chi_m (M_0 - \Delta M^*)$$

Откуда

$$\Delta M^* = \frac{\bar{C}_p (T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s S_0 + \chi_m M_0}{\chi_m + Q_{\text{кип}}} = 0,37 + 0,023 M_0 \quad (1)$$

Здесь $S_0 = (1 - M_0)$, M_0 — начальные весовые доли растворителя и мономера в смеси.

На рис. 2 приведены зависимости ΔM^* от M_0 по уравнению (1) для различных случаев и реальной системы. При $M_0 \leq [\bar{C}_p (T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s]/(Q_{\text{кип}} + \chi_m)$ удается заполимеризовать весь мономер за счет нагревания исходной смеси и кипения растворителя ($\Delta M^* = M_0$). При $M_0 > [\bar{C}_p (T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s]/(Q_{\text{кип}} + \chi_m)$ часть мономера испаряется и переходит в газовую фазу, причем тем больше, чем меньше χ_m . Если теплоты испарения мономера и растворителя совпадают, то можно получить одинаковое количество полимера как за счет испарения мономера, так и за счет испарения растворителя.

Строго говоря, кипение реакционной массы при использовании углеводородных фракций С₄ происходит в некотором диапазоне температур от $T'_{\text{кип}}$ до $T''_{\text{кип}}$. При этом кривая зависимости $T_{\text{кип}}$ от количества заполимеризованного мономера имеет сложный вид, зависящий от термодинамических особенностей конкретной системы. Схематически кривая зависимости ΔT от ΔM во всем возможном диапазоне изменения температур представлена на рис. 3.

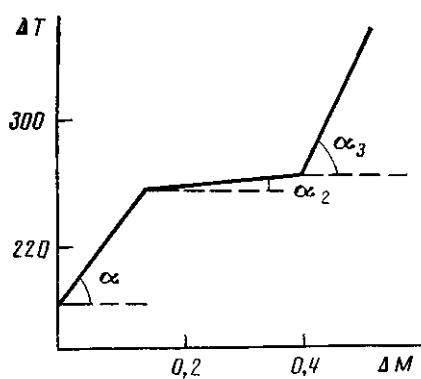


Рис. 3

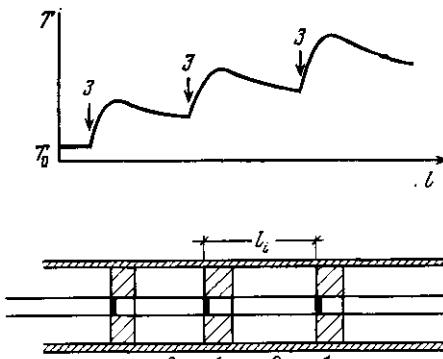


Рис. 4

Рис. 3. Схематическая кривая зависимости изменения температуры ΔT от выхода полимера ΔM

Рис. 4. Изменение температуры по длине реактора с многоступенчатым вводом катализатора в условиях внешнего теплосъема: 1 – зона реакции, 2 – зона охлаждения, 3 – точка ввода катализатора

Количественным критерием постоянства температуры при анализе ММ и ММР полимера является

$$T''_{\text{кип}} - T'_{\text{кип}} \ll \frac{RT^2}{E_n - E_p}, \quad (2)$$

где E_n и E_p – эффективные энергии активации передачи и роста цепи.

Когда температура линейно зависит от количества образующегося полимера, $\Delta T = \alpha_{\text{кип}} \Delta M$ при $T'_{\text{кип}} < T < T''_{\text{кип}}$, где $\alpha_{\text{кип}} = \alpha_{\text{кип}}^s = (T''_{\text{кип}} - T'_{\text{кип}})/\chi_s S Q_{\text{жж}} = \alpha_2$ (рис. 3), если кипит только растворитель и

$$\alpha_{\text{кип}}^{s,m} = \frac{T''_{\text{кип}} - T'_{\text{кип}}}{\Delta M^* - \Delta M} = \frac{(T''_{\text{кип}} - T'_{\text{кип}}) Q_{\text{жж}} (Q_{\text{жж}} - \chi_m)}{Q_{\text{жж}} (\chi_s S_0 + \chi_m M_0) - \chi_m \bar{C}_p (T'_{\text{кип}} - T_0)}, \quad (3)$$

если кипят и растворитель и мономер. Критерием справедливости при анализе ММ и ММР полимера такой линейной модели в этом случае в первом приближении является

$$\Delta T_{\text{макс}} \ll \frac{RT^2}{E_n - E_p},$$

где $\Delta T_{\text{макс}}$ – максимальное отклонение реальной кривой T (ΔM) от прямой линии.

В случае когда в системе остался газообразный мономер, после прекращения кипения будет идти разогрев всей системы. При этом несколько меняется средняя теплоемкость смеси газ – жидкость и существенно возрастает теплота полимеризации $Q_{\text{тж}} = Q_{\text{жж}} + \chi_m$. Соответственно наклон кривой ΔT от ΔM в этой области будет равен

$$\begin{aligned} \alpha_3 &\simeq Q_{\text{жж}}/\bar{C}_p (T > T''_{\text{кип}}, \text{ мономер в жидкой фазе}) \\ \alpha_3 &\simeq \frac{Q_{\text{жж}} + \chi_m}{\bar{C}_p} (T > T''_{\text{кип}}, \text{ мономер перешел в газовую фазу}) \end{aligned}$$

Здесь \bar{C}_p – средняя теплоемкость газожидкостной смеси.

Рассмотрим теперь более сложный случай: наличие внешнего тепловыделения через стенку трубчатого реактора при многоступенчатой подаче катализатора (рис. 4). Будем считать, что: а) снаружи температура поддерживается равной температуре хладоагента, T ; б) температура внутри реактора T постоянна по диаметру; в) коэффициент теплопередачи через стенку κ постоянен и тепловой поток равен $q = \kappa [T - T]$; г) зона реакции достаточно мала и весь внешний теплоотвод осуществляется на расстоянии между точками подачи катализатора l_i .

Если не учитывать продольный перенос тепла внутри реактора путем турбулентной теплопроводности, изменение температуры (охлаждение) за счет внешнего теплоотвода равно

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta T_i}{T_i - \bar{T}}\right) \approx -\frac{\Delta T_i}{T_i - \bar{T}} \approx \frac{2\alpha l_i}{\rho \bar{C}_p r v}, \quad (4)$$

где β , \bar{C}_p , v , r , l_i — средняя плотность, средняя теплоемкость, линейная скорость движения реакционной массы, радиус зоны реакции, расстояние между точками подачи катализатора соответственно ($\Delta T_i \ll T_i - \bar{T}$).

Изменение температуры по длине реактора с многоступенчатым вводом катализатора схематически представлено на рис. 4.

Таким образом, температура в каждой зоне будет равна

$$\begin{aligned} T_1 &= T_0 + \alpha \Delta M_1 \\ T_2 &= T_0 + \alpha (\Delta M_1 + \Delta M_2) - \Delta T_1 \\ &\vdots \\ T_i &= T_0 + \alpha \sum_{k=1}^{i-1} \Delta M_k - \sum_{k=1}^{i-1} \Delta T_k \end{aligned}$$

Здесь

$$\Delta T_i \approx 2\alpha l_i (T_i - \bar{T}) / \rho \bar{C}_p r v \quad (5)$$

при $\Delta T \ll (T_i - \bar{T})$ (более точное выражение $\ln\left(1 - \frac{\Delta T_i}{T_i - \bar{T}}\right) = -\frac{2\alpha l_i}{r v \rho \bar{C}_p}$)

в отсутствие кипения.

$$\text{При кипении и теплоотводе } T'_i = T_0 + T_i - \sum_{k=1}^{i-1} \Delta T_k, \quad \text{где } T_i \text{ — темпера-}$$

тура в i -й зоне для аналогичного реактора (с теми же ΔM_i) с кипением, но без теплоотвода. Значение T_i можно определить из рис. 3.

Оценим количественно реальный коэффициент теплопередачи через металлическую стенку в случае внешнего теплоотвода в трубе при скорости потока $v = 1-10$ м/с колеблется в пределах 8400 (2000) $<\alpha<42000$ (10000) кДж/ $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$. Соответственно, подставляя в выражение (4), получим, что при внешнем охлаждении жидким этиленом ($T = 183$ К) и температуре процесса 280 К, для охлаждения системы на 10 К, $l_i/r = 20$. При охлаждении жидким аммиаком ($T = 243$ К, $T_i = 300$ К), $l_i/r = 40$.

Из соотношения (5) следует, что эффективность теплосъема обратно пропорциональна радиусу реактора при постоянной линейной скорости или прямо пропорциональна — при постоянной объемной скорости течения реакционной массы ($\Delta T_i = 2\alpha l_i (T_i - \bar{T}) \pi r / \rho \bar{C}_p \omega$, где $\omega = \pi r^2 v$). Следовательно, сохраняя производительность аппарата приблизительно постоянной и стремясь улучшить внешний теплоотвод, следует увеличивать радиус реактора. Однако при этом могут возникнуть градиенты концентраций реагентов и температур $r > r_{kp}$ или режим течения изменится от турбулентного к ламинарному, что приведет к ухудшению массо- и теплообмена. Эти факторы ограничивают радиус реактора сверху.

В заключение следует указать на возможные пути регулирования температурного поля в реакторах за счет рассмотренных выше термодинамических факторов. Температура кипения и теплота кипения зависят от природы используемого растворителя. Температура кипения зависит от давления в реакторе. Природа растворителя и давление в реакторе позволяют перекрыть довольно широкий диапазон температур, что может служить эффективным способом ее регулирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Минскер К. С., Берлин А.Л. А.Л., Свищухов А. Г., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
- Берлин А.Л. А.Л., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.

3. Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 287. № 6. С. 682.
4. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М., 1973. С. 245.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
26.VI.1987

HEAT REGIME OF POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE

Berlin Al. Al., Prochukhan Yu. A., Minsker K. S.,
Tumanyan E. A., Aleksanyan G. G., Yenikolopyan N. S.

Summary

Thermodynamic analysis of polymerization of isobutylene in adiabatic conditions has been performed. The limits of possible heating of the initial mixture (monomer – solvent) in the course of polymerization, influence of solvent and (or) monomer boiling on the temperature regime of polymerization and effect of taking off the heat excess by means of external thermostation were determined.