

УДК 541.64:547.313.4

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ СМЕШЕНИЯ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ СВЕРХБЫСТРЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Карпасас М. М., Берлин Ал. Ал.,
Бахитова Р. Х., Ениколопян Н. С.

Теоретически изучено влияние различных способов подачи реагентов в процессах сверхбыстрой низкотемпературной полимеризации изобутилена на ММ и ММР продуктов. Установлена взаимосвязь температурного поля реакции полимеризации и молекулярно-массовых характеристик с системой подачи катализатора в турбулентный поток мономера. Показано, что при одинаковых условиях возможно увеличение средненесущей степени полимеризации только за счет изменения ввода катализатора.

В быстрых полимеризационных процессах, к которым, в частности, относится низкотемпературная полимеризация изобутилена, помимо традиционных факторов, определяющих характер изменения молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера (концентрация мономера и катализатора, температура, турбулентность и другие), необходимо учитывать и геометрические размеры реакционной зоны [1–3]. При малых радиусах реакционной зоны фронт распределения реакции плоский и градиент температуры по радиусу потока отсутствует. Это приводит к образованию полимера с ММР близким к экспоненциальному. В то же время, при больших радиусах зоны реакции происходит формирование «факельного» режима, для которого характерно наличие градиента температур по координатам реакционной зоны и, как следствие, широкое ММР. При этом существующая система терmostатирования не является эффективной [4].

Однако изменение системы подачи реагентов в зону реакции может заметно влиять на характер протекания последней [5].

В этой связи интересно проанализировать влияние способа подачи мономера M и катализатора A^* в реактор, обеспечивающий режимы квази-идеального вытеснения и «факельный» на ММ и ММР образующегося полимера.

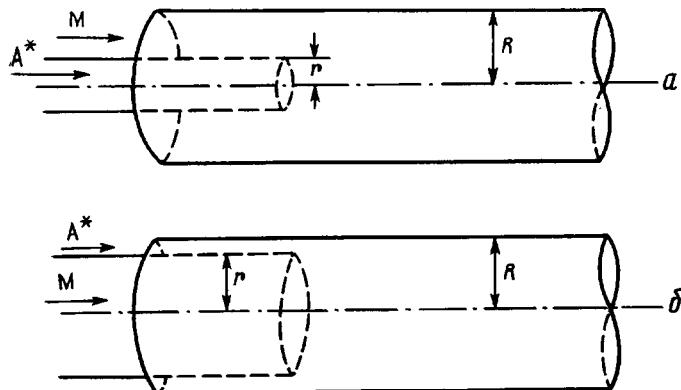


Рис. 1. Модель I (a) и модель II (b)

Выбраны две модели: 1) с центральным одноточечным вводом катализатора, 2) с вводом катализатора по внешней части трубы (рис. 1). Концентрации мономера и активных центров A^* , подаваемые в единицу времени в обоих моделях, и линейные скорости движения v сырья одинаковы.

Для расчетов принята кинетическая схема катионной полимеризации изобутилена [6], а изменение концентраций A^* , M и температуры для каждой из моделей описывалось системой дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial M(x, r)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{D_t}{r} \frac{\partial M}{\partial r} + D_t \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - v \frac{\partial M}{\partial x} - k_p^0 M A^* \exp(-E_p/RT) \quad (1)$$

$$\frac{\partial A^*(x, r)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 A^*}{\partial r^2} + \frac{D_t}{r} \frac{\partial A^*}{\partial r} + D_t \frac{\partial^2 A^*}{\partial x^2} - v \frac{\partial A^*}{\partial x} - k_r^0 A^* \exp(-E_r/RT) \quad (2)$$

$$c \frac{\partial T(x, r)}{\partial t} = \lambda_t \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda_t}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_t \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - v \rho c \frac{\partial T}{\partial x} + q k_p^0 A^* M \exp(-E_p/RT) \quad (3)$$

со следующими граничными условиями:

модель I

$$T(0, r) = T_0$$

$$M(-d, r) = \begin{cases} M_0, & R > r > r_0 \\ 0, & r < r_0 \end{cases}$$

$$A^*(-d, r) = \begin{cases} 0, & R > r > r_0 \\ A_0^*, & r < r_0 \end{cases}$$

$$k_r(x, r) = \begin{cases} k_r, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

$$\frac{\partial M(x, R)}{\partial r} = \frac{\partial A^*(x, R)}{\partial r} = \frac{\partial A^*(x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial M(x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, 0)}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T(x, R)}{\partial r} = \alpha \{T(x, R) - T_1\}$$

модель II

$$T(0, r) = T_0$$

$$M(-d, r) = \begin{cases} 0, & R > r > r_0 \\ M_0, & r < r_0 \end{cases}$$

$$A^*(-d, r) = \begin{cases} A_0^*, & R > r > r_0 \\ 0, & r < r_0 \end{cases}$$

$$k_r(x, r) = \begin{cases} k_r, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

Здесь x и r – координаты по длине и радиусу реакционной зоны; T , T_0 , T_1 – температуры реакции, реагентов и внешнего термостатирования; α – коэффициент теплопередачи через стенку ($\alpha = Nu/d$, где Nu – критерий Нуссельта, d – диаметр трубы); q – тепловой эффект реакции полимеризации; D_t – коэффициент турбулентной диффузии; λ_t – коэффициент температуропроводности; c – средняя теплоемкость; ρ – средняя плотность среды; $k_p = k_p^0 \exp(-E_p/RT)$, $k_r = k_r^0 \exp(-E_r/RT)$, $k_m = k_m^0 \cdot \exp(-E_m/RT)$ – константы скоростей роста, гибели и передачи на мономер соответственно.

Численное решение системы уравнений (1)–(3) проводили с помощью неявной разностной схемы методом прогонки, а ММ и ММР рассчитывали по работе [7].

Найдено, что при малых радиусах реакционной зоны (рис. 2) в условиях отсутствия внешнего теплосъема способ подачи реагентов не оказывает влияния на \bar{P}_n и \bar{P}_w/\bar{P}_n продукта, в то время как с увеличением эффективности внешнего теплосъема ММ и ММР продуктов различаются в зависимости от способа подачи реагентов. Так, если при реализации модели I \bar{P}_n увеличивается, а \bar{P}_w/\bar{P}_n при этом линейно понижается, приближаясь практически к экспоненциальному при $\alpha=50$, то в случае использования модели II ММР стремится к двум уже при $\alpha=20$. Характерно, что \bar{P}_n для второй модели всегда больше, чем для первой (в аналогичных условиях).

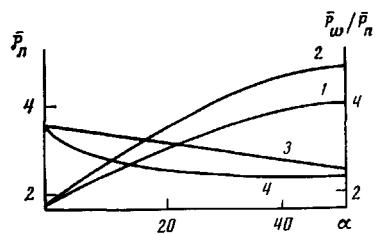


Рис. 2

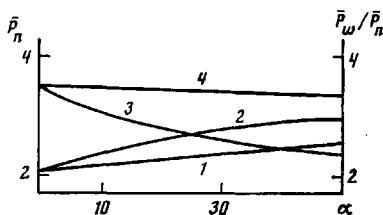


Рис. 3

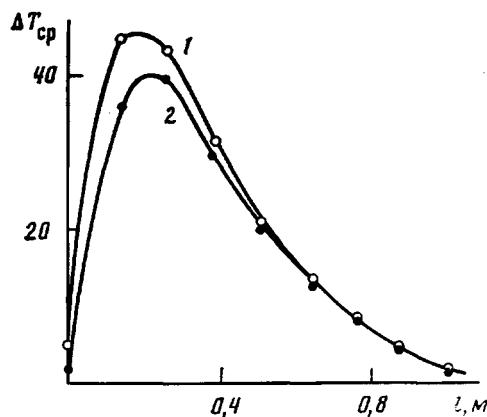


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n (1, 2) и индекса полидисперсности \bar{P}_w/\bar{P}_n (3, 4) от эффективности теплосъема α при спутном (1, 3) и радиальном (2, 4) способе подачи катализатора. $R=0,066$ м. Здесь и на рис. 3 и 4 $T_{\text{исх}}=300$ К, $[M]=2$, $[A^*]=4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 3. Зависимость \bar{P}_n (1, 2) и \bar{P}_w/\bar{P}_n (3, 4) от α для модели I (1, 4) и II (2, 3) при $R=0,264$ м

Рис. 4. Зависимость изменения средней по сечению температуры по длине реактора для модели I (1) и II (2), $R=0,066$ м

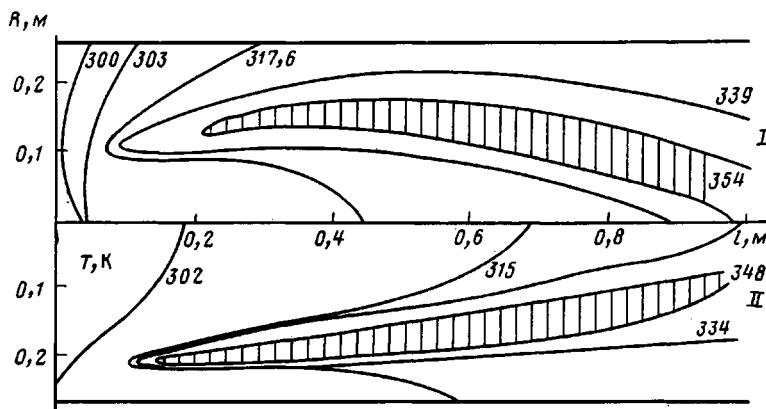


Рис. 5. Поля распределения температур в процессе полимеризации изобутилена с внешним теплоотводом для моделей I и II $R=0,264$ м. Заштрихована область максимальных температур. Цифры у кривых – T , К

С увеличением радиуса реакционной зоны эффект изменения молекулярных характеристик полимера становится более ощутимым (рис. 3), при этом для первой модели \bar{P}_n с увеличением α изменяется незначительно, а \bar{P}_w/\bar{P}_n практически не зависит от α . В то же время при втором способе подачи катализатора \bar{P}_w/\bar{P}_n существенно изменяется и стремится к экспоненциальному с одновременным ростом \bar{P}_n .

Выявленный эффект связан с характером распространения фронта температуры в реакционном объеме. Если при малых радиусах, т. е. когда формируется плоский фронт реакции, эффект термостатирования связан с понижением температуры реакции на начальной стадии процесса, а по длине реакционной зоны она изменяется одинаково для обоих моделей (рис. 4), то при больших радиусах изменяется и характер фронта реакции (рис. 5). Так, при реализации модели II имеет место образование зоны максимальных температур вблизи термостатируемой стенки, что существует-

венно облегчает отвод тепла и сглаживает температурное поле. Как следствие, сужается ММР.

Таким образом, в быстрых полимеризационных процессах ($k_p \geq 10^3$ л/моль·с), изменяя систему подачи катализатора, можно заметно влиять на характер изменения температурного поля реакции, и в конечном счете на молекулярно-массовые характеристики продукта, в особенности если проводить реакцию при условии $R \gg \sqrt{DT/k_r}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Новиков Д.Д., Позняк Т.И., Прочухан Ю.А., Кириллов А.П., Свинухов А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 468.
2. Берлин А.Л., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Карпасас М.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.
3. Берлин А.Л., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Карпасас М.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 461.
4. Минскер К.С., Берлин А.Л., Свинухов А.Г., Прочухан Ю.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
5. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак Л.С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М., 1979. 240 с.
6. Минскер К.С., Сангалов Ю.А. Изобутилен и его полимеры. М., 1986. 221 с.
7. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Ошмян В.Г., Свинухов А.Г., Кириллов А.П., Ениколопян // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 566.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
30. XII. 1986

Институт химической физики
АН СССР

INFLUENCE OF THE WAYS OF MIXING ON THE CHARACTER OF SUPERFAST POLYMERIZATIONAL PROCESSES

Prochukhan Yu. A., Minsker K. S., Karpasas M. M., Berlin Al. Al.,
Bakhitova R. Kh., Yenikolopyan N. S.

Summary

Influence of various methods of reactants supply on MM and MMD of products of superfast low-temperature polymerization of isobutylene has been theoretically studied. The correlation of the temperature field of polymerization and molecular mass characteristics with the system of catalyst supply into the turbulent monomer flow was found. In the same conditions an increase of the number-average degree of polymerization was shown to be possible only as a result of the change of catalyst supply.