

УДК 541.64:542.952

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕШНЕГО ТЕПЛОСЪЕМА В СВЕРХБЫСТРЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

**Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Алексанян Г. Г.,
Гробов С. В., Ениколопян Н. С.**

Проблема регулирования молекулярно-массовых характеристик полимерных продуктов особо остро стоит при реализации быстрых и сверхбыстрых полимеризационных процессов ($k_p \geq 10^5$ л/моль·с), к которым в первую очередь относятся реакции полимеризации изобутилена, винилбутилового эфира и др. Ширина ММР продукта, в частности для ПИБ, отражает неоднородность температурного поля реакции. Проведение реакции полимеризации изобутилена в условиях, близких к изотермическим, становится возможным при внешнем термостатировании каскадов трубчатых реакторов с автономной подачей катализатора.

Полимеры и олигомеры изобутилена — соединения, применяемые в различных областях народного хозяйства [1]. Однако до настоящего времени нет сколько-либо надежного способа рассчитать, предсказать и оптимизировать не только производительность реактора, но и качество получаемого продукта (ММ и ММР), определяющего области применения ПИБ. Это связано с тем, что процесс полимеризации изобутилена протекает с большой скоростью ($k_p = 10^5$ л/моль·с) и сопровождается интенсивным теплоизделием (54 кДж/моль), что приводит к неконтролируемому нарушению температурного режима и, как следствие, понижению качества полимерного продукта. Попытки интенсифицировать теплообмен за счет внешнего и внутреннего теплосъема не дали желаемых результатов. Однако в работах [2, 3] была идентифицирована довольно широкая область условий, при которых температура в зоне реакции усредняется, что приводит к образованию полимера с ММР, близким к наиболее вероятному. В работе [4] показано, что при интенсификации внешнего теплосъема в этой области условий возможно оказывать определенное влияние на ММ и ММР полимера.

В этой связи представляется интересным проанализировать влияние внешнего теплосъема на молекулярно-массовые характеристики ПИБ в условиях автономной подачи катализатора в каскаде реакторов. Существенно, что именно использование каскада реакторов открывает большие возможности регулирования средних ММ и ММР.

Рассмотрим модель реактора (рис. 1), представляющую собой последовательно соединенные автотермические аппараты идеального вытеснения и теплообменные элементы с внешним теплосъемом.

Согласно экспериментальным данным [1], такая модель характеризуется условиями: длина зоны охлаждения больше длины реакционной зоны, т. е. $l_i > V/k_r$, где V — скорость течения турбулентного потока реакционной массы, а k_r — эффективная константа гибели активных центров; количество тепла, отводимого от реакционной зоны через стенку, значительно меньше, чем выделяется при полимеризации в этой зоне

$$2\pi R \frac{V}{k_r} \alpha (T_i - T) \ll \pi R^2 V \rho Q_{\text{внеш}} \Delta M_i,$$

где R — радиус трубчатого реактора; α — эффективный коэффициент теплоизделия через стенку; T_i — температура в i -й зоне; T — температура тепло-

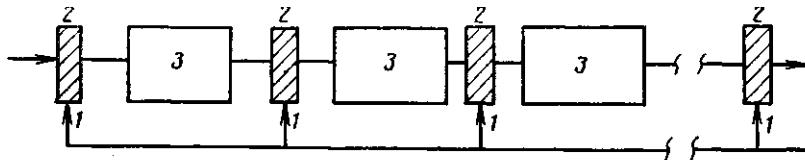


Рис. 1. Модель каскада трубчатых реакторов: 1 – точки ввода катализатора, 2 – зоны реакции, 3 – зоны термостатирования

носителя; ρ – средняя плотность реакционной массы; $Q_{жж}$ – теплота полимеризации; ΔM_i – количество полимера, образующегося в i -й зоне.

Для средних ММ и ММР полимера, образующегося в таком реакторе, справедливы соотношения

$$\rho_w(j) = 1/\Delta M \sum_{i=1}^k \rho_w^i(j) \Delta M_i \quad (1)$$

$$\bar{P}_w = 1/\Delta M \sum_{i=1}^k P_w^i \Delta M_i \quad (2)$$

$$\bar{P}_n = \Delta M \left(\sum_{i=1}^k \frac{\Delta M}{P_n^i} \right)^{-1} \quad (3)$$

$$\bar{P}_z \bar{P}_w = 1/\Delta M \sum_{i=1}^k P_z^i P_w^i \Delta M_i, \quad (4)$$

где $\rho_w(j)$ и $\rho_w^i(j)$ – весовые дифференциальные функции ММР полимера во всем реакторе и в i -й зоне; ΔM , ΔM_i , \bar{P}_w , \bar{P}_n , \bar{P}_z , P_w^i , P_n^i и P_z^i – количество полимера и средние степени полимеризации во всех реакторах и в i -м реакторе соответственно.

Так как температура в каждой зоне определяется не только тепловым балансом внутри реактора, но и количеством отводимого тепла, то для изменения температуры реакционной массы в зоне охлаждения справедливо уравнение

$$\frac{dT}{dl} = -\frac{2\pi}{R\rho c_p V} (T - T)$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\Delta T (T_{k-1} - T) (1 - e^{-l_k}) = \xi (T_k - T),$$

где T_{k-1} – температура в предыдущей зоне реакции или в начале рассматриваемой зоны охлаждения; l_k – длина этой зоны охлаждения; $\xi = (1 - e^{-l_k})$ – доля тепла, отводимого в зоне охлаждения от всей тепловой энергии, запасенной системой к началу этой зоны (с учетом как реакции, так и охлаждения во всех предыдущих зонах). Тогда температура в i -м реакторе равна

$$T_i = T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k - \sum_{k=2}^i \xi (T_{k-1} - T),$$

где $\alpha = Q_{жж}/c_p$; c_p – средняя теплоемкость.

Количество полимера, образующегося в i -м реакторе каскада связано с количеством подаваемого катализатора следующим соотношением:

$$\Delta M_i = (M_0 - \sum_{k=1}^i \Delta M_k) (1 - e^{-(k_p/k_r)/A_i})$$

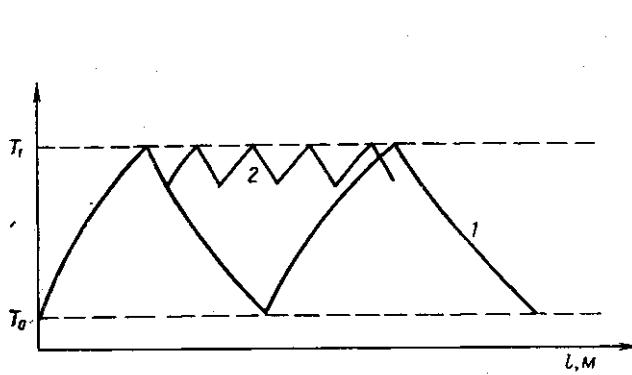


Рис. 2

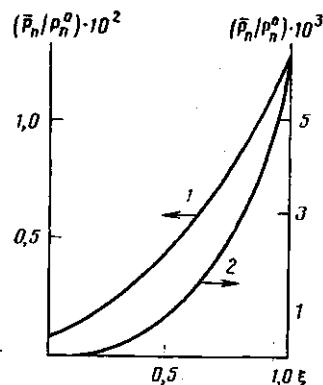


Рис. 3

Рис. 2. Два различных квазизотермических режима работы каскада трубчатых реакторов с автономной подачей катализатора: 1 – $h l_k = 2$; 2 – $\Delta M_i / \Delta M_1 = \epsilon_i = 1 - e^{-h l_k}$

Рис. 3. Зависимость максимальной среднечисленной ММ \bar{P}_n / P_n^0 от доли отводимого тепла ξ при $x=4$ (1) и 10 (2)

или, если k_p/k_r не зависит от температуры, имеем

$$\Delta M_i = M_0 e^{-k_p/k_r} \sum_{k=1}^i A_i (1 - e^{-(k_p/k_r)/A_i}),$$

где A_i – количество катализатора, подаваемого в i -ю зону.

Зная температуру в каждом реакторе, можно найти средние ММ

$$\frac{1}{3} P_z^i = \frac{1}{2} P_w^i = P_n^i = \frac{k_p^0}{k_n^0} e^{\frac{E_n - E_p}{RT_i}} = \frac{k_p^0}{k_n^0} e^{e/T_i},$$

где k_p^0, E_p, k_n^0, E_n – предэкспоненциальные множители и энергии активации роста и передачи цепи; R – газовая постоянная; $e = (E_n - E_p)/R$. Подставляя эти значения в уравнения (2) – (4), можно найти $\bar{P}_w, \bar{P}_n, \bar{P}_z$.

Рассмотрим некоторые конкретные случаи. Будем считать, что условия теплопередачи таковы, что отводится большая часть запасенного тепла в каждой зоне охлаждения: $h l_k \geq 2$ (отводится более 90% тепла). Реакция полимеризации протекает практически в изотермических условиях при средней температуре, зависящей от подаваемой порции катализатора: $T_i = T_0 + \alpha \Delta M_i$.

Такого режима протекания реакции полимеризации можно добиться либо при условии $\Delta M = \Delta M_1$, т. е. все или почти все тепло отводится в зоне охлаждения ($h l_k \geq 2$), либо соблюдается определенное соотношение между количеством подаваемого катализатора и длиной зоны охлаждения так, чтобы $(1 - \xi_i)(T_i - T_0) + \alpha \Delta M_i = \alpha \Delta M_1$ или $\Delta M_i / \Delta M_1 = \epsilon_i = 1 - e^{-h l_k}$. Оба эти температурные режимы представлены на рис. 2. Поскольку средняя ММ зависит от величины порции катализатора и длины зоны охлаждения, минимальная длина l_{\min} всех зон охлаждения соответствует режиму мелких порций подачи катализатора. В этом случае ($h l_k \gg 1$) поток тепла из реактора в теплоноситель максимальен, и l_{\min} определяется как

$$l_{\min} = \frac{1}{h} \left(\frac{\alpha \Delta M}{T_i - T_0} - 1 \right)$$

В таблице приведены результаты расчетов минимальной длины зон охлаждения в зависимости от требуемой температуры или средних ММ для процесса полимеризации изобутилена и некоторые экспериментальные значения ММ для этих длин зон охлаждения.

Зависимость l_{\min} от других параметров очевидна и, в частности, l_{\min} растет при увеличении линейной скорости потока и радиуса реактора (при $V = \text{const}$).

Значения минимальной длины зоны охлаждения для получения ПИБ с заданной ММ для различных T_0

| T_0 , ° | l , м | T_1 , К | M | M^* | T_0 , ° | l , м | T_1 , К | M | M^* |
|-----------|---------|-----------|-------|-------|-----------|---------|-----------|------|-------|
| 180 | 17 | 210 | 22000 | — | 230 | 24 | 250 | 4700 | — |
| | 5,6 | 250 | 4700 | — | | 9,0 | 280 | 2000 | 1800 |
| | 3,0 | 280 | 2000 | — | | 6,0 | 300 | 1250 | 1100 |
| | 2,0 | 300 | 1250 | — | | 3,7 | 320 | 820 | 800 |
| | 1,3 | 320 | 820 | — | | | | | |

* Экспериментальные значения ММ поливинилового спирта, полученные при соответствующей длине зоны охлаждения. [ИБ]=35 вес.%, AlCl_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Примечание. $\rho=0,7$ г/см³; $\kappa=2,09 \cdot 10^3$ Дж/м²·с·град; $\Delta M=0,33$ (изобутанизобутиленовая фракция); $R=2,5$ см; $V=50$ см/с.

В ряде случаев на практике приходится сталкиваться с невозможностью поддержания постоянной температуры в зоне реакции, т. е. l_{\min} превышает реальные возможности конструкции реактора и $hl_k \ll 1$.

Рассмотрим такой случай. Реакторный блок состоит из трех аппаратов — двух реакторов-полимеризаторов и одного теплообменника $T_1=T_0+\alpha\Delta M$; $T_2=T_0+\alpha\Delta M-\alpha\Delta M_1$. Выражения для средних ММ с учетом разложения экспонент по Франк-Каменецкому принимает вид

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-x+\xi x_1} \quad (5)$$

$$\frac{\bar{P}_n^0}{P_n} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{x-\xi x_1} \quad (6)$$

$$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0} \frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-2x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-2(x-\xi x_1)}, \quad (7)$$

где $x=(\varepsilon\alpha\Delta M)/T_0^2$.

Зависимость \bar{P}_w и \bar{P}_n от x_1/x — доли полимера, образующегося в первом реакторе, экстремальна и аналогична полученным в работе [5] при анализе работы каскада реакторов без теплоотвода.

Дифференцируя выражения (5) — (7) по x_1 и приравнивая нулю частные производные, находим значения x_1 , соответствующие максимальным ММ. Для \bar{P}_w и \bar{P}_z существенна лишь первая зона (при $x=1$ ($\bar{P}_w \approx P_w^0/\varepsilon x$)), в то время как для \bar{P}_n имеет значение вторая зона, где на температуру процесса оказывает влияние теплоотвод. Поэтому изменяется и выражение для x_1

$$x_1 = \frac{x}{1+\xi} - \frac{1}{1+\xi} \ln \frac{1+\xi+x}{1+\xi+\xi^2 x}$$

Соответственно получаем

$$(\bar{P}_n/P_n^0)_{\max} \approx e^{-\frac{x}{1+\xi}} f(\xi, x), \quad f(\xi, x) \rightarrow \begin{cases} \frac{x}{\ln(1+x)} & \text{при } \xi \rightarrow 0 \\ 1 & \text{при } \xi \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$\frac{P_n^0}{P_n} = \left[\frac{1}{1+\xi} \left(\frac{1+\xi+\xi^2 x}{1+\xi+x} \right)^{\frac{1}{1+\xi}} + \frac{\xi}{1+\xi} + \frac{\ln \left(\frac{1+\xi+x}{1+\xi+\xi^2 x} \right)}{(1+\xi)x} \right] e^{\frac{x}{1+\xi}}$$

На рис. 3 приведены зависимости $(\bar{P}_n)_{\max}$ от качества теплоотвода ξ . Видно, что при использовании каскада реакторов с внешним теплоотводом существенно возрастает \bar{P}_n полимерного продукта. В пределе при хорошей теплопередаче полимер образуется равными порциями в двух реакторах с ММ, соответствующей температуре $T=T_0+\alpha\Delta M/2$ и экспоненциальным распределением.

Аналогичным образом влияет теплоотвод в случае последовательной работы трех реакторов. По мере увеличения роли теплообмена увеличи-

вается средняя ММ и сужается ММР полимера. Максимальный эффект достигается при высоком коэффициенте теплообмена ($\xi=1$) и равномерном распределении образующегося продукта по реакторам. При этом температуры во всех зонах близки $T_0+\alpha\Delta M/3$. Соответственно получается полимер с близким к экспоненциальному ММР и высокой среднечисленной ММ.

Таким образом, внешнее термостатирование может стать весьма эффективным и обеспечить протекание процесса полимеризации в условиях, близких к изотермическим с образованием полимера с максимально высокой средней ММ при экспоненциальном распределении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Сангалов Ю. А. Изобутилен и его полимеры. М., 1986. 221 с.
2. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.
3. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 461.
4. Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Туманян Э. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1425.
5. Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Алексанян Г. Г., Гробов С. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2441.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
7.IX.1987

Институт химической физики
АН СССР

EFFICIENCE OF EXTERNAL HEAT REMOVAL IN SUPERFAST POLYMERIZATIONAL PROCESSES

Berlin Al. Al., Prochukhan Yu. A., Minsker K. S., Aleksanyan G. G.,
Grobov S. V., Yenikolopyan N. S.

S u m m a r y

The problem of regulation of molecular-mass characteristics of polymer products is important in the first turn for fast and superfast polymerizational processes ($k_p = 10^6$ l/mol s) such as polymerization of isobutylene, styrene and others. The width of MMD of a product (PIB for example) reflects the heterogeneity of the temperature field of the reaction. In conditions close to the isothermal ones polymerization of isobutylene is possible for external thermostatation of cascades of tube reactors having the autonomic supply of a catalyst.