

УДК 541(64+127) : 542.952

**Ал. Ал. Берлин, К. С. Минскер, Ю. А. Прочухан,
Н. С. Ениколопян**

**МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Обзор

Рассмотрены особенности макрокинетики быстрых полимеризационных процессов в турбулентных потоках. Установлены зависимости выхода и молекулярных характеристик (ММ и ММР) образующегося полимера от геометрии реакционного объема и параметров процессов смешения и теплообмена (скорости потоков, турбулизации, кипения и т. д.). Показано, что подобные реакции требуют специальных методов исследования и управления. Разработана принципиально новая материально-, ресурсо- и энергосберегающая технология получения полимеров изобутилена, основанная на развитой модели быстрой полимеризации в потоке.

ВВЕДЕНИЕ

В химии и технологии полимеров достаточно распространены, но мало изучены весьма быстрые процессы полимеризации, продолжительность которых составляет 10^{-1} – 10^{-3} с. При проведении этих процессов, как правило, не удается обеспечить эффективный массо- и теплообмен, и они протекают при переменных температурах и концентрациях реагентов в зоне реакции. Учет влияния спонтанного разогрева реакционной массы на скорость и направление химического процесса, а также молекулярные характеристики образующегося полимера имеют важное значение как для управления химической реакцией, так и для расчета промышленных реакторов. Весьма быстрые процессы полимеризации при их современном оформлении как в лабораторных, так и в промышленных условиях плохо управляемы. В связи с этим они характеризуются низким выходом и плохим качеством конечного продукта, а неконтролируемый температурный режим реакции может приводить к таким явлениям, как тепловой взрыв, мощные гидро- и пневмоудары и т. п.

Среди процессов полимеризации, протекающих с весьма быстрыми скоростями, следует отметить некоторые твердофазные реакции при фото- или радиационном инициировании [1], взрывную полимеризацию мономеров при сжатии со сдвигом [2], некоторые процессы катионной полимеризации в присутствии достаточно сильных электрофильных катализаторов (например, полимеризация стирола, винилалкиловых эфиров, изобутилена и пр. в присутствии BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 [3]), некоторые реакции анионной полимеризации виниловых мономеров [4], ионную полимеризацию формальдегида [5] и ацетальдегида, радикальную полимеризацию этилена при высоких давлениях [6], ряд процессов неравновесной поликонденсации [7] и др.

Среди весьма быстрых процессов полимеризации наибольший интерес представляет в силу общей теоретической ясности и одновременно большой практической важности катионная жидкофазная полимеризация изобутилена (ИБ) [3, 8], которую можно рассматривать как модель классической быстрой реакции полимеризации.

Отчасти предвосхищая приведенные ниже результаты, следует отметить, что ряд традиционных представлений, например о кинетике поли-

меризации ИБ, а также об оформлении технологического процесса производства олигомеров и полимеров ИБ и др., нуждаются в основательном пересмотре или, более того, в разработке некоторых новых теоретических и практических подходов. Поэтому глубокий интерес к фундаментальным и перспективным исследованиям в области ИБ и его полимеров поддерживается уже многие годы и постоянно стимулируется новыми экспериментальными данными. По крайней мере в последние несколько лет четко показано, что вопросы химии и технологии олиго- и полизобутилена далеко не так просты, как кажется на первый взгляд. Чрезвычайно высокие скорости полимеризации ставят вместо традиционных задач (съема тепла и интенсификации процесса) другие, более сложные задачи — моделирование и управление сверхбыстрыми реакциями полимеризации с созданием энерго-, ресурсо- и материалосберегающих технологических процессов. И вместе с тем новые методологические и экспериментальные подходы и полученные оригинальные результаты имеют общее значение и применимы к другим весьма быстрым процессам полимеризации — катионным, анионным, свободнорадикальным.

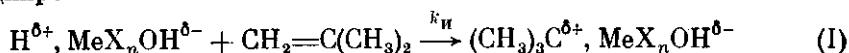
ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ИБ является классическим мономером, полимеризующимся с очень высокими скоростями исключительно по катионному механизму. На основании имеющихся экспериментальных данных процесс полимеризации ИБ в присутствии галогенидов металлов (кислот Льюиса) в сочетании с кислотами Брендстеда протекает (на примере использования MeX_n и H_2O [10]) по следующей схеме.

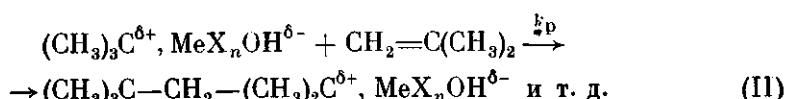
Формирование катализитического комплекса



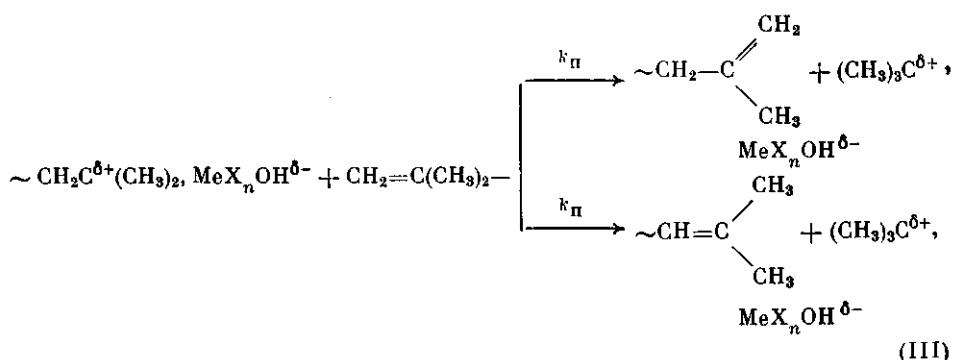
Инициирование



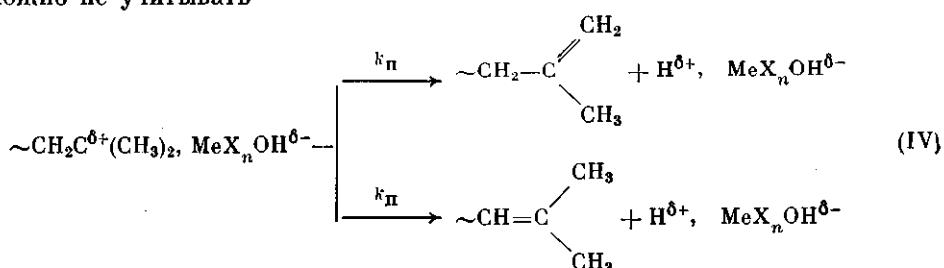
Рост пепти



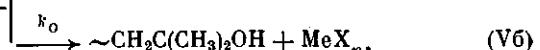
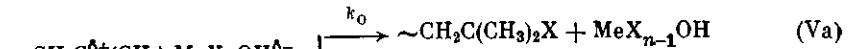
Передача цепи (преимущественно на мономер)



Передачу протона на противоион (вероятная реакция) в ряде случаев можно не учитывать

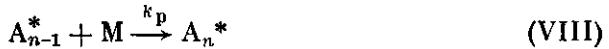


Обрыв цепи с захватом фрагмента противоиона



при этом регенерация катализатора при быстром реинициировании (реакция (Vb)) превращается в реакцию передачи цепи на противоион.

Таким образом, для моделирования химического процесса следует использовать кинетическую схему



Скорость инициирования в соответствии с экспериментом достаточно велика ($k_i \geq k_p$), поэтому при кинетическом рассмотрении концентрация активных центров отождествлялась с концентрацией катализатора.

В общем случае степень полимеризации в соответствии со схемой (I) – (V) зависит от концентрации мономера [9]

$$\frac{1}{P_n} = (k_o + k_n)[\text{M}] / k_p[\text{M}] \quad (1)$$

Поскольку основной реакцией, определяющей величину ММ и ММР в широкой области температур, является передача цепи на мономер (III), то P_n и ММР полимера, образующегося в каждом достаточно малом элементе реакционного объема, определяется в данном случае только температурой и не зависит от концентраций катализатора и мономера

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_n} = \frac{k_p}{k_n} \exp(E_\pi - E_p)/RT \quad (2)$$

$$\rho_n(j) = \frac{1}{\bar{P}_n} \exp(-j/\bar{P}_n) \quad (3)$$

Здесь $\rho_n(j)$ – численная функция распределения по степеням полимеризации; j – степень полимеризации.

Отличительная особенность ИБ – его весьма высокая реакционная способность по отношению к катионным агентам, что обуславливает очень высокую скорость полимеризации, сопровождающуюся выделением значительного количества тепла, которое, как правило, нельзя отвести от зоны реакции. Поэтому достаточно точное измерение скорости катионной полимеризации ИБ на основании исследований в кинетической области из-за трудностей в постановке корректных количественных опытов (неизотермичность процесса, примеси) и отсутствия строгих экспериментальных данных о природе и концентрации активных центров вряд ли кем-либо было проведено. Не впадая в ошибку, можно констатировать с достаточным основанием, что имеющиеся в литературе сведения о кинетике полимеризации ИБ в лучшем случае имеют частный характер и в высшей степени приближены даже и в тех случаях когда при экспериментальном исследовании имели дело с процессами, протекающими с умеренной скоростью и образованием полимерных продуктов невысокой ММ.

В литературе имеются некоторые оценки величины константы скорости роста цепи k_p при катионной полимеризации ИБ. В работе [10] рассчитана вероятная константа скорости полимеризации ИБ на свобод-

ных ионах в присутствии твердого ZnO: $k_p = 1,5 \cdot 10^8$ л/моль·с при 273 К. Близкая к этому значению k_p получена в работе [11] при полимеризации чистого ИБ под действием γ -излучения. В интервале 300–335 К температурная зависимость скорости полимеризации весьма слаба при значениях $k_p = 3 \cdot 10^6$ л/моль·с и $k_o = 3 \cdot 10^2$ с⁻¹ (система AlCl₃ – CH₃Cl в CH₃Cl). Можно еще добавить, что значения абсолютных констант скорости взаимодействия ИБ с относительно устойчивыми катионами (C₆H₅)₂CH⁺ и C₆H₅CH₂⁺, которые можно рассматривать в качестве нижнего предела k_p , оценены как 10⁶ л/моль·с (импульсный радиолиз; 297 К) [12].

Таким образом, высокий порядок численных значений константы k_p не вызывает сомнений. Именно этот факт и определяет принципиальную возможность отнесения реакции катионной полимеризации ИБ к очень быстрым процессам полимеризации. Значения k_p , как видно, лежат ниже диффузионного предела. В частности, k_p для большинства мономеров с вязкостью 0,5 кПа·с при 300 К составляет $\sim 10^{10}$ л/моль·с. Однако при образовании вязкого продукта, особенно при низкотемпературной полимеризации ИБ, значения k_p заметно уменьшаются, например для системы изобутан – ПИБ $k_p \approx 10^6$ л/моль·с [13], и кинетические константы k_p во многих случаях могут оказаться даже выше k_p .

Можно констатировать, что очень высокие скорости полимеризации в сочетании с экзотермичностью процесса ($Q=54,0$ кДж/моль) создают ситуацию, при которой даже очень медленное введение инициатора и быстрое перемешивание недостаточны для отвода выделяющегося в реакции тепла. Лишь использование предельно разбавленных растворов мономера ($\sim 0,01$ –0,02 моль/л), которые, естественно, не представляют интереса для реальных процессов полимеризации ИБ, возможно, и могут еще обеспечить режим, близкий к изотермическому [3, с. 144]. В общем же случае при попадании капель инициатора в жидкий мономер реакция начинается еще до того, как инициирующие частицы успевают продиффундировать достаточно далеко. Реакция протекает настолько быстро, что ИБ может полимеризоваться задолго до того, как две капли – мономер и инициатор – смешаются. Даже с помощью скоростной киносъемки (~ 3000 кадр/с) не удалось установить, каков промежуток времени между попаданием капли раствора AlCl₃ на поверхность изобутилена (при 195 К) и появлением полимера [3]. Отсюда следует, что в этих, да и многих других ионных и неионных системах, не обеспечивается равномерность распределения реагентов и температуры в объеме, а это означает, что на практике ММ образующихся полимерных продуктов оказываются заметно более низкими, ММР более широким, т. е. реальные процессы катионной полимеризации ИБ и другие подобные им быстрые реакции трудно управляемы. Это обстоятельство требует поиска и разработки новых подходов к кинетическому изучению быстрых процессов полимеризации и разработки новых способов оценки кинетических и других характеристик соответствующих реакций, а также методов управления процессами, непременно с использованием уравнений химической кинетики, теплопередачи, диффузии и конвекции.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА)

Специфические методические особенности изучения быстрых полимеризационных процессов выявлены при анализе изменения реальных значений ММ и ММР образующихся полимерных продуктов от условий проведения реакции. В работе [14] использовали лабораторную модельную установку получения ПИБ в потоке (рис. 1), позволяющую регулировать линейные скорости введения реагентов, измерять в заданных точках реакционного объема температуру и вести контроль за ее изменением.

Растворы ИБ (12 вес.%) и катализатора (C₂H₅AlCl₂, 1,4·10⁻² моль·л⁻¹) в гептане вводили с одинаковой постоянной скоростью

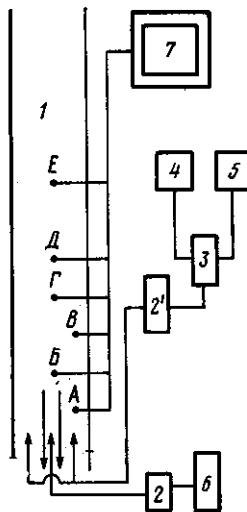


Рис. 1

Рис. 1. Схема полимеризационной установки: 1 – реактор; 2, 2' – насосы; 3 – емкость для смешения мономера и растворителя; 4–6 – емкости мономера, растворителя и катализатора; 7 – регистрирующее устройство ЭП-09РДМЗ; А–Е – точки отбора проб

Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы функции ММР полизобутилена от длины реакционной зоны 0,02 (1), 0,10 (2), 0,30 (3) и 0,48 м (4) при $[M]=12$ вес.% и концентрации мономера 5 (5), 10 (6), 12 (7) и 15 вес.% (8) при $l=0,3$ м

($1 \cdot 10^{-2}$ м·с⁻¹ и выше). ММ и ММР образующегося полимера измеряли на гель-хроматографе, снабженном двумя детекторами: рефрактометром и специфическим детектором на двойные связи (АДС) [15].

Измерение температуры в различных точках реакционной зоны показало, что процесс протекает с самой высокой скоростью в точке ввода катализатора (рис. 1, точка Б). Самая низкая скорость реакции наблюдается вблизи стенок реактора (точка В). Характерно, что процесс полимеризации ИБ с заметной скоростью протекает и в точке А (до точки ввода катализатора) – свидетельство важной роли обратной продольной диффузии, при этом реакция в основном (на 50–70%) проходит в зоне ввода реагентов за 1–2 с (точка Б). Температура реакционной массы оказывается переменной и зависящей от концентрации реагентов, в частности ИБ. Одновременно отмечено снижение ММ полимера при увеличении концентрации ИБ в исходной смеси.

Наблюдаемые экспериментальные факты обусловлены ростом количества выделяющегося в процессе полимеризации тепла и возрастанием роли реакций обрыва материальной цепи путем передачи на мономер. Реакция продолжается и при удалении реакционной массы от точки ввода катализатора (увеличивается конверсия от точки Б к точке Е), при этом увеличивается температура. Это обуславливает зависимость значений ММ и ММР от длины реактора. Функции ММР в координатах $\lg \rho_n(j)$ от j представлены на рис. 2. Отчетливо видно уширение ММР за счет появления в ПИБ значительных количеств низкомолекулярной фракции с удалением места отбора пробы от точки ввода катализатора, а также с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси.

В основу математического моделирования процесса быстрой полимеризации ИБ в потоке (струе) положена кинетическая схема реакций (VI)–(IX) и соотношения (2) и (3) [16, 17]. Учитывалось, что обычно при полимеризации в аппаратах идеального смешения обеспечиваются высокие линейные скорости движения реакционной массы (до 10 м/с). Использование способа полимеризации в потоке (струе) целесообразно с нескольких точек зрения, отмеченных еще в работе [18]: это наиболее удобный способ экспериментального изучения весьма быстрых химиче-

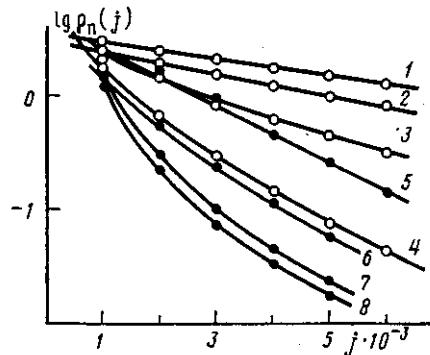


Рис. 2

ских реакций; это наилучший способ проведения реакции с максимальной интенсивностью, за минимальное время и в минимальном объеме, исследование кинетики реакции в стационарной струе с интенсивным перемешиванием принципиально проще исследований химических реакций при проведении их в замкнутом объеме; проведение химических реакций в потоке (в струе), в том числе и весьма быстрых реакций полимеризации, предполагает более легкую и удобную практическую проверку теоретического моделирования путем отбора проб в различных точках по длине реакционного объема и определение характеристических параметров образующегося полимера.

Высокие скорости потока в зоне реакции (1–10 м/с) обеспечивают турбулентное смешение раствора катализатора ($[C]_0 = 10^{-4} - 10^{-1}$ моль/л), образующегося полимера и используемого растворителя (изобутан, хлористый метилен и др.). Значение критерия Рейнольдса Re , вычисленное для данной линейной скорости потока, его плотности $(0,5 - 1,0) \cdot 10^3$ кг/м³, динамического коэффициента вязкости $(5 \cdot 10^{-4}$ кг/м·с) и диаметра реакционного аппарата (0,1 м), составляет 10^4 и выше. Турбулентность системы, очевидно, еще больше благодаря тому, что в результате реакции возрастает плотность (контракция при полимеризации достигает 30–40%). Возможно и вскипание реакционной массы благодаря выделению значительного количества тепла. Поэтому в качестве коэффициентов массо- и теплопередачи можно в первом приближении использовать коэффициент турбулентной диффузии, равный коэффициенту температуропроводности

$$D_t = \frac{\lambda_t}{\rho c} \quad (4)$$

Обычно теоретические расчеты гидродинамики таких систем чрезвычайно трудны и требуют введения многих эмпирических параметров. Между тем для некоторых модельных систем, близких к реальным, это представляется возможным. Строго говоря, подобные системы следует описывать переменным в пространстве эффективным коэффициентом турбулентной диффузии D_t . Однако как показали специальные оценки, изменения D_t во всем реакционном объеме в открытых системах невелики (менее чем в 2 раза), а в зоне эффективной химической реакции еще меньше. Правда, следует иметь в виду, что эффективность смешения в сильной степени зависит от конфигурации реакционного объема, системы ввода катализатора относительно направления потоков, энергии турбулизации потоков и пр.

Расчеты показали, что значение D_t (без учета контракции за счет полимеризации и кипения компонентов реакционной смеси) в зависимости от геометрии зоны реакции при разумных значениях энергий турбулизации находится в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$ м²/с (соответственно для ламинарного потока 10^{-8} м²/с), а с учетом кипения и контракции значение D_t еще выше. Поэтому при расчете и моделировании быстрой реакции полимеризации ИБ предполагалось постоянство D_t по реакционному объему и соответственно коэффициента температуропроводности, при этом значения D_t варьировали в пределах $10^{-3} - 10^{-1}$ м²/с.

Кинетические уравнения, описывающие изменения концентрации мономера, активных центров, а также температуры при быстрой полимеризации ИБ, в потоке с осевой симметрией имеют вид

$$\frac{\partial [M](x, r)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 [M]}{\partial r^2} + \frac{D_t}{r} \frac{\partial [M]}{\partial r} + D_t \frac{\partial^2 [M]}{\partial x^2} - V \frac{\partial [M]}{\partial x} - k_p^0 [M][A^*] \exp(-E_p/RT) \quad (5)$$

$$\frac{\partial [A^*](x, r)}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 [A^*]}{\partial r^2} + \frac{D_t}{r} \frac{\partial [A^*]}{\partial r} + D_t \frac{\partial^2 [A^*]}{\partial x^2} - V \frac{\partial [A^*]}{\partial x} - k_o^0 [A^*] \exp(-E_o/RT) \quad (6)$$

$$\rho c \frac{\partial T(x, r)}{\partial t} = \lambda_r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda_r}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - V \rho c \frac{\partial T}{\partial x} + Q k_p^0 [M][A^*] \times \exp(-E_p/RT) \quad (7)$$

с граничными условиями при центральном вводе катализатора в поток раствора мономера

$$T(-d, r) = T_0$$

$$[M](-d, r) = \begin{cases} [M]_0 & \text{при } R > r > r_0 \\ 0 & \text{при } r < r_0 \end{cases} \quad (8)$$

$$[A^*](-d, r) = \begin{cases} 0 & \text{при } R > r > r_0 \\ [A^*]_0 & \text{при } r < r_0 \end{cases} \quad (9)$$

$$\frac{\partial [M](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial [A^*](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial [A^*](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial [M](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, 0)}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial T(x, R)}{\partial r} = \alpha \{T_0(x, R) - T_1\} \quad (11)$$

Здесь x и r — координаты по длине и радиусу реакционной зоны; T — температура в зоне реакции; T_0 и T_1 — температура вводимых реагентов и термостатирования; d — длина зоны возврата (варьировалась до достижения независимости от d).

Если принять, что процесс протекает стационарно, то

$$\frac{\partial [M](x, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial A^*(x, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial T(x, r, t)}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

В результате расчет математической модели сводится к решению краевой задачи для системы уравнений (5)–(7) с помощью неявной разностной схемы.

Кроме расчета полей концентраций $M(x, r)$ и $A^*(x, r)$, а также полей скоростей реакций ($k_p[M][A^*]$) проводили расчет ММР и средних ММ образующихся полимерных продуктов. Массовую функцию распределения $\rho_w(j)$ по степеням полимеризации на выходе из реактора длиной l и моменты функции распределения I_0 – I_3 вычисляли по формулам

$$\rho_w(j) = \int_{-d}^l \int_0^R \frac{j}{P_n^2} \exp(-j/P_n) k_p[A^*][M] \exp(-E_p/RT) 2\pi r dr dx, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} P_n &= k_p/k_n = k_p^0/k_n^0 \exp[-(E_p - E_n)/RT] \\ I_0 &= \int_0^\infty \frac{\rho_w(j)}{j} dj = \int_0^R \int_{-d}^l k_p^0 [A^*][M] \exp(-E_n/RT) 2\pi r dr dx = \\ &= \int_{-d}^l \int_0^R \frac{1}{P_n} k_p^0 [A^*][M] \exp(-E_p/RT) 2\pi r dr dx \end{aligned} \quad (14)$$

$$I_1 = \int_0^\infty \rho_w(j) dj = \int_0^R \int_{-d}^l k_p^0 [A^*][M] \exp(-E_p/RT) 2\pi r dr dx \quad (15)$$

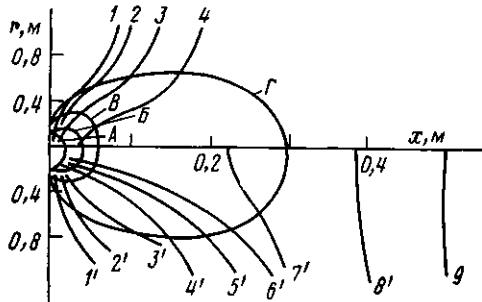


Рис. 3

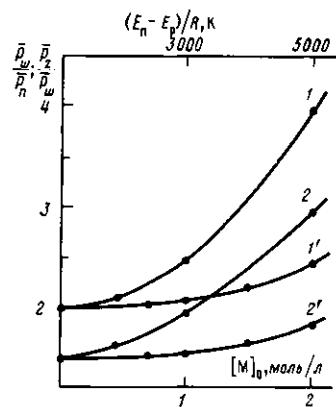


Рис. 4

Рис. 3. Поля температур, концентраций мономера и катализатора: $k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_o = 1$ с⁻¹; $[M]_0 = 1$ моль/л; $[A^*]_0 = 10^{-2}$ моль/л; $D_t = 1$ м²/с; $\alpha = 0$; $T^o = 310$ (1), 313 (2), 320 (3) и 330 (4); $[M]_0 = 0,9$ (1'), 0,7 (2'), 0,5 (3'), 0,2 (5'), 0,15 (6'), 0,085 (7'), 0,035 (8'), 0,016 моль/л (9); $[A^*]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ (1'), $5 \cdot 10^{-4}$ (2'), $1 \cdot 10^{-3}$ (3'), $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4)

Рис. 4. Зависимости \bar{P}_w/\bar{P}_n (1, 1'), \bar{P}_z/\bar{P}_w (2, 2') от $(E_n - E_p)/R$ (1, 2) и концентрации мономера (1', 2'): $k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_o = 1$ с⁻¹; $[A^*]_0 = 10^{-2}$ моль/л; $D_t = 1$ м²/с, $\alpha = 0$; $l = 1$ м. 1, 2 - $(E_n - E_p)/R = 5000$ К

$$I_2 = \int_0^\infty j \rho_w(j) dj = \int_0^{R/l} \int_{-d}^{R/l} 2 \bar{P}_n k_p^0 [A^*] [M] \exp(-E_p/RT) 2\pi r dr dx = \\ (16)$$

$$= \int_0^{R/l} \int_{-d}^{R/l} [(k_p^0)^2 / k_n^0] [A^*] [M] \exp[-(2E_p - E_n)/RT] 4\pi r dr dx$$

$$I_3 = \int_0^\infty j^2 \rho_w(j) dj = \int_0^{R/l} \int_{-d}^{R/l} 6 \bar{P}_n^2 k_p^0 [A^*] [M] \exp(-E_p/RT) 2\pi r dr dx = \\ (17)$$

$$= \int_0^{R/l} \int_{-d}^{R/l} 6 [(k_p^0)^3 / (k_n^0)^2] [A^*] [M] \exp[-(3E_p - E_n)/RT] 2\pi r dr dx$$

$\bar{P}_n = I_1/I_0$, $\bar{P}_w = I_2/I_1$ и $\bar{P}_z = I_3/I_2$ — на выходе из реактора. Интегралы $\int_0^{R/l} \int_{-d}^{R/l} f(x, r) dr dx$ считали по имеющейся сетке. Численные значения E_p и E_n для быстрых процессов катионной полимеризации ИБ невелики [11]. Поэтому проводили расчеты, не учитывающие температурных зависимостей k_p , k_o и D_t .

На рис. 3 приведены поля температур, концентраций мономера и катализатора. Четко видно, что процесс катионной полимеризации ИБ протекает, как и в условиях эксперимента, в основном на входе катализатора в реакционную зону при его смешении с раствором мономера. Как это характерно для быстрых химических процессов, температура и скорость реакции в зоне полимеризации ИБ оказываются переменными и зависящими от начальных концентраций реагентов, величины D_t и коэффициента теплопередачи через стенку α . Хотя максимум скорости полимеризации наблюдается вблизи зоны ввода катализатора, реакция продолжается достаточно далеко вдоль оси x , что приводит к изменению выхода и свойств полимера по мере удаления от места ввода катализатора.

¹ Под полем подразумевается изменение изучаемого параметра в условных единицах по координатам зоны реакции.

Образование полимера в различных точках реакционного объема (соответственно при различных температурах) приводит к уширению ММР по сравнению с наиболее вероятным $\{\rho_n(j)=1/\bar{P}_n \exp(j/\bar{P}_n)\}$, характерным для изотермических условий.

Поскольку средняя ММ и ММР определяются реакцией передачи цепи на мономер, основным фактором, влияющим на эти характеристики, является разница энергий активации реакций передачи и роста цепи $E_n - E_p$. На рис. 4 показаны зависимости \bar{P}_w/\bar{P}_n и \bar{P}_z/\bar{P}_n от $E_n - E_p$. Для заметного отклонения ММР от наиболее вероятного ($P_w/P_n = 2$) значения E_n и E_p должны отличаться по крайней мере на несколько единиц, что в общем соответствует экспериментальным данным для полимеризации ИБ [19]. Увеличение коэффициента α при постоянстве остальных параметров процесса вызывает некоторое сужение ММР, что соответствует слаживанию температурного поля. Однако теплопередача через непроницаемую боковую стенку может оказать заметное влияние лишь в случае небольших размеров реакционного сосуда и больших значений коэффициента D_t и λ_t . Температурное поле в зоне реакции определяется скоростью процесса и количеством выделяющегося тепла, а следовательно, концентрациями мономера и катализатора.

Влияние концентрации мономера на параметры ММР показано также на рис. 4. ММР заметно расширяется при увеличении концентрации мономера, причем главным образом за счет появления большого количества низкомолекулярной фракции. Аналогичные закономерности наблюдаются при варьировании концентрации катализатора. Увеличение концентрации катализатора кроме ожидаемого увеличения выхода полимера приводит к возрастанию температуры и градиента температур в зоне реакции, а следовательно, и к падению средней ММ и уширению ММР (увеличению отношения \bar{P}_w/\bar{P}_n).

Анализ быстрых реакций полимеризации показал, что выявленные при математическом моделировании эффекты тождественны наблюдаемым экспериментально на примере катионной полимеризации ИБ. Важным следствием неизотермичности процесса является ухудшение качества полимера, при этом внешнее термостатирование в общем случае не является достаточно эффективным и поэтому ограничивает использование дилатометрии и многих других классических и специальных экспериментальных методик изучения кинетики процесса.

Таким образом, получение полимерных продуктов с ММР, близким к характерному для изотермических процессов, в одном аппарате в общем случае требует ограничения реакционной зоны областью сравнительно невысоких конверсий мономера. Это в свою очередь накладывает ограничение и на размер самой реакционной зоны (размер аппарата).

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА)

В быстрых процессах полимеризации термостатирование зоны реакции представляет непреодолимые трудности [20]. Практически всегда диаграммы изменения температуры при локальном измерении в реальных процессах с использованием объемных реакторов идеального смешения представляют периодически повторяющиеся колебания различной амплитуды, что является следствием, в частности, кинетических особенностей катионной полимеризации ИБ. Процесс протекает в основном на расстоянии менее 1–10 см от места ввода катализатора и лимитируется смешением катализатора и мономера. Накопление в реагирующей системе тепла при высокой турбулентности и нестабильности движения реакционной смеси в реальном аппарате и приводит к колебательному изменению температуры в зоне реакции во времени. Ввиду неизотермичности процесса наблюдается изменение ММ и ММР полимера в ходе процесса по длине реакционной зоны.

Макрокинетическим следствием быстрого локального протекания реакции полимеризации ИБ является зависимость средней ММ от кон-

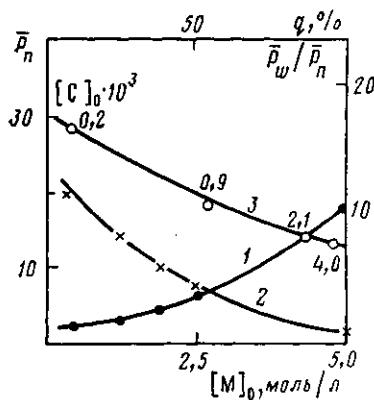


Рис. 5

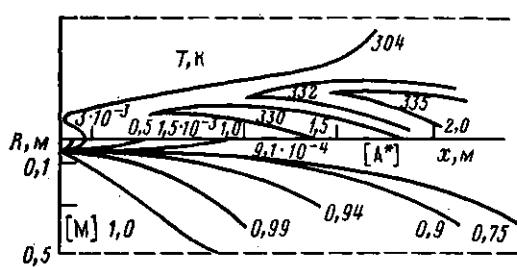


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость \bar{P}_w / \bar{P}_n (1) и \bar{P}_n (2, 3) от концентрации мономера (1, 2) и катализатора AlCl_3 (3) (растворитель — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$). 1, 2 — $[C]_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $[M]_0 = 1,9$ моль/л

Рис. 6. Поля температуры, концентрации мономера и активных центров при полимеризации: $D_t = 0,025 \text{ м}^2/\text{с}$; $[A^*]_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M]_0 = 1$ моль/л; $R/r = 0,4$; $k_0 = 20 \text{ с}^{-1}$

центрации катализатора и мономера, а также значительное уширение ММР при увеличении исходной концентрации мономера (рис. 5), в то время как кинетическая схема (ММ образующегося полимера определяется передачей цепи на мономер) предсказывает в изотермическом режиме независимость ММ и ММР от концентраций катализатора и мономера. Кроме того, как правило, растворы мономера и катализатора вводятся в реактор неравномерно и ввиду очень быстрых скоростей полимеризации не успевают хорошо перемешиваться с реакционной массой. Эта особенность вызывает дополнительную нестабильность протекания весьма быстрого химического процесса.

Расчеты (см. ниже) в приближении реальной работы реактора действительно показывают формирование при контакте катализатора и мономера полей изменения температур, а также концентраций мономера и катализатора (рис. 6). При этом в стандартных промышленных реакторах идеального смешения конверсия за один проход составляет 25–30 вес. %, что находится в достаточном согласии с расчетом, а фронт распространения реакции характеризуется формированием локальной зоны («факела»). Фронт распространения реакции полимеризации ИБ меньше объема зоны реакции, что может приводить к появлению зон проскока мономера.

Таким образом, существование факельного режима с градиентом температуры, концентраций мономера и катализатора, с проскоком мономера вдоль внешних стенок реактора может приводить к уменьшению выхода полимера за проход, завышению требуемого времени реакции и, как следствие, к снижению эффективности и производительности существующих реакторов. Важно, что быстрое и локальное протекание реакции, наличие факельного режима, когда зона реакции не простирается до внутренних и внешних теплообменных поверхностей реактора, обусловливают новую макрокинетическую особенность полимеризации ИБ, когда весь теплосъем оказывается практически неэффективным.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПОТОКАХ

О существовании нескольких макрокинетических режимов. Анализ экспериментальных результатов и теоретических расчетов быстрых процессов полимеризации на примере полимеризации ИБ выявил заметное влияние геометрических параметров реакционной зоны — радиуса R и длины l на кинетические параметры процесса и молекулярные харак-

Зависимость глубины превращения мономера, степени полимеризации,

\bar{P}_n и индекса полидисперсности \bar{P}_w/\bar{P}_n от радиуса реакционной зоны R

($k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_o = 20$ с⁻¹; $[M]_0 = 1$ моль/л; $[A^*] = 0,0045$ моль/л;

$D_t = 0,025$ м²/с)

Тип реакции	R , м	Конверсия, вес.%	\bar{P}_n^{**}	\bar{P}_w/\bar{P}_n
А	0,01	100	13	2,0
	0,03	100	13	2,0
	0,05	100(97,7) *	12(30)	2,1(3,1)
	0,08	99,3	10	2,1
Б	0,1	90,0(90,0)	8(21)	2,2(3,7)
	0,25	65,0	6	2,4
В	0,50	32,0(29,7)	6(17)	2,4(4,0)

* В скобках приведены экспериментальные результаты, полученные при полимеризации ИБ ($AlCl_3$ в хлористом этиле: 243 К; условия те же).

** Различие между расчетными и экспериментальными значениями \bar{P}_n и \bar{P}_w/\bar{P}_n объясняется выбранным соотношением k_p/k_n и при необходимости может быть легко устранено.

теристики образующегося полимерного продукта — следствие формирования в зоне реакции полей концентраций мономера, катализатора и температур в объеме по координатам вдоль x и поперек R потока [21].

Обнаружена зависимость конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик полимерного продукта от радиуса R реакционной зоны (считается, что зона реакции вдоль потока достаточно велика, и реакция протекает полностью, насколько это возможно). Видна четкая тенденция снижения конверсии мономера с увеличением R (таблица), при этом в топохимическом отношении можно выделить три макрокинетических типа процесса — А, Б, В.

При малых радиусах R (тип А) смешение реагентов достаточно, активные центры A^* сравнительно равномерно распределены (рис. 7, б) и, как следствие, температура реакции равномерно распределена по радиусу реакционной зоны (рис. 7, а). Поверхности равных концентраций мономеров, активных центров и температур представляют собой плоскости, перпендикулярные оси зоны реакции. Все это обуславливает высокую (до 100%) конверсию мономера и режим квазидеального вытеснения в высокотурбулентных потоках.

Другой предельный случай (локальный факельный режим) реализуется при относительно больших значениях R (тип В). Активные центры A^* гибнут и не успевают диффундировать к периферийным областям реакционного объема, являющимся, таким образом, зонами проскака непрореагировавшего мономера (рис. 7, е). При этом формируются специфические, сложные по конфигурации поля мономеров, активных центров и температур (рис. 7, д), определяющие возникновение реакционного турбулентного факела, размеры которого определяются соотношением двух конкурирующих процессов — смешения (диффузии) спутных потоков и гибели активных центров. Реакция не достигает стенок реактора, и конверсия за счет проскака мономера между границей факела и стенкой реактора заметно уменьшается.

Тип Б (третий макроскопический тип) определяет промежуточный режим процесса, обусловленный формированием факела без зон проскака мономера. Режимы В и Б характеризуются наличием градиентов температуры, активных центров и мономеров как по оси x , так и по R (рис. 7, в, г), что заметно влияет на однородность образующегося полимерного продукта (ММР уширяется).

Одним из наиболее существенных результатов, полученных при моделировании процесса, является доказательство влияния геометрии реакционного объема, т. е. перехода от одного макрокинетического режима к другому (зоны А, Б, В), на молекулярные характеристики образую-

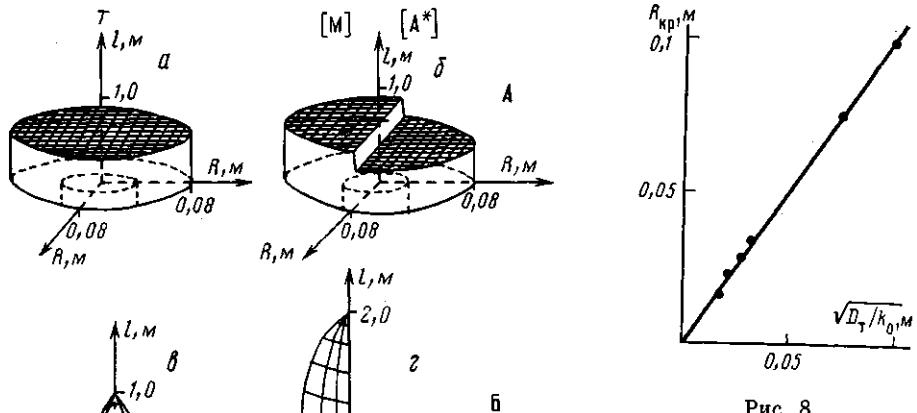


Рис. 7

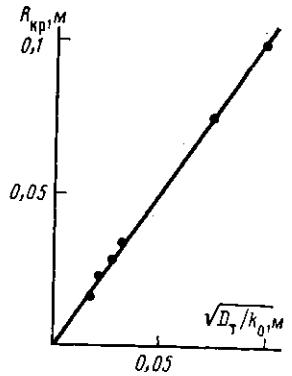


Рис. 8

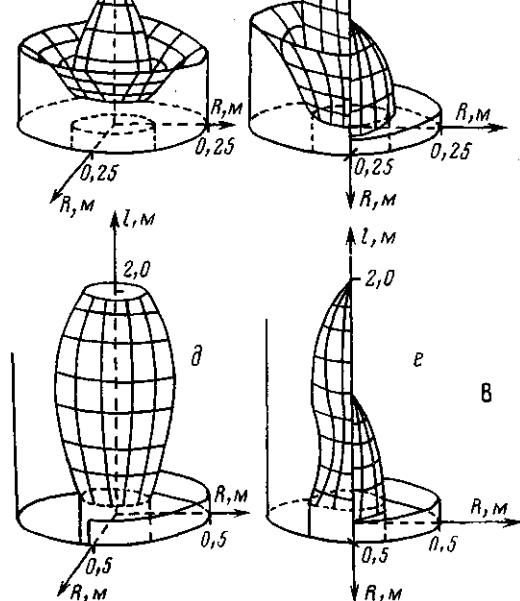


Рис. 7

Рис. 7. Поля температур (*a*, *b*, *c*) и концентраций мономера и активных центров (*d*, *e*, *f*) при полимеризации для $R=0,08$ (*a*, *b*), $0,25$ (*c*, *e*), $0,5$ (*d*, *f*) при максимальной конверсии $99,3$ (*a*, *b*), $65,0$ (*c*, *e*) и 32% (*d*, *f*) и $\Delta T=20$ (*a*, *b*), 22 (*c*, *e*) и 9 (*d*, *f*); $T_0=300$ К, $[M]_0=1$ моль/л, $[A^*]_0=0,0045$ моль/л, $D_t=0,025$ м²/с; $k_0=20$ с⁻¹, $R/r=2,5$.

Рис. 8. Зависимость R_{kp} от D_t/k_0

Рис. 9. Зависимость времени смешения $\tau_{cm}=R^2/D_t$ от радиуса потока R при ламинарном (1), переходном (2) и турбулентном режимах (3, 4). $V=2,5$ (3) и 5 м/с (4). Штриховая линия соответствует $\tau=1/k_0$

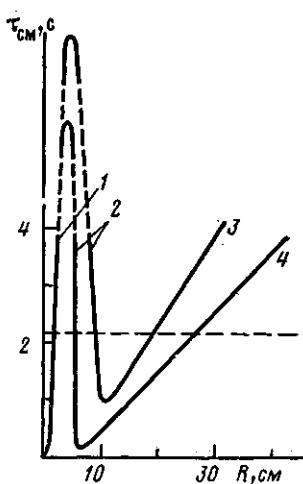


Рис. 9

щихся продуктов (таблица). При увеличении радиуса R ширина ММР (\bar{P}_w/\bar{P}_n) возрастает. Одновременно снижается среднечисленная ММ полимерного продукта. Это связано с тем, что для зоны реакции с малым значением R температура в объеме распределена относительно равномерно, в то время как возникновение градиента температур в виде факела по координатам реакционного объема при радиусах выше R_{kp} (под R_{kp} понимается некоторое значение R , обусловливающее переход из режима А в режим Б) ведет к уширению ММР за счет накопления доли низкомолекулярной фракции. Одновременно следует иметь в виду, что ММР полимерного продукта уширяется по мере удаления от точки ввода катализатора вдоль оси x вследствие увеличения температуры. Как видно из таблицы, расчеты правильно отражают тенденцию влияния радиуса и согласуются с экспериментом.

Таким образом, увеличение объема реакционной зоны и подача большего количества реакционной смеси с той же линейной скоростью в от-

личие от классических химических процессов может приводить в случае быстрых реакций полимеризации к заметному уменьшению конверсии и существенному снижению производительности реакторов.

Взаимосвязь кинетических и гидродинамических констант и геометрических параметров реакционной зоны. Переход от режима квазиидеального вытеснения к факельному сопровождается снижением конверсии мономера и ухудшением молекулярно-массовых характеристик полимера (снижением \bar{P}_n и уширением ММР). Обозначим критический радиус, определяющий переход от одного режима работы реактора к другому через R_{kp} [14, 22]. Критический радиус определяется соотношением процессов диффузии гибели активных центров. Из соотношения размерности R_{kp} представляется в виде

$$R_{kp} = m \sqrt{\frac{D_t}{k_o}}, \quad (18)$$

где за R_{kp} принято значение радиуса зоны реакции, при котором выход полимера уменьшается на 10% по сравнению с выходом при $R \rightarrow 0$.

Как показывают результаты математического моделирования, такое соотношение действительно имеет место (рис. 8) при коэффициенте пропорциональности $m=2 \pm 0,2$.

Следует отметить, что при изменении радиуса (при постоянной линейной скорости течения) можно выделить три различных области течения жидкости: ламинарный (малые R), переходный и турбулентный (большие R) режимы. Для каждого режима характерны свои значения средних характерных времен смешения ($\tau_{cm} \approx R^2/D$).

В ламинарном режиме коэффициент диффузии очень мал: $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Как следствие, времена смешения велики и возрастают с R как R^2 . В переходном режиме резко возрастает эффективность смешения D и уменьшается τ_{cm} . В турбулентном режиме значения $D_t = 10^{-3}-1 \text{ м}^2/\text{с}$ весьма велики и увеличиваются приблизительно по закону $D_t \sim R$. Сравнивая τ_{cm} с характерным временем химической реакции τ_{xim} видим, что условия квазиидеального вытеснения ($\tau_{cm} < \tau_{xim}$) соблюдаются в интервалах $0 < R < R_1$ и $R_2 < R < R_3$. Интервал $0 < R < R_1$ соответствует капиллярным реакторам (для $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\tau_{xim} \approx 1 \text{ с}$, $R_1 \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}$) и не представляет практического интереса.

Таким образом, остается довольно узкий (в зависимости от τ_{xim} и V) интервал турбулентного течения $R_2 < R < R_3$ с весьма высокими производительностями (рис. 9). Например, при $V = 1 \text{ м}/\text{с}$ производительность составит $\approx 20 \text{ м}^3/\text{ч}$, и в диапазоне радиусов от $R_2 = 3 \text{ см}$ до $R_3 = 15 \text{ см}$ производительность трубчатого реактора меняется от 20 до 500 $\text{м}^3/\text{ч}$. Увеличение скорости потока приводит к расширению возможной области эксплуатации реактора (R_2 уменьшается, а R_3 увеличивается), однако при этом растет гидродинамическое сопротивление реактора. Следовательно, необходимо повышать давление, что может вызвать нежелательные эффекты (повышение температуры кипения реакционной массы, ужесточение требований к аппаратурному оформлению, повышение нагрузки на насосы и пр.).

Важный аспект проблемы (связанный с протеканием очень быстрых процессов полимеризации) — выявление длины l распространения фронта реакции вдоль оси x . Так как протяженность реакционной зоны связана со скоростью полимеризации линейной скоростью движения спутных потоков V , имеется взаимосвязь эффективного времени пребывания реакционной массы в зоне реакции l/V с эффективным временем химической реакции, которое представляет собой некоторую комбинацию из величин $1/k_o$ и $1/k_p[A^*]_0$.

Для реактора идеального вытеснения в аналитической форме выход полимера определяется соотношением

$$\beta = 1 - \exp \left\{ - \frac{k_p [A^*]_0}{k_o} \left[1 - \exp \left(- k_o \frac{l}{V} \right) \right] \right\} \quad (19)$$

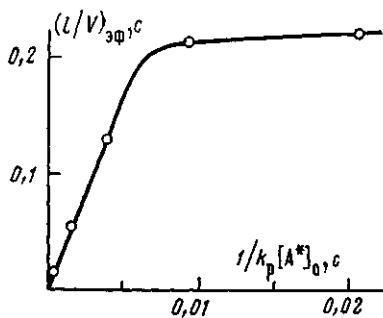


Рис. 10

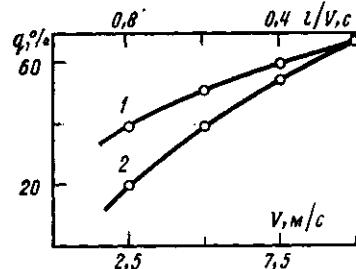


Рис. 11

Рис. 10. Расчетная зависимость $(l/V)_{\phi}$ от $1/k_p[A^*]_0$ для реактора идеального (сплошная линия) и квазиидеального (точки) вытеснения; $R=0,08 \text{ м}$, $V=2,5 \text{ м/с}$

Рис. 11. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции (1) при $l = 2 \text{ м}$ и скорости потока (2). Здесь и на рис. 12: $t=0,2 \text{ с}$; $T_0=300 \text{ К}$; $R=0,25 \text{ м}$; $[A^*]_0=0,045 \text{ моль/л}$; $[M]_0=2 \text{ моль/л}$

Если ввести параметр $(l/V)_{\phi}$ — эффективное время пребывания, определяющее длину реакционной зоны, при которой выход полимера достигает 90% от предельного при $l \rightarrow \infty$, то

$$(l/V)_{\phi} = -\frac{1}{k_o} \ln \left\{ 1 + \frac{k_o}{k_p[A^*]} \ln \left[0,1 + 0,9 \exp \left(-\frac{k_p[A^*]_0}{k_o} \right) \right] \right\} \quad (20)$$

В этом случае зависимость $(l/V)_{\phi}$ от $1/k_p[A^*]_0$ имеет вид, представленный на рис. 10.

Важны два крайних случая. При больших концентрациях катализатора $k_o/k_p[A^*]_0 \ll 1$ и выход полимера стремится к количественному (100 вес. %). Тогда $(l/V)_{\phi} \approx 2,3/k_p[A^*]_0$. При малых концентрациях катализатора $k_o/k_p[A^*]_0 \gg 1$ и $(l/V)_{\phi} \approx 2,3/k_o$.

Расчет очень быстрых процессов полимеризации с учетом продольной диффузии, но при условии $R < \sqrt{D_n/k_o}$, показал, что кривые зависимости $(l/V)_{\phi}$ от $1/k_p[A^*]$ при различных (в широком интервале) значениях $[A^*]$ близки к рассчитанным по уравнению (20) (рис. 10).

Как известно, определение элементарных констант быстрых полимеризационных процессов чрезвычайно затруднено. Приведенные выше данные открывают путь экспериментального определения основных элементарных констант. Изучая изменение выхода полимера от длины зоны реакции и (или) скорости потока при различных концентрациях катализатора при условии, что R меньше R_{kp} , можно оценить константы скорости k_p и k_o , если использовать обе области соотношений $k_o/k_p[A^*]_0 \leq 1$ или хотя бы одну из них, когда нельзя охватить обе области соотношений.

Предложенный метод расчета кинетических констант позволил оценить k_p и k_o для процесса катионной жидкофазной полимеризации ИБ ($\text{AlCl}_3 - 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, ИБ = 3,5 моль/л), которые при 243 К составили: $k_p = 1,0 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ (что соответствует литературным данным [11–13, 19]) и $k_o = 17,5 \pm 5 \text{ с}^{-1}$ (оценена впервые).

Таким образом, кинетические параметры быстрых процессов полимеризации определяют геометрические размеры реакционной зоны. Имеется взаимосвязь между элементарными константами процесса k_p и k_o и геометрическими размерами зоны реакции R , l , а также V . При этом появляются существенно новые (в отличие от стандартных — только кинетических и термодинамических) методы управления процессом, определяющие глубину конверсии мономера и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимерных продуктов, в частности принудительное изменение радиуса R зоны реакции.

Влияние линейной скорости движения потока на коэффициент турбулентной диффузии и молекулярно-массовые характеристики продукта.

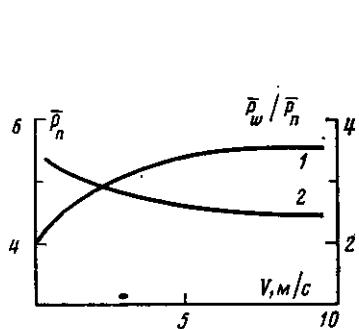


Рис. 12

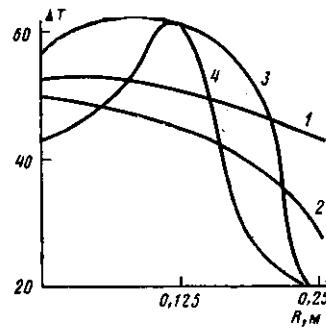
Рис. 12. Зависимость \bar{P}_n (1) и \bar{P}_w/\bar{P}_n (2) от скорости потока

Рис. 13

Рис. 13. Радиальные профили температуры для $D_t=0,0045$ (при $V=10 \text{ м/с}$) (1, 2) и $0,01 \text{ м}^2/\text{с}$ (при $V=2,5 \text{ м/с}$) (3, 4) и глубины превращения $q=90$ (1, 3) и 60% (2, 4)

Коэффициент турбулентной диффузии D_t , в достаточно широких пределах можно варьировать за счет предварительной турбулизации, изменения способ смешения, направление и скорость движения потоков реагентов. Для процесса полимеризации, протекающего в реакторах с радиусом, большим R_{kp} , конверсия мономера в ходе реакции обычно не достигает 100%. Увеличение коэффициента турбулентной диффузии в несколько раз, например за счет увеличения скорости движения потоков, приводит к заметному росту глубины превращения мономера (при $R > R_{kp}$), несмотря на то что при этом сокращается время пребывания сырья в зоне реакции (рис. 11).

Если ограничить область реакций для всех значений скорости потока одним временем пребывания, например $t=0,2 \text{ с}$ (рис. 11, кривая 2), то с ростом D_t при прочих равных условиях конверсия мономера в быстрых процессах полимеризации может возрастать более чем в 3 раза при увеличении скорости потока от 2,5 до 10 м/с. Одновременно, и это важно, с увеличением глубины превращения мономера (с ростом D_t) изменяются и молекулярно-массовые характеристики продукта. Увеличение скорости движения потока приводит к росту среднечисленной ММ \bar{P}_n , при этом одновременно сужается ММР продукта (рис. 12). На рис. 13 приведены изменения температуры по R для различных значений линейных скоростей движения потока реагентов (коэффициента турбулентной диффузии D_t) и времени реакции $t_p=l/V$. Видно, что при увеличении V и соответственно росте D_t имеет место сглаживание температурных максимумов в реакционном объеме, несмотря на то что общий выход полимера растет. Размытие температуры приводит к росту средних ММ и сужению ММР продукта.

Условием слабой чувствительности ММ и ММР к температуре в зоне реакции (точнее, к температурному градиенту), что определяет квазизотермический режим процесса, является соотношение

$$\Delta T \ll \frac{RT^2}{E_a - E_p}, \quad (21)$$

где T — средняя температура, а ΔT — разность температур в зоне реакции.

Градиент температуры ΔT в зоне реакции определяется равенством скоростей выделения тепла при полимеризации w_a и его распределением за счет турбулентного переноса w_t

$$w_t = \frac{\lambda_t \Delta T}{\delta} = \frac{C_p \rho D_t k_0 \Delta T}{V} w_a = \rho V_q \Delta M, \quad (22)$$

где $\delta = V/k_0$ — длина реакционной зоны при $k_p [A']_0 \ll k_0$.

Из уравнений (21) и (22) получаем критерий

$$\frac{k_o \lambda_r R T^2}{\rho V^2 q \Delta M (E_n - E_p)} \gg 1 \quad (23)$$

Таким образом, для соблюдения условий формирования квазизотермического режима в реакторах вытеснения в турбулентных потоках необходимо соблюдать два критерия — соотношения (18) и (23).

Характерный размер размывания (усреднение) температуры реакции пропорционален $\sqrt{\lambda_r} \sim \sqrt{D_r} \sim \sqrt{V}$, поскольку в турбулентном режиме $D_r \sim \lambda_r \sim V$, а способы температуры по оси реактора и соответственно увеличение длины зоны реакции пропорционально V (линейная зависимость). Поэтому увеличение скорости потока нарушает условие (23), и при $V \rightarrow \infty$ режим становится близким к режиму идеального вытеснения (в классическом варианте) с характерным для него весьма широким ММР продукта.

Уменьшение скорости потока приводит к переходу от турбулентного режима к ламинарному, при этом из-за резкого уменьшения λ_r критерий (23) перестанет выполняться, что также означает отклонение от квазизотермического режима. Другими словами, существует ограниченный диапазон скорости потока для осуществления квазизотермического режима.

Таким образом, изменения скорость потока, можно существенно увеличить выход полимерного продукта при одновременном возрастании ММ и улучшении его качества (сужение ММР), т. е. эффективно влиять на ход процесса полимеризации.

Влияние способа подачи катализатора на коэффициент турбулентной диффузии и конверсию мономера. Способ подачи катализатора влияет на характер быстрых полимеризационных процессов, протекающих в жидкой фазе в условиях турбулентного течения реагирующих неизотермических потоков в осесимметрическом реакторе. В рамках единой математической модели изучено влияние радиального и спутного ввода катализатора в зону реакции при полимеризации ИБ в олигоизобутилен ($M=1000$). Начальный уровень турбулентных пульсаций выбран 50%.

Сравнены две модели: модель I, использующая допущение о постоянстве по объему реакционной зоны D_r , а изменение способа подачи катализатора можно моделировать изменением коэффициента D_r ; модель II, основанная на численном решении уравнений Навье – Стокса в рамках $q-\varepsilon$ -модели турбулентного течения [17].

Результаты расчетов показывают, что при прочих равных условиях при радиальном способе подачи катализатора в поток мономера по сравнению со спутным вводом возрастает турбулизация течения и улучшается смешение. Наблюдается увеличение D_r , «уплотняется» зона реакции и возрастает конверсия мономера. При этом улучшаются и молекулярные характеристики образующихся полимерных продуктов.

Таким образом, процессы ввода реагирующих потоков и их перемешивание существенно влияют на макрокинетику быстрых полимеризационных процессов и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимерных процессов.

Об эффективности внутреннего теплосъема. Эффективным способом терmostатирования химических процессов является внутренний теплосъем за счет кипения компонентов реакционной смеси. Подобный прием, в частности, применяется при полимеризации ИБ в растворе этилена, где терmostатирование процесса обеспечивается за счет кипения этилена. Ограничение температуры реакционной смеси за счет кипения по-разному влияет на ММ полимера в зависимости от радиуса реакционной зоны R .

В области малых R , т. е. когда формируется плоский фронт реакции и температура потока относительно равномерно распределена по радиусу реакционной зоны, \bar{P}_n полимера в определенном температурном интервале перестает зависеть от исходной температуры сырья (рис. 14, а).

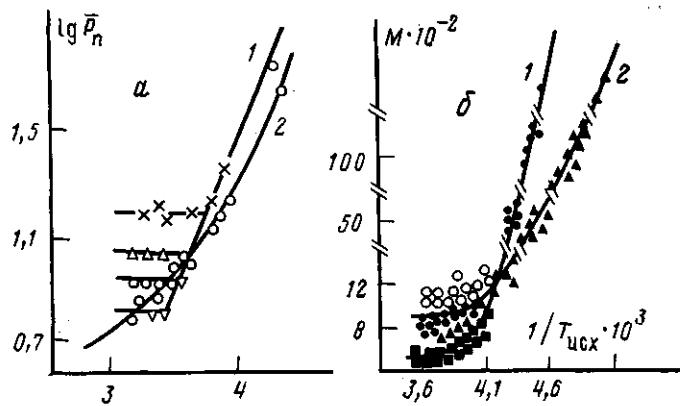


Рис. 14. Расчетная $\lg \bar{P}_n$ (а) и экспериментальная M (б) зависимости от $1/T_{исх}$. а: $R=0,08$ (1) и $0,5$ м (2); $[M]_0=0,5$ моль/л; $[A']_0=0,0045$ моль/л; $\alpha=0$; б: $R=0,025$ (1) и $0,5$ м (2); $[M]_0=20$ вес.% в изобутане; $[AlCl_3]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Полимеризация мономера протекает в условиях, близких к изотермическим, при этом индекс полидисперсности (\bar{P}_w/\bar{P}_n) продукта приближается к характерному для изотермических режимов, но зависит от разности исходной температуры сырья $T_{исх}$ и температуры кипения реакционной массы $T_{кип}$.

При увеличении радиуса реакционной зоны выше $R_{кр}$, когда наблюдается проскок мономера в пристенных областях зоны реакции, характерный излом на кривой зависимости $\lg \bar{P}_n$ от $1/T_{исх}$ слаживается (рис. 14, а, кривая 2), поскольку существуют зоны с широким набором температур по координатам реакции. Как следствие, образуются макромолекулы различного размера, а зона кипения реагентов ограничивается эпицентром «факела». Поскольку зона «факела» охватывает лишь небольшую часть реакционного объема, очевидна неэффективность внутреннего теплосъема при относительно больших объемах зоны реакции за счет локального кипения реагентов. Расчет и моделирование процесса быстрой полимеризации ИБ с внутренним теплосъемом за счет кипения реагентов хорошо согласуется с экспериментом (рис. 14, б).

Таким образом, формирование объемного градиента температуры, т. е. проведение реакции полимеризации в «факельном» режиме, осложняет управление процессом. Термостатирование реакционной массы за счет локального кипения реагентов недостаточно эффективно.

Влияние линейной скорости движения потока на эффективность внешнего теплосъема. Интенсификация тепло- и массообмена при проведении любых химических процессов связана с изменением величины D_t [23]. Обычно увеличение линейной скорости движения сырья V при фиксированной длине реакционной зоны l приводит к уменьшению времени контакта полимеризата с термостатируемой поверхностью, что в свою очередь влечет снижение эффективности внешнего термостатирования через стенку.

Изменение \bar{P}_n и средней температуры потока по длине реакционной зоны для различных скоростей движения сырья и соответственно D_t приведены на рис. 15. Несмотря на то что исходные условия процесса полимеризации идентичны, увеличение скорости потока ведет к существенному (в 2 раза) возрастанию \bar{P}_n . Это связано с изменением профиля температуры в зоне реакции по длине реакционной зоны. Несмотря на сокращение времени контакта полимеризата с термостатируемой стенкой, увеличение V приводит к резкому возрастанию эффективности внешнего теплосъема за счет роста D_t и λ_t (рис. 16). Существенно, что для $V=2,5$ м/с (соответственно $D_t=0,01$ м²/с) при увеличении коэффициента теплопередачи через стенку от 0 до 100, \bar{P}_n возрастает лишь в 1,5 раза, в то же время при $V=10$ м/с ($D_t=0,045$ м²/с) \bar{P}_n возрастает в 3,5 раза, при этом ММР полимера стремится к наиболее вероятному.

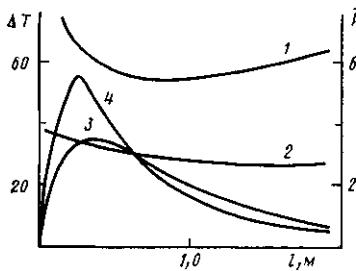


Рис. 15

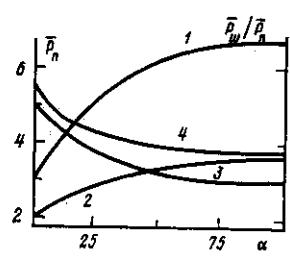


Рис. 16

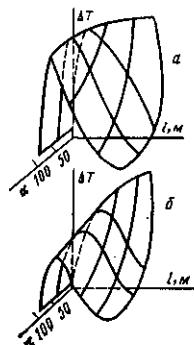


Рис. 17

Рис. 15. Зависимость изменения \bar{P}_n (1, 2) и ΔT (3, 4) по длине реакционной зоны l от скорости движения потока V и D_t : 1, 3 — $D_t = 0,045 \text{ м}^2/\text{с}$, $V = 10 \text{ м}/\text{с}$; 2, 4 — $D_t = 0,025 \text{ м}^2/\text{с}$, $V = 5 \text{ м}/\text{с}$

Рис. 16. Зависимость изменения \bar{P}_n (1, 2) и \bar{P}_w/\bar{P}_n (3, 4) от интенсивности теплосъема α : 1, 3 — $D_t = 0,045 \text{ м}^2/\text{с}$, $V = 10 \text{ м}/\text{с}$; 2, 4 — $D_t = 0,025 \text{ м}^2/\text{с}$, $V = 5 \text{ м}/\text{с}$

Рис. 17. Поверхности средних по сечению температур в условиях внешнего теплосъема при $V = 5$ (а) и 10 (б)

Следует особо отметить тот факт, что полимеризация мономера проходит до практически одинаковой глубины превращения (в рассматриваемых условиях 85%). Рост ММ и сужение MMP связано с изменением температурного профиля при увеличении эффективности перемешивания в условиях внешнего теплосъема. На рис. 17 приведены поверхности средних по сечению температур реакции полимеризации в зависимости от эффективности внешнего теплосъема и расстояния от места ввода катализатора. Увеличение D_t при увеличении V приводит к заметному снижению температуры в зоне реакции. Важно и то, что в условиях отсутствия теплосъема ($\alpha=0$) при высоких значениях V на начальных стадиях процесса ($l=1 \text{ м}$, $\tau=0,5 \text{ с}$) температура в реакционной зоне оказывается ниже, чем при малых скоростях движения потока. Таким образом, увеличение скорости потока значительно интенсифицирует тепло- и массоперенос за счет роста турбулизации, что при прочих равных условиях приводит к увеличению выхода полимера, повышению его ММ и сужению MMP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты теоретического и экспериментального исследования макрокинетических особенностей сверхбыстрых химических процессов полимеризации позволяют сделать вывод о том, что их следует отнести к особому классу. Аналогичным примером являются процессы горения, которые выделены в отдельный класс реакций окисления благодаря макрокинетическим особенностям, обусловленным положительной обратной связью между большой величиной теплоты реакции и высокой чувствительностью скорости реакции к температуре (большая энергия активации).

Характерной чертой сверхбыстрых процессов полимеризации является существенное взаимодействие процессов смешения, теплопередачи и собственно реакции, следствием которого является зависимость скорости процесса, выхода и молекулярных характеристик образующихся продуктов от объема и геометрических параметров реакционной зоны, характеристик смешения и теплопередачи (скорости потоков, параметров его турбулизации, наличия и конструкции специальных устройств для интенсификации турбулизации и теплопередачи, кипения реагентов и пр.).

Наличие характерных фундаментальных особенностей быстрых реакций полимеризации предопределяет как существенно новые способы управления процессом, например принудительное изменение зоны реакции, изменение линейных скоростей потоков, способы смешения катализатора и мономера, геометрические характеристики турбулизующих

устройств, включение процесса кипения и пр., так и принципиально новые методические приемы его изучения: определение эффективных констант скорости различных стадий химической реакции и одновременно параметров смещения и теплопередачи путем варьирования размеров и формы реакционной зоны, а также коэффициента турбулентной диффузии.

Таким образом, можно констатировать, что быстрые полимеризационные процессы следует рассматривать как самостоятельный класс химических реакций со своей индивидуальной спецификой и методологией исследования. Для этого есть все отличительные признаки: объект исследования — процессы полимеризации, протекающие по любому из известных механизмов и способов синтеза полимерных продуктов, характеризующиеся быстрыми и сравнимыми характеристическими временами химической реакции и переноса; индивидуальная, присущая только этому классу химических реакций специфика исследования и управления процессом; новые фундаментальные закономерности. Как следствие, новый класс химических реакций — весьма быстрые процессы полимеризации — в практическом плане должны осуществляться и по специфической технологии. В частности, в СССР разработан принципиально новый способ получения гомо- и сополимеров ИБ с $M=200-50\,000$, позволивший резко изменить и оптимизировать технологию и аппаратурное оформление процесса [23, 24].

Новый способ получения полимеров ИБ и аппаратура для его осуществления обеспечивают без дополнительных капитальных затрат резкое сокращение производственных площадей, включая и отделение полимеризации, увеличение в 3–5 раз и более общей производительности процесса, 10^3-10^5 -кратное увеличение удельной производительности реактора, уменьшение металлоемкости и объема реактора на два-три порядка, заметное снижение затрат на воду и электроэнергию, резкое сокращение времени пребывания реакционной смеси в реакторе и снижение вклада побочных и вредных реакций, сокращение продолжительности ряда вспомогательных операций, универсальность процесса, позволяющего получать при одних и тех же технологической схеме и оборудовании широкий ассортимент полимерных продуктов, отличающихся ММ и ММР, что определяет значительные преимущества перед существующими процессами производства олиго- и полиизобутилена [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.
2. Ениколопян Н. С., Хазарджан А. А., Гаспарян Э. Э., Вольева В. Б. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1151.
3. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор / Пер. с англ. М., 1978. 430 с.
4. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбкатионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М., 1971. С. 669.
5. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. С. 279.
6. Goto S., Yamamoto K., Furui S., Sugimoto M. // J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp. 1981. V. 36. № 1. Р. 21.
7. Коршак В. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1978. С. 696.
8. Минскер К. С., Сангалов Ю. А. Изобутилен и его полимеры. М., 1986. 222 с.
9. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. Л., 1974. 256 с.
10. Taylor R. B., Williams F. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. Р. 3728.
11. Kennedy J. P., Shikawa A., Williams F. // J. Polymer Sci. A. 1971. V. 9. Р. 1551.
12. Dorfman L. M., Palma V. M. // Proc. 30th Intern. Meet. Thiais, 1977. Amsterdam, 1978. Р. 215.
13. Вейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 296 с.
14. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Новиков Д. Д., Поздняк Т. И., Прочухан Ю. А., Кириллов А. П., Свищев А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 468.
15. Поздняк Т. И., Лисицын Д. М., Новиков Д. Д., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1168.
16. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Ошмян В. Г., Свищев А. Г., Кириллов А. П., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 566.

17. Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Карпасас М. М., Компаниец В. З., Коноплев А. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1423.
18. Эсльдооч Я. Б. Химическая физика и гидродинамика. М., 1984. 374 с.
19. Михайловский Г. А. Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1976.
20. Минскер К. С., Берлин А. А., Свинухов А. Г., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
21. Берлин А. А., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.
22. Прочухан Ю. А., Берлин А. А., Минскер К. С., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 682.
23. Пат. 1184654 Италия.
24. Пат. 2590581 Франция.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Al. Al. Berlin, K. S. Minsker, Xu. A. Prochukhan, N. S. Yenikolopyan

MACROSCOPIC KINETICS OF FAST POLYMERIZATION PROCESSES

S u m m a r y

Features of macrokinetics of fast polymerization processes in turbulent flows are described. Dependences of the yield and molecular characteristics (MM and MMD) of the formed polymer on geometry of the reaction volume and parameters of mixing and heat transfer (flow rates, turbulization, boiling and other) were studied. Such reactions are shown to require the special methods of the study and regulation. The new material-, resource- and energy-saving engineering of isobutylene polymers preparation based on the proposed model of fast polymerization in flow was worked out.