

УДК 541(64+127).542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (Обзор)

© 1994 г. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.09.93 г.

Рассмотрено применение кинетических и макрокинетических методов анализа и оптимизации к двум полимерным технологиям: получению полимеров и сополимеров формальдегида и получению изобутилена. Анализируются различные кинетические модели и сравниваются кинетический и диффузионные режимы в реакторах разной конструкции.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические модели, используемые при расчетах промышленных реакторов, могут в большей или меньшей степени приближенно описывать реальный химический процесс и, что особенно важно, сопровождающие его тепло- и массоперенос. Степень достоверности модели определяется глубиной проработки как химической кинетики, так и гидродинамики и теплофизики реакционного аппарата. Часто такого рода исследования растягиваются на многие годы, и реальный промышленный процесс приходится создавать, ориентируясь на эмпирическое описание брутто-кинетики процесса и простейшие модели распределения температур и концентраций – непрерывные или периодические реакторы идеального смешения и вытеснения или их эмпирические сочетания.

К тому времени, когда кинетические и гидродинамические методы анализа промышленных реакторов были развиты в достаточной степени [1 - 5], индустрия производства синтетических полимеров существовала уже около 70 лет, и вся она была основана на весьма примитивных моделях. Естественно, что развитие "научного" подхода, т.е. углубление наших знаний в области кинетики и макрокинетики (термин, впервые введенный Д.А. Франк-Каменецким), совершенствование применяемых моделей были прежде всего направлены на оптимизацию существующих производств. Формально задача состояла в переборе типов реакторов, соответствующих идеализированным гидродинамическим моделям, условия работы которых варьировались и которые соединялись различными способами друг с другом в каскады. Анализ и оптимизация проводились методами компьютерного моделирования. Построение целевых функций для оптимизации процесса обычно связано с преодолением больших трудностей. Дело в том, что уровень развития науки о полимерах еще не таков, чтобы, зная кинетичес-

кие и гидродинамические параметры процесса и реактора, уметь рассчитывать все характеристики структуры и предсказывать потребительские свойства конкретного полимера.

Однако на этом пути достигнуты все же значительные успехи, и сейчас уже немыслимо проектирование современного производства без кинетического моделирования полимеризационного процесса. Знаменательно и то, что мечты апологетов компьютерного моделирования о том, что удастся исключить из практики дорогостоящие испытания на пилотных и опытно-промышленных установках, не подтвердились. Технологи в большинстве случаев настаивают на таких испытаниях, и пилотные установки мощностью 100 - 1000 т/год продолжают создаваться.

В какой-то момент в начале 80-х годов могло показаться, что хорошо отработанные методы и сама методология компьютерного моделирования химической кинетики могут превратиться из научных, исследовательских в чисто инженерные задачи. Такой точки зрения некоторое время придерживался и Н.С. Ениколов в момент работы над монографией [5]. Однако в дальнейшем он пришел к выводу, что промышленные реакторы синтеза и модификации полимеров еще недостаточно унифицированы, и проектирование новых типов реакторов практически всегда сопряжено с интенсивной исследовательской работой.

В качестве примера можно сослаться на создание фирмой "Юнион Карбайд" газофазного реактора большой мощности для полимеризации и сополимеризации этилена, а затем и пропилена в кипящем слое [6]. Реализация метода динамической вулканизации для производства термопластичных резин в непрерывных реакторах шнековой конструкции (экструдерах) – другой пример эффективности технологического подхода, основанного на интенсивных научных исследованиях [7].

Как показывает анализ литературы [5], большинство кинетических расчетов реакторов полимеризации выполнено на наиболее высоком уровне для процессов, протекающих по свободнорадикальному механизму.

В настоящем обзоре мы рассмотрим два других примера новых подходов к технологическим реакторным процессам, развивающихся школой Н.С. Ениколопова.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Промышленное производство термопластичного материала – линейного высокомолекулярного полиформальдегида, было начато в конце 50-х годов фирмой “Дюпон” [8]. За 30 лет до этого Г. Штаудингер заложил основы химии этого полимера, доказав принципиальную возможность повышения его термической и термоокислительной стабильности путем модификации концевых гидроксильных групп макромолекул [9].

Интенсивное развитие этих работ привело к созданию нескольких промышленных процессов и целой семьи полимеров полиоксиметиленовой структуры, именуемых ацетальными смолами.

Высокая реакционная способность мономерного формальдегида создала, с одной стороны, чрезвычайные сложности при его очистке и при работе с ним, а с другой стороны, позволила искать и находить разнообразные варианты синтеза полиоксиметиленовых продуктов. Весьма плодотворной оказалась, в частности, идея использовать в качестве мономеров продукты циклизации формальдегида триоксан (тример) и тетраксан (тетрамер). Больше половины выпускаемых сейчас в мире ацетальных смол синтезируют на основе триоксана, операции с которым технически проще, чем с формальдегидом.

Вторым важным новшеством в химии полиформальдегида явилась сополимеризация мономера с небольшим количеством (1 - 2%) сомономера, содержащего связь С–С, стабилизирующую деполимеризацию макроцепей, как при случайных разрывах, так и с конца цепей [10].

На протяжении последних 30 лет оба основных направления развивались параллельно: полимер, полученный прямой анионной полимеризацией мономерного формальдегида модифицируют путем ацетилирования (процесс “Дюпон”) или метилирования (процесс “Асахи”) концевых гидроксильных групп. Сополимер получают сополимеризацией триоксана со стабилизирующим сомономером.

Сополимер уступает гомополимеру в теплостойкости, жесткости, но превосходит в термической и химической стабильности.

В работах Н.С. Ениколопова и его учеников было уделено внимание обоим этим направлениям. В научном плане наиболее крупным достижением

явилось открытие передачи цепи на полимер с разрывом, которое пытались использовать как метод получения блок-сополимеров из гомополимеров ацетального строения [11]. Но этот метод не получил развития в промышленности.

Более успешными с практической точки зрения оказались работы, поставленные Н.С. Ениколоповым, по прямой катионной сополимеризации мономерного формальдегида [12]. Трудность задачи определялась тем, что сополимеризация формальдегида со стабилизирующими сомономерами протекает только по катионному механизму, а из-за высокой чувствительности катионного активного центра к примесям полярной природы получить сополимер достаточно высокой ММ весьма трудно.

Здесь нужно отдать должное технологам Кусковского химического завода, которые смогли создать и освоить промышленную установку для “тонкой” очистки мономерного формальдегида и впервые в мире получить в промышленном масштабе мономерный формальдегид со степенью чистоты 99.9% [13].

Однако и в этом случае расчет реактора и выбор оптимальных условий сополимеризации формальдегида представлял большую сложность. Дело в том, что кинетические исследования полимеризации формальдегида сначала проводили в растворе мономера в неполярных растворителях. Однако такие растворы могут существовать при нормальном давлении только при минусовых температурах. При комнатной температуре растворимость формальдегида в неполярных растворителях составляет около 0.3%.

Исследования анионной и катионной гомополимеризации формальдегида показали, что возможно проведение процесса и при комнатной температуре в условиях, когда газообразный формальдегид непрерывно поступает в реакционный сосуд, в котором раствор катализатора интенсивно перемешивают для увеличения поверхности контакта (рис. 1). Очевидно, что в этих условиях полимеризация протекает в диффузационной области по мономеру и лимитирующей стадией является объемная скорость поступления мономера в реактор.

Процесс осложняется тем, что образующийся полимер не растворим в реакционной среде и выпадает в виде суспензии твердых частиц, окклюдируя находящийся в растворе катализатор. Полимеризация прекращается, когда концентрация полимера достигает некоторого предела, определяемого конструкцией и скоростью вращения мешалки.

Таким образом, при анализе процесса можно выделить две диффузационные области его протекания, лимитируемые поступлением мономера в раствор и его диффузией из раствора к актив-

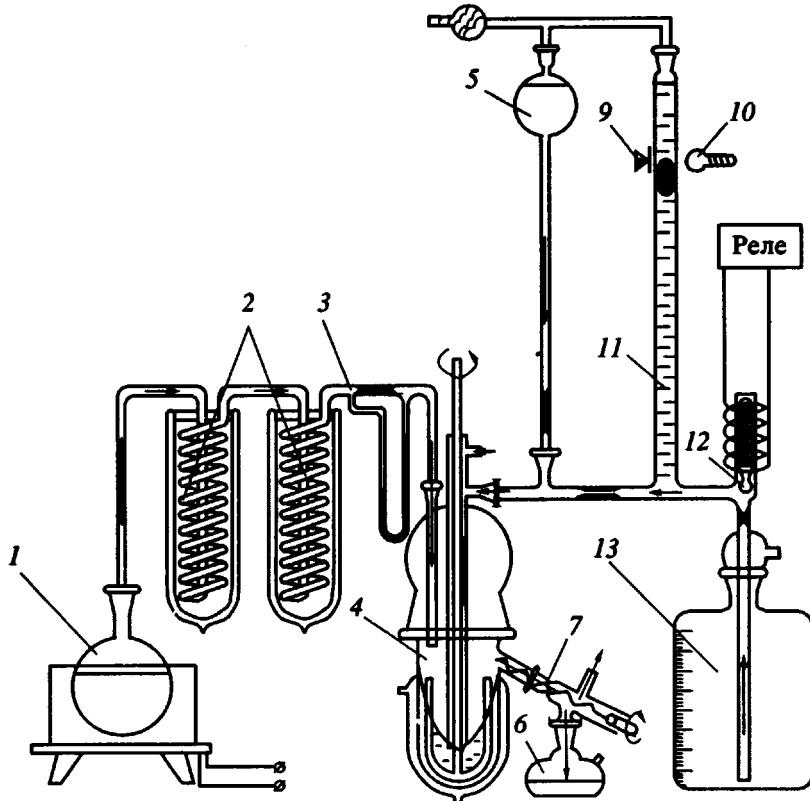


Рис. 1. Схема установки полимеризации формальдегида в газожидкостном проточном реакторе идеально-го смешения: 1 – реактор-деструктор α -полиоксиметилена; 2 – охлаждаемые (-15°C) ловушки; 3 – манометрический измеритель скорости газофазного формальдегида; 4 – реактор-полимеризатор; 5 – сосуд по-стоянного уровня для раствора катализатора; 6 – приемник супензии полимера; 7 – выгрузной шnek; 8 – поплавок; 9 – фотодиод; 10 – электрическая лампа; 11 – бюретка; 12 – электромагнитный клапан; 13 – ем-кость растворителя.

ным центрам, окклюдированным твердым полимером.

Полярные примеси (вода, метanol, муравьиная кислота, метиловый эфир, метилаль и др.) поступают в реактор с мономером и растворителем. При анионной полимеризации относительно низкое значение констант передачи цепи на полярные примеси k_p позволило получать высокомолекулярный продукт как в кинетической, так и в диффузационной области по мономеру.

Значительно сложнее оказалась ситуация при катионном катализе сополимеризации. Чувствительность активного центра к полярным примесям оказалась значительно выше, а кроме того, сополимеризация с 1,3-диоксоланом (стабилизирующий сомономер) эффективно протекала только выше 30°C . При более низких температурах сомономер не вступал в реакцию.

Следует подчеркнуть, что максимальный эффект стабилизации макроцепей достигался, когда сомономер дробился до единичных звеньев при распределении по молекулярной цепи. При передаче цепи с разрывом на полимер, когда, например, высокомолекулярный гомополиоксимети-

лен смешивали с полидиоксоланом в растворе в присутствии катионного катализатора, получался блок-сополимер, содержащий блоки диоксолановых звеньев. Термостабильность такого блок-сополимера была низкой: доля продукта после термической обработки составляла 60 - 70%.

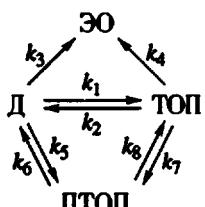
Исследование механизма сополимеризации формальдегида и 1,3-диоксолана, проведенное в работах [14 - 16], показало, что этот процесс существенно отличается от бинарной сополимеризации классического типа, когда сомономеры присоединяются к активному центру в соответствии со значениями констант сополимеризации r_1 , r_2 .

Взаимодействие формальдегида с катионным катализатором и сомономером ацетальной структуры приводит к образованию равновесных количеств циклических олигомеров триоксана, триоксепана и др. Эти олигомеры принимают участие в процессе сополимеризации. Кроме них, из раствора был выделен растворимый линейный полимер, отвечающий политриоксепану, образование которого происходит параллельно (рис. 2).

Концентрацию диоксолана в растворе обычно поддерживали ниже равновесной, чтобы предотв-

ратить образование полидиоксолана и внедрение в сополимер больших блоков сомономера.

Катализаторы на основе BF_3 оказались наиболее активными в этом процессе, но именно для них было показано, что реакция комплексования молекулы диоксолана с противоионом лимитирует скорость присоединения диоксолана к растворенному активному центру, т.е. концентрация диоксолановых блоков зависит от концентрации катализатора. Кинетическая схема процесса такова:



Здесь ЭО – этиленоксидные звенья в твердом сополимере, Д – диоксалан, ТОП – триоксепан, ПТОП – растворимый полимер (политриоксепан).

Формальдегид участвует во всех реакциях и его концентрация входит в значение эффективных констант. Образование триоксепана и реакция передачи цепи с разрывом между твердым сополимером и политриоксепаном не учтены.

Система дифференциальных уравнений, отвечающая этой схеме, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Д}]}{dt} &= k_6[\text{ПТОП}] + k_2[\text{ТОП}] - k_1[\text{Д}] - \\ &\quad - k_3[\text{Д}]^2 - k_5[\text{Д}], \\ \frac{d[\text{ТОП}]}{dt} &= k_8[\text{ПТОП}] + k_1[\text{Д}] - k_2[\text{ТОП}] - \\ &\quad - k_4[\text{ТОП}]^2 - k_7[\text{ТОП}], \\ \frac{d[\text{ПТОП}]}{dt} &= k_5[\text{Д}] + k_7[\text{ТОП}] - k_6[\text{ПТОП}] - \\ &\quad - k_8[\text{ПТОП}], \\ \frac{d[\text{ЭО}]}{dt} &= k_3[\text{Д}]^2 + k_4[\text{ТОП}]^2. \end{aligned}$$

Второй порядок реакций образования ЭО-связей в сополимере обусловлен комплексообразованием.

При столь сложном механизме процесса и столь жестких требованиях к продукту (максимальная ММ, максимальный выход термостабильного продукта, минимальное содержание сомономера) выбор оптимального типа реактора имел большое значение.

Всего было исследовано в лаборатории четыре типа реакторов: газофазный, жидкотвердый, и два типа газожидкостных: периодический и непрерывный. Эти исследования, конечно, не могли вместить все особенности технологического

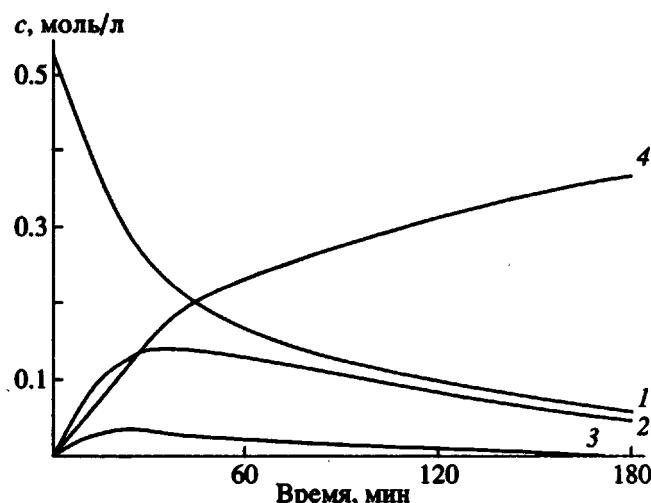


Рис. 2. Кинетика расхода диоксалана (1), накопления триоксепана (2), полигексепана (3) и образования этиленоксидных звеньев в сополимере (4) при газожидкостной сополимеризации формальдегида и диоксалана в двухфазном реагенте.

характера, однако оказались важными для понимания процесса.

Существенное значение для анализа кинетических моделей и свойств продукта сыграл разработанный В.А. Мининым способ анализа микроструктуры продукта, а именно длины и распределения стабилизирующих блоков диоксалана [16]. Он был основан на разработанном ранее кинетическом деструкционном методе [17] и в сочетании с методом фракционирования сополимера по молекулярной массе позволил оценить и распределение диоксолановых звеньев по фракциям различной ММ.

Газофазный синтез полiformальдегида [18] оказался малопригоден для получения сополимера с 1,3-диоксаланом. Продукт в виде твердых частиц оседал на стенках реактора. Смесь мономеров и катализатор поступали в реактор в токе инертного газа. Стационарные скорости превращения формальдегида, диоксалана и соответственно звеньев диоксолана в полимере устанавливались при достижении критической концентрации катализатора на входе в реактор (рис. 3).

Получаемый продукт был неоднороден по составу, что, возможно, объясняется изменением условий теплопередачи в ходе эксперимента при увеличении толщины слоя твердого полимера. Кинетический анализ показал, что полимеризация протекает на нескольких типах активных центров, расположенных в объеме и на поверхности реактора.

Альтернативный вариант – сополимеризация раствора мономеров. Была предложена специальная методика, когда очищенный от примесей

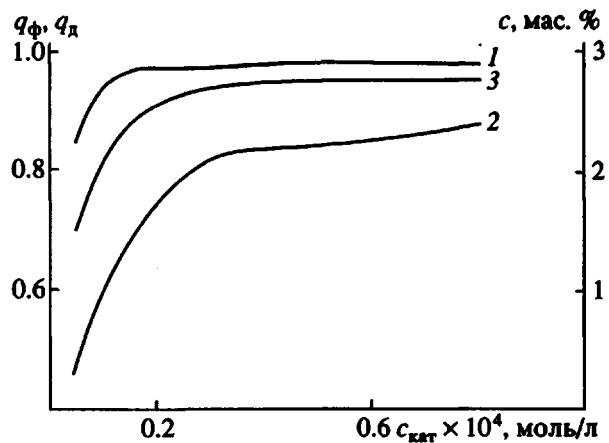


Рис. 3. Зависимость степени превращения формальдегида q_{Φ} (1), диоксалана q_{Δ} (2) и содержания с диоксалановых звеньев в сополимере (3) от концентрации катализатора на входе в газофазный реактор.

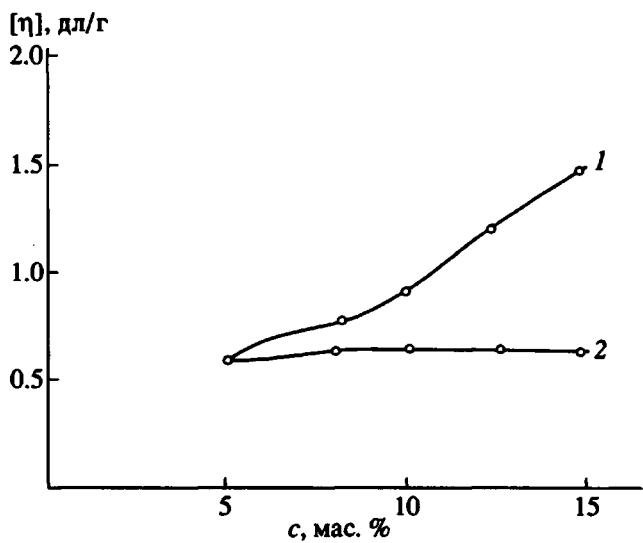


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости гомополимера (1) и сополимера СФД (2) от концентрации формальдегида в автоклаве.

формальдегид растворяли в алифатическом растворителе при -15°C , добавляли сомономер и катализатор и затем быстро нагревали раствор в замкнутом металлическом сосуде (реакторе) до 40°C . При полном заполнении газовая фаза в реакторе была минимальной, и процесс сополимеризации осуществляли при избыточном давлении паров формальдегида.

Контрольные опыты показали, что в течение эксперимента образовывались лишь следы гомополимера вследствие спонтанной полимеризации формальдегида. Каталитический процесс протекал в кинетической области относительно всех

компонентов. Концентрация формальдегида в растворе составляла 10 - 14 мас. %.

Зависимость ММ и доли термостабильного продукта от концентрации мономера и катализатора показаны на рис. 4 и 5.

Для гомополимера зависимость ММ от концентрации мономера и катализатора укладывается в рамки классической теории влияния числа активных центров и концентрации агента передачи цепи при условии $k_n > k_p$ (модифицированное уравнение Майо). При введении сомономера механизм процесса значительно усложнялся из-за протекания последовательно-параллельных реакций образования и расхода циклических и линейных олигомеров.

Реакционная система оказалась весьма чувствительной к концентрации катализатора. Продукт с высокой ММ был получен при малых концентрациях катализатора, но при этом была низка доля вошедшего в продукт сомономера, что обусловлено комплексованием сомономера на активном центре. Скорость именно этого процесса является лимитирующей для получения высокой доли термостабильного продукта.

Газожидкостной реактор представлял собой реакционный сосуд, в котором интенсивно перемешивался раствор катализатора и сомономера в неполярном растворителе. Газообразный очищенный формальдегид непрерывно поступал в реактор при давлении, близком к атмосферному, растворялся в жидкой фазе и полимеризовался. Из-за низкой предельной растворимости мономера при температуре полимеризации (около 0.3%) и высокой скорости полимеризации стационарная концентрация мономера была около 0.01%, и процесс протекал в тонкой пленке на поверхности твердого полимера, окклюдирующем из раствора катализатор уже в первые минуты синтеза. Этот диффузионный процесс был весьма чувствителен к условиям перемешивания. В газовой фазе концентрация твердого полимера могла достигать 40 - 100% и более по отношению к массе растворителя, пока рост эффективной вязкости супензии не приводил к уменьшению поглощения мономера из газовой фазы.

Зависимость ММ и выхода сополимера формальдегида с диоксоланом (СФД) от времени синтеза показана на рис. 6. Обращает на себя внимание характер зависимости степени полимеризации от количества образующегося полимера. Кинетический анализ этой зависимости показал, что она обусловлена "выгоранием" агента передачи цепи из растворителя. Зависимость ММ и доли термостабильного сополимера от концентрации катализатора представлена на рис. 7. При сравнении с жидкофазным реактором видно, что ММ продукта меньше зависит от концентрации катализатора, в то время как зависимость выхода доли термостабильного сополимера фактически

одна и та же. При равных концентрациях полимера и катализатора ММ в двухфазном реакторе выше. Это можно объяснить особенностями диффузионного процесса растворения газовой смеси, когда часть полярных примесей оседает на стенке или уносится из реактора.

Эти данные имели решающее значение для выбора оптимального типа промышленного реактора. Только газожидкостной вариант мог обеспечить удовлетворительные соотношения ММ и доли термостабильного продукта при больших концентрациях полимера.

Более того, поскольку степень чистоты промышленного мономера оказалась хуже, чем получаемого в лаборатории, только большая "наработка" продукта в промышленном реакторе позволила стабильно получать достаточно высокомолекулярный сополимер.

Доля термостабильного сополимера, определяемая по остатку после термической обработки в вакууме или инертной атмосфере при 220°C, или путем обработки полимера щелочью, зависит от длины концевых полуацетальных сегментов макромолекул, разрушающихся в этих условиях. Очевидно, что при сополимеризации она будет зависеть от доли вошедшего в состав продукта стабилизирующего сомономера и распределения его звеньев по цепи.

Сами по себе условия сополимеризации в газожидкостном реакторе обуславливают неоднородность распределения диоксалановых блоков. В этом отношении интересен рис. 8, где данные о распределении блоков сополимеров даны для двух промышленных сополимеров ацетального строения: хостаформа-С (производство фирмы "Hoechst AG") [19] и СФД (производство Кусковского химического завода). Во втором продукте высокомолекулярная фракция обеднена сомономером, что должно приводить к некоторому уменьшению доли термостабильного сополимера. Однако этот же фактор способствует повышению степени кристалличности, температуры плавления и теплостойкости продукта.

Различия в условиях протекания процесса в лабораторном и промышленном реакторе, связанные с различными условиями перемешивания, образованием в промышленном реакторе пенного слоя, в котором собственно протекает полимеризация, привели к тому, что многие тонкие эффекты, полученные в лаборатории, не были подтверждены в промышленном процессе. Речь идет о влиянии различных модифицирующих добавок к катализатору, растворителю, использование катализатора, закрепленного на поверхности твердого полимера, варьирование давления мономера, поступающего в реактор, использование обратного (очищенного) растворителя, различных температурных режимов и т.д.

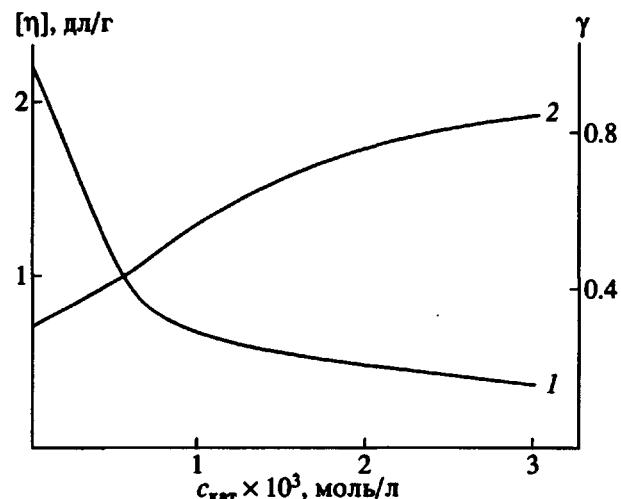


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости (1) и доли термостабильного сополимера СФД (2) от концентрации катализатора в автоклаве. Концентрация формальдегида 13.5 мас. %.

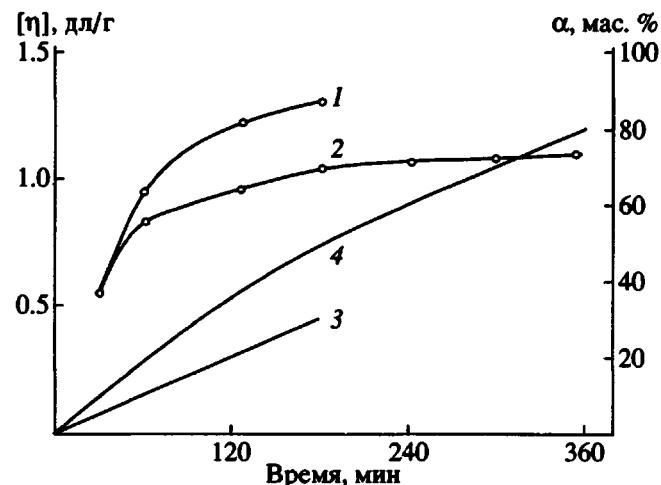


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости (1, 2) и выхода сополимера СФД (3, 4) от продолжительности полимеризации в лабораторном (1, 3) и промышленном (2, 4) двухфазных реакторах.

Для получения композиционно более однородного продукта был исследован в лаборатории непрерывный двухфазный (газожидкостной) реактор. Непрерывность по мономеру достигалась и в периодическом реакторе. В проточном реакторе осуществляли еще и непрерывную подачу раствора катализатора и сомономера, а также непрерывный вывод суспензии полимера с помощью шнекового устройства.

Исследования, выполненные для непрерывного реактора, показали, что при стационарности концентраций реагентов механизм процесса изменяется. Не происходит накопления триоксепана,

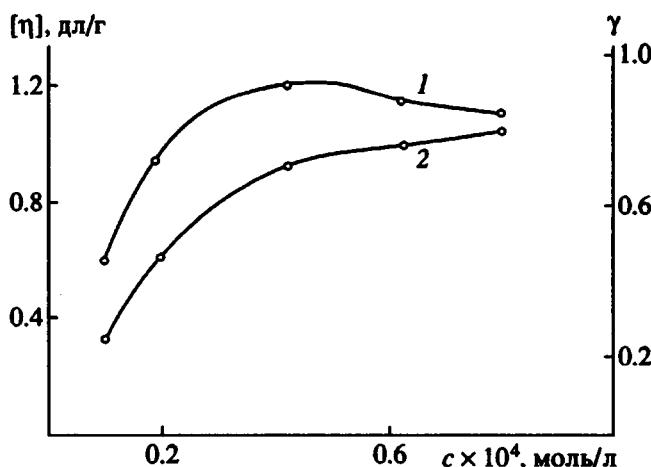


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости (1) и доли термостабильного сополимера СФД (2) от концентрации катализатора в двухфазном реакторе (диффузионный режим).

ММ продукта перестает зависеть от среднего времени пребывания реагентов в реакторе, но экстремально зависит от концентрации катализатора, не достигая значений, полученных в периодическом двухфазном реакторе. Здесь нужно подчеркнуть, что время пребывания реакционной массы варьировали от 4 до 27 мин, т.е. оно было значительно меньше, чем в периодическом реакторе. Выход доли термостабильного продукта зависел только от концентрации катализатора и был близок к данным, полученным в периодическом процессе.

Анализ полученных данных с использованием технологических и экономических критерииов оценки позволил обосновать для производства среднего масштаба (объем реактора – несколько кубометров) выбор газожидкостного (двуфазного

го) периодического процесса, гарантирующего стабильный выход высокомолекулярного продукта при достигнутой в технике степени очистки реагентов.

Для промышленного реактора этого типа рассматривалась более сложная модель, включающая газовую фазу, вспененный мешалкой слой, содержащий твердые частицы полимера и жидкий слой, содержащий основную массу твердого полимера.

В последнее время внимание к выбору типа реактора вновь возросло. Это обусловлено несколькими причинами, в частности, растущей конкуренцией на международном рынке полиакеталей. Основные конкурирующие процессы все те же.

1. Синтез гомополимера анионной полимеризацией мономерного формальдегида с последующим блокированием концевых групп полимера.

2. Синтез сополимера катионной полимеризацией триоксана со стабилизирующим сомономером с последующим разложением концевых нестабильных сегментов.

3. Синтез сополимера катионной полимеризацией мономерного формальдегида со стабилизирующим сомономером с обработкой, как в процессе 2.

Процесс 3 привлекателен тем, что позволяет исключить синтез триоксана – промежуточного продукта и, в то же время, исключить стадию модификации концевых групп полимера, как в процессе 1.

Указанные преимущества предопределяют возможность развития экономичного крупнотоннажного процесса 3. Однако для этого придется вернуться к сравнительному анализу реакторов различного типа, так как двухфазный реактор едва ли удовлетворит новым требованиям по ряду

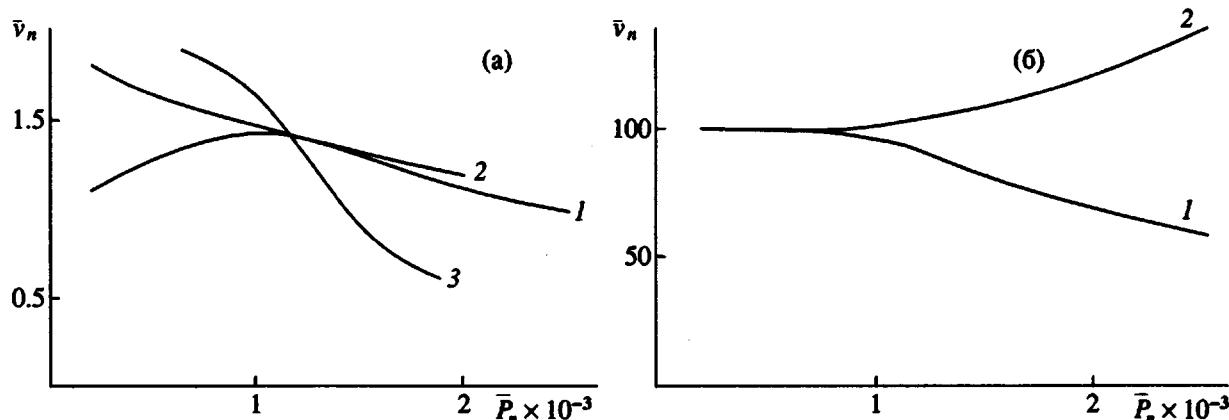


Рис. 8. Степень полимеризации \bar{v}_n этиленовых звеньев (а) и оксиметиленовых звеньев (б) в различных ацетальных сополимерах: 1 – промышленный сополимер (Hostaform C); 2 – промышленный сополимер СФД; 3 – лабораторный образец сополимера СФД, полученный газофазным методом.

параметров и прежде всего по эффективности теплоотвода. Здесь у жидкофазного реактора явные преимущества, но остается не решенным вопрос о достижении нужного уровня ММ сополимера.

В последние годы под руководством Н.С. Ениколова в ИХФ РАН был проведен поиск новых более эффективных катализаторов синтеза ацетальных сополимеров. В данном случае под эффективностью понимается низкая чувствительность к полярным примесям и высокая активность при сополимеризации с диоксоланом. Эта работа увенчалась открытием высокой каталитической активности фторированных сульфокислот [20], используя которые впервые удалось синтезировать на основе формальдегида и диоксолана высокомолекулярные сополимеры с $M = 6.0 \times 10^5$ и содержанием диоксолана до 10%. Исследование этих сополимеров посвящены работы [21, 22]. Можно предполагать, что исследование процесса в газожидкостном и жидкостном реакторах с использованием более активных катализаторов даст новые результаты.

ТУРБУЛЕНТНЫЙ МИКРОРЕАКТОР ДЛЯ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ

Высокие скорости полимеризации формальдегида не являются чем-то исключительным. Так, первый промышленный процесс ионной полимеризации изобутилена, созданный более 50 лет назад, характеризуется еще более высоким значением константы скорости роста цепи и осуществляется в промышленности при температурах вплоть до -100°C . Для перечисленных процессов и многих других, протекающих по ионному механизму, использование объемных реакторов смешения является спорным, поскольку процесс практически всегда лимитируется диффузией мономера к активным центрам. На примере катионной сополимеризации формальдегида мы показали, что такой процесс в определенных условиях может иметь ряд преимуществ, например обеспечивать выигрыш в ММ продукта. Но в общем случае диффузионный режим всегда чреват получением неоднородных по составу продуктов и созданием сложных температурных полей в объеме реактора, что опять же будет отрицательно сказываться на составе продуктов. В общем виде эта проблема стоит не только при синтезе высокомолекулярных продуктов.

Теоретический кинетический анализ реактора смешения основан на использовании модели реактора идеального смешения непрерывного действия, в котором полное смешение реагентов происходит мгновенно, т.е. значительно быстрее, чем протекает химический процесс. Различные отклонения от идеального реактора моделируются или с помощью "сегрегационных" моделей,

или различных гидродинамических моделей неидеального смешения.

В качестве примера был рассмотрен промышленный процесс катионной полимеризации изобутилена с целью получения низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов [23 - 25]. Промышленные реакторы для этих процессов представляют собой емкостные аппараты с мощными перемешивающими устройствами объемом 1.5 - 30 м³, работающие в непрерывном режиме, внутренними и внешними устройствами для циркуляции хладоагента. Хотя технологии считали, что в таких реакторах реализуется режим, близкий к идеальному смешению, макрокинетический анализ показал, что это не так. Тепловыделение и химический процесс протекают фактически в месте ввода в реактор катализатора (в радиусе 10 см) за время меньше 1 с.

При математическом моделировании этого процесса использовали три типа моделей разного уровня.

Диффузионная модель

Смешение реагентов и химическая реакция описывались уравнениями диффузии, теплопередачи и химической кинетики, хотя реальные потоки явно турбулентны

$$\begin{aligned}\frac{\partial [M]}{\partial \tau} &= D_r \nabla [M] - k_p[M][A] - v \text{grad}[M], \\ \frac{\partial [A]}{\partial \tau} &= D_r \nabla [A] - k_o[A] - v \text{grad}[A], \\ \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \chi_r \Delta T + \frac{Q}{\rho c} k_p[M][A] - v \text{grad}T,\end{aligned}$$

где [M], [A] – концентрации мономера и активных центров; T – температура; k_p , k_o – константы скорости роста и обрыва цепи; D_r , χ_r – эффективные коэффициенты турбулентной диффузии и температуропроводности; Q – теплота реакции; ρ и с – средние плотность и теплопроводность реакционной смеси; v – линейная скорость потока.

Модель была использована для расчета полей концентраций и температуры, выхода, ММ и ММР полимера при смешении двух коаксиальных потоков в трубчатом реакторе – раствора мономера (внешний поток) и раствора катализатора (внутренний поток).

Решалась осесимметричная задача в стационарном приближении. Предполагалось, что D_r и χ_r постоянны в пространстве реактора, реализуется плоский фронт течения по типу реактора идеального вытеснения ($v = \text{const}$), не учитывались флуктуации концентраций и температуры.

При изменении радиуса реактора можно было наблюдать три различных режима.

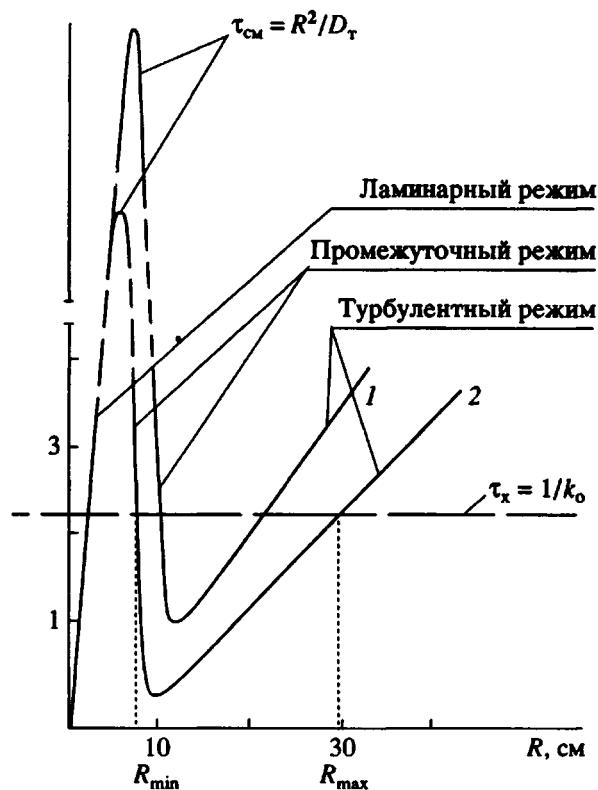


Рис. 9. Зависимость эффективного времени смещения ($\tau_{cm} = R^2/D_t$) от радиуса реактора R для скорости потока 2.5 (1) и 5 м/с (2).

1. При малом радиусе – плоский фронт концентраций и температур – режим квазиидеально-го вытеснения. Учет продольного смещения отличает этот режим от идеального вытеснения.

2. При больших радиусах – реакция протекает в центральной части реактора, поскольку активные центры не достигают внешней стенки реактора. По периферии вдоль стенок происходит проскок мономера – факельный режим.

3. Промежуточный режим со значительными градиентами концентраций и температур по радиусу реактора.

Очевидно, что наибольших выходов продукта и наибольшую однородность по ММР можно достичнуть при первом режиме. Радиус реактора R_{kp} , характеризующий переход от первого режима к третьему, определяется соотношением характерных времен процессов смещения τ_{cm} и химической реакции τ_x

$$R_{kp} = \sqrt{D_t/k_o},$$

где k_o – константа скорости гибели активных центров. В общем виде условия достижения режима квазиидеального вытеснения определяются соотношением

$$\tau_{cm} = R^2/D_t < \tau_x = 1/k_o.$$

На рис. 9 приведены зависимости $\tau_{cm} = f(R)$ для двух скоростей потока. Как видно, существуют

ограничения по минимальному и по максимальному диаметру реактора для выбранных скоростей потока. При $R > R_{max}$ при турбулентном режиме течения происходит переход к факельному режиму. При $R < R_{min}$ то же самое происходит из-за перехода к промежуточному, а затем и к ламинарному потоку и резкому ухудшению смещения. Самая левая ветвь кривой соответствует течению в капилляре и не представляет практического интереса.

Пока мы рассматривали поперечное смещение реагентов в сечении реактора. Следующая задача – расчет длины реактора, связанный с течением и продольным перемешиванием. Продольное движение реагентов определяется скоростью потока v , размывание концентраций определяется турбулентной диффузией D_t . Расчеты показали, что при развитом турбулентном течении за характерное время реакции реагенты успеют сместиться на $S = vt_x$ вдоль потока, а их концентрация – распределиться на среднее расстояние, равное

$$S_D = \sqrt{D_t \tau_x} \sim \sqrt{v}.$$

Следовательно, при больших скоростях режим работы реактора приблизится к идеальному вытеснению, т.е. роль продольной диффузии будет уменьшаться. В этом случае длину реактора L

можно рассчитать, сравнивая время пребывания в реакторе $\tau = L/v$ с характерным временем реакции τ_x .

При малых концентрациях катализатора $\tau_x = 1/k_o$. При больших концентрациях катализатора ($C_o \gg k_o/k_p$) $\tau_x = 1/k_p C_o$. Для достижения максимального выхода необходимо, чтобы выполнялось условие $\tau \geq \tau_x$, откуда получаем $L \geq v\tau_x$.

Основываясь на этом анализе модели и эксперимента в трубчатом реакторе, определяя выход полимера в зависимости от радиуса, длины реактора и концентрации катализатора, удалось определить эффективные константы скорости реакции k_o , k_p , а также параметр D_t для конкретных катализитических систем.

При снижении скорости потока в пределах турбулентного режима "размывание" температуры в зоне реакции благодаря продольной турбулентной диффузии приводит к тому, что почти весь реакционный объем находится при постоянной температуре (квазизотермический режим). Это принципиальное отличие такого режима от режима идеального вытеснения.

Высокая чувствительность реакции полимеризации изобутилена к температуре (зависимость средней ММ) определяется разностью энергий активации передачи и роста цепи ($E_a - E_p$). Тогда условие существования квазизотермического режима определяется соотношением

$$\frac{k_o D_t RT^2 c}{v^2 Q \Delta M (E_a - E_p)} \gg 1,$$

где R – газовая постоянная, T – средняя температура в зоне реакции, ΔM – доля прореагировавшего мономера.

При подобном режиме должен получаться полимер с наиболее узким ММР. В данном случае это наиболее вероятное распределение $\bar{P}_w/\bar{P}_n \approx 2$, что и было экспериментально подтверждено.

Более строгая гидродинамическая модель была разработана на основе решения уравнений Навье–Стокса для турбулентного течения совместно с уравнениями химической реакции (q , ϵ -модель) [26, 27]. В этой модели рассчитывали реальный профиль скоростей, учитывали флуктуации концентрации и температуры, численно вычисляли коэффициент турбулентной диффузии в каждой точке реактора. Естественно, объем вычислений при этом значительно увеличился.

q , ϵ -Модель позволила вычислить и сравнить с экспериментом абсолютные значения среднего коэффициента турбулентной диффузии и определить влияние геометрии реактора и способа ввода катализатора на эффективность работы реактора. Оказалось, например, что реактор с постоянным диаметром не является оптимальным, за-

счет изменения геометрии его производительность можно значительно увеличить, а качество продукта повысить.

Для конкретных производственных целей необходимо направленно регулировать ММР продукта, получая узкие или широкие распределения. В реакции синтеза полизобутиленов этот параметр удобнее всего регулировать, изменения температуру полимеризации. Для этого нужно организовать эффективный теплоотвод из зоны реакции.

В промышленных реакторах большой мощности эта задача решается путем устройства внешних и внутренних (встроенных) поверхностей теплообмена, через которые циркулируют хладагенты. Чем больше объем реактора и чем выше экзотермический эффект реакции, тем сложнее решить эту задачу таким способом.

Подача в реактор предварительно охлажденных реагентов позволяет перевести процесс в автотермический режим, когда тепло реакции полностью или частично расходуется на нагрев реакционной смеси до температуры реакции. На этом принципе был построен процесс полимеризации этилена при высоком давлении в автоклаве с мешалкой фирмы ICI. Также был организован и один из вариантов получения полизобутиленов в растворе хлористого метилена, когда благодаря наличию на заводе жидкого этилена в качестве хладагента возможно было глубокое охлаждение подаваемого в реактор сырья (вплоть до -100°C).

Другой вариант теплоотвода предполагает режим кипения растворителя при заданной температуре путем подбора давления (или разряжения).

Поскольку теплоемкость органических жидкостей невелика, режим охлаждения сырьевого потока обычно не обеспечивает всего требуемого теплоотвода и его комбинируют с другими методами.

Теплота же испарения достаточно велика, кроме того, кипение растворителя в объеме интенсифицирует процесс смешения, стабилизирует температурное поле, исключает местные перегревы. Такие процессы используют в технике, например, при синтезе ударопрочного ПС, когда мономерный стирол кипят под вакуумом. Другой пример – полимеризация этилена при низком давлении в растворе бензина, когда кипят растворитель.

На рис. 10 приведены теоретические и экспериментальные кривые зависимости \bar{P}_w от температуры сырьевого потока (изобутан-изобутиловая фракция). Данные приведены для малого (кривая 1) и большого (кривая 2) диаметра трубчатого реактора.

Точки перегиба соответствуют началу кипения растворителя (изобутана). В трубчатом реак-

торе пары кипящего растворителя невозможно отделить от жидкого реакционного объема, как это делается в емкостных реакторах, где часто используют обратный холодильник для возврата растворителя в реактор.

В трубчатом реакторе в условиях кипения при турбулентном режиме образуется пена. Однако в данном случае она способствует турбулизации потока, увеличивая эффективное значение D_t и линейную скорость потока.

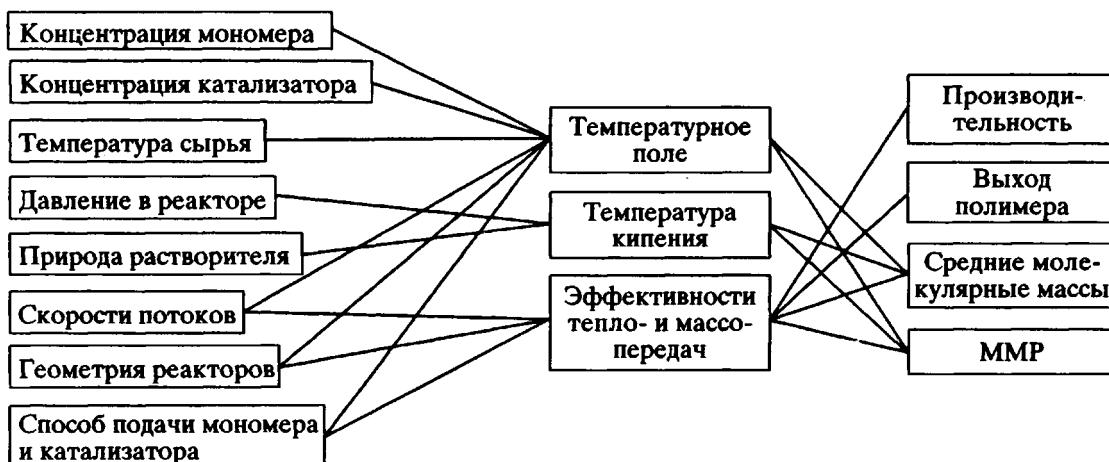
Для конкретного промышленного реактора в расчетах и экспериментах удавалось добиться 80 - 90% превращения мономера в квазизотермическом режиме с комбинированным теплоотводом.

Для тонкого регулирования ММР наиболее эффективным оказался ступенчатый ввод раствора катализатора по зонам. В данном случае трубчатый реактор превращался в каскад последовательно соединенных реакторов и холодильников, при этом теплоотвод через стенку реактора может стать достаточно эффективным. Специальная форма реактора, как показали расчеты, также способна повысить эффективность теплоотвода через внешнюю стенку в несколько раз по сравнению с гладкой трубой.

Многократный ввод инициатора и мономера в трубчатый реактор применяется при синтезе ПЭНП, что позволяет значительно увеличить конверсию мономера за один проход и уменьшить затраты на разогрев и охлаждение реакционной среды. В процессе "Имхаузен" [6] таким образом достигнута конверсия 36%.

Для расчета ММР при полимеризации изобутилена была разработана зонная модель, использующая предположение о квазизотермическом режиме в каждой зоне. Сам по себе раздельный по зонам ввод катализатора приводит к увеличению средней ММ полимера при прочих равных условиях. На рис. 11 приведен пример зависимости средних степеней полимеризации продуктов от доли полимера, образующегося в первой зоне при двухзонном режиме. При увеличении числа зон ввода катализатора по длине реактора возможности регулирования ММР возрастают вместе с увеличением степени превращения мономера.

На приведенной ниже схеме показана взаимосвязь различных входных и выходных параметров процессов, протекающих в турбулентном трубчатом реакторе, демонстрирующая возможности управления технологическим процессом.



В результате проведенной работы было сконструировано несколько промышленных реакторов нового типа для синтеза различных олигомеров и полимеров изобутилена. Удельная производительность этих реакторов по сравнению с кубовыми реакторами с мешалками оказалась в 1000 и более раз выше. Очевидно, что при создании новых реакторов во много раз снижаются инвестиционные расходы. Одновременно на 20 - 30% удается снизить энергозатраты, в 1.5 - 2 раза расход катализатора, сократить другие эксплуатационные затраты.

Дополнительный эффект был получен от многократного сокращения среднего времени пребывания реакционной массы в реакторе, так как

этим уменьшалось влияние побочных реакций, приводящих к повышенному расходу сырья и образованию примесей.

Использование объемных реакторов с мешалками чрезвычайно распространено в химической и нефтехимической промышленности, поскольку этот тип аппаратов долгое время считался наиболее простым в управлении. В них осуществляются процессы получения полимеров, герметиков, kleев, масел, присадок к маслам, мономеров, олигомеров, растворителей. Для многих процессов, протекающих по ионному механизму, включая катионную полимеризацию бутенов, гексенов, высших α -олефинов, олигомеризацию пиперилена, хлорирование этилена, дивинила, полиэтиле-

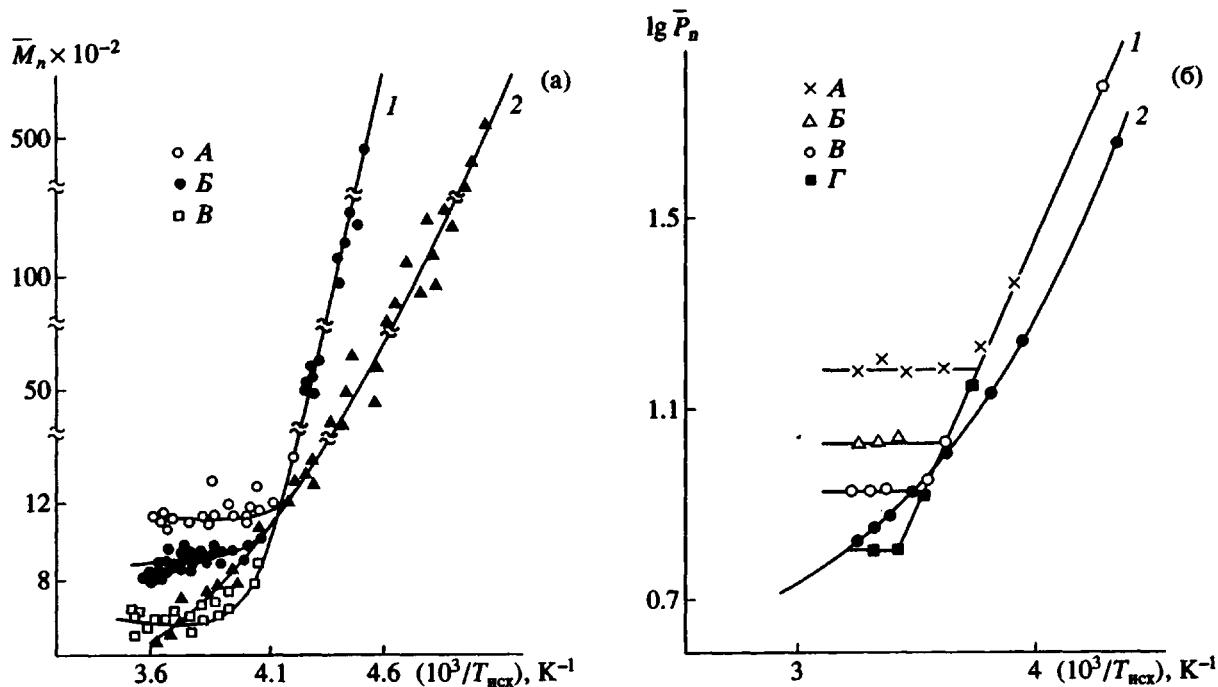


Рис. 10. Зависимости \bar{M}_n (а) и $\lg \bar{P}_n$ полизобутилена (б) от температуры сырья на входе в реактор: 1 – режим плоского фронта ($R \ll \sqrt{D_r/k_0}$), 2 – факельный режим ($R \gg \sqrt{D_r/k_0}$). а – экспериментальные данные, $T_{\text{кпп}} = 297$ (A), 305 (B) и 313 К (B'); б – результаты расчета, $T_{\text{кпп}} = 300$ (A), 305 (B), 310 (B') и 320 К (Г').

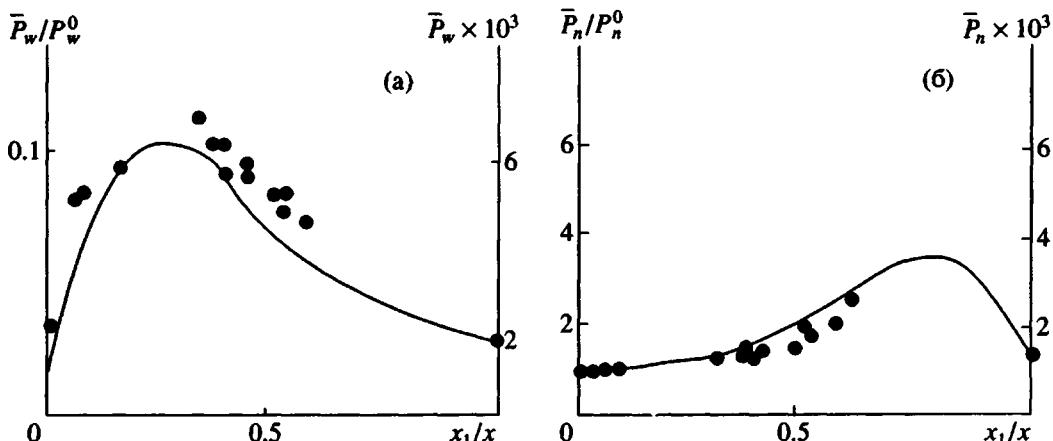


Рис. 11. Зависимость средневесовой (а) и среднечисленной (б) ММ полизобутилена от доли полимера, образующегося в первой зоне (x_1/x) в двухзонном реакторе; сплошные кривые – расчет, точки – экспериментальные данные.

на, каучуков, алкилирование углеводородов и ароматических соединений, сульфирование и жидкофазное окисление ароматических соединений и т.п., среднее время пребывания в объемном реакторе намного больше времени химической реакции. А это означает, что концепция турбулентного трубчатого микропрессора может быть к ним применена с большой эффективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры разработки новых процессов синтеза полимеров на основе глубокого экспериментального и теоретического анализа как механизмов самой химической реакции, так и влияния сопровождающих его процессов массо- и теплопереноса, проведенные под руководством академика Н.С. Ениколопова, показывают, с од-

ной стороны, существенные преимущества кинетических и макрокинетических методов моделирования по сравнению с чисто математическими методами описания и оптимизации (методы "черного ящика"). Эти преимущества особенно ярко проявляются при создании принципиально новых технологических решений, когда требуются довольно далекие экстраполяции. Здесь же хочется отметить и показанные возможности использования как кинетических, так и различных вариантов диффузионных режимов. С другой стороны, кинетические методы требуют весьма значительных затрат времени и труда на эксперимент в лаборатории и на пилотных установках и времени на численные расчеты, несмотря на бурное развитие вычислительной техники. Однако только такой путь, по нашему мнению, ведет к радикальным достижениям в технологии наряду, конечно, с более или менее случайными открытиями, которые играли и будут играть важнейшую роль в создании принципиально новых технологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамерс Х., Вестертен К. Химические реакторы. М.: Химия, 1967.
2. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов. М.: Наука, 1968.
3. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
4. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980.
6. Schulz H.P. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1981. V. 36. P. 61.
7. Koran A.Y., Patel R. // Rubber Chem. and Techn. 1980. V. 53. P. 141.
8. Ениколопов Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968. 268 с.
9. Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ, Химтеор., 1932.
10. Kern W., Yaacks V. // J. Polym. Sci. 1960. V. 48. P. 399.
11. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопов Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
12. Шпичинецкая Л.С., Орлова Н.В., Вольфсон С.А. // Пласт. массы. 1969. № 11. С. 19.
13. Вольфсон С.А., Минин В.А., Файдель Г.И., Бернер В.Ш., Зисман Д.О., Гришин Б.П. // Пласт. массы. 1963. № 6. С. 72.
14. Вольфсон С.А., Минин В.А., Шпичинецкая Л.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 1365.
15. Минин В.А., Пенчев П.И., Богданова Л.М., Иванов В.В., Кедрина Н.Ф., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 373.
16. Минин В.А., Берлин Ал.Ал., Варшавская А.И., Ковтун Т.С., Кармилова Л.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 9.
17. Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
18. Пенчев П.И., Иванов В.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 329.
19. Schweitzer C.E., McDonald K.N., Punderson J.O. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 158.
20. Ениколопов Н.С., Кедрина Н.Ф., Бассель О.А., Кнуниянц И.Л., Герман Л.С., Стерлин С.Р., Черстков В.Ф., Паздерский Ю.А., Гида В.М., Бельферман А.Л. // А. с. СССР № 1188182. МКИ С 08 Г 2/18. 1985. № 40.
21. Бассель О.А., Саламатина О.Б., Аэриэль А.Е., Кедрина Н.Ф., Вольфсон С.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 582.
22. Бассель О.А., Иванкина Н.В., Куценко М.А., Кузнецова И.Г., Кедрина Н.Ф., Вольфсон С.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 577.
23. Berlin Al.Al., Minsker K.S., Prochukhan Yu.A., Enikolopian N.S. // Polymer-Plastics Technol. and Eng. 1991. V. 30. P. 253.
24. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1779.
25. Берлин Ал.Ал., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 243.
26. Берлин Ал.Ал., Компаниец В.З., Коноплев А.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Карпасас М.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 1129.
27. Компаниец В.З., Коноплев А.А., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Минскер С.К., Прочухан Ю.А., Рябенко Е.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 1143.

Kinetic Calculations of Polymerization Reactors (Review)

Al. Al. Berlin and S. A. Vol'fson

Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science, ul. Kosygin 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Application of kinetic and macrokinetic methods of analysis and optimization are considered to two kinds of polymer engineering: production of homo- and copolymers of formaldehyde and production of polyisobutylene. Various kinetic models are analyzed, kinetic and diffusion regimes in different reactors are compared.