

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 5, с. 709–714

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+127):542.952

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ВЫБОР РЕАКТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2003 г. В. П. Захаров*, К. С. Минскер*, Ал. Ал. Берлин**,
И. В. Садыков***, Ю. Б. Монаков***

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Kosыгина, 4

***Институт органической химии Уральского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 28.10.2002 г.
Принята в печать 17.12.2002 г.

На примере катионной олигомеризации пиперилена показано, что различие в кинетических параметрах при протекании одной и той же химической реакции в присутствии катализаторов, отличающихся по активности, требует и различного подхода к выбору типа и конструкции основного реактора. Предпочтение, очевидно, следует отдавать наиболее активной катализитической системе, что позволяет создавать высокопроизводительные, энерго- и ресурсосберегающие технологии с использованием не имеющих аналогов малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в режиме квазидеального вытеснения.

На практике выбор типа реактора для проведения химического процесса, в том числе и полимеризации, осуществляют на основе стандартных расчетов, которые, как правило, ведут формально на базе выявленных брутто-эффектов, в частности, сколько в единицу времени выделяется тепла и сколько его надо снять, чтобы процесс протекал в изотермических условиях и был легко управляем. В большинстве случаев в действующих производственных химических процессах, несмотря на разные численные значения кинетических параметров, осуществляют в объемных реакторах при перемешивании, а в случае протекания экзотермических реакций – преимущественно с внешним тепло-

съемом. В качестве хладоагента используют воду (283–303 К – полимеризация олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта, алкилирование насыщенных или ароматических углеводородов на электрофильных катализаторах и т.д.), сжиженный аммиак (240 К – катионная олигомеризация изобутилена и т.д.), жидкий этилен (170 К – получение высокомолекулярных полизобутиленов и бутилкаучука) и другие соединения.

Между тем, реализованные в промышленности химические реакции, в частности электрофильные процессы гомо- и сополимеризации изобутилена, стирола, винилбутилового эфира, хлорирование олефинов, диенов, бутилкаучука и т.д., сульфатирование α -олефинов, нейтрализация агрессивных сред, синтез многих минеральных удобрений при взаимодействии соответствующих кислот и оснований и многие другие протекают с весьма высокими скоростями (характерное время химической реакции $\tau_x < 10^{-1}$ с) [1]. В этом случае

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-01-97913) и гранта “Ведущие научные школы” (проект 00-15-97322).

E-mail: ZaharovVP@ic.bashedu.ru (Захаров Вадим Петрович).

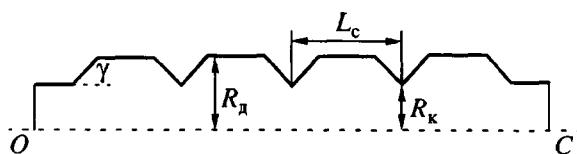


Рис. 1. Схема турбулентного реактора диффузор-конфузорного типа. OC – ось симметрии.

процессы всегда нестационарны и в зоне реакции формируются неоднородные пространственно-временные распределения температуры, концентрации реагентов и соответственно глубины реакции. Такие реакции в современных производствах, где обычно используют объемные аппараты смешения непрерывного действия, практически не управляемы, протекают в факельном режиме, характеризуются заметным понижением общего выхода конечного продукта, ухудшением его качества, повышенным содержанием побочных продуктов и др. В ряде случаев неконтролируемый температурный режим реакции может приводить к непредсказуемым явлениям, в частности гидро- и пневмоударам, выбросам, взрывам и т.д.

Для проведения быстрых химических процессов в оптимальных условиях, когда τ_x по крайней мере не меньше характерного времени смешения τ_{cm} , был разработан новый класс аппаратов, который не включен в классификацию реакторов химической технологии – малогабаритные струйные трубчатые аппараты вытеснения, но работающие в высокотурбулентных потоках [2, 3] (рис. 1). Эти аппараты неприменимы для проведения медленных химических реакций, но незаменимы и единственно эффективны при реализации достаточно быстрых процессов. Оказалось, что они совмещают достоинства объемных реакторов как смешения, так и вытеснения, к тому же имеют и собственные отличительные особенности [1], например возможность формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, позволяющего проводить процесс в квазизотермических условиях; высокий уровень турбулентности по всей длине зоны реакции L за счет локальных гидродинамических сопротивлений [4]; создание автомодельного по отношению к числу Re и вязкости режима течения жидких и газожидкостных потоков [5], что позволяет использовать эти аппараты при работе с высоковязкими жидкостями и т.п.

Опыт развития химической промышленности к настоящему времени показал, что основные аппараты в технологической схеме при проведении медленных и быстрых процессов должны принципиально отличаться, что необходимо иметь в виду при разработке новых или совершенствовании существующих производств. Этот подход был реализован в промышленном производстве [1, 6–8] или проверен в опытно-промышленном масштабе [1, 9] на примере различных химических процессов, главным образом, реакций полимеризации.

В настоящей работе мы хотели обратить внимание на то, что принципиально различные технологии, в первую очередь в части использования основных реакторов, можно реализовать для одних и тех же химических реакций, но отличающихся использованием катализаторов с разной активностью.

Одной из таких реакций является катионная олигомеризация пиперилена, катализируемая электрофильтными соединениями, в частности, $TiCl_4$, $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$, $C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$, $C_2H_5AlCl_2$, $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$, имеющая первые порядки по мономеру и катализатору [10]. Традиционная технологическая схема получения жидкого олигопипериленового каучука марки СКОП независимо от активности катализитической системы в качестве основного аппарата включает объемный реактор смешения (12 m^3) или их каскад (по 1.5 m^3), оснащенных механическими перемешивающими устройствами, а также внешними и внутренними хладоильниками (хладоагент – обратная вода) (рис. 2а). В то же время диапазон констант скоростей реакции роста цепи k_p отличается практически на два порядка [10] без существенных различий в молекулярных характеристиках (M_w , M_n , M_w/M_n) синтезируемого олигопиперилена (таблица). Это определяет необходимость использования в технологической схеме синтеза жидкого олигопипериленового каучука различных типов и конструкций химических реакторов в зависимости от активности катализитических систем.

Ключевым параметром при выборе типа реактора является время пребывания и размер зоны реакции, необходимые для достижения требуе-

мой конверсии мономера в изотермических условиях, и, как следствие, оптимальная продолжительность процесса.

В таблице приведены значения эффективных констант скорости полимеризации пиперилена на различных катализитических системах и необходимые времена пребывания. Очевидно, что при олигомеризации пиперилена на катализаторах $TiCl_4$ и $TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$ ($k_p = 0.03-0.15$ л/моль с при 298 К) целесообразно использовать стандартный объемный реактор смешения или их каскад ввиду больших времен пребывания реакционной смеси в аппарате $\bar{\tau}_{np}$. В случае синтеза олигопиперилена в присутствии $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$, $C_2H_5AlCl_2$ и, возможно, $C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$ высокие значения константы скорости ($k_p = 1-7$ л/моль с) и соответственно малые геометрические размеры зоны реакции определяют необходимость использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов, которые могут работать в режиме квазидеального вытеснения [3]. Кроме того, низкие значения $\bar{\tau}_{np}$ (2–20 с) в этом случае уменьшают вероятность протекания побочных крайне нежелательных процессов (сшивка, циклизация макромолекул и т.д.).

Поскольку режим квазидеального вытеснения в турбулентных потоках формируется при строго лимитированных размерах зоны реакции, необходимо рассмотреть соотношение характерных времен смешения τ_{cm} и химической реакции τ_x при олигомеризации пиперилена в присутствии

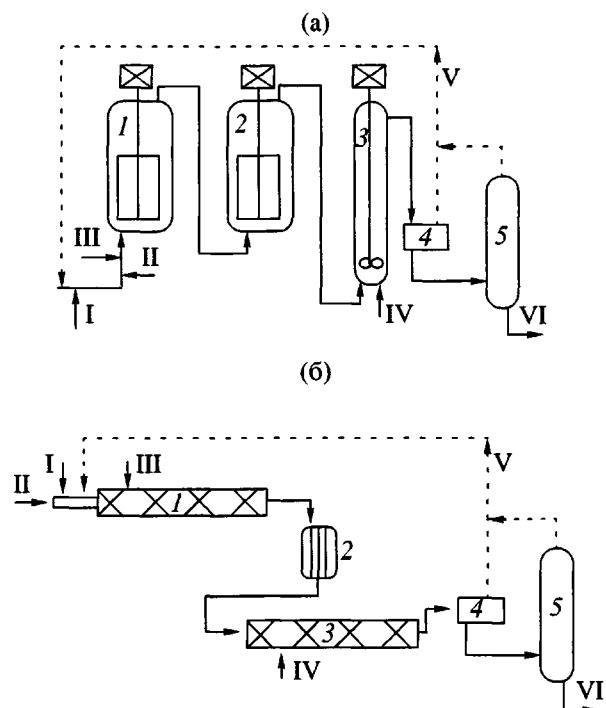


Рис. 2. Схема синтеза жидкого олигопипериленового каучука марки СКОП. 1, 2 – объемные реакторы-полимеризаторы с рамными мешалками и охлаждающими устройствами, 3 – объемный аппарат-дезактиватор (а); 1, 3 – малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты синтеза олигопиперилена (1) и дезактивации катализатора (3), 2 – холодильник (б), 4 – отстойник, 5 – дегазатор. I – растворитель, II – катализатор, III – пипериленовая фракция, IV – дезактиватор, V – рецикл, VI – СКОП на склад.

изученных катализаторов с целью выбора оптимальной конструкции реактора.

Протекание олигомеризации при отсутствии диффузионных ограничений в зоне реакции диф-

Олигомеризация пиперилена в объемном реакторе смешения и трубчатом аппарате вытеснения в присутствии разных катализаторов (298 К, $x = 0.95$, $Q = 4.4$ м³/ч, $c_k = 0.15$, $c_{M0} = 5.7$ моль/л)

Катализатор	k_p , л/моль с [10]	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	$\bar{\tau}_{np}$, с		R_d^{kp} , м
		[10]			реактор смешения	трубчатый турбулентный аппарат	
$TiCl_4$	0.033	1350	880	1.5	3845.4	605.4	0.132
$TiCl_4-(i-C_4H_9)_3Al$	0.15	3340	1150	2.9	842.7	131.0	0.080
$C_2H_5AlCl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$	1.05	1730	1060	1.6	122.7	18.8	0.042
$C_2H_5Cl_2Al$	3.33	1610	1000	1.6	38.4	6.0	0.028
$AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$	7	1900	1080	1.8	18.1	2.9	0.022

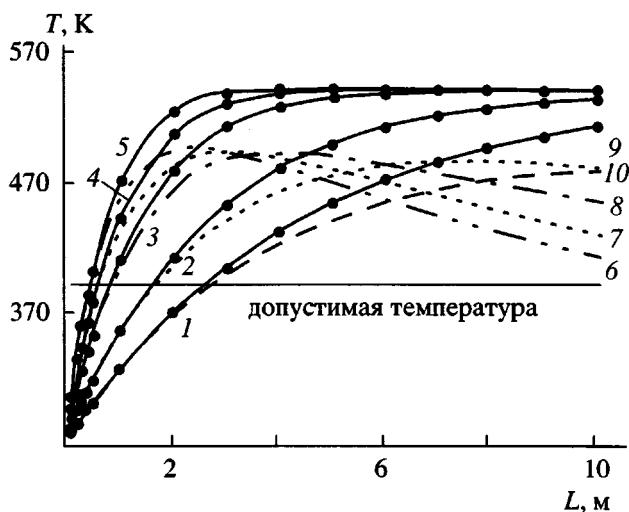


Рис. 3. Изменение температуры в зоне реакции по длине трубчатого реактора при олигомеризации пиперилена в адиабатических условиях (1–5) и при внешнем теплосъеме (6–10). Катализаторы TiCl_4 (1, 10), $\text{TiCl}_4\text{--}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (2, 9), $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3, 8), $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (4, 7), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5, 6). $T_0 = 273$ К, $T_x = 273$ К, $c_{m0} = 5.7$, $c_k = 0.15$ моль/л, $R_d = R_d^{kp}$ – таблица.

фузор-конфузорного типа [2, 3] при автомодельном режиме течения реакционной смеси [5] определяется условием

$$\tau_{cm} = \frac{17.427 f_E R_d^3}{f_k^2 f Q} \leq \tau_x = \frac{|\ln(1-x)|}{k_p c_k} \quad (1)$$

Здесь R_d – радиус широкой части зоны реакции, где необходимо создать однородное поле концентрации реагентов или необходимый радиус реактора (диффузор) (рис. 1); Q – объемный расход реакционной смеси; c_k – концентрация катализатора; x – степень превращения мономера; f_E , f_k – числовые коэффициенты, зависящие от геометрии реактора диффузор-конфузорного типа ($L_c/2R_d$, R_d/R_k , γ), найденные путем численного решения уравнений турбулентного движения сплошной несжимаемой ньютоновской среды при использовании q - ϵ модели турбулентности [4]; L_c – длина диффузор-конфузорной секции с углом раскрытия γ ; R_k – радиус узкой (конфузор) части зоны реакции [3] (рис. 1).

Используя условие (1), можно получить уравнение для расчета критического радиуса зоны реакции R_d^{kp} , являющегося критерием формирования режима квазиидеального вытеснения при достижении соотношения $\tau_{cm} \leq \tau_x$ ($L_c/2R_d = 1.7$, $R_d/R_k = 1.6$, $\gamma = 45^\circ$):

$$R_d^{kp} \leq 0.056 \sqrt{\frac{Q |\ln(1-x)|}{k_p c_k}} \quad (2)$$

Значения R_d^{kp} (таблица) для достаточно быстрой реакции олигомеризации пиперилена на катализаторах $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ подтверждают возможность, а по существу и необходимость использования в этом случае трубчатых турбулентных аппаратов, где интенсивное турбулентное перемешивание реакционной смеси достигается за счет гидродинамической энергии потока. Невысокая скорость реакции при олигомеризации пиперилена в присутствии TiCl_4 и $\text{TiCl}_4\text{--}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (таблица) определяет целесообразность использования стандартных объемных реакторов смешения.

При выборе реактора для проведения любого химического процесса, в том числе и полимеризации, необходимо также учитывать распределение температуры в зоне реакции и возможность регулирования теплового режима с целью получения полимера с близкими к расчетным ММ и ММР. Температурное поле в аппарате с геометрией зоны реакции, рассчитанной в соответствии с кинетическими параметрами олигомеризации пиперилена по уравнению (2) (таблица), при адиабатических условиях протекания процесса изменяется в соответствии с работой [11]

$$T = T_0 + T_{ad} = T_0 + \frac{q c_{m0} (1 - \exp(-k_p c_k \bar{\tau}_{np}))}{C_p \rho} \quad (3)$$

Здесь C_p , ρ , T_0 – теплоемкость, плотность и начальная температура исходной реакционной смеси; q – тепловой эффект реакции; T_{ad} – адиабатический подъем температуры в зоне реакции; c_{m0} – начальная концентрация мономера.

При включении внешнего теплосъема температура по длине зоны реакции L описывается соотношением

$$T = T_0 + T_{\text{ад}} - (T_0 - T_x + T_{\text{ад}}) \left(1 - \exp \left(- \frac{L}{(R_d^{\text{kp}})^{0.8} Q^{0.2} 1302.2} \right) \right) \quad (4)$$

(T_x – температура хладоагента).

Для изученных катализитических систем подъем температуры в зоне реакции превышает предельно допустимую для олигомеризации пиперилена (393 К) даже при включении внешнего теплосъема (рис. 3). Понижение температуры, т.е. съем тепла в зоне реакции за счет охлаждения в случае использования весьма активных катализаторов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, когда скорость реакции достаточно высокая, наблюдается практически уже после завершения химического процесса (рис. 3, кривые 6, 7). Это определяет низкую эффективность внешнего теплосъема при использовании объемного реактора, где зона реакции не достигает теплообменных поверхностей. В то же время существенного понижения температуры в реакторе можно достичь при использовании трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в режиме квазиидеального вытеснения, при олигомеризации пиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ за счет малого радиуса зоны реакции $R_d = 0.022$ м (рис. 3, кривая 6). Только в этом случае будет реализовываться оптимальный квазизотермический режим протекания быстрых процессов олигомеризации пиперилена в струйном режиме на соответствующих катализаторах без дополнительного механического перемешивания.

Таким образом, различия в кинетических параметрах при протекании одной и той же химической реакции в присутствии катализаторов, отличающихся активностью, определяют необходимость различного подхода к выбору типа и конструкции основного реактора. Предпочтение, очевидно, следует отдавать наиболее активной катализитической системе, что позволяет создавать высокопроизводительные, энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов (рис. 2б). Невысокие значения динамической вязкости жидкого олигопипериленового каучука на выходе из реактора (при 283 К $\mu = 1$ мПа с) позволяют рекомен-

довать использование малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата в этом процессе и на стадии дезактивации катализатора окисью пропилена или водой (рис. 2б).

Новая технология полимеризации пиперилена гарантирует сохранение основных принципов действующих технологических схем, увеличение удельной производительности основного реактора, уменьшение удельного веса протекания побочных реакций и вторичных процессов за счет значительного понижения $\bar{\tau}_{\text{пр}}$ (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дюмаев К.М. Новые унифицированные энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии повышенной экологической чистоты на основе трубчатых турбулентных реакторов. М.: НИИТЭХИМ, 1996.
- Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 3. С. 360.
- Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал. // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 172.
- Минскер К.С., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Берлин Ал.Ал. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 87.
- Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 3. С. 347.
- Берлин Ал.Ал., Прокофьев К.В., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Котов С.В., Буланков Б.Ф., Ясиненко В.А., Наумова Т.И. // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 7. С. 7.
- Котов С.В., Прокофьев К.В., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Адилов Н.А., Велишов Д.А., Ясиненко В.А., Алексанян Г.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1989. № 1. С. 17.
- Бусыгин В.М., Дьяконов Г.С., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Сумма технологий. 2000. Т. 3. № 4. С. 48.
- Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дебердеев Р.Я. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 2. С. 218.
- Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 2. С. 135.
- Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

Kinetic Parameters of a Chemical Process and the Choice of a Polymerization Reactor

V. P. Zakharov*, K. S. Minsker*, Al. Al. Berlin**, I. V. Sadykov***,
and Yu. B. Monakov***

**Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

****Institute of Organic Chemistry, Ural Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—By using the cationic polymerization of piperylene as an example, it was shown that a difference in kinetic parameters for the same chemical reaction occurring in the presence of catalysts with varying activity also required different approaches to the choice of a type and design of the base reactor. Obviously, preference should be given to the most active catalyst system, which allows high-performance, power- and resource-saving technologies to be developed using unique tubular turbulent reactors operating in the quasi-plug-flow mode.