Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7

УДК 541.64:547

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКТОРОВ ДЛЯ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

© Ю. П. Юленец, А. В. Марков*, Д. А. Краснобородько

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: markov-av@yandex.ru

Поступила в Редакцию 26 октября 2019 г. После доработки 19 февраля 2020 г. Принята к публикации 24 апреля 2020 г.

Теоретическим и экспериментальным путем исследовано поле температур и конверсий в каталитическом процессе блочной полимеризации изопрена в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси (полимеризационных формах). Показано, что в реакторе с тонким слоем (высотой 3 мм) температурный режим процесса близок к изотермическому. В реакторе с более высоким слоем (высотой 6 мм) приближение к изотермическим условиям и соответствующее увеличение производительности реактора достигается ступенчатым увеличением температуры стенки в момент спада температурной кривой полимеризационного процесса. Предложен расчетно-экспериментальный метод определения текущей конверсии мономера по измеренным значениям текущей температуры реакционной смеси.

Ключевые слова: изопрен; блочная полимеризация; реакторы с неподвижным слоем; производительность

DOI: 10.31857/S0044461820070099

До настоящего времени основным методом получения диеновых каучуков, в том числе иис-1,4полиизопрена, остается растворная полимеризация. Между тем следующие за растворной полимеризацией стадии (введение стоппера и антиоксиданта, отмывка полимера, регенерация растворителя, сушка) и их аппаратурное оформление составляют 80% металлоемкости и 70% энергоемкости всей технологической цепочки. Значительными преимуществами отличается полимеризация в массе (блоке), осуществляемая в среде самого мономера в присутствии инициаторов или катализаторов [1–3]. Этот способ позволяет использовать максимальную концентрацию мономера, обеспечивая тем самым максимальную скорость и, как правило, максимальную степень полимеризации. Полимеры, синтезированные блочной полимеризацией, не содержат загрязнений, вносимых различными компонентами реакционной смеси. Отсутствие разбавителей исключает необходимость в аппаратуре для их рецикла. Однако в производстве диеновых каучуков блочная полимеризация практически не применяется.

Трудности промышленного освоения блочной полимеризации в технологии синтеза изопреновых каучуков обусловлены нерешенностью ряда сложных теоретических и прикладных задач. К их числу относятся задача об отводе тепла реакции из объема аппарата в условиях высокой скорости полимеризационного процесса и задача выбора типа реактора и определения близкого к изотермическому режима его работы в широком интервале изменения конверсий, когда вязкость реакционной среды увеличивается на несколько порядков.

В работах [4, 5] показана принципиальная возможность каталитического процесса синтеза *цис*-1,4-полиизопрена методом блочной полимеризации изопрена в реакторах с неподвижным тонким слоем реакционной смеси (полимеризационных формах). Конструктивно наиболее простым аппаратурным оформлением процесса, не допускающего применения каких-либо перемешивающих устройств уже при конверсии выше 40%, является реактор в виде цилиндра большого диаметра и малой высоты (диска), выполненный внутри охлаждаемой технологиче-

ской платформы [6]. Несмотря на возможность размещения в технологической платформе нескольких десятков малообъемных реакторов, существенным недостатком данной технологии является низкая производительность оборудования.

В настоящей работе исследуется возможность повышения эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена.

Экспериментальная часть

Рассмотрим теоретические основы процесса блочной полимеризации в реакторе с неподвижным слоем.

Теплообмен в реакционном объеме осуществляется по механизму теплопроводности. Будем считать, что теплопроводность стенки реактора (аппарата цилиндрической формы с неподвижным слоем реакционной смеси) бесконечно велика. Допустим также, что параметрами и режимом течения хладоагента в рубашке обеспечивается постоянство температуры стенки реактора.

Уравнения, описывающие изменение во времени температуры реакционной смеси (мономера и катализатора) и конверсии в условиях протекающей экзотермической реакции полимеризации, имеют вид [4]

$$c_{p}\rho = \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^{2} T}{\partial x^{2}} + Qz \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - U)[M]_{0}, \quad (1)$$
$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - U), \quad (2)$$

$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial \tau}\Big|_{\tau=0} = 0, \quad T|_{x=x} = T_w, \quad U|_{\tau=0} = 0, \quad (3)$$

где T, T_0 — соответственно локальная и начальная температуры реакционной смеси; $T_{\rm w}$ — температура стенки реактора; x — текущая по высоте слоя координата; x_0 — высота слоя; $c_{\rm p}$, ρ , λ — соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности реакционной смеси; Q — удельная теплота полимеризации, τ — время; E — энергия активации процесса полимеризации; R — универсальная газовая постоянная; z — предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса; U — конверсия (степень превращения мономера в полимер), равная

$$U = \frac{[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]}{[\mathrm{M}]_0}$$
, $[\mathrm{M}]_0$, $[\mathrm{M}]$ — соответственно началь-

ная и текущая концентрации изопрена в смеси.

Система уравнений (1)—(3) решалась численно при следующих значениях свойств реакционной смеси изопрен—каталитическая система на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима [Nd] [7] и кинетических параметров:

$$c_{\rm p}=2.25~{\rm кДж\cdot kr^{-1}\cdot K^{-1}},~ \rho=680~{\rm kr\cdot m^{-3}},~ \lambda=0.13~{\rm Bt\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}},~ Q=74.8~{\rm кДж\cdot моль^{-1}},~ [{\rm M}]_0=10~{\rm моль\cdot n^{-1}},~ [{\rm Nd}]=2.0\cdot 10^{-4}~{\rm моль\cdot n^{-1}};~ R=8.314~{\rm Дж\cdot моль^{-1}\cdot K^{-1}},~ z=1.209~{\rm c^{-1}},~ E=20.67~{\rm кДж\cdot моль^{-1}}.$$

Полученные численным решением уравнений (1)–(3) профили температуры и конверсии в различные моменты времени при фиксированном значении температуры стенки реактора $T_{\rm w}$, найденном из ус-

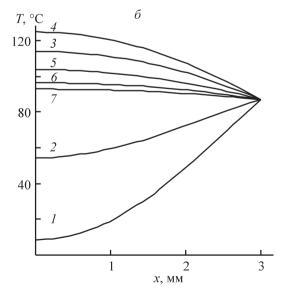
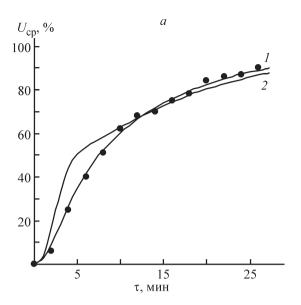


Рис. 1. Распределение конверсии (a) и температуры (δ) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 3$ мм, $T_0 = -40$ °C, $T_w = 87$ °C) в различные моменты времени.

$$\tau$$
 (мин): $1 - 0.5, 2 - 1, 3 - 2.5, 4 - 5, 5 - 10, 6 - 15, 7 - 20.$



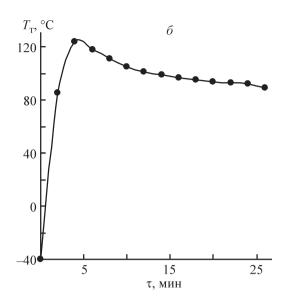


Рис. 2. Зависимости средней конверсии (a) и температуры верха слоя (δ) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 3$ мм, $T_0 = -40$ °C, $T_w = 87$ °C).

Расчет: I — по модели (1)–(3), 2 — по выражению (4) по измеренным значениям $T_{\rm T}$. Точками отмечены экспериментальные данные.

ловия ограничения на максимальную температуру полимеризации $T_{\rm max}=130^{\circ}{\rm C}$ [4], приведены на рис. 1. На рис. 2, a расчетная зависимость средней конверсии $U_{\rm cp}$ от времени сопоставлена с экспериментальной.

Экспериментальное исследование процесса блочной полимеризации изопрена проводили в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима. Чтобы исключить протекание полимеризационного процесса на стадии перемешивания мономера и катализатора, начальная температура реакционной смеси выбрана отрицательной: $T_0 = -40$ °C. Процесс вели в реакторах открытого типа диаметром 0.3 м, выполненных в виде углублений в охлаждаемой проточной водой технологической платформе. На внутреннюю поверхность платформы, изготовленной из алюминиевого сплава (она же — рабочая поверхность реакторов), предварительно наносили фторопластовое покрытие. Технологическая платформа с реакторами заключалась в металлический корпус, в котором создавалось давление, превышающее давление насыщенных паров изопрена при температуре полимеризации. Контроль конверсии осуществляли по стандартной методике: обрыв полимеризации введением в реакционный объем этилового спирта, отбор пробы из реактора, сушка, определение конверсии гравиметрическим анализом [8, 9]. Дополнительно измеряли и записывали (с помощью ИК-термометра Testo 845 и персонального компьютера) температуру верха слоя реакционной смеси $T_{\rm T}$. Относительная погрешность измерения температуры составляла $\pm 1\%$. Контроль температуры стенки реактора $T_{\rm W}$ также осуществляли непрерывно (термопара, измеритель-регулятор TPM-202). Для подогрева воды в рубашке технологической платформы, стабилизации ее температуры, а также для реализации ступенчатого режима изменения температуры стенки реакторов использовали два электроводонагревателя проточного типа с автоматическими регуляторами. Значения температуры воды на выходе электроводонагревателей, соответствующие заданным температурам стенки реактора, подбирали экспериментально.

Высота слоя в первой серии экспериментов составляла $x_0 = 3$ мм, во второй — $x_0 = 6$ мм. Численное значение высоты слоя принято равным $x_0 = 3$ мм как соответствующее максимуму производительности реактора (табл. 1).

Относительная производительность реактора определялась следующим образом:

$$L = \frac{G}{G_0} = \frac{hU_{\kappa}\tau_0}{\tau h_0 U_{\kappa 0}} ,$$

где $G = \frac{hS\rho U_{_{\rm K}}}{\tau}$ — производительность реактора при

высоте h слоя, G_0 — производительность реактора при минимальной высоте слоя ($h_0 = 2$ мм), S — площадь основания реактора, $U_{\rm K}$ — конечное значение конверсии ($U_{\rm K} = U_{\rm K0}$), τ_0 — время полимеризации при минимальной высоте слоя.

Таблица 1 Определение производительности реактора дисковой формы в слоях различной высоты при фиксированной температуре стенки Начальная температура реакционной смеси $T_0 = -40$ °C; конечное значение конверсии, принятое за полное превращение, $U_{\kappa 0} = 0.9$

Показатель	Высота слоя реакционной смеси h , мм				
	2	3	4	5	6
Температура стенки реактора $T_{\rm w}$, °C	107	87	69	51	35
Максимальная температура полимеризации $T_{\rm max},{}^{\circ}{\rm C}$	129.0	129.0	129.0	129.0	127.7
Время полимеризации τ, мин	20.4	26.7	36.0	49.7	68.7
Относительная производительность реактора L	1	1.15	1.11	1.03	0.89

Характеристическую вязкость растворов образцов полимера в толуоле [η] оценивали с помощью вискозиметра Уббелоде при 25°С. Анализ микроструктуры полиизопрена проводили методом ИКспектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100, параметры молекулярно-массового распределения полиизопрена ($M_{\rm n}$ — среднечисленная молекулярная масса, $M_{\rm w}$ — среднемассовая молекулярная масса) определяли на гель-хроматографе Waters системы Breeze.

Обсуждение результатов

В реакторе с тонким слоем (рис. 1) распределение конверсии по высоте близко к равномерному на протяжении всего процесса. Профили температуры, сначала существенно неравномерные, во второй половине процесса практически выравниваются. Слабая зависимость локальной температуры от вертикальной координаты дает возможность приближенно считать режим реактора с неподвижным тонким слоем реакционной смеси близким к изотермическому. В таком случае T(x) = T, а уравнение (2) решается аналитически:

$$U(\tau, T) = 1 - \exp\left[-z\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]. \tag{4}$$

Выражение (4) позволяет находить текущую конверсию по измеренной текущей температуре в произвольной точке слоя. Например, по температуре верха слоя: $T_{\rm T} = T|_{x=x0}$ — легко контролируемому параметру процесса.

Сравнение теоретической кривой I с экспериментальной (рис. 2, a) показывает хорошее согласие расчета по модели (1)—(3) с экспериментом. Кривая 2 на этом же рисунке — расчетно-экспериментальная. Она построена по данным вычисления конверсии по фор-

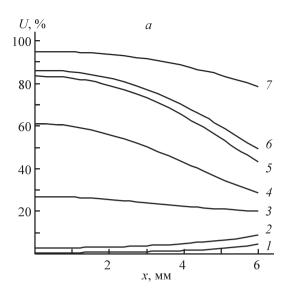
муле (4) на основе измеренных мгновенных значений температуры верха слоя $T_{\rm T}$ (рис. 2, δ). Сопоставление этой зависимости, которую можно считать показателем изотермичности слоя, с экспериментом представляет значительный интерес.

Довольно существенное в начальной стадии полимеризации расхождение между кривой 2 и экспериментальной (точки на рис. 2, а) с течением времени все более сокращается. При больших значениях времени, начиная приблизительно со второй половины процесса, рассчитанные по формуле (4) значения конверсии отличаются от экспериментальных не более чем на 3%. Именно так проявляет себя изотермический участок температурного профиля (рис. 1, кривые 6, 7). Соответственно начиная со второй половины процесса текущую конверсию можно рассчитывать по аналитическому выражению (4) на основе измеренной температуры верха слоя $T_{\rm T}(\tau)$ (рис. 2, δ), и наоборот, по сходимости с экспериментом вычисленной по формуле (4) текущей конверсии можно судить об изотермичности режима реактора.

Исследуем реактор для блочной полимеризации изопрена, температурный режим которого далек от изотермического (рис. 3). Температура стенки реактора, выбранная, как и ранее, из условия ограничения на максимальную температуру полимеризации ($T_{\text{max}} = 130$ °C), составляет: $T_{\text{w}} = 35$ °C.

В данном случае конверсия и температура распределены по высоте слоя существенно неравномерно. Об относительном выравнивании поля концентрации и поля температур можно говорить лишь в самом конце полимеризационного процесса.

На рис. 4, a экспериментальная кривая I сопоставлена с кривой 2, иллюстрирующей расчет конверсии по аналитическому выражению (4) на основе измерений мгновенной температуры $T_{\rm T}$ (рис. 4, δ). Существенное расхождение между кривыми I и 2 обусловлено неизотермичностью режима реакто-



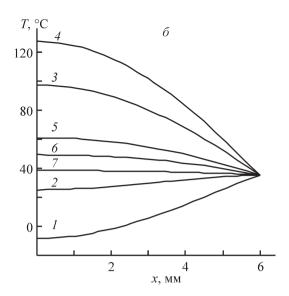
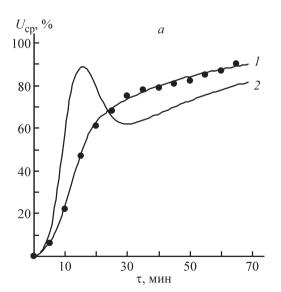


Рис. 3. Распределение конверсии (*a*) и температуры (*б*) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40$ °C, $T_w = 35$ °C) в различные моменты времени. τ (мин) = 1 - 2, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 25, 6 - 30, 7 - 68.

ра. Однако этот недостаток может быть частично устранен.

На рис. 5 и 6 показано, как изменяется ход полимеризационного процесса, если после прохождения температурного максимума, не допуская резкого снижения температуры реакционной смеси, увеличить температуру стенки реактора. Численное значение температуры стенки $T_{\rm w}=60\,^{\circ}{\rm C}$ и момент переключения найдены из условия минимизации среднеква-

дратичного отклонения кривой 2, удовлетворяющей показателю изотермичности слоя (4), от экспериментальной кривой *I*. Профили конверсии и температуры, ранее неравномерные (рис. 3), начиная с момента переключения заметно выравниваются (рис. 5). В результате существенно (более чем на 40%) сокращается время полимеризации, а производительность реактора увеличивается на 30%. Кроме того, значительно упрощается расчет процесса. Расхождение между



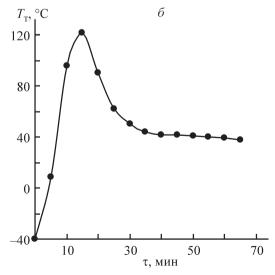
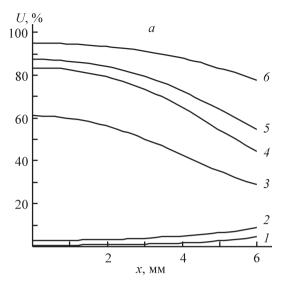


Рис. 4. Зависимости средней конверсии (*a*) и температуры верха слоя (*б*) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40$ °C, $T_w = 35$ °C). I — расчет по модели (1)–(3), 2 — расчет по выражению (4) по измеренным значениям T_T .

Точками отмечены экспериментальные данные.



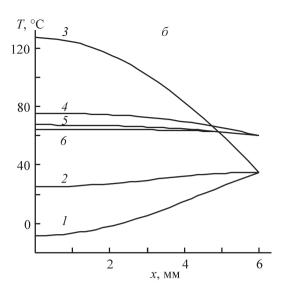


Рис. 5. Распределение конверсии (a) и температуры (δ) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40$ °C) при ступенчатом увеличении температуры стенки реактора ($T_w = 35$ °C при $\tau = 0$, $T_w = 60$ °C при $\tau = 24$ мин) в различные моменты времени.

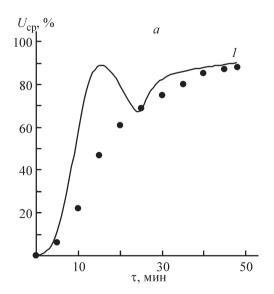
$$\tau$$
 (мин): $1 - 2$, $2 - 5$, $3 - 15$, $4 - 25$, $5 - 30$, $6 - 47$.

экспериментальной кривой конверсии и конверсией, вычисленной по формуле (4), в интервале времени от момента переключения до конца процесса составляет 8%.

Физико-химические свойства образцов полиизопрена, синтезированных в реакторе с высотой слоя $x_0 = 6$ мм в режиме ступенчатого увеличения температуры стенки, практически не отличаются от ха-

рактеристик образцов, синтезированных в реакторе с тонким слоем ($x_0 = 3$ мм), в том числе по разбросу численных значений (табл. 2).

Таким образом, можно считать, что даже частичный (начиная со второй половины процесса) перевод режима реактора в изотермический благоприятно сказывается на качестве продукции.



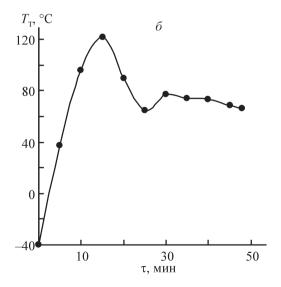


Рис. 6. Зависимости средней конверсии (a) и температуры верха слоя (δ) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40$ °C) при ступенчатом увеличении температуры стенки реактора ($T_w = 35$ °C при $\tau = 0$, $T_w = 60$ °C при $\tau = 24$ мин).

I — расчет по выражению (4) по измеренным значениям $T_{\rm T}$. Точками отмечены экспериментальные данные.

Таблица 2Физико-химические свойства лабораторных образцов *цис*-1,4-полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации изопрена в различных режимах

Показатель	Условия полимеризации и режим реактора: начальная температура реакционной смеси $T_0 = -40^{\circ}\mathrm{C}$, конечное значение конверсии $U_{\mathrm{k}} = 0.9$; высота слоя x_0 , время полимеризации τ				
	$x_0 = 3$ мм, $\tau = 26.7$ мин, режим реактора по рис. 2	$x_0 = 6$ мм, $\tau = 68.7$ мин, режим реактора по рис. 4	$x_0 = 6$ мм, $\tau = 47$ мин, режим реактора по рис. 6		
Содержание 1,4-иис-звеньев, %	97.8–98.1	95.6–96.9	96.8–97.6		
Содержание 3,4-иис-звеньев, %	1.9–2.2	2.5–3.5	1.9–2.5		
Содержание гель-фракции	0	0.6-0.9	0.54-0.7		
Среднечисленная молекулярная масса $M_{ m n} \cdot 10^{-3}$	650	320–380	580–654		
Среднемассовая молекулярная масса $M_{ m W} \cdot 10^{-3}$	1600–1750	1310–1550	1850–1980		
Содержание фракций с молекулярной					
массой:	0.9	2.1	1.2–2.0		
$\leq 3 \cdot 10^4$ $\geq 10^6$	65.7	49.1	64.1		
Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл· r^{-1}	11.0	6.7	9.5–10.0		

Выводы

Проведенный анализ каталитического процесса блочной полимеризации изопрена в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси устанавливает взаимосвязь между распределением температуры и распределением конверсии по высоте слоя. В реакторе с тонким слоем — высотой не более 3 мм температурный режим близок к изотермическому. Текущая конверсия в этом режиме может быть определена по строгому аналитическому выражению на основе измерений текущей температуры реакционной смеси. В реакторе с высотой слоя более 3 мм приближение к изотермическим условиям достигается ступенчатым увеличением температуры стенки в момент времени, соответствующий начальному участку спада температурной кривой полимеризационного процесса. Выравнивание температурного профиля позволяет существенно увеличить эффективность реакторов для блочной полимеризации изопрена.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Юленец Юрий Павлович, д.т.н., проф., проф. кафедры системного анализа и информационных технологий СПбГТИ (ТУ),

ORCID: https://orsid.org/0000-0002-5302-8993

Марков Андрей Викторович, д.т.н., доцент, проф. кафедры процессов и аппаратов СПбГТИ (ТУ), ORCID: https://orsid.org/0000-0002-0397-9918

Краснобородько Денис Александрович, к.т.н., доцент кафедры системного анализа и информационных технологий СПбГТИ (ТУ),

ORCID: https://orsid.org/0000-0002-6348-7261

Список литературы

- [1] Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008. С. 43–60.
- [2] Mark J. E., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber. Elsevier, 2013. P. 87–112.
- [3] Пат. CN 85102250 (опубл. 2012). Полимеризация изопрена в массе с использованием редкоземельного катализатора.
- [4] Елфимов В. В., Марков А. В., Юленец Ю. П. Полимеризация изопрена в массе в аппара-

тах с неподвижным слоем реакционной смеси // Высокомолекуляр. соединения. 2016. Т. 58Б. № 3. С. 1–8 [*Elfimov V. V., Markov A. V., Yulenets Yu. P.* Bulk polymerization of isoprene in apparatuses with a fixed bed of the reaction mixture // Polym. Sci. Ser. B. 2016. V. 58. N 3. P. 284–291.

- https://doi.org/10.1134/S1560090416030052].
- [5] Пат. РФ 2563844 (опубл. 2015). Способ полимеризации изопрена в массе в малообъемных ячейках.
- [6] Пат. РФ 2617411 (опубл. 2017). Устройство для полимеризации изопрена в массе.
- [7] Jenson M. P., Chiarizia R., Urban V. Investigation of the aggregation of the neodymium complexes

- of dialkylphosphoric, -oxothiophinic, and -dithiophoshosphimic acids in toluene // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. N 19 (5). P. 865–884
- [8] Вольфсон С. А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. М.: Химия, 1987. С. 148–150.
- [9] Franco E., Adamowski C., Buiochi C. Ultrasonic viscosity measurement using the shear-ware reflection coefficient with a novel signal process technique // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. 2010. V. 57. P. 1133–1138. https:// doi.org/10.1109/TUFFC.2010.1524