

УДК 541.64

ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ РЕАКТОРОВ ДЛЯ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

© 2024 г. Ю. П. Юленец^{а, *}, А. В. Марков^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: yur2807@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Рассмотрены температурные режимы реакторов каталитического процесса блочной полимеризации изопрена — реакторов периодического действия с неподвижным тонким слоем реакционной смеси и каскада аппаратов форполимеризатор — реакторы с неподвижным слоем. Оптимальные температурные режимы определены из условия минимизации времени процесса при ограничениях на максимальную температуру полимеризации и допустимый перепад температур по высоте слоя. Методом вычислительного эксперимента определены оптимальные температурные режимы блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии 90% применительно к двум различным вариантам аппаратного оформления процесса. Оптимальный температурный режим реакторов с неподвижным слоем предусматривает однократное ступенчатое увеличение температуры хладагента в рубашке. Оптимальный режим полимеризации в каскаде реакторов предусматривает проведение процесса в две стадии — на первой стадии в реакторе с перемешиванием до конверсии 15%, на второй стадии в реакторах с неподвижным слоем при постоянной температуре хладагента в рубашке.

Ключевые слова: изопрен, блочная полимеризация, реактор с неподвижным слоем, высота слоя, перепад температур, минимальное время, каскад реакторов, оптимальные режимы

DOI: 10.31857/S0040357124030075 EDN: BWEACZ

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с типовыми процессами химической технологии известен класс процессов промышленности полимерных материалов, осуществление которых в аппаратах с перемешиванием оказывается невозможным. К их числу относятся полимеризация в массе (блоке), а также процессы отверждения и вулканизации [1–4]. При блочной полимеризации вязкость реакционной среды увеличивается на 4–5 порядков, что исключает возможность применения каких-либо перемешивающих устройств уже при низких конверсиях. Существенную проблему составляет и теплоотвод из объема аппарата. Из-за затрудненного теплоотвода температура реакционной смеси неоднородна, в силу чего неоднородны и свойства полимера.

Как следствие, процесс ведут с невысокой скоростью в реакторах периодического действия небольших размеров (полимеризационных формах) с неподвижным тонким слоем реакционной смеси. Этот тип аппаратов ограниченно применяется при производстве поли-

меров линейного строения (поливинилхлорид, стирол, полиметакрилат) и сополимеров акриловых мономеров [1, 3, 5–8]. При блочной полимеризации отсутствует посторонняя среда, конечным продуктом является готовый полимер. При полимеризации мономера в водной среде или в растворителе полимер необходимо выделить из среды и очистить от примесей [9–12], что требует дополнительных затрат. Например, следующие за растворной полимеризацией цис-1.4-полиизопрена стадии (введение стоппера и антиоксиданта, выделение, отмывка и сушка полимера, регенерация растворителя) и их аппаратное оформление составляют до 80% энергоемкости и 70% металлоемкости всей технологической цепочки. При блочной полимеризации нет необходимости в рецикле растворителя, готовый продукт получается свободным от примесей. Определенным преимуществом блочной технологии является и высокая скорость химических превращений, обусловленная возможностью использования максимальной концентрации мономера.

В работах [13–18] показана эффективность синтеза цис-1.4-полиизопрена методом блочной полимеризации изопрена в присутствии редкоземельных катализаторов. В работах [16, 19–26] в качестве аппаратного оформления процесса предложено использовать реакторы с неподвижным тонким (высотой 3–4 мм) слоем реакционной смеси в различных температурных режимах. Реакторы открытого типа выполнены внутри охлаждаемой технологической платформы. Технологическая платформа с реакторами заключалась в металлический корпус, в котором создавалось давление, превышающее давление насыщенных паров изопрена при температуре полимеризации (при нормальном давлении температура кипения изопрена $T_b = 34.1^\circ\text{C}$). Заданная производительность оборудования по полиизопрену обеспечивается размещением в технологической платформе необходимого числа реакторов. В ряде случаев полиизопрен требуемого качества удавалось синтезировать при увеличении высоты неподвижного слоя в реакторах до 6 мм [22, 25, 26], а также при осуществлении процесса в две стадии, в каскаде реакторов форполимеризатор (аппарат с перемешиванием) – реактор с неподвижным слоем [26].

Настоящая работа ставит своей целью обобщение полученных результатов и определение оптимальных режимов реакторов для блочной полимеризации изопрена, сочетающих высокую интенсивность процесса с характеристиками, обеспечивающими требуемое качество синтезируемого полимера.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве примера аппаратного оформления процесса блочной полимеризации изопрена, протекающего в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима [17], в работах [19–21] использовали реактор периодического действия в виде цилиндра большого диаметра ($D = 0.3$ м) и малой высоты (диска), выполненный внутри (в теле) охлаждаемой технологической платформы [16]. Содержание этого цикла работ составляло исследование профилей температур и конверсий в реакторе в слоях различной высоты.

Уравнения, описывающие изменение во времени и по вертикальной координате температуры реакционной смеси и конверсии в условиях протекающей экзотермической реакции, имеют вид [19, 22, 26]:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - U) C_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - U) \quad (2)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} T|_{\tau=0} &= T_0, \quad U|_{\tau=0} = 0, \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=h} &= \alpha (T|_{x=h} - T_R), \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где T , T_0 – соответственно локальная и начальная температуры реакционной смеси (мономера и катализатора); x – текущая по высоте слоя координата; Q – удельная теплота полимеризации; c_p , ρ , λ – соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности мономера; E – энергия активации процесса полимеризации; z – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса; R – универсальная газовая постоянная; U – конверсия (степень

превращения мономера в полимер): $U = \frac{C_0 - C}{C_0}$,

C_0 , C – начальная и текущая концентрации мономера в смеси; $T|_{x=h} = T_W$, T_R – соответственно температура стенки реактора и температура хладагента в рубашке реактора; α – коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора; h – высота слоя реакционной смеси.

Расчеты выполнены при следующих значениях физических свойств изопрена (количество катализатора в смеси ничтожно мало) и кинетических параметров стереоспецифической полимеризации изопрена в массе [19, 20]: $c = 2.25$ кДж/(кг·К), $\rho = 680$ кг/м³, $\lambda = 0.13$ Вт/(м·К), $Q = 74.8$ кДж/моль, $[C_5H_8] = C_0 = 10$ моль/л, $R = 8.314$ Дж/(моль·К), $z = 1.209$ 1/с; $E = 20.67$ кДж/моль; $[Nd] = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л [17]. Коэффициент теплоотдачи, вычисленный при скорости движения воды в рубашке реактора $w = 0.175$ м/с и объемном расходе $V_R = 0.26$ м³/с, составил [22, 26]: $\alpha = 1500$ Вт/(м²·К). Чтобы исключить полимеризацию на стадии перемешивания мономера и катализатора, начальная температура реакционной смеси выбрана отрицательной: $T_0 = -40^\circ\text{C}$. Максимальная температура полимеризации ограничивалась значением $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$ [18].

Экспериментально, а затем теоретическим путем [20–22] установлено, что близкое к однородному распределение температуры по вертикальной координате обеспечивается при высоте слоя в реакторе $h = 3$ мм и низкой температуре

хладагента в рубашке реактора ($T_R \approx T_W = 20-30^\circ\text{C}$). Достижимая в этом режиме за время 20–30 мин конверсия составляет $U_{av} = 0.3-0.45$. Для полимеризации до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в этом режиме требуется не менее 1.5–2 ч. Увеличить скорость процесса можно путем увеличения температуры хладагента. На рис. 1 приведены полученные численным решением уравнений (1)–(3) зависимости от времени температуры верха слоя T_T ($T_T = T|_{x=0}$) и средней конверсии

мономера U_{av} при $T_R = 86^\circ\text{C}$ ($T_W = 87^\circ\text{C}$); на рис. 2 построены профили температуры и конверсии в реакторе в этом режиме [20, 22].

Повышение интенсивности процесса отрицательно сказывается на однородности температурного и концентрационного распределения: профили температуры становятся неоднородными в начальной стадии и выравниваются лишь начиная со второй половины процесса (рис. 2). В работах [22–26] исследовалась возможность по-

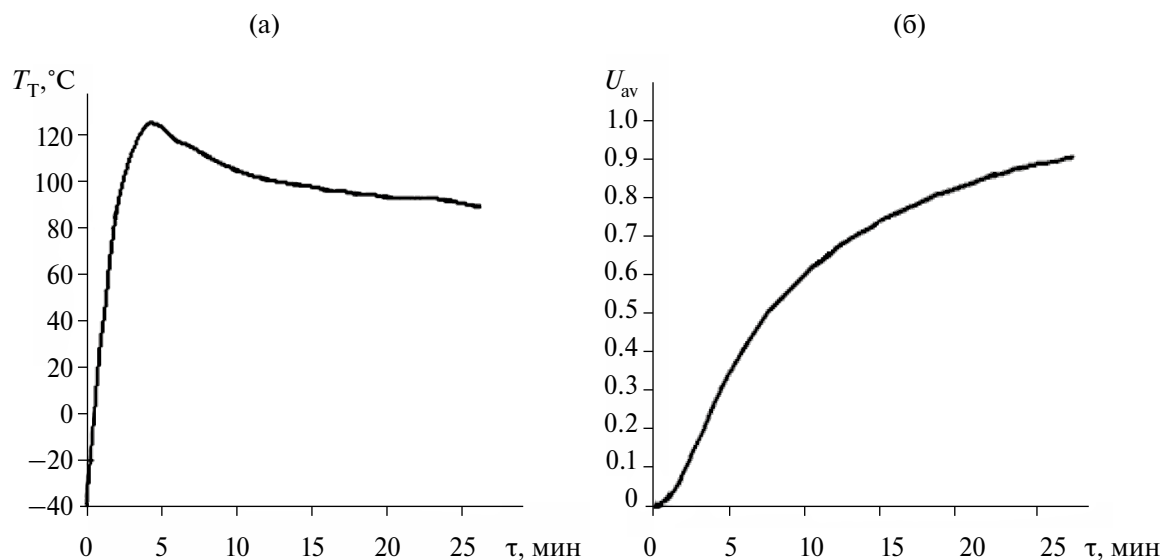


Рис. 1. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 3$ мм): $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 86^\circ\text{C}$.

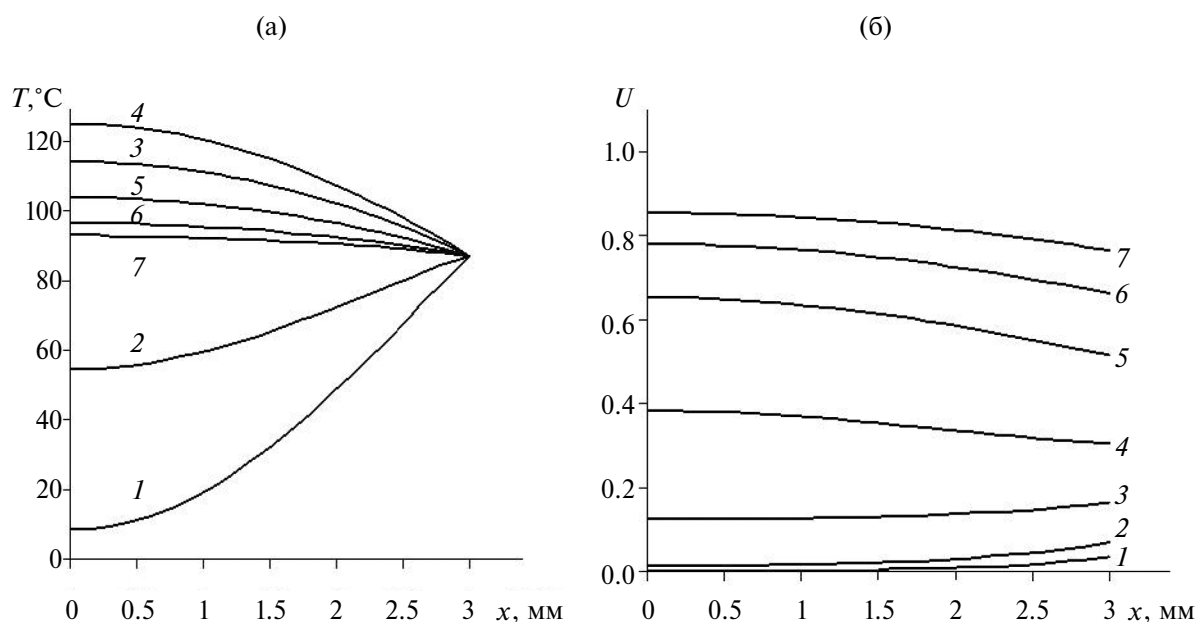


Рис. 2. Профили температуры T и конверсии U по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 3$ мм) в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 86^\circ\text{C}$): 1 – $\tau = 0.5$ мин, 2 – $\tau = 1$ мин, 3 – $\tau = 2.5$ мин, 4 – $\tau = 5$ мин, 5 – $\tau = 5$ мин, 6 – $\tau = 15$ мин, 7 – $\tau = 20$ мин.

вышения эффективности процесса (увеличения производительности оборудования) путем увеличения высоты слоя в реакторе до 6 мм. На рис. 3 и 4 приведены расчетные зависимости от времени температуры верха слоя T_T и средней конверсии мономера U_{av} при $h = 6$ мм, $T_R = 34^\circ\text{C}$ ($T_w = 35^\circ\text{C}$); на рис. 4 построены профили температуры и конверсии в реакторе в этом же режиме. Точками на рис. 3 отмечены экспериментальные данные. Методика эксперимента описана в работе [22].

В работах [22, 23, 26] предложено использовать ступенчатый температурный режим реак-

тора при высоте слоя $h = 6$ мм. В первой половине процесса, аналогично режиму на рис. 3 и 4, температура хладагента устанавливается равной $T_R = T_{R1} = 34^\circ\text{C}$. Начиная от момента, обусловленного экзотермическим эффектом спада температурного максимума, температура хладагента увеличивается: $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$. Численное значение температуры T_{R2} найдено из условия неперевышения максимально допустимой температуры полимеризации: $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$. На рис. 5 и 6 приведены соответственно зависимости от времени температуры верха слоя T_T и средней

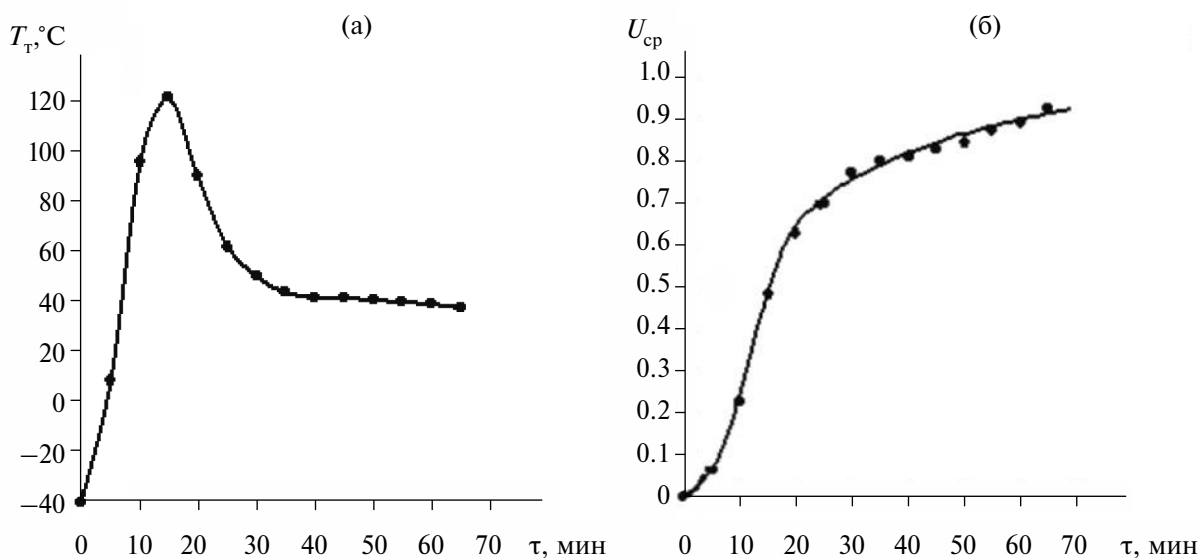


Рис. 3. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм): $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 34^\circ\text{C}$ ($T_w = 35^\circ\text{C}$).

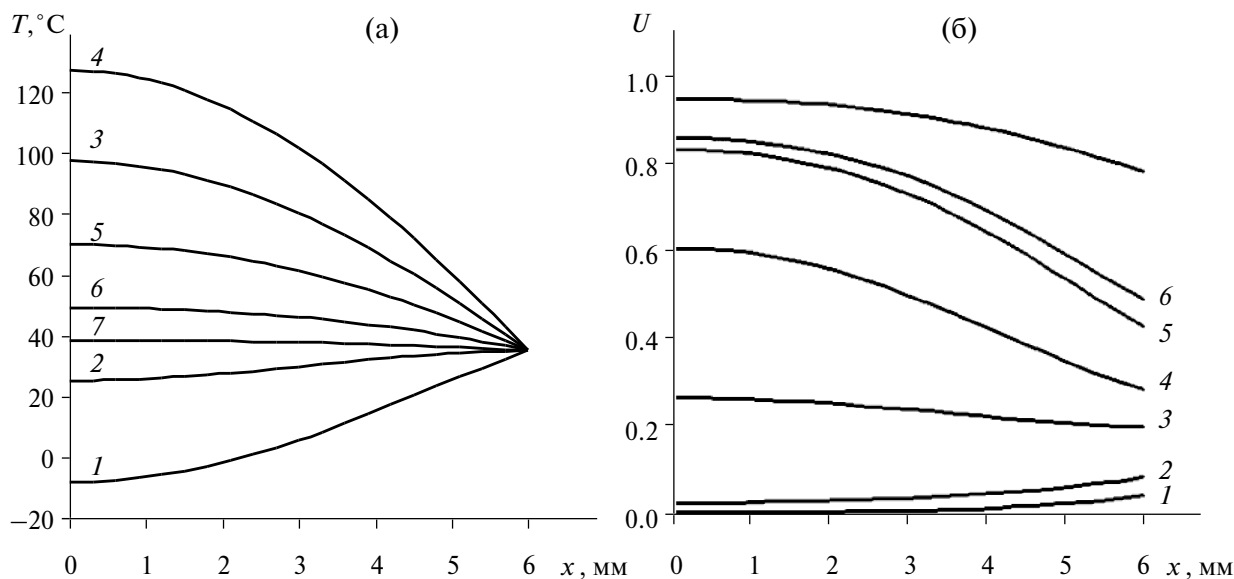


Рис. 4. Профили температуры T и конверсии U по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 34^\circ\text{C}$): 1 – $\tau = 2$ мин, 2 – $\tau = 5$ мин, 3 – $\tau = 10$ мин, 4 – $\tau = 15$ мин, 5 – $\tau = 25$ мин, 6 – $\tau = 30$ мин, 7 – $\tau = 68$ мин.

конверсии мономера U_{av} , а также профили температуры $T(x)$ и конверсии $U(x)$ в обсуждаемом режиме [26].

При переходе от температурного режима реактора с постоянной температурой хладагента $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ (рис. 3) к ступенчатому температурному режиму $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ (рис. 5) общее время полимеризации существенно сокращается. В первом случае $\tau_{gen} = 69.1$ мин, во втором $\tau_{gen} = 55.4$ мин.

Чтобы облегчить отвод тепла реакции, полимеризацию часто разделяют на две стадии: форполимеризацию и окончательную полимеризацию [2, 6–8]. В работе [26] исследована возможность блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов форполимеризатор (аппарат с мешалкой скребкового типа) – реактор с неподвижным слоем. При конверсиях $U_{av} = 0.1–0.15$ полупродукт перегружается из форполимеризатора в малообъемные реакторы с неподвижным

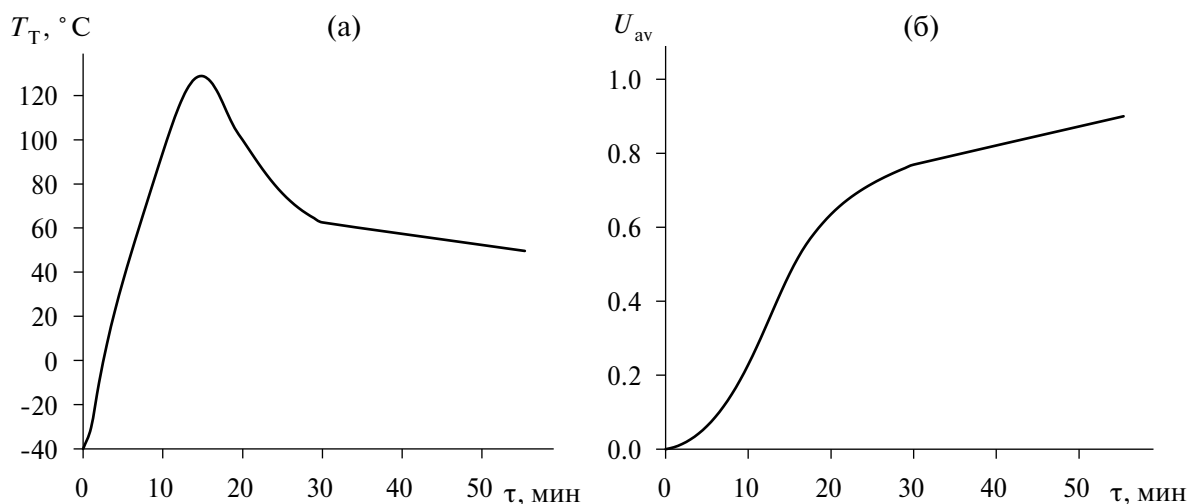


Рис. 5. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в процессе блочной полимеризации изопрена при ступенчатом изменении температуры хладагента: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин.

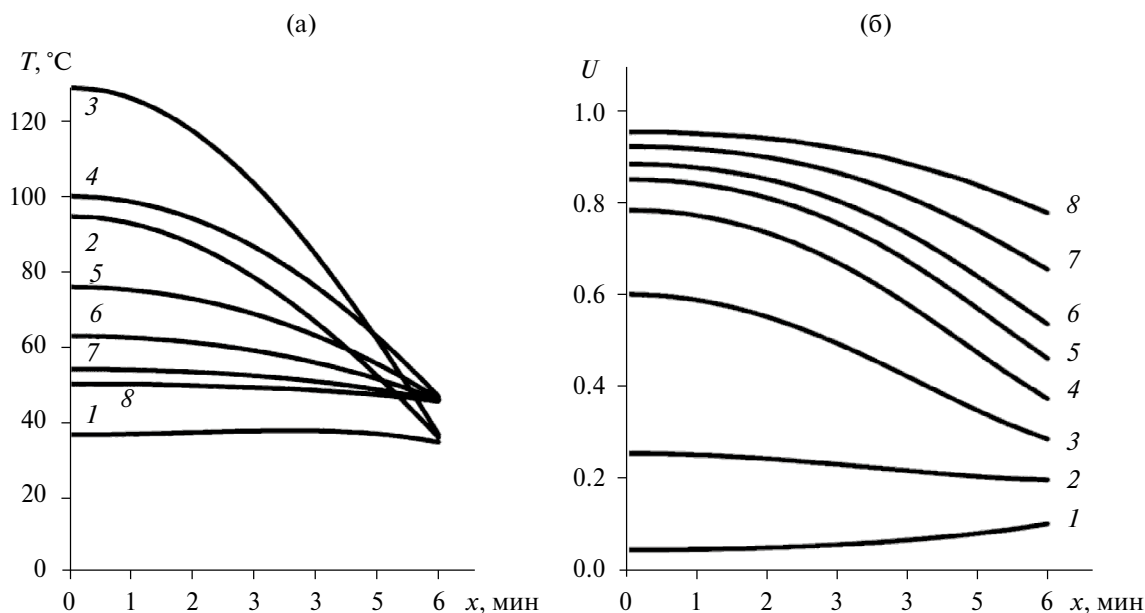


Рис. 6. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) при ступенчатом изменении температуры хладагента в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин): 1 – $\tau = 5$ мин, 2 – $\tau = 10$ мин, 3 – $\tau = 15$ мин, 4 – $\tau = 20$ мин, 5 – $\tau = 25$ мин, 6 – $\tau = 30$ мин, 7 – $\tau = 40$ мин, 8 – $\tau = 55$ мин.

слоем высотой $h_2 = 6$ мм [15, 16]. Для расчета зависимостей от времени средней температуры T_{av} и средней конверсии U_{av} в первой стадии процесса использовали уравнения:

$$c_p \rho \frac{dT_{av}}{d\tau} = -K_v (T_{av} - T_R) + Q \exp\left(-\frac{E}{RT_{av}}\right) (1 - U_{av}) C_0, \tag{4}$$

$$\frac{dU_{av}}{d\tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT_{av}}\right) (1 - U_{av}), \tag{5}$$

$$T_{av}|_{\tau=0} = T_0, \quad U_{av}|_{\tau=0} = 0, \tag{6}$$

где $K_v = K \frac{F}{V}$ – приведенный коэффициент теплопередачи; K – коэффициент теплопередачи; F – площадь поверхности теплообмена; V – объем слоя.

Коэффициент теплопередачи K определяли по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_2}}, \tag{7}$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора; α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к реагирующей среде; δ – толщина стенки реактора; λ_w – коэффициент теплопроводности материала стенки реактора.

Высоту слоя в реакторе с интенсивным перемешиванием h_1 определяли исходя из заданной стандартной производительности оборудования по изопрену ($G = 20$ кг/ч). При $D = 0.3$ м и $h_1 = 0.26$ м. Режимные параметры блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в каскаде реакторов, найденные

численным решением совмещенной задачи (4)–(6) и (1)–(3), составили (при $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/(м²·К), $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$, $h_2 = 6$ мм): $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $U_1 = 0.15$, $\tau_1^{\max} = 7.8$ мин, $T_{R2} = 35^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 59.3$ мин, $\tau_{\text{ген}} = 67.1$ мин. Индексами 1 и 2 обозначены соответственно первая и вторая стадии процесса. Профили температуры и конверсии во второй стадии процесса близки к кривым, наблюдавшимся в реакторе для блочной полимеризации изопрена в режиме ступенчатого изменения температуры хладагента (рис. 6).

Обратимся далее к анализу полученных результатов.

Повышение интенсивности процесса увеличивает неоднородность температурного и концентрационного распределения по высоте, что может явиться причиной снижения качества готового продукта.

В табл. 1 приведены физико-химические свойства лабораторных образцов полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации изопрена в реакторах с тонким ($h = 3$ мм) и “толстым” ($h = 6$ мм) слоем.

Характеристическую вязкость растворов образцов полимера в толуоле $[\eta]$ оценивали с помощью вискозиметра Уббелюде при 25°C . Анализ микроструктуры полиизопрена проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum 100, параметры молекулярно-массового распределения определяли на гель-хроматографе Waters системы Breeze.

Видно, что свойства образцов полиизопрена, синтезированных в реакторе с “толстым” слоем ($h = 6$ мм) в режиме ступенчатого изменения температуры хладагента, обозначенном в табл. 1 как режим 1, практически не отличаются

Таблица 1. Физико-химические свойства лабораторных образцов цис-1.4-полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации в различных режимах

Свойства	Условия полимеризации: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $U_U = 0.9$		
	$h = 3$ мм, $T_R = 86^\circ\text{C}$ $\tau_{\text{ген}} = 26.7$ мин,	$h = 6$ мм, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин, $\tau_{\text{ген}} = 55.4$ мин (режим 1)	$h = 6$ мм, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин (режим 2)
P1.4, мас. %	97.8–98.1	96.8–97.6	97.5–98
P3.4, мас. %	1.9–2.2	1.9–2.5	1.8–2.2
Pg, мас. %	0	0.54–0.7	0.5–0.7
Mn $\times 10^{-3}$	650	580–654	580–620
Mw $\times 10^{-3}$	1600–1750	1850–1980	1780–1920
Pa, мас. %	0.9	1.2–2.0	1.2–2.0
Pb, мас. %	65.7	64.1	62.1
$[\eta]$, дл/г	11.0	9.5–10.0	9.5–10.0

от свойств образцов, синтезированных в реакторе с тонким слоем ($h = 3$ мм). Образующиеся в обоих режимах полимеры характеризуются близкими значениями молекулярных масс и содержания 3,4-звеньев. Максимальный перепад температур по высоте в реакторе с “толстым” слоем во второй половине процесса (рис. 6) составляет 15 К ($\Delta T \leq 15$ К). Можно полагать, что достигнутый перепад температур не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полиизопрена.

Обозначим символом τ_{15} продолжительность периода времени, в течение которого перепад температур по высоте слоя составляет величину 15 К. Оптимальным режимом процесса блочной полимеризации изопрена будет режим, временная продолжительность которого минимальна при ограничении на допустимую неоднородность температур по высоте слоя:

$$\tau_{\text{gen}} = f(T_{R1}, T_{R2}) \longrightarrow \min, \quad (8)$$

$$\frac{\tau_{15}}{\tau_{\text{gen}}} \geq 0.5. \quad (9)$$

Ограничение (9) является дополнительным к ограничению $T_{\text{max}} = 130^\circ\text{C}$ и означает, что отношение временного периода, в течение которого перепад температур по высоте слоя не превышает 15 К к общей продолжительности процесса полимеризации, должно быть не менее 0.5. Другими словами, величина $\Delta T = 15$ К характеризует допустимую неоднородность температур во второй половине процесса.

Рассмотрим далее результаты проведенного вычислительного эксперимента.

На рис. 7 приведены зависимости от времени температуры T_T и средней конверсии мономера U_{av} в оптимальном режиме процесса, полученные численным решением уравнений (1)–(3), удовлетворяющие целевой функции (8) с ограничением (9).

Общая продолжительность процесса в оптимальном режиме (рис. 7) несколько превышает аналогичный показатель в режиме 1, найденном эмпирически только исходя из условия $T \leq T_{\text{max}}$ (рис. 5). Действительно, требование улучшения однородности температур (ограничение (9)) влечет за собой снижение температуры хладагента T_{R2} и увеличивает время полимеризации. Температурный режим 1, иллюстрированный зависимостями на рис. 5 и 6, не удовлетворяет ограничению (9). Это следует из сопоставления кривых на рис. 6 и 8. На рис. 8 построены профили температуры и конверсии в оптимальном режиме блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем – режиме 2.

Видно, что кривые на рис. 8 отличаются большей однородностью температурного и концентрационного распределения.

Большой интерес представлял анализ процесса полимеризации в каскаде реакторов. На рис. 9 приведены совмещенные по стадиям зависимости от времени температуры T_T и средней конверсии мономера U_{av} в каскаде реактор с перемешиванием – реактор с неподвижным слоем в оптимальном режиме (далее режим 3).

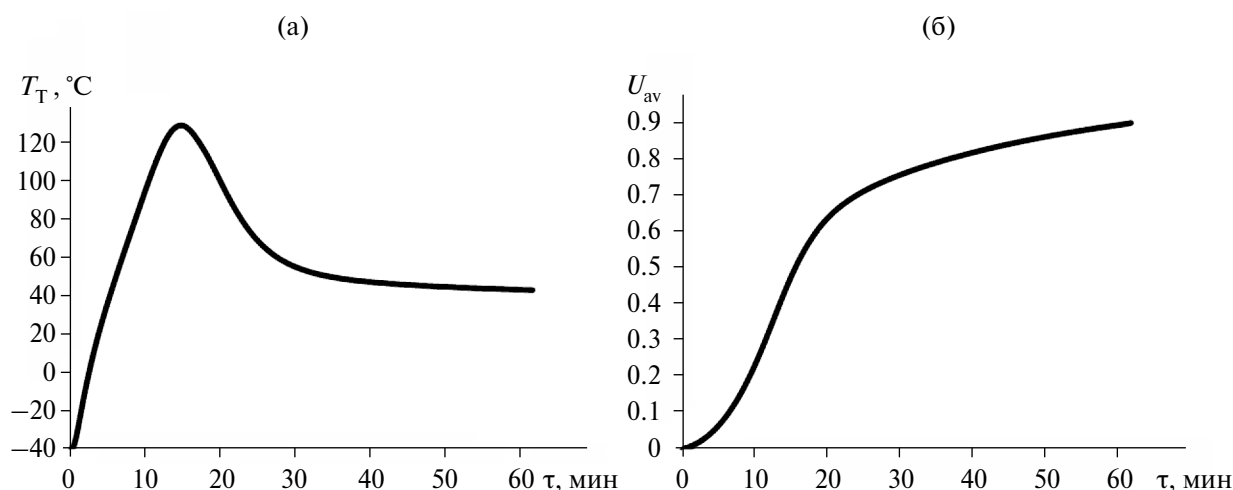


Рис. 7. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин.

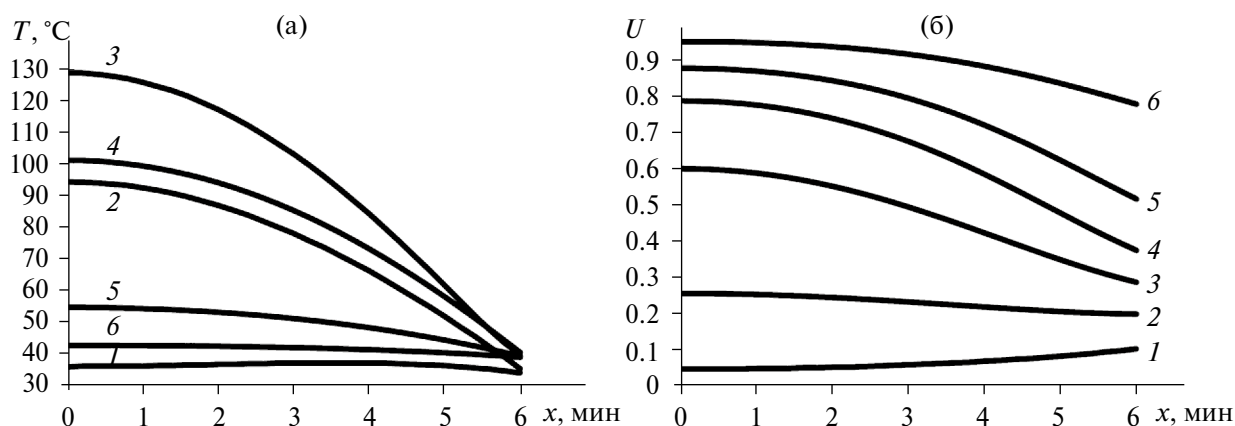


Рис. 8. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин): 1 – $\tau = 5$ мин, 2 – $\tau = 10$ мин, 3 – $\tau = 15$ мин, 4 – $\tau = 20$ мин, 5 – $\tau = 30$ мин, 6 – $\tau = 61$ мин.

Эти зависимости, а также профили температур и конверсий в различные моменты времени (рис. 10) получены численным решением оптимизационной задачи (4)–(6), (1)–(3), (8), (9).

Общая временная продолжительность процесса в каскаде реакторов в оптимальном режиме (режиме 3) оказалась больше, чем продолжительность полимеризации в реакторе с неподвижным слоем. При этом не учитывалось время, которое необходимо затратить на перемещение полупродукта из реактора с перемешиванием в малообъемные реакторы с неподвижным слоем, а также затраты на дополнительное технологическое оборудование. Основные показатели процесса блочной полимеризации изопрена в найденных опти-

мальных режимах систематизированы в табл. 2.

Можно заключить, что полимеризация изопрена в каскаде реакторов менее эффективна, чем блочная полимеризация в реакторах с неподвижным слоем.

Физико-химические свойства лабораторных образцов цис-1.4-полиизопрена, синтезированных в оптимальном режиме блочной полимеризации – режиме 2, приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, эти образцы характеризуются хорошими качественными показателями – высокими значениями молекулярных масс и низким содержанием 3.4-звеньев. Приближение режима полимеризации к более равномерному по температуре обеспечивает

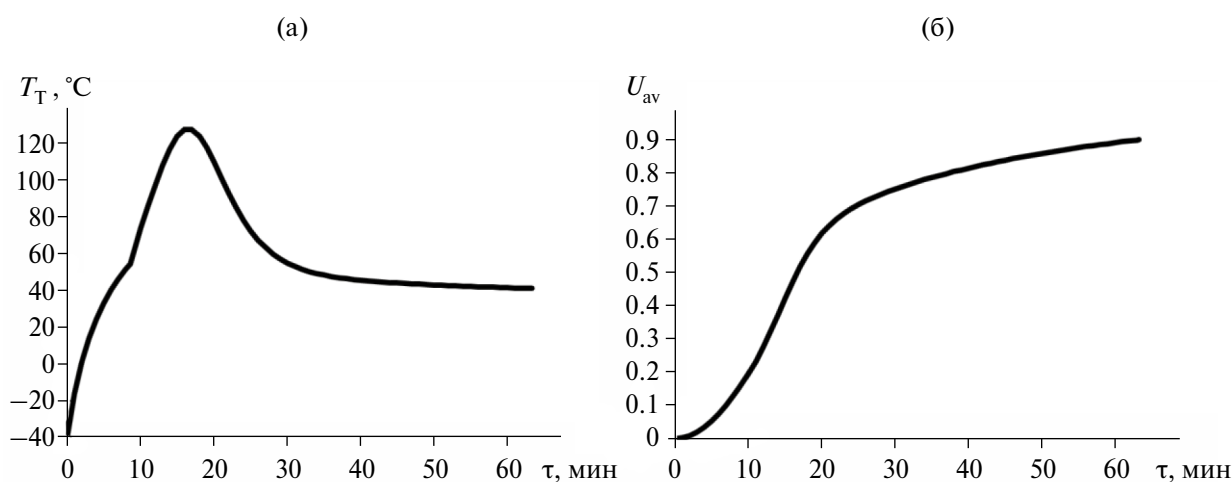


Рис. 9. Совмещенные по стадиям зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов: I стадия – реактор с перемешиванием ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/(м²·К), $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 8.6$ мин, $U_1 = 0.15$), II стадия – реактор с неподвижным слоем ($h_2 = 6$ мм, $\alpha = 1500$ Вт/(м²·К), $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 54.6$ мин), $\tau_{gen} = 63.2$ мин.

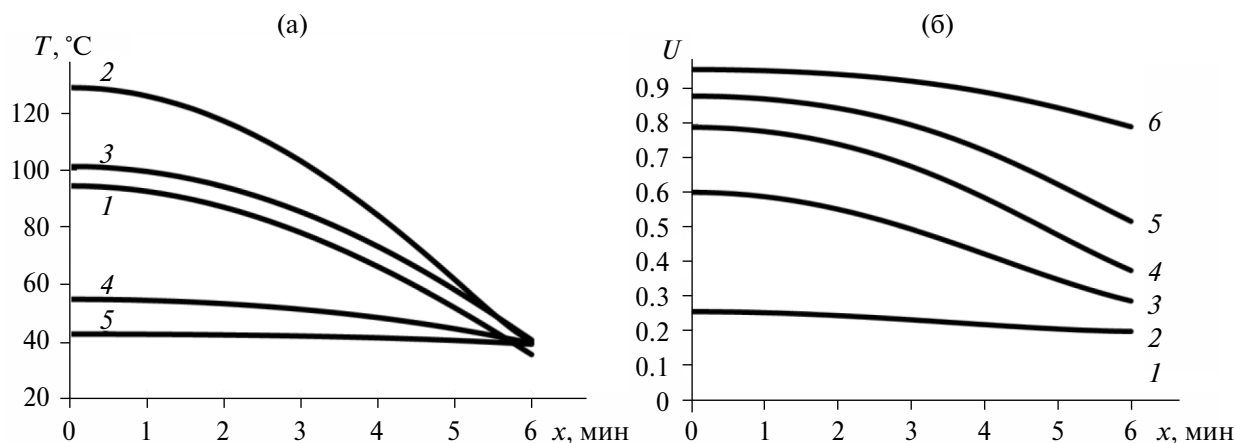


Рис. 10. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов: I стадия – реактор с перемешиванием ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/(м²·К), $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 8.6$ мин, $U_1 = 0.15$), II стадия – реактор с неподвижным слоем ($h_2 = 6$ мм, $\alpha = 1500$ Вт/(м²·К), $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 54.6$ мин) в оптимальном режиме в различные моменты времени: 1 – $\tau = 10$ мин, 2 – $\tau = 15$ мин, 3 – $\tau = 20$ мин, 4 – $\tau = 30$ мин, 5 – $\tau = 63$ мин.

Таблица 2. Показатели реакторов для блочной полимеризации изопрена в оптимальных температурных режимах ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$, $U_U = 0.9$)

Показатели	Температурный режим	
	Реактор с неподвижным слоем: режим 2 по рис. 7 и 8	Каскад реакторов: режим 3 по рис. 9 и 10
τ_1 , мин	—	8.6
τ_2 , мин	14.8	54.6
τ_{15} , мин	30.2	31.2
τ_{gen} , мин	61.4	63.2
τ_{15}		
τ_{gen}	0.51	0.51

некоторое снижение содержания в полимере 3.4-звеньев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимальными режимами реакторов для блочной полимеризации изопрена, протекающей в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима, являются температурные параметры реактора с неподвижным слоем, а также каскада форполимеризатор – реактор с неподвижным слоем, обеспечивающие минимальное время полимеризации при ограничении на допустимый перепад температур по высоте слоя. В качестве показателя, характеризующего допустимую неоднородность температур слоя, принят перепад температур по высоте слоя во второй половине полимеризационного процесса, равный $\Delta T = 15$ К.

Оптимальный режим блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в реакторе с неподвижным слоем высотой 6 мм

предусматривает ступенчатое увеличение температуры хладагента в определенные моменты времени: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$; общее время процесса $\tau_{\text{gen}} = 61.4$ мин. Оптимальный режим блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в каскаде реакторов предусматривает проведение процесса в две стадии: I стадия – полимеризация в реакторе с перемешиванием до конверсии $U_1 = 0.15$ ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$), II стадия – полимеризация в реакторах с неподвижным слоем при постоянной температуре хладагента ($h_2 = 6$ мм, $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$); общее время процесса $\tau_{\text{gen}} = 63.2$ мин.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация мономера, моль/л
c_p	удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
D	диаметр реактора, м
E	энергия активации процесса полимеризации, Дж/моль

F	площадь поверхности, м ²
G	производительность, кг/ч
h	высота слоя, м
K	коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
K_v	приведенный коэффициент теплопередачи, Вт/(м ³ ·К)
M_n	среднечисловая молекулярная масса
M_w	среднемассовая молекулярная масса
P_a	массовая доля фракций в полимере с молекулярной массой $M_n \leq 3 \times 10^4$, мас. %
P_b	массовая доля фракций в полимере с молекулярной массой $M_n \geq 10^6$, мас. %
P_g	массовая доля гель-фракции в полимере, мас. %
$P_{1.4}$	массовая доля цис-1.4-звеньев в полимере, мас. %
$P_{3.4}$	массовая доля 3.4-звеньев в полимере, мас. %
Q	удельная теплота полимеризации, Дж/моль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
T	температура, К, °С
T_R	температура хладагента в рубашке реактора, К, °С
T_w	температура стенки реактора, К, °С
U	конверсия (степень превращения мономера в полимер)
V	объем слоя, м ³
V_R	объемный расход, м ³ /с
w	скорость движения воды в рубашке реактора, м/с
x	текущая по высоте слоя координата, м
z	предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, 1/с
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
α_1	коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора, Вт/(м ² ·К)
α_2	коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к реагирующей среде, Вт/(м ² ·К)
δ	толщина стенки реактора, м
$[\eta]$	характеристическая вязкость, дл/г
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1, 2	номера стадий (режимов)
15	перепад температур, равный 15 К
av	среднее значение
b	кипение

g	гель-фракция
gen	общее значение
max	максимальное значение
min	минимальное значение
T	верх (верхняя часть) слоя
U	конечное значение
W	стенка реактора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М. Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008.
2. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка. М.: Интеллект, 2011.
3. Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
4. Высокомолекулярные соединения / под ред. А.Б. Зезина. М.: Юрайт, 2023.
5. Zhou Y.N., Li J.J., Wu Y.Y., Luo Z.H. Role of external field in polymerization: mechanism and kinetics // Chem. Reviews. 2020. V. 120. № 5. P. 2950.
6. Рейхсфельд В.О., Шеин В.С., Ермаков В.И. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука. Л.: Химия, 1985.
7. Harper Ch. Handbook of plastics technologies. The complete guide to properties and performance. McGraw-Hill Professional, 2006.
8. Odian G. Principles of Polymerization. Wiley, 2004.
9. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Ziganshina A.S. Макрокинетика процесса получения полибутадиена на подготовленной в турбулентных потоках титановой каталитической системе Циглера-Натты // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 659]
10. Vent D.P., Lopatin A.G., Brykov B.A. Reactor dynamics of suspension polymerization of styrene // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 886. [Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А. Реакторная динамика процесса суспензионной полимеризации стирола // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 615]
11. Young R.J., Lowell P.A. Introduction to Polymers. Boca Raton: CRC Press. 2011.
12. Doerr A.M., Burroughs J.M., Gitter S.R. Advances in Polymerizations Modulated by External Stimuli // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 14457.
13. The mass polymerization of isoprene under the rare

- earth catalyst effect. Pat. 85102250 China. 2012.
14. Хуан Б. Способ синтеза полиизопрена, характеризующегося высоким уровнем содержания транс-1,4 звеньев. Пат. 2395528 РФ. 2010.
 15. Елфимов В.В. Способ полимеризации изопрена в малообъемных ячейках. Пат. 2563844 РФ. 2015.
 16. Самсонов А.Г. Устройство для полимеризации изопрена в массе. Пат. 2617411 РФ. 2017.
 17. Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дьячкова Е.С. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 16.
 18. Carbonaro A. Isoprene polymerization process. Pat. 4696984 USA. 1987.
 19. Елфимов В.В., Юленец Ю.П., Марков А.В. Математическая модель процесса полимеризации изопрена в массе // Каучук и резина. 2015. № 4. С. 38.
 20. Elfimov V.V., Markov A.V., Yulenets Yu.P. Bulk polymerization of isoprene in apparatuses with a fixed bed of the reaction mixture // Polymer Science. Ser. B. 2016. V. 58. № 3. P. 238. [Елфимов В.В., Марков А.В., Юленец Ю.П. Полимеризация изопрена в массе в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси // Высокомол. соединения. Серия Б. 2016. Т. 58. № 3. С. 238]
 21. Елфимов В.В., Юленец Ю.П., Марков А.В., Елфимов П.В., Аветисян А.Р. Блочная полимеризация изопрена в опытно-промышленных условиях // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 37 (63). С. 47.
 22. Yulenets Yu.P., Markov A.V., Krasnoborod'ko D.A. Rising the Efficiency of the Isoprene Bulk Polymerization Apparatuses // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 7. P. 1027. [Юленец Ю.П., Марков А.В., Краснобородько Д.А. Повышение эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена // Журн. прикл. химии. 2020. № 7. С. 988]
 23. Гилевская О.В., Юленец Ю.П. Аппаратурное оформление и режимные параметры процесса блочной полимеризации изопрена // Известия СПбГТИ(ТУ). 2021. № 58 (84) С. 66.
 24. Yulenets Yu.P., Avetisian A.R., Kulishenko R.Yu., Markov A.V. The indirect methods of conversion monitoring throughout polymerization processes in bulk // Cyber-Physical Systems: Design and Application for Industry 4.0. 2021. V. 342. P. 219.
 25. Гилевская О.В., Марков А.В. Математическая модель процесса блочной полимеризации изопрена при неравномерном тепловом режиме реактора // Математич. методы в технологиях и технике. 2022. № 9. С. 35.
 26. Гилевская О.В., Марков А.В. Температурные режимы химического реактора для жидкофазных процессов в неподвижном слое // Известия СПбГТИ(ТУ). 2023. № 66 (92). С. 92.