

# Методы косвенного контроля конверсии в процессах блочной полимеризации

Ю. П. Юленец<sup>1</sup>, А. В. Марков<sup>2</sup>

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

<sup>1</sup>e-mail: sa@sa.lti-gti.ru, <sup>2</sup>e-mail: markov-av@yandex.rul

**Аннотация.** Рассмотрено два метода непрерывного контроля конверсии в процессах блочной полимеризации (на примере блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным тонким слоем реакционной смеси). Оба метода основаны на оценке конверсии по косвенным характеристикам полимеризационного процесса. В соответствии с первым методом, косвенными характеристиками выбраны температура верха слоя и температура стенки реактора; в соответствии со вторым методом, для контроля конверсии достаточно измерять и анализировать текущую температуру верха слоя.

**Ключевые слова:** блочная полимеризация; контроль конверсии; косвенные методы

## I. ВВЕДЕНИЕ

Блочная полимеризация осуществляется в среде самого мономера в присутствии инициаторов или катализаторов. Отсутствие разбавителей обеспечивает максимально возможную чистоту готового продукта и исключает необходимость в аппаратуре для их рецикла. За счет использования максимальной концентрации мономера при блочной полимеризации достигается максимальная скорость и максимальная глубина превращения. Однако, блочная полимеризация, широко распространенная в производстве ряда полимеров и сополимеров, не нашла применения в производстве диеновых каучуков. Причинами такого состояния вопроса являются очень большие значения вязкости реакционной среды, исключающие возможность применения каких-либо перемешивающих устройств, а также повышенная трудность отвода теплоты реакции в условиях высокой скорости полимеризационного процесса.

В работах [1–3] показаны технико-экономические преимущества каталитического процесса синтеза цис-1,4-полиизопрена методом блочной полимеризации изопрена в аппаратах с неподвижным тонким слоем реакционной смеси. В аппаратах этого типа сравнительно просто решается задача отвода тепла реакции и поддержания рационального теплового режима. Конструктивно наиболее простым аппаратным оформлением процесса является реактор (полимеризационная форма) в виде цилиндра большого диаметра и малой высоты (диска). Однако определенным препятствием на пути внедрения в

практику новой технологии синтеза каучука и, в частности, автоматизации процесса полимеризации является неразработанность методов непрерывного контроля степени превращения (конверсии) мономера в полимер. Действительно, контроль конверсии диэлектрическим методом (по изменению диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  или тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  мономера и полимера [4]) в рассматриваемом случае неприменим, так как диэлектрические свойства изопрена (неполярной жидкости) и полиизопрена (высококачественного диэлектрика) весьма близки:  $\epsilon_1 \approx \epsilon_2 = 2,1$ ;  $\operatorname{tg} \delta_1 \approx \operatorname{tg} \delta_2 = 0,005 \div 0,006$  [5]. Акустический метод, основанный на оценке конверсии по вязкости полимера по Муни [6], работоспособен только как метод контроля периодического действия.

Предметом настоящего исследования является разработка методов непрерывного контроля конверсии по текущим параметрам полимеризационного процесса (на примере блочной полимеризации изопрена).

## II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Будем считать, что теплопроводность стенки полимеризационной формы бесконечно велика, а теплообмен осуществляется по механизму теплопроводности. Предположим также, что константа скорости реакции зависит от температуры по закону Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель  $z$  от температуры не зависит. Математическое описание процесса блочной полимеризации изопрена получено в виде:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qz \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-U)[M]_0 \quad (1)$$

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

с краевыми условиями:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0} = \alpha(T|_{x=x_0} - T_R), \quad \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (3)$$

$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad U|_{\tau=0} = 0.$$

Здесь:  $E$  – энергия активации процесса полимеризации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$ ,  $T_0$  – соответственно

локальная и начальная температуры реакционной смеси;  $T_R$  – температура хладагента (воды);  $x$  – текущая по высоте слоя координата;  $x_0$  – высота слоя реакционной смеси;  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  – соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности реакционной смеси;  $Q$  – удельная теплота полимеризации;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от воды к стенке реактора;  $\tau$  – время,  $U$  – конверсия мономера:  $U = ([M]_0 - [M])/[M]_0$ ;  $[M]_0$ ,  $[M]$  – соответственно начальная и текущая концентрации изопрена в реакционной смеси.

Система уравнений (1)–(3) решалась численно при следующих значениях свойств реакционной смеси изопрен – каталитическая система на основе

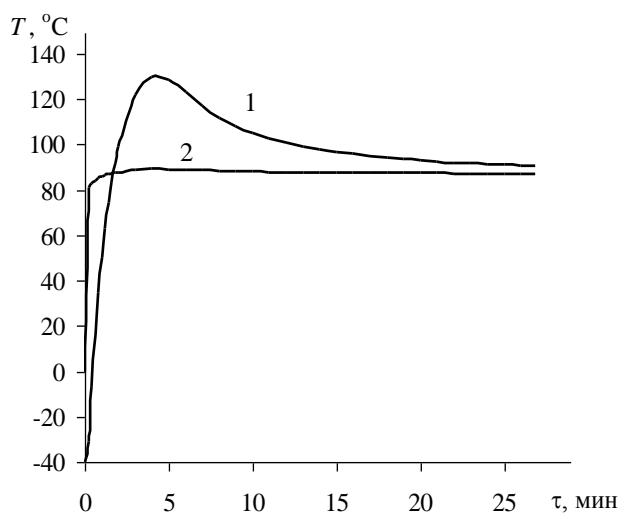


Рис. 1. Зависимости от времени температуры верхнего слоя  $T_\tau$  (1), температуры стенки реактора  $T_w$  (2) и средней конверсии  $U_{cp}$  в процессе полимеризации изопрена в реакторе дисковой формы ( $x_0 = 3$  мм) при  $T_0 = -40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$ ,  $T_R = 87^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 1500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Максимальное значение достигнутой температуры определяется долей прореагировавшего к данному моменту времени мономера. После прохождения максимума, вследствие преобладающего по скорости процесса выгорания мономера над процессом вызванного экзотермическим эффектом роста температуры, температура реакционной смеси (кривая 1) резко снижается и далее стремится к температуре стенки реактора  $T_w$ . Температура  $T_w$  (кривая 2), спустя короткое время от начала процесса, приобретает постоянное значение, близкое к температуре хладагента  $T_R$  и в дальнейшем не изменяется.

Из анализа кривых на рис. 1 следует метод непрерывного контроля конверсии (метод 1) оценкой косвенных характеристик процесса – температуры реакционной смеси и температуры стенки реактора, по разности непрерывно контролируемых текущих значений которых определяется зависимость:  $U_{cp} = f(T_\tau - T_w)$ .

бис- (2-этилгексил) фосфата неодима [Nd] и кинети-ческих параметров:  $c_p = 2,25 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ,  $\rho = 680 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\lambda = 0,13 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ,  $Q = 74,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $[M]_0 = 10 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ,  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ,  $z = 1,209 \text{ л}/\text{с}$ ,  $E = 20,67 \text{ кДж}/\text{моль}$ , соотношение мономер-катализатор в смеси:  $[C_5H_8]/[Nd] = 20000$  ( $[Nd] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{л}$ ). Коэффициент теплоотдачи вычислен из условия обеспечения эффективного отвода тепла из объема реактора (диаметр реактора  $D = 0,3 \text{ м}$ ,  $x_0 = 3 \text{ мм}$ ) и составил:  $\alpha = 1500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ; расход воды в рубашке реактора:  $G_R = 0,26 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$ .

На рис. 1 построены зависимости от времени температуры верхнего слоя реакционной смеси  $T_\tau$ , температуры стенки реактора  $T_w(\tau) = T(\tau, x_0)$  и средней конверсии мономера  $U_{cp}$ .

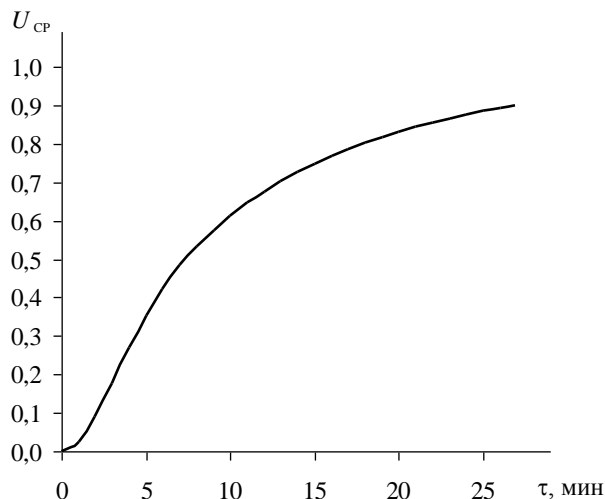


Рис. 2 иллюстрирует пример реализации метода. Измерение и запись температур  $T_\tau(\tau)$  и  $T_w(\tau)$  выполнены с использованием ИК-термометра Testo 845 и измерителя-регулятора ТРМ-202.

Метод 1 обеспечивает удовлетворительную точность (относительная погрешность определения конверсии на заключительном временном интервале процесса полимеризации не превысила 5 %). Недостатком метода 1 является необходимость индивидуальной градуировки зависимости  $U_{cp} = f(T_\tau - T_w)$  применительно к конкретной конструкции реактора, учитывающей высоту слоя реакционной смеси и условия теплоотдачи от стенки полимеризационной формы к хладагенту.

Рассмотрим далее второй метод контроля конверсии. Будем считать, что параметрами и режимом течения хладагента в рубашке обеспечивается постоянство температуры стенки реактора (полимеризационной формы). Математическое описание процесса соответствует уравнениям (1), (2), но с другими краевыми условиями:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad T|_{x=x_0} = T_w, \quad (4)$$

$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad U|_{\tau=0} = 0.$$

Система уравнений (1), (2), (4) решалась численно при значениях свойств реакционной смеси и кинетических параметров, соответствующих рассмотренным при реализации метода 1. На рис. 3 построены профили температуры и конверсии по высоте слоя в различные моменты времени.

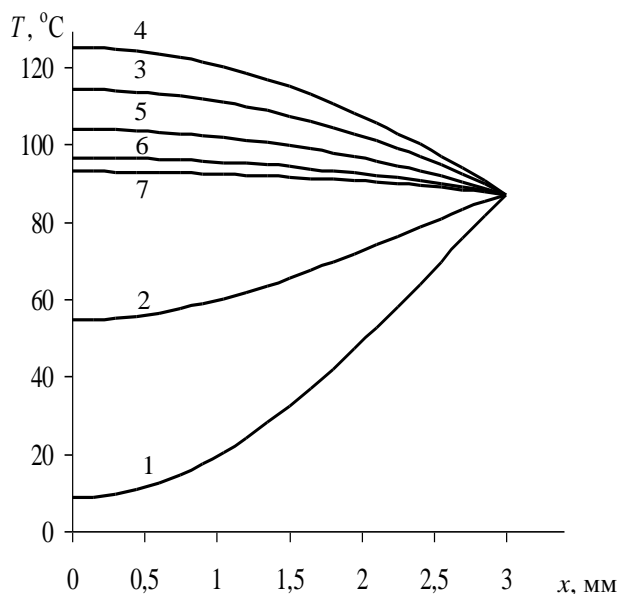


Рис. 3. Профили температуры и конверсии мономера в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе дисковой формы ( $x_0 = 3$  мм) в различные моменты времени ( $T_0 = -40^\circ\text{C}$ ,  $T_w = 87^\circ\text{C}$ ): 1 –  $\tau = 0,5$  мин, 2 –  $\tau = 1$  мин, 3 –  $\tau = 2,5$  мин, 4 –  $\tau = 5$  мин, 5 –  $\tau = 10$  мин, 6 –  $\tau = 15$  мин, 7 –  $\tau = 20$  мин

Распределение конверсии по высоте слоя близко к равномерному на протяжении всего процесса. Профили температуры, сначала неравномерные, во второй половине процесса практически выравниваются. Слабая зависимость локальной температуры от текущей координаты позволяет приближенно считать режим реактора с неподвижным тонким слоем реакционной смеси близким к изотермическому. Тогда  $T(x) = T$ , а уравнение (4) имеет аналитическое решение:

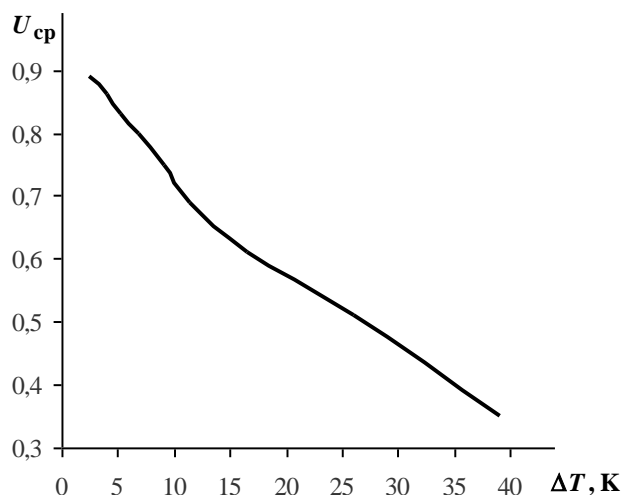
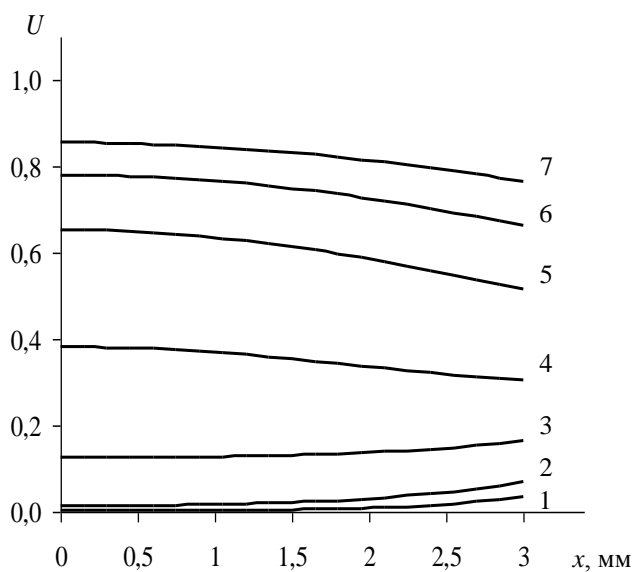


Рис. 2. Контроль конверсии в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе дисковой формы методом 1 – градуировочная кривая. Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 1



$$U(\tau, T) = 1 - \exp \left[ -z\tau \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \right]. \quad (5)$$

В соответствии с изложенным, контроль конверсии методом 2 заключается в вычислении искомого параметра в реальном времени по выражению (5) по измеренным текущим значениям температуры в произвольной точке слоя. Пример реализации метода 2 в сопоставлении с эталоном (введение этанола в реакционный объем, отбор проб из реактора, определение конверсии стандартным

гравиметрическим методом) приведен на рис. 4. Измерение температуры (температуры верхнего слоя  $T_r$ ) и вычисление конверсии  $U$  выполнено с использованием ИК-термометра *Testo* 845 и персонального компьютера.

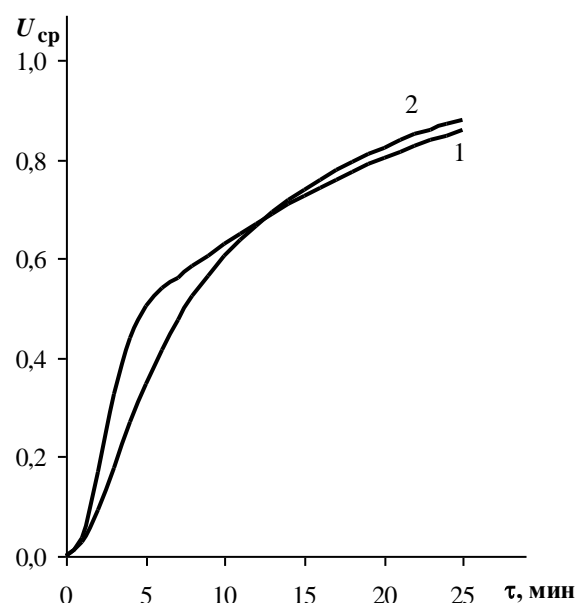
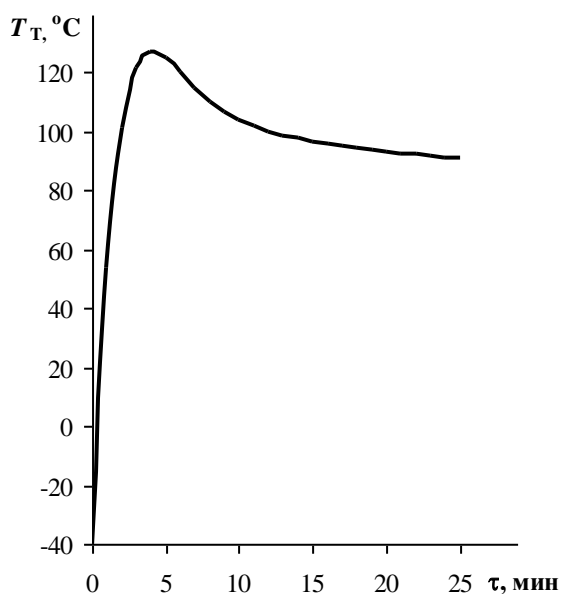


Рис. 4. Контроль конверсии в процессе блочной полимеризации изопрена методом 2 (сопоставление с эталоном) ( $T_0 = -40^\circ\text{C}$ ,  $T_w = 87^\circ\text{C}$ ,  $x_0 = 3$  мм): 1 – метод 2; 2 – стандартный метод (эталон)

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные методы относятся к методам контроля технологического параметра непрямого действия. Их общим объединяющим началом является определение конверсии расчетно-экспериментальным путем – по непрерывно контролируемым косвенным характеристикам полимеризационного процесса в реакторе с неподвижным тонким слоем реакционной смеси. Наиболее высокую точность оба метода демонстрируют на заключительном временном отрезке полимеризации.

В отличие от метода 1, метод 2 не требует градуировки зависимости конверсии от контролируемых в реакторе и отражающих его тепловые характеристики параметры процесса. В соответствии с методом 2 вычисление текущей конверсии осуществляется в реальном времени по строгой аналитической зависимости конверсия – температура реакционной смеси, измеряемой в произвольной точке слоя.

Предложенные методы могут быть использованы для непрерывного контроля конверсии в различных каталитических процессах блочной полимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Елфимов В.В., Марков А.В., Юленец Ю.П. Полимеризация изопрена в массе в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси //Высокомолекулярные соединения. 2016. Сер.Б. Т.58. № 3. С. 1-8.
- [2] Пат. РФ № 2617411 /А.Г.Самсонов, Ю.П. Юленец, В.В.Елфимов и др. Устройство для полимеризации изопрена в массе; Опубл. 25.04.2017. Бюл. № 12.
- [3] Елфимов В.В., Юленец Ю.П., Марков А.В. Блочная полимеризация изопрена в опытно-промышленных условиях //Известия СПб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2016. № 37 (63) . С. 47-50.
- [4] Бугров А.В. Высокочастотные емкостные преобразователи и приборы контроля качества. М.: Машиностроение, 1982. 92 с.
- [5] Физические величины: Справ. /Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Михайлова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
- [6] Franco E., Adamowski C., Buiochi C. Ultrasonic viscosity measurement using the shear-wave reflection coefficient with a novel signal process technique //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. 2010. Vol. 57. P. 1133-1138.