

УДК 519.711.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: alexdes@tpu.ru

Дициклопентадиен – один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза. Полимер, получаемый на его основе, является отличным конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование – Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является его полимеризация в растворе толуола в непрерывном реакторе вытеснения под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$. Смоделирован реактор полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$. Сравнили геометрические параметры адиабатического и изотермического реакторов, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полученного полимера. Определили тип реактора, который является наиболее эффективным. Смоделированные реакторы для двух тепловых режимов работы при достижении максимальной степени превращения имеют равные геометрические параметры. Оптимальными параметрами аппарата при диаметре 0,1 м и длине 3,2 м являются расход раствора 4,1 м³/ч и концентрация мономера 1470 моль/м³, при которых достигается максимальная степень превращения.

Ключевые слова: математическое моделирование, полидициклопентадиен, химический реактор, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение

MATHEMATICAL MODELING OF REACTOR FOR THE POLYMERIZATION OF DICYCLOPENTADIENE IN THE SOLUTION

Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Borisov G.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: alexdes@tpu.ru

Dicyclopentadiene – one of the most important components of the liquid pyrolysis products. The polymer obtained on the basis thereof, it's excellent engineering plastic, however, the only way to obtain products of this substance is reactive injection molding. An alternative technology is its toluene solution polymerization in a continuous tubular reactor under the influence of a catalyst system $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$. Modeled the reactor for polymerization dicyclopentadiene in toluene solution under the influence of the catalyst system $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$. Compared the geometric parameters of the adiabatic and isothermal reactors, molecular weight and molecule weight distribution of the polymer. Determine the type of reactor, which is the most effective use. Modelled thermal reactors for two modes of operation when the maximum degree of conversion have the same geometric parameters. The optimal settings for the device diameter of 0,1 m and a length of 3,2 m are the solution flow rate 4,1 m³/h and 1470 mol/m³ monomer concentration at which the maximum degree of transformation.

Keywords: mathematical modeling, polydicyclopentadiene, chemical reactor, molecular weight, molecular weight distribution

В течение последних 30 лет в сырьевой базе отечественной и мировой нефтехимии ведущая роль принадлежит низшим олефинам – этилену и пропилену. Так, производство этилена в России составляет более 30 млн т/год и постоянно растет [1]. Основным источником их производства служит процесс термического пиролиза углеводородов. Именно на установках пиролиза получают сегодня первичные продукты, обеспечивающие сырьем производство пластических масс, синтетических смол, каучуков и волокон. Но помимо образования основных газообразных продуктов – этилена и пропилена, образуется большое количество побочных продуктов, так называемых жидких продуктов пиролиза (ЖПП). Так, при получении этилена выход ЖПП при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20% [2], а при пиролизе керосино-газойлевых фракций – до 50% [3], т.е. количество жидких продуктов пи-

ролиза зависит от вида перерабатываемого нефтяного сырья.

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства.

Состав жидких продуктов пиролиза зависит не только от режима процесса пиролиза, но и от вида используемого сырья – газа, прямогонного бензина, атмосферного газойля. Так, при использовании атмосферного газойля при пиролизе образуется фракция C_9 с очень низким содержанием дициклопентадиена (ДЦПД) (около 2%), в то время как при использовании прямогонного бензина его содержание может достигать 17...20%. Дициклопентадиен, таким образом, является одним из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза. Полимер, получаемый

на его основе, является отличным конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование, которое является трудоемким и длительным процессом [9].

Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является его полимеризация в растворе толуола в непрерывном реакторе вытеснения под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$.

Непрерывный реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений и продольного перемешивания. При стационарном режиме работы, т.е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. В реакторе идеального вытеснения концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата.

Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [4]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки dV_p для малого промежутка времени dt , т.к. параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве модели был принят идеальный реактор вытеснения, не отягощенный продольным и обратным перемешиванием, работающий в адиабатическом или изотермическом тепловом режиме. Для такой модели наиболее просто составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений.

Из ранее проведенных исследований [5–7] известно, что проведение полимеризации дициклопентадиена и сырья, содер-

жащего этот мономер, при температурах свыше 60°C приводит к получению частично сшитых полимеров, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения. Поэтому одним из ограничений, принятых при моделировании реакционного устройства, является наибольшая достигаемая температура в реакторе, равная 60°C . В качестве растворителя для проведения полимеризации дициклопентадиена в реакторе вытеснения выбран толуол – вещество инертное как по отношению к мономеру, так и к компонентам каталитической системы – TiCl_4 и AlEt_2Cl .

Математическое описание реактора включает в себя уравнения материального баланса по мономеру и компонентам каталитической системы, а также уравнения теплового баланса получения полидициклопентадиена [8].

Полученную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (концентрация мономера в толуоле, расход мономера, диаметр реактора).

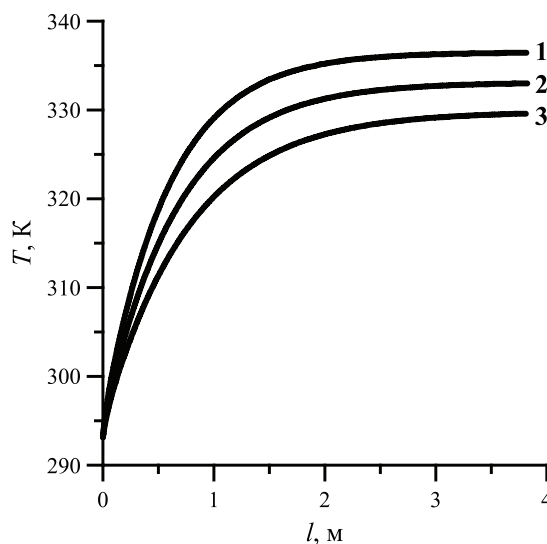


Рис. 1. Зависимость достигаемой температуры при полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %) от концентрации мономера: 1 – 1570, 2 – 1470, 3 – 1370 моль/м³ (адиабатический реактор диаметром 0,1 м, объемный расход раствора мономера в реактор $4,1 \text{ м}^3/\text{ч}$)

Температура, достигаемая в адиабатическом реакторе вытеснения, определяется концентрацией дициклопентадиена в растворе толуола. Определение концентрации мономера, при которой максимальная температура в реакторе составит 60°C , является необходимым условием для определения оптимальных значений расхода раствора мономера и диаметра реактора.

Из рис. 1 видно, что оптимальная концентрация мономера в толуоле составляет 1470 моль/м^3 (кривая 2). При этом значении в реакторе любого диаметра и с любым объемным расходом мономера температура не превысит максимально допустимую. При больших концентрациях мономера выделяется большее количество

тепла, вследствие чего растет температура в реакторе. При меньших концентрациях температура в реакторе ниже, поэтому полимеризация протекает медленнее, а для достижения максимального значения степени превращения требуется большая длина реактора.

Для реакторов с диаметром 0,05; 0,1 и 0,15 м провели анализ степени превращения от объемного расхода (рис. 2). В каждом из реакторов максимальная степень превращения быстрее всего достигается при расходе раствора со скоростью $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ (кривая 1), однако в реакторе диаметром 0,15 м (рис. 2, в) не соблюдается режим идеального вытеснения, поскольку отношение длины трубы к ее диаметру меньше 20.

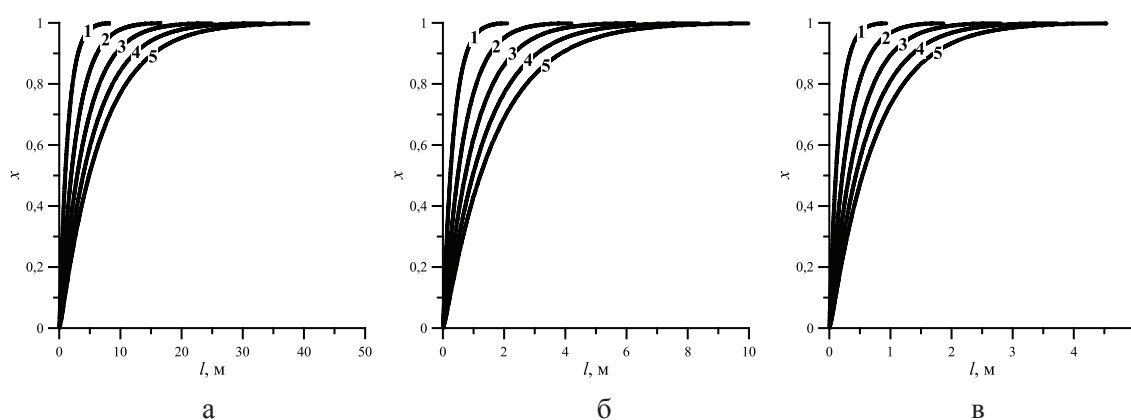


Рис. 2. Результаты моделирования степени превращения при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м^3 под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %) при расходе: 1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – $10,1 \text{ м}^3/\text{ч}$, для адиабатического реактора диаметром: а – 0,05; б – 0,1; в – 0,15 м

Оптимальным выбором является реактор диаметром 0,1 м и длиной 3,2 м при объемном расходе раствора мономера в реактор $4,1 \text{ м}^3/\text{ч}$. В таком реакторе быстро достигается максимальная степень превращения и оптимальная температура (рис. 3), кроме того, такой реактор обладает большей производительностью, по сравнению с реактором, в котором расход раствора мономера составляет $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Кроме того, длина реактора диаметром 0,1 м в несколько раз меньше, чем у реактора диаметром 0,05 м при любом расходе раствора мономера.

Проведение реакции в изотермическом реакторе вытеснения не дает преимуществ по сравнению с адиабатическим реактором, поскольку в изучаемом диапазоне расходов раствора мономера и диаметров реактора скорость процесса остается практически одинаковой как в адиабатическом, так и в изотермическом реакторах (рис. 4). Кроме того, необходимая поверхность те-

плообмена для изотермического аппарата более чем в 10 раз превышает ее номинальное значение.

При оптимальном расходе раствора мономера в реактор наибольшие различия в скорости протекания процесса наблюдаются для адиабатического и изотермического реакторов меньших диаметров.

Место ввода TiCl_4 в адиабатическом реакторе диаметром 0,1 м расположено на расстоянии 0,21 м от впрыска мономера и AlEt_2Cl , т.к. максимальная концентрация каталитического комплекса образуется через 1,5 с после начала процесса.

Проведен анализ молекулярной массы полученного полимера и молекулярно-массового распределения, которые находятся в прямой зависимости от скорости образования активных центров, возникающих под действием каталитического комплекса, и достижения системой стационарного состояния.

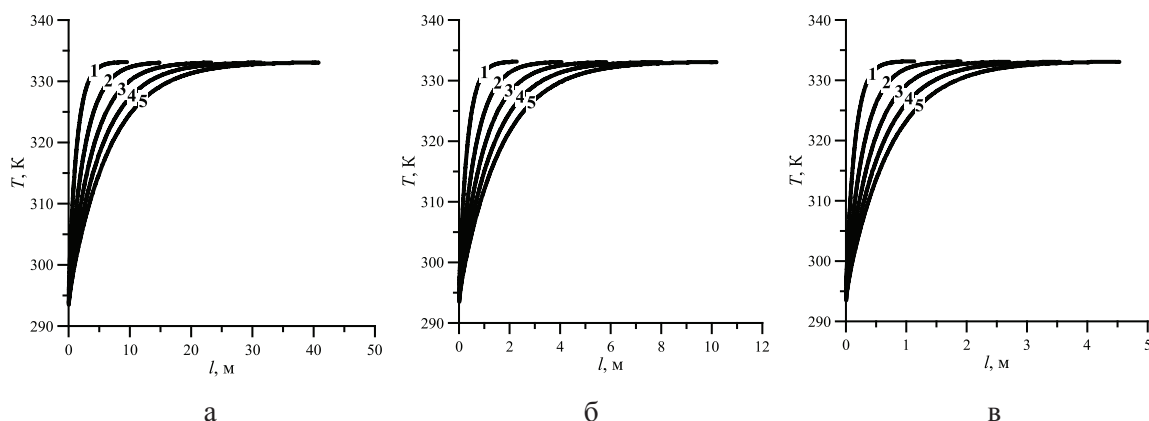


Рис. 3. Результаты моделирования достигаемой температуры при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м^3 под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %) при расходе: 1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – $10,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ для адиабатического реактора диаметром: а – 0,05; б – 0,1; в – 0,15 м

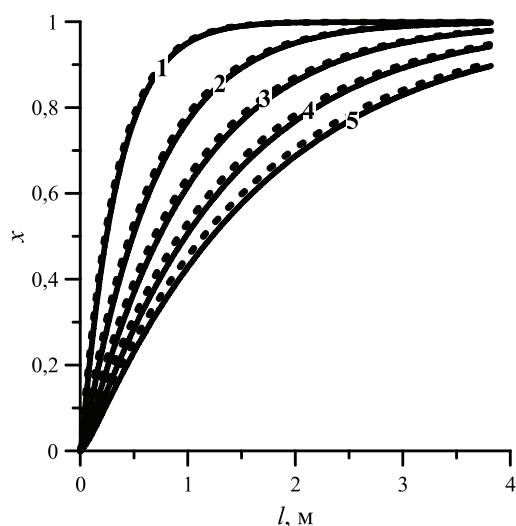


Рис. 4. Результаты моделирования степени превращения при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м^3 под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %) при расходе: 1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – $10,1 \text{ м}^3/\text{ч}$, для адиабатического (—) и изотермического (---) реакторов диаметром 0,1 м

Анализ математической модели показал, что в изотермическом реакторе стационарное состояние достигается быстрее, чем в адиабатическом при равных концентрациях мономера и объемном расходе раствора (рис. 5), следовательно, молекулярно-массовое распределение полученного полимера в этом реакторе будет уже, в то время как средняя молекулярная масса полимера в обоих аппаратах будет одинаковой.

Выводы

Предложена математическая модель адиабатического и изотермического реак-

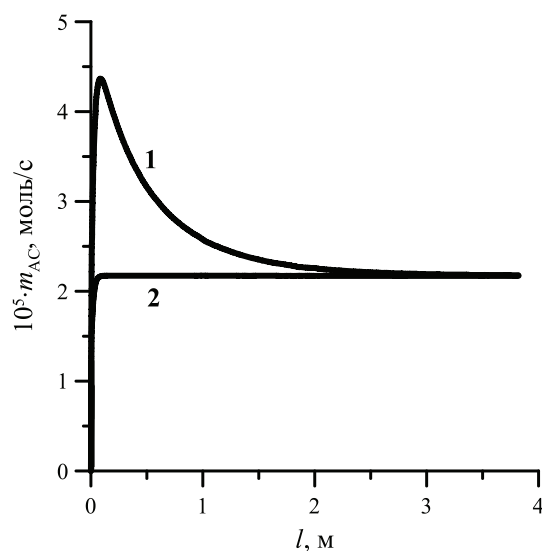


Рис. 5. Кинетическая кривая образования первоначальных активных центров в адиабатическом (1) и изотермическом (2) реакторах диаметром 0,1 м, расходе раствора мономера $4,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ при полимеризации ДЦПД концентрацией 1470 моль/м^3 под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %)

тора полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под влиянием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %).

Смоделированные реакторы для двух тепловых режимов работы при достижении максимальной степени превращения имеют равные геометрические параметры. Оптимальными параметрами аппарата при диаметре 0,1 м и длине 3,2 м являются расход раствора $4,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и концентрация мономера 1470 моль/м^3 , при которых достигается максимальная степень превращения.

При концентрации мономера 1470 моль/м³ экономически выгоднее использовать адипатический полимеризатор, т.к. необходимая поверхность теплообмена для изотермического аппарата более чем в 10 раз превышает ее номинальное значение.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
3. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза / Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов // Химия и технология топлив и масел. – 1974. – № 3. – С. 7–9.
4. Ляпков А.А., Иванов Г.Н., Бочкарев В.В. Расчеты реакционной аппаратуры химических производств: учеб. пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 122 с.
5. Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы Et₂AlCl-TiCl₄: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 126 с.
6. Моделирование процесса олигомеризации фракции С9 пиролиза бензина / Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.В. Васильева, О.С. Гайдукова, Н.В. Извекова, А.П. Зайцева, Н.С. Шипилова // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.
7. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 101–105.
8. Борисов Г.В., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Моделирование кинетики полимеризации дициклопентадиена в реакторе вытеснения // Материалы II Всероссийской молодежной конференции, (Черноголовка, 19–24 мая 2013 г) – М.: Изд-во «Граница», 2013. – С. 136.
9. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.
2. Dumskiy Ju.V., No B.I., Butov G.M. Himiya i tehnologiya neftepolimernykh smol. Moscow, Himiya, 1999. 312 p.
3. Varshaver E.M., Kozodoy L.V., Kostyuchenko V.M., Dolukhanov R.Ts. K voprosu povysheniya jeffektivnosti ispolzovaniya pobochnykh produktov piroliza. – Himiya i tehnologiya topliv i masel, 1974, no 3, pp. 7–9.
4. Lyapkov A.A., Ivanov G.N., Bochkarev V.V. Raschety reakcionnoy apparatury khimicheskikh proizvodstv. Ucheb. Posobie. Tomsk, Tomskii politekhnicheskii universitet, 2002. 122 p.
5. Ionova E.I. Oligomerizatsiya nepredelnykh komponentov zhidkikh produktov piroliza pod deystviem kataliticheskoy sistemy Et₂AlCl-TiCl₄ – Diss. kand. chim. sciences. Tomsk, 2012. 126 p.
6. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Vasileva E.V., Gaydukova O.S., Izhvekova N.V., Zayceva A.P., Shipilova N.S. Modelirovanie protsessa oligomerizatsii fraktsii C9 piroliza benzina – Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010, Vol. 316, no 3, pp. 90–96.
7. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. Processy okisleniya i strukturirovaniya oligomerov na osnove ditsiklopentadiena – Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011, Vol. 318, no 3. pp. 101–105.
8. Borisov G.V., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. Modelirovanie kinetiki polimerizatsii ditsiklopentadiena v reaktore vytesneniya – Materialy II Vserossiyskoy molodezhnoy konferentsii, Chernogolovka, 2013, pp. 136.
9. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. 129 p.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

References

1. Braginskiy O.B. Mirovaya neftekhimicheskaya promyshlennost. Moscow, Nauka, 2003. 556 p.