

- лов Ю.А., Плясова Л.М., Ищенко А.В., Кардаш Т.Ю., Довлитова Л.С. // Катализ в промышленности. 2010. Т. 4. С. 7—13.
12. Sobolev V.I., Koltunov K.Yu. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1143—1145.
13. Simakova O.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Campo B., Leino A.-R., Kordás K., Murzin D.Yu. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1535—1538.
14. Sobolev V.I., Simakova O.A., Koltunov K.Yu. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1422—1425.
15. Pina C.D., Falletta E., Prati L., Rossi M. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2077—2095.
16. Corma A., Garcia H. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2096—2126.
17. Mallat T., Baiker A. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3037—3058.

УДК 541.64 : 678.762

СИНТЕЗ ПОЛИИЗОПРЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. **Ю.В. Морозов,
И.Ш. Насыров, В.П. Захаров,
В.З. Мингалеев, Е.М. Захарова**

ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Уфа
Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

Введение

Объем современного производства изопренового каучука в России составляет около 410 тыс. т/год. Основными потребителями полиизопрена являются производители шин и широкий ассортимент резинотехнических изделий (более 50 тыс. наименований): технические изделия из мягкой резины, подошвы для обуви, ленточные транспортеры, разнообразные трубы и шланги всех видов, электроизоляция, герметики, клеи, краски на латексной основе и т.д.).

В промышленном производстве изопренового каучука марки СКИ-3 используется каталитическая система $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$, модифицированная различными добавками [1]. Приготовление ката-

литической системы является важнейшей стадией технологического процесса, поскольку позволяет влиять на кинетику полимеризации и свойства полиизопрена.

Активные центры (АЦ) катализатора образуются за счет окислительно-восстановительных реакций между исходными компонентами каталитической системы и формирования поверхностной структуры активного в полимеризации осадка. Для приготовления катализатора используется объемный аппарат, оснащенный механической мешалкой и внешним контуром циркуляции для охлаждения и непрерывного отбора каталитической системы. Отбор катализатора производится в другом объемном аппарате для «созревания» партии каталитического комплекса в необходимом для полимеризации объеме. Применение указанной схемы позволяет в одном аппарате готовить каталитическую систему, а из другого непрерывно ее подавать в полимеризатор для синтеза полиизопрена. Микрогетерогенность катализатора является причиной агрегации частиц и неравномерности подачи каталитической системы на линию полимеризации, способствуя по-

Морозов Ю.В. – генеральный директор ОАО «Синтез-Каучук».
Тел.: (3473) 43-50-98, 29-42-48. E-mail: morozov@kauchuk-str.ru

Насыров И.Ш. – канд. техн. наук, начальник ЦЗЛ той же организации.
Тел.: (3473) 43-96-53. E-mail: czl@kauchuk-str.ru

Захаров В.П. – д-р хим. наук, проф. Башкирского государственного университета. Тел.: (917) 348-15-31. E-mail: zaharovvp@mail.ru

Мингалеев В.З. – канд. хим. наук, науч. сотрудник Института органической химии УНЦ РАН. Тел.: (906) 101-46-28. E-mail: mingaleevvz@rambler.ru

Захарова Е.М. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института.
Тел.: (917) 340-44-72. E-mail: lena991999@mail.ru

лучению нестабильного по составу полиизопрена. Ключевым моментом в решении данной проблемы является интенсификация перемешивания, в частности, за счет турбулизации потока суспензии во внешнем контуре циркуляции на протяжении всего процесса формирования активных центров и их отбора на полимеризацию. Технически решить эту задачу можно при использовании малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции [2]. Дизайн аппаратов данного типа, рассчитанный с учетом специфики протекающего процесса, обеспечивает минимальное время пребывания смеси в зоне реакции, интенсивное турбулентное смешение потока без использования дополнительных перемешивающих устройств. Обеспечивается возможность формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, отличающегося от режима идеального вытеснения тем, что учитывается продольное перемешивание, и создание квазиизотермических условий в зоне реакции.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния циркуляции в турбулентном режиме суспензии микрогетерогенного титанового катализатора при формировании активных центров на закономерности полимеризации изопрена и молекулярные характеристики синтезируемого каучука.

Экспериментальная часть

Приготовление каталитического комплекса и проведение полимеризации осуществляли в аппарате объемом 6 м³, в атмосфере азота, в условиях, исключающих попадание в реакционную смесь влаги и примесей. Каталитический комплекс формировали путем сливания при (–10)÷(–15) °С толуольных растворов TiCl₄ с дифенилоксидом (ДФО) и Al(i-C₄H₉)₃ (ТИБА) с пипериленом. При этом мольное отношение соответствующего компонента каталитического комплекса к *n*- и *π*-электронодонорным добавкам (ДФО и пиперилен, соответственно) составляло 1 : 0,15. С момента сливания исходных компонентов каталитической системы в объемном аппарате, оснащенном мешалкой, начиналось формирование активных центров и циркуляция суспензии по внешнему контуру.

Для приготовления катализатора использовали два метода:

1. При формировании активных центров катализатор циркулирует по внешнему контуру объемного

аппарата с периодическим отбором каталитического комплекса на полимеризацию изопрена через 0,5; 5 и 10 ч.

2. В аналогичных методу 1 условиях катализатор многократно циркулирует по внешнему контуру, который включает трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции.

Полимеризацию изопрена проводили в ампулах в среде изопентана при 25 °С. Концентрация катализатора $C_{Ti} = 1,30$ ммоль/л, мольное соотношение Al/Ti = 1, концентрация мономера 1,56 моль/л. При прочих равных условиях синтез полиизопрена выполняли в присутствии каталитической системы TiCl₄—Al(i-C₄H₉)₃—ДФО—пиперилен, сформированной по методам 1 и 2.

Выход полимера контролировали гравиметрическим методом. Определение молекулярно-массового распределения (ММР) и средних молекулярных масс полимера выполнено методом гель-проникающей хроматографии на приборе Waters GPC-2000 при температуре 80 °С и скорости элюирования 1 мл/мин, элюент — толуол.

Обсуждение результатов

В отсутствие гидродинамического воздействия средний радиус частиц титанового катализатора составляет 5,20 мкм. При циркуляции каталитической системы через трубчатый турбулентный аппарат размеры частиц титанового катализатора изменяются (см. рис. 1). При длительности предварительного формирования катализатора 0,5; 5 и 10 ч средний радиус частиц *r* составляет 3,91; 3,96 и 3,30 мкм, соответственно.

По мере циркуляции каталитической системы TiCl₄—Al(i-C₄H₉)₃—ДФО—пиперилен увеличивается скорость полимеризации изопрена (см. рис. 2, кривые 1—3), что обусловлено «созреванием» катализатора с формированием на его поверхности активных центров, способных к стереоспецифической полимеризации. Интенсификация турбулентного перемешивания на стадии циркуляции катализатора по внешнему контуру объемного аппарата при использовании трубчатого аппарата диффузор-конфузорной конструкции (метод 2) ускоряет процесс формирования активных центров (см. рис. 2, кривые 4—6). Это проявляется в увеличении скорости полимеризации в присутствии катализатора, синтезированного по методу 2, при сравнимых с методом 1 временах его экспозиции. Кроме того, увеличение

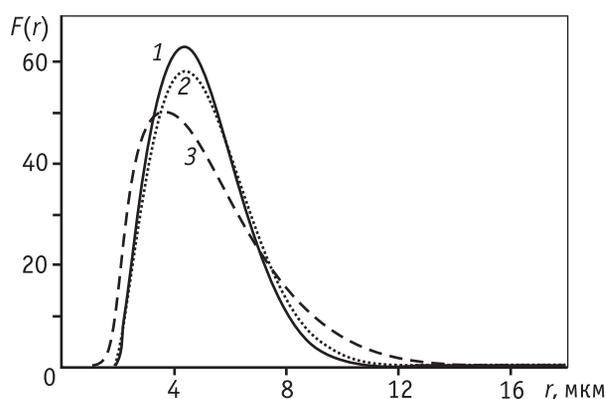


Рис. 1. Кривые распределения частиц катализатора по радиусам при различной длительности предварительного формирования катализатора (ч): 0,5 (1); 5 (2); 10 (3). Метод 2

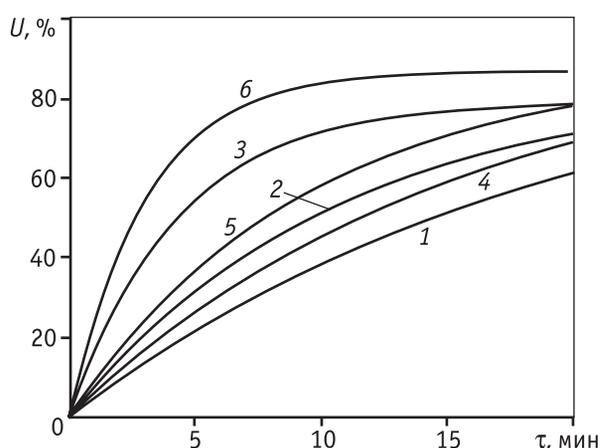


Рис. 2. Конверсионные кривые полимеризации изопрена при различной длительности предварительного формирования катализатора (ч): 0,5 (1; 4); 5 (2; 5); 10 (3; 6). Метод 1 (1–3), метод 2 (4–6)

времени формирования катализатора способствует большему приросту в каталитической активности за счет воздействия на суспензию при многократной циркуляции в трубчатом турбулентном аппарате.

Предварительная экспозиция титанового катализатора увеличивает не только скорость полимеризации изопрена, но и рост среднечисленной и среднемассовой (рис. 3) молекулярных масс. Эта зависимость обуславливает широкое использование предварительного формирования катализатора при синтезе полиизопрена в промышленном производстве по сравнению с приготовлением каталитической системы *in situ*. Циркуляция титанового катализатора через трубчатый турбулентный аппарат способствует повышению средних молекулярных масс. При предельном в условиях эксперимента

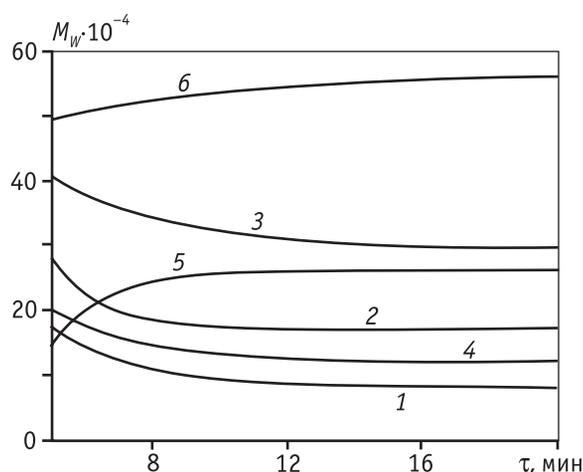


Рис. 3. Изменение среднемассовой молекулярной массы полиизопрена в процессе синтеза при различной длительности предварительного формирования катализатора (ч): 0,5 (1; 4); 5 (2; 5); 10 (3; 6). Метод 1 (1–3), метод 2 (4–6)

времени экспозиции каталитической системы 10 ч метод 2 позволяет синтезировать полиизопрен со среднемассовой молекулярной массой, превышающей аналогичный показатель для метода 1 более чем на 60 % (рис. 3).

Методом решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения [3] идентифицированы типы активных центров титанового катализатора при полимеризации изопрена, различающиеся по вероятности обрыва цепи и формированию фракции полимера различной молекулярной массы. Нахождение функции распределения по вероятности обрыва полимерной цепи $\Psi(\beta)$ сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода:

$$q_n = \int_0^{\infty} \Psi(\beta) K(\beta, M) d\beta, \quad (1)$$

где q_n — дифференциальное численное ММР полимера; $\Psi(\beta)$ — искомая функция распределения; $K(\beta, M)$ — ядро интегрального уравнения; M — молекулярная масса.

В уравнении (1) параметр β имеет смысл вероятности обрыва полимерной цепи и равен [4]:

$$\beta = \frac{\sum W_o}{W_p} \frac{1}{m_0}, \quad (2)$$

где m_0 — молекулярная масса мономерного звена; W_o — скорость реакций ограничения роста полимерной цепи; W_p — скорость реакции роста полимерной цепи.

Как следствие, ядро уравнения (1) отражает кинетическую схему процесса получения полимера с данным ММР, и его вид зависит от конкретного механизма (совокупности элементарных стадий) полимеризации. Из всех кинетически обоснованных функций, описывающих ММР полимера, наиболее общий характер по отношению к процессам ионно-координационной полимеризации диенов имеет функция распределения Флори:

$$q_n(M) = \beta \exp(-\beta M), \quad (3)$$

которую можно использовать в качестве ядра интегрального уравнения (1). Однако установление механизма полимеризации не исчерпывает всей сложности решения уравнения (1). Для такого класса задач искомая функция очень чувствительна к небольшим изменениям параметра β , и решения уравнений типа (1) характеризуются неустойчивостью на его концах. Поэтому в [4] было предложено использовать в качестве метода решения регуляризирующий алгоритм А.Н. Тихонова [5]. Реализованный подход позволяет получить распределение АЦ по кинетической неоднородности в координатах $\Psi(\ln\beta) - \ln M$. Такая визуализация данных наглядно демонстрирует проявление кинетической неоднородности, поскольку функция $\Psi(\ln\beta)$ характеризуется наличием нескольких максимумов, которые соответствуют определенным типам АЦ.

Кривая распределения центров по кинетической неоднородности при полимеризации изопрена на

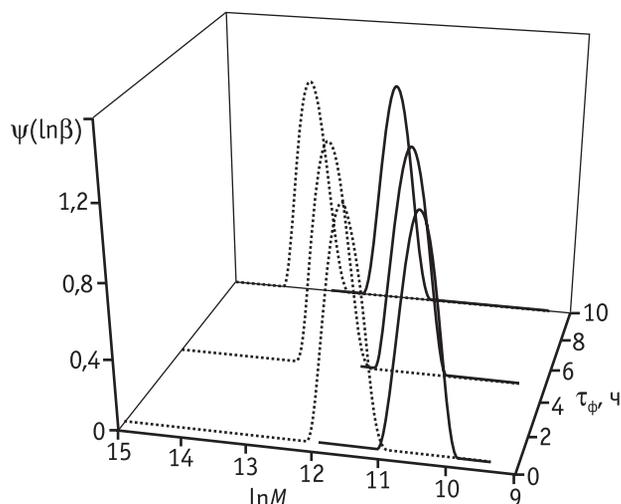


Рис. 4. Распределение активных центров полимеризации изопрена по кинетической неоднородности при различной длительности предварительного формирования титанового катализатора (τ_ϕ). Метод 1 – сплошные линии, метод 2 – пунктир

каталитической системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ДФО}$ – пиперилен в методе 1 имеет один максимум (рис. 4), соответствующий одному типу активных центров. Предварительное гидродинамическое воздействие на титановый катализатор в трубчатом турбулентном реакторе не изменяет числа типов центров полимеризации по сравнению с методом 1 (рис. 4).

Положение максимума пика на кривой распределения по кинетической неоднородности зависит от продолжительности экспозиции каталитической системы и условий ее формирования (рис. 4). В случае приготовления титанового катализатора по методу 1 с увеличением времени экспозиции при непрерывной циркуляции суспензии мономодальные кривые распределения активных центров по кинетической неоднородности смещаются в область высоких молекулярных масс. Формируются более реакционно-способные активные центры, что обуславливает наблюдаемое увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полиизопрена.

При циркуляции титанового катализатора в турбулентном режиме (метод 2) наблюдается более значительное, по сравнению с методом 1, смещение кривых распределения центров полимеризации по кинетической неоднородности в область больших значений $\ln M$ (рис. 4) без изменения их модальности. Таким образом, многократная циркуляция в турбулентном режиме суспензии титанового катализатора в процессе его экспозиции определяет формирование центров полимеризации, генерирующих более высокомолекулярный полиизопрен, чем в методе 1.

Увеличение активности микрогетерогенных каталитических систем в полимеризации диенов при их предварительной экспозиции в отсутствие мономера и в определенном температурном диапазоне хорошо известно [1]. Это явление связывают с полнотой протекания реакций образования центров полимеризации на границе раздела фаз, формированием определенной поверхностной структуры катализатора и т.д. При гидродинамическом воздействии формирование центров, генерирующих более высокомолекулярный полиизопрен и повышение активности титановой каталитической системы, также может быть связано с изменением ее поверхностной структуры. Как указывалось выше, многократная циркуляция суспензии катализатора через трубчатый турбулентный реактор диффузор-конфузорной конструкции уменьшает средний ра-

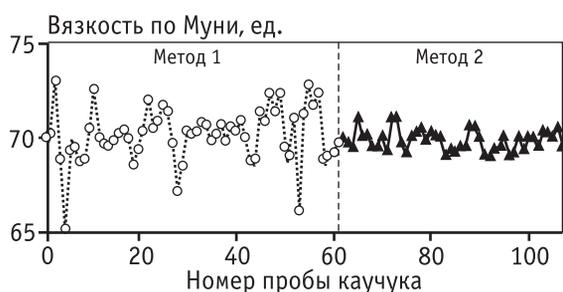


Рис. 5. Изменение вязкости по Муни полиизопрена во времени в процессе производства при изменении условий приготовления титанового катализатора

диус частиц с 5,2 до 3,3 мкм, что увеличивает удельную поверхность катализатора.

Турбулизация суспензии титанового катализатора, наряду с его дроблением, способствует равномерному распределению частиц различных фракций (в том числе и относительно крупных размеров) по контуру циркуляции и на линии отбора каталитической системы для полимеризации. В результате повышается вероятность вовлечения в полимеризационный процесс тех фракций катализатора, которые ответственны за формирование активных центров, генерирующих более высокомолекулярный полиизопрен, т.е. имеющих большие значения $\ln M$. Косвенным подтверждением данного факта является существенное уменьшение амплитуды колебаний вязкости по Муни синтезируемого полиизопрена (рис. 5). Оптимальным значением вязкости по Муни для полиизопрена, синтезируемого в присутствии титанового катализатора, является 70–71 ед. При этих значениях каучук обладает необходимым комплексом потребительских свойств.

Процесс непрерывной полимеризации, включающий стадию приготовления катализатора по методу 1, формирует каучук со значительными колебаниями значений вязкости по Муни во времени (рис. 5). Полимер, полученный в присутствии титановой каталитической системы, сформированной по методу 2, качественно имеет существенно меньший разброс вязкости по Муни (рис. 5). Амплитуду колебаний значений вязкости по Муни можно оценить по величине стандартного отклонения: для образцов полимеров, полученных по методу 1 и методу 2, оно составляет 1,88 и 0,88, соответственно. Циркуляция титанового катализатора в турбулентном режиме способствует синтезу полиизопрена, в 2 раза более однородного по значениям вязкости по Муни.

Таким образом, циркуляция титанового катализатора в турбулентном режиме на стадии формирования активных центров позволяет увеличить выход полиизопрена и получить более однородный по параметру «вязкость по Муни» полимер с повышенными средними молекулярными массами.

Выводы

1. Гидродинамическое воздействие на микрогетерогенный катализатор $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3-DFO$ —пиперилен в процессе его предварительного формирования за счет циркуляции в турбулентном режиме увеличивает активность каталитической системы в полимеризации изопрена за счет получения более реакционноспособных центров роста макромолекул. Степень повышения каталитической активности суспензии при турбулизации потоков во внешнем контуре циркуляции увеличивается с ростом длительности экспозиции катализатора.

2. Использование трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на стадии приготовления титанового катализатора позволяет получить более стабильный по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярный полиизопрен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МД-3178.2011.8, Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № 02.740.11.0648, РФФИ (проект № 11-03-97017).

Литература

1. Монаков Ю.Б., Толстикова А.Г. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М: Наука, 1990. 211 с.
2. Захаров В.П., Минскер К.С., Садыков И.В., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. Нетрадиционный способ получения однородных высокодисперсных суспензий // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1302–1305.
3. Monakov Y.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Academic Publishers, 2005. P. 398.
4. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И. Определение функции распределения по кинетической активности каталитической системы // Высокомолекулярные соединения. 1985. А.Т. 27. № 5. С. 1094–1097.
5. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М: Наука, 1986. 287 с.