

7. PROCEDEUL DE COPOLIMERIZARE ÎN “SOLUȚIE – SUSPENSIE”

7.1 Instalația experimentală

Instalația experimentală este formată dintr-un balon cu patru găuri, cu capacitatea de 1 litru, la care s-a atașat o coloană de rectificare (Fig. 7.1). Balonul este prevăzut cu un agitator cu inele de sticlă mățuită cu un termometru cu mercur imersat în lichid și cu un dispozitiv original pentru prelevarea probelor. Reactorul este încălzit cu o baie de apă a cărei temperatură este menținută aproximativ constantă. Dispozitivul pentru prelevarea probelor de suspensie are un robinet cu trei căi și un rezervor sferic, gradat, de 3 ml pentru măsurarea volumului probei (Fig. 7.2).

Coloana de rectificare cu înălțimea de 400 mm și diametrul de 30 mm are umplutură din inele de sticlă mățuită de 3×3 mm. Coloana este prevăzută cu două mantale, pentru a împiedica transferul termic spre exterior, cea interioară fiind înfășurată cu o rezistență de încălzire prin care trece un curent de intensitate reglabilă. La vârful coloanei se află un cap de distilare prevăzut cu un refrigerent care condensează vaporii. Intensitatea refluxului poate fi măsurată cu ajutorul a două numărătoare de picături, la baza și la vârful coloanei, verificându-se buna ei funcționare prin uniformitatea debitului de reflux la realizarea compensării pierderilor de căldură.

Coloana este prevăzută și ea cu posibilitatea de a preleva probe de lichid de la baza și de la vârful ei, în vederea determinării concentrațiilor în acele puncte. De asemenea, în două puncte, și anume imediat sub și deasupra stratului de umplutură, au fost montate pâlnii gradate pentru adăugarea unor amestecuri de monomeri. Temperatura amestecului lichid din balon, temperatura vaporilor de la baza coloanei, precum și temperaturile vaporilor și a refluxului în vârful coloanei se măsoară cu ajutorul a patru termometre cu mercur, etalonate, având gradații de 0,1°C. La baza coloanei este montat și un manometru cu tub în U, (foto Anexa I), cu ajutorul căruia se poate determina presiunea din coloană în acel punct (nefigurat în schema instalației) necesar pentru reducerea temperaturii de fierbere la presiunea normală (pentru care s-au determinat datele de echilibru lichid – vaporii).

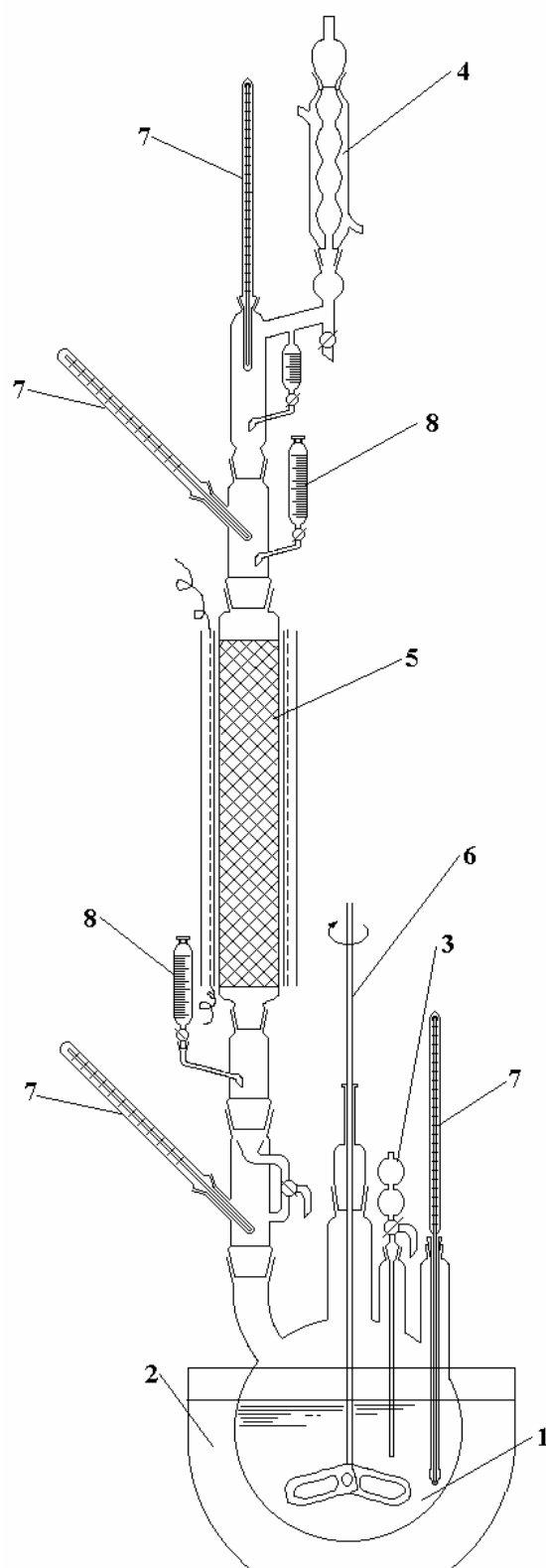


Fig. 7.1 Instalație de laborator pentru procedeul “soluție – suspensie”
 1 –reactor, 2 – baie de apă, 3 – dispozitiv pentru luat probe, 4 – refrigerent,
 5 – coloană de rectificare, 6 – agitator, 7 – termometre, 8 – pâlnii gradate
 pentru adaos de soluții

Inițial, coloana a fost testată pentru verificarea comportării ei în absența reacției. S-a determinat capacitatea de reținere statică și dinamică a coloanei precum și gradul de separare pentru un amestec acetat de vinil – benzen cu concentrația inițială asemănătoare cu cea a amestecului de reacție. Gradul de separare asigurat de coloana utilizată a fost determinat prin măsurarea temperaturilor din instalație în cazul separării a trei amestecuri acetat de vinil – benzen. Temperaturile măsurate în instalație sunt:

t1 – temperatura lichidului din balonul de reacție

t2 – temperatura vaporilor de la baza coloanei

t3 – temperatura vaporilor din vârful coloanei

t4 – temperatura refluxului în vârful coloanei

Datele obținute sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Date experimentale obținute la separarea unor amestecuri acetat de vinil - benzen

Amestec	t _j	Temperatura, °C (760 torr)	Indicele de refracție n _D ²⁵	Frația molară a AV	
				din curba refractometrică	din temp de fierbere
I	t1	78,6	1,4831	0,108	0,111
	t2	77,5	1,4723	0,201	0,205
	t3	73,2			0,702
	t4	73,5	1,4307	0,599	0,594
II	t1	79,1	1,4863	0,081	0,079
	t2	78,1	1,4842	0,099	0,108
	t3	74			0,63
	t4	74	1,4521	0,388	0,401
III	t1	79,2	1,4885	0,063	0,05
	t2	78,5	1,4828	0,111	0,115
	t3	75,5			0,438
	t4	75,5	1,462	0,294	0,301

Pornind de la aceste date s-a determinat numărul de talere teoretice al coloanei din instalație. Se presupune că :

- amestecul binar are o comportare cvasiideală pe regiunea de lucru;
- la vârful coloanei, condensarea fiind totală, temperatura vaporilor este foarte aproape de cea de echilibru, iar compoziția vaporilor este aproximativ egală cu cea a lichidului (la reflux total);

- temperatura măsurată la baza coloanei este de asemenea o temperatură de echilibru, fapt rezultat din comparația compoziției determinate refractometric cu cea rezultată din diagrama de fierbere t, x, y a amestecului acetat de vinil – benzen.

Numărul de talere teoretice la reflux total a fost determinat pe cale grafică din diagrama de echilibru a amestecului binar acetat de vinil – benzen (Fig. 5.19), pentru amestecul III:

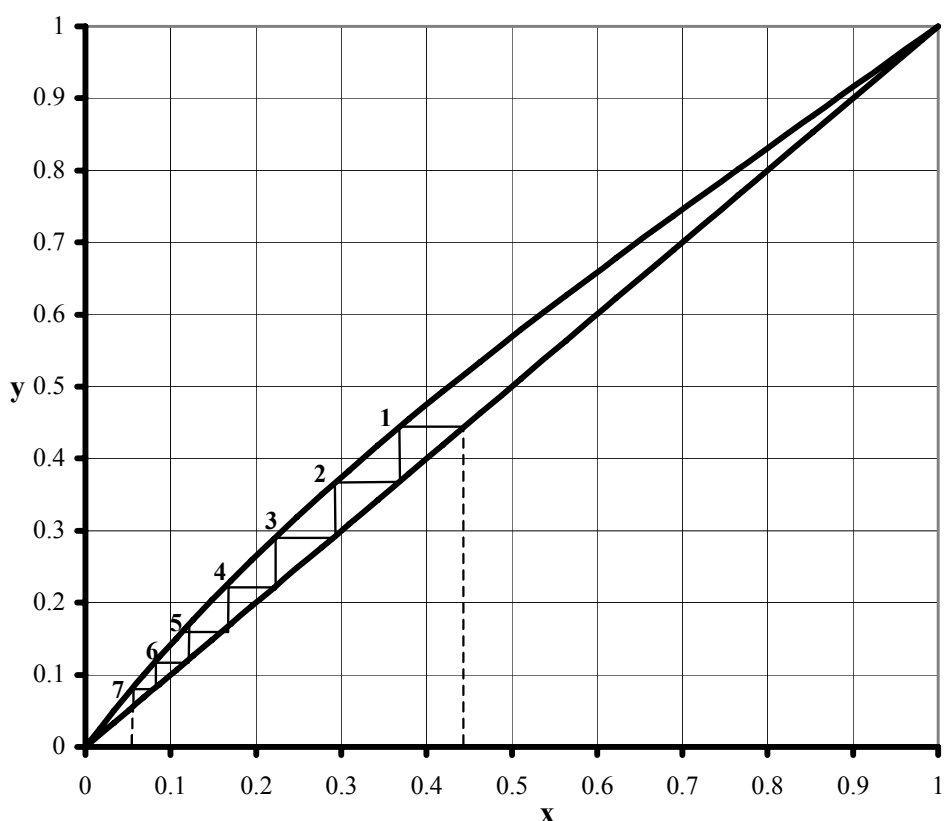


Fig. 7.2 Determinarea NTT în coloana folosită

De asemenea, NTT a fost determinat prin calcul, folosind metoda Fenske la reflux total.

$$NTT = \frac{1}{\lg \alpha} \cdot \lg \frac{x_{AV,D}}{1 - x_{AV,D}} \cdot \frac{1 - x_{AV,W}}{x_{AV,W}}$$

Volatilitatea relativă α a sistemului acetat de vinil-benzen are, pentru domeniul de lucru, valoarea medie 1,265. Utilizând concentrațiile determinate experimental pentru amestecul III s-au obținut 7,5 talere teoretice, ceea ce concordă cu numărul de talere obținut prin metoda grafică.

7.2 Copolimerizare în “soluție – suspensie”

Amestecul inițial, format din anhidridă maleică și acetat de vinil în benzen conține un mic exces de acetat de vinil, având în vedere că o parte din acesta se concentrează în coloana de rectificare. Cantitatea de exces a fost stabilită pe baza unor experimente anterioare privind capacitatea de reținere statică și dinamică a coloanei cu efectele acestora asupra compoziției amestecului din reactor. Rezultă că soluția inițială adusă la fierbere are un raport echimolecular de monomeri

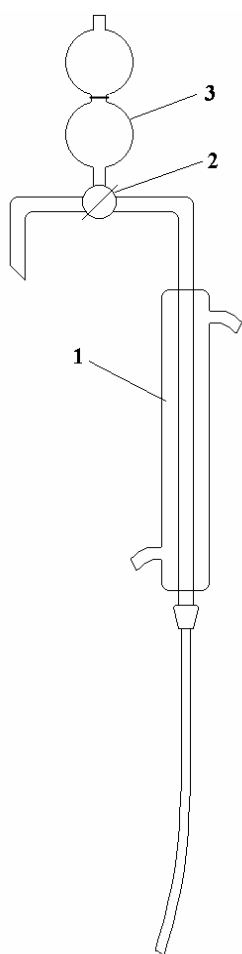


Fig. 7.3 Dispozitiv de prelevare a probelor

1- refrigerent, 2 – robinet cu trei căi, 3 – balonaș calibrat pentru probe

Soluția de monomeri în benzen se încălzește pe baie de apă, menținută la 90 - 95°C, până la reflux, sub agitare. Când amestecul de reacție ajunge la fierbere, se reglează, prin intermediul încălzirii mantalei interioare, refluxul în coloană la o valoare constantă. Se verifică buna funcționare a coloanei prin compararea debitelor de reflux existente în vârful și la baza coloanei. Când fierberea ajunge în condiții staționare, se citesc temperaturile din balon și din coloană. Se adaugă inițiatorul sub forma unei soluții de peroxid de benzoil în benzen. După o perioadă de inducție, reacția de copolimerizare se declanșază, fapt care se poate constata prin apariția unei turbidități. Aceasta este mai dificil de observat decât în cazul copolimerizării în acetat de vinil (indicele de refracție al copolimerului umectat este apropiat de cel al amestecului ternar lichid).

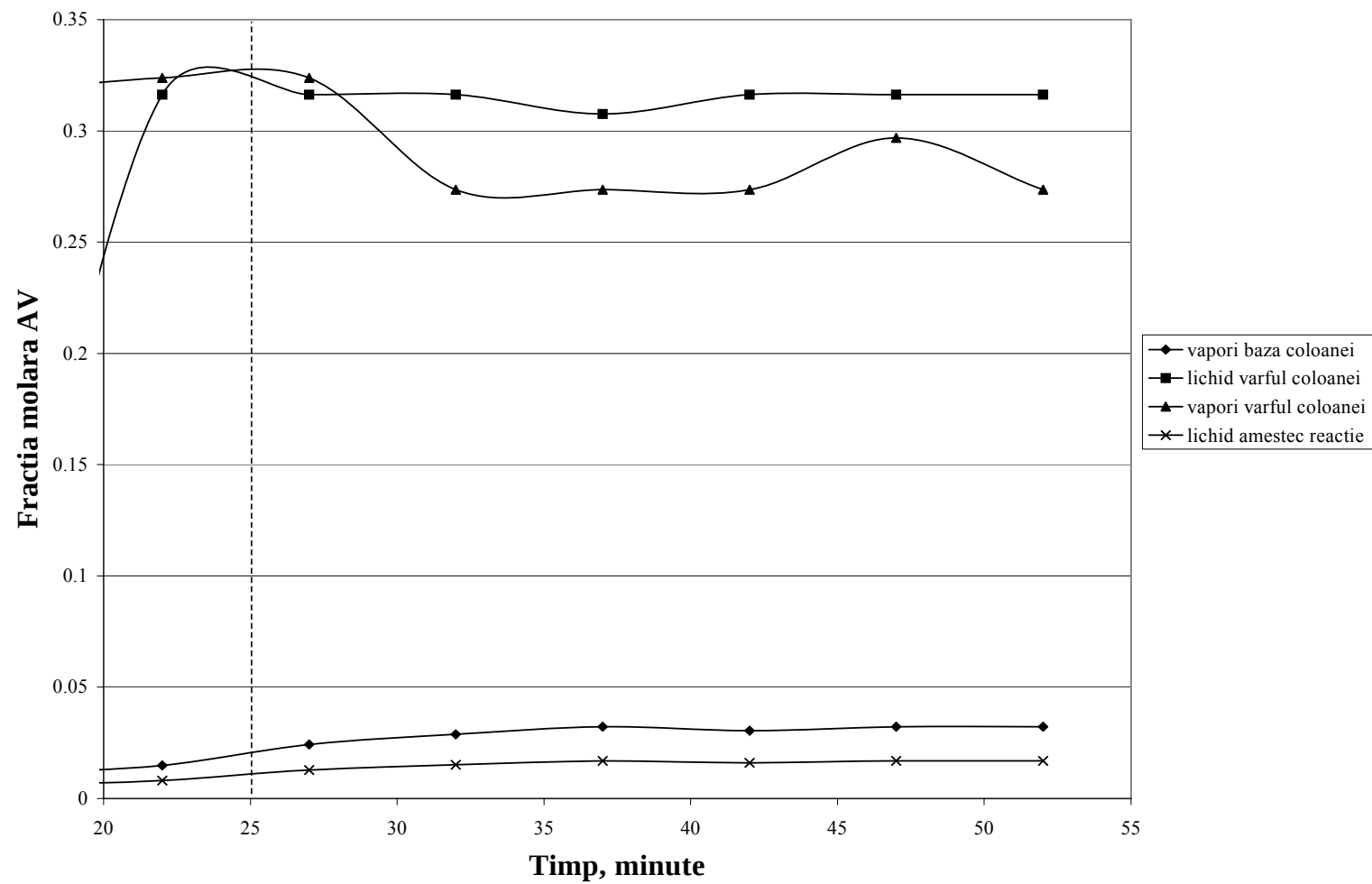


Fig. 7.5 Variația concentrației acetatului de vinil în decursul reacției

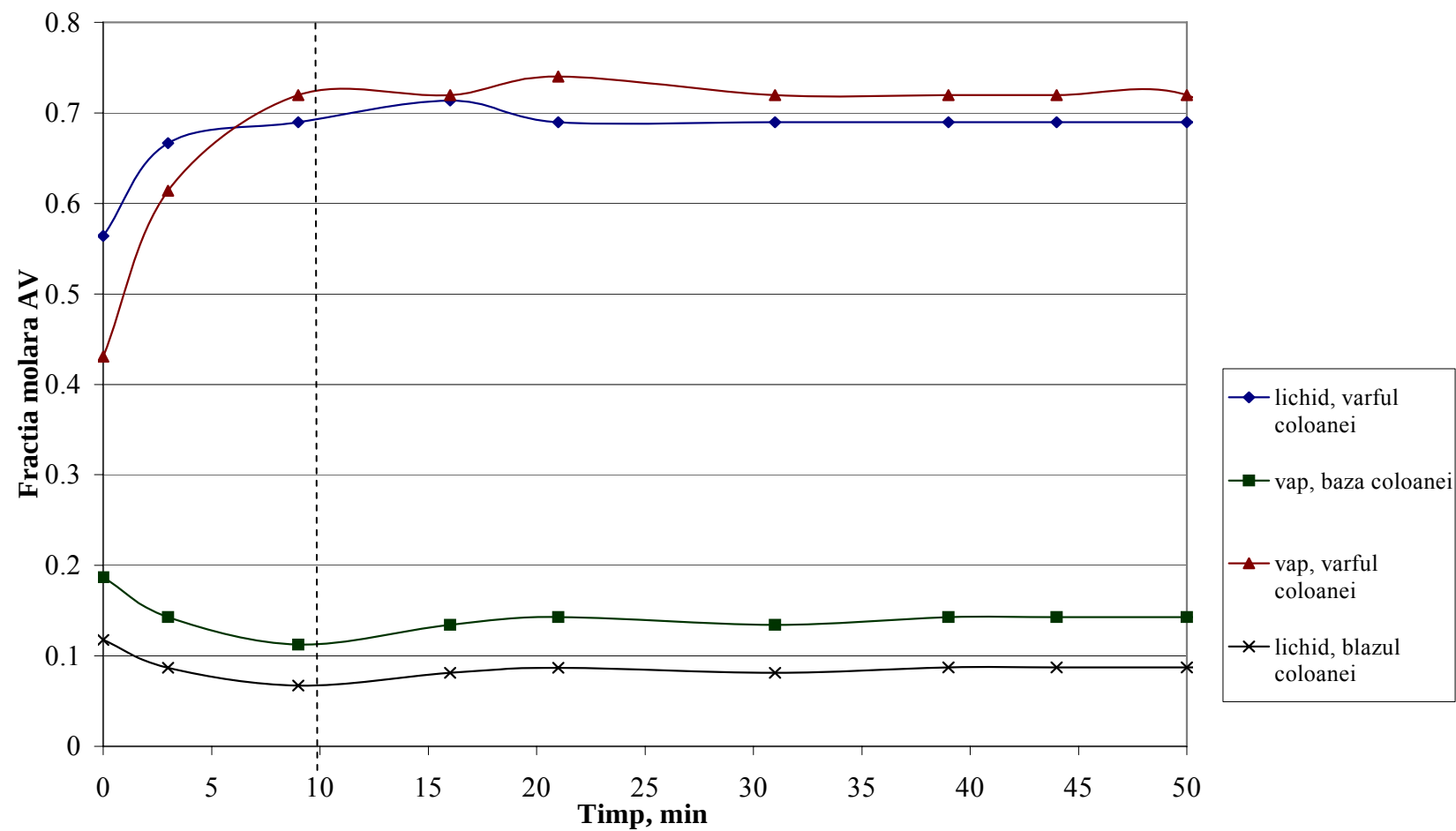


Fig 7.7 Variația concentrației acetatului de vinil in decursul reacției

7.4 Propunere pentru o instalație destinată obținerii copolimerului anhidridă maleică – acetat de vinil

Copolimerii omogeni prezintă multe avantaje față de cei cu compoziție neomogenă. Principalul avantaj constă în posibilitatea obținerii unor șarje reproductibile în ceea ce privește compoziția, deci cu proprietăți constante, în funcție de alegerea unei compoziții de reacție.

Pe baza rezultatelor obținute în urma determinărilor experimentale se propune o instalație automatizată pentru sinteza copolimerului AMAV cu compoziție omogenă, cu unele completări față de o propunere mai veche [48, 88].

Din experimentele efectuate a rezultat necesitatea eliminării copolimerului AMAV din amestecul de reacție pe măsură ce se formează, nu numai pentru continuitatea procesului cât și în vederea menținerii unei viteze constante de copolimerizare și a unei agitări eficiente.

Instalația poate fi formată dintr-un reactor de copolimerizare, o coloană de rectificare cu un număr mic de talere care funcționează la reflux total, schimbătoare de căldură, filtru, uscător pentru copolimerul format, vase tampon și rezervoare, pompe (fig. 7.12)

Într-o asemenea instalație procesul decurge după cum urmează:

După încărcarea componentelor amestecului de reacție, amestecul din reactor este încălzit până la temperatura de reacție, respectiv temperatura de fierbere corespunzătoare compoziției acestuia. Se începe apoi alimentarea cu o soluție de inițiator, alimentare care se face continuu. Automatizarea instalației asigură, în același timp, recircularea amestecului de reacție și filtrarea copolimerului, eliminând astfel efectul prezenței acestuia asupra vitezei de reacție.

Partea de automatizare va asigura păstrarea constantă a compoziției de reacție prin reglarea alimentărilor cu monomeri și inițiator. Inițiatorul se poate introduce separat sau împreună cu anhidrida maleică, deoarece aceasta nu prezintă pericol de homopolimerizare.

Căldura de reacție este preluată de coloana de rectificare, ea asigurând condensarea vaporilor care urcă din reactor. De asemenea, prin introducerea monomerilor sub temperatura de reacție se poate asigura o micșorare a debitului de reflux în coloană.

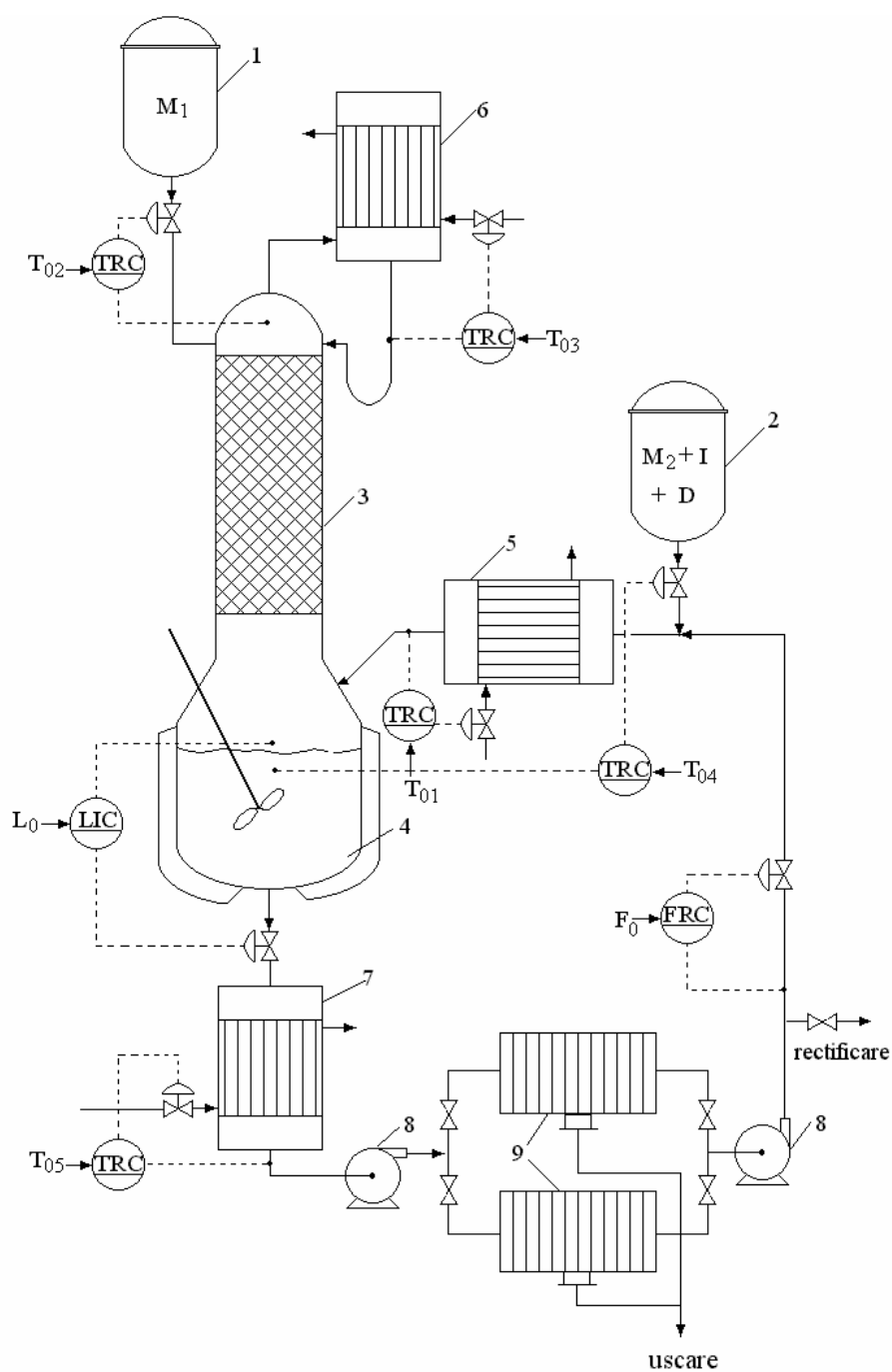


Fig. 7.12 Schema de automatizare a unei instalații pentru procedeul de copolimerizare în “soluție - suspensie”

- 1- rezervor acetat de vinil, 2-rezervor soluție anhidridă maleică + inițiator, 3-coloană de rectificare cu umplutură, 4-reactor de copolimerizare, 5-preîncălzitor amestec de alimentare, 6-condensator, 7-răcitor amestec de reacție, 8-pompe, 9-baterie de filtre cu funcționare alternativă

Nivelul constant din reactor se va asigura prin reglarea, pe baza unui traductor de nivel, a evacuării suspensiei de copolimer spre bateria de filtre.

La ieșirea din reactor, după răcirea parțială a suspensiei pentru stoparea reacției, aceasta este filtrată cu ajutorul unor filtre cu funcționare alternativă, pentru a asigura continuitatea procesului. Filtratul se reîntoarce în reactor după o eventuală preîncălzire.

Copolimerul se spală pe filtru cu diluant, pentru eliminare din precipitat și recuperarea monomerilor. Diluantul folosit la spălare este parțial recirculat pentru compensarea pierderilor, iar o parte este separat de monomeri și stocat în vederea utilizării ulterioare, eventual după rectificare.

Copolimerul este trimis la uscare. Diluantul îndepărtat din uscător este condensat într-un condensator și trimis în rezervorul cu diluant. Este necesară utilizarea unui gaz inert în uscător din cauza prezenței vaporilor de diluant, gaz care va fi recirculat după condensarea vaporilor.

În schema tehnologică au fost figurate buclele de automatizare necesare pentru ajustarea debitului de monomeri, debitului de soluție recirculată, nivelului din reactor, precum și a debitelor de apă de răcire în funcție de valorile parametrilor de referință.

Nr. buclă	Parametru reglat
1	Temperatura amestec de alimentare
2	Temperatura vaporilor din vârful coloanei
3	Temperatura refluxului
4	Temperatura amestecului de reacție din reactor
5	Temperatura suspensiei de copolimer
6	Nivelul de lichid din reactor
7	Debitul de soluție de monomeri recirculat

Printr-o funcționare continuă a instalației se reduc la minim pierderile de materii prime și produsul va avea proprietăți strict constante.

Instalația poate fi folosită și la copolimerizarea altor monomeri, cu alegerea adecvată a diluantului, nesolvent pentru copolimerul rezultat, și a pozițiilor din coloană în care se măsoară și se păstrează la valori relativ constante, temperaturile

necesare automatizării procesului [88]. Un eventual exces de monomer mai ușor volatil poate fi eliminat în cursul procesului ca distilat la vârful coloanei de rectificare.

În general, procesul poate fi considerat ca o rectificare reactivă, și condus ca atare, cu deosebirea că, în cazul copolimerizării precipitante, reacția are loc în fierbătorul coloanei.