

**В.П. Захаров, А. А. Берлин,
Г. С. Дьяконов, Р.Я. Дебердеев**

**БЫСТРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
РЕАКЦИИ В ТУРБУЛЕНТНЫХ
ПОТОКАХ**

Монография



Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

БЫСТРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2016

УДК 66.023.2; 541.64; 546.05; 532.542.4

ББК 35.11

3 38

*Издание осуществлено в рамках госзадания (базовая часть)
Министерства образования и науки России 2014–2016 гг.*

**Авторы: В. П. Захаров, А. А. Берлин, Г. С. Дьяконов,
Р. Я. Дебердеев**

Быстрые химические реакции в турбулентных потоках : монография / В. П. Захаров [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. — Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. — 436 с.

ISBN 978-5-7882-1964-6

Рассмотрены фундаментальные закономерности протекания быстрых жидко-фазных химических реакций и принципы создания научных основ, технической разработки и промышленного применения новых технологий и аппаратов для их проведения в турбулентном режиме в химической, нефтехимической и нефтяной промышленности. Предложены оригинальные решения в области аппаратного оформления быстропротекающих жидко-фазных процессов с созданием непрерывных энерго- и ресурсосберегающих технологий синтеза некоторых крупнотоннажных синтетических продуктов.

Для исследователей и технологов, специализирующихся в области синтеза и теоретических основ химической технологии, аспирантов и студентов старших курсов вузов, изучающих аппаратное оформление технологических процессов, а также высокомолекулярные соединения.

Подготовлена на кафедре технологии переработки полимеров и композиционных материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты:

академик РАН *И. А. Новаков*
чл.-корр. РАН *А. М. Лapidус*

ISBN 978-5-7882-1964-6

© Захаров В. П., Берлин А. А., Дьяконов Г. С.,
Дебердеев Р. Я., 2016

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2016

*Памяти светлых людей —
профессора Карла Самойловича Минскера
и академика Юрия Борисовича Монакова*

Условные обозначения

Ar_{mod} — модифицированный критерий Архимеда

Bo — критерий Боденштейна (критерий Пекле для продольного перемешивания)

C_a — концентрация активных центров

C_i — концентрация реагентов с временем пребывания t_i в реакторе

C_{mo}, C_m, C_k — концентрации мономера начальная, на выходе из реактора и концентрация катализатора, соответственно

C_p — теплоемкость реакционной смеси

D_t — коэффициент турбулентной диффузии

d — диаметр частиц дисперсной фазы

d_1, d_2 — диаметр центрального (соосного) и бокового патрубков в трубчатом аппарате с радиальным вводом потоков

d_{32} — объемно-поверхностный диаметр капель (пузырей) дисперсной фазы

$d_d = 2R_d, d_k = 2R_k$ — диаметр широкой части (диффузор) и узкой части (конфузор) трубчатого турбулентного реактора диффузор-конфузорной конструкции

$d_{кр}$ — критический размер частиц дисперсной фазы (жидкость, газ), подвергающихся деформации в турбулентном потоке

E — коэффициент продольного перемешивания

E_p, E_t — энергия активации реакции роста и гибели цепи

F — поверхность теплообмена

f — функция угла раскрытия диффузора

f_k, f_E — функции геометрических параметров реактора ($d_d/d_k, L_c/d_d$)

G_p, G_x — массовый расход реакционной смеси и хладагента

K — удельная кинетическая энергия турбулентности

K_t — коэффициент теплопередачи через стенку

k_d — коэффициент полидисперсности двухфазных реакционных систем

$k_{и}, k_p, k_m, k_t$ — константа скорости реакций инициирования, роста, передачи на мономер и гибели цепи при протекании полимеризационного процесса

$k_{эф} = k_p C_a$ — эффективная константа реакции полимеризации

L — длина аппарата

$L_{охл}$ — длина зоны охлаждения (длина реактора в условиях внешнего теплосъема)

L_c — длина диффузор-конфузорной секции трубчатого аппарата

$L_{см}$ — длина реактора, необходимая для гомогенизации реакционной смеси до требуемого уровня

L_x — протяженность зоны химической реакции

ММ — молекулярная масса

ММР — молекулярно-массовое распределение

N — число труб в кожухотрубчатом турбулентном реакторе

$N_{об}$ — скорость вращения механической мешалки

N_c — число диффузор-конфузорных секций в турбулентном аппарате

Nu — критерий Нуссельта

P_n, P_w, P_z — среднечисленная, среднемассовая и z -средняя степени полимеризации, соответственно

P_w/P_n — коэффициент полидисперсности

p_k — гидравлическое давление на выходе из реактора

p_n — гидравлическое давление на входе в аппарат

$\Delta p = (p_n - p_k)$ — перепад гидравлического давления на концах трубчатого аппарата

Pr — критерий Прандтля

Q — количество теплоты, переносимое через теплообменную поверхность

q — тепловой эффект реакции

$\Delta q_{ад}$ — количество теплоты, выделяющееся при протекании реакции в адиабатических условиях

r — радиус частиц дисперсной фазы

R — радиус реактора

$R_{кр}$ — критический радиус реактора, определяющий переход от факельного и промежуточного режимов к режиму квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках

Re — критерий Рейнольдса

$Re_{кр}$ — значение критерия Рейнольдса, выше которого наблюдается автомодельная область течения реакционной смеси по отношению к вязкости

$T_{ад} = T_o + \Delta T_{ад}$ — температура реакционной смеси в адиабатических условиях

$\Delta T_{ад}$ — адиабатический подъем температуры в зоне реакции

$T_{кип}$ — температура кипения

T_p — температура в реакторе

T_0 — начальная температура исходной реакционной смеси

T_x — температура хладагента

V — линейная скорость движения реакционной сети

V_1, V_2 — линейные скорости ввода центрального и бокового потоков в трубчатый турбулентный аппарат

V_k — линейная скорость движения реакционной смеси в узком сечении реактора (конфузоре)

v_p — объем реактора

w — объемная скорость движения реакционной смеси

w_1, w_2 — объемная скорость движения центрального и радиального потоков

We — критерий Вебера

$w_g, w_{ж}$ — объемная скорость движения газовой и жидкой фаз

w_k, w_b — объемная скорость движения жидкости в кольцевом и внутреннем каналах теплообменного аппарата типа «труба в трубе»

z — протяженность зоны смешения от места ввода дисперсной фазы (жидкость, газ) до начала расслаивания двухфазного потока (область формирования однородного потока с равномерным распределением частиц дисперсной фазы по сечению аппарата)

α — коэффициент теплоотдачи

α_i, ρ_i, μ_i — объемная доля, плотность и вязкость i -ой фазы, соответственно

$\Delta\alpha_2$ — максимальная разность объемных долей дисперсной фазы на оси аппарата и на периферии

α_{2cp} — среднее значение объемной доли дисперсной фазы в реакционном потоке

β — выход продукта

χ_m, χ_s — теплоты испарения мономера и растворителя

ε — скорость диссипации удельной кинетической энергии турбулентности

γ — угол раскрытия диффузора

$[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера

λ — коэффициент теплопроводности стенки

λ_t — коэффициент температуропроводности

μ — коэффициент динамической вязкости

μ_m — динамический коэффициент молекулярной вязкости

μ_t — динамический коэффициент турбулентной вязкости

ν — кинематическая вязкость

ν_t — кинематический коэффициент турбулентной вязкости

Θ — безразмерное время пребывания реагентов в реакторе

ρ — плотность реакционной смеси

σ — поверхностное натяжение

$\tau_{\text{мезо}}$ — характерное время мезосмешения

$\tau_{\text{микро}}$ — характерное время микросмешения

$\tau_{\text{пр}}$ — время пребывания реагентов в реакторе

$\tau_{\text{см}}$ — время смешения реагентов

$\tau_{\text{турб}}$ — характерное время турбулентного смешения

τ_x — время химической реакции

Введение

Среди приоритетных направлений развития современной химии и химической технологии важная роль принадлежит интенсификации химических процессов, снижению их металлоемкости, энерго- и ресурсосбережению, созданию научно обоснованных, экономичных, компактных технологий высокой экологической безопасности и их аппаратного оформления. Изучение процессов и аппаратов в масштабах и условиях промышленного производства для решения указанных задач является, как правило, сложным и длительным. Поэтому большое значение имеет моделирование — изучение закономерностей процессов и работы аппаратов на моделях при условиях, допускающих применение получаемых результатов на все процессы и аппараты, подобные изученным, независимо от масштабов производства.

В химии и химической технологии существует значительное многообразие процессов, в результате протекания которых исходные реагенты претерпевают глубокие превращения, сопровождающиеся изменением молекулярной структуры, компонентного состава и агрегатного состояния. Большинство химико-технологических процессов обычно сопровождаются физическими изменениями, в частности, перемещение жидкостей, их смешение, нагревание и охлаждение, диспергирование и пр. В целом можно отметить, что технология производства всего разнообразия химических продуктов, как правило, включает однотипные физические процессы и типичные химиче-

ские превращения, характеризующиеся общими закономерностями и реализуемые в аналогичных по принципу действия аппаратах. Согласно классификации аппаратов химической технологии различают две предельные модели реакционных устройств: идеального вытеснения и идеального смешения. Непрерывно действующие реакторы в реальных условиях представляют собой аппараты промежуточного типа с тем или иным приближением к аппаратам смешения или вытеснения. Время пребывания частиц, как правило, распределяется более равномерно, чем в аппаратах идеального вытеснения, но никогда не выравнивается, как в аппаратах идеального смешения [1].

К настоящему времени кинетические и гидродинамические методы анализа и расчета промышленных реакторов развиты в достаточной степени [2–6]. Широко используются методы компьютерного расчета и моделирования, при этом формально можно считать, что, зная кинетические и гидродинамические параметры процессов и принципиальные особенности работы реакторов, без особого труда можно рассчитать все характеристики процесса, предсказать эффективность работы аппаратов и потребительские свойства химической продукции. Этот принцип достаточно хорошо описывает химические превращения, протекающие с низкими или средними скоростями, когда в аппаратах без труда возможно создавать однородные поля по концентрации реагентов и изотермические условия. В этом случае легко рассчитывать и воспроизводить в реальных условиях все характеристики химического процесса и управлять им.

Иная картина имеет место при проведении быстрых процессов, протекающих с высокими скоростями — характерное время химической реакции составляет порядка 0,001–0,1 с и значительно меньше времени, необходимого для гомогенизации реакционной смеси на макро- и микроуровнях [7–16]. В этом случае химический процесс протекает в диффузионной области, лимитируемой скоростью подвода реагентов в зону реакции, что требует специфического подхода к аппаратурному оформлению технологической схемы в каждом конкретном

случае. Значительные сложности возникают с отводом большого количества тепла реакции, выделяющегося при проведении экзотермических реакций. Такие процессы в современных производствах, где обычно используют стандартные объемные реакторы смешения, плохо управляемы, протекают в условиях, далеких от изотермических, и характеризуются неоправданно высоким временем пребывания реагентов в зоне реакции, заметным снижением общего выхода конечного продукта, повышенным содержанием побочных веществ, ухудшенным теплосъемом и пр., а при полимеризации — нежелательным изменением в молекулярной структуре полимеров с ухудшением эксплуатационных качеств продуктов на их основе. Неконтролируемый температурный режим реакции с мгновенным выделением общего количества теплоты реакции в локальной области, имеющей существенно малые размеры, может приводить и к непредсказуемым явлениям, в частности, к мощным гидро- и пневмоударам, выбросам, тепловым взрывам и т. д.

По этой причине выбранные и используемые в промышленности для проведения быстрых процессов в жидкой фазе объемные реакторы непрерывного действия объемом $2 \div 30 \text{ м}^3$ с интенсивным перемешиванием и развитой системой теплосъема нельзя признать удачным и оптимальным решением указанных проблем. Значительное превышение габаритов реактора по сравнению с размерами зоны реакции определяет многократное завышение времени пребывания реагентов в аппарате по сравнению с периодом протекания химического процесса до требуемой конверсии исходных реагентов. В этом случае создаются предпосылки для протекания побочных реакций, что снижает селективность по отношению к основному процессу.

Использование реакторов идеального вытеснения непрерывного действия для этих же целей также малоэффективно, ибо, как правило, даже в относительно медленных химических реакциях реализовать изотермический режим в реакторах это-

го типа невозможно. Реакторы вытеснения обычно работают в адиабатическом или промежуточном, но далеком от изотермического (в том числе и с внешним теплоотводом), режимах. Можно констатировать, что практически все реакторы, используемые в промышленности при технологическом оформлении быстрых химических процессов, по существу спроектированы не оптимально и, как следствие, неэффективны в работе. Качество получаемых продуктов далеко от оптимального, а процессы в целом являются как в инженерном плане, так социально и экономически, не совершенны (снижение выхода конечного продукта, ухудшение его качества, повышенное содержание не утилизируемых отходов, неоправданно большие расходы сырья, электроэнергии и пр.).

При реализации быстрых химических процессов в реальных производственных условиях всегда необходимо учитывать, что истинный механизм протекающих реакций осложнен диффузией, массопередачей, теплопередачей. Скорость быстрых химических процессов регламентируется скоростью подвода реагентов к зоне реакции, т.е. смешением реагирующих веществ, а это предопределяет зависимость параметров реакции и качества синтезируемых продуктов от массы образца, уровня турбулентности в зоне реакции и многих других «нехимических» факторов. Специфика протекания быстрых химических процессов требует макрокинетического подхода к решению проблемы их аппаратного оформления.

Характерными примерами быстрых химических реакций, реализованных в промышленности, являются электрофильная полимеризация изобутилена [7], его сополимеризация с изопреном [10], хлорирование олефинов [17] и бутилкаучука [18], гидрохлорирование этилена [17], сульфатирование олефинов [19], нейтрализация кислых и щелочных сред [20], алкилирование изобутана (получение бензинов) [21–23] и многие др. Указанные примеры быстропротекающих жидкофазных реакций и достаточно широкий круг подобных процессов характеризуются тем, что при организации производств соответ-

ствующих продуктов к их расчету и моделированию реализован подход с формальных позиций на базе материального и теплового балансов, признавая априори, что при протекании быстрых химических, в частности, экзотермических, реакций без труда можно создавать изотермический режим, понимать процесс и управлять им.

Первые работы в области изучения макрокинетических особенностей протекания быстрых химических реакций показали [7, 11, 24–26], что чрезвычайно высокие скорости процессов ставят кроме традиционных задач гарантированного съема тепла, интенсификации и управления также многие другие более сложные задачи. Например, при полимеризации изобутилена для получения полимеров с узким, в том числе и наиболее вероятным, ММР ($M_w/M_n = 2$), с возможностью регулирования молекулярных характеристик полимерных продуктов, образующихся в ходе процесса, и пр. необходимо обеспечить проведение реакции в изотермическом режиме. Обычно это достигается за счет интенсивного отвода выделяющегося в экзотермическом процессе тепла в купе с идеальным перемешиванием реакционной смеси, что обеспечивает формирование достаточно равномерного температурного поля в зоне реакции. Однако высокая экзотермичность реакции и низкая теплопроводность углеводородной смеси при интенсивном протекании стадии роста макроцепей в реальных условиях часто приводят к локальному перегреву реакционной массы в зоне реакции и появлению неоднородного пространственно-временного распределения температуры, конверсии мономера, концентрации активных центров и мономера.

Выявленные на примере модельной быстрой химической реакции — жидкофазной электрофильной (катионной) полимеризации изобутилена — и изложенные ниже новые методические, экспериментальные подходы и полученные оригинальные результаты имеют общее значение и применимы к другим быстрым жидкофазным процессам. Они оказались плодотворными и для многих других, не обязательно полимеризацион-

ных, химических процессов, особенно, где большое значение играет массообмен (экстракция, смешение, диспергирование и пр.) [27–32].

Необходимость реализации новых условий для проведения процессов тепло- и массообмена непосредственно в зоне реакции при протекании быстрых химических процессов привело к созданию не имеющих аналогов трубчатых реакторов, ключевым параметром эффективности работы которых является гидродинамический режим течения реакционной смеси [33–35]. Аппараты отличаются высокой удельной производительностью и позволяют реализовать в зоне реакции режим квазиидеального вытеснения, обеспечивающем соизмеримый во времени с химической реакцией тепло- и массоперенос.

В соответствии с вышеизложенным в монографии *первая глава* посвящена фундаментальным основам протекания быстрых химических процессов, преимущественно на примере быстрой полимеризации изобутилена как модельной реакции. Представленные знания позволяют работникам различных отраслей промышленности использовать их при разработке новых и совершенствовании существующих производств, в которых протекают как быстрые химические, так и многие тепло-массообменные процессы.

Во *второй главе* представлены новые знания в области фундаментальных основ протекания тепло- и массообменных процессов, посвященные, в частности, особенностям смешения, гидродинамике многокомпонентных и расслоенных жидкофазных систем, интенсификации конвективного теплообмена, гидродинамической структуре движения реагентов. Показана основополагающая роль уровня турбулентности при протекании этих процессов. Полученные знания явились основой создания малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов струйного типа четырех модификаций: цилиндрической, кожухотрубчатой, зонной и диффузор-конфузорной конструкций.

В *третьей и четвертой главах* изложены новые закономерности управления протеканием быстрых химических процессов и качеством получаемых продуктов при синтезе полимеров и низкомолекулярных продуктов, соответственно, за счет целенаправленного изменения гидродинамического режима движения реакционной смеси. Показано, что увеличение турбулентности в зоне смешения реагентов является ключом к проведению процессов в оптимальных условиях и получению качественных продуктов.

Пятая глава посвящена новым решениям в области аппаратного оформления технологических процессов при проведении быстрых реакций, основополагающим для которых является использование малогабаритных высокопроизводительных трубчатых аппаратов вытеснения, но работающих в высокотурбулентных потоках. Процессы отличаются высокой производительностью, заметной экономией материальных, энергетических и людских ресурсов, экологической безопасностью. Приводятся примеры использования новых технологий на базе трубчатых турбулентных аппаратов в различных производствах, связанных с реализацией быстрых химических и массообменных физических процессов в различных отраслях промышленности. Базируясь на обзоре научных исследований в области химии и химической технологии быстрых процессов, выполненных до 1996 года и изложенных в [7], в настоящей работе рассматриваются преимущественно разработки последних десяти лет.

Авторы выражают надежду, что предлагаемая монография будет полезным руководством для исследователей и технологов, специализирующихся в области синтеза и теоретических основ химической технологии и способствовать расширению интереса к проблеме аппаратного оформления различных быстрых химических и массообменных технологических процессов. Она будет также полезна аспирантам и студентам старших курсов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям

аппаратурного оформления технологических процессов, а также высокомолекулярные соединения.

Авторы с искренней благодарностью примут замечания и пожелания читателей.

Г л а в а 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОТЕКАНИЯ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

1.1. Проблемы проведения быстрых жидкофазных процессов

В химии и химической технологии имеются примеры чрезвычайно быстрых процессов, протекающих в жидкой фазе, когда скорости химических реакций сравнимы или больше скорости смешения реагентов, в частности, к ним относятся электрофильная полимеризация изобутилена [8, 10, 36], стирола [37], п-хлорстирола [37, 38] и циклопентадиена [39], ионная полимеризация формальдегида [40], неравновесная поликонденсация [41], сополимеризация изобутилена с изопреном и стиролом [36], синтез хлорбутилкаучука [42–44], катионная полимеризация пентадиена-1,3 (пиперилена) [45], формирование центров роста макромолекул при (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта (в частности, при получении стереорегулярных изопреновых и бутадиеновых каучуков [46], а также этилен-пропилено-

вых эластомеров [47]), хлорирование, гидрохлорирование [17] и сульфатирование олефинов [19], алкилирование алканов и ароматических углеводородов алкенами [21–23], хлорирование ароматических углеводородов [48] и др. [7].

В настоящее время в промышленном производстве в соответствии с принятой в химической технологии классификации аппаратов непрерывного действия [1, 3, 49] используют либо разнообразные по конструкции емкостные аппараты смешения (объем реактора (v_p) 0,6–30 м³ и более), как правило, с механическими перемешивающими устройствами, либо реакторы вытеснения, для которых отношение длины аппарата к диаметру $L/d > 100$. В объемных аппаратах смешения интенсивное перемешивание обеспечивает высокую турбулентность и, как следствие, усреднение температуры и концентраций реагентов, а также ускорение подвода или отвода тепла из зоны реакции. В этом случае теплообменные поверхности могут достигать 100 м² и более при использовании в качестве хладагента в ряде случаев жидкого аммиака или этилена [7, 50].

Реакторы вытеснения (трубчатые и колонноподобные аппараты) отличаются тем, что перемешивание в направлении движения потоков (продольная турбулентность) в них не предусматривается, и химические процессы протекают в ламинарном режиме движения реагирующей смеси. Комбинация указанных предельных моделей реакторов в сочетании с материальным и тепловым балансами позволяют рассчитывать оптимальную конструкцию аппарата для любого химического процесса.

Однако указанные типы реакторов и их всевозможные модификации оказываются мало эффективными при проведении быстрых жидкофазных химических процессов, когда продолжительность реакции значительно меньше времени, необходимого для перемешивания исходных реагентов. В этом случае в объемных аппаратах смешения невозможно обеспечить необходимый тепло- и массоперенос во времени, соизмеримом с временем химической реакции. Введение реагентов резко

(до 100–600°C) повышает температуру в зоне реакции, уже через несколько сантиметров, а то и долей мм от места их ввода. Формируются значительные градиенты по температуре и концентрации реагентов, наличие которых делает бессмысленным предположение о режиме идеального смешения или вытеснения, а также изотермичности протекающего процесса.

Среди быстрых жидкофазных химических реакций наибольшее внимание для теоретического рассмотрения закономерностей процесса в целом в силу общей теоретической ясности и практической значимости привлекает катионная (электрофильная) полимеризация изобутилена. Этот процесс можно рассматривать как классическую модель быстрой химической реакции, протекающей в жидкой фазе [10, 51].

В промышленности олиго- и полиизобутилены с молекулярной массой 112–50 000 и выше получают при катионной полимеризации изобутилена в присутствии $AlCl_3$ (BF_3 и его комплексы и др.) в среде углеводородов (бутаны и др.) или хлорированных углеводородов (хлористый этил, метил и др.) в интервале температур 173–353 К в реакторах смешения объемом $1,5 \div 30 \text{ м}^3$ [10]. Для обеспечения теплосъема и требуемой производительности процесса, согласно тепловым и материальным балансам, реакторы оснащены развитой внутренней и внешней теплообменной поверхностью (130 м² и выше) с жидким этиленом или аммиаком в качестве хладагента, интенсивными перемешивающими устройствами, обеспечивающими линейные скорости движения реакционной массы порядка $1 \div 10 \text{ м/с}$. Величина реакционного объема и производительность реактора обеспечивают среднее время пребывания реагентов $\sim (1,8 \div 3,6)10^3 \text{ с}$ [7].

Анализ кинетических параметров показал, что константы скорости реакций инициирования и роста цепи (k_i , k_p) составляют не ниже $10^5 \div 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [12, 26, 51–56], что при реальных начальных концентрациях катализатора и мономера определяет характерное время химической реакции $\tau_x \sim 10^{-1} \div 10^{-3} \text{ с}$. Это означает, что полимеризация изобутилена протекает прак-

тически полностью в местах ввода реагентов в аппарат (на расстоянии менее $1 \div 10$ см от места ввода катализатора) и процесс лимитируется смешением реагентов, т.е. процесс протекает в диффузионной области. Накопление в реагирующей системе тепла при высокой турбулентности движения реакционной смеси (работающей механической мешалки) приводит к колебательному изменению температуры в зоне реакции во времени [12]. В топахимическом аспекте быстрая реакция полимеризации протекает в виде «факела» с характерными градиентами температуры и концентраций реагентов по координатам зоны реакции [12, 57].

Формирующийся фронт реакции по виду аналогичен наблюдаемому при реакции горения в газовой фазе [58, 59]. В этом случае основной объем реактора не задействован в химическом процессе, и является своего рода балластом, увеличивающим время пребывания реагентов в зоне реакции. Это способствует образованию побочных продуктов, получаемых при протекании более медленных реакций. Кроме того, зона реакции не достигает теплообменных стенок реактора и использование внешнего теплосъема малоэффективно [7, 9, 44, 50, 60]. Как следствие, термостатирование быстрых полимеризационных процессов не только в промышленном производстве, но и в лабораторных условиях представляет значительные сложности. Ввиду неизотермичности наблюдаются градиенты ММ и ММР полимеров в ходе процесса по объему зоны реакции [11, 24].

Важно, что макроскопическим следствием локального протекания полимеризации изобутилена является зависимость средних ММ и ММР от начальной концентрации реагентов. В то же время ММ полимера, согласно кинетической схеме полимеризационного процесса [12], полностью определяется передачей цепи на мономер и предсказывает в изотермическом режиме независимость ММ и ММР от концентраций катализатора и мономера [7]. Кроме того, как правило, растворы катализатора и мономера вводятся в реактор неравномерно и ввиду больших скоростей реакции полимеризации не успевают

хорошо перемешаться с реакционной массой. Эта особенность способствует дополнительной нестабильности работы реактора, уширению ММР и снижению ММ конечного продукта.

Дальнейшее развитие работ [53, 61–65] показало, что указанные закономерности протекания быстрой полимеризации распространяются на любые быстропротекающие процессы, в том числе и на синтез низкомолекулярных продуктов.

При традиционном подходе к оформлению быстрых химических реакций как при синтезе полимеров, так и при получении низкомолекулярных продуктов процессы неуправляемы, а качество получаемых продуктов далеко от оптимального. Это послужило толчком к поиску путей оптимизации условий проведения быстрых химических реакций.

Логичным представляется вывод о необходимости изучать и проводить быстрые химические процессы в условиях струи в трубчатом реакционном устройстве с идеальным перемешиванием, что обеспечивается движением реагирующего потока в высокотурбулентном режиме [58, 60]. Это целесообразно с нескольких точек зрения. Во-первых, проведение быстрых реакций в струе представляет наиболее удобный способ их экспериментального изучения. Во-вторых, при осуществлении таких реакций в классических объемных аппаратах смешения чрезвычайно сложно обеспечить эффективный тепло- и массоперенос за время, соизмеримое с временем химической реакции, ввиду больших объемов реагирующей смеси. В-третьих, в условиях турбулентности движущихся струй быстрые химические процессы можно проводить с максимальной интенсивностью за минимальное время и в минимальном объеме, что удовлетворяет критерию эффективного использования химического оборудования. В-четвертых, изучение реакций в стационарной струе с турбулентным перемешиванием принципиально проще и эффективнее, чем при однократном протекании в условиях замкнутого объема. Наконец, при осуществлении быстрых реакций в струе можно варьировать характерное время смешения $\tau_{см} = R^2/D_T$ (R — радиус струи, соответствующий радиусу реакто-

ра) за счет изменения геометрии течения реагентов и их гидродинамического режима. В этом случае реальна возможность приближения времени смешения потоков к характерному времени химической реакции.

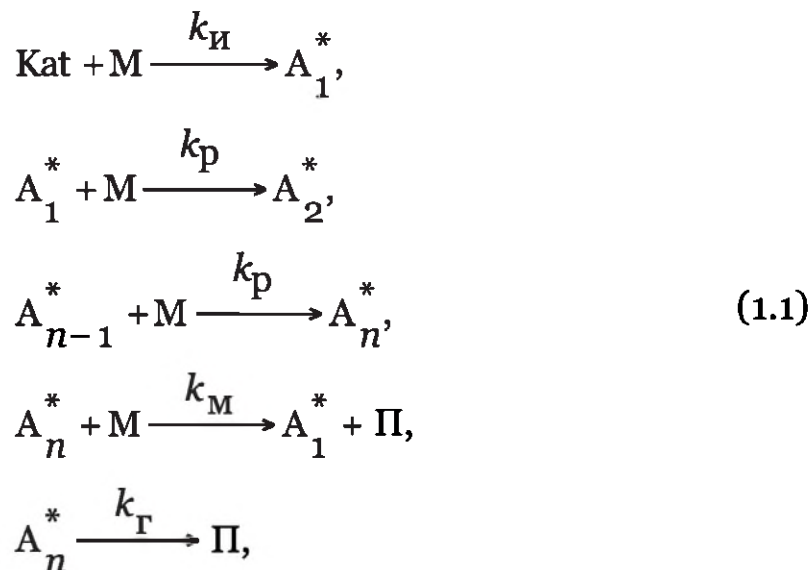
При оптимизации условий протекания быстрых химических реакций в первую очередь необходимо решить по крайней мере три проблемы [13, 66]: **а)** быстрое смешение двух и более реагентов, в особенности отличающихся плотностью и вязкостью (в идеальном случае должно выполняться условие, когда время смешения реагентов меньше или равно времени, необходимого для завершения химического процесса $\tau_{см} \leq \tau_x$); **б)** время пребывания реагентов в зоне реакции ($\tau_{пр} = v_p / w$, где w — объемная скорость движения реакционной смеси) не должно быть значительно больше времени химической реакции из-за наличия более медленных побочных реакций (в идеальном случае должно выполняться условие $\tau_{пр} \approx \tau_x$); **в)** съём большого количества тепла, выделяющегося в существенно малом объеме зоны реакции или реализация условий, когда очень быстрый подъем температуры в этой зоне не оказывает влияния на ход химической реакции и качество получаемых продуктов (молекулярные характеристики при синтезе полимеров).

Поскольку быстрые жидкофазные химические реакции, характеризуются диффузионной областью, то для выявления закономерностей и специфики их протекания необходимо использовать макрокинетический подход, описывающий химические реакции с учетом массо- и теплопереноса [67, 68]. С использованием этого подхода в качестве инструмента моделирования быстрых полимеризационных процессов на примере катионной полимеризации изобутилена [11, 12, 24, 26, 52, 53, 69] выявлены закономерности протекания подобного рода процессов. В частности, многие проблемы при протекании быстрых химических реакций оказалось возможным решить путем создания в зоне реакции достаточно высокой турбулентности за счет использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов.

1.2. Расчет и моделирование быстрых химических процессов

При моделировании быстрых химических реакций, протекающих в диффузионной области, оценку кинетических закономерностей процесса необходимо проводить при использовании уравнений химической кинетики, теплопередачи, диффузии и конвекции.

Применительно к получению полиизобутилена при математическом моделировании использована кинетическая схема полимеризации, основным процессом ограничения роста макроцепей в которой является передача цепи на мономер:



где Kat, M, A*, П — катализатор, мономер, растущая цепь (активный центр) и неактивная в полимеризационном процессе макромолекула, соответственно; $k_{\text{и}}$, $k_{\text{м}}$ и $k_{\text{г}}$ — константы скоростей реакций инициирования, передачи цепи на мономер и гибели цепи, соответственно.

Скорость инициирования полимеризации изобутилена достаточно велика ($k_i \gg k_p$), поэтому при кинетическом рассмотрении стадия инициирования процесса считается мгновенной. В этом случае концентрацию активных центров $\sum A_n^*$ можно отождествлять с концентрацией катализатора.

Среднечисленная степень полимеризации P_n в соответствии с представленной кинетической схемой зависит от концентрации мономера (М):

$$P_n = \frac{k_p}{k_m + \frac{k_t}{[M]}}. \quad (1.2)$$

Поскольку основной реакцией, определяющей величину ММ и ММР при полимеризации изобутилена в широкой области температур, является передача цепи на мономер, то P_n полимера, образующегося в каждом достаточно малом элементе пространства реакционного объема, определяется только температурой и не зависит от концентрации катализатора и мономера:

$$\rho_n(j) = \frac{1}{P_n} \exp\left(-\frac{j}{P_n}\right), \quad (1.3)$$

где $P_n = \frac{k_p}{k_m} = f(T) \neq \varphi([A^*], [M])$ — численная функция распределения по степеням полимеризации.

Как следствие, изменения ММ и ММР полимерного продукта отражают температурное поле в зоне протекания полимеризационного процесса.

В соответствии с кинетической схемой полимеризации изобутилена, дифференциальные уравнения, описывающие изме-

нение концентраций мономера, активных центров и распределение температуры в реакционном объеме имеют вид [11]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial[M](x,r)}{\partial t} &= D_T \frac{\partial^2[M]}{\partial r^2} + \frac{D_T}{r} \frac{\partial[M]}{\partial r} + D_T \frac{\partial^2[M]}{\partial x^2} - V \frac{\partial[M]}{\partial x} - k_p^0[M][A^*] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \\ \frac{\partial[A^*](x,r)}{\partial t} &= D_T \frac{\partial^2[A^*]}{\partial r^2} + \frac{D_T}{r} \frac{\partial[A^*]}{\partial r} + D_T \frac{\partial^2[A^*]}{\partial x^2} - V \frac{\partial[A^*]}{\partial x} - k_p^0[M][A^*] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \\ \rho C_p \frac{\partial T(x,r)}{\partial t} &= \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda_T}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - V \rho C_p \frac{\partial T}{\partial x} - q k_p^0 M A^* \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)\end{aligned}\quad (1.4)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}T(-d_L, r) &= T_0 \quad \text{при } 0 < r < R \\ [M](-d_L, r) &= \begin{cases} [M_0] & \text{при } R > r > r_0 \\ 0 & \text{при } r < r_0 \end{cases} \\ [A^*](-d_L, r) &= \begin{cases} 0 & \text{при } R > r > r_0 \\ [A^*] & \text{при } r < r_0 \end{cases} \\ \frac{\partial[M](x, r_0)}{\partial r} &= \frac{\partial[A^*](x, r_0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, r_0)}{\partial r} = 0\end{aligned}\quad (1.5)$$

при $-d_L < x < 0$

$$\frac{\partial[M](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial[A^*](x, R)}{\partial r} = \frac{\partial[A^*](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial[M](x, 0)}{\partial r} = \frac{\partial T(x, 0)}{\partial r} = 0;$$

при $-d_L < x < L$

$$\frac{\partial T(x, R)}{\partial r} = \alpha \{T(x, R) - T_1\},$$

где D_T — коэффициент турбулентной диффузии, λ_T — коэффициент теплопроводности; α — коэффициент теплоотдачи, определяемый как $\alpha = Nu/d$ (Nu — критерий Нуссельта, d — диаметр реактора), d_L — длина реакционной зоны возврата активных центров (варьировалась до достижения независимости решения от величины d_L), E_p , E_T — энергия активации реакции роста и гибели активных центров.

Вклад влияния продольной диффузии мономера, активных центров и температуры в формирование температурных и концентрационных полей в зоне реакции учитывался включением следующих слагаемых:

$$D_T \frac{\partial^2 [M]}{\partial x^2}; D_T \frac{\partial^2 [A^*]}{\partial x^2}; \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (1.6)$$

Систему дифференциальных уравнений решали с использованием неявной разностной схемы в стационарном режиме при условии

$$\frac{\partial [M](x, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial [A^*](x, r, t)}{\partial t} = \frac{\partial T(x, r, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.7)$$

Следует отметить, что использование допущения о постоянстве коэффициента турбулентной диффузии D_T (диффузионная модель) по длине потока в общем случае не совсем корректно. Однако, как показали расчеты [7] по более точной модели Навье–Стокса (гидродинамическая модель), приведенные далее, полученные результаты по диффузионной модели качественно правильно описывают основные макрокинетические закономерности быстрых жидкофазных процессов.

Кроме расчета полей концентраций мономера, активных центров и скоростей процесса по объему зоны реакции, проводилась [7] оценка молекулярно-массового распределения

и средних молекулярных масс синтезируемых полимерных продуктов.

Массовую функцию распределения $\rho_w(j)$ по степеням полимеризации на выходе из реактора длиной L и моменты функции распределения J_0-J_3 вычисляли по формулам

$$\rho_w(j) = \int_{-d_L}^L \int_0^R \frac{j}{P_n^2} \exp\left(-\frac{j}{P_n}\right) k_p[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) 2\pi r dx dr,$$

где

$$P_n = \frac{k_p}{k_m} = \frac{k_p^0}{k_m^0} \exp\left[-(E_p - E_m)/RT\right]$$

$$J_0 = \int_0^\infty \frac{\rho_w(j)}{j} dj = \int_0^R \int_{-d_L}^L k_m^0[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) 2\pi r dr dx =$$

$$= \int_0^R \int_{-d_L}^L \frac{1}{P_n} k_m^0[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) 2\pi r dr dx,$$

$$J_1 = \int_0^\infty \rho_w(j) dj = \int_0^R \int_{-d_L}^L k_p^0[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) 2\pi r dr dx$$

$$J_2 = \int_0^\infty j \rho_w(j) dj = \int_0^R \int_{-d_L}^L 2P_n k_p^0[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) 2\pi r dr dx =$$

$$= \int_0^R \int_{-d_L}^L \frac{(k_p^0)^2}{k_m^0} [A^*][M] \exp\left(-\frac{2E_p - E_m}{RT}\right) 4\pi r dr dx, \quad (1.8)$$

$$J_3 = \int_0^\infty j^2 \rho_w(j) dj = \int_0^R \int_{-d_L}^L 6P_n^2 k_p^0[A^*][M] \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) 2\pi r dr dx =$$

$$= \int_0^R \int_{-d_L}^L 6 \frac{(k_p^0)^3}{(k_m^0)^2} [A^*][M] \exp\left(-\frac{3E_p - E_m}{RT}\right) 2\pi r dr dx,$$

$$P_z = J_3/J_2; P_w = J_2/J_1; P_z = J_3/J_2,$$

где P_n , P_w , P_z — среднечисленная, среднемассовая и z -средняя степени полимеризации продукта на выходе из реактора.

Численные значения E_p , E_t для быстрых процессов катионной полимеризации изобутилена невелики [70], поэтому проводились расчеты без учета температурных зависимостей k_p , k_t . От температуры также практически не зависит скорость диффузионных процессов, что позволяет фиксировать значения коэффициента турбулентной диффузии D_t .

В связи с тем, что взаимосвязь процессов турбулентного смешения и химического превращения сложна и неоднозначна, обычно моделирование этих процессов проводят совместно, что, в частности, показано выше на примере создания диффузионной модели. Однако представляется также интересным рассмотреть эти процессы отдельно, чтобы оценить вклад каждого из них на закономерности протекания быстрых жидкофазных химических реакций в реальных условиях.

При моделировании быстрой полимеризации изобутилена рассмотрена [7] математическая модель, позволяющая учесть влияние гидродинамических условий течения реакционной смеси на процессы смешения и химических превращений.

В ее основе использовано положение о том, что средние (т.е. усредненные по ансамблю реализаций) характеристики процесса течения многокомпонентной системы могут описываться уравнениями механики сплошной среды и удовлетворять законам сохранения.

Величинами, характеризующими состояние любого из N компонентов системы и всю среду в целом в каждый момент времени t в каждой точке пространства реакционного объема,

являются: $\rho_N^{(k)}$ — плотность компонента k ; $\rho = \sum_{k=1}^N \rho_N^{(k)}$ — плотность смеси; $\rho V_i = \sum_{k=1}^N \rho^{(k)} V_i^{(k)}$ — импульс (количество движения)

смеси; T — температура; P — давление.

Тогда в динамических переменных (скорость–давление) для стационарного турбулентного течения имеем

$$(\rho V_i)_i = 0 \text{ и } \rho V_j V_{i,j} = \tau_{ij,j}, \quad (1.9)$$

где $(\rho V_i)_i$ означает дифференцирование по всему реакционно-му объему, повторяющие индексы i, j подразумевают суммирование, а $\tau_{ij,j} = -P\sigma_{i,j} + \mu(V_{i,j} + V_{j,i})$ — тензор внутренних напряжений, где μ — динамическая вязкость среды. Хорошо известно, что вязкость — функция температуры и состава смеси, однако вид этой зависимости слабо влияет на характер турбулентного течения (автомодельный режим по отношению к вязкости).

Усредняя уравнения (1.9), получим

$$(\rho \bar{V}_i)_i = 0$$

$$\bar{\rho} \bar{V}_j \bar{V}_{i,j} = -P_j \delta_{i,j} + \mu(\bar{V}_{i,j} + \bar{V}_{j,i}) - \rho \bar{V}_i' \bar{V}_j', \quad (1.10)$$

где $\rho \bar{V}_i' \bar{V}_j'$ — напряжение Рейнольдса.

Здесь и далее использовано предположение, что среднее значение пульсаций любой величины равно нулю, а также отсутствует изменение плотности жидкой среды (несжимаемый поток).

Для замыкания системы уравнений (1.10) необходимо выразить напряжение Рейнольдса через характеристики осредненного течения или получить для него определяющее уравнение. В данном случае использована К-ε-модель турбулентности. При этом

$$\mu(\bar{V}_{i,j} + \bar{V}_{j,i}) - \rho \bar{V}_i' \bar{V}_j' = \mu_t(\bar{V}_{i,j} + \bar{V}_{j,i}), \quad (1.11)$$

где μ_t — динамический коэффициент турбулентной вязкости, который может быть выражен через энергию турбулентных

пульсаций K и удельную скорость ее диссипации ε . Для этих величин в свою очередь строятся соответствующие феноменологические определяющие уравнения [59, 71].

В случае осесимметрического течения удобно перейти от динамических переменных «скорость–давление» к переменным «ток–вихрь», определяемых:

$$\begin{aligned}\rho V_z &= \frac{1}{r} \Psi_r, \\ \rho V_r &= -\frac{1}{r} \Psi_z, \\ \omega &= V_r - V_z,\end{aligned}\tag{1.12}$$

где Ψ — функция тока, ω — напряжение вихря. Решив систему уравнений (1.12) относительно Ψ и ω , можно определить распределения скоростей и давлений по объему реакционной смеси.

Все основные уравнения, характеризующие динамику осесимметрического химически реагирующего турбулентного течения могут быть однозначно определены в виде

$$\left[\alpha_\phi \phi \Psi_r \right]_z - \left[\alpha_\phi \phi \Psi_z \right]_r - \left[b_\phi (C_\phi \phi)_z \right]_z - \left[b_\phi (C_\phi \phi)_r \right]_r + d_\phi = 0, \tag{1.13}$$

где значения коэффициентов α_ϕ , b_ϕ , C_ϕ и источникового члена d_ϕ приведены в работах [59, 71], $\phi = f(\Psi, \omega/r, V_\theta, r, q, \varepsilon, g, h, Y_\alpha)$, Ψ — функция тока, ω — напряженность вихря, V_θ — тангенциальная составляющая скорости, q — турбулентная энергия, ε — удельная скорость диссипации турбулентной энергии, g — среднеквадратичные пульсации скалярной величины (температуры, концентраций), h — энтальпия торможения и Y_α — массовая концентрация компонента α .

Граничные условия, разностная схема, алгоритм и метод решения приведены в работах [59, 71].

Таким образом, гидродинамическая модель позволяет рассчитывать реальные значения коэффициента турбулентной диффузии D_T и учесть влияние способа подачи реагентов. В рамках диффузионной модели изменение способа подачи катализатора и мономера можно смоделировать только изменением D_T .

На рис. 1.1 приведены поля температур, концентраций мономера и катализатора при катионной полимеризации изобутилена, полученные на основе диффузионной модели. Видно, что процесс протекает аналогично эксперименту, в основном, в местах ввода катализатора в зону реакции при его смешении с раствором мономера. Как это характерно для быстрых химических процессов, температура и скорость реакции в зоне полимеризации изобутилена оказываются переменными и зависящими от начальных концентраций реагентов, величины D_T и коэффициента теплопередачи через стенку K_T . Хотя максимум скорости полимеризации изобутилена наблюдается вблизи

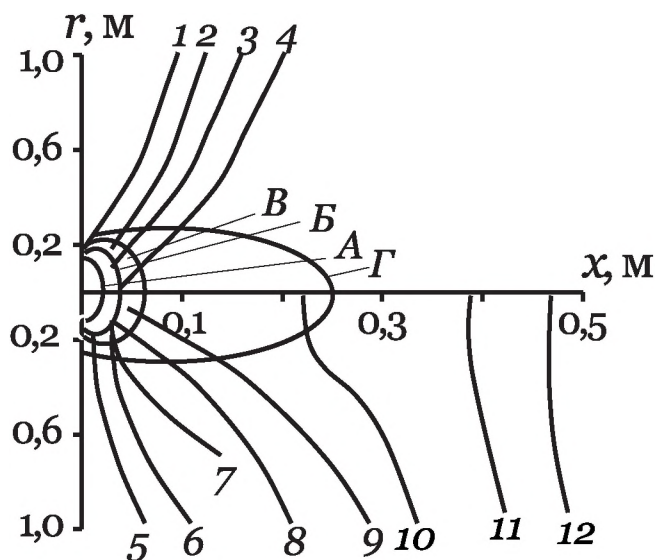


Рис. 1.1. Поля температур, концентраций мономера и катализатора, формирующиеся при полимеризации изобутилена: T, K : 1 – 310; 2 – 313; 3 – 320; 4 – 330 ($[M]_0 = 1$ моль/л; $[AlCl_3]_0 = 0,01$ моль/л); $[M]_0$, моль/л: 5 – 0,9; 6 – 0,7; 7 – 0,5; 8 – 0,2; 9 – 0,15; 10 – 0,085; 11 – 0,016; 12 – 0,008 ($[AlCl_3]_0 = 0,01$ моль/л; $T_0 = 293 K$); $[AlCl_3]_0 \cdot 10^4$, моль/л: А – 20; Б – 10; Г – 1 ($[M]_0 = 1$ моль/л; $T_0 = 293 K$) ($k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_t = 1$ с $^{-1}$; $D_T = 1$ м 2 /с; $K_T = 0$)

зоны ввода катализатора, реакция продолжается достаточно далеко вдоль оси x , что приводит к изменению выхода и свойств полимера (молекулярных характеристик) по мере удаления от места ввода катализатора.

Образование полимера в разных точках реакционного объема (соответственно при различных температурах) приводит к снижению ММ и уширению ММР по сравнению с наиболее вероятным $\rho_n(j) = \frac{1}{P_n} \exp\left(-\frac{j}{P_n}\right)$ и характерным для изотермических условий. Увеличение эффективности внешнего теплоотвода за счет роста коэффициента теплопередачи K_T при постоянстве остальных параметров процесса вызывает некоторое сужение ММР, что соответствует сглаживанию температурного скачка в зоне реакции. Однако теплопередача через боковую стенку может оказывать заметное влияние лишь в случае небольших поперечных размеров реактора и больших значений коэффициентов D_T и λ_T . Температурное поле в зоне реакции определяется скоростью процесса и количеством выделяющегося тепла, а следовательно, концентрациями мономера и катализатора. Как следствие, наблюдается несоответствие параметров протекания процесса кинетической схеме (1.2), в частности ММР заметно уширяется, а молекулярная масса снижается при увеличении концентрации мономера (рис. 1.2). Аналогичные закономерности наблюдаются при варьировании концентрации катализатора. В этом случае наряду с увеличением выхода полимера имеет место возрастание температуры и появление ее градиентов в зоне реакции, а следовательно, падение средней ММ и уширение ММР (увеличение P_w/P_n) образующегося полимера.

Анализ быстрой реакции полимеризации показал, что выявленные при математическом моделировании (диффузионная модель) эффекты тождественны наблюдаемым экспериментально на примере катионной полимеризации изобутилена. Важным следствием неизотермичности процесса является ухудшение качества полимера, при этом внешнее термостатирование в общем случае не является достаточно эффективным [72].

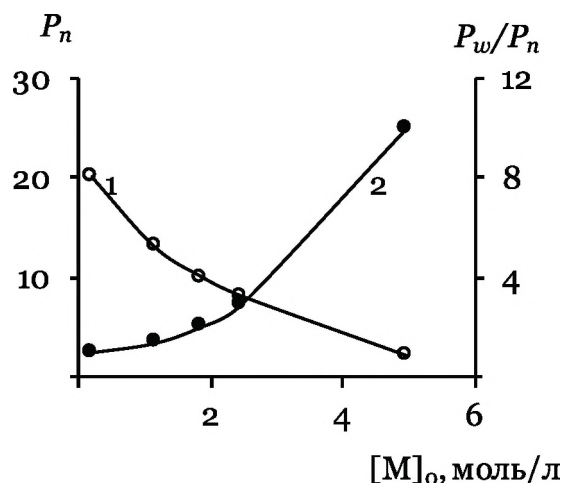


Рис. 1.2. Зависимость степени полимеризации P_n (1) и индекса полидисперсности P_w/P_n (2) полиизобутилена от начальной концентрации мономера $[M]_0$ ($[AlCl_3]_0 = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_t = 1$ с $^{-1}$; $D_T = 1$ м 2 /с; $L = 1$ м; $K_T = 0$; $(E_m - E_p)/R = 5000$ К)

Получение полимерных продуктов с ММР, близким к характерному для изотермических процессов, в общем случае требует ограничения областью сравнительно невысоких конверсий мономера. Это, в свою очередь, накладывает ограничение на размер реакционной зоны (габариты аппарата) и производительность процесса. Это находится в достаточном согласии с расчетом, причем область распространения реакции характеризуется формированием локальной зоны («факела»). Размер «факела» при полимеризации изобутилена значительно меньше объема реактора, что обычно приводит к появлению зон проскока непрореагировавшего мономера [8, 10]. Существование факельного режима с градиентом температур, концентраций мономера и катализатора, с проскоком мономера вдоль теплопроводящих стенок реактора приводит к уменьшению выхода полиизобутилена за проход, завышению времени реакции и, как следствие, снижению эффективности существующих в реальном промышленном производстве объемных реакторов смешения.

Аналогичные результаты в части локального протекания процесса в зоне реакции получены и при математическом моделировании быстрых реакций синтеза низкомолекулярных продуктов в жидкой фазе. Дальнейшее изучение быстрых химических процессов позволило выявить существенно новые оригинальные для этой группы реакций фундаментальные закономерности.

1.3. Фундаментальные закономерности протекания быстрых химических процессов в турбулентных потоках

1.3.1. Существование нескольких макроскопических режимов

На примере быстрой жидкофазной электрофильной полимеризации изобутилена обнаружено влияние геометрических размеров зоны реакции (радиуса R и длины L) на выход конечных продуктов, их молекулярно-массовые характеристики, а также на глубину превращения мономера (табл. 1.1). В топохимическом аспекте четко выделяются три макроскопических типа процесса: **А** (плоский фронт), **Б** (промежуточный режим) и **В** (факел) (рис. 1.3).

При малых радиусах R (тип **А**) смешение реагентов эффективно и активные центры A^* равномерно распределены в зоне реакции (рис. 1.3,б). Температура усреднена по радиусу реак-

Таблица 1.1

Изменение глубины превращения мономера, ММ и ММР от радиуса реактора R при полимеризации изобутилена ($k_p = 10^5$ л/моль·с, $k_2 = 20$ с⁻¹, $[M]_0 = 1$ моль/л, $[A^*] = 4,5$ ммоль/л, $D_m = 0,025$ м²/с, $V = 1$ м/с)

Тип реакции	R , м	Конверсия β , % мас.	P_n^*	P_w/P_n^*
А	0,01	100	13	2,0
	0,03	100	13	2,0
	0,05	100 (97,7)	12 (30)	2,1 (3,1)
	0,08	99,3	10	2,1
Б	0,10	90,0 (90,0)	8 (21)	2,2 (3,7)
	0,25	65	6	2,4
В	0,50	32 (29,7)	6 (17)	2,4 (4,0)

* В скобках — экспериментальные результаты, полученные при полимеризации изобутилена в присутствии $AlCl_3$ в хлористом этиле (243 К). Различия между расчетными и экспериментальными значениями P_n и P_w/P_n определяются выбранными значениями k_p/k_t и легко могут быть устранены.

ционной зоны (рис. 1.3,а). Поверхности равных концентраций мономера M , активных центров A^* и температуры T представляют плоскости, перпендикулярные оси реактора (плоский фронт реакции). Это гарантированно определяет высокую (до 100 %) (табл. 1.1) конверсию мономера при достаточной длине реактора и формирование режима квазиидеального вытеснения в высокотурбулентных потоках. Учет продольного смешения (за счет турбулентности) отличает этот режим от режима идеального вытеснения. Как следствие, и это исключительно важно для практического использования, «размывание» температуры в зоне реакции благодаря продольной турбулентной диффузии и флуктуаций приводит к тому, что почти весь реакционный объем находится при постоянной температуре (ква-

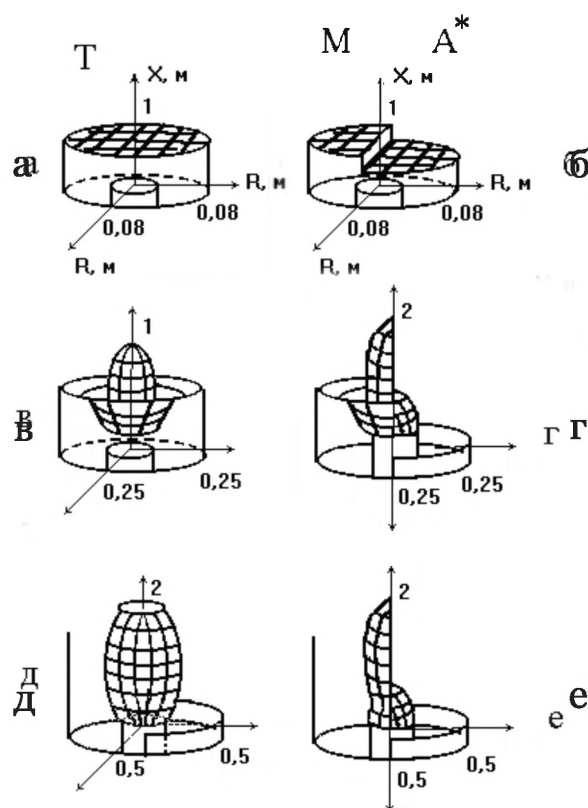


Рис. 1

A^* и мономера M (а, б, в, г, д, е), формирующихся при быстром полимеризации изобутилена в потоке с $R = 0,08$ (а, б) и $0,25$ (в, г) и $0,5$ м (д, е):

$[M]_0 = 1$ моль/л; $[AlCl_3]_0 = 4,5$ ммоль/л; $D_T = 0,025$ м²/с; $k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_t = 20$ с⁻¹; $T_0 = 300$ К, $V = 1$ м/с). Макроскопические режимы типа: А (а, б); Б (в, г); В (д, е)

зиизотермический режим). Аналогов этому макроскопическому режиму нет. Как следствие, быстрые химические реакции в производстве при реализации квазиизотермического режима становятся легко управляемыми.

Другой предельный случай (локальный факельный режим) реализуется при относительно больших значениях R (тип В). В этом случае активные центры A^* гибнут, не успевая диффундировать к периферийным областям реакционного объема, являющихся зоной проскока непрореагировавшего мономера. Как следствие, формируются специфические, сложные по конфигурации поля концентраций мономера M , активных

центров A^* и температуры T (рис. 1.3, d, e). Размер факела по радиусу определяется соотношением двух конкурирующих процессов: смешения потоков (за счет турбулентной диффузии) и гибели активных центров. Реакция не достигает стенок реактора и выход продукта за счет проскока непрореагировавшего мономера всегда ниже 100 % (табл. 1.1).

Третий макроскопический тип Б определяет режим процесса, обусловленный формированием факела, но без зон проскока мономера. Режим Б (рис. 1.3, $в, з$) (как и макроскопический режим В) заметно влияет на однородность образующегося продукта (ММР уширяется), при этом повышается конверсия мономера по сравнению режимом В (табл. 1.1). Одновременно следует иметь в виду, что ММР получаемого полимерного продукта уширяется по мере удаления от точки ввода катализатора вдоль оси реактора, что является следствием увеличения температуры и образования макромолекул в различных температурных условиях.

1.3.2. Связь геометрических размеров зоны реакции с кинетическими и гидродинамическими параметрами

Критический радиус $R_{кр}$, определяющий переход от факельного и промежуточного режимов работы реактора (макроскопические режимы Б и В) к режиму квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (тип А), зависит от соотношения процессов диффузии мономера (D_T) и гибели активных центров A^* (k_T) [63]:

$$R_{кр} = \sqrt{\frac{D_T}{k_T}}, \quad (1.14)$$

так как условия достижения режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках определяются соотношением $\tau_{\text{см}} = R^2/D_T \leq \tau_x = 1/k_r$. Аналогично для быстрых химических реакций синтеза низкомолекулярных продуктов уравнение (1.14), ввиду того, что $\tau_x = 1/k[C]^{n-1}$ [73–75], трансформируется в

$$R_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{D_T}{k[C]^{n-1}}}. \quad (1.15)$$

Соотношения (1.14) и (1.15) позволяют решить и обратную задачу [7]. Принудительно изменяя геометрию реактора и измеряя зависимость конверсии мономера от R , можно оценить величину D_T/k_r . Важно, что в широком диапазоне значений k_r , D_T и R имеет место общая зависимость между относительным выходом полимерных продуктов и соотношением $R\sqrt{\frac{k_r}{D_T}}$.

При изменении R (в условиях постоянной линейной скорости движения реакционной смеси V) можно выделить три различных гидродинамических режима течения жидкости: ламинарный (малые R), переходный и турбулентный в зависимости от численных значений характерного времени смешения $\tau_{\text{см}} = R^2/D_T$ (рис. 1.4).

В ламинарном режиме коэффициент диффузии мал ($D \approx 10^{-9}$ м²/с) и времена смешения велики ($\tau_{\text{см}}$ возрастает как R^2). В переходном режиме повышается эффективность смешения (растет D_T) и уменьшается $\tau_{\text{см}}$. В турбулентном режиме D_T велико ($>10^{-3}$ м²/с) и возрастает по закону $D_T \sim R$, соответственно, $\tau_{\text{см}} = R^2/D_T \approx R$. Как видно из рис. 1.4, существуют ограничения по минимально и максимально допустимому значению радиуса реактора для конкретных скоростей движения реакционной смеси V . При $R > R_{\text{max}}$ и турбулентном режиме течения реагентов имеет место переход от плоского фронта реакции к факельному, ухудшая тем самым условия протекания быстрого химического процесса. При $R < R_{\text{min}}$ имеет место переход

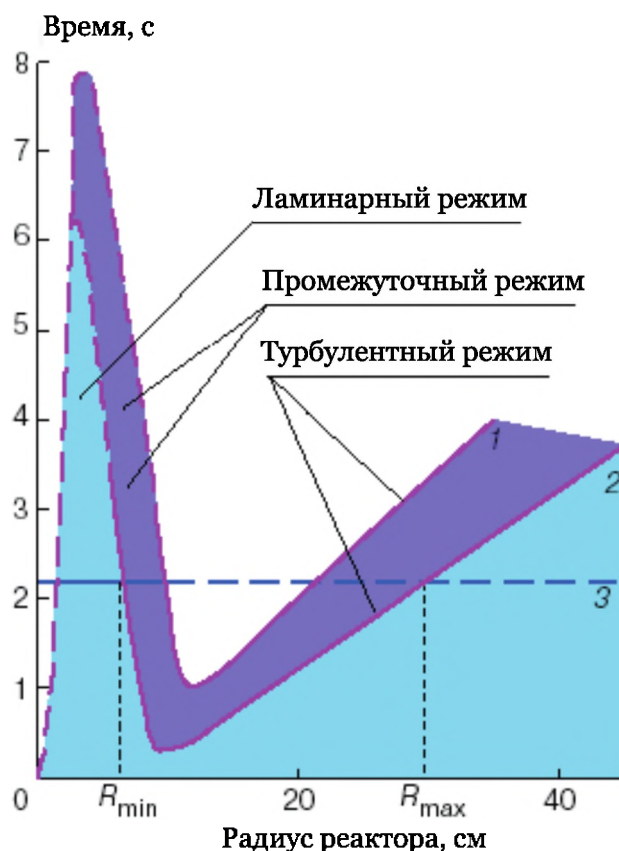


Рис. 1.4. Зависимость времени смешения $\tau_{\text{см}}$ от радиуса реактора R при ламинарном, переходном и турбулентном режимах. $V = 2,5$ (1) и $5,0$ (2) м/с. Штриховая линия 3 соответствует времени химической реакции $\tau_x = 1/k_r$

к промежуточному, а затем и к ламинарному режиму с резким ухудшением процесса смешения реагентов. Практического интереса не представляет самый левый участок кривой, где $\tau_{\text{см}} < \tau_x$, но производительности ничтожны.

Таким образом, имеется довольно узкий (в зависимости от τ_x и V , а следовательно, и D_r) интервал значений радиуса реактора, обеспечивающий турбулентное течение потока с формированием плоского фронта реакции, обуславливающего квазиизотермический режим в зоне реакции ($R_{\text{min}} < R < R_{\text{max}}$). В этом случае время смешения реагентов меньше времени химической реакции и процесс протекает в кинетической области. Несмотря на ограничение при практически реализуемых радиусах реактора обеспечиваются высокие производительно-

сти процесса. Например, при $V = 1$ м/с и $R = 30$ мм производительность аппарата составляет порядка 20 м³/ч, а при $V = 1$ м/с и $R = 150$ мм его производительность возрастает до 500 м³/ч. Увеличение линейной скорости движения реакционной смеси при фиксированном радиусе реактора приводит к тому, что для достижения требуемой эффективности перемешивания необходим меньший промежуток времени. Как следствие, увеличение скорости потока V наряду с увеличением производительности процесса расширяет область эффективной эксплуатации реактора (уменьшается R_{\min} и увеличивается R_{\max}) (рис. 1.4).

Выявление длины распространения фронта реакции L вдоль оси реактора является важным аспектом при реализации химического процесса и его аппаратурном оформлении. Так как протяженность зоны реакции вдоль оси потока помимо скорости его движения определяется также и скоростью химической реакции, то имеется взаимосвязь эффективного времени пребывания реакционной массы в зоне реакции ($\tau_{\text{пр}} = L/V$), необходимого для достижения требуемого выхода продукта, с временем химической реакции τ_x . Продолжительность химической реакции в зависимости от условий проведения процесса определяется меньшей из двух величин: или $1/k_r$ или $1/k_p[A^*]_0$ (для быстрого полимеризационного процесса) [10].

В соответствии с кинетической схемой полимеризации в реакторе идеального вытеснения выход полимера β определяется соотношением

$$\beta = 1 - \exp \left\{ -\frac{k_p[A^*]_0}{k_r} \left[1 - \exp \left(-k_r \frac{L}{V} \right) \right] \right\}. \quad (1.16)$$

Если ввести параметр $(L/V)_{\text{эф}}$ — эффективное время пребывания, определяющее длину реакционной зоны, при которой выход полимера достигает 90 % от предельного при $L \rightarrow \infty$, то

$$\left(\frac{L}{V} \right)_{\text{эф}} = -\frac{1}{k_r} \ln \left\{ 1 + \frac{k_r}{k_p[A^*]_0} \ln \left[0,1 + 0,9 \exp \left(-\frac{k_p[A^*]_0}{k_r} \right) \right] \right\}. \quad (1.17)$$

Исследуя (1.17) легко показать, что при больших концентрациях катализатора соблюдается неравенство $k_r/k_p[A^*] \ll 1$ и выход полимера стремится к количественному (100 %). В этом случае

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{эф}} = \frac{2,3}{k_p[A^*]_0}. \quad (1.18)$$

При малых концентрациях катализатора выполняется $k_r/k_p[A^*] \geq 1$ и

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{эф}} = \frac{2,3}{k_r}. \quad (1.19)$$

Расчет быстрых процессов полимеризации с учетом продольной диффузии при $R < R_{\text{кр}}$ показал, что зависимости $(L/V)_{\text{эф}}$ от $1/k_p[A^*]_0$ при различных значениях $[A^*]_0$ близки к рассчитанным по уравнению (1.17) (рис. 1.5). Это открыло простой и эффективный путь экспериментальной оценки констант k_p и k_r в подобного типа процессах. Изучая изменение выхода полиизобутилена от длины зоны реакции и/или скорости потока в зоне реакции при различных концентрациях катализатора, оказалось возможным оценить константы k_p и k_r , если использовать обе области соотношений $1 < k_r/k_p[A^*] < 1$ или хотя бы одну из них, когда нельзя охватить обе области. Найдено $k_p = 10^6$ л/моль·с, что соответствует литературным данным [10] и $k_r = 17,5$ с⁻¹ при температуре 243 К.

Таким образом, кинетические параметры быстрых процессов полимеризации (k_p и k_r) и линейная скорость потока реагентов V определяют геометрические размеры (R , L) и оптимальную конфигурацию реакционной зоны, при этом выявлены новые возможности и методы управления процессами, позволяющие регулировать степень конверсии мономера и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимерных продуктов, в частности, за счет принудительного измене-

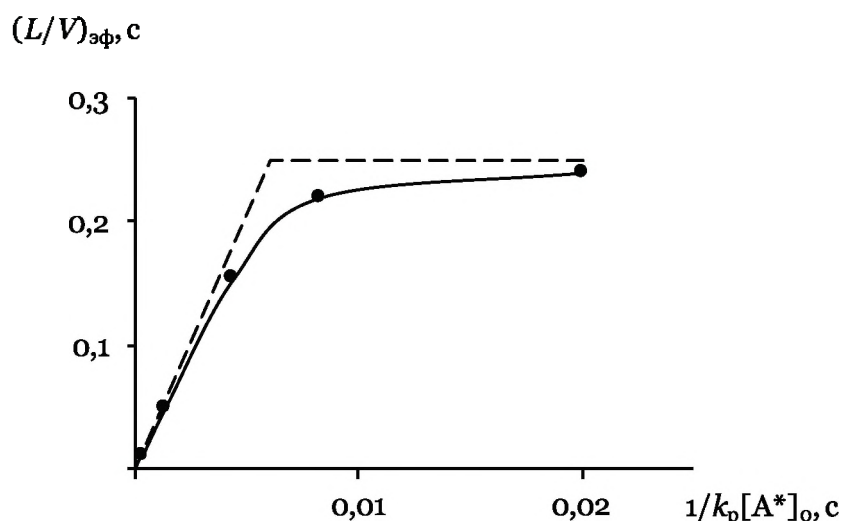


Рис. 1.5. Зависимости $(L/V)_{эф}$ от $1/k_p[A^*]$ для реакторов идеального (пунктирная линия) и квазиидеального (точки на сплошной линии) вытеснения ($V = 2,5$ м/с; $L = 0,08$ м; $k_p = 10^5$ л/моль·с; $k_t = 10$ с⁻¹; $T_0 = 300$ K)

ния (ограничения) геометрических параметров зоны реакции (R, L). Принципиальным представляется вывод о необходимости снижения габаритов реактора до размеров, соизмеримых с размерами зоны реакции.

1.3.3. Влияние линейной скорости движения потока на молекулярные характеристики образующихся полимеров

Если реакция быстрой полимеризации протекает при $R > R_{кр}$, то формируется фронт реакции в виде факела и кинетические параметры процесса, а также молекулярные характеристики образующегося полимера не будут соответствовать теорети-

ческому расчету по модели идеального смешения. Ввиду того, что критический радиус реактора, определяющий переход к режиму квазиидеального вытеснения, обратно пропорционален D_T , то повышение последнего приводит к росту значений $R_{кр}$ и достижению оптимального соотношения $R < R_{кр}$. В реальных условиях протекания быстрого химического процесса повышение D_T за счет увеличения V или изменения дизайна реактора ведет к соответствующему возрастанию степени превращения реагентов (скорости реакции) за счет формирования плоского фронта реакции с исключением зон проскока непрореагировавшего мономера. В этом случае наблюдается «уплотнение» зоны реакции, когда с ростом скорости движения реакционной смеси увеличивается скорость процесса (выход продукта) несмотря на сокращение времени пребывания реагентов в зоне реакции (рис. 1.6). Наблюдаемое явление характерно исключительно для быстрых химических реакций, т. е. процессов протекающих в диффузионной области, в условиях, приближенных к режиму квазиидеального вытеснения. Для реакторов идеального смешения и вытеснения в случае протекания химических

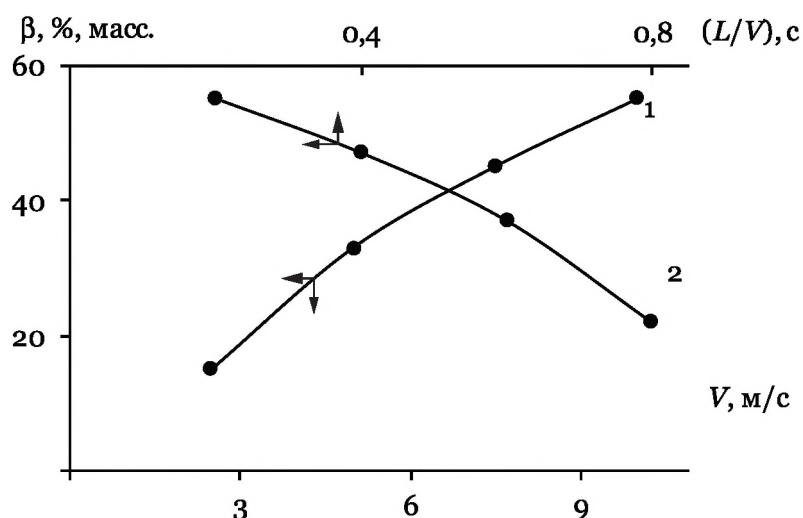


Рис. 1.6. Зависимости степени превращения полиизобутилена β от скорости движения реакционной смеси (1) и времени пребывания реагентов в зоне реакции (2). $L = 2$ м; $[M]_0 = 2$ моль/л; $[AlCl_3]_0 = 4,5$ ммоль/л; $R = 0,25$ м; $T_0 = 300$ К

процессов в кинетической области характерна противоположная зависимость равновесной концентрации полимера от скорости движения реакционной смеси [76].

При проведении быстрой реакции полимеризации в режиме квазиидеального вытеснения одновременно с повышением степени конверсии при увеличении V (и соответственно, D_T) улучшается качество образующегося полимера. Это происходит за счет сглаживания температурных максимумов в зоне реакции (рис. 1.7), несмотря на то, что общий выход полимера растет и соответственно выделяется больше тепла в зоне реакции.

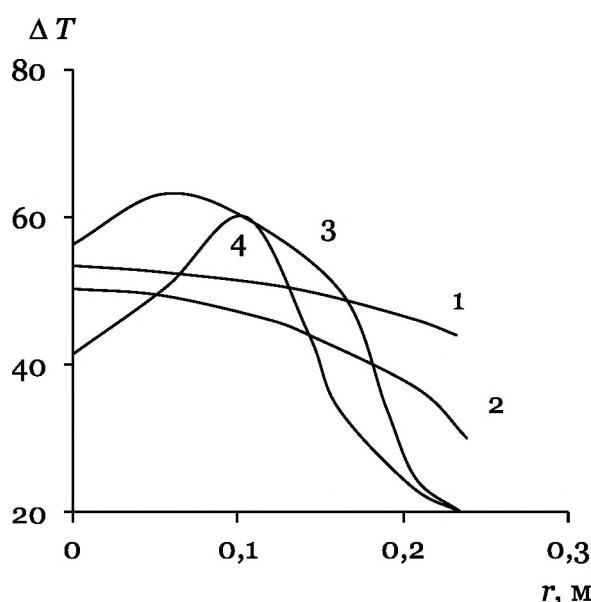


Рис. 1.7. Радиальные профили градиента температуры в зоне реакции ΔT для D_T : 1, 2 — $0,045 \text{ м}^2/\text{с}$; 3, 4 — $0,01 \text{ м}^2/\text{с}$ при различных временах контакта мономера и катализатора (1, 3 — $0,2 \text{ с}$; 2, 4 — $0,1 \text{ с}$)

Условием слабой чувствительности ММ и ММР к температуре в зоне реакции, точнее к температурному градиенту (определяет квазиизотермический режим протекания процесса), является соотношение

$$\Delta T < \frac{RT^2}{E_M - E_P}, \quad (1.20)$$

где T — средняя температура в реакторе, ΔT — градиент температуры в зоне реакции, E_m и E_p — энергии активации реакции передачи и роста цепи. Градиент температуры ΔT в зоне реакции определяется равенством скоростей выделения тепла при полимеризации и его распределения за счет конвективного переноса

$$\frac{\lambda_r \Delta T}{L_x} = \frac{C_p \rho D_r k_r \Delta T}{V} = \rho V q \Delta M, \quad (1.21)$$

где $L_x = V/k_r$ — длина реакционной зоны при $k[A^*]_0 \leq k_r$.

Из сочетания уравнений (1.20) и (1.21) можно получить обобщающий критерий, определяющий условия формирования квазиизотермического режима протекания процесса в реакторах вытеснения в турбулентных потоках:

$$\frac{k_r \lambda_r R T^2}{\rho V^2 q (E_m - E_p)} \geq 1. \quad (1.22)$$

В общем случае для соблюдения условий формирования квазиизотермического режима в реакторах вытеснения в турбулентных потоках необходимо соблюдать критерии, представленные соотношениями (1.14, 1.15) и (1.22).

Таким образом, изменяя скорость потока, можно существенно повышать выход образующегося полимерного продукта при одновременном возрастании ММ и улучшении его качества (сужение ММР), т. е. эффективно влиять на ход процесса полимеризации и молекулярные характеристики образующихся полимеров. Это связано с изменением профиля полей температур в зоне реакции по координатам реактора. Несмотря на сокращение времени контакта реагирующей смеси с термостатирующей стенкой реактора ($\tau_{пр} = L/V$), увеличение V будет приводить к заметному улучшению эффективности внешнего теплосъема, и как следствие, росту молекулярной массы и сужению ММР при количественном выходе полимерного продукта.

Совокупность полученных результатов привела к выводу о том, что быстрые жидкофазные процессы полимеризации следует рассматривать как особый класс химических реакций со своей индивидуальной спецификой и методологией исследования. Этот класс химических реакций в практическом плане должен осуществляться и по новой оригинальной технологии, в частности, с использованием малогабаритных трубчатых реакторов, работающих в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках.

При снижении диффузионных ограничений для протекания быстрых химических реакций основной проблемой и ключом к их эффективному проведению является интенсификация теплообмена.

Г л а в а 2

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПРОТЕКАНИИ БЫСТРЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Перемешивание в жидких средах является одним из наиболее распространенных способов повышения уровня турбулентности в зоне реакции, интенсификации процессов тепло- и массопереноса в химической и др. отраслях промышленности [77, 78]. С целью получения однородного по составу и свойствам продукта во всем реакционном объеме необходимо обеспечивать одинаковые условия при протекании химического процесса. Это возможно осуществить путем интенсивного перемешивания реакционной среды, при котором создаются однородные поля концентраций реагирующих компонентов в условиях, когда время смешения меньше или сопоставимо с временем химической реакции ($\tau_{см} < \tau_x$). Традиционно используемые для этой цели аппараты большого объема с механическими перемешивающими устройствами, как правило, не могут обеспечить в достаточной степени однородность полей концентраций реагентов по реакционному объему при проведении быстрых химических реакций, особенно при работе

с высоковязкими технологическими средами [79]. В частности, низкая эффективность перемешивания компонентов реакционной смеси при полимеризации в условиях высоких значений вязкости системы (от 10^{-3} до 10^2 – 10^3 Па·с), константы скорости реакции роста макроцепи ($k_p > 10^2$ л/моль·с), а также значительного количества выделяющейся теплоты (60–100 кДж/моль) определяет резкий подъем температуры в реакционном объеме в местах ввода катализатора и мономера [70].

В связи со стремлением получать больше продукции с единицы реакционного объема возникает интерес к малогабаритным аппаратам, позволяющим наряду с высокой удельной производительностью создавать в зоне смешения достаточный уровень турбулентности [80, 81]. Как показано в работах [82, 83], интенсивность турбулентности достигает $50 \div 70$ % от предельного значения в цилиндрических аппаратах с турбулизаторами (при невозмущенном течении потоков в гладких каналах эта величина составляет $1 \div 3$ %). Аппараты с турбулизаторами [84–87], в том числе и диффузор-конфузорной конструкции [15, 88, 89] не содержат внутренних подвижных элементов и способны обеспечить однородность условий для протекания как химических, так и массообменных физических процессов. Использование малогабаритных трубчатых аппаратов для проведения процессов, лимитируемых стадией массообмена, определяется возможностью управления этими процессами за счет увеличения уровня турбулентности при перемешивании реагентов непосредственно в зоне реакции. Это требует разработки теоретических методов изучения характеристик турбулентного перемешивания жидких потоков в трубчатых каналах как основы проведения быстрых химических процессов в оптимальных условиях, а также интенсификации тепло- и массообмена.

2.1. Турбулентное смешение однофазной реакционной смеси

Экспериментальное изучение распределения характеристик турбулентного смешения по координатам зоны реакции представляет значительные, а подчас и непреодолимые трудности. Одним из доступных и эффективных способов исследования в данном случае является математическое моделирование. Этот метод позволяет исследовать конкретные стадии процесса, неподдающиеся непосредственному экспериментальному измерению и, кроме того, проанализировать варианты, реализация которых в лабораторных условиях или невозможна, или затруднена.

2.1.1. Математическое моделирование

Воснове математической модели, позволяющей учесть влияние гидродинамических условий течения на процессы смешения и химических превращений реагирующих веществ в жидкой фазе, принято, что средние характеристики течения многокомпонентной системы описываются уравнениями механики сплошной среды и удовлетворяют законам сохранения.

Теоретическое описание турбулентного смешения реагентов в трубчатых аппаратах базируется на следующих основных модельных допущениях: среда является ньютоновской и несжимаемой; поток — осесимметричным и незакрученным;

турбулентное течение может быть описано стандартной моделью [90], параметрами которой выступают удельная кинетическая энергия турбулентности K и скорость ее диссипации ε ; коэффициент турбулентной диффузии равен кинематическому коэффициенту турбулентной вязкости $D_T = \nu_T = \mu_T/\rho$.

Для решения поставленной задачи выбрано численное решение уравнений турбулентного движения сплошной среды с эффективным коэффициентом вязкости $\mu = \mu_T + \mu_m$ (μ_m — динамический коэффициент молекулярной вязкости) с использованием K - ε -модели турбулентности методом конечных элементов на неравномерной расчетной сетке [91]. Эти уравнения в цилиндрической системе координат имеют следующий вид [14, 88, 89, 92].

Уравнение неразрывности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(ru)}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0. \quad (2.1)$$

Уравнения Навье—Стокса (уравнения переноса импульса):

$$\frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruu)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(uv)}{\partial z} = -\frac{\partial \rho}{\partial r} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{11})}{\partial r} - \frac{\tau_{33}}{r} + \frac{\partial \tau_{21}}{\partial z} \right), \quad (2.2)$$

$$\frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruv)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(vv)}{\partial z} = -\frac{\partial \rho}{\partial z} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{12})}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{22}}{\partial z} \right), \quad (2.3)$$

где компоненты тензора напряжения равны

$$\tau_{12} = -2\mu \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \tau_{22} = -2\mu \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \tau_{33} = -2\mu \frac{u}{r}, \quad (2.4)$$

$$\tau_{12} = \tau_{21} = -\mu \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (2.5)$$

Уравнения переноса удельной кинетической энергии турбулентности и ее диссипации:

$$\frac{\rho}{r} \frac{\partial(ruK)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(vK)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_K} r \frac{\partial K}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_K} \frac{\partial K}{\partial z} \right) + \mu_T G - \rho \varepsilon, \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{r} \frac{\partial(ru\varepsilon)}{\partial r} + \rho \frac{\partial(v\varepsilon)}{\partial z} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma_E} r \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu}{\sigma_E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) + \frac{\mu_T C_1 G \varepsilon}{K} - \frac{C_2 \rho \varepsilon^2}{K}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$G = \frac{1}{\mu^2} \left[\frac{1}{2} (\tau_{11}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{33}^2) + \tau_{12}^2 \right], \quad (2.8)$$

$$\mu_T = \rho \frac{C \mu K^2}{\varepsilon}. \quad (2.9)$$

При расчетах использованы стандартные параметры K - ε -модели турбулентности [91]: $C_1 = 1,44$, $C_2 = 1,92$, $C_\mu = 0,09$, $\sigma_K = 1,0$, $\sigma_E = 1,3$.

Уравнения (2.1)–(2.9) справедливы для течения основного объема жидкости, но не могут быть применены для области, непосредственно прилегающей к стенке аппарата. В этом случае следует использовать закон стенки, согласно которому профиль скорости потока вблизи твердой стенки подчиняется логарифмическому закону:

$$\frac{V_{\text{тан}}}{\sqrt{\tau/\rho}} = \frac{1}{k} \ln \frac{E \delta}{v_m \sqrt{\rho}}, \quad (2.10)$$

где δ — расстояние от стенки. В ходе итерационного процесса при заданном значении скорости соосного движения реакци-

онной смеси V_{tan} по (2.10) находится значение касательного напряжения τ и далее эффективная вязкость:

$$\mu = \frac{\delta\tau}{V_{\text{tan}}}, \quad (2.11)$$

при этом кинетическая энергия турбулентности K находится по K - ε -модели турбулентности, а диссипация удельной кинетической энергии турбулентности ε как

$$\varepsilon = \frac{C_{\mu}^{0,75} K_w^{1,5}}{k\delta}. \quad (2.12)$$

Формулы (2.10)–(2.12), для которых приняты значения констант: $k = 0,4$, $E = 9,0$ являются стандартными граничными условиями для всех твердых поверхностей при течении потоков в турбулентной области [90].

Усредненные по Рейнольдсу уравнения Навье–Стокса с использованием K - ε замыкания позволяют оценить характерные времена смешения реагентов разного масштаба.

Характерное время турбулентного смешения [93]:

$$\tau_{\text{турб}} = l^2/D_t \quad (2.13)$$

где l — линейный размер области, в которой требуется создать однородное поле по концентрации реагентов.

Если коэффициент турбулентной диффузии D_t принять равным кинематическому коэффициенту турбулентной вязкости ν_t , который, в свою очередь, можно выразить через удельную кинетическую энергию турбулентности K и скорость ее диссипации ε , то (2.13) примет вид

$$\tau_{\text{турб}} = \frac{11,1\varepsilon l^2}{K^2}. \quad (2.14)$$

Однако соотношения (2.13) и (2.14) не учитывают того, что в турбулентном потоке в достаточно малом объеме процессы переноса вещества осуществляются за счет молекулярной диффузии и вязких течений. Поэтому, если лимитирующими являются именно процессы микросмешения, то необходимо пользоваться другими оценочными выражениями. В этом случае достаточно часто используется модель захвата (engulfment model) [94, 95], согласно которой характерное время микросмешения оценивается как

$$\tau_{\text{микро}} = 17,3(\nu/\varepsilon)^{0,5}, \quad (2.15)$$

где ν — кинематическая вязкость.

В ряде случаев гомогенизация среды лимитируется процессами обмена между крупными турбулентными вихрями и находящимися внутри них более мелкими, т. е. мезосмешением [96]:

$$\tau_{\text{мезо}} = 1 + 2 \left(\frac{l^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.16)$$

Сопоставление указанных выше характерных времен смешения позволяет выявить лимитирующий механизм выравнивания поля концентрации реагентов при протекании быстрых химических процессов. Для этого из величин, вычисляемых по (2.13)–(2.16), необходимо выбрать наибольшее и сравнить это значение с характерным временем химической реакции $\tau_{\text{х}}$. Если последнее оказывается значительно больше, то процесс химического превращения протекает в кинетической области и диффузионные ограничения не оказывают негативного влияния на состав получаемого продукта. Если же рассматривается смеситель для гомогенизации среды без протекания химического превращения, то лимитирующее время смешения необходимо сопоставлять со средним временем пребывания

реагентов в зоне реакции $\tau_{пр}$. Для реализации процесса в оптимальных условиях время смешения должно быть меньше времени химической реакции.

С целью тестирования изложенного подхода к моделированию турбулентного смешения в трубчатых каналах рассматривалось течение жидкости с динамическим коэффициентом вязкости $\mu = 1$ мПа·с и плотностью $\rho = 1000$ кг/м³. Граничные условия представляют собой условия симметрии по оси z (продольная координата) и прилипания жидкости на твердых поверхностях реактора. На выходе из аппарата (на линии CD) задавали давление, а на входе (на линии AB) в направлении оси симметрии — линейную скорость потока $V = 5$ м/с (рис. 2.1). Длина входного и выходного отверстий реактора многократно превышала его диаметр, что позволило исключить влияние входных и выходных параметров турбулентности на характеристики смешения реагентов, являющихся объектом исследования.

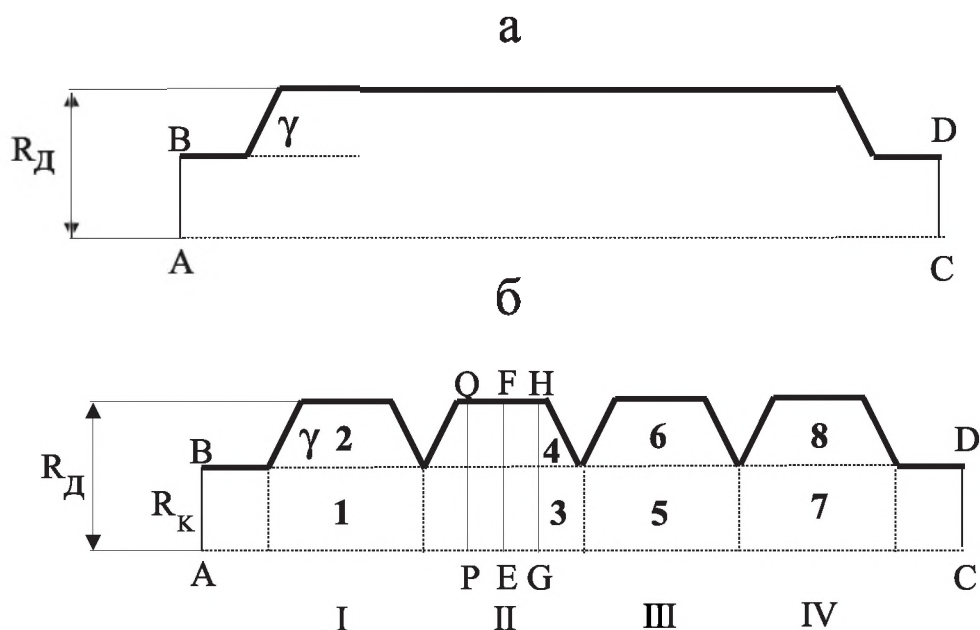


Рис. 2.1. Схема трубчатых турбулентных аппаратов цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типов: γ — угол раскрытия диффузора; $R_D = d_d/2$ — радиус широкой части (диффузора); $R_K = d_k/2$ — радиус узкой части (конфузора); 1–8 — области аппарата; I–IV — диффузор-конфузорные секции

Для подтверждения адекватности проведенных расчетов сравнивали полученные теоретические результаты с имеющимися экспериментальными данными для реактора цилиндрического типа (рис. 2.1,а) (при $Re = 2 \cdot 10^5$) [97]. Полученные результаты согласуются с расчетами, выполненными в работе [98]. В частности, в табл. 2.1 приведены значения длины зоны циркуляции, возникающей в периферийной части аппарата, непосредственно после входа реагентов в расширяющийся канал (коническое расширение). Видно, что имеет место удовлетворительное согласование (ошибка в пределах 15 %) расчетных и экспериментальных значений анализируемого параметра.

Таблица 2.1

Расчетная и экспериментальная длина зоны циркуляции

Угол раскрытия диффузора γ , град	$L_{\text{цир}}/d_d$		
	Эксперимент [97]	Расчет	
		Настоящая работа	[98]
30	4,1	3,4	3,5
90	4,6	4,7	4,7

Сходимость результатов прослеживается и для профилей осевой скорости (рис. 2.2), а также удельной кинетической энергии турбулентности (рис. 2.3). Полученные результаты позволяют с уверенностью предсказывать на основании результатов расчетов характеристики турбулентного смешения реакционной смеси и для других условий. В частности, каналов различной геометрической формы и размеров.

Таким образом, выбранная математическая модель позволяет рассчитывать характеристики турбулентного смешения в трубчатых аппаратах с различной геометрией канала. Адекватность полученных результатов с достаточной достоверностью подтверждается корреляцией экспериментальных и расчетных данных.

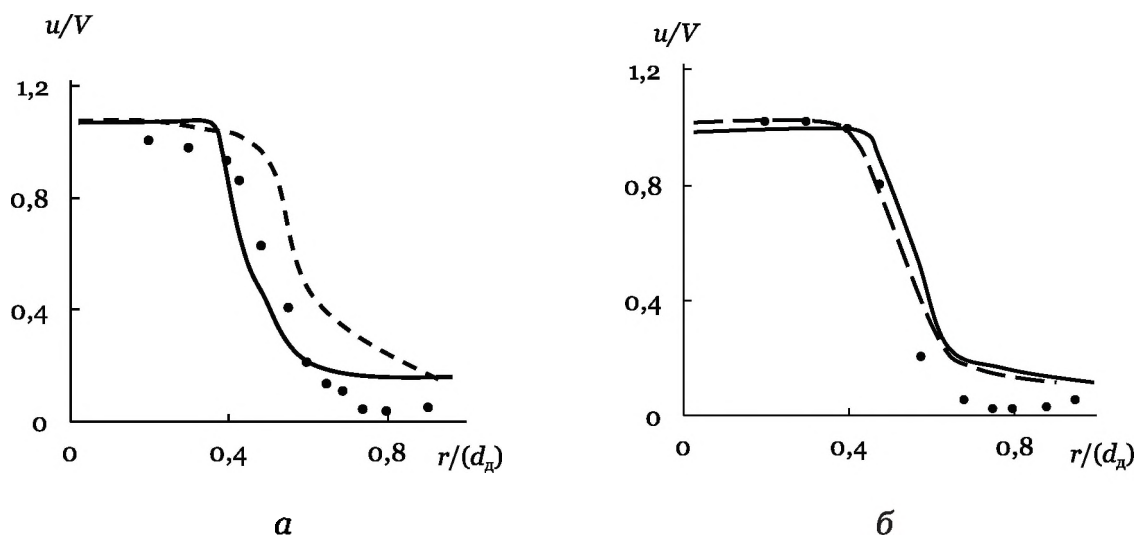


Рис. 2.2. Профиль осевой скорости в сечении $z = d_d$ аппарата цилиндрического типа при $\gamma = 30^\circ$ (а) и $\gamma = 90^\circ$ (б): • — эксперимент [97]; пунктир — расчет [98]; сплошная линия — расчет (настоящая работа)

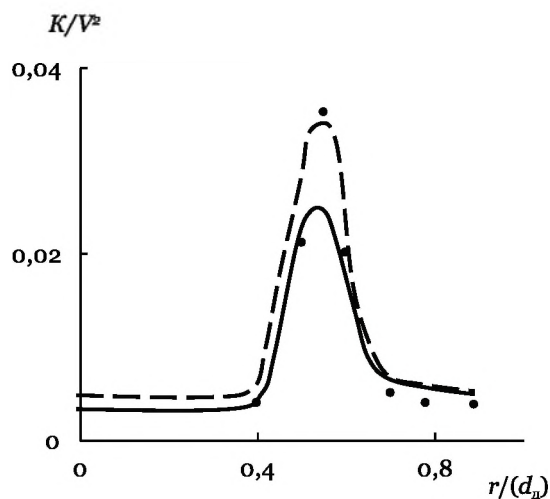


Рис. 2.3. Профиль удельной кинетической энергии турбулентности в сечении $z = d_d$ аппарата цилиндрического типа при $\gamma = 90^\circ$: • — эксперимент [97]; пунктир — расчет [98]; сплошная линия — расчет (настоящая работа)

2.1.2. Влияние способа ввода реагентов

В условиях диффузионного контроля протекание химической реакции определяется не только ее скоростью и тепловым эффектом, но и интенсивностью процессов тепло- и массопереноса, которая в свою очередь может существенно зависеть от гидродинамических условий, т.е. от совокупности таких факторов, как скорость течения реакционной смеси V , условия ввода в реактор потоков, геометрия и размеры реактора и т.д. Экспериментальные и расчетные данные [59, 99, 100] указывают на то, что значительного улучшения перемешивания и увеличения скорости эффективной диффузии массы и тепла можно добиться только при наличии в реакционном объеме циркуляционных зон. Формирование областей циркуляции достигается использованием различных механических устройств [101] в сочетании с ускорением движения реакционной смеси [98, 102]. Это подтверждает анализ процесса смешения двух нереагирующих жидких потоков в трубчатых реакторах пяти типов, отличающихся только геометрией ввода исходных реагентов (рис. 2.4) [102, 103].

Результаты моделирования смешения жидких потоков на основе уравнений Навье–Стокса и К-ε-модели турбулентности показывают, что коэффициент турбулентной диффузии D_t возрастает ($\tau_{см}$ уменьшается) для реакторов с радиальным вводом реагентов (смесители типа Р2, Р3) и особенно для реакторов, имеющих коническое расширение в местах ввода жидких потоков (Р4, Р5). Для реактора конструкции Р5 время смешения уменьшается приблизительно на порядок по сравнению с Р1 при рассматриваемых параметрах течения (рис. 2.5). Возрастание D_t приводит к более быстрому выравниванию профиля концентрации реагентов, причем для Р4 и Р5 практически полное перемешивание достигается на расстоянии порядка одного калибра. Анализ конструкции реакционных устройств

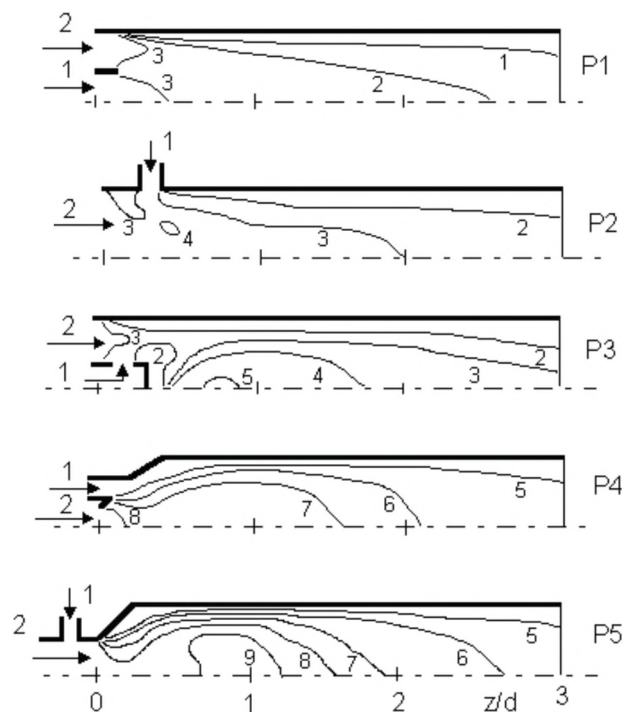
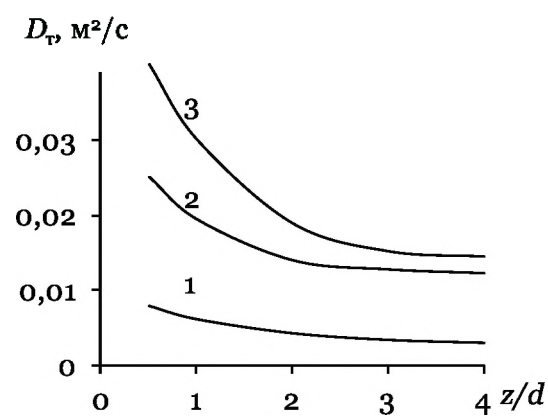


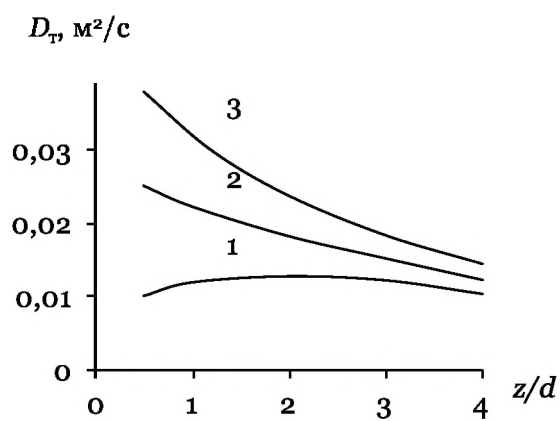
Рис. 2.4. Схема ввода реагентов и распределения коэффициента турбулентной диффузии D_r по объему трубчатого аппарата: $V = 5$ м/с, $R = 0,25$ м, $D_r = 0,01$ (1), 0,02 (2), 0,03 (3), 0,04 (4), 0,05 (5), 0,1 (6), 0,15 (7), 0,2 (8), 0,3 (9) м²/с

свидетельствует о том, что величина перепада гидравлического давления за счет местных сопротивлений рассматриваемых смесителей имеет один порядок. В этом случае очевидно ожидать положительный эффект от интенсификации перемешивания реакционной смеси.

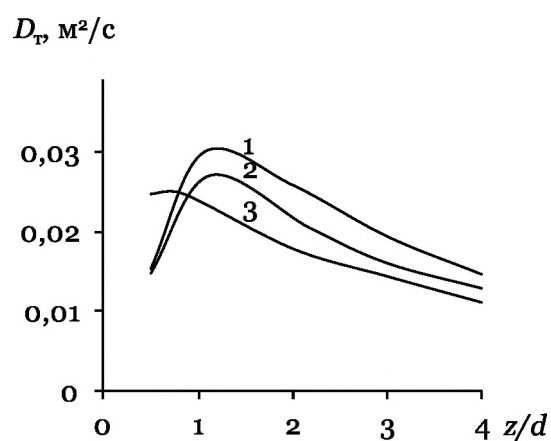
Существенное значение имеет выбор величины пульсационных характеристик (интенсивности предварительной турбулизации реакционной смеси) во входном сечении и их влияние на характеристики смешения. Изменение уровня начальной турбулизации, выражаемой величиной $\sqrt{K/V}$ (K – удельная кинетическая энергия турбулентности), значительно воздействует на характеристики смешения в случае реакторов с соосным и радиальным вводом реагентов (P1–P2) и слабо сказывается для реакторов P4 и P5 с наличием зоны циркуляции (рис. 2.5). Для реакторов P4 и P5 существенно влияние начальной турбулиза-



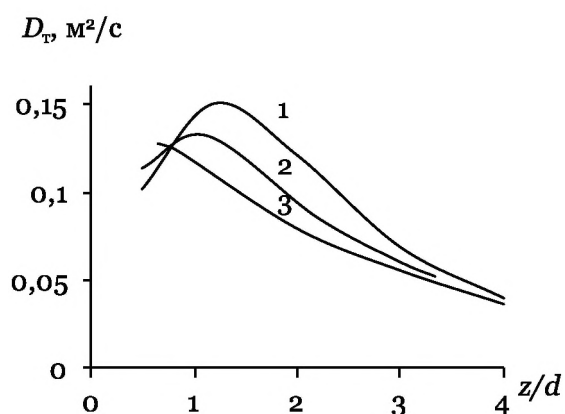
P1



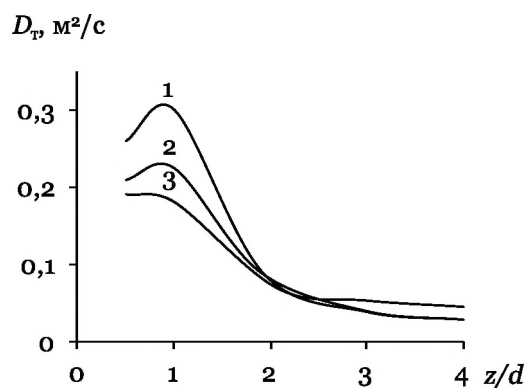
P2



P3



P4



P5

Рис. 2.5. Зависимость среднего по сечению коэффициента турбулентной диффузии от предварительной турбулизации потока $\sqrt{K/V} = 10$ (1), 50 (2), 100 % (3)

ции на рециркуляционную зону, размеры которой и интенсивность уменьшаются с увеличением начальной турбулизации, что приводит к некоторому снижению D_T (рис. 2.5). Выбирая наилучшие гидродинамические условия проведения химико-технологического процесса, можно существенно улучшить характеристики процессов переноса, что позволяет влиять на качество получаемого продукта при протекании быстрых жидкофазных реакций.

Таким образом, однородное распределение компонентов реакционной смеси можно получать лишь при смешении жидких потоков в условиях высокого уровня турбулентности, что является основным требованием для эффективного протекания быстрых химических реакций и массообменных процессов. Существенное влияние на эффективность гомогенизации реакционной смеси оказывает геометрия начального участка реактора и способ ввода потоков. Эффективность смешения (D_T — возрастает, $\tau_{см}$ — уменьшается) заметно повышается при радиальном вводе одного из реагентов. Коническое расширение в начальной части аппарата способствует образованию циркуляционных зон. В этом случае $\tau_{см}$ уменьшается не менее, чем на порядок, по сравнению со способом введения реагентов без конического расширения в начальной части аппарата.

В то же время изменение способа ввода потоков в трубчатый аппарат не позволяет решить проблемы смешения жидких сред, отличающихся плотностью и особенно вязкостью [104]. В частности, несмотря на неограниченную растворимость концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,92$ г/см³, $\mu = 27,8$ мПа·с) или глицерина ($\rho = 1,26$ г/см³, $\mu = 1490$ мПа·с) в воде ($\rho = 1$ г/см³, $\mu = 1$ мПа·с), в объемных аппаратах смешения имеет место длительное сохранение поверхности раздела фаз даже при интенсивном механическом перемешивании. Как серная кислота, так и глицерин сначала образуют на дне аппарата «лужи», а затем распределяются в объеме неравномерно в виде сгустков, «жгутов», капель и т. п. Заметно повысить эффективность смешения потоков двух и более жидкостей, в первую очередь, отли-

чающихся плотностью и вязкостью, удастся за счет повышения и стабилизации на определенном уровне коэффициента турбулентной диффузии D_t вдоль реакционной зоны. Это определяет целесообразность рассмотрения влияния геометрии трубчатых каналов на эффективность смешения жидких потоков.

2.1.3. Влияние геометрии аппарата

Значительное улучшение перемешивания реакционной смеси при наличии конического расширения в местах ввода реагентов в начале аппарата привело к разработке геометрии аппарата с установленными по длине гидродинамическими сопротивлениями в виде последовательных переходов сужение–расширение (диффузор-конфузорных переходов) [33].

Расчеты показали, что при увеличении угла раскрытия диффузора γ от 5 до 30°, т.е. при переходе от канала цилиндрического (рис. 2.1,а) к диффузор-конфузорному (рис. 2.1,б), коэффициент турбулентной диффузии возрастает практически в 3 раза, но при дальнейшем росте γ его значения практически не изменяются (рис. 2.6). Обращает внимание постоянство уровня турбулентного смешения в периферийной и центральной областях аппарата, т.е. определяет равенство характеристик турбулентного смешения реагентов по всему объему в широком интервале значений углов раскрытия диффузора (рис. 2.6). Это в первую очередь определяется тем, что в периферийной области трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции ($R > d_k/2$) скорость движения жидких потоков многократно ниже, чем в центральной части ($R < d_k/2$) (рис. 2.7).

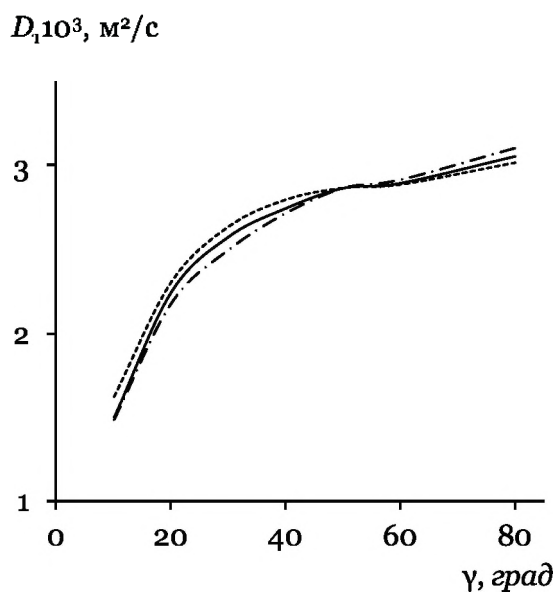


Рис. 2.6. Усредненные по объему значения коэффициента турбулентной диффузии в центральной и периферийной областях аппарата:
 — · — · — периферия; — — — — — центр; ————— — по всему объему

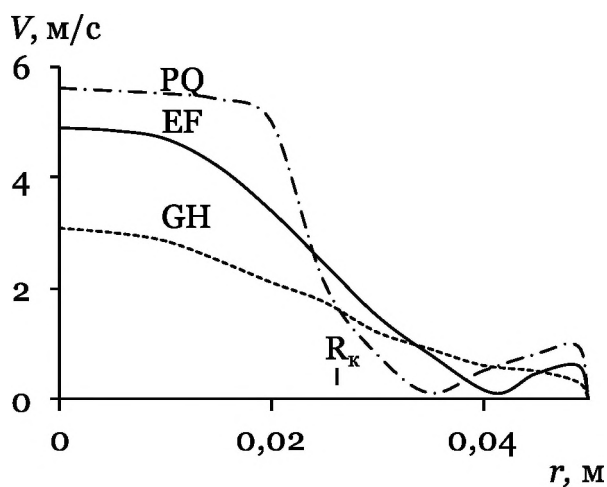


Рис. 2.7. Профили абсолютного значения скорости в сечениях EF , GH и PQ при $\gamma = 45^\circ$ (см. рис. 2.1,б)

Сравнение коэффициентов турбулентной диффузии D_t в различных областях трубчатого реактора показало (табл. 2.2), что только аппарат диффузор-конфузорной конструкции обеспечивает в объеме достаточно однородное поле D_t . При прак-

тической реализации быстрых жидкофазных химических процессов целесообразно использовать реактор диффузор-конфузорного типа с углом раскрытия диффузора γ 20–45°.

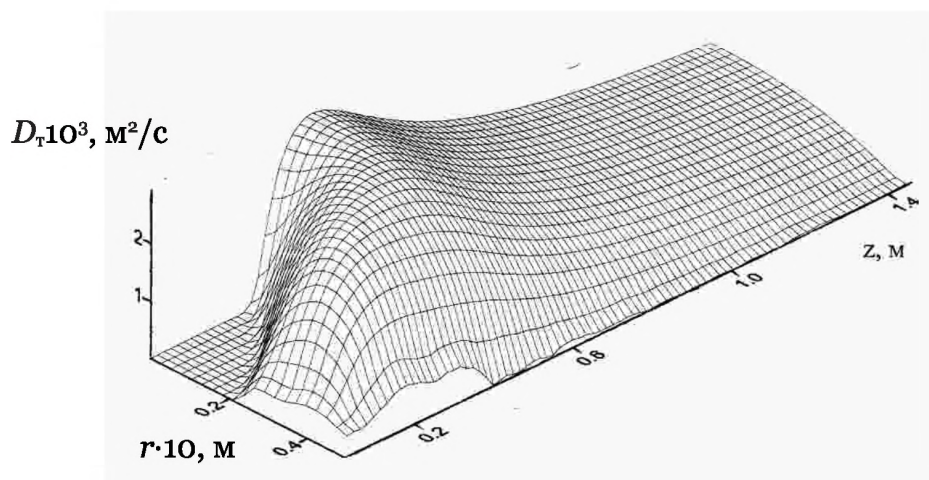
В реакторе постоянного сечения (цилиндрической конструкции) на степень турбулизации реакционной смеси сильное влияние оказывают начальные параметры турбулентности на входе, в частности, способ ввода реагентов, причем D_T снижается по мере удаления от входного участка, уменьшая тем самым интенсивность смешения жидкой среды по длине

Таблица 2.2

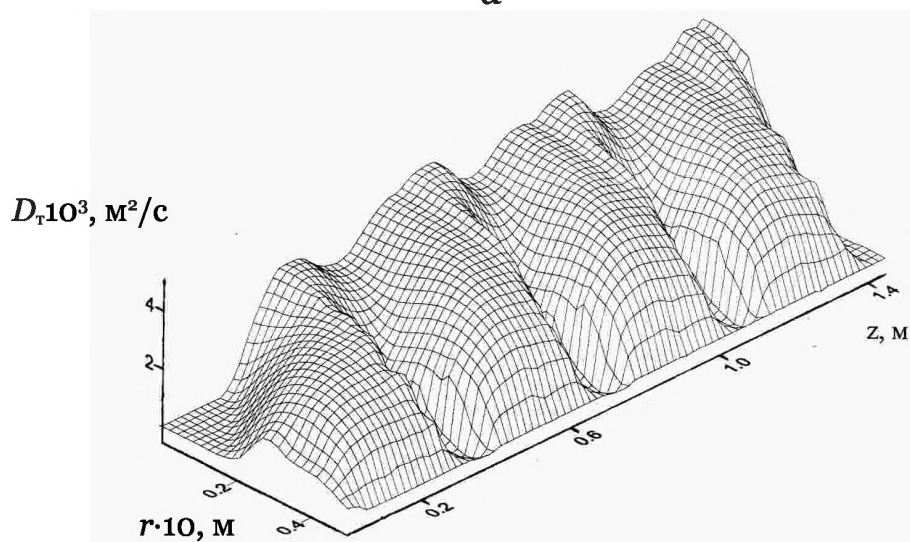
Усредненные значения коэффициента турбулентной диффузии $D_T \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{с}$ в трубчатом аппарате (рис. 2.1,б) ($Re = 2,5 \cdot 10^5$, $d_d = 0,05 \text{ м}$, $V = 5 \text{ м/с}$, $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$)

№ \ γ	5°	10°	17°	30°	45°	60°	75°	85°
Области аппарата								
1	1,03	1,34	1,55	1,60	1,58	1,54	1,48	1,42
2	1,17	1,54	1,90	2,22	2,38	2,47	2,49	2,49
3	1,12	1,76	2,36	2,78	2,86	2,88	2,97	2,92
4	1,01	1,50	2,05	2,60	2,79	2,88	2,98	2,98
5	1,09	1,75	2,49	3,16	3,47	3,67	3,97	3,94
6	0,94	1,43	2,04	2,74	3,09	3,31	3,55	3,58
7	1,09	1,75	2,43	3,08	3,38	3,60	3,81	3,90
8	0,99	1,43	2,03	2,65	2,96	3,20	3,40	3,48
Диффузор-конфузорные секции								
I	1,12	1,47	1,79	2,03	2,14	2,18	2,18	2,16
II	1,05	1,59	2,15	2,66	2,81	2,88	2,98	2,97
III	0,99	1,54	2,18	2,87	3,21	3,42	3,68	3,69
IV	1,02	1,53	2,16	2,78	3,09	3,32	3,52	3,61

аппарата (рис. 2.8,а). Для увеличения степени турбулизации потока и, как следствие, эффективного смешения реагентов, целесообразно использовать реактор диффузор-конфузорного типа (рис. 2.1,б). Диффузор-конфузорный канал позволяет поддерживать высокие значения параметров турбулентности по всей длине трубчатого аппарата, изготовленного из нескольких диффузор-конфузорных секций (рис. 2.8,б).



а



б

Рис. 2.8. Распределение коэффициента турбулентной диффузии D_t по объему трубчатого турбулентного аппарата цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типов: $Re = 2 \cdot 10^5$, $d_d = 0,05$ м, $V = 4$ м/с, $\rho = 1000$ кг/м³)

Помимо угла раскрытия диффузора γ , ключевыми параметрами, позволяющими оптимизировать эффективность турбулентного смешения в реакторе диффузор-конфузорного типа, являются соотношения диаметров диффузора к конфузору d_d/d_k и протяженность диффузор-конфузорной секции L_c/d_d .

При синтезе полимеров, как правило, лимитирующим механизмом выравнивания профиля по концентрации реагентов ввиду использования высоковязких потоков является микросмешение (смешение на молекулярном уровне). Критерию минимума характерного времени микросмешения отвечает максимум диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε . Поэтому необходимо, в первую очередь, выявить зависимость среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности от соотношения геометрических размеров реактора, ключевыми из которых являются d_d/d_k и L_c/d_d .

Согласно проведенным расчетам [105], при фиксированных значениях γ и отношения d_d/d_k увеличение длины секции L_c приводит к тому, что диссипация удельной кинетической энергии турбулентности ε вначале возрастает, а затем уменьшается. Аналогичная картина наблюдается и при изменении отношения d_d/d_k . Это свидетельствует о наличии точки максимума среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε при некотором соотношении геометрических размеров реактора диффузор-конфузорного типа, которое и является оптимальным. Соотношение геометрических размеров трубчатого аппарата с высокой степенью перемешивания реакционной смеси практически не зависит от угла γ , что позволяет несколько упростить задачу.

В качестве критерия оптимизации геометрических размеров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции выбран максимум среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε при параметрах оптимизации: отношение диаметров диффузора конфузора d_d/d_k и отношение длины секции к диаметру диффузора L_c/d_d . Рис. 2.9 иллюстрирует зависимость среднего зна-

чения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности от соотношения геометрических размеров реактора при $\gamma = 45^\circ$. Точка максимума (M), определяющая оптимальные параметры реактора диффузор-конфузорного типа, соответствует отношению диаметров диффузора и конфузора $d_d/d_k = 1,6$ и отношению длины секции к диаметру диффузора $L_c/d_d = 1,7$. Оптимальные параметры сохраняются практически постоянными при изменении угла раскрытия диффузора γ от 30 до 85° .

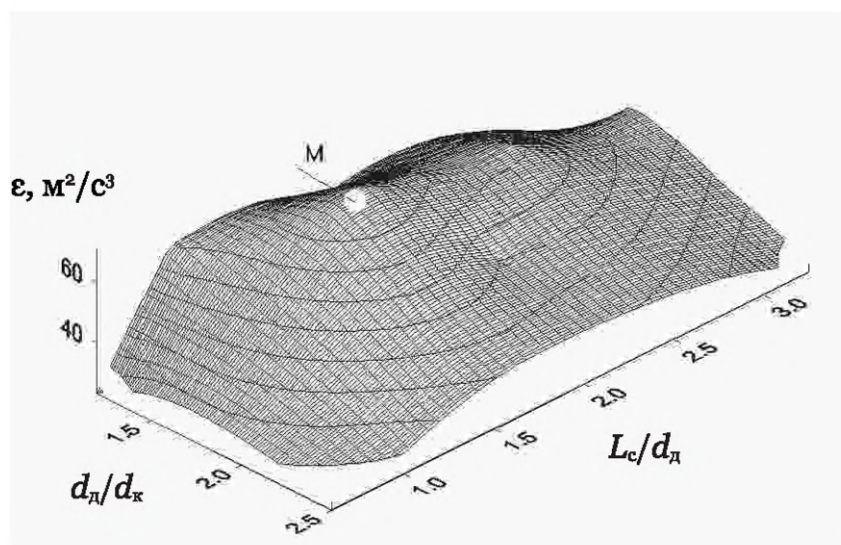


Рис. 2.9. Зависимость среднего значения диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε от соотношения геометрических размеров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции

Таким образом, трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции способен обеспечивать в любых химических и массообменных процессах однородные условия при высоком уровне турбулентного смешения, возникающего исключительно за счет геометрии канала, без использования дополнительных перемешивающих устройств. Простота и высокая надежность конструкции, а также эффективность массообмена делают этот тип аппаратов исключительно перспективным для проведения быстрых химических процессов, где наиболее трудно обеспечить условие $\tau_{см} < \tau_x$ и к которым предъ-

являются исключительно высокие требования по безопасности производства. Кроме того, реактор диффузор-конфузорного типа позволяет значительно расширить возможности непрерывного трубчатого аппарата в области протекания быстрых процессов в высоковязких реакционных системах, что особенно актуально в процессах синтеза полимеров.

2.1.4. Автомоделный режим течения реакционной смеси

Основной проблемой производства полимерных продуктов в растворах является увеличение на один-три и более порядков вязкости реакционной смеси при повышении концентрации полимера в растворе. Например, динамическая вязкость растворов *цис*-1,4-изопренового каучука в изопентане при температуре 295 К равна 90 Пз для 10 %, 170 Пз для 13 % и 480 Пз для 15 % растворов, в то время как для исходной изопентан-изопреновой смеси порядка 0,004 Пз. Высокие вязкости растворов полимеров, как правило, не обеспечивают интенсивного перемешивания реакционной массы при использовании объемных реакторов смешения, ибо резко снижаются значения критерия Рейнольдса (Re), а следовательно, и турбулентная диффузия. При этом наиболее вероятным способом перемешивания является малоэффективная молекулярная диффузия. Поэтому, например, при полимеризации, разложении и отмывке катализатора, а также при стабилизации полимера перед его выделением, работают с довольно разбавленными (не более 10–13 % мас.) растворами, что является существенным недостатком действующих производств. С понижением концентрации мономера в реакционной смеси уменьшаются скорость полимеризации и производительность процесса.

Проблема эффективного массообмена особенно актуальна при проведении быстрых химических реакций, когда характерное время реакции роста цепи исчисляется секундами или долями секунды, а время пребывания реакционной смеси в объемных реакторах смешения может достигать нескольких часов. В местах подачи реагентов формируется неоднородные пространственно-временные распределения полей температуры, конверсии мономера, концентрации активных центров в виде факела [8]. В этой ситуации принципиально, в том числе и при работе с высоковязкими растворами, не могут быть созданы однородные условия синтеза в объемных реакторах смешения.

Удачным решением большинства проблем, связанных с проведением быстрых химических процессов в высоковязких растворах (полимеризация изобутилена, синтез бутилкаучука, получение галобутилкаучуков, а также разложение *Al*, *Mg*, *Ti*, *V* и др. катализаторов, нейтрализация кислых продуктов, введение стабилизаторов перед выделением полимера и т.д.), явились разработка и использование в промышленном производстве высокопроизводительных малогабаритных трубчатых аппаратов. Диффузор-конфузорная конструкция обеспечивает проведение процессов в режиме вытеснения в высокотурбулентных потоках и, как следствие, в квазиизотермических (изотермических в любом сечении реактора) условиях [13].

Использование трубчатых аппаратов диффузор-конфузорного типа решает и другую чрезвычайно важную проблему, связанную с созданием и обеспечением по всей длине аппарата развитого турбулентного смешения, в том числе и при работе с высоковязкими растворами.

Кроме того, высокая турбулентность в зоне реакции при применении трубчатых аппаратов струйного типа диффузор-конфузорной конструкции решает важную проблему, связанную с отрицательным влиянием высоковязких потоков на технологические показатели промышленных процессов. В этих условиях движение жидкостей, в том числе и высоковязких, отличается чрезвычайной нерегулярностью и беспорядочным

изменением скорости во времени в каждой точке потока, непрерывной пульсацией, обусловленных каскадным процессом взаимодействия движений разного масштаба — от самых больших до очень малых. В турбулентном потоке при гомогенизации среды основную роль играют пульсации с размерами порядка величин характеристических длин, определяющих размеры области, в которой имеется турбулентное движение [106].

Интересно и практически важно то, что в крупномасштабных высокотурбулентных потоках вязкость жидкости не оказывает влияния на характер движение основного объема среды [1, 106]. В этом случае течение является автомодельным по отношению к вязкости и ее влияние проявляется лишь в достаточно узком пристеночном слое. В автомодельном режиме все величины, относящиеся к турбулентному движению, когда гомогенизация среды лимитируется процессами обмена между крупными турбулентными и находящимися внутри них более мелкими вихрями, не зависят от вязкости потоков (автомодельное течение по отношению к Re) [1, 106]. Это обстоятельство сужает круг величин, определяющих свойства турбулентного движения в трубчатых аппаратах диффузор-конфузорного типа. Остаются лишь три величины, характеризующие крупномасштабные движения реакционной смеси, от которых зависит уровень турбулентного перемешивания жидких потоков в условиях независимости от вязкости: плотность среды ρ , диаметр аппарата d и линейная скорость движения потоков V . Из этих величин в соответствии с размерностями представляется возможность составить единственно возможные уравнения для средних значений удельной кинетической энергии турбулентности K_{cp} , ее диссипации ε_{cp} , коэффициента турбулентной диффузии $D_{t_{cp}}$ и гидравлического сопротивления Δp [106]:

$$K_{cp} \sim V^2; \quad \varepsilon_{cp} \sim \frac{V^3}{d}; \quad D_{t_{cp}} \sim Vd; \quad \Delta p \sim \rho V^2 \quad (2.17)$$

Это, в частности, показано на примере потери давления при движении жидких потоков в цилиндрических трубчатых

каналах, где при ламинарном течении ($Re \leq 2300$) Δp зависит от Re и не зависит от шероховатости стенок канала [1]:

$$\Delta p = \frac{32}{Re} \frac{\rho L V^2}{d}. \quad (2.18)$$

При турбулентном движении $Re = (4-100) \cdot 10^3$ в автомодельной области течения по отношению к Re перепад давления на концах аппарата Δp перестает зависеть от гидродинамического режима движения жидкости, но определяется шероховатостью стенки цилиндрического канала:

$$\Delta p = \frac{0,37 \rho L V^2}{d (\lg \delta^{-1})^2}, \quad (2.19)$$

где L — длина трубчатого аппарата, δ — относительная шероховатость стенки, равная отношению средней высоты выступов шероховатости на внутренней поверхности труб (абсолютная шероховатость) к диаметру трубы (для новых стальных труб абсолютная шероховатость оценена в 0,06–0,1 мм, для бывших в эксплуатации, но не сильно подвергнутых действию коррозии, стальных труб 0,1–0,2 мм, а для старых загрязненных труб 0,5–2 мм [1]).

Значение критерия Рейнольдса, выше которого наблюдается автомодельная область, во многом определяется геометрией течения. Например, в [1] показано, что при обтекании сферы автомодельная область, в которой коэффициент сопротивления не зависит от Re , а значит и от вязкости, наступает при $Re_{кр} \approx 500$. Так как по сравнению с цилиндрическим каналом в диффузор-конфузорном реакторе при тех же числах Re достигается значительно большая степень турбулизации потока, то можно ожидать, что в этом случае автомодельный режим начнет формироваться при более низких числах Рейнольдса.

Численное решение уравнений турбулентного движения жидких потоков с использованием K - ε -модели турбулентности (2.1)–(2.12) подтвердило это предположение [107, 108]. В трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорного типа автомодельный режим наступает при $Re_{кр} = 800/f$. Параметр f — функция угла раскрытия диффузора γ , и его значения могут быть найдены по аппроксимирующей эту зависимость формуле [109]

$$f = 0,117 + 0,049\gamma - 0,0012\gamma^2 + 1,374 \cdot 10^{-5}\gamma^3 - 5,9 \cdot 10^{-8}\gamma^4. \quad (2.20)$$

В частности, в интервале углов раскрытия диффузора 30° – 80° автомодельный режим течения реакционной смеси наблюдается при $Re \geq Re_{кр} = 950 \pm 50$. В то же время в реакторе цилиндрического типа автомодельная область работы формируется при $Re > 10^7$, т. е. на четыре порядка выше.

В условиях формирования в трубчатых аппаратах диффузор-конфузорной конструкции автомодельного режима течения реакционной смеси получены численные коэффициенты в уравнениях (2.17). Это реализовано путем обработки массива данных, полученных при решении уравнений турбулентного движения сплошной среды с использованием K - ε -модели турбулентности (2.1)–(2.12) методом конечных элементов на неравномерной расчетной сетке.

Среднее значение удельной кинетической энергии турбулентности

$$K = f_k f^2 V_k^2. \quad (2.21)$$

Средняя скорость диссипации удельной кинетической энергии турбулентности

$$\varepsilon = \frac{f_E f V_k^3}{d_k}. \quad (2.22)$$

Среднее значение коэффициента турбулентной диффузии

$$D_T = \frac{0,09 f_K^2 f_V d_K}{f_E}, \quad (2.23)$$

где коэффициенты f_K и f_E определяются значениями геометрических параметров реактора d_A/d_K и L_c/d_A :

$$\begin{aligned} f_K = & -0,074 + 0,012 \left(\frac{L_c}{d_A} \right) - 8,74 \cdot 10^{-3} \left(\frac{L_c}{d_A} \right)^2 + 8,64 \cdot 10^{-4} \left(\frac{L_c}{d_A} \right)^3 + 0,078 \left(\frac{d_A}{d_K} \right) + \\ & + 0,021 \left(\frac{d_A}{d_K} \right) \left(\frac{L_c}{d_A} \right) - 1,31 \cdot 10^{-3} \left(\frac{d_A}{d_K} \right) \left(\frac{L_c}{d_A} \right)^2 - 0,022 \left(\frac{d_A}{d_K} \right)^2 - 3,22 \left(\frac{d_A}{d_K} \right)^2 \left(\frac{L_c}{d_A} \right), \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} f_E = & -0,138 + 0,226 \left(\frac{d_A}{d_K} \right) - 0,116 \left(\frac{d_A}{d_K} \right)^2 + 0,019 \left(\frac{d_A}{d_K} \right)^3 + 0,03 \left(\frac{L_c}{d_A} \right) - \\ & - 4,95 \cdot 10^{-3} \left(\frac{d_A}{d_K} \right) \left(\frac{L_c}{d_A} \right) - 1,93 \cdot 10^{-3} \left(\frac{L_c}{d_A} \right) \left(\frac{d_A}{d_K} \right)^2 - 9,62 \cdot 10^{-3} \left(\frac{L_c}{d_A} \right)^2 + \\ & + 3,22 \cdot 10^{-3} \left(\frac{d_A}{d_K} \right) \left(\frac{L_c}{d_A} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Возможность формирования в аппарате диффузор-конфузорного типа автомоделного режима движения реакционной смеси по отношению к вязкости позволила получить приемлемые для инженерных расчетов формулы оценки характерных времен смешения различного масштаба, подставляя (2.21)–(2.23) в (2.14)–(2.16).

Характерное время турбулентного смешения

$$\tau_{\text{турб}} = \frac{11,1 l^2 f_E}{f_K^2 f_V d_K}. \quad (2.26)$$

Характерное время микросмешения (смешение за счет молекулярной диффузии) в этом случае можно рассчитать по соотношению

$$\tau_{\text{микро}} = 17,3 \sqrt{\frac{v d_{\text{к}}}{f_{\text{Е}} f^3 V_{\text{к}}^3}}. \quad (2.27)$$

Характерное время мезосмешения (смешение за счет обмена между крупными турбулентными вихрями и находящимися внутри них более мелкими) рассчитывается по соотношению

$$\tau_{\text{мезо}} = 3 \sqrt[3]{\frac{l^2 d_{\text{к}}}{f_{\text{Е}} f^3 V_{\text{к}}^3}}. \quad (2.28)$$

Формулы (2.26)–(2.28) пригодны для расчетов характеристик турбулентного смешения в интервалах соотношений: $d_{\text{д}}/d_{\text{к}} = 1,2 \div 2,5$; $L_{\text{с}}/d_{\text{д}} = 0,5 \div 3,5$; $L_{\text{с}}/d_{\text{д}} > (1 - d_{\text{д}}/d_{\text{к}}) \text{ctg } \gamma$.

Сопоставление характерных времен смешения, рассчитанных по (2.26)–(2.28), с характерным временем химической реакции $\tau_{\text{х}}$ или временем пребывания жидких потоков в аппарате $\tau_{\text{пр}}$, позволяет рассчитать оптимальную конструкцию трубчатого турбулентного аппарата как для проведения быстрых химических реакций, так и для гомогенизации потоков.

Формирование оптимального гидродинамического режима в реакторе диффузор-конфузорного типа позволяет в ряде случаев реализовать возможность повышения концентрации полимерных продуктов в растворе при получении синтетических каучуков и термопластов, а также при работе с их высоковязкими растворами до стадии выделения готовых продуктов, в том числе и при проведении быстрых химических реакций. Имеется возможность перехода ряда производств полимеров в растворах на новое поколение унифицированных ресурсо- и энергосберегающих высокопроизводительных технологий повышенной экологической безопасности при широком исполь-

зовании проточных малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции.

Таким образом, возможность реализации в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции при сравнительно низких линейных скоростях движения реагентов автомодельного режима течения расширяет области их промышленного использования при работе с высоковязкими средами. Кроме того, позволяет получить уравнения для расчета средних значений коэффициента турбулентной диффузии D_t , удельной кинетической энергии турбулентности K , ее диссипации ε , а также характерных времен смешения потоков различного масштаба.

С целью оптимизации условий проведения быстрых процессов целесообразно установить взаимосвязь геометрических размеров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, динамики его работы, а также физических параметров жидких потоков со средними значениями величин характерного времени турбулентного смешения реагентов.

При проведении быстрых химических реакций необходимым условием отсутствия диффузионных затруднений является выполнение соотношения $\tau_{см} = \tau_{турб} \leq \tau_x$, где τ_x — время химической реакции (при полимеризации $\tau_x = 1/k_r$, а при проведении быстрых процессов с участием низкомолекулярных реагентов $\tau_x = 1/kC^{n-1}$). В то же время высокий уровень турбулентного смешения реагентов и, как следствие, оптимальные условия для проведения химических процессов определяются соотношением характерных времен смешения жидких потоков на макро- и микроуровнях $\tau_{турб} > \tau_{микро}$ [29, 110, 111].

При увеличении вязкости реакционной смеси быстрые химические и массообменные физические процессы постепенно переходят в область, лимитируемую микросмешением, т.е. нарушается условие $\tau_{турб} > \tau_{микро}$ (рис. 2.10). Поэтому при работе с высоковязкими растворами полимеров в объемных аппаратах смешения, а также трубчатых турбулентных аппара-

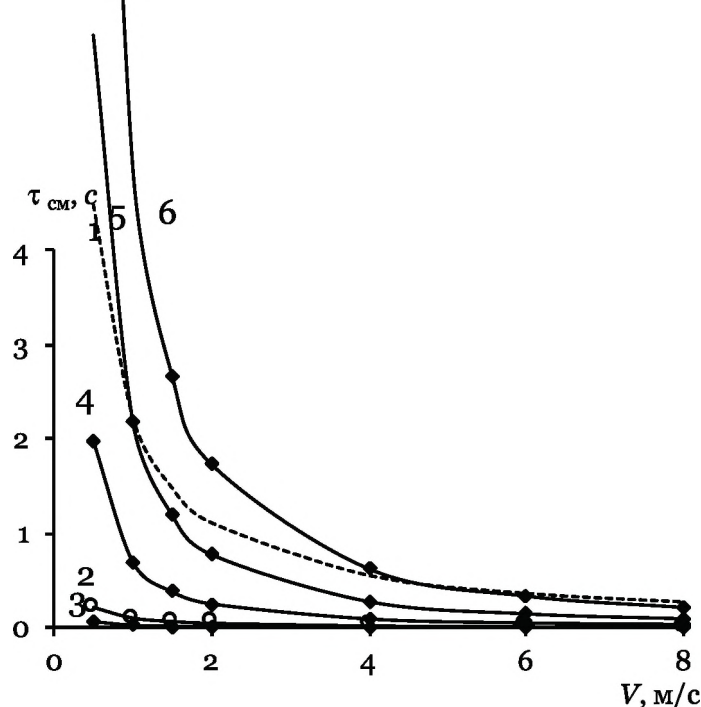


Рис. 2.10. Значения характерных времен турбулентного смешения $\tau_{\text{турб}}$ (1), микросмешения $\tau_{\text{микро}}$ (3–6) и мезосмешения $\tau_{\text{мезо}}$ (2) в зависимости от скорости движения реакционной смеси V . Значения динамической вязкости: 0,001 (3), 1 (4), 10 (5), 50 (6) Па·с; $d_k = 0,025$ м, $\rho = 1000$ кг/м³

тах с низкой скоростью движения жидких потоков смешение реагентов происходит малоэффективно, преимущественно за счет молекулярной диффузии. Использование реактора диффузор-конфузорного типа при увеличении линейной скорости движения реагентов позволяет перевести работу аппарата в турбулентный режим, когда время смешения будет лимитироваться эффективным крупномасштабным турбулентным обменом (рис. 2.10). Из рис. 2.10 также видно, что при увеличении скорости движения реакционной смеси потоков до 4 м/с наблюдается значительное снижение характерных времен микро- и макросмешения. При дальнейшем повышении V изменение значений времен смешения не столь значительно. Таким образом, можно говорить о критическом значении скорости движения жидких потоков в трубчатом канале $V_{\text{кр}} \approx 4$ м/с, которое в реальных условиях можно не превышать. Однако при увеличении скорости движения реакционной смеси (производительности аппарата) повышается удельная кинетическая энергия

турбулентности, за счет чего происходит интенсификация процессов тепло- и массообмена.

Оптимальные характерные времена смешения также определяются интервалом углов раскрытия диффузора γ больше 30° (рис. 2.11). В то же время, например, для жидких потоков с вязкостью 50 Па·с добиться оптимальных условий для протекания массообменных процессов при $\tau_{\text{микро}} < \tau_{\text{турб}}$ при технологически приемлемых углах γ невозможно. В этом случае необходимо увеличить скорость движения реакционной смеси V (рис. 2.10).

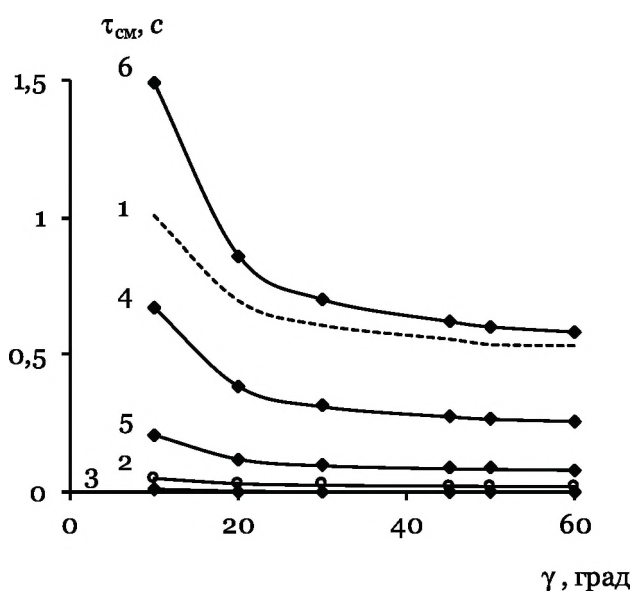


Рис. 2.11. Значения характерных времен турбулентного смешения $\tau_{\text{турб}}$ (1), микросмешения $\tau_{\text{микро}}$ (3–6) и мезосмешения $\tau_{\text{мезо}}$ (2) в автомоделном режиме в зависимости от угла раскрытия диффузора γ . Значения динамической вязкости: 0,001 (3), 1 (4), 10 (5), 50 (6) Па·с; $d_k = 0,025$ м, $\rho = 1000$ кг/м³, $V_k = 4$ м/с

Важными характеристиками, определяющими возможность использования трубчатых турбулентных аппаратов для конкретного процесса химической технологии, а также его геометрические параметры, являются характерные времена турбу-

лентного, микро- и мезосмешения. Например, при осуществлении быстрой химической реакции, когда процесс практически полностью протекает локально в местах ввода реагентов, существенную роль играют численные значения характерного времени мезосмешения $\tau_{\text{мезо}}$. В случае процессов эмульгирования или агломерации средний размер капель (частиц) дисперсной фазы зависит от смешения потоков на микроуровне и определяется значением характерного времени микросмешения $\tau_{\text{микро}}$. При использовании трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции для гомогенизации жидких потоков необходимо, чтобы время достижения требуемого качества перемешивания (время пребывания смеси в аппарате) было сопоставимо с характерным временем крупномасштабного турбулентного переноса $\tau_{\text{турб}}$. В общем случае, для оптимального протекания процессов, лимитируемых массообменом, в турбулентных потоках должно выполняться соотношение $\tau_{\text{х}} > \tau_{\text{турб}} > \tau_{\text{мезо}} > \tau_{\text{микро}}$ [9].

Величинами, определяющими значения характерных времен смешения, являются линейная скорость движения жидких потоков V , диаметр аппарата d , угол раскрытия диффузора γ , а для микросмешения — кинематическая вязкость ν . Практически единственным и доступным способом воздействия на однородность реакционной смеси в реакторе диффузор-конфузорного типа является варьирование его диаметра и линейной скорости движения реагентов.

При смешении реагентов на микроуровне существенное влияние оказывают физические характеристики жидких потоков, в частности, плотность и вязкость (рис. 2.12). Увеличение вязкости и уменьшение плотности реагентов, подаваемых в трубчатый турбулентный аппарат, могут привести к тому, что гомогенизация реакционной смеси будет лимитироваться молекулярной диффузией, что часто встречается при работе с растворами полимеров. Анализ зависимостей (2.26)–(2.28) позволяет предложить критерий нарушения автомоделного режима течения реакционной смеси, т. е. условия снижения

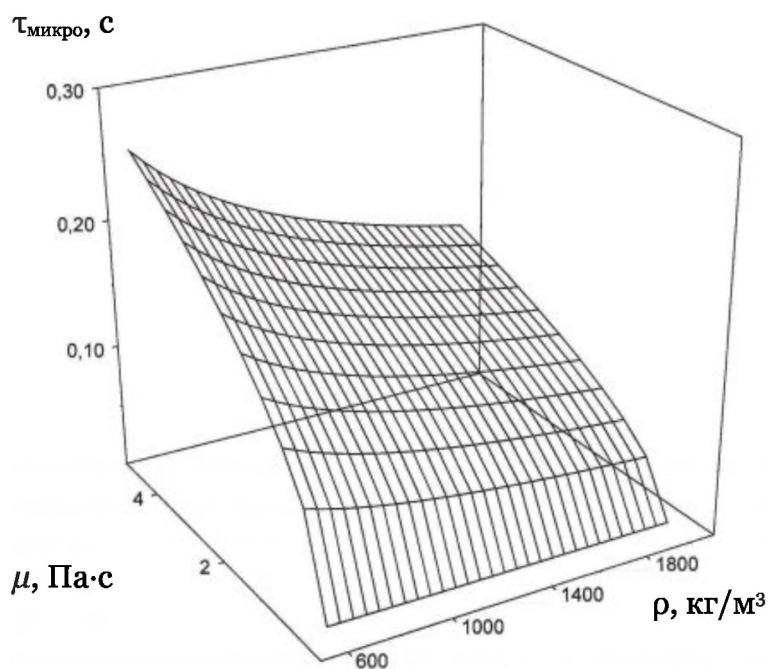
эффективности работы трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции с увеличением вязкости среды [29]:

$$\frac{\mu}{\rho} > \frac{0,412 l^4 f_E^3 f V_K}{f_K^4 d_K^3}. \quad (2.29)$$

Оптимизировать работу трубчатого аппарата в этом случае можно за счет повышения линейной скорости движения потоков в соответствии с соотношениями $\tau_{\text{турб}} \sim 1/V$, $\tau_{\text{мезо}} \sim 1/V$, $\tau_{\text{микро}} \sim 1/V^{1,5}$, что также позволяет значительно увеличить и производительность процесса w , ибо $w \sim V$.

Увеличение линейной скорости движения реакционной смеси обеспечивает оптимальные значения характерных времен смешения жидких потоков, коэффициента турбулентной диффузии и диссипации удельной кинетической энергии турбулентности. Верхним пределом использования трубчатых турбулентных аппаратов по динамическим характеристикам их работы в этом случае, очевидно, является перепад давления на концах аппарата в соответствии с $\Delta p \sim V^2$, а нижним пределом — значения коэффициента турбулентной диффузии $D_T \leq 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (переходная область).

Уменьшение диаметра реактора приводит к снижению характерного времени смешения, что является ключом к проведению быстрых процессов в оптимальных условиях, однако это способствует понижению эффективного коэффициента турбулентной диффузии D_T . Именно значения D_T определяют нижний предел возможности использования трубчатых турбулентных аппаратов в условиях промышленного производства по геометрическим параметрам. Расчеты показывают, что при $d_K < 0,023 \text{ м}$, $V_K = 4 \text{ м/с}$ и $\gamma = 45^\circ$ коэффициент диффузии не превышает значения $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, что характерно для переходного режима течения жидких потоков в цилиндрических каналах.



Ри
пл
 $L_c/$

личению средних значений диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε . Максимальная величина ε определяет интенсивность смешения жидких потоков на микроуровне (колмогоровский масштаб), что обеспечивает возникновение мелкомасштабных сдвиговых деформаций и, как следствие, получение тонкодисперсных эмульсий и суспензий. В этом случае уменьшение диаметра трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции и увеличение линейной скорости движения реакционной смеси адекватны увеличению числа оборотов и диаметра лопастей механической мешалки в объемных реакторах смешения.

Что касается длины зоны смешения и реакции в турбулентных реакторах то расчеты характерного времени смешения и химической реакции позволяют вывести критерий возможно-

сти реализации быстрых процессов химической технологии в трубчатых турбулентных аппаратах [29]:

- при синтезе полимеров (полимеризация)

$$L \geq L_x = V_k \tau_x = \frac{V_k}{k_r}, \quad (2.30)$$

- при синтезе низкомолекулярных продуктов в потоке

$$L \geq L_x = V_k \tau_x = \frac{V_k}{k[C]^{n-1}}, \quad (2.31)$$

- при гомогенизации потоков

$$L \geq L_{\text{см}} = V_k \tau_{\text{турб}} = \frac{11,1l^2 f_E}{f_k^2 f d_k}. \quad (2.32)$$

Если принять $l = d$, то (2.32) можно преобразовать:

$$L \geq \frac{11,1d_k f_E}{f_k^2 f}. \quad (2.33)$$

Для недостаточно быстрого химического процесса возможность использования трубчатого турбулентного аппарата ограничивается его весьма большой длиной при невысоких значениях константы скорости реакции. В то же время при проведении массообменных физических процессов, в частности смешения потоков с целью гомогенизации реакционной смеси, необходимая протяженность зоны смешения и, следовательно, длина аппарата зависят только от геометрии его канала. Это обеспечивает широкие возможности для оптимизации практически любого процесса, где необходимо создать однородное поле концентраций реагентов. Анализ (2.30)–(2.33) свидетельствует о том, что при протекании быстрых химических реакций

в оптимальных условиях, т. е. в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, должно выполняться условие $L_x \geq L_{см}$ [9, 29]:

$$\frac{V_k}{k[C]^{n-1}} \left(\frac{V_k}{k_r} \right) \geq \frac{11,1l^2 f_E}{f_k^2 f d_k}. \quad (2.34)$$

В соответствии с (2.34) нетрудно определить критические значения констант скоростей химических реакций, которые необходимо иметь для проведения быстрых процессов в отсутствии диффузионных ограничений. В табл. 2.3 в качестве примера представлена зависимость критических значений константы скорости низкомолекулярной реакции второго порядка от линейной скорости движения реакционной смеси V в трубчатом турбулентном аппарате, а также от его конструкции. Увеличение V и снижение диаметра реактора d позволяют проводить химические реакции в оптимальных условиях с достаточно высокими значениями констант скоростей. В частно-

Таблица 2.3

Критическое значение константы скорости реакции второго порядка (л/моль·с), протекающей в кинетической области, в зависимости от скорости движения реагентов и диаметра трубчатого турбулентного аппарата при $C = 1$ моль/л

$V, \text{ м/с}$	$d_k, \text{ м}$		
	0,01	0,02	0,03
0,8	0,81	0,44	0,35
1	1,01	0,55	0,44
4	4,06	2,20	1,76
8	8,12	4,40	3,52
10	10,14	5,50	4,40

сти, при технически приемлемых значениях d и V протекание химической реакции в отсутствии диффузионных сопротивлений ограничивается значением константы скорости реакции низкомолекулярных веществ порядка $k \leq 10$ л/моль·с.

При протекании более быстрых жидкофазных химических реакций с $k \gg 10$ л/моль·с в турбулентных потоках при использовании малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции для достижения соотношения $\tau_x \geq \tau_{\text{турб}}$ необходимо резко увеличить линейную скорость движения потоков V , снизить d и уменьшить соответствующие концентрации вводимых в зону реакции реагентов.

Таким образом, изменяя геометрию (дизайн) трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, динамику его работы, а также физические параметры реагирующих потоков, можно оптимизировать значения характеристик турбулентного смешения в соответствии со спецификой протекающего процесса, лимитируемого массообменом. Существует интервал значений диаметра трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции и линейной скорости движения жидких потоков, при котором создаются условия для снятия диффузионных ограничений при протекании быстрых процессов. В соответствии с характером процесса (кинетические параметры, физические характеристики жидких потоков и т.д.) полученные закономерности позволяют научно-обоснованно выбирать оптимальные условия для его проведения (геометрию зоны реакции, динамические режимы и др.).

В различных отраслях химической, нефтехимической и др. промышленности помимо процессов, протекающих в гомогенных средах, распространены химические реакции, протекающие на границе раздела фаз в системах «жидкость–жидкость» и «жидкость–газ», когда скорость процесса в целом лимитируется скоростью диффузии вещества через разделяющую поверхность. В этом случае первостепенной задачей является снижение влияния ограничений для диффузии реагентов, в частности, за счет формирования однородных дисперсий с развитой поверхностью контакта фаз.

2.2. Турбулентное смешение двухфазной реакционной смеси

Среди многочисленных аппаратов, применяемых для получения дисперсных систем с развитой поверхностью контакта фаз, самыми распространенными являются объемные аппараты, отличающиеся наличием внешнего источника турбулизации (мешалки) и, как следствие, развитым турбулентным течением потоков (интенсивность турбулентного смешения достигает $30 \div 50 \%$) [112–114].

Наиболее распространены следующие пути снижения степени дисперсности эмульсий, образующихся в аппаратах с мешалкой [115, 116]: увеличение времени перемешивания (продолжительности нахождения реагентов в зоне реакции с интенсивным перемешиванием), объема зоны дробления или локальной диссипации удельной кинетической энергии турбулентности в зоне дробления. Для снижения степени дисперсности эмульсий в аппаратах с механическим перемешиванием наиболее предпочтительным оказывается вариант, связанный с увеличением локального значения диссипации энергии в зоне дробления, максимум которой локализован в зоне лопастей мешалки [112]. Кроме того, важнейшим фактором, влияющим на гидродинамическую обстановку в зоне реакции, является вертикальная циркуляция (диффузия в осевом направлении) [117, 118]. Для реализации процессов, протекающих на границе раздела фаз, помимо аппаратов с механическим перемешиванием хорошо себя зарекомендовали роторно-пульсационные аппараты [119–121] и аппараты гидроакустического воздействия [122], основанные на принципе создания интенсивного кавитационного поля в зоне смешения реагентов. Следует отметить, что эти

аппараты отличаются высокой эффективностью при проведении гетерогенных процессов, но энергоемки и сложны в изготовлении.

Основой эффективного осуществления быстрых гетерогенных химических реакций является получение дисперсных систем в турбулентном потоке в трубчатых аппаратах [28, 30, 104, 123–126]. Экспериментально выявлено, что высокодисперсные эмульсии формируются на протяжении $L = (20 \div 50 d_d)$, причем требуемая энергия обеспечивается исключительно за счет скорости потока, которая должна составлять порядка 5–15 м/с [125]. Однако в работе [104] показано, что повысить эффективность эмульгирования можно также за счет увеличения угла ($>30^\circ$) конического расширения в начале реактора. В то же время для эффективного диспергирования потоков, отличающихся по плотности и вязкости, необходимо обеспечить значение D_t на входе реактора порядка 0,065–0,080 м²/с, а также условия его постоянства по длине аппарата [28, 104].

2.2.1. Математическое моделирование

Неоднородные или многофазные реакционные системы характеризуются наличием макроскопических (по отношению к молекулярным) неоднородностей. Численный расчет гидродинамики подобных течений чрезвычайно сложен. Существуют два основных принципиально отличающихся подхода к их описанию [127, 128]: подход Эйлера, в котором учитывается межфазное взаимодействие (модель взаимопроникающих континуумов) и подход Лагранжа, заключающийся в интегрировании по траектории движения дискретных частиц (капель, пузырей и т. д.). Ввиду того, что реальные си-

системы содержат значительное количество частиц дискретной фазы, подход Лагранжа неприемлем для изучения движения многокомпонентных систем. В соответствии с подходом Эйлера, двухфазный поток представляется как два взаимопроникающих континуума, т. е. каждая из фаз рассматривается как квазисплошная фаза, но в условиях межфазного взаимодействия.

При математическом моделировании процессов смешения многофазной системы, движущейся в трубчатых каналах различной формы, предполагается справедливость следующих допущений: 1) размеры частиц дисперсной фазы во много раз больше молекулярно-кинетических; 2) размеры дисперсных частиц во много раз меньше расстояний, на которых усредненные или макроскопические параметры смеси или фаз существенно изменяются (кроме отдельных зон, которые рассматриваются как поверхности разрыва), т. е. размеры неоднородностей при течении многофазных потоков значительно меньше размеров диффузор-конфузорных каналов (L и d_d). Первое допущение позволяет при расчетах использовать классические представления и уравнения механики сплошных однородных сред для описания процессов в масштабах самих неоднородностей (капли, пузыри и т. д.). Второе допущение определяет возможность описания макроскопических процессов в гетерофазной смеси методами механики сплошной среды с помощью усредненных или макроскопических параметров.

Описание методами механики сплошной среды движения гетерофазных реакционных систем в соответствии с подходом Эйлера связано с введением понятия многоскоростного континуума и определением взаимопроникающего движения составляющих дисперсную систему. Многоскоростной континуум представляет совокупность N континуумов, каждый из которых относится к своей составляющей смеси (фазе или компоненте) и заполняет один и тот же объем. Для каждого из составляющих континуумов в каждой точке определяется обычным образом плотность ρ , скорость движения, а затем и другие параметры. Таким образом, в каждой точке объема, занятого

смесью, определяются N плотностей, N скоростей и т. д. Кроме того, на основе этих величин можно определить параметры, характеризующие смесь компонентов в целом, а именно плотность и среднемассовую скорость течения смеси.

Многие задачи гидродинамики и тепломассообмена, в том числе и многофазных течений, не поддаются аналитическому расчету и единственная возможность их теоретического анализа является получение численного решения. Большое распространение для этого получили методы дискретизации уравнений на неортогональных криволинейных сетках, позволяющие отслеживать форму границ расчетных областей. В области изучения тепломассопереноса и гидродинамики общепринята система CFD (Computational Fluid Dynamics), которая позволяет количественно предсказывать характер движения газов и жидкостей, теплопередачу, фазовые превращения, химические реакции и др., базируясь на классических законах физики и химии.

Для изучения турбулентного движения двухфазных потоков в реакторе диффузор-конфузорного типа выбрано численное решение усредненных по Рейнольдсу уравнений турбулентного движения сплошной среды. Численно решались обобщенные уравнения переноса субстанции (массы, импульса, тепла) [127, 129]:

$$\frac{d(\alpha_i \rho_i \Phi_i)}{d\tau} + \text{div}(\alpha_i \rho_i \vec{u}_i \Phi_i - \alpha_i \mu_i \text{grad} \Phi_i) = \alpha_i \vec{F}_i, \quad (2.35)$$

где α_i , ρ_i , μ_i , \vec{u}_i — объемная доля, плотность, коэффициент переноса (вязкость) и вектор скорости i -ой фазы, соответственно (индексы 1 — сплошная, 2 — дисперсная фаза).

В левой части уравнения записаны нестационарный, конвективный и диффузионный члены, а в правой — источниковый. Зависимая переменная Φ_i обозначает различные величины, в частности, такие, как составляющую скорость, массовую

концентрацию реагентов, энтальпию или температуру, кинетическую энергию турбулентности или масштаб турбулентности. Уравнение (2.35) дополнено уравнениями неразрывности, выражающими закон сохранения массы:

$$\frac{d(\alpha_i \rho_i)}{d\tau} + \operatorname{div}(\alpha_i \rho_i \vec{u}_i) = 0. \quad (2.36)$$

Дифференциальные уравнения (2.35) и (2.36) легко решаются для стационарного течения осесимметричного незакрученного турбулентного течения сплошной несжимаемой ньютоновской двухфазной среды без учета межфазного тепло- и массопереноса. Поэтому в качестве источника \vec{F}_i в (2.35) выступает сила межфазного взаимодействия за счет трения. Было принято, что все дисперсные включения (капли, пузыри и т. д.) имеют сферическую форму.

Сила межфазного взаимодействия связана со скоростью скольжения через коэффициент межфазного натяжения σ :

$$\vec{F} = \sigma \vec{V}_{\text{скольж}}. \quad (2.37)$$

Скорость скольжения определяется как разность скоростей сплошной V_1 и дисперсной V_2 фаз:

$$\vec{V}_{\text{скольж}} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2. \quad (2.38)$$

Коэффициент межфазного взаимодействия зависит от плотности ρ_1 , объемной доли α_1 сплошной среды и от коэффициента трения C :

$$f = 0,5CF\rho_1\alpha_1 \left| \vec{V}_{\text{скольж}} \right| v_p, \quad (2.39)$$

где F — удельная поверхность контакта фаз; v_p — объем реактора. Коэффициент трения C зависит от чисел Re :

$$C = \frac{6,3}{Re^{0,385}} \quad \text{для } Re > 100;$$

$$C = \frac{16}{Re} \quad \text{для } Re < 0,49;$$

$$C = \frac{20,68}{Re^{0,643}} \quad \text{для } 0,49 < Re < 100.$$

Если $Re \gg 100$ и $We > 8$ коэффициент трения составляет $C = 2,7$, а при $Re \gg 100$ и $Re > \frac{2065,1}{We^{2,6}}$ определяется как $C = We/3$ (We — критерий Вебера).

Число Re для течения многофазных потоков рассчитывалось:

$$Re = \frac{\vec{V}_{\text{скольж}} d_2}{\nu}, \quad (2.40)$$

где d_2 — средний диаметр частиц дисперсной фазы; ν — кинематическая вязкость двухфазной смеси.

Критерий Вебера We — мера отношения сил инерции к силам межфазного натяжения и характеризует постоянство этого отношения в соответствующих точках подобных потоков:

$$We = \frac{d_2 \rho v^2}{\sigma}. \quad (2.41)$$

Характерной особенностью реактора диффузор-конфузорного типа является возникновение областей циркуляции (рис. 2.13). В этом случае при течении вблизи стенки под действием градиента давления частицы дисперсной фазы в потоке начинают двигаться в сторону, противоположную направлению основного течения реакционной смеси.

Для численного изучения закономерностей подобных течений возможно использовать следующие модели турбулентности [127, 130]: стандартную (KEMODL) [90, 131,

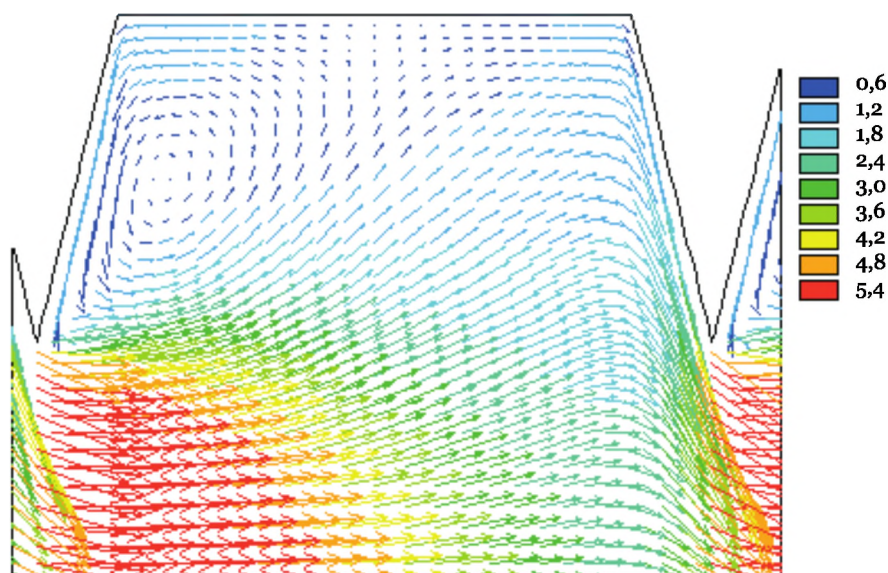


Рис. 2.13. Векторное поле скоростей в аппарате диффузор-конфузорного типа ($d_d = 0,08$ м, $L_c = 0,27$ м, $V = 16$ м/с, $\rho_1 = 6,93$ кг/м³, $\rho_2 = 640$ кг/м³, $\alpha_2 = 0,2$)

132]; модифицированную (KECHEN) и ренормализованную (KERNG) [133–135] K - ε -модели. Несмотря на то, что двухпараметрическая K - ε -модель турбулентности уже на протяжении многих лет широко применяется в практике расчетов гидродинамики и тепломассообмена в сложных турбулентных течениях, в последние годы в адрес этой модели высказаны критические замечания [136, 137].

Расчеты подтвердили мнение о том, что стандартная K - ε -модель турбулентности действительно дает завышенные значения, в частности, кинетической энергии турбулентности K . Заметно лучшие результаты получаются при использовании моделей KECHEEN и KERNG (рис. 2.14), специально разработанных для отрывных течений с наличием зон циркуляции.

Основной задачей моделирования течения двухфазных реакционных систем является оценка среднего диаметра капель (пузырей и т.д.) дисперсной фазы и их распределение по размерам при проведении быстрых процессов, протекающих на границе раздела фаз в аппаратах диффузор-конфузорного типа. В этом случае определяющую роль, в соответствии с те-

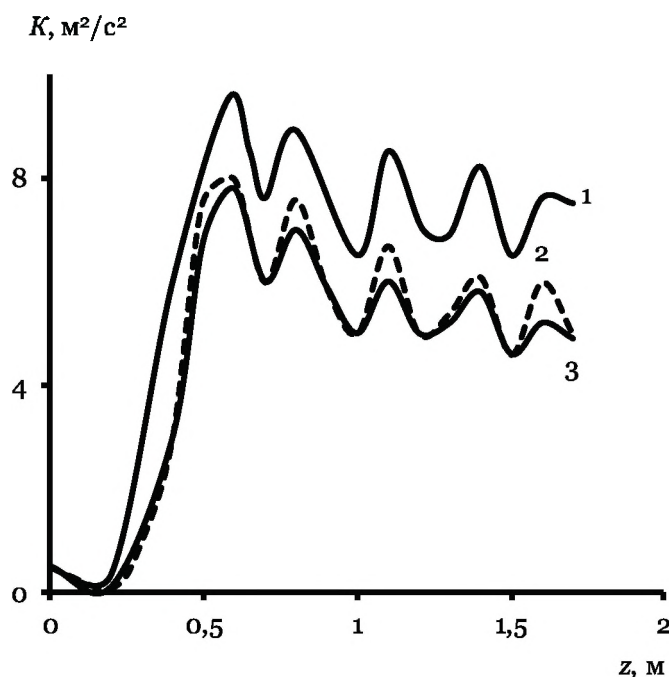


Рис. 2.14. Изменение удельной кинетической энергии турбулентности K по оси аппарата диффузор-конфузорного типа: расчет по модели KEMODL (1), KESCHEN (2), KERNG (3)

орией изотропной турбулентности Колмогорова, играют значения скорости диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε .

В автомодельном режиме ($Re > 10^3$) для трубчатых аппаратов диффузор-конфузорной конструкции усредненные по объему характеристики турбулентного потока практически не зависят от вязкости, но определяются значениями плотности фаз ρ_1 и ρ_2 , их объемной скоростью w_1 и w_2 , диаметром аппарата d_k и скоростью течения смеси V_k . В соответствии с анализом размерностей при использовании значимых величин можно составить комбинацию для среднего значения скорости диссипации кинетической энергии турбулентности двухфазного потока [127, 129, 130]:

$$\varepsilon_{cp} \sim (V_k, d_k, \rho_1, \rho_2, w_1, w_2). \quad (2.42)$$

Численное решение (2.35) и (2.36) с соответствующими граничными условиями по геометрическим параметрам зоны смешения, физическим характеристикам и динамике дисперсной системы, позволило получить аналитическое решение уравнения (2.42):

$$\varepsilon_{\text{ср}} = 0,625 \left(\frac{f_E f^3 V_K^3}{d_K} \right) \left[1 + \left(\frac{w_2}{w_1 + w_2} \right)^2 \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{-0,3} \right], \quad (2.43)$$

где f и f_E находятся по (2.20) и (2.25), соответственно.

Максимальное значение диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε_{max} в этом случае определяется как

$$\varepsilon_{\text{max}} = 365,6 f^3 \left(\frac{d_d}{d_K} \right)^{0,79}. \quad (2.44)$$

Наибольшее расхождение между величинами, вычисляемыми по (2.43), (2.44) и соответствующими результатами численных расчетов не превышает 23 %, а среднее расхождение составляет $\sim 7\%$. Таким образом, предложенные выражения могут быть использованы для оценочных расчетов параметров турбулентного течения двухфазных реакционных системы в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции.

Важный фактор, влияющий на удельную поверхность раздела фаз, — деформация поверхности капель (пузырей), которая в общем случае обусловлена динамическим напором под воздействием турбулентных пульсаций со стороны дисперсионной среды и (или) отношения скоростей движения фаз из-за разности в их плотностях (гравитационная составляющая). В этом случае минимальный размер частиц дисперсной фазы $d_{\text{кр}}$, подвергающихся деформации может быть рассчитан из соотношения, характеризующего устойчивость границы раздела фаз.

Теоретически оценить минимальный размер капли (пузыря) $d_{кр}$, подвергающейся деформации при течении в турбулентном режиме можно из соотношения, характеризующего устойчивость границы раздела фаз [113]:

$$\frac{2\sigma}{d_{кр}} = \frac{\rho_1 (v')^2}{2}, \quad (2.45)$$

где σ — поверхностное натяжение; v' — пульсационная скорость масштаба элемента, определяемая в соответствии с «законом двух третей» Колмагорова–Обухова [138]:

$$v' = (\varepsilon d_2)^{1/3}. \quad (2.46)$$

Пульсации меньшего масштаба обладают значительно меньшей энергией и не способны деформировать частицы дисперсной фазы. Пульсации большего масштаба увлекают элементы дисперсной фазы без деформации их поверхности.

В результате обработки результатов численного эксперимента получена зависимость минимального значения среднего диаметра частиц дисперсной фазы, которые подвержены деформации за счет гидродинамического воздействия со стороны сплошной среды [130]:

$$d_{кр} = 0,099 \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_1} \right)^{0,6} \varepsilon^{-0,4}. \quad (2.47)$$

Диаметр $d_{кр}$ можно принять в качестве диаметра образующихся дисперсных частиц в турбулентном потоке d_2 .

Для проверки адекватности предложенного метода расчета размеров частиц дисперсной фазы было проведено экспериментальное изучение процесса эмульгирования в трубчатых

реакторах диффузор-конфузорной конструкции, в системе гексан (дисперсная фаза) – вода (сплошная фаза) [139] (рис. 2.15). Частотные кривые распределения капель дисперсной фазы по размерам получали методом фотосъемки при интенсивном проходящем освещении с использованием цифровой фотокамеры (выдержка 1/1000 с, светочувствительность 400). Для учета искажения изображения вследствие изогнутой формы корпуса аппарата, в его объем вводились калибровочные нити известного размера. При расчетах использовался центральный участок продольного сечения аппарата размером $0,75d_d$, где d_d – расстояние между вычисленными по полученному изображению размерами калибровочных нитей и реальными значениями составляло менее 1%. Эта методика позволила также исключить возможность искажения изображения вследствие коэффициента преломления стеклянного корпуса аппарата и учесть систематическую ошибку. Покадровый просмотр компьютерного изображения движущихся дисперсных систем

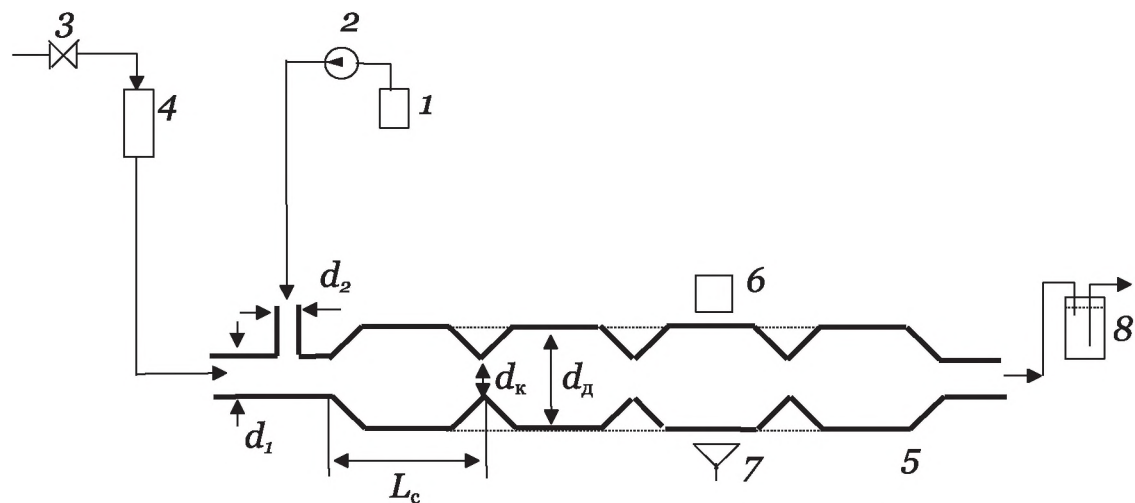


Рис. 2.15. Схема экспериментальной установки эмульгирования в турбулентном режиме: 1 – емкость для дисперсной фазы, 2 – перистальтический насос, 3 – линия подачи дисперсионной среды (вода), 4 – ротаметр, 5 – трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной (цилиндрической) конструкции, 6 – цифровая фотокамера, 7 – источник света, 8 – отстойник

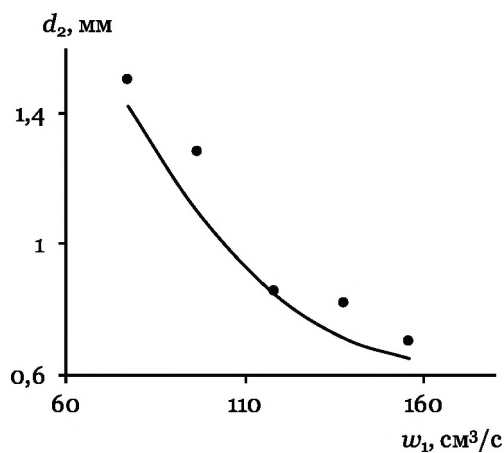
(24 кадра/с) с 10-кратным увеличением при сопоставлении линейного размера частиц дисперсной фазы (все частицы имели сферическую форму) с линейным размером калибровочных нитей позволяет вычислить истинный размер капель (точнее площадь проекции сферической капли). Подсчет капель проводился в следующих интервалах (мм): 0–0,4; 0,4–0,6; 0,6–0,8; 0,8–1,0; 1,0–1,5; 1,5–2,0; свыше 2.

Экспериментальные данные по эффективности эмульгирования гексана в воде в реакторе диффузор-конфузорного типа достаточно хорошо подтверждают результаты расчетов, проведенных на основе разработанной методики (рис. 2.16). Уравнения (2.43) и (2.47) справедливы для значений плотностей как сплошной, так и дисперсной фазы, в интервале $0,689 \div 1111 \text{ кг/м}^3$.

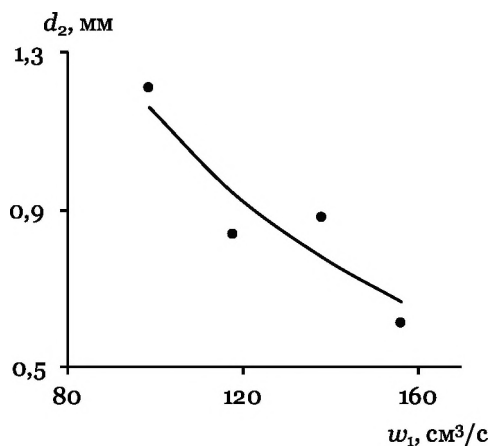
Таким образом, при изучении движения двухфазных потоков в аппаратах диффузор-конфузорного типа достоверные результаты можно получить при использовании модели взаимопроникающих континуумов (подход Эйлера). Численное решение дифференциальных уравнений K - ϵ -модели турбулентности в частных производных с помощью неявного интегроинтерполяционного метода конечного объема позволяет получить по объему реактора диффузор-конфузорного типа поля следующих функций: осевой u и радиальной v скоростей для каждой из фаз, давления p , объемных долей сплошной α_1 и дисперсной α_2 фаз, удельной кинетической энергии турбулентности K , ее диссипации ϵ , а также некоторых других характеристик.

При описании процесса диспергирования при течении двухфазных систем в турбулентных потоках относительно гидродинамического режима работы трубчатых аппаратов диффузор-конфузорной конструкции удобно использовать объемно-поверхностный диаметр капель дисперсной фазы d_{32} [84, 124, 125, 140, 141]:

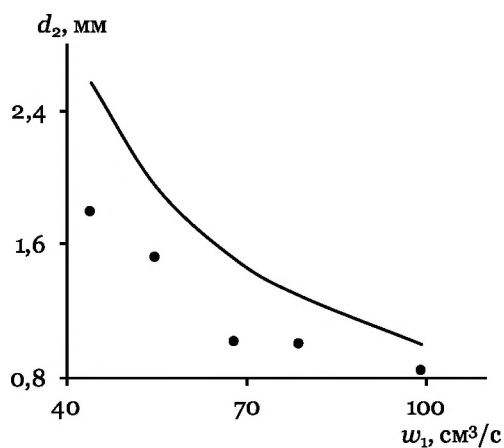
$$d_{32} = \frac{\sum m_i d_i^3}{\sum m_i d_i^2}, \quad (2.48)$$



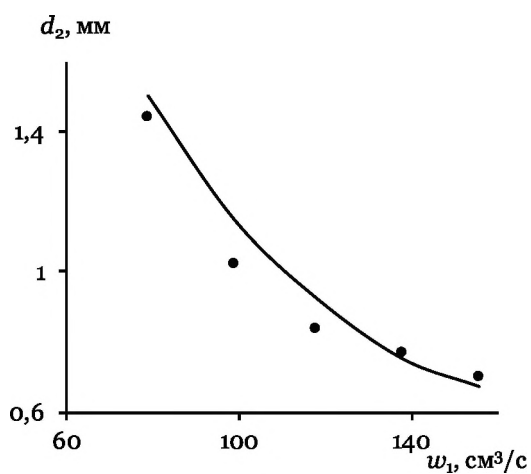
a



б



в



г

Рис. 2.16. Зависимость усредненного по объему аппарата диаметра капель d_2 от скорости движения дисперсионной среды w_1 : точки — эксперимент, линия — расчет; $d_d/d_k = 1,6$ (а, г), 2 (б), 3 (в); $L_c/d_d = 2$ (а-в), 3 (г); $d_d = 24$ мм, $d_1 = 10$ мм (осевой патрубок), $d_2 = 5$ мм (радиальный патрубок)

который связан с удельной поверхностью F сферических частиц дисперсной фазы соотношением

$$F = \frac{6}{d_{32}} = \frac{6 \sum m_i d_i^2}{\sum m_i d_i^3}. \quad (2.49)$$

где m_i — число капель i -ой фракции с диаметром d_i .

Другой важной величиной, характеризующей качество получаемых дисперсных систем, является коэффициент полидисперсности k_d [142]:

$$k = \frac{\sum m_i d_i^3 \cdot \sum m_i d_i}{\sum m_i d_i^4 \cdot \sum m_i} \quad (2.50)$$

Для монодисперсных систем $k_d = 1$, для полидисперсных — $k_d < 1$, причем чем меньше значение параметра k_d , тем больше разброс частиц по размерам.

2.2.2. Турбулентные потоки «жидкость–жидкость»

При изучении турбулентного смешения однофазной реакционной смеси показано, что радиальный ввод реагентов и коническое расширение на входе в аппарат позволяют снизить диффузионные ограничения при протекании быстрых жидкофазных реакций. В то же время, при течении двухфазной реакционной смеси конечные размеры частиц дисперсной фазы определяются гидродинамическим напором (величиной сдвигового давления) в дисперсионной среде, который тем выше, чем интенсивнее турбулентные пульсации.

Аналогично однофазной реакционной смеси при увеличении угла раскрытия диффузора γ в начальной части аппарата (коническое расширение) наблюдается интенсификация турбулентного смешения двухфазной реакционной смеси. Это проявляется в увеличении содержания капель эмульсии с диаметром менее 0,8 мм (n , %) при изменении угла конического расширения в интервале $0 \div 60^\circ$ (рис. 2.17) [14].

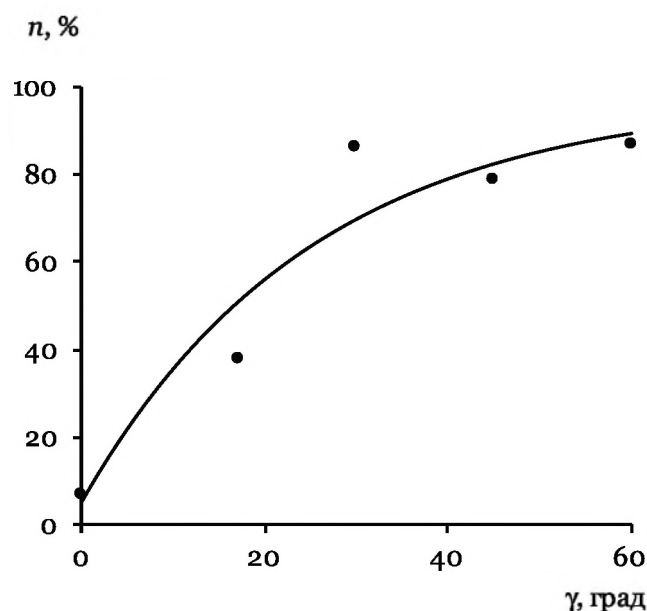


Рис. 2.17. Зависимость процентного содержания фракции капель эмульсии с $d < 0,8$ мм (n , %) от угла конического расширения в начале аппарата γ : $w = 85$ см³/с, гексан–вода

Существенное влияние на удельную поверхность реагирующих фаз оказывает соотношение центрального d_1 (дисперсионная фаза) и бокового d_2 (дисперсная фаза) патрубков [143, 144]. Из рис. 2.18 видно, что увеличение соотношения d_1/d_2 при $d_1 = \text{const}$ приводит к снижению объемно-поверхностного диаметра капель и, как следствие, увеличению поверхности контакта фаз. Это, очевидно, происходит ввиду того, что конечный размер дисперсных включений определяется первоначальным диаметром капель, на который в свою очередь значительное влияние оказывает диаметр питающего патрубка d_2 . Существенное влияние на дисперсный состав эмульсий в трубчатых турбулентных аппаратах оказывает изменение соотношения d_1/d_2 при $d_2 = \text{const}$, в частности, снижение d_1/d_2 (уменьшение d_1) приводит к получению систем с минимальным в данных условиях эксперимента размером капель дисперсной фазы (рис. 2.18). Значительное снижение размеров дисперсных включений в этом случае определяется при сравнимой производительности процесса увеличением в 4 раза линейной

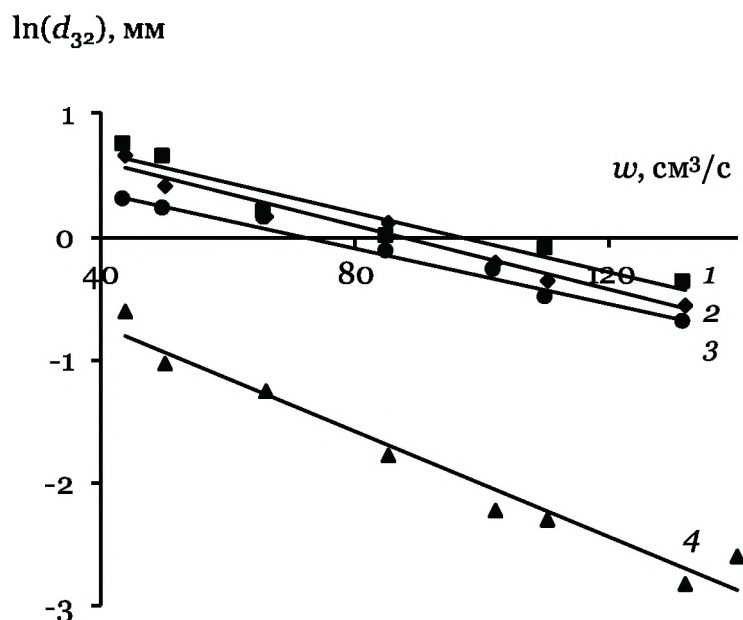


Рис. 2.18. Зависимость $\ln(d_{32})$ от w в аппарате диффузор-конфузорного типа: $d_d/d_k = 1,6$; $L_c/d_d = 2$; $d_1 = 5$ (4), 10 (1–3) мм; $d_2 = 0,8$ (3, 4), 1 (2), 3 (1) мм

скорости движения дисперсионной среды в патрубке d_1 , что увеличивает интенсивность сдвиговых деформаций на капли дисперсной фазы при ее радиальном способе ввода.

В случае формирования достаточно мелкодисперсных систем в местах ввода исходных потоков (рис. 2.19, кривые 3, 4) размер частиц дисперсии практически не меняется по длине реактора. В этом случае диффузор-конфузорный канал, обеспечивающий постоянство высокого уровня турбулентного смешения по мере удаления от точки ввода исходных реагентов, поддерживает значение удельной поверхности контакта фаз на постоянном уровне за счет предотвращения расслаивания реакционной смеси и коалесценции капель. При сравнительно больших диаметрах d_2 в местах ввода реагентов формируются крупные капли (рис. 2.19, кривые 1, 2), размер которых снижается вдоль зоны реакции. В этом случае диффузор-конфузорные секции наряду с формированием однородной реакционной смеси функционируют еще и как диспергирующие устройства.

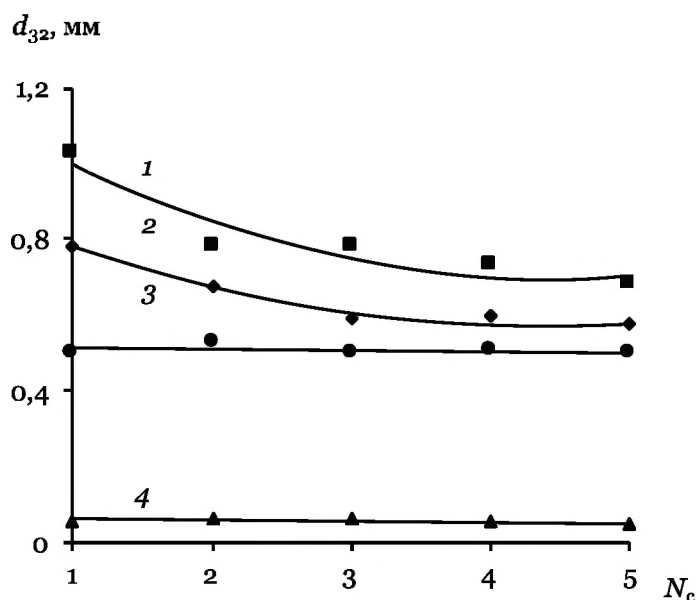


Рис. 2.19. Зависимость объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы d_{32} от числа диффузор-конфузорных секций N_c (обозначения см. на рис. 2.18)

Использование аппарата цилиндрического типа в этом случае приводит к расслаиванию реагентов и замедлению скорости протекания химической реакции.

Увеличение скорости w движения потоков и количества диффузор-конфузорных секций N_c от 1 до 4 приводит к снижению объемно-поверхностного диаметра капель дисперсной фазы и, соответственно, к увеличению удельной поверхности раздела фаз (рис. 2.20), что в случае быстрых реакций интенсифицирует протекание химического процесса в целом [139].

При фиксированном значении d_d влияние скорости движения реакционной смеси на удельную поверхность контакта фаз независимо от соотношения d_d/d_k и L_c/d_d подчиняется общей зависимости (рис. 2.21), которая аппроксимируется уравнением [9]: $d_{32} = 4,74 \exp(-0,011w)$. В то же время существует определенный интервал объемной скорости движения реакционной смеси, которому соответствует аппарат с оптимальным соотношением d_d/d_k . Снизу этот интервал ограничивается зоной расслоенного течения двухфазного потока, свер-

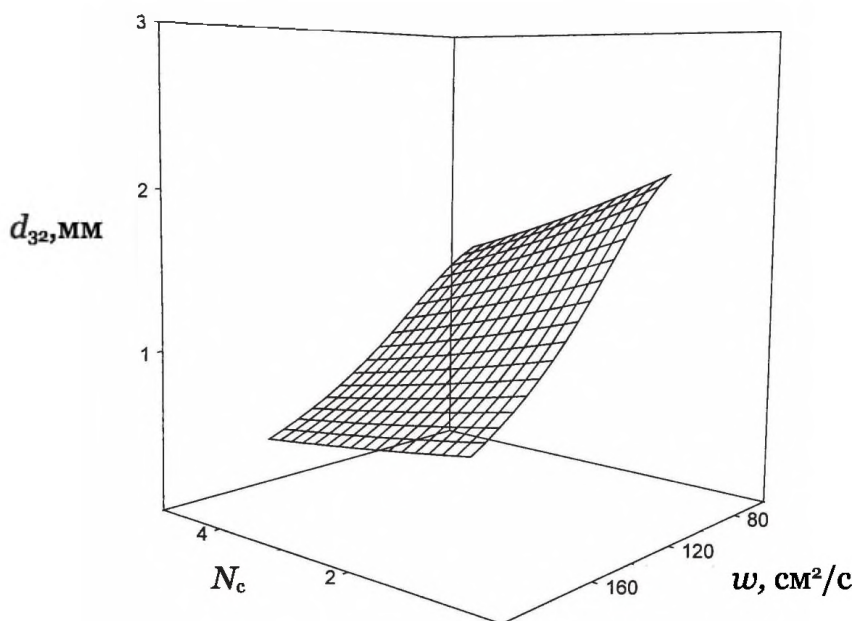


Рис. 2.20. Зависимость d_{32} от скорости w движения двухфазного потока и числа N_c диффузор-конфузорных секций в трубчатом аппарате: $d_d = 24$ мм, $d_d/d_k = 1,6$, $L_c/d_d = 2$

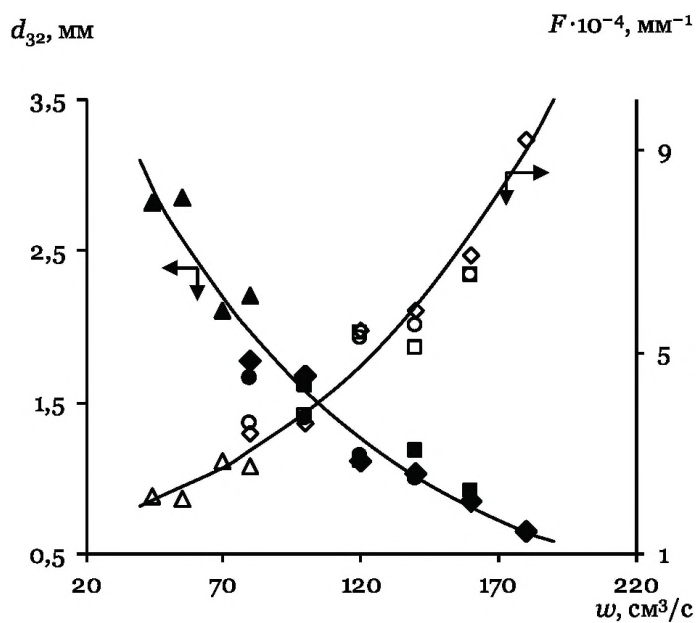


Рис. 2.21. Зависимость объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы d_{32} и удельной поверхности контакта фаз F от геометрии аппарата диффузор-конфузорного типа ($d_d = 0,024$ м) и скорости движения реакционной смеси: $d_d/d_k = 1,6$; $L_c/d_d = 2$ (◆◇); $d_d/d_k = 2$; $L_c/d_d = 2$ (■□); $d_d/d_k = 3$; $L_c/d_d = 2$ (▲△); $d_d/d_k = 1,6$; $L_c/d_d = 3$ (●○)

ху — энергетическими затратами, возникающими вследствие увеличения перепада давления. В частности, соотношению $d_d/d_k = 3$ соответствует интервал $44 < w < 80 \text{ см}^3/\text{с}$, а $d_d/d_k = 1,6$ — интервал $80 < w < 180 \text{ см}^3/\text{с}$, причем дальнейшее увеличение скорости движения реакционной смеси ($w > 180 \text{ см}^3/\text{с}$) определяет необходимость дальнейшего уменьшения соотношения d_d/d_k (рис. 2.21) вплоть до $d_d/d_k = 1$, т.е. в этом случае эффективным является аппарат цилиндрического типа.

Ключевыми параметрами при движении многофазных реакционных систем, влияющими на поверхность раздела фаз и, как следствие, диффузионные ограничения при протекании быстрых химических реакций являются вязкость диспергируемой фазы и межфазное натяжение. Комплексное воздействие на процесс диспергирования за счет изменения этих параметров позволяет учесть, а в ряде случаев целенаправленно влиять на интенсивность перехода реагентов через границу раздела. Для анализа возможностей этого способа изучены особенности движения модельной системы «вода (сплошная фаза) — гексан (дисперсная фаза)» в условиях изменения вязкости углеводородной среды при растворении различного количества товарных образцов изопренового каучука марки СКИ-3 и поверхностного натяжения при адсорбции на границе раздела изопропилового спирта. Повышение вязкости дисперсной фазы приводит к получению эмульсии с более крупными каплями углеводородной фазы (рис. 2.22). В результате этого снижает поверхность контакта фаз, что в случае протекания быстрых химических реакций обуславливает увеличение диффузионных ограничений. При высоких значениях вязкости дробление дисперсной фазы в турбулентном потоке на сферические капли вообще не происходит. Вязкий компонент формирует «жгуты» различных размеров, при движении ориентирующиеся вдоль оси аппарата. Предельное значение вязкости дисперсной фазы, при котором затруднено диспергирование двухфазного потока в значительной степени определяется геометрией реактора. При снижении глубины профилирования канала, характери-

зуемой отношением диаметров диффузора к конфузору, в ряду $d_d/d_k = 2; 1,6; 1$ (цилиндрический аппарат) предельное значение величины относительной вязкости составляет 40, 30 и 15, соответственно.

Отрицательное влияние вязкости на поверхность раздела фаз удастся нивелировать за счет добавления поверхностно-активных веществ, приводящих к снижению межфазного натяжения. Селективное распределение молекул спирта вблизи разделяющей поверхности сближает различия в составах не смешивающихся фаз и снижает работу, необходимую для образования новой единицы поверхности. В этом случае при тех же параметрах турбулентных пульсаций в объеме сплошной фазы облегчается диспергирование при движении реакционной смеси в трубчатом аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Следует иметь ввиду то, что протекание химических реакций на границе раздела фаз предполагает одновременное нахождение

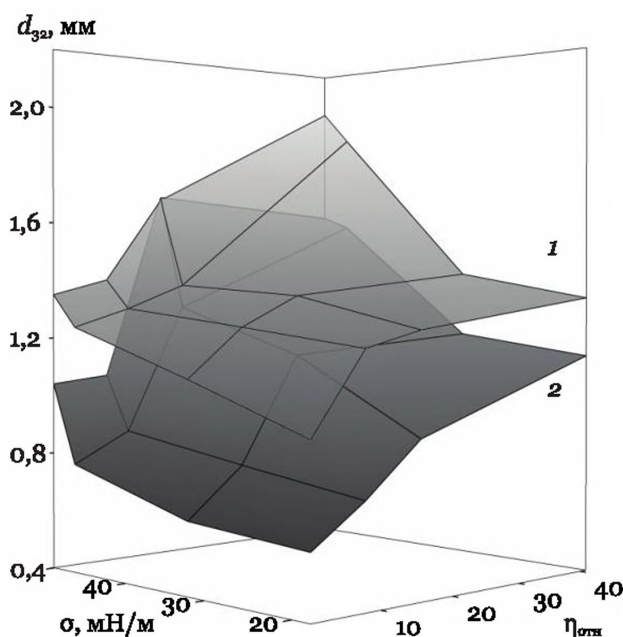


Рис. 2.22. Зависимость объемно-поверхностного диаметра d_{32} частиц дисперсной фазы от ее относительной вязкости и межфазного натяжения при движении систем «жидкость–жидкость» в трубчатом турбулентном аппарате. $d_d/d_k = 1$ (1), 2 (2), $w = 125 \text{ см}^3/\text{с}$, $d_d = 25 \text{ мм}$

ние в реакционной смеси как минимум трех, отличающихся по химической природе веществ, некоторые из которых способны к адсорбции на межфазной поверхности. В реальных условиях это может соответствующим образом повлиять на размер дисперсных включений.

Варьирование вязкости дисперсной фазы и межфазной поверхностной энергии, характеризующих физические свойства реагирующих потоков, наряду с изменением геометрии трубчатого турбулентного реактора (рис. 2.22), способа ввода реагентов и гидродинамического режима его работы определяют возможные пути воздействия на величину удельной поверхности двухфазной реакционной смеси в реальных процессах.

Так же, как и в случае получения дисперсий с объемно-поверхностным диаметром d_{32} , соотношение L_c/d_d практически не влияет на полидисперсность получаемых эмульсий. При увеличении соотношения d_d/d_k наблюдается возрастание разброса частиц дисперсной фазы по размерам, причем достаточно однородные эмульсии формируются в диффузор-конфузорном канале трубчатого аппарата с $d_d/d_k = 1,6$. В частности, для $L_c/d_d = 2-3$ значение k при $d_d/d_k = 1,6$ составляет 0,72–0,75, тогда как при соотношении d_d/d_k , равном 2 и 3, k уменьшается до 0,63 и 0,41, соответственно.

2.2.3. Турбулентные потоки «жидкость–газ»

Аналогично системе «жидкость–жидкость» на объемно-поверхностный диаметр частиц дисперсной фазы в объеме газожидкостного потока существенное влияние оказывают первоначальные размеры пузырьков в местах ввода газа [145–147]. Увеличение объемного расхода газожидкостного потока при-

водит к росту сдвиговых деформаций на частицы дисперсной фазы, и, как следствие, снижаются диаметры пузырьков газа в начале аппарата. В итоге это приводит к получению мелко-дисперсной системы в объеме аппарата при увеличении объемного расхода газожидкостного потока (рис. 2.23). Ввиду того, что быстрые химические реакции в двухфазных газожидкостных системах, как правило, протекают в условиях избытка газовой фазы, целесообразно рассмотреть влияние газосодержания потока на изменение поверхности контакта фаз.

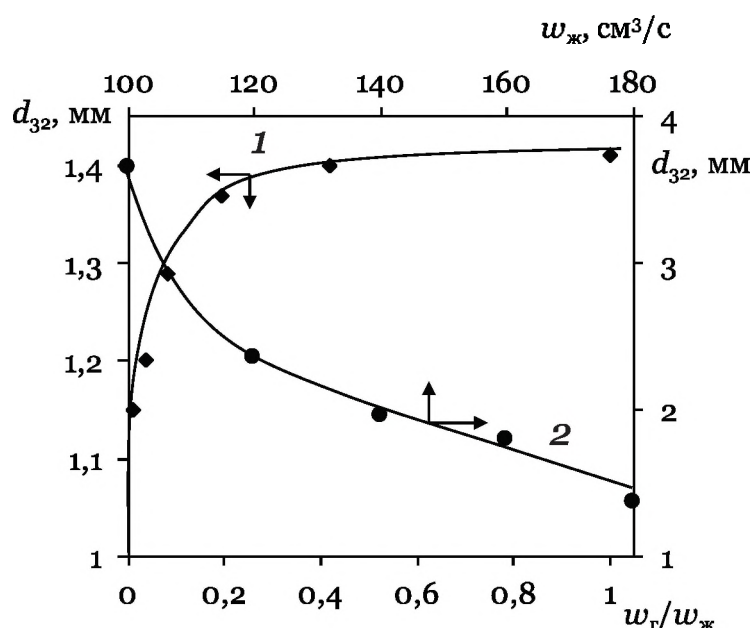


Рис. 2.23. Зависимость d_{32} от отношения объемных расходов газовой и жидкой фаз $w_{г}/w_{ж}$ ($w_{ж} = 180 \text{ см}^3/\text{с}$) (1) и скорости движения жидкой фазы $w_{ж}$ ($w_{г}/w_{ж} = 0,1$) (2): $d_1 = 10 \text{ мм}$, $d_2 = 3 \text{ мм}$, $d_d = 24 \text{ мм}$

При постоянном объемном расходе газожидкостного потока увеличение отношения $w_{г}/w_{ж}$ приводит к повышению объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы и, как следствие, снижению удельной поверхности контакта фаз (рис. 2.23). Значительный рост d_{32} газовых пузырей наблюдается при увеличении газосодержания потока до величины порядка $w_{г}/w_{ж} = 0,2$. Следует отметить, что в этой области

течения газожидкостного потока формируется пузырьковый режим. Дальнейший рост содержания газа в потоке практически не влияет на размер дисперсий ($d_{32} \approx 1,4$ мм), что, очевидно, связано с формированием плотноупакованного пузырькового (пенного) режима.

В случае течения газожидкостной смеси увеличение отношения d_d/d_k в 3 раза, т.е. при переходе от аппарата цилиндрической ($d_d/d_k = 1$) к диффузор-конфузорной ($d_d/d_k = 3$) конструкции приводит к понижению d_{32} более чем в 4 раза. В то же время уменьшение диаметра d_2 бокового патрубка ввода газовой фазы в 9 раз снижает d_{32} всего лишь на 20 % (рис. 2.24). Наблюдаемую картину можно объяснить тем, что при переходе от цилиндрического аппарата к диффузор-конфузорному в условиях постоянства объемного расхода газожидкостного потока в зоне смешения формируется более высокий уровень турбулентного перемешивания. При этом происходит рост гидродинамического воздействия на частицы дисперсной фазы со стороны сплошной среды, приводящий к снижению их размеров. Изменение объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы при варьировании d_2 полностью определяется первоначальными размерами пузырьков, которые увеличиваются с ростом диаметра питающего патрубка. Ввиду того, что при изменении d_2 ($d_d/d_k = \text{const}$) интенсивность турбулентного перемешивания в сплошной среде не изменяется, в этом случае возможно некоторое увеличение объемного коэффициента массоотдачи только за счет снижения диаметра частиц дисперсной фазы. В то же время профилирование стенок аппарата в интервале $d_d/d_k = 1 \div 3$ приводит как к увеличению уровня турбулентного перемешивания и, как следствие, коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, так и к уменьшению d_{32} , приводящему к росту поверхности контакта фаз.

Таким образом, значительное влияние на размеры дисперсных включений при течении газожидкостных потоков в трубчатых аппаратах оказывает отношение объемных расходов газовой и жидкой фаз $w_g/w_{ж}$, а также объемный расход

потока дисперсной системы. Увеличение объемно-поверхностного диаметра дисперсий при повышении содержания газа в реакционной смеси (рост отношения $w_r/w_{\text{ж}}$) можно компенсировать за счет роста скорости движения газожидкостного потока. Профилирование стенок трубчатого турбулентного аппарата в виде диффузор-конфузорных переходов позволяет эффективно снижать диффузионные ограничения при протекании быстрых химических реакций в условиях наличия границы раздела фаз.

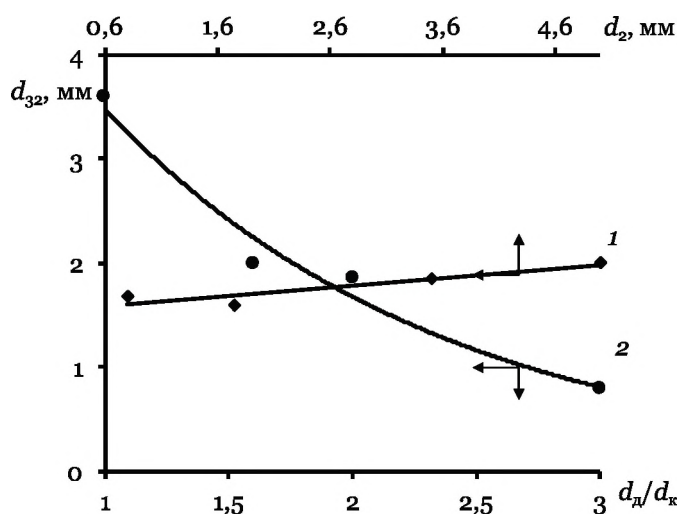


Рис. 2.24. Зависимость объемно-поверхностного диаметра d_{32} частиц дисперсной фазы в системе «жидкость–газ» от диаметра d_2 патрубка ввода газовой фазы ($d_{\text{д}}/d_{\text{к}} = 2$) (1) и отношения $d_{\text{д}}/d_{\text{к}}$ ($d_2 = 3$ мм) (2): $w_{\text{ж}} = 140 \text{ см}^3/\text{с}$, $d_1 = 10 \text{ мм}$, $d_{\text{д}} = 24 \text{ мм}$

Газожидкостные системы по сравнению с течением систем «жидкость–жидкость» характеризуются сравнительно высокими значениями объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы (рис. 2.25). Это, очевидно, связано с большими значениями разности плотностей потоков и поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Однако, различия в размерах частиц при движении систем «жидкость–жидкость» и «жидкость–газ» снижаются при переходе от аппарата цилинд-

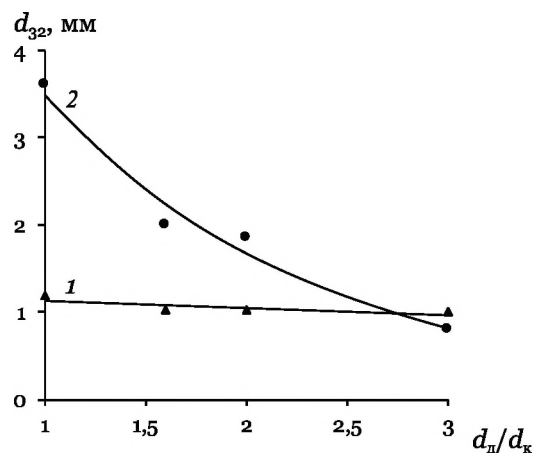


Рис. 2.25. Зависимость объемно-поверхностного диаметра d_{32} в системе «жидкость–жидкость» (1) и «газ–жидкость» (2) от отношения d_d/d_k : $d_2 = 3$ мм, $w_{\text{ж}} = 140$ см³/с, $d_1 = 10$ мм, $d_d = 24$ мм

дрического типа к диффузор-конфузорному (рис. 2.25). В частности, при прочих равных условиях размер пузырей более чем в 3 раза выше по сравнению с размером капель при движении двухфазных систем в реакторе цилиндрического типа. Диффузор-конфузорный канал обеспечивает получение дисперсных систем с пузырями и каплями сопоставимых размеров.

Верхним пределом увеличения скорости движения двухфазной реакционной смеси и степени профилирования стенок реактора с целью получения высокодисперсных систем является значительный рост перепада давления на концах аппарата, что приводит к повышению затрат на движение реакционной смеси. В то же время, значительные различия в плотностях компонентов газожидкостного потока приводит к расслаиванию потока и, как следствие, снижению поверхности контакта фаз с ростом диффузионных ограничений при протекании быстрых химических реакций. Это является нижним пределом по объемному расходу потока, что определяет целесообразность рассмотрения влияния геометрии аппарата на область расслоенного течения двухфазных реакционных систем.

2.2.4. Разделение двухфазной реакционной смеси в трубчатых аппаратах

Как правило, компоненты многофазных реакционных систем отличаются по плотности и вязкости, что является причиной расслаивания потока в особенности при низких скоростях движения. Это является нижним пределом по производительности трубчатых турбулентных реакторов при протекании быстрых химических процессов в условиях наличия границы раздела фаз.

В качестве параметра, характеризующего область течения однородного реакционного потока (участок реактора), выбрана протяженность зоны смешения от места ввода дисперсной фазы (жидкость, газ) до начала расслаивания двухфазного потока z [9]. В этом случае величина z характеризует область формирования однородного потока с равномерным распределением частиц дисперсной фазы по сечению аппарата. С увеличением производительности аппарата протяженность области течения однородного потока увеличивается, что связано с ростом коэффициента турбулентной диффузии, предотвращающего коалесценцию дисперсной фазы в поле гравитационных сил (рис. 2.26). В диффузор-конфузорном аппарате однородный поток формируется при более низких объемных расходах движения двухфазной системы по сравнению с цилиндрическим аппаратом. Различия в протяженности реактора с течением однородного потока для аппаратов цилиндрического и диффузор-конфузорного типа увеличиваются с ростом объемного расхода сплошной среды.

При фиксированном объемном расходе двухфазного потока протяженность области течения однородной дисперсной системы последовательно растет при повышении глубины профилированного канала (отношения d_d/d_k) (рис. 2.27). Увеличение диаметра d_2 патрубка ввода дисперсной фазы приводит к тому,

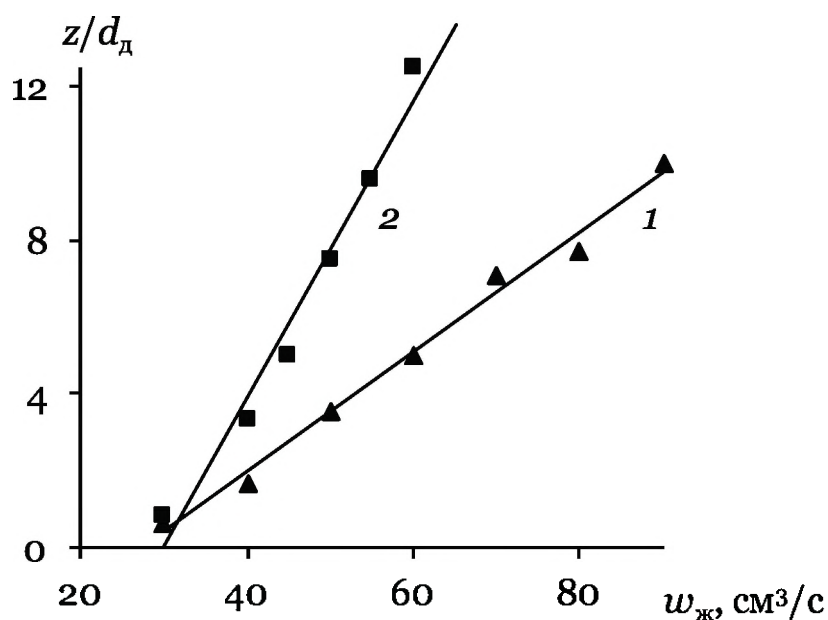


Рис. 2.26. Зависимость протяженности области реактора с течением однородного потока «жидкость–жидкость» от объемного расхода дисперсионной среды в трубчатом аппарате диффузор-конфузорной (1) и цилиндрической (2) конструкции: $d_1 = 10$ мм; $d_2 = 3$ мм; $d_d = 24$ мм

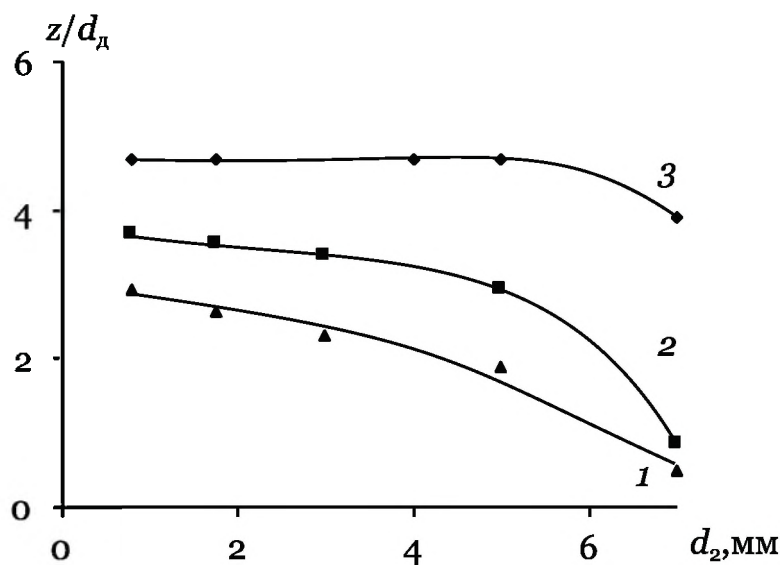


Рис. 2.27. Протяженность области течения однородного потока «жидкость–газ» в трубчатом аппарате: $d_d/d_k = 1$ (1); 1,6 (2); 2 (3); $w_{\text{ж}} = 80 \text{ cm}^3/\text{с}$; $w_r/w_{\text{ж}} = 0,1$; $d_d = 24$ мм

что расслаивание реакционной смеси наблюдается на меньших расстояниях от места ввода потоков, что, очевидно, связано с ростом размеров частиц дисперсной фазы и их агрегативной неустойчивости.

Следует отметить, что в системах «жидкость–жидкость» протяженность участка реактора с течением однородного потока при равномерном распределении дисперсной фазы выше по сравнению с системой «жидкость–газ». Это является следствием меньшего различия в значениях плотностей фаз.

Разделение компонентов многофазных реакционных систем в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции происходит и при высоких скоростях движения потоков. В периферийной области трубчатого турбулентного реактора диффузор-конфузорной конструкции под действием градиента давления частицы потока начинают двигаться в сторону, противоположную направлению основного течения (зона циркуляции). В этой области поток жидкости совершает вращательные движения, которые приводят к возникновению необычного эффекта: под действием центробежных сил может происходить сепарация (разделение) фаз, зависящая, в первую очередь, от различий в плотностях участвующих в процессе диспергирования реагентов. При значительном различии в значениях плотности сплошной ρ_1 и дисперсной ρ_2 фаз и $\rho_1 < \rho_2$ (например система «жидкость–твердое тело») в периферийной части аппарата наблюдается понижение объемной доли дисперсной фазы α_2 за счет отбрасывания частиц к оси потока под действием центробежных сил (рис. 2.28). В случае $\rho_1 > \rho_2$ (например, система «жидкость–газ») в зоне циркуляции наблюдается повышение объемной доли дисперсной фазы α_2 . При незначительном различии в плотностях дисперсионной среды и дисперсной фазы ($\rho_1 \approx \rho_2$) сепарирующего эффекта не наблюдается и дисперсная фаза равномерно распределена по объему реактора. Однородный двухфазный поток формируется также в узком сечении аппарата (конфузоре). В этом случае имеет место равномерное распределение объемной доли дис-

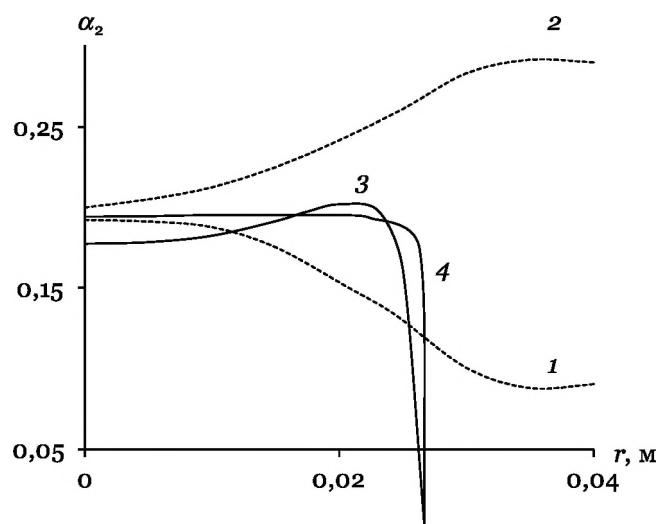


Рис. 2.28. Распределение объемной доли дисперсной фазы α_2 по радиусу реактора в диффузорной (1, 2) и конфузорной (3, 4) частях. Плотность дисперсионной (сплошной) среды $\rho_1 = 6,93$ (1, 3); 1111 (2); 998,2 (4) кг/м³; плотность дисперсной фазы $\rho_2 = 640$ (1, 3); 0,689 (2); 1111 (4) кг/м³; $d_d = 0,04$ м, $d_k = 0,025$ м, $L_c = 0,08$ м, $V = 16$ м/с

персной фазы α_2 по сечению аппарата. Проведенные расчеты позволяют сделать важный вывод: при использовании трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции необходимо учитывать возможность возникновения эффекта сепарации фаз и появления неоднородностей в распределении компонентов дисперсной системы при проведении как химических реакций, так и массообменных физических процессов.

Важным представляется надежное исключение вероятности разделения фаз в трубчатых аппаратах диффузор-конфузорной конструкции при высоких скоростях движения двухфазного потока. При выявлении критерия возникновения сепарирующего эффекта принято, что центробежное ускорение попавшей в закрученный поток частицы оценивается как $a = V_2^2/R$, а радиус вращения описывается как $R = (d_d - d_k)/2$. Представляя критерий Архимеда в модифицированном виде $Ar_{\text{мод}}$ и заменяя в нем силу тяжести, выраженную через ускоре-

ние свободного падения g , на центробежное ускорение, получим [128]

$$Ar_{\text{мод}} = \frac{2d_2^3 \rho_1^2 V^2 (\rho_1 - \rho_2)}{\mu_1^2 (d_d - d_k) \rho_1}. \quad (2.51)$$

Из анализа физической картины предложена аналитическая формула для оценки эффекта сепарирования, в которой числовой коэффициент и показатель степени определялись путем обработки результатов численного расчета:

$$\frac{\Delta \alpha_2}{\alpha_{2\text{ср}}} = \frac{0,06 Ar_{\text{мод}}^{1,44}}{Re^{2,2}}, \quad (2.52)$$

где $\Delta \alpha_2$ — максимальная разность объемных долей дисперсной фазы на оси аппарата и на периферии; $\alpha_{2\text{ср}}$ — среднее значение объемной доли дисперсной фазы в реакционном потоке; $Re = Vd_2 \rho_1 / \mu_1$.

Анализ физической картины турбулентного движения реакционной смеси в трубчатых каналах различной конструкции может определить возможность количественного и научно-обоснованного подхода к выбору оптимальной геометрии реактора при протекании любых быстрых химических процессов с целью снижения диффузионных ограничений и создания однородных условий при получении синтетических продуктов. Однако необходим поиск решений еще одной важной научной и прикладной проблемы, связанной с регулированием температурного режима при проведении быстрых химических процессов с локальным выделением значительного количества тепла в зоне реакции.

2.3. Тепловой режим при протекании быстрых жидкофазных реакций

Поддержание требуемого температурного режима в зоне реакции является необходимым условием эффективного и безопасного проведения любого технологического процесса. Подъем температуры в зоне реакции при протекании экзотермических процессов зависит от термодинамических и кинетических параметров, концентрации и способа введения реагентов, гидродинамического режима в зоне реакции и др. [148, 149]. Проблемы в регулировании температурного режима в реакторах возникают при проведении быстрых химических экзотермических реакций в жидкой фазе, которые протекают за секунды или доли секунды, при этом протяженность зоны реакции L_x , как правило, не превышает нескольких сантиметров, а часто и долей сантиметра. Естественно, это ведет к локальному разогреву среды и если отсутствует или недостаточен теплоотвод может приводить к тепловому взрыву. По этой причине проведение быстрых химических процессов в стандартных объемных аппаратах смешения с любыми механическими перемешивающими устройствами и системой внешнего теплосъема технологически нецелесообразно, поскольку всегда в местах ввода реагентов формируется объемный градиент температур — «факел», характеризующийся нестационарным протеканием реакции и значительным, часто недопустимым, перегревом реакционной смеси.

Для быстрых химических реакций приемлемы традиционные способы регулирования теплового режима: расход тепла реакции на адиабатический разогрев предварительно охлажденных исходных реагентов, внутренний теплосъем за счет кипения компонентов реакционной смеси [7]. Формирование

режима квазиидеального вытеснения, когда зона реакции достигает теплопроводящих стенок реактора, определяет возможность эффективного использования также и внешнего теплосъема.

2.3.1. Адиабатический режим

Адиабатический подъем температуры в зоне реакции $\Delta T_{ад}$ рассчитывается как [61]

$$\Delta T_{ад} = \frac{q \Delta \Pi}{C_p \rho}, \quad (2.53)$$

где q — тепловой эффект реакции, $\Delta \Pi$ — выход продукта реакции с единицы объема, C_p , ρ — средние теплоемкость и плотность реакционной смеси.

В зависимости от численных значений теплового эффекта химического процесса q и выхода продукта реакции $\Delta \Pi$ подъем температуры $\Delta T_{ад}$ в зоне реакции может составлять десятки и даже сотни градусов, причем все тепло выделяется очень быстро (за секунды или доли секунды) и на очень малом расстоянии по длине реактора $L_x = V \cdot \tau_x = V / (k[C]^{n-1})$ (при полимеризации $L_x = V/k_r$) (табл. 2.4).

При проведении быстрых процессов полимеризации, когда $R < R_{кр}$, интенсивное продольное и поперечное перемешивание усредняет температуру в зоне реакции таким образом, что ММР и средние ММ оказываются близкими к характерным для изотермических условий при температурах, соответствующих адиабатическому разогреву смеси. Однако, возможности поли-

Таблица 2.4

Протекание быстрых экзотермических процессов в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа ($T_o = 293\text{ K}$, $T_x = 243\text{ K}$, $V = 1\text{ м/с}$)

№ п/п	Процесс	k , л/моль·с	q , кДж/кг	ΔP , кг/м ³	$\Delta T_{ад}$, град	L_x , м
1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_3$	10^3	552	322,5	127	$2 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	10^3	1899	495	589	$2 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	10^4	1163	627,5	490	$2 \cdot 10^{-5}$
4	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	10^8	1970	377,5	131	$2 \cdot 10^{-10}$
5	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \xrightarrow{\text{AlCl}_3 \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	6,7	1064	340,0	247	$5 \cdot 10^{-2}$
6	$\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3,6$)	$10^{7 \pm 1}$	196	1465,2	84	$1,1 \cdot 10^{-8 \pm 1}$
7	$n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \xrightarrow{\text{AlCl}_3} n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	10^6	971	280,0	232	$5,7 \cdot 10^{-2}$
8	$\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_2 \sim + \text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{HCl}} \sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2 \sim$	$2 \cdot 10^2$	2706	250,0	4	2
9	$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$	30	584	350,0	200	14

меризации в адиабатических условиях обычно ограничиваются тем, что при высоких температурах значительно снижается ММ и протекают побочные процессы, в частности, деструкция и сшивка макромолекул.

Возможность охлаждения исходной смеси в случае реализации процесса, при котором не достигается температура кипения реакционной массы, ограничивается температурой кипения хладагента, например, жидкого этилена ($T_{\text{кип}} = 183\text{ K}$). До того, как начнется кипение растворителя, температура сме-

си будет подниматься пропорционально росту выхода полимера в соответствии с соотношением [150]:

$$\Delta M = \frac{C_p}{q}(T_p - T_o). \quad (2.54)$$

На примере полимеризации изобутилена показано, что, если использовать диапазон изменения температуры в 90° (охлаждающий агент жидкий этилен с $T_{\text{кип}} = 183 \text{ K}$), то за счет адиабатического нагревания реакционной смеси можно заполимеризовать порядка 15 % мас. жидкого изобутилена. Если возможности охлаждения раствора мономера меньше, например охлаждающим агентом является жидкий аммиак ($T_{\text{кип}} = 243 \text{ K}$), то за время нагревания реакционной смеси можно получить не более 10 % мас. полимера.

Одним из эффективных способов отвода тепла химической реакции является внутренний теплосъем при кипении компонентов реакционной смеси [51, 148, 151–153].

2.3.2. Внутренний теплосъем

Кипение имеет место в некотором достаточно узком температурном интервале, причем $T_{\text{кип}}$ сложным образом зависит от состава реакционной смеси. Для эффективного регулирования температурного поля в зоне реакции необходимо знать изменение температуры кипения и теплоты испарения от состава реагирующей смеси. В случае внутреннего теплосъема температура реакционной смеси можно поддерживать на постоянном уровне, тем более, что для ряда процессов теплоты испарения и количество растворителя вполне хватает для

поддержания температуры процесса на необходимом уровне вплоть до исчерпания исходных реагентов. В результате протекания процесса температура реакции повышается до достижения $T_{\text{кип}}$, затем в условиях кипения компонентов реакционной смеси процесс идет при практически постоянной температуре до тех пор, пока кипение не прекратится в результате перехода всего растворителя и/или определенной части реагентов в газовую фазу. При полном переходе кипящей жидкости в пар температура в системе снова начинает возрастать.

Количество полимера, которое будет синтезироваться за счет нагревания исходной смеси от T_0 до $T_{\text{кип}}$ можно оценить по следующей зависимости [150]:

$$q\Delta M = C_p(T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s S_0 + \chi_m(M_0 - \Delta M), \quad (2.55)$$

откуда

$$\Delta M = \frac{C_p(T_{\text{кип}} - T_0) + \chi_s + (\chi_m - \chi_s)M_0}{\chi_m + q}, \quad (2.56)$$

где $S_0 = (1 - M_0)$, M_0 — начальные массовые доли растворителя и мономера в реакционной смеси соответственно; χ_m , χ_s — теплоты испарения мономера и растворителя соответственно.

Когда кипение идет при переменной температуре, то количественным критерием постоянства температуры при анализе ММ и ММР полимера является соотношение

$$T_{\text{кип}}^{\text{max}} - T_{\text{кип}}^{\text{min}} \ll \frac{RT_{\text{кип}}^2}{E_m - E_p}, \quad (2.57)$$

где R — газовая постоянная; E_p , E_m — энергии активации реакций роста и передачи цепи на мономер соответственно.

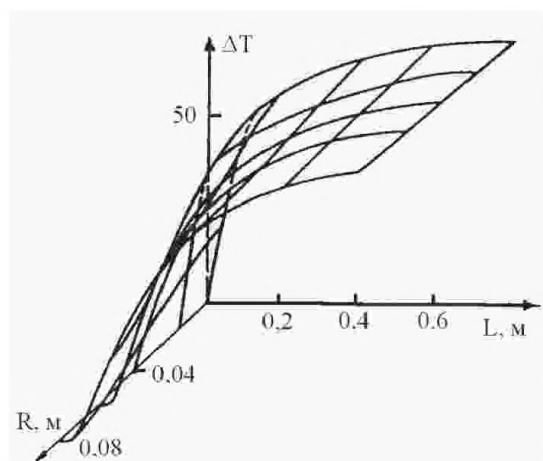
В частном случае, когда константы скорости реакции роста цепи и гибели активных центров не зависят от температуры, а кинетическая схема полимеризации соответствует быстрому инициированию и первому порядку по мономеру и гибели активных центров по их концентрации, получено выражение для выхода полимера [148]:

$$\sum_{i=1}^k \Delta M_i = M_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{k_p}{k_t} \sum_{i=1}^k A_i^* \right) \right]. \quad (2.58)$$

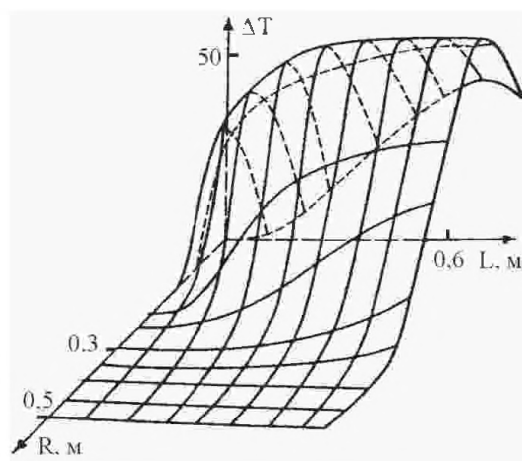
В общем случае внутренний теплосъем за счет кипения компонентов реакционной смеси является достаточно эффективным способом термостатирования быстрых жидкофазных химических реакций. Кроме того, образование в реакционной системе газовой фазы интенсифицирует турбулентное смешения реагентов в объеме аппарата.

2.3.3. Внешний теплосъем

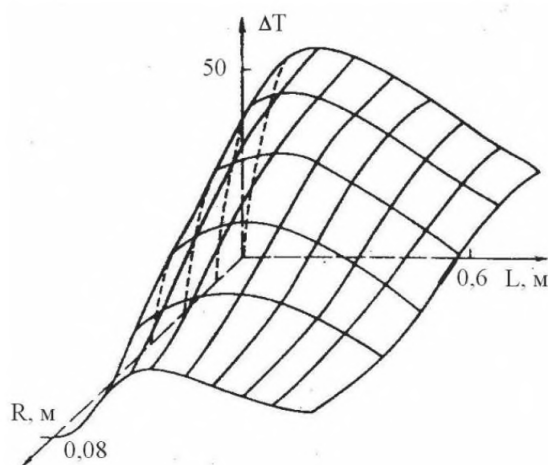
Анализ изменения температуры в реакционном потоке при быстрой полимеризации показывает, что увеличение радиуса реактора в условиях отсутствия внешнего теплосъема приводит к заметному изменению температурного режима реакции [72, 148, 150, 151, 154]. Например, при малых радиусах трубчатого турбулентного реактора температуры центрального и периферийного потоков реакционной смеси различаются мало (не более 2–5°) и то лишь в начальной стадии полимеризации (рис. 2.29). С увеличением R эта величина достигает наибольших значений (50–60°), несмотря на низкие (массовой



a



б



в

Рис. 2.29. Изменение температуры реакционного потока в процессе быстрой полимеризации изобутилена без теплосъема: $R = 0,08$ (а), $0,5$ (б) м — и при внешнем теплосъеме: $K_t = 50$, $R = 0,08$ м. $C_m = 2,5$ моль/л, $C_{Al} = 4,5$ ммоль/л, $T_0 = 300$ К

долей до 30 %) степени превращения мономера. В этом случае профиль температуры реакции полимеризации мономера искажается и характеризуется областью максимальных температур в центре потока при отсутствии изменения температуры на периферии. Последнее означает, что реакция практически не достигает стенки, т.е. имеет место формирование объемного градиента температур (по радиусу R и длине L реакционной

зоны). При малых радиусах реактора, когда зона реакции достигает теплообменных стенок, наблюдается эффективное понижение температуры в результате внешнего теплосъема.

Снижение температурных градиентов в зоне реакции при протекании быстрых полимеризационных процессов оказывает существенное влияние на молекулярные характеристики полимеров. В ряде случаев отвод тепла через теплопроводящую стенку определяет особенности реализации процесса, в частности, способ ввода реагентов. Изменение способа подачи реагентов в зону реакции в условиях внешнего теплосъема оказывает заметное влияние на молекулярно-массовые характеристики получаемых в результате протекания быстрого полимеризационного процесса продуктов [26, 102, 103, 155].

В рамках единой математической модели в работах [102, 103] изучено влияние способа подачи мономера и катализатора в зону реакции при полимеризации изобутилена в потоке. Выбраны два способа ввода реагентов: I — с центральным одноточечным вводом катализатора, когда через соосный патрубок подается катализатор, а поток мономера движется сонаправленно движению катализатору через кольцевой канал вдоль стенок реактора; II — с вводом катализатора по кольцевому каналу вдоль внешней стенки (инверсия способа ввода реагентов по сравнению с методом I). Расчеты показали, что при малых радиусах реакционной зоны в условиях отсутствия внешнего теплосъема способ подачи реагентов не оказывает влияния на средние ММ и ММР образующегося полимерного продукта. С увеличением эффективности внешнего теплосъема ММ и ММР продуктов различаются в зависимости от способа подачи мономера и катализатора. Так, если при реализации модели I с вводом катализатора по оси реактора, P_n увеличивается, а P_w/P_n при этом последовательно понижается, приближаясь практически к двум при $K_T = 50$, то для модели II с вводом катализатора вдоль стенок реактора P_w/P_n стремится к двум уже при $K_T = 20$. Характерно, что P_n для модели II всегда больше, чем для модели I при прочих равных условиях.

С увеличением радиуса реактора эффект изменения молекулярно-массовых характеристик полимера становится более ощутим, при этом P_n для модели I с увеличением интенсивности отвода тепла через металлическую стенку изменяется незначительно. Коэффициент полидисперсности в этом случае практически не изменяется. В то же время при втором способе подачи катализатора (модель II) P_w/P_n существенно снижается и стремится к экспоненциальному с одновременным ростом P_n .

Выявленный эффект связан с характером температурных полей в реакционном объеме. При малых радиусах, т.е. когда формируется плоский фронт реакции, эффект термостатирования связан с понижением температуры реакции на начальной стадии процесса, а по длине реакционной зоны она изменяется одинаково для обоих способов ввода реагентов. При больших радиусах происходит изменение температурного поля во всем реакторе. Так, при реализации способа ввода катализатора вдоль стенок реактора имеет место образование зоны максимальных температур вблизи термостатируемой стенки, что существенно облегчает отвод тепла и сглаживает температурное поле. Это приводит к сужению ММР образующегося полимерного продукта. В случае, когда катализатор вводится по оси реактора, сравнительно большого радиуса теплосъем перестает влиять на характер процесса даже при увеличении коэффициента теплопередачи, что связано с наличием проскока мономера в пристеночном пространстве, который выполняет роль теплоизолятора. Таким образом, эффективность внешнего теплосъема при протекании быстрых химических реакций проявляется только в случае достижения зоны реакции теплопроводящей поверхности реактора. Это возможно реализовать либо за счет снижения радиуса реактора и приближения его габаритов к размерам зоны реакции, либо смещения фронта реакции к периферии, в частности, за счет варьирования способа ввода реагентов.

В условиях формирования режима квазиидеального вытеснения для трубчатых турбулентных аппаратов цилиндриче-

ской конструкции необходимо получить уравнение для расчета температурного поля в реакционном объеме при протекании быстрой химической реакции (в предположении, что реакция на 100 % протекает в местах ввода реагентов). В этом случае уравнение теплового баланса для элемента поверхности dF имеет вид [1]

$$dQ = G_p C_{pp} (-dT_p) = G_x C_{px} dT_x, \quad (2.59)$$

где G_p , G_x , C_{pp} , C_{px} — массовый расход и теплоемкость реакционной смеси и хладагента, соответственно.

Из (2.59) после соответствующих преобразований можно получить

$$d(T_p - T_x) = -dQ \left(\frac{1}{G_p C_{pp}} + \frac{1}{G_x C_{px}} \right). \quad (2.60)$$

В то же время в соответствии с основным законом теплопередачи $dQ = K_T dF (T_p - T_x)$ (K_T — коэффициент теплопередачи через стенку) выражение (2.60) можно преобразовать:

$$d(T_p - T_x) = -K_T dF \left(\frac{1}{G_p C_{pp}} + \frac{1}{G_x C_{px}} \right). \quad (2.61)$$

Разделяя переменные и интегрируя полученное выражение в пределах изменения от $T_{ад} - T_{x1}$ ($T_{ад} = T_o + \Delta T_{ад}$) до $T_p - T_{x2}$ (T_p — требуемая температура в зоне реакции) и dF — от 0 до F (при $K_T = \text{const}$), получим

$$\ln \frac{T_p - T_{x2}}{T_{ад} - T_{x1}} = -K_T F \left(\frac{1}{G_p C_{pp}} + \frac{1}{G_x C_{px}} \right), \quad (2.62)$$

где $F = 2\pi R L_{охл}$ и $G = V\pi R^2 \rho$.

Для проведения расчетов требуемой зоны охлаждения в трубчатом турбулентном аппарате по формуле (2.62) необходимо знать коэффициент теплопередачи K_t , который рассчитывается по уравнению [1]:

$$K_t = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (2.63)$$

где α_1, α_2 — коэффициент теплоотдачи охлаждаемого и нагреваемого потока (хладоагента), соответственно; δ — толщина стенки (0,001 м); λ — коэффициент теплопроводности стенки (для кварцевого стекла 1,389 Дж/(м·с·град)). Коэффициент теплоотдачи обычно находят из справочной литературы (при 323 К для воды $\alpha = 1801,44$ Дж/(м²·с·град)).

Величина коэффициента теплоотдачи зависит от многих факторов и является функцией нескольких переменных. Главным образом величину коэффициента теплоотдачи определяют следующие факторы: 1) тип теплоносителя (газ, пар, капельная жидкость); 2) характер течения жидкости (вынужденное или свободное течение); 3) геометрия стенки (диаметр, длина и т.д.); 4) состояние и свойства жидкости (температура, давление, плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость); 5) параметры движения (скорость); 6) температура стенки.

На рис. 2.30 приведены зависимости длины зоны охлаждения от скорости кольцевого потока w_k , полученной экспериментально (кривая 1) и рассчитанной по уравнению (2.62) (кривая 2) [9, 156]. Видно, что при низких скоростях движения кольцевого потока (хладоагента) наблюдается высокое расхождение между экспериментальными и расчетными значениями $L_{охл}$. В то же время при высоких w_k расхождение снижается и при скорости движения хладоагента порядка 350 см³/с расчетная $L_{охл}$ совпадает с экспериментальной. Ввиду того, что при увеличении w_k растет величина α_2 (увеличивается уровень тур-

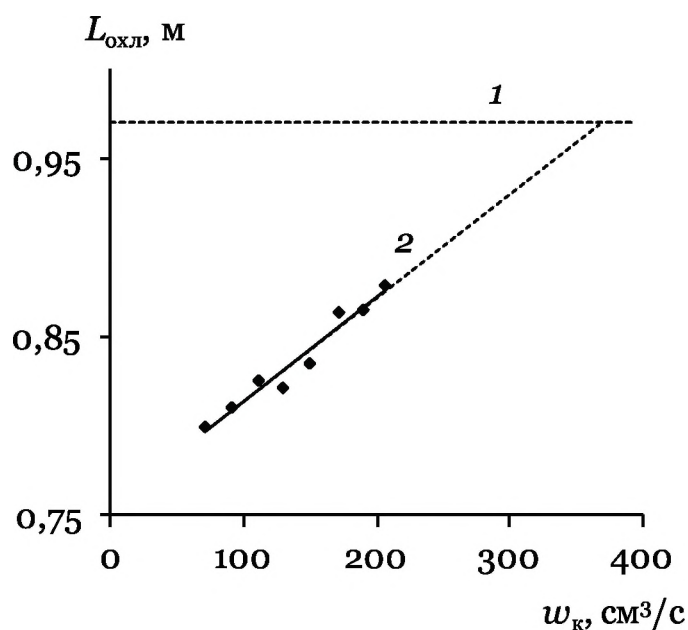


Рис. 2.30. Экспериментальная (1) и расчетная (2) длина зоны охлаждения в реакторе цилиндрического типа: $T_{\text{ад}} = 50^\circ\text{C}$, $T_x = 4-5^\circ\text{C}$, $\alpha_1 = 1801,44 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{K})$, $\delta = 0,001 \text{ м}$, $\lambda = 1,389 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{K})$, $w_b = 47 \text{ см}^3/\text{с}$, $R = 0,008 \text{ м}$, $C_p = 4179,91 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$, $\rho = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$

булентности кольцевого потока), коэффициент теплопередачи будет полностью определяется коэффициентом теплоотдачи охлаждаемого внутреннего потока α_1 .

Таким образом, уравнение (2.62) можно преобразовать с учетом условий: 1) скорость хладагента велика ($G_x \rightarrow \infty$), тогда температуру хладагента можно принять $T_x = \text{const}$ (ввиду того, что трубчатые турбулентные аппараты малогабаритны, это условие практически всегда соблюдается); 2) коэффициент теплопередачи можно заменить коэффициентом теплоотдачи реакционной смеси при протекании быстрой химической реакции (в соответствии с (2.63) коэффициент теплопередачи определяется меньшим из коэффициентов теплоотдачи). В этом случае, преобразуя (2.62) с учетом предложенных допущений, получим [156]:

$$\Delta T = T_{\text{ад}} - T_p = (T_{\text{ад}} - T_x) \left(1 - e^{-\frac{2\alpha L_{\text{oxл}}}{\rho C_p R V}} \right). \quad (2.64)$$

На рис. 2.31 представлена зависимость экспериментального и расчетного по (2.64) перепада температур в зоне реакции от скорости движения потоков. Видно, что в предположении $T_x = \text{const}$ уравнение (2.64) достаточно достоверно описывает экспериментальные данные. Это определяет возможность его использования для анализа и поиска путей эффективного регулирования теплового режима при протекании быстрых химических реакций [44, 157–161].

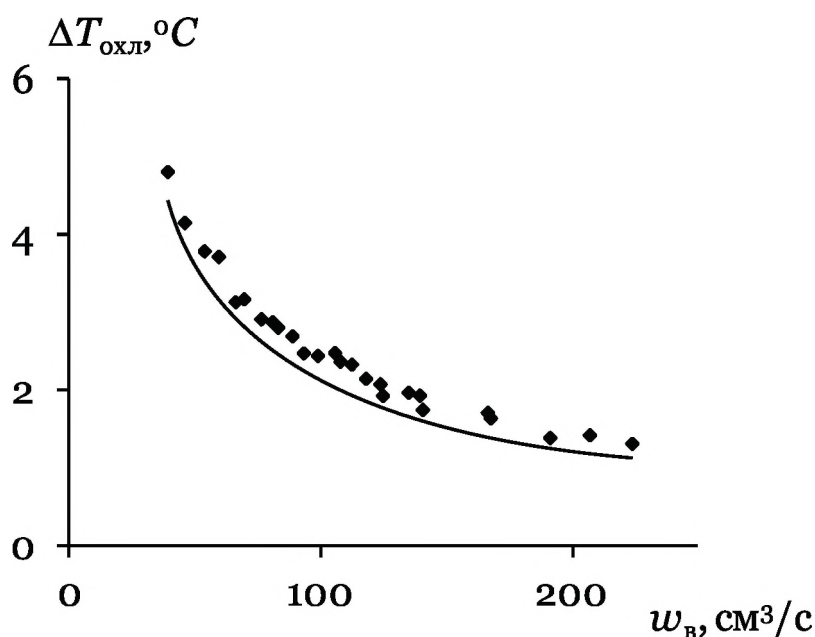


Рис. 2.31. Сопоставление экспериментального (точки) и расчетного (линия) перепада температур $\Delta T_{\text{охл}}$ в реакторе цилиндрического типа в зависимости от скорости реакционной смеси w_B : $w_K = 130 \text{ см}^3/\text{с}$, $L = 1 \text{ м}$, $T_{\text{ад}} = 50^\circ\text{C}$, $T_x = 4\text{--}5^\circ\text{C}$, $\alpha_2 = 800 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$, α_1 — справочные данные (номограммы)

Использование в (2.64) коэффициента теплоотдачи реакционной смеси вместо коэффициента теплопередачи позволяет существенно упростить расчеты температурного поля в зоне реакции, так как коэффициент теплоотдачи можно найти с использованием теории подобия.

Решая (2.64) относительно $L_{\text{охл}}$, можно оценить длину зоны охлаждения при внешнем теплосъеме, необходимую для поддержания в реакционном объеме требуемой температуры T_p :

$$L_{\text{охл}} = \frac{\left| \ln \left(1 - \frac{T_{\text{ад}} - T_p}{T_{\text{ад}} - T_x} \right) \right| C_p \rho R V}{2\alpha}. \quad (2.65)$$

Длина $L_{\text{охл}}$ растет с увеличением C_p , ρ , R и V , при этом коэффициент теплоотдачи α также зависит от этих же величин. Величину α в уравнении (2.65) можно выразить через критерий Нуссельта $Nu = 0,023(Re)^{0,8}(Pr)^{0,3}$ (турбулентный режим), используя соответствующие уравнения для критериев Рейнольдса $Re = Vdp/\mu$ и Прандтля $Pr = \mu C_p/\lambda$:

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{2R} = \frac{0,02\rho^{0,8}C_p^{0,3}\lambda^{0,7}V^{0,8}}{\mu^{0,5}R^{0,2}}. \quad (2.66)$$

После преобразования (2.65) с учетом (2.66) получим [157, 159]:

$$L_{\text{охл}} = \frac{\left| \ln \left(1 - \frac{T_{\text{ад}} - T_p}{T_{\text{ад}} - T_x} \right) \right| R^{1,2} C_p^{0,7} \mu^{0,5} \rho^{0,2} V^{0,2}}{0,04\lambda^{0,7}}. \quad (2.67)$$

Считая в первом приближении величины C_p , ρ , μ и λ не зависящими от температуры, имеем $C_p^{0,7} \mu^{0,5} \rho^{0,2} / 0,04\lambda^{0,7} = A = \text{const}$. Тогда

$$L_{\text{охл}} = A \left| \ln \left(1 - \frac{T_{\text{ад}} - T_p}{T_{\text{ад}} - T_x} \right) \right| R^{1,2} V^{0,2}. \quad (2.68)$$

Как видно, коэффициент A определяется только физическими параметрами реагирующей системы, и практически не зависит от кинетических и гидродинамических параметров процесса. При этом для конкретного химического процесса имеются свои количественные значения этих величин, заметно влияющие на длину зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$.

Уравнение (2.68) определяет возможные пути регулирования температурного режима при включении внешнего теплоотвода в трубчатом аппарате струйного типа при проведении быстрых химических реакций. В частности, за счет изменения T_0 — захлаживание потоков исходных реагентов; ΔP — снижение адиабатического разогрева реакционной смеси за счет уменьшения выхода продукта реакции с единицы объема; T_x — использование хладоагента с более низкой температурой; R — снижение радиуса реактора при гарантированном формировании режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках; V — увеличение скорости движения реакционной смеси с целью повышения коэффициента теплоотдачи в объеме реактора и теплопередачи через теплопроводящую стенку при условии турбулентности реагирующего потока.

Достаточно простым способом регулирования длины охлаждения $L_{\text{охл}}$ является изменение радиуса реактора R и, но в значительно меньшей степени, линейной скорости движения реагентов V . В соответствии с (2.68) увеличение V с 1 до 10 м/с приводит к возрастанию $L_{\text{охл}}$ в 1,6 раз, а изменение R на порядок ведет к изменению $L_{\text{охл}}$ более, чем в 15 раз.

Зависимость изменения температуры реакционной среды T_p в трубчатом аппарате от длины зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ на примере быстрой реакции гидрохлорирования этилена при различных значениях радиуса реактора R приведены на рис. 2.32. Снижение температуры в аппарате с радиусом $R = 0,2$ м при охлаждении реакционной смеси ($T_x = 283$ К) на 50°C возможно при использовании реактора с длиной $L_{\text{охл}} \geq 229$ м. При применении хладоагента с $T_x = 243$ К $L_{\text{охл}}$ уменьшается примерно в 2 раза ($L_{\text{охл}} = 110$ м), но все равно остается весьма значитель-

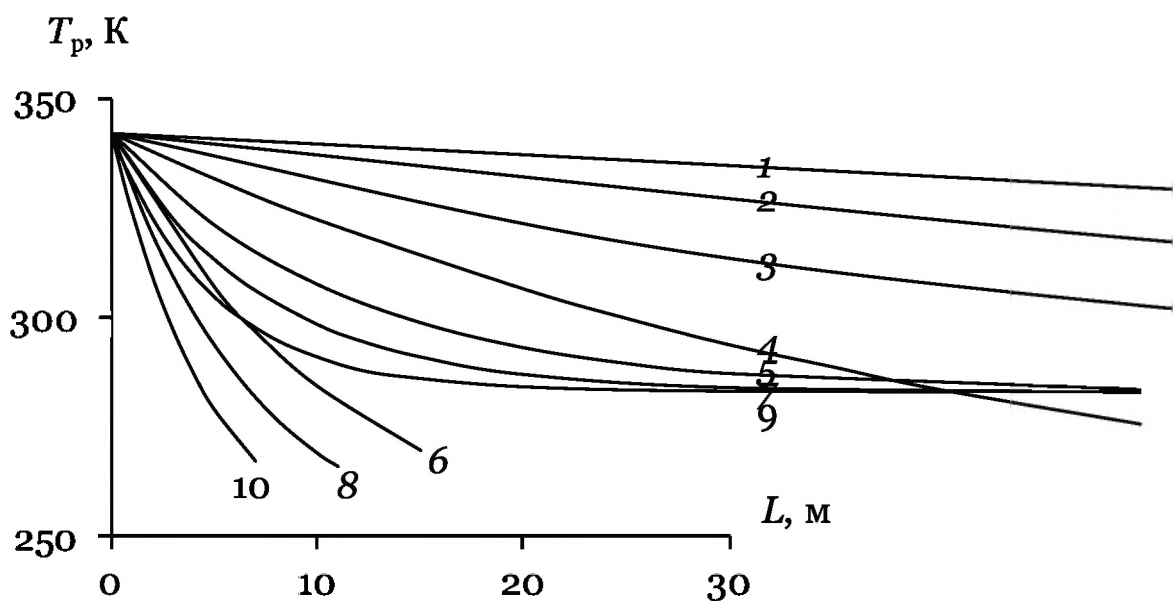


Рис. 2.32. Изменение температуры в реакторе (T_p) по его длине (L) при синтезе хлористого этила в условиях внешнего теплосъема: $R = 0,2$ м (1, 2); 0,063 м (3, 4); 0,02 м (5, 6); 0,014 м (7, 8); 0,01 м (9, 10); $T_x = 283$ К (1, 3, 5, 7, 9); 243 К (2, 4, 6, 8, 10); $V = 1$ м/с, $T_0 = 273$ К, $\Delta\Pi = 204$ кг/м³, $\Delta T_{ад} = 80^\circ$

ной. Однако использование трубчатого турбулентного аппарата с меньшим (на порядок) радиусом реактора $R = 0,02$ м, длина зоны охлаждения $L_{охл}$ уменьшается до 14,3 и 7 м соответственно, т.е. более, чем в 15 раз, что уже достаточно технологично. Использование реактора предложенной конструкции позволяет проводить реакцию в квазиизотермическом режиме и получать на выходе продукт, охлажденный до требуемой температуры.

Эти результаты однозначно показывают, что при проведении быстрых экзотермических процессов ($k \geq 10^{2\pm 1}$ л/моль·с) в трубчатых турбулентных аппаратах струйного типа во всех случаях съем тепла возможен практически только после завершения процесса (с продукта реакции), а не непосредственно в зоне реакции. Добиться соответствия между протяженностью реакции и длиной трубчатого турбулентного реактора практически невозможно даже при значительном снижении T_x (рис. 2.33).

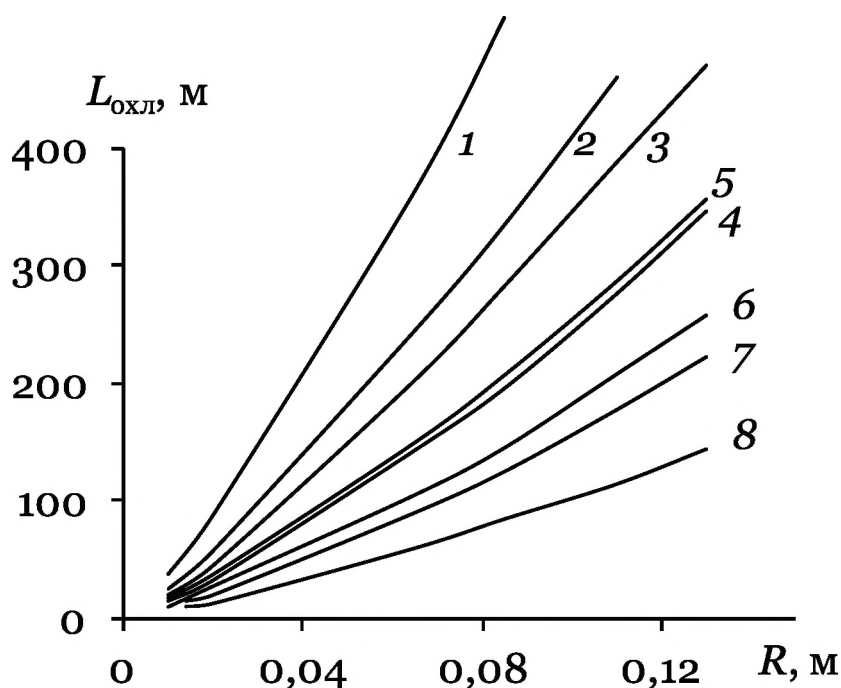


Рис. 2.33. Зависимость длины зоны охлаждения ($L_{охл}$) от радиуса реактора R . Нейтрализация ($\Delta\Pi = 204 \text{ кг/м}^3$) (1, 2); синтез дихлорэтана ($\Delta\Pi = 67 \text{ кг/м}^3$) (3, 4); синтез хлорбензола ($\Delta\Pi = 100 \text{ кг/м}^3$) (5, 6); синтез хлористого этила ($\Delta\Pi = 204 \text{ кг/м}^3$) (7, 8). $T_x = 283 \text{ К}$ (1, 3, 5, 7); $T_x = 243 \text{ К}$ (2, 4, 6, 8); $V = 1 \text{ м/с}$, $T_o = 273 \text{ К}$, $\Delta T_{ад} = 80^\circ$

Эффективным способом регулирования теплового режима работы трубчатых реакторов при проведении быстрых химических процессов в турбулентных потоках является уменьшение радиуса аппарата R (рис. 2.33). В то же время снижение площади поперечного сечения реагирующего потока приводит к неизбежному падению производительности процесса, что в реальном производстве недопустимо. Для радикального улучшения параметров, необходимых для эффективного протекания быстрых химических процессов в условиях эффективного регулирования профиля температуры в зоне реакции, лучше использовать кожухотрубчатые турбулентные аппараты струйного типа, состоящие из пучка N труб малого диаметра, омываемые хладагентом (модель стандартного кожухотрубчатого теплообменника) и работающие в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках.

В этом случае

$$L_{\text{охл}} = A \left| \ln \left(1 - \frac{T_{\text{ад}} - T_{\text{р}}}{T_{\text{ад}} - T_{\text{х}}} \right) \right| \frac{R^{1,2} V^{0,2}}{N^{0,6}}. \quad (2.69)$$

Дробление единого потока (однотрубный реактор с большим радиусом) при использовании кожухотрубчатого турбулентного аппарата струйного типа на N потоков при сохранении сечения труб S позволяет в $N^{0,6}$ раз снизить протяженность зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$, что делает процесс технологичным и технически простым. Именно возможность управления протеканием быстрых химических реакций в режиме квазиидеального вытеснения за счет внешнего теплосъема определяет схожесть аппаратного оформления процессов на базе трубчатых турбулентных аппаратов с теплообменным оборудованием химической технологии.

Зависимость протяженности зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$, обеспечивающей при заданной производительности температуру в зоне реакции на уровне 273 К при двух значениях $T_{\text{х}}$ (238 и 258 К) от радиуса R (на примере гидрохлорирования этилена) для различного числа труб в кожухотрубчатом турбулентном реакторе, представлена в табл. 2.5.

Удержание температуры на уровне 273 К в реакционном объеме с $R = 0,17$ м даже при $T_{\text{х}} = 238$ К практически невозможно, так как длина зоны охлаждения должна быть более 90 м. Однако, при использовании кожухотрубчатого реактора поддержание температуры в пределах 273 К возможно, начиная с количества трубок $N \geq 60$ даже при $T_{\text{х}} = 258$ К ($L_{\text{охл}} = 7,5$ и 12 м соответственно). Кроме того, появляется и принципиальная возможность проведения процесса в условиях близких к изотермическим ($L = 10$ м, $N = 100$).

Таким образом, при проведении быстрых жидкофазных химических процессов в трубчатых турбулентных аппаратах струйного типа в общем случае достаточно простым и эффек-

Таблица 2.5

Зависимость длины зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ ($T_p = 273 \text{ K}$) от числа труб N и радиуса R_n в кожухотрубчатом турбулентном реакторе при гидрохлорировании этилена ($\Delta P = 322,5 \text{ кг/м}^3$, $q = 552 \text{ кДж/кг}$, $k = 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $V = 1 \text{ м/с}$, $T_o = 263 \text{ K}$, $\Delta T = 100^\circ$)

Число трубок в реакторе N	Радиус одной трубки R_n , м	Длина зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$, м	
		$T_x = 238 \text{ K}$	$T_x = 258 \text{ K}$
1	0,1697	90,0	138,0
2	0,1200	60,0	91,0
10	0,0537	20,5	31,5
60	0,0216	7,5	12,0
100	0,0170	6,0	8,8
150	0,0139	4,5	6,8
200	0,0120	3,8	5,8
250	0,0107	3,3	5,0
300	0,0098	3,0	4,5
320	0,0095	2,8	4,4

тивным способом регулирования теплового режима в реакционном объеме является уменьшение радиуса реактора R , а также его дробление на N составляющих. Тем не менее это часто не решает проблему локального перегрева реакционной смеси в местах ввода реагентов. Поэтому во избежание недопустимого перегрева реакционной смеси при протекании быстрых химических процессов необходимо использовать «зонную» модель, представляющую последовательное соединение нескольких независимых зон реакции. В каждую из зон реакции при-

ходит реакционная смесь из предыдущей после охлаждения до T_p и куда подается новая строго дозированная порция реагента (катализатора), определяющая допустимый подъем температуры, что определяется выходом продукта реакции в каждой зоне. Трубчатый турбулентный аппарат струйного типа в этом случае представляет последовательность адиабатических миниреакторов идеального вытеснения в турбулентных потоках длиной L_k , разделенных зоной теплосъема $L_{охл}$.

Работа трубчатого турбулентного аппарата в условиях «зонной» модели рассмотрена на примере взаимодействия серной кислоты с водой, в частности, при разбавлении 90%-й серной кислоты до 60%-го раствора, что сопровождается выделением значительного количества тепла (рис. 2.34).

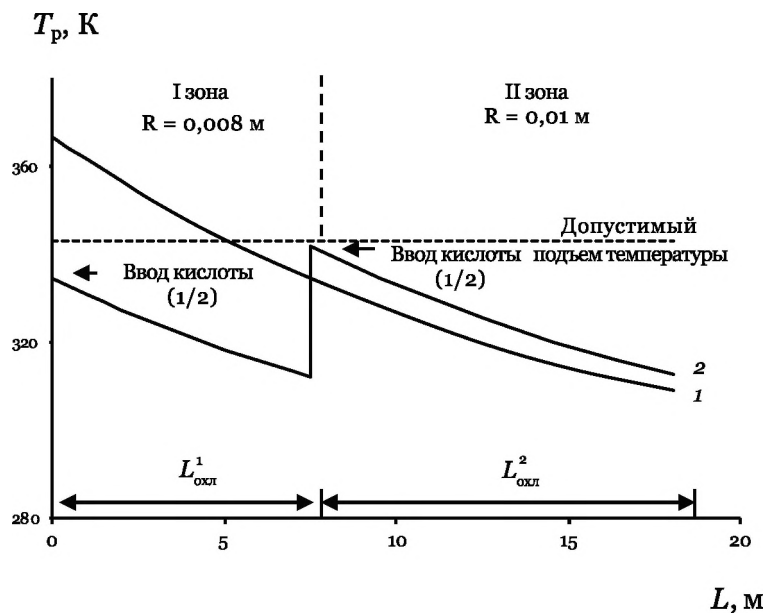


Рис. 2.34. Изменение температуры по длине аппарата в условиях внешнего теплосъема на примере взаимодействия серной кислоты с водой в турбулентном режиме с использованием одно- (1) и двухзонной (2) модели: $T_0 = 283$ К, $T_x = 283$ К, $V = 1$ м/с

Высокая скорость взаимодействия серной кислоты с водой ($k = 10^{7\pm 1}$ л/моль·с) и значительный тепловой эффект реакции ($q = 196$ кДж/кг) определяют адиабатический подъем темпе-

ратуры на $\sim 84^\circ$ в исключительно малой по размерам локальной области реакционного объема ($L_x = 10^{-7\pm 1}$ м). В этом случае, в частности, технологически приемлемые условия проведения процесса [температура в реакторе не должна превышать 70°C (343 K)] можно получить, используя двухзонную модель работы аппарата с дробной подачей 90 %-го раствора кислоты в две зоны, разделенные зоной охлаждения. Этот прием позволяет проводить процесс в технологически приемлемом температурном режиме. Кроме того, дробная подача кислоты определяет возможность снижения радиуса аппарата в первой зоне на 20 % (с 0,01 до 0,008 м), что, наряду с поддержанием требуемого уровня турбулентности потоков, позволяет увеличить и эффективность внешнего теплообмена ($L_{\text{охл}}^1$ дополнительно снижается на 15–20 %). Именно предельно допустимый подъем температуры реагирующей системы в трубчатом аппарате до некоторой критической величины определяет число требуемых независимых зон реакции при дробной подаче реагентов, т. е. необходимость использования «зонной» модели.

Эффективно управлять тепловым полем в зоне реакции при проведении быстрых химических реакций в жидкой фазе можно при использовании «зонной» модели с разделением зон реакции кожухотрубчатыми аппаратами-холодильниками. Модель работы этого устройства рассмотрена на примере катионной полимеризации изобутилена (табл. 2.6).

Следует отметить, что на эффективность внешнего теплообмена в трубчатых аппаратах значительное влияние оказывает гидродинамический режим движения реакционной смеси [160]. В частности, при переходе от ламинарного к турбулентному режиму течения реагентов при условии постоянства производительности процесса w (выбрано $w = V\pi R^2 = 10,3\text{ м}^3/\text{ч}$), эффективность внешнего теплообмена увеличивается. Как следствие, длина зоны охлаждения заметно уменьшается (рис. 2.35), при этом увеличение численных значений Re с 2300 до $4 \cdot 10^4$ при постоянной производительности процесса приводит к снижению объема трубчатого реактора, в частности, для воды в 1000 раз,

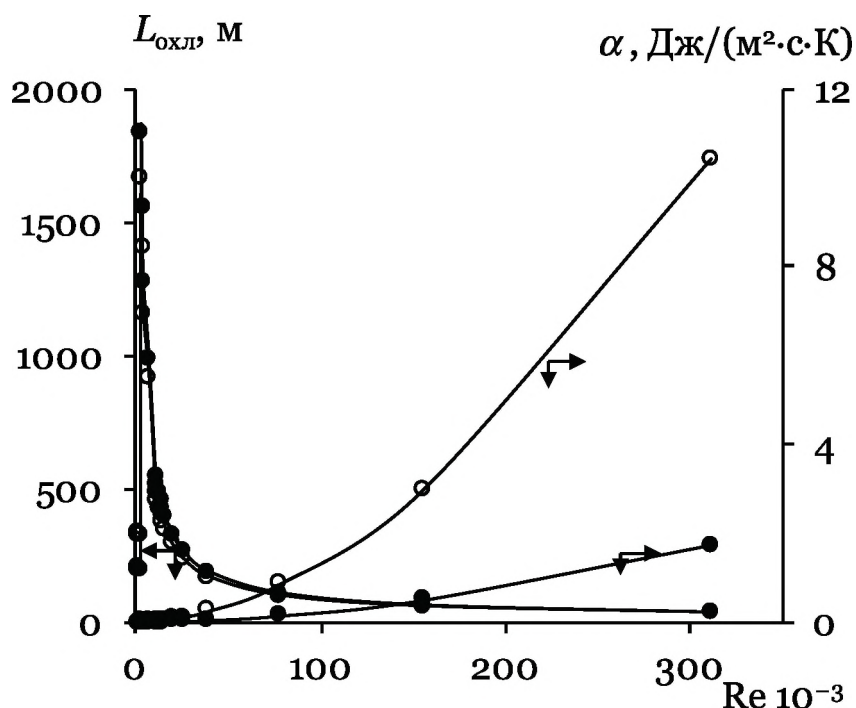


Рис. 2.35. Зависимость длины зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ и коэффициента теплоотдачи α от гидродинамического режима работы трубчатого аппарата для воды (\circ) (теплообмен) и хлорэтила (\bullet) (теплообмен при протекании химической реакции жидкофазного гидрохлорирования этилена) при фиксированной производительности ($10,3 \text{ м}^3/\text{ч}$): $T_{\text{ад}} = 374 \text{ К}$; $T_0 = 278 \text{ К}$; $T_p = 293 \text{ К}$; $T_x = 283 \text{ К}$

для хлорэтила (при протекании быстрой химической реакции гидрохлорирования этилена в турбулентном режиме) в 300 раз. При неустойчивом (переходном) режиме работы трубчатых аппаратов необходимая длина зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ резко возрастает даже по сравнению с ламинарным режимом течения жидких потоков. Изложенное всегда следует иметь в виду при реализации быстрых химических реакций.

Кроме того, поскольку при проведении быстрых химических процессов (катионная полимеризация изобутилена, нейтрализация кислых сред и др.) в трубчатых аппаратах длина зоны реакции L_x , как правило, не превышает нескольких сантиметров, а часто и меньше, то для осуществления подобных процессов можно рекомендовать использовать трубчатые ап-

Таблица 2.6

Температурный режим и параметры зоны охлаждения при полимеризации изобутилена в трубчатом реакторе ($T_0 = 253 \text{ K}$, $C_m = 2 \text{ моль/л}$, $k_p = 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_t = 17,5 \text{ с}^{-1}$, $V = 1 \text{ м/с}$)

Показатель		Трубчатый турбулентный реактор	Зонная модель			
			1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
$[AlCl_3] \cdot 10^5$, моль/л		9,3	0,69	1,15	4,62	2,84
Конверсия, %		99,5	32,5	65	97,5	99,5
ΔT		92	30	30	30	2
L_x , м		0,057	0,057	0,057	0,057	0,057
$L_{охл}$, м (до $T_p = 253 \text{ K}$)	$T_x = 223 \text{ K}$	256	3,5* (126,6)**	3,5 (126,6)	3,5 (126,6)	0,32 (11,8)
	$T_x = 243 \text{ K}$	424	7* (253,2)**	7 (253,2)	7 (253,2)	0,15 (33,3)
$L_{общ}$, м	$T_x = 223 \text{ K}$	256	11,2* (392)**			
	$T_x = 243 \text{ K}$	424	21,6* (793)**			

* кожухотрубчатый холодильник (пучок 400 труб радиуса 0,01 м и сечения $s = S/N$, омываемых хладагентом)

** однострубчатый холодильник с постоянным диаметром (радиусом 0,2 м и сечения S , омываемый хладагентом)

параты с соотношением $L/d < 100$. Это определяет повышение эффективности внешнего теплообмена (коэффициента теплоотдачи) более, чем в 1,5 раза (до 1,65 раз) за счет дополнительной турбулизации при возмущении входными и выходными патрубками.

Таким образом, в случае использования трубчатых турбулентных аппаратов цилиндрической конструкции при технологическом оформлении быстрых химических процессов, сопровождающихся локальным выделением значительного количества тепла, в реальных условиях имеются несколько

оригинальных путей эффективного управления тепловым режимом процесса за счет внешнего теплосъема. В частности, изменение радиуса реактора R и скорости движения потока реагентов V , применение «зонной» модели проведения быстрого химического процесса с распределенным вводом реагентов по длине реактора и использование кожухотрубчатых аппаратов с пучком N труб малого радиуса. Кроме того, трубчатые реакторы должны использоваться в развитом турбулентном режиме, что позволяет создавать не только однородные условия в зоне реакции по концентрации реагентов (режим вытеснения в турбулентных потоках), но и эффективно регулировать тепловой режим в системе за счет увеличения коэффициента теплоотдачи реакционной смеси.

Следует отметить, что в турбулентных потоках съем тепла при включении внешнего охлаждения определяется передачей тепла теплопроводностью и конвекцией — конвективным теплообменом [1]. В настоящее время известно достаточно много различных способов интенсификации конвективного теплообмена [162–166]. Для однофазных течений наиболее распространенным и универсальным способом является турбулизация потоков на локальных гидродинамических сопротивлениях (турбулизаторах). Так как обычно длина каналов во много раз превышает длину релаксации возмущения потока турбулизатором, то для того, чтобы иметь заметный эффект интенсификации, число турбулизаторов в канале должно быть достаточно велико [167] и носить регулярный характер. Для интенсификации пристеночного теплового слоя в настоящее время широко используется накатка трубчатых аппаратов (отношение диаметров широкого (диффузор) к узкому (конфузор) сечению аппарата $d_d/d_k < 1,1$) [166, 168]. Авторы указанных работ полагают, что нет необходимости затрагивать ядро потока, так как его турбулизация мало увеличивает теплоотдачу, но приводит к значительным гидродинамическим сопротивлениям и потерям энергии. Наибольшая интенсификация теплообмена достигается в переходной области ($Re = (2 \div 5)10^3$) и составляет

$\alpha_{\text{пр}}/\alpha_{\text{гл}} = 2,83$ ($\alpha_{\text{пр}}$, $\alpha_{\text{гл}}$ — коэффициенты теплоотдачи реакционной смеси, движущейся по профилированному и гладкому каналам, соответственно) при $d_{\text{д}}/d_{\text{к}} \approx 1,08$ и длине секции $L_{\text{с}} = d_{\text{д}}$. В области развитого турбулентного течения наибольшая эффективность наблюдается при $d_{\text{д}}/d_{\text{к}} \approx 1,06$ и $L_{\text{с}} = (0,25 \div 0,5)d_{\text{д}}$. При этом отношение $\alpha_{\text{пр}}/\alpha_{\text{гл}}$ достигает максимальных значений, равных 2,3 при течении жидкостей и $3 \div 3,1$ при движении газов. Кроме того, наличие турбулизаторов при профилировании трубчатых аппаратов снижает в 3–5 раз скорость зарастания теплообменного канала за счет солеотложений (коркообразования) [169].

В [156, 167, 170–172] рассмотрена интенсификация конвективного теплообмена при глубоком профилировании трубчатого канала в виде диффузор-конфузорной конструкции ($d_{\text{д}}/d_{\text{к}} \approx 2$). Показано, что коэффициент сопротивления трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции приблизительно в 25 раз больше по сравнению с цилиндрическим, однако это составляет около 15 % от расчетного значения суммы локальных сопротивлений. Расчет коэффициентов теплоотдачи на основе критериальных моделей показал высокий уровень интенсификации конвективного теплообмена в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции, в частности, в диапазоне $Re = (1 \div 2)10^4$ это составляет порядка 3,5–4 раза [167, 173]. Эффективность конвективного теплообмена в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции и, как следствие, интенсивность отвода тепла при внешнем термостатировании теплопроводящих стенок определяется формированием локальных гидродинамических сопротивлений вдоль направления движения реакционной смеси. Как уже отмечалось, при этом происходит рост величины перепада давления на концах реактора.

Аппарат цилиндрического типа характеризуется тем, что давление в начале и в конце практически одинаковы (рис. 2.36). В этом случае наблюдается низкий перепад давления на кон-

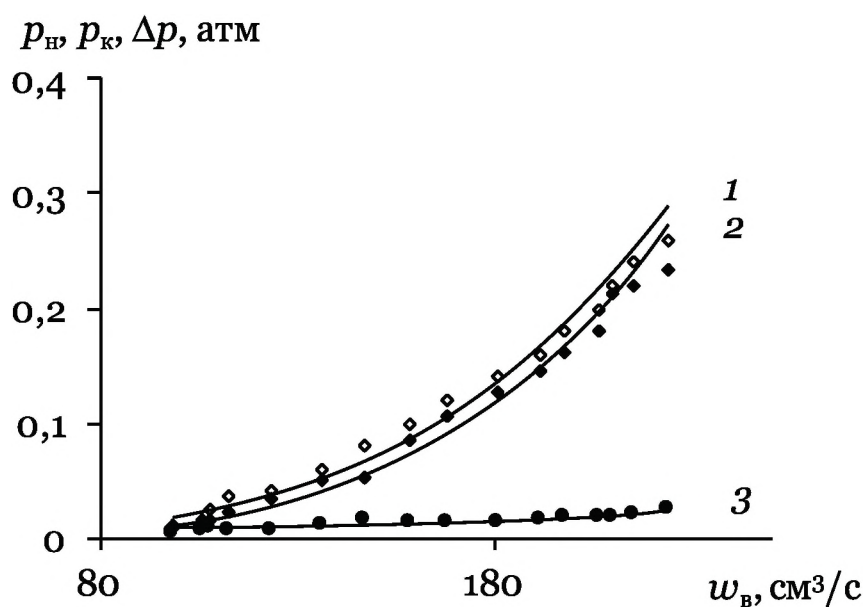


Рис. 2.36. Перепад давления (внутренний канал) в аппарате цилиндрического типа: 1 — начало аппарата (p_H); 2 — конец аппарата (p_K); 3 — перепад давления (Δp)

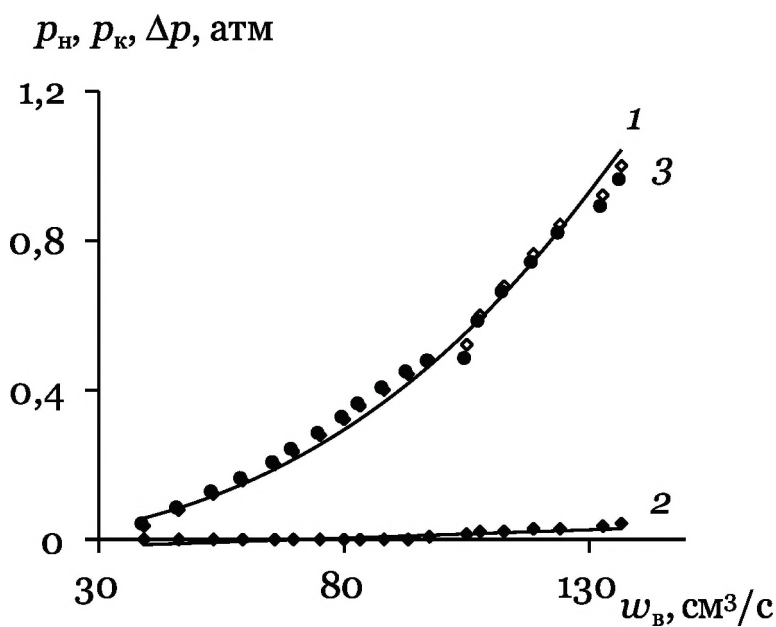


Рис. 2.37. Перепад давления (внутренний канал) в аппарате диффузор-конфузорного типа: 1 — начало аппарата (p_H); 2 — конец аппарата (p_K); 3 — перепад давления (Δp)

цах аппарата, который в условиях эксперимента не превышает 0,03 атм. Количественные зависимости давления в трубчатом турбулентном аппарате от объемной скорости движения реакционной смеси имеют вид (R — коэффициент корреляции) [9, 156]:

$$\begin{aligned} p_n &= 2 \cdot 10^{-9} w^{3,47} \text{ (начало аппарата, } R = 0,98) \\ p_k &= 2 \cdot 10^{-10} w^{3,86} \text{ (конец аппарата, } R = 0,99) \\ \Delta p &= 4 \cdot 10^{-6} w^{1,58} \text{ (перепад давления } \Delta p = p_n - p_k, R = 0,93) \end{aligned} \quad (2.70)$$

В реакторе диффузор-конфузорного типа наблюдается значительное возрастание давления на входе аппарата и его падение на выходе (рис. 2.37), что определяет высокие значения перепада давления (Δp достигает порядка 1 атм). Изменение давления в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции от объемного расхода реакционной смеси определяется следующими зависимостям ($R = 0,99$) [9, 156]:

$$\begin{aligned} \Delta p &\approx p_n = 1 \cdot 10^{-5} w^{2,35}, \\ p_k &= 2 \cdot 10^{-10} w^{3,86}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

В соответствии с (2.70) и (2.71) давление на концах аппарата цилиндрического и диффузор-конфузорного типов описываются одной зависимостью. При сравнимой производительности давление на выходе трубчатых турбулентных аппаратов цилиндрической и диффузор-конфузорной конструкции практически одинаково.

Таким образом, реактор диффузор-конфузорного типа по сравнению с цилиндрическим характеризуется высоким перепадом давления (Δp увеличивается до 25 раз), что связано с большими значениями потерь энергии при течении реакционной смеси через локальные гидродинамические сопротивления. Ввиду аналогии в процессах переноса массы и тепла, рост гидравлического сопротивления (турбулизация потоков) должен сопровождаться интенсификацией теплообмена через стенку реактора.

Для моделирования теплопереноса при протекании быстрого экзотермического химического процесса при включении внешнего охлаждения использовали стеклянные трубчатые турбулентные аппараты, выполненные по аналогии теплообменников типа «труба в трубе», с внутренним каналом цилиндрической ($d_d = 16$ мм) и диффузор-конфузорной (диаметр диффузора $d_d = 16$ мм, диаметр конфузора $d_k = 8$ мм, длина секции $L_c = 32$ мм) конструкций длиной 1 м (рис. 2.38). Внешний канал в анализируемых аппаратах имеет цилиндрическую конструкцию. Внутренний поток движется непосредственно в аппарате цилиндрического или диффузор-конфузорного типа, а кольцевой поток — в межтрубном пространстве, образованном внутренним и внешним каналами. В качестве теплоносителей использовали воду при различных режимах движения потоков (противоток): а) нагрев жидкости, движущейся по внутреннему каналу (скорость внутреннего потока $w_v = 30 \div 150$ см³/с при $(5,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$, скорость кольцевого потока $w_k = \text{const} = 130$ см³/с при 60°C); б) охлаждение внутреннего потока ($w_v = \text{const} = 130$ см³/с при $(5,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$, $w_k = 30 \div 210$ см³/с при 60°C). С целью изучения гидродинамической структуры движения жидких потоков в каналах трубчатых турбулентных

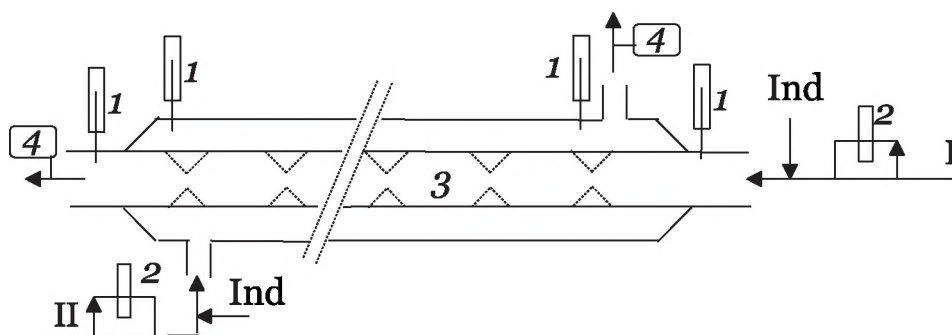


Рис. 2.38. Схема экспериментальной установки: 1 — термометр; 2 — ротаметр; 3 — трубчатый турбулентный аппарата цилиндрической (диффузор-конфузорной) конструкции с рубашкой; 4 — спектрофотометр; Ind — место ввода индикатора; I — внутренний поток; II — кольцевой поток

аппаратов использовали стандартную методику получения распределений по временам пребывания индикатора в кольцевом и внутреннем каналах аппарата с фотометрическим измерением его концентрации на выходе.

Увеличение коэффициента сопротивления при течении реакционной смеси в реакторе диффузор-конфузорного типа приводит к росту эффективности теплопередачи через стенку как при нагревании (рис. 2.39), так и при охлаждении (рис. 2.40). В частности, при сравнимых временах пребывания реагентов $\tau_{\text{пр}}$ в аппаратах диффузор-конфузорного и цилиндрического типов в первом случае перепад температуры по длине аппарата $\Delta T_{\text{наг}}$ в 1,5–1,7 раз выше (рис. 2.41). В то же время для достижения одного и того же значения $\Delta T_{\text{наг}}$ время пребывания жидких потоков в диффузор-конфузорном канале в 1,8 раз меньше по сравнению с цилиндрическим аппаратом. Это определяет возможность снижения $\tau_{\text{пр}}$ и, как следствие, вероятности протекания побочных реакций при проведении быстрых экзотермических процессов в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции.

Ввиду того, что тепловой поток Q при сравнимых перепадах температур на концах аппарата $\Delta T_{\text{наг}}$ в диффузор-конфузорном канале в 1,4 раза выше (рис. 2.42), то в этом случае возможно увеличение расхода нагреваемого потока (производительность аппарата) в 1,3–1,4 раза. Таким образом, удельная производительность трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции в 1,3–1,4 раза выше по сравнению с цилиндрическим без снижения тепловой нагрузки.

Используя уравнение теплового баланса для расчета процессов теплопереноса, рассчитаны коэффициенты теплопередачи K_t для изученных аппаратов (рис. 2.43) с учетом уравнения движения жидких сред противотоком (для диффузор-конфузорного канала теплообменная поверхность $F = 0,044 \text{ м}^2$, для цилиндрического — $F = 0,05 \text{ м}^2$). Расчеты показали, что в реакторе диффузор-конфузорного типа коэффициент теплопередачи в 1,4–1,7 раза выше по сравнению с цилиндрическим каналом,

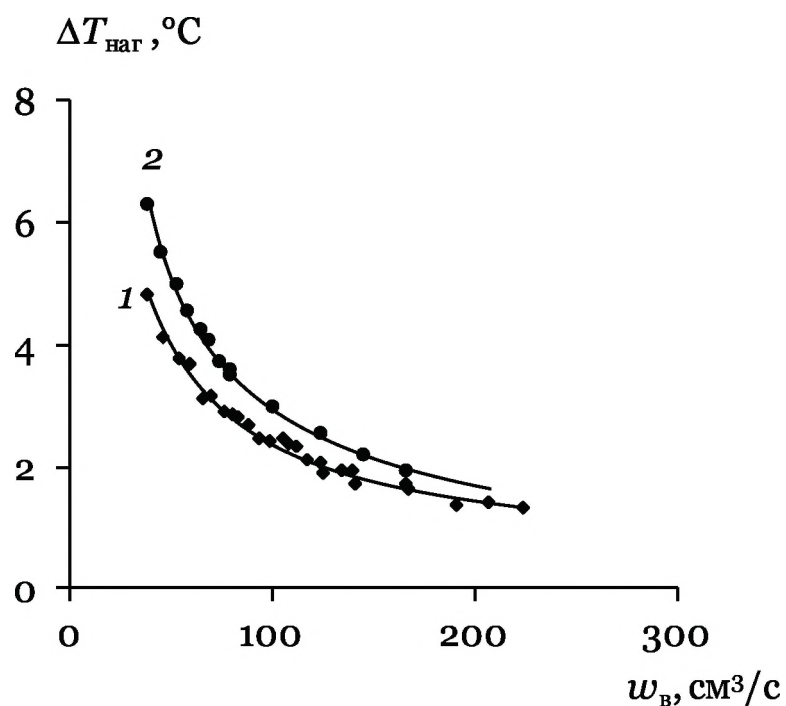


Рис. 2.39. Экспериментальная зависимость нагрева внутреннего потока $\Delta T_{\text{наг}}$ от объемного расхода $w_{\text{в}}$ (4–7 °C) в реакторе цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного типов (2): $w_{\text{к}} = 130 \text{ см}^3/\text{с}$ (50 °C)

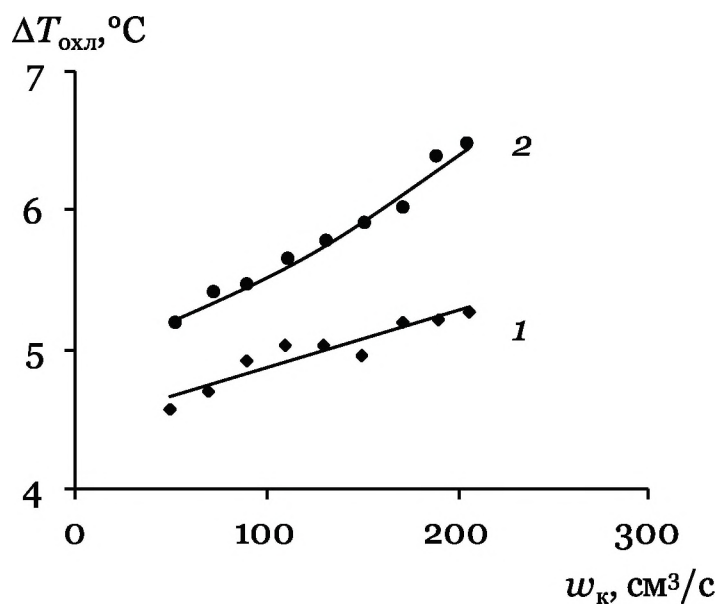


Рис. 2.40. Экспериментальная зависимость охлаждения реакционной смеси $\Delta T_{\text{охл}}$ от объемного расхода $w_{\text{к}}$ (50 °C) в цилиндрическом (1) и диффузор-конфузорном (2) аппаратах: $w_{\text{в}} = 40 \text{ см}^3/\text{с}$ (4–7 °C)

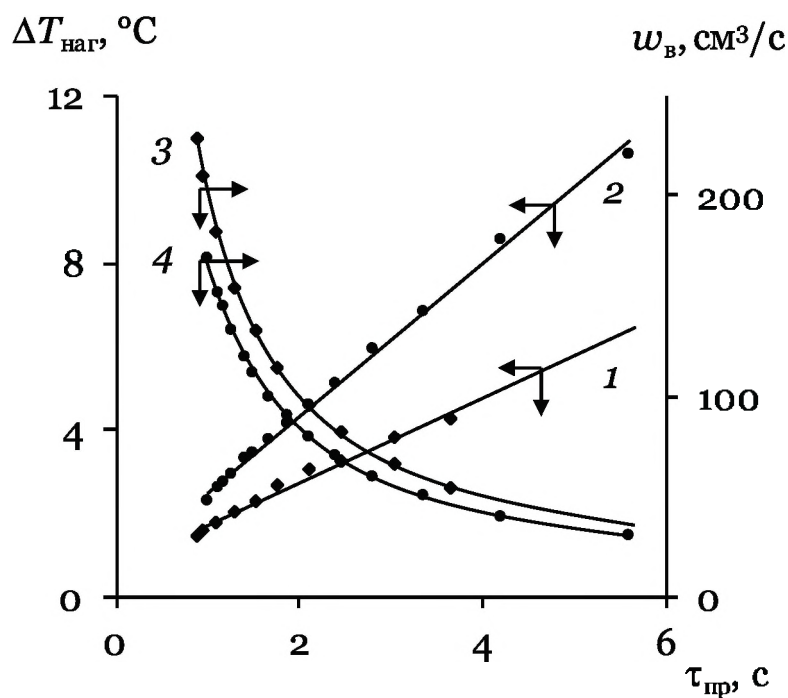


Рис. 2.41. Зависимость нагрева внутреннего потока $\Delta T_{\text{нар}}$ (1, 2) и его объемного расхода $w_{\text{в}}$ (4–7 °C) (3, 4) от времени пребывания $\tau_{\text{пр}}$ жидких потоков (вода) в реакторе цилиндрического (1, 3) и диффузор-конфузорного (2, 4) типов: $w_{\text{к}} = 130 \text{ см}^3/\text{с}$ (60 °C)

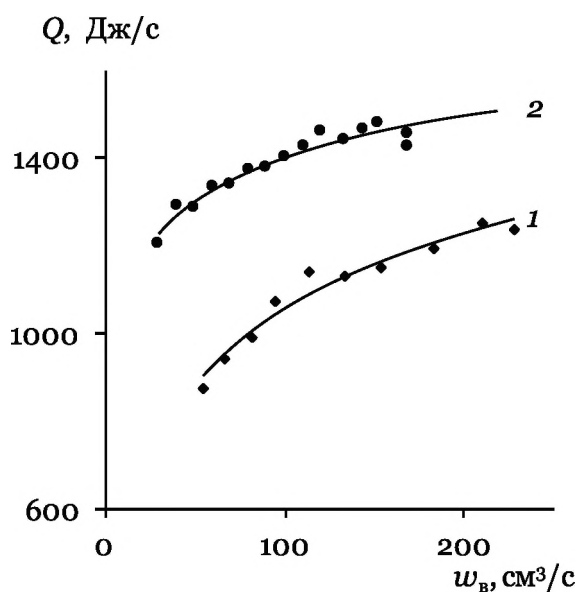


Рис. 2.42. Зависимость теплового потока Q (нагрев) от скорости движения потока по внутреннему каналу $w_{\text{в}}$ (4–7 °C) реактора цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного (2) типов: $w_{\text{к}} = 130 \text{ см}^3/\text{с}$ (60 °C)

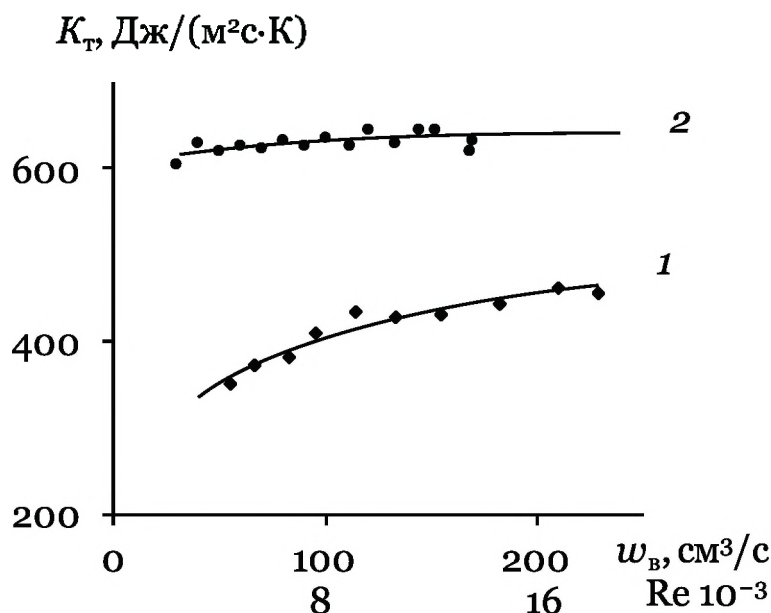


Рис. 2.43. Зависимость коэффициента теплопередачи K_T от скорости движения реакционной смеси w_v и критерия Рейнольдса Re в реакторе цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного (2) типов

причем эффективность теплопередачи цилиндрического аппарата несколько падает в переходной области ($\text{Re} = (4 \div 10)10^3$).

При увеличении скорости кольцевого потока w_k ($w_v = \text{const} = 130 \text{ см}^3/\text{с}$) в аппарате диффузор-конфузорного типа наблюдается увеличение коэффициента теплопередачи (рис. 2.44). В то же время в цилиндрическом аппарате происходит нивелирование влияния w_k на эффективность конвективного теплообмена. Ввиду того, что значения коэффициента теплопередачи определяются меньшим из коэффициентов теплоотдачи, то в реакторе диффузор-конфузорного типа появляется возможность эффективно интенсифицировать теплообмен за счет увеличения расхода хладагента, что расширяет возможности для управления процессами теплопереноса.

В работе [174] выявлена взаимосвязь коэффициента теплоотдачи с коэффициентом продольного перемешивания. Это определяет целесообразность выявления связи эффективности

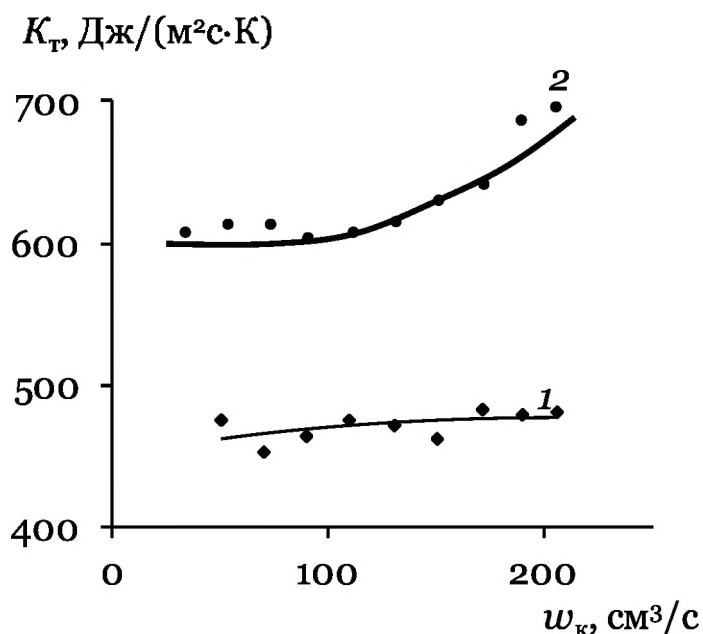


Рис. 2.44. Зависимость коэффициента теплопередачи K_T от скорости движения хладагента w_K в реакторе цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного (2) типов

процессов тепло- и массопереноса в трубчатых турбулентных аппаратах с гидродинамической структурой движения реакционной смеси, методом изучения распределений по временам пребывания. Это позволит использовать метод получения кривых отклика для моделирования процессов тепломассообмена при протекании быстрых химических процессов.

При теоретическом расчете и выборе конструкции реактора в соответствии с кинетикой протекающего процесса обычно используют идеализированные модели смешения и вытеснения, которые определяются гидродинамической структурой жидких потоков.

2.4. Гидродинамическая структура движения реакционной смеси при интенсификации процессов теплообмена

Наиболее полную информацию о гидродинамической структуре движения реагентов в реакторе можно получить, если известна мгновенная скорость потока в любой точке аппарата, которая во многом определяет поля температур и концентраций реагентов. Как следствие, от гидродинамической структуры потоков реагентов в зоне реакции существенно зависит скорость химико-технологических процессов и ее учет является неотъемлемой частью расчета промышленных аппаратов при реализации конкретного химического процесса [1, 70].

Провести измерения мгновенной скорости потока в любой точке промышленного аппарата чрезвычайно сложно, а часто практически невозможно. Поэтому гидродинамическую структуру движения реакционной смеси можно определять косвенным путем, в частности, изучая распределение частиц жидкости по времени пребывания их в зоне реакции. Для того чтобы измерить случайную величину — время пребывания частицы потока в аппарате, необходимо отметить ее таким образом, чтобы метка позволяла зарегистрировать моменты входа и выхода ее из аппарата, и получить кривую изменения концентрации в потоке на выходе. Эту кривую называют выходной кривой или кривой отклика на импульсный ввод инертного индикатора [175, 176].

При таком подходе установить механизм происходящих в аппарате процессов затруднительно, поскольку реальное поле скоростей в нем не известно, т. е. в этом случае аппарат

рассматривается как «черный ящик». Вместе с тем такой метод анализа структуры потоков в реакторе достаточно прост, существенно упрощается количественная обработка полученных данных, так как получают функцию только одной переменной — времени. Кроме того, данные о распределении времени пребывания часто дают основание для достаточно надежной оценки реальной структуры потока в аппарате, т.е. в какой-то мере позволяют «просветить» «черный ящик» [1, 70, 177].

Распределение времен пребывания реагентов в зоне реакции описывается следующей функцией [178]:

$$F(\tau) = \frac{C_i(\tau)}{\int_0^{\infty} C_i(\tau) d\tau}, \quad (2.72)$$

где C_i — концентрация реагентов при времени пребывания τ_i в реакторе.

Экспериментально полученные кривые отклика удобно представить в виде дифференциальной кривой распределения по времени пребывания в безразмерных координатах $C-\Theta$, которые рассчитываются по соотношениям [140] $C = C_i v_p / C_0$ и $\Theta = \tau_i / \bar{\tau}$, где C_0 — количество вводимого индикатора, $\bar{\tau} = v_p / w$ — расчетное время его пребывания, определяемое как отношение объема аппарата v_p к объемной скорости движения реакционной смеси w .

С целью расчета эффективности продольного перемешивания (турбулентности) в реакторе и, как следствие, оценки степени отклонения гидродинамической структуры жидких потоков от режимов идеального вытеснения и смешения обычно используют ячеечную и диффузионную модели [1, 70, 179–181].

В соответствии с ячеечной моделью, структура потоков и вид кривой отклика в аппарате описывается дифференциальной функцией распределения

$$C(\Theta) = \frac{n^n \Theta^{n-1} e^{-n\Theta}}{(n-1)!}, \quad (2.73)$$

где n — единственный параметр ячеечной модели, равный числу ячеек (аппаратов) в каскаде реакторов идеального смешения, причем режим идеального вытеснения достигается при $n \rightarrow \infty$ [1]. Принято считать [182], что если в реакторе число ячеек $n \geq 8$, то такой аппарат с достаточной для промышленной практики точностью может быть рассчитан как реактор вытеснения.

Согласно диффузионной модели, любое отклонение в распределении времен пребывания реагентов от распределения при идеальном вытеснении, независимо от причин, вызвавших это отклонение, считается следствием продольного перемешивания и определяется уровнем турбулентности [49, 70, 177]. В соответствии с диффузионной моделью предполагается поршневое течение потока с наложенными эффектами, обусловленными молекулярной диффузией, наличием мелких вихрей, застойных зон и радиальными градиентами скоростей жидкости. В этом случае используется фиктивный коэффициент диффузии E (коэффициент продольного перемешивания) [178], а однонаправленная диффузия (вдоль оси x аппарата) описывается соотношением [1]

$$\frac{dC}{d\tau} = -w \frac{dC}{dx} + E \frac{d^2 C}{dx^2}. \quad (2.74)$$

Решение уравнения (2.74) при импульсном вводе индикатора приводит к выражению для функции распределения времен пребывания [178, 180, 181, 183]:

$$C(\Theta) = \sqrt{\frac{Bo}{4\pi\Theta}} \exp\left(-\frac{Bo}{4} \frac{(\Theta-1)^2}{\Theta}\right), \quad (2.75)$$

где $Bo = \frac{L^2 \omega}{\nu_p E}$ — критерий Боденштейна (или критерий Пекле для продольного перемешивания Pe_L). По численному значению критерия Bo судят о структуре потока, сравнивая его количественное отклонение от режимов идеального вытеснения (при $Bo \rightarrow \infty$) или идеального смешения (при $Bo \rightarrow 0$).

Сопоставление экспериментально полученных дифференциальных кривых распределения по временам пребывания реагентов с кривыми, рассчитанными по уравнениям (2.73) и (2.75), позволяет получить численные значения Bo и n и соответственно количественно оценить степень отклонения структуры потоков в зоне реакции различной геометрии от идеализированных моделей.

2.4.1. Однофазные реакционные системы

По виду кривых отклика (рис. 2.45) трубчатые турбулентные аппараты относятся к реакторам промежуточного типа, т. е. имеет место отклонение от режима идеального вытеснения, в первую очередь, за счет обратного тока, степень которого определяется коэффициентом продольного перемешивания E [184]. Для всех рассмотренных конструкций трубчатых турбулентных аппаратов кривые распределения по временам пребывания реагентов сужаются со смещением $\tau_{пр}$ в область меньших значений при увеличении объемной скорости ω движения реагентов.

Для трубчатых турбулентных аппаратов с коническим расширением в местах ввода исходных реагентов (рис. 2.46) характерно влияние геометрии канала на гидродинамический режим их работы. В трубчатых турбулентных аппаратах

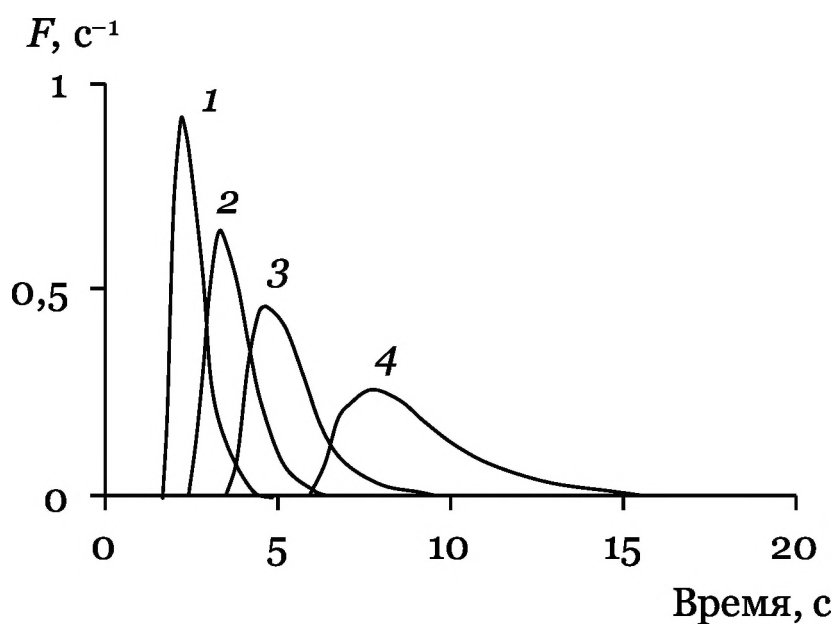


Рис. 2.45. Влияние скорости движения жидких потоков на распределение времен пребывания индикатора в трубчатом турбулентном аппарате цилиндрической конструкции. $d_d = 0,03$ м; $L = 0,7$ м; w , $\text{см}^3/\text{с}$: 130 (1); 91 (2); 62 (3); 36 (4)

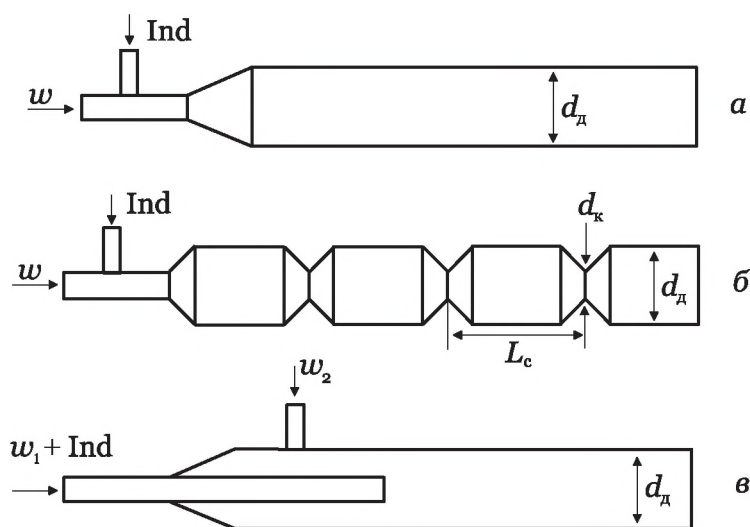


Рис. 2.46. Трубчатые турбулентные аппараты цилиндрической (а, в) и диффузор-конфузорной (б) конструкции с соосным (а, б) и радиальным (в) способом ввода реагентов: Ind — ввод индикатора

диффузор-конфузорной конструкции уменьшение отношения длины секции к диаметру диффузора L_c/d_d , диаметра d_d , а также увеличение отношения d_d/d_k (глубина профилирования) приближает режим работы реактора этого типа к режиму идеального смешения, что определяется низкими значениями критерия Bo (рис. 2.47). В этом случае диффузор-конфузорные секции работают как статические турбулизирующие устройства, увеличивающие коэффициент турбулентной диффузии и скорость продольного перемешивания [16, 185, 186].

Турбулентные аппараты цилиндрической конструкции с $d_d \geq 0,03$ м характеризуются высокими значениями критерия Bo (рис. 2.47) и, как следствие, большей по сравнению с аппаратами диффузор-конфузорной конструкции степенью приближения структуры движения потока реагентов к режиму идеального вытеснения. Так как структура потоков в различных

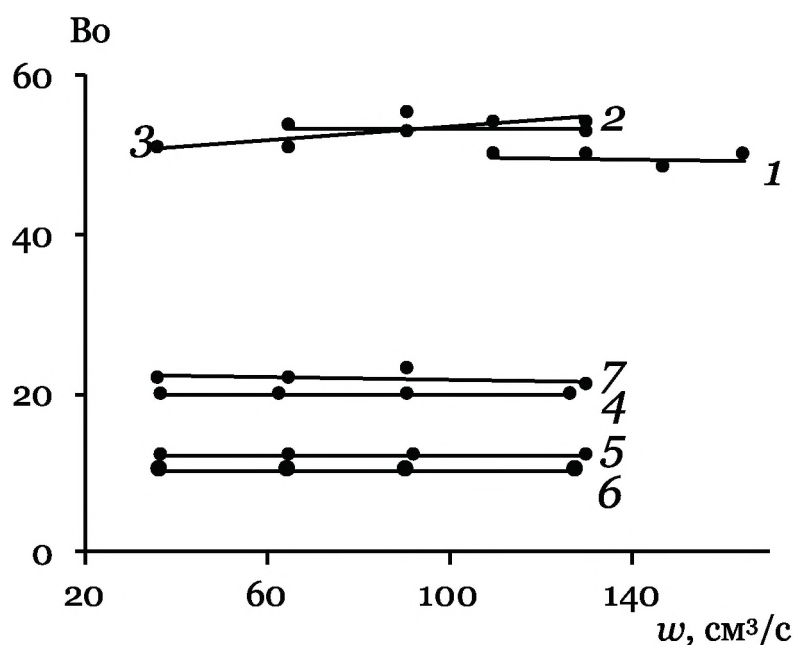


Рис. 2.47. Зависимость критерия Боденштейна Bo от объемного расхода реакционной смеси w в аппаратах цилиндрического (1–3) и диффузор-конфузорного (4–7) типов: $d_d = 0,024$ (4–6), $0,03$ (3, 7), $0,04$ (2), $0,05$ (1) м; $d_k = 0,008$ (6), $0,015$ (4, 5), $0,019$ (7) м; $L_c = 0,048$ (5, 6), $0,06$ (7), $0,072$ (4) м; $L = 0,64$ м

аппаратах цилиндрической конструкции с $d_d \geq 0,03$ м сравнима ($Bo \approx 50$), то нет необходимости использовать для проведения быстрых химических реакций в режиме квазиидеального вытеснения турбулентные реакторы больших диаметров. Если это не ограничивает производительность процесса в целом.

Характерно, что в трубчатых турбулентных аппаратах любой конструкции с коническим расширением в начале реактора объемная скорость движения жидких потоков (производительность аппарата) практически не влияет на критерий Bo (рис. 2.47) и, как следствие, на их гидродинамический режим работы. Это связано с увеличением скорости продольного перемешивания, так как $E \sim w$. Для аппаратов с радиальным способом ввода потоков (рис. 2.46) помимо геометрии канала характерно также влияние соотношения объемных скоростей ввода исходных реагентов w_1 и w_2 на гидродинамический режим их работы (рис. 2.48). При фиксированном расходе осе-

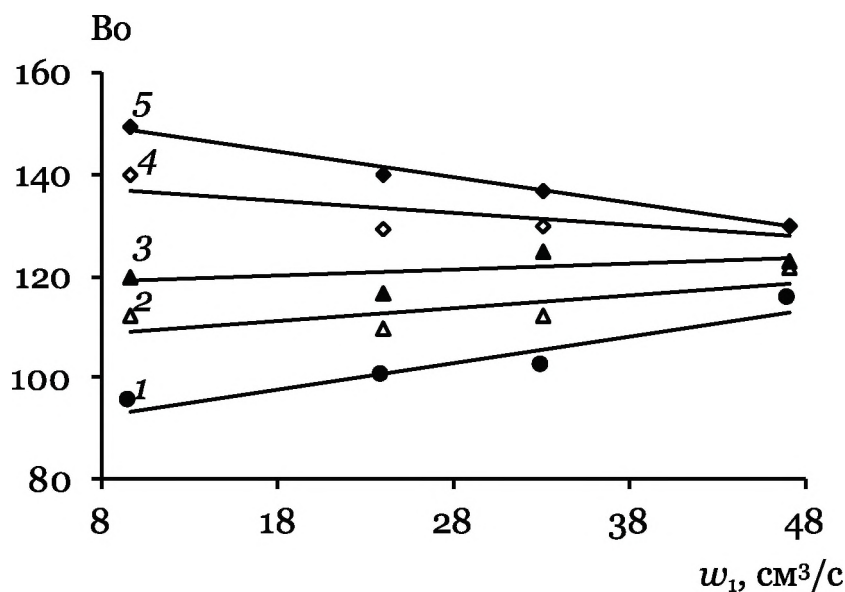


Рис. 2.48. Зависимость критерия Боденштейна Bo от объемного расхода w_1 центрального потока: $w_2 = 41$ (1); 47 (2); 57 (3); 67 (4); 80 (5) $\text{см}^3/\text{с}$; $d_d = 24$ мм; $L = 1100$ мм

вого потока w_1 увеличение w_2 приводит к возрастанию критерия Bo , приближая режим работы аппарата этой конструкции к режиму идеального вытеснения. При высоких скоростях центрального потока w_1 происходит нивелирование влияния скорости радиального потока w_2 на гидродинамическую структуру движения реакционной смеси. При радиальном вводе реагентов в одном и том же аппарате в зависимости от соотношения скоростей подачи реагентов возможно формирование режимов с различной степенью приближения как к идеализированной модели смешения, так и вытеснения, что в существующих реакторах химической технологии невозможно.

Полученные закономерности изменения гидродинамического режима движения однофазных реакционных систем в трубчатых турбулентных аппаратах позволяют выбирать оптимальные условия при протекании быстрых жидкофазных химических реакций в гомогенных средах.

При движении двухфазной смеси в турбулентном режиме происходит деформация поверхности раздела, что должно приводить к изменению гидродинамического режима движения потока и условий протекания быстрых химических реакций.

2.4.2. Двухфазные реакционные системы

Изучение гидродинамического режима работы трубчатого турбулентного аппарата в условиях наличия в реакционной смеси границы раздела фаз проведено на примере системы «жидкость–газ» [146]. При увеличении содержания газа в газожидкостном потоке наблюдается увеличение коэффициента продольного перемешивания E (рис. 2.49). Это приводит к соответствующему снижению значений критерия Боденштейна Bo

и, как следствие, приближению гидродинамической структуры движения реакционной смеси к режиму идеального смешения. Таким образом, при протекании быстрых химических реакций в условиях наличия границы раздела фаз в системе «жидкость–газ», в том числе и при кипении реакционной смеси, режим работы аппарата приближается к режиму идеального смешения с высокой скоростью продольного перемешивания. В то же время, высокая скорость продольного перемешивания определяет уширение распределения времен пребывания реагентов в зоне реакции, что необходимо иметь ввиду при реализации быстрых химических реакций в реальных условиях. Значительное влияние на коэффициент продольного перемешивания оказывает увеличение скорости движения жидкой фазы при фиксированном газосодержании потока. В то же время, изменение соотношения

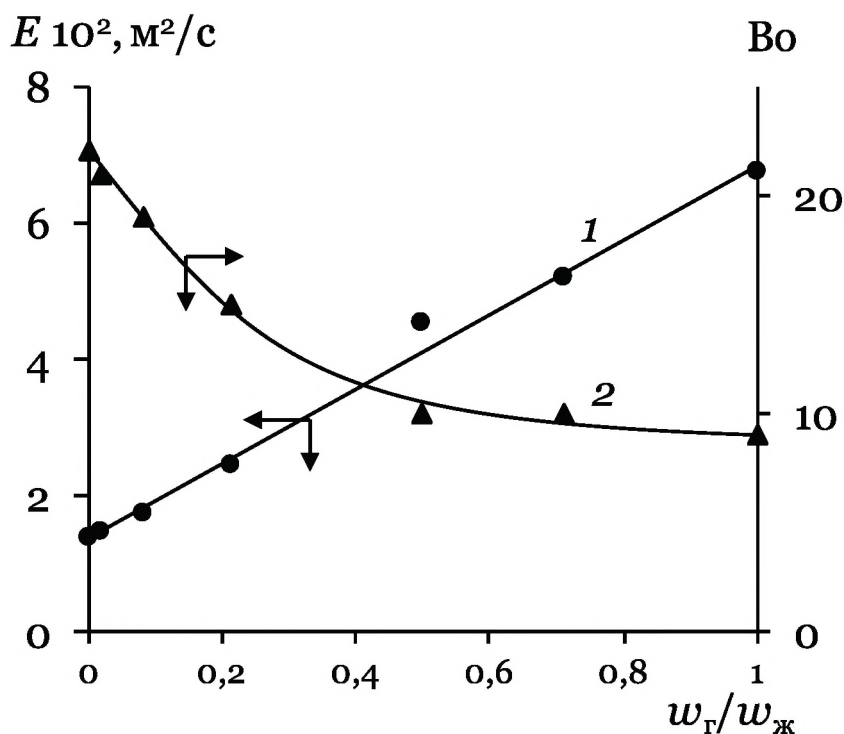


Рис. 2.49. Зависимость коэффициента продольного перемешивания E (1) и критерия Боденштейна Bo (2) от соотношения объемных расходов газовой и жидкой фаз w_g/w_l : $w_l = 160 \text{ см}^3/\text{с}$, $d_2 = 1,8 \text{ мм}$, $d_d/d_k = 1,6$

объемных расходов газовой и жидкой фаз $w_r/w_{\text{ж}}$ при сохранении суммарной скорости газожидкостного потока практически не влияет на эффективность продольного перемешивания.

Значительно интенсифицировать продольное перемешивание в трубчатом аппарате удастся за счет изменения геометрии течения газожидкостного потока. При переходе от аппарата цилиндрического типа ($d_d/d_k = 1$) к диффузор-конфузорному ($d_d/d_k = 3$) коэффициент продольного перемешивания увеличивается практически в 3 раза. Изменение диаметра патрубка ввода газовой фазы при прочих равных условиях не влияет на скорость продольного перемешивания.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволило вывести зависимости, объясняющие влияние различных параметров проведения процесса на скорость продольного перемешивания при течении двухфазного потока в трубчатом турбулентном аппарате (рис. 2.50). При увеличении объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы до $d_{32} \approx 2$ мм ($d_{32} = m_i d_i^3 / \sum m_i d_i^2$, где m_i — число частиц с диаметром d_i) снижается коэффициент продольного перемешивания. Дальнейшее укрупнение частиц дисперсной фазы практически не влияет на скорость продольного перемешивания жидкой фазы. Оказалось, что коэффициент продольного перемешивания в значительной степени определяется числом частиц дисперсной фазы. Формирование газожидкостного потока с высокой удельной поверхностью за счет дробления дисперсной фазы приводит к росту скорости продольного перемешивания в сплошной среде и высокой степени приближения режима работы аппарата к идеальному смешению (рис. 2.50). Это позволяет при локальном протекании быстрых химических процессов в системах «жидкость-газ» создавать однородные поля по концентрации реагентов непосредственно в зоне реакции. В случае протекания быстрой химической реакции в однофазной смеси процесс кипения в объеме реактора с формированием двухфазного потока будет интенсифицировать перемешивание реагентов вдоль оси аппарата.

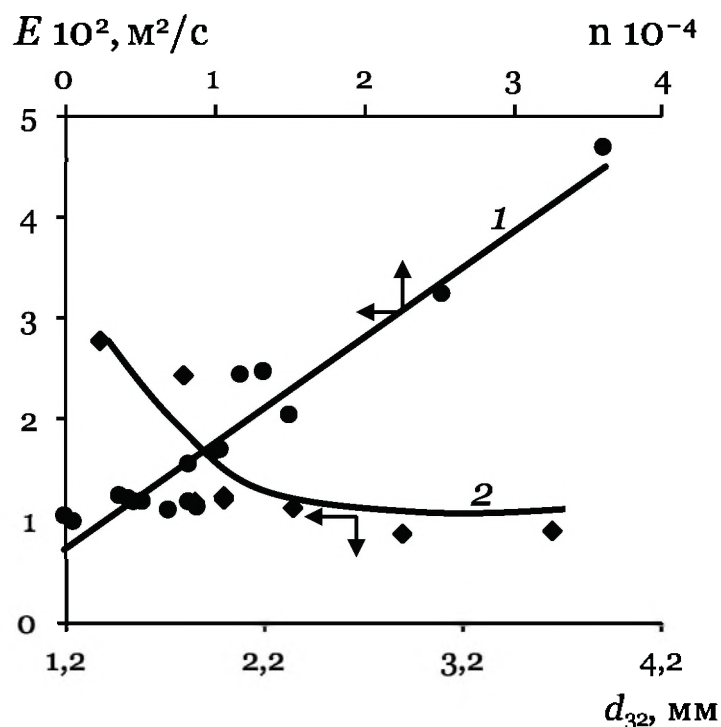


Рис. 2.50. Обобщенная зависимость коэффициента продольного перемешивания E от числа n (1) и объемно-поверхностного диаметра d_{32} (2) частиц дисперсной фазы при течении газожидкостного потока в трубчатом турбулентном аппарате

При увеличении содержания газа в потоке, т. е. отношения $w_{\text{г}}/w_{\text{ж}}$, происходит укрупнение размеров частиц дисперсной фазы наряду со значительным ростом их числа, что в результате интенсифицирует продольное перемешивание. Движение реакционной смеси с высокой скоростью при фиксированном газосодержании потока увеличивает число частиц дисперсной фазы за счет ее дробления и способствует росту скорости перемешивания вдоль оси аппарата. Очевидно, это является основной причиной «уплотнения» зоны реакции при проведении быстрых химических процессов в трубчатых турбулентных аппаратах в двухфазных системах. При снижении времени пребывания реагентов в зоне реакции за счет увеличения производительности аппарата наблюдается рост выхода про-

дукта (скорости процесса), определяющийся интенсификацией гомогенизации реакционной смеси, в том числе и при продольном перемешивании. Изменение содержания газовой фазы, но при сохранении суммарной скорости газожидкостного потока приводит к незначительному изменению числа частиц дисперсной фазы и, как следствие, коэффициента продольного перемешивания. Рост числа частиц дисперсной фазы за счет процесса диспергирования определяет увеличение скорости продольного перемешивания при переходе от аппарата цилиндрического типа к диффузор-конфузорному.

Выявленная зависимость эффективности продольного перемешивания в трубчатых турбулентных аппаратах от размеров частиц дисперсий при течении двухфазных реакционных систем определяется механическим способом изменения поверхности контакта фаз. В то же время существует иной механизм снижения размеров дисперсных включений — уменьшение свободной энергии нескомпенсированных межмолекулярных сил (поверхностного натяжения) на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз в интервале 56–72 мН/м в системе «вода–воздух» за счет добавления поверхностно-активного вещества, адсорбирующегося на поверхности раздела фаз (бутиловый спирт), сопровождается уменьшением размеров частиц дисперсной фазы (пузырей) в среднем на 20 % (рис. 2.51).

Анализ экспериментальных данных позволил выявить зависимость гидродинамического режима работы трубчатого турбулентного аппарата от межфазного натяжения при движении двухфазных реакционных систем «жидкость–газ» (рис. 2.52). Полученная зависимость свидетельствует о целесообразности добавления поверхностно-активных веществ в реакционную систему в условиях наличия границы раздела фаз. В этом случае происходит снижение размеров пузырьков и интенсификация массообмена при протекании быстрых химических процессов в газожидкостном потоке. Кроме того, происходит увеличение скорости продольного перемешивания в жидкой

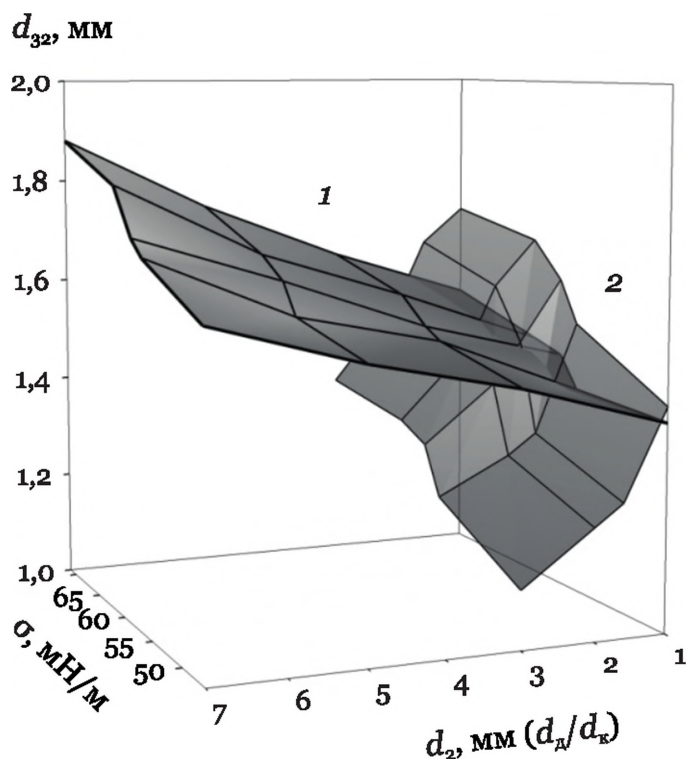


Рис. 2.51. Зависимость объемно-поверхностного диаметра d_{32} пузырьков от диаметра патрубка ввода газовой фазы d_2 (1) ($d_d/d_k = 1,6$), глубины профилирования канала d_d/d_k (2) ($d_2 = 5$ мм) и поверхностного натяжения σ при движении газожидкостного потока: $w_{ж}/w_{г} = 5$, $w_{ж} = 100$ см³/с

фазе и приближение гидродинамического режима работы аппарата к идеальному смешению. В случае протекания быстрых химических процессов в двухфазных системах необходимо учитывать избирательную адсорбцию исходных реагентов или продуктов реакции на границе раздела фаз и изменение гидродинамической структуры движения сплошной фазы. Изменение работы, затрачиваемой на образование новой поверхности, в зависимости от величины межфазного натяжения является общим для всех типов многофазных систем. Как следствие, аналогичное изменение скорости продольного перемешивания с величиной адсорбции будет характерно также для систем «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое тело» при их движении в трубчатых турбулентных аппаратах.

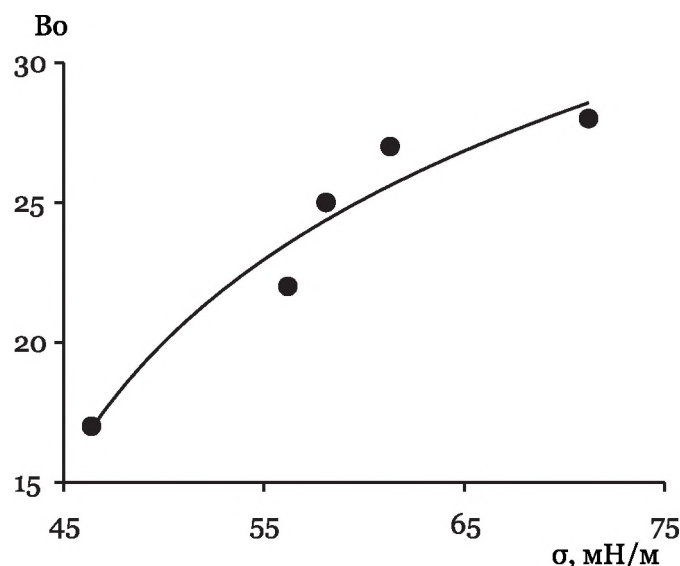


Рис. 2.52. Зависимость критерия Боденштейна Bo от коэффициента поверхностного натяжения при движении газожидкостного потока в трубчатом турбулентном аппарате: $d_2 = 3$ мм, $w_{ж}/w_{г} = 5$, $d_{л}/d_{к} = 2$

На гидродинамический режим движения газожидкостной реакционной смеси оказывает влияние расположение трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции в пространстве. В случае течения однофазной реакционной смеси положение аппарата практически не влияет на скорость продольного перемешивания (рис. 2.53). Как следствие, в условиях промышленного производства турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции при протекании быстрых химических реакций в однофазной реакционной смеси могут быть расположены как вертикально, так и горизонтально, в том числе и под некоторым углом.

Течение газожидкостного потока характеризуется минимальным значением коэффициента продольного перемешивания при углах наклона аппарата ($-40 \div 0$) град. Вертикальное положение трубчатого аппарата (-90 град) с движением газожидкостного потока сверху вниз определяет максимальное значение коэффициента продольного перемешивания. В этом случае не происходит изменения размеров частиц дисперсной

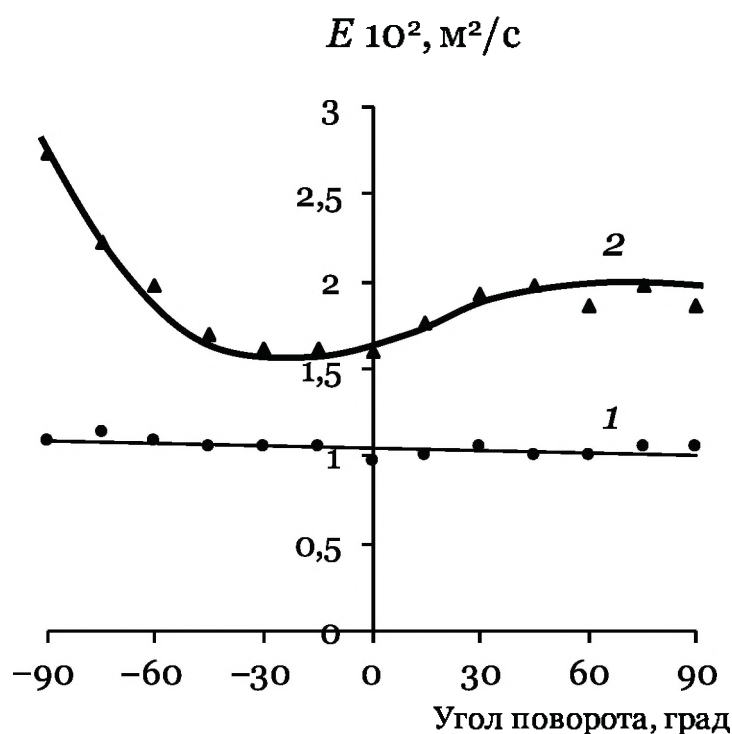


Рис. 2.53. Зависимость коэффициента продольного перемешивания E для одно- (1) и двухфазного (2) потоков от угла поворота аппарата: $d_2 = 3$ мм, $d_d/d_k = 2$, $w_{ж} = 170$ см³/с, $w_r = 40$ см³/с. Положение аппарата: $\alpha = 0$ — горизонтально; $\alpha = 90$ — вертикально вверх; $\alpha = -90$ — вертикально вниз

фазы и, соответственно, их числа. Очевидно, что скорость продольного перемешивания газожидкостного потока меняется при варьировании положения аппарата за счет наложения на течение реакционной смеси гравитационных сил, осложненных значительными различиями в плотности составляющих компонентов. Зависимость гидродинамического режима движения газожидкостной смеси от положения аппарата определяет дополнительные возможности для варьирования условий проведения быстрых химических реакций в системах «жидкость–газ». При протекании быстрых химических реакций в двухфазных системах предпочтительно устанавливать трубчатый турбулентный аппарата вертикально с вводом реагентов сверху, что позволяет создавать интенсивное продольное пе-

ремешивание, а также упрощает выгрузку реакционной смеси при остановке процесса.

Закономерности изменения эффективности продольного перемешивания при течении газожидкостных потоков в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции способствуют научно-обоснованному выбору оптимальной геометрии зоны смешения реагентов и режима протекания процесса. Формирование дисперсных систем с развитой поверхностью контакта фаз и, как следствие, высокой скоростью продольного перемешивания позволяет создавать однородные профили по концентрации реагентов и температуре в локальной области протекания быстрых химических реакций и снижать диффузионные ограничения. Очевидно, что зависимость скорости продольного перемешивания в жидкой фазе от размеров частиц дисперсной фазы и их числа, полученная для систем «жидкость–газ», будет пригодна и для описания быстрых химических реакций, протекающих в системах «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое тело».

2.4.3. Конвективный теплообмен

Экспериментальные результаты показали [171, 172] (рис. 2.54), что реактор диффузор-конфузорного типа характеризуется низкими значениями критерия Боденштейна $Bo = 25 \div 45$ (высокий коэффициент продольного перемешивания $E = (14 \div 40) 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$), чему соответствует интенсивный теплообмен ($K_r = 600 \div 650 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$). Кроме того, ввиду высокой скорости продольного перемешивания (турбулентности) в диффузор-конфузорном канале возможно формирование квазиизотермического (изотермического в любом поперечном

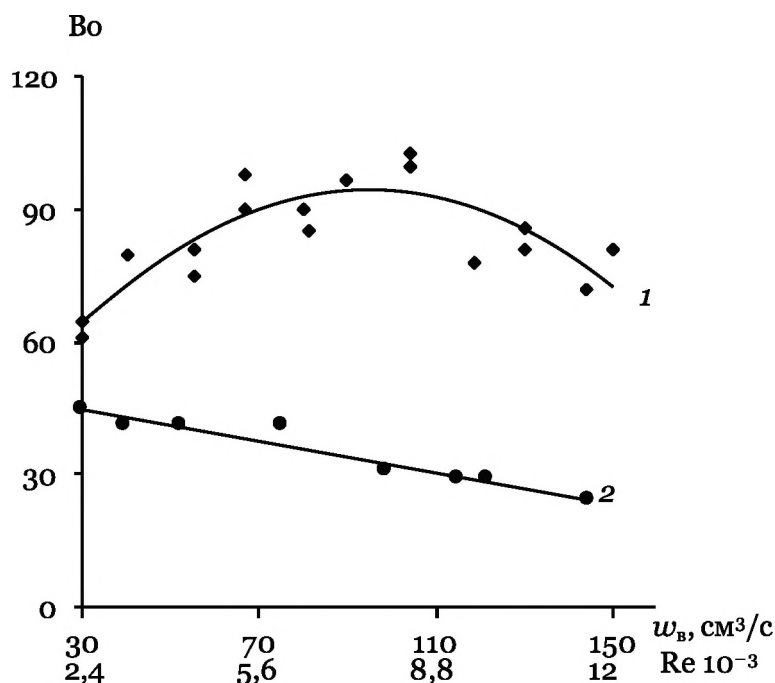


Рис. 2.54. Зависимость критерия Боденштейна Bo от объемного расхода реакционной смеси w_v и критерия Рейнольдса Re в реакторе цилиндрического (1) и диффузор-конфузорного (2) типов

сечении аппарата) режима, определяющего эффективность внешнего теплообмена, что необходимо учитывать при аппаратном оформлении быстрых химических процессов.

Цилиндрическая же конструкция трубчатого аппарата характеризуется высокими значениями критерия $Bo = 60 \div 100$ (рис. 2.54) (малое значение коэффициента продольного перемешивания $E = (2 \div 10) 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$) и, как следствие, сравнительно низкой эффективностью теплообмена ($K_r = 350 \div 460 \text{ Дж}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$). Таким образом, коэффициент теплопередачи (теплоотдачи) является функцией структуры движения реакционной смеси, которая характеризуется критерием Bo . Это определяет возможность использования метода получения кривых отклика на ввод инертного индикатора для моделирования процессов теплообмена в промышленных реакторах. В частности, при

увеличении объемной скорости движения реакционной смеси w_v в диффузор-конфузорном канале значения критерия Bo снижаются (рис. 2.54), что определяет рост коэффициента теплопередачи. В то же время для цилиндрического канала зависимость критерия Bo от скорости движения жидких потоков w_v характеризуется экстремальным характером. В переходной области, в частности, при $Re = (2,5 \div 8) 10^3$, наблюдается рост критерия Bo с увеличением w_v , что приближает гидродинамическую структуру потоков к режиму вытеснения. Это определяет сравнительно низкую эффективность теплообмена в цилиндрических каналах в этой области значений Re . В соответствии с результатами, приведенными на рис. 2.43 и 2.54, видно, что для увеличения коэффициента теплопередачи и, как следствие, эффективности процессов теплообмена, в цилиндрическом канале необходимо использовать высокоскоростные жидкие потоки реагентов, что, однако, требует увеличения теплообменной поверхности (габаритов реактора).

Несколько иная картина наблюдается для гидродинамической структуры движения потоков (хладоагента) в кольцевых каналах трубчатых турбулентных аппаратов (рис. 2.55). До объемной скорости $w_k \approx 110 \text{ см}^3/\text{с}$ гидродинамическая структура потоков в кольцевых каналах (теплоноситель) цилиндрического и диффузор-конфузорного аппаратов практически совпадают ($Bo \approx 80$). При $w_k > 110 \text{ см}^3/\text{с}$ в диффузор-конфузорном аппарате наблюдается снижение критерия Bo , определяющееся ростом скорости продольного перемешивания и увеличением степени приближения к режиму идеального смешения в цилиндрическом канале.

Можно предположить, что для повышения коэффициента теплоотдачи потока α_2 в кольцевом канале диффузор-конфузорного аппарата и, как следствие, эффективности теплообмена, целесообразно вводить хладоагент с большей скоростью w_k особенно когда $\alpha_2 < \alpha_1$, так как $K \approx \alpha_2$. Трубчатый турбулентный аппарат с цилиндрическим каналом наоборот нецелесообразно эксплуатировать при высоких скоростях движения

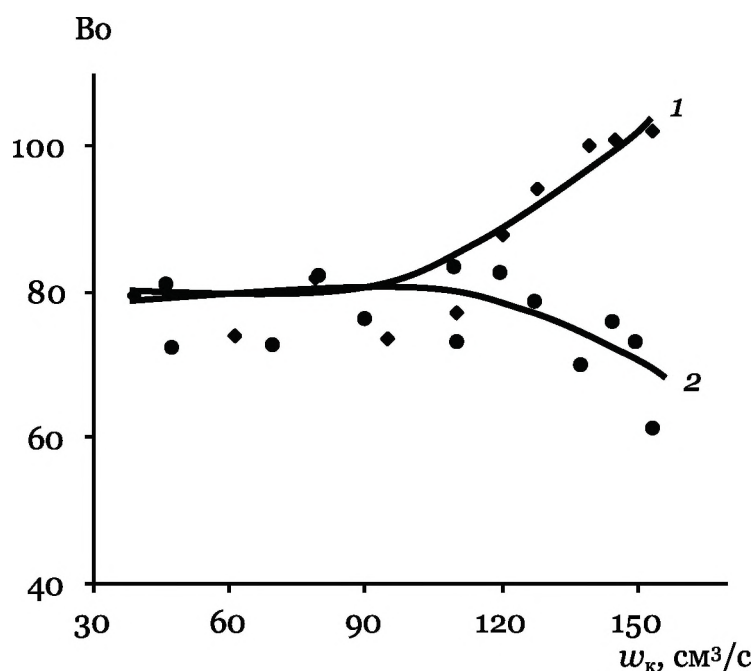


Рис. 2.55. Зависимость критерия Боденштейна Bo от скорости движения хладагента w_k в цилиндрическом (1) и диффузор-конфузорном (2) аппаратах

теплоносителя в кольцевом канале. Действительно, при увеличении скорости теплоносителя, движущегося в кольцевом канале w_k ($w_b = \text{const} = 130 \text{ cm}^3/\text{c}$) диффузор-конфузорного аппарата наблюдается повышение коэффициента теплопередачи (рис. 2.44). В то же время для цилиндрического аппарата характерно нивелирование влияния w_k на эффективность конвективного теплообмена.

Таким образом, низкая эффективность теплообменных процессов в цилиндрическом канале, по сравнению с диффузор-конфузорным, в трубчатых аппаратах определяется высокой степенью приближения структуры потоков, движущихся как по внутреннему, так и по кольцевому каналам, к режиму вытеснения, что нежелательно. В аппарате диффузор-конфузорной конструкции эффективность теплообмена при $\alpha_2 < \alpha_1$ можно заметно интенсифицировать за счет увеличения скоро-

сти движения хладагента w_k , что расширяет возможности для интенсификации и управления процессами теплопереноса.

Выявленные закономерности позволяют решить важную проблему регулирования температурного режима в зоне реакции за счет внешнего теплосъема при протекании быстрых экзотермических реакций. Формирование в зоне реакции режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, когда границы «факела» достигают теплообменных поверхностей, определяет возможность термостатирования быстрых химических реакций за счет внешнего теплосъема. Количественные закономерности позволяют гарантированно формировать этот режим в условиях промышленного производства в зависимости от кинетических параметров химической реакции и физических характеристик потоков реагентов. Получены формулы, пригодные для инженерных расчетов профиля температуры в зоне реакции при внешнем термостатировании. На этой основе выявлены технологически приемлемые пути управления тепловым режимом. В частности, изменение радиуса реактора, скорости и гидродинамического режима движения реакционной смеси, а также распределенный ввод реагентов позволяют управлять адиабатическим подъемом температуры в зоне реакции и оптимизировать протяженность зоны охлаждения. Выявлена качественная взаимосвязь коэффициента теплопередачи с гидродинамической структурой движения реакционной смеси при конвективном теплообмене.

Концепция использования трубчатых турбулентных аппаратов достаточно полно разработана на основе макрокинетического подхода к исследованию электрофильной полимеризации изобутилена. В то же время результаты, полученные при изучении закономерностей турбулентного смешения в одно- и двухфазных системах, а также регулирования температурного режима в зоне реакции при протекании быстрых экзотермических процессов, позволяют существенно расширить область использования трубчатых турбулентных аппаратов в химическом производстве. В частности, появилась возможность науч-

но-обоснованного использования новых технологий не только для проведения быстрых полимеризационных реакций, но и для интенсификации тепло- и массопереноса. Это определило целесообразность разработки новых решений в области реализации быстрых химических процессов в турбулентном режиме и, как следствие, создания непрерывных энерго- и ресурсосберегающих технологий на базе трубчатых турбулентных аппаратов при получении других синтетических продуктов.

Г л а в а 3

БЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

3.1. Полимеризационные процессы

При проведении быстрых процессов полимеризации в жидкой фазе в условиях адиабатического разогрева реакционной смеси повышение средних молекулярных масс и сужение молекулярно-массового распределения образующегося полимера является проблемой. Высокие абсолютные значения температуры в зоне реакции приводят к получению низкомолекулярных продуктов с большой полидисперсностью, т. е. с широким ММР [6, 7]. В этой связи важное значение имеет задача получения полимерных продуктов с максимальными значениями M_w , M_n , M_z и возможно узким ММР.

3.1.1. Полимеризация изобутилена

Изобутилен (2-метилпропен) легко полимеризуется по катионному механизму в присутствии электрофильных катализаторов с образованием широкой гаммы продуктов — от низших олигомеров (число звеньев порядка 2–3) до полимеров с молекулярной массой более нескольких миллионов.

Процесс полимеризации изобутилена в присутствии галогенидов металлов (кислот Льюиса) в сочетании с кислотами Бренстеда протекает (на примере катализатора на основе MeX_n и H_2O) по схеме:

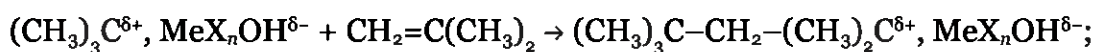
- формирование каталитического комплекса:



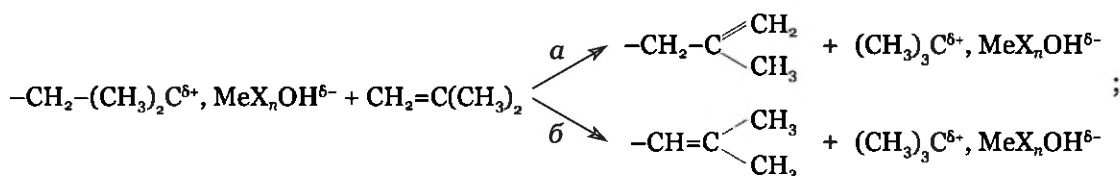
- инициирование (k_i):



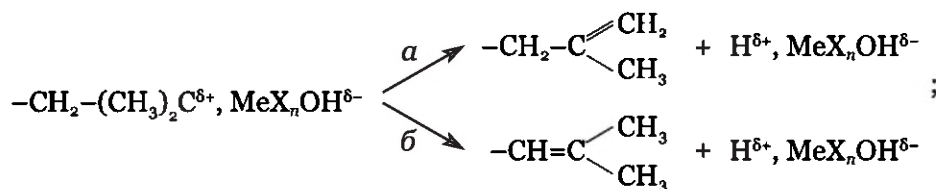
- рост цепи (k_p):



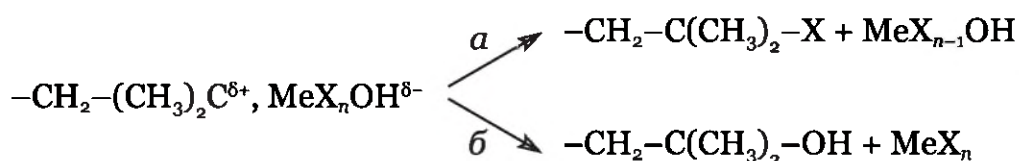
- передача цепи (преимущественно на мономер, k_m):



- реакция передачи протона на противоион (вероятная реакция), которую во многих случаях можно не учитывать:



- гибель цепи с захватом фрагмента противоиона (k_r):



Отметим, что регенерация катализатора вследствие быстрого реинициирования, превращается в реакцию передачи цепи на противоион.

Удобной возможностью регулирования ММ и ММР полиизобутилена является изменение способа подачи катализатора в зону реакции, в частности, реализация постадийной подачи катализатора в реактор. Этого можно достигнуть при использовании зонной модели ведения процесса [148, 187]. Зонная модель представляет собой последовательное соединение нескольких независимых зон реакции, куда приходит реакционная смесь после завершения процесса в предыдущей зоне и куда подается новая порция раствора катализатора (или катализатора и мономера). В каждой зоне температура постоянна и определяется тепловым балансом с учетом (или без учета) кипения растворителя (и мономера), а также теплопередачи через внешнюю стенку.

При проведении быстрой полимеризации изобутилена, когда длина макромолекулы определяется реакцией передачи цепи на мономер, полимер имеет среднюю молекулярную массу, зависящую от температуры в зоне реакции. Быстрые процессы полимеризации могут осуществляться как в режиме кипения реакционной смеси (внутренний теплосъем), так и без кипения. Анализ теплового баланса и гидродинамического режима движения реакционной смеси в этом случае свидетельствует о том, что кипение растворителя и/или части мономера позволяет, с одной стороны, интенсифицировать массообмен (увеличивается коэффициент турбулентной диффузии и теплопередача в зоне реакции за счет формирования двухфазного потока). С другой стороны, показывает, что на испарение растворителя

и/или мономера расходуется большое количество (более 50 %) тепла, выделяющегося при полимеризации, и таким образом значительно улучшаются условия стабилизации температурного режима в реакторе [150, 151].

Для реализации зонной модели в реальном процессе необходимо выполнение нескольких условий [7]: 1) зоны реакции не должны пересекаться друг с другом; поэтому расстояние между соседними местами ввода катализатора должно быть $L_i > V/k_r$; 2) реактор должен удовлетворять условию формирования однородных температурных и концентрационных полей по радиусу при турбулентном течении реагирующего потока в зоне реакции, т. е. должно соблюдаться соотношение $R \leq R_{кр} = \sqrt{D_r/k_r}$, где $R_{кр}$ — радиус реактора, обеспечивающий протекание процесса полимеризации в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках; 3) интенсивность выделения тепла в каждой зоне в зависимости от скорости полимеризации и количества реагирующего в зоне реакции мономера невелика, а коэффициенты теплообмена таковы, чтобы выполнялось требование постоянства температуры в каждой зоне реакции. В соответствии с этим условием в зоне реакции должен получаться полимер с ММР и ММ, соответствующими температуре, определяемой тепловым балансом. Расчеты показали, что такие условия выполняются при [148]:

$$\Delta T_i = \frac{\rho \delta V q \Delta M_i}{\lambda_r} \ll \Delta T_2 = \frac{RT_i^2}{E_m - E_p}, \quad (3.1)$$

где ΔT_i — характерный перепад температуры в i -й зоне реакции; $\rho V q \Delta M_i$ — скорость выделения тепла в i -й зоне; V — линейная скорость движения потока; q — тепловой эффект полимеризации в жидкой фазе; ΔM_i — количество прореагировавшего мономера в i -й зоне; $\lambda_r \Delta T_i / \delta$ — скорость распространения тепла вдоль реактора; λ_r — эффективный коэффициент теплопроводности; δ — характерный размер реакционной зоны; ΔT_2 — характеристический интервал температур для изменения ММ; E_m ,

E_p — энергии активации реакции передачи цепи на мономер и роста цепи при полимеризации; T_i — средняя температура в i -й зоне; R — газовая постоянная, ρ — средняя плотность среды.

Если выделяющееся при полимеризации тепло идет на нагрев реакционной массы и отсутствует теплопередача через внешнюю стенку, то существует однозначная связь между средней температурой в i -й зоне T_i , начальной температурой T_0 и количеством мономера, прореагировавшего во всех предыдущих зонах, включая и i -ю зону:

$$T_i = T_0 + \frac{q}{C_p} \sum_{k=1}^i \Delta M_k. \quad (3.2)$$

Поскольку в каждой зоне полимер образуется независимо, функция распределения суммируется из функций ММР полимера, образующегося в каждой из зон:

$$\rho_w^i(j) = \frac{\sum_{k=1}^i \Delta M_k \rho_w^k(j)}{\sum_{k=1}^i \Delta M_k}, \quad (3.3)$$

где $\rho_w^i(j)$ — весовая функция ММР всего полимера на выходе из i -й зоны.

Соответственно выражения для средних степеней полимеризации, определяющих значения ММ, когда каскад реакторов состоит из n аппаратов (независимых зон реакции), имеют вид [148]

$$\left(P_n^i\right)^{-1} = \frac{\sum_{k=1}^i \Delta M_k \left(P_n^k\right)^{-1}}{\sum_{k=1}^i \Delta M_k}, \quad (3.4)$$

$$P_w^i = \frac{\sum_{k=1}^i \Delta M_k P_w^k}{\sum_{k=1}^i \Delta M_k}, \quad (3.5)$$

$$P_z^i P_w^i = \frac{\sum_{k=1}^i \Delta M_k P_z^i P_w^k}{\sum_{k=1}^i \Delta M_k}. \quad (3.6)$$

Выражения (3.4)–(3.6) справедливы независимо от того, какое распределение имеет полимер в каждой зоне.

Для дальнейшего анализа существенно лишь то, что средние ММ и ММР определяются реакцией передачи цепи на мономер. Учитывая, что реакция в каждой зоне идет практически при постоянной температуре, получаем

$$\rho_w^k(j) = \frac{j}{(P_n^k)^2} \exp\left(-\frac{j}{P_n^k}\right), \quad \frac{1}{3} P_z^k = \frac{1}{2} P_w^k = P_n^k = \frac{k_p^0}{k_m^0} \exp\left(-\frac{E_p - E_m}{RT}\right). \quad (3.7)$$

Таким образом, имеется замкнутая система уравнений (3.2)–(3.7), позволяющих рассчитывать ММР и средние ММ для произвольного распределения выходов полимера в каждой зоне (ΔM_i). Для определения связи между выходом полимера в отдельной зоне и количеством вводимого катализатора необходимо знание кинетической схемы процесса полимеризации. В частности, используя схему катионной полимеризации изобутилена, можно записать [6]:

$$\Delta M_i = \left(M_0 - \sum_{k=1}^i \Delta M_k \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_p}{k_t} [A^*]_i \right) \right\},$$

$$\sum_{k=1}^i \Delta M_k = M_o \left\{ 1 - \exp \left(- \sum_{k=1}^i \frac{k_p}{k_T} [A^*]_k \right) \right\}, \quad (3.8)$$

где $[A^*]_i$ — количество катализатора, подаваемого в i -ю зону; M_o — концентрация мономера в исходной смеси. Если k_p и k_T не зависят от температуры, что, в частности, характерно для полимеризации изобутилена (диффузионная область протекания реакции) [8, 51], то выражение (3.8) упрощается:

$$\sum_{k=1}^i \Delta M_k = M_o \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{k_p}{k_T} \sum_{k=1}^i [A^*]_k \right) \right\}. \quad (3.9)$$

Уравнения (3.2)–(3.7) определяют возможность рассчитывать ММ и ММР полимера при любом заданном способе подачи катализатора при полимеризации в адиабатических условиях, т. е. при отсутствии теплосъема.

Во многих случаях, начиная с некоторой температуры, растворитель и/или мономер закипает. Кипение растворителя и/или мономера позволяет заметно смягчить режим проведения быстрых процессов полимеризации, добиться более высоких значений средних ММ и более узких ММР у образующихся полимерных продуктов [148, 151].

Если в одной из зон достигается температура кипения, то, естественно, дальнейшее дробление зон не имеет смысла, так как далее реакция полимеризации идет при постоянной температуре. Однократная подача катализатора в данном случае может приводить к наиболее узкому (экспоненциальному) ММР и самым низким средним значениям ММ образующегося полимера [7]:

$$\frac{1}{3} P_z = \frac{1}{2} P_w = P_n = \frac{k_p^o}{k_m^o} \exp \left(- \frac{\varepsilon}{T} \right) = P_n^o \cdot \exp(-x_k), \quad (3.10)$$

где $x_k = \frac{\varepsilon(T - T_o)}{T_o^2}$, $\varepsilon = \frac{E_m - E_p}{R}$.

Интенсификация тепло- и массообмена при проведении быстрых химических процессов связана с изменением величины D_t . Обычно увеличение линейной скорости движения реакционного потока V при фиксированной длине реакционной зоны L приводит к уменьшению времени контакта реагирующей системы с термостатируемой поверхностью. Это, в свою очередь, должно снижать эффективность внешнего термостатирования через стенку. Однако увеличение V в случае проведения быстрых жидкофазных процессов полимеризации приводит к существенному росту D_t , определяющему в турбулентном потоке эффективность тепло- и массопереноса. Поэтому увеличение D_t при использовании трубчатых турбулентных реакторов с $R < R_{кр}$ в условиях внешнего теплосъема вызывает заметное снижение температуры в зоне реакции. Важно и то, что в условиях отсутствия теплосъема при высоких значениях V на начальных стадиях процесса ($L = 1$ м, $\tau_x = 0,5$ с) температура в зоне реакции оказывается ниже, чем при малых скоростях движения потока. Таким образом, имеет место «размывание» реакции по длине реакционной зоны.

Принимая во внимание тот факт, что быстрые полимеризационные процессы характеризуются неравенством времен непосредственно химической реакции τ_x и переноса $\tau_{см}$ ($\tau_x < \tau_{см}$), ясно, что увеличение D_t способствует уменьшению $\tau_{см}$ и оба этих процесса могут стать соизмеримыми во времени. Увеличение линейной скорости потока V , т.е. интенсификация тепло- и массообмена в системе, равносильно «замедлению» непосредственно реакции полимеризации относительно процесса переноса. Поэтому традиционные приемы внешнего отвода тепла, обычно столь малоэффективные в быстрых стандартно технологически оформленных полимеризационных процессах с использованием реакторов идеального смешения, становятся заметными и начинают играть существенную роль при высоких значениях как V , так и D_t , когда используются трубчатые реакторы квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках. Можно полагать, что эффект внешнего термостатирования в этом случае может быть значительно усилен за счет зонной подачи катализатора.

Многозонная подача катализатора открывает большие возможности для регулирования средних ММ и ширины ММР полимера, получаемого в трубчатом турбулентном реакторе без внешнего теплоотвода. С другой стороны, внешний теплоотвод позволяет при соответствующем значении D_T стабилизировать и регулировать температурное поле внутри реактора. Это дает дополнительные возможности управления качеством продукта.

Теплоотвод через внешнюю стенку оказывает влияние уже при однократном вводе катализатора: заметно сужается ММР полимерного продукта и несколько возрастает среднечисленная ММ (P_n). Однако при выполнении определенных условий можно разделить зоны реакции и теплоотвода и считать, что в зоне реакции фактически выполняются квазиadiaбатические условия, и, как следствие, средние ММ продукта, образующегося в каждой зоне реакции, определяются температурой, которая соответствует адиабатическому выделению тепла в этой зоне.

Таким образом, зонная модель реактора представляет совокупность последовательно соединенных адиабатических (автотермических) квазиизотермических реакторов идеального вытеснения в турбулентных потоках и элементов теплообмена с внешним теплосъемом.

К условиям, определяющим адекватность «зонной» модели реактора с внешним теплосъемом реальному трубчатому турбулентному реактору следует в этом случае добавить: 1) длина зоны теплоотвода должна быть больше длины реакционной зоны, т. е. $L_i \gg V/k_r$; 2) количество тепла, отводимого из зоны реакции через стенку, должно быть значительно меньше, чем количество тепла, выделяющегося при полимеризации в этой зоне:

$$2\pi R \frac{V}{k_r} K_T \cdot (T_i - T_x) \ll \pi R^2 V \rho q \Delta M_i. \quad (3.11)$$

где R — радиус трубчатого реактора; K_T — коэффициент теплопередачи через внешнюю стенку; T_i — температура в i -й зоне;

T_x — температура хладагента, ρ — средняя плотность реакционной смеси; ΔM_i — количество полимера, образующегося в i -й зоне.

Для средних ММ и ММР полимера, образующегося в последовательно соединенных квазиизотермических, адиабатических реакторах идеального вытеснения в турбулентных потоках и теплообменниках с внешним теплосъемом, справедливы соотношения [7]:

$$\rho_w(j) = \frac{1}{\Delta M} \sum_{k=1}^i \rho_w^k(j) \cdot \Delta M_k, \quad (3.12)$$

$$P_w = \frac{1}{\Delta M} \sum_{k=1}^i P_w^k \cdot \Delta M_k, \quad (3.13)$$

$$P_n = \Delta M \left(\sum_{k=1}^i \frac{\Delta M_k}{P_n^k} \right)^{-1}, \quad (3.14)$$

$$P_z P_w = \frac{1}{\Delta M} \sum_{k=1}^i P_z^k P_w^k(j) \Delta M_k, \quad (3.15)$$

где $\rho_w(j)$ и $\rho_w^i(j)$ — массовые дифференциальные функции ММР полимера, получаемого во всем реакторе и в i -й зоне, соответственно; $\Delta M, \Delta M_i, \Delta P_w, P_w^i, P_n, P_n^i, P_z, P_z^i$ — количества образующегося полимера, среднемассовые, среднечисленные и z -средние степени полимеризации продукта, полученного при полимеризации в реакторе и в i -й зоне, соответственно.

В отличие от модели реактора с внутренним теплосъемом за счет кипения, температура в каждой зоне при использовании трубчатых турбулентных реакторов с внешним теплосъемом определяется не только тепловым балансом внутри зоны реакции, но и количеством отводимого через стенку тепла реакции. Для оценки изменения температуры реакционной смеси в зоне

охлаждения при интенсивном перемешивании по сечению потока (турбулентное течение) справедливо уравнение [7]:

$$\frac{dT}{dL} = -\frac{2K_T}{R\rho C_p V}(T - T_x) = h(T - T_x). \quad (3.16)$$

Интегрирование этого уравнения дает для изменения температуры в зоне охлаждения соотношение

$$\Delta T_k = (T_{k-1} - T_x) [1 - \exp(-hL_k)] = \xi(T_{k-1} - T_x), \quad (3.17)$$

где T_{k-1} — температура в предыдущей зоне реакции или в начале соответствующей зоны охлаждения; L_k — длина зоны охлаждения; $\xi = [1 - \exp(-hL_k)]$ — доля тепла, отводимого в зоне охлаждения от всей тепловой энергии, запасенной системой к началу этой зоны (с учетом как реакции полимеризации, так и охлаждения во всех предыдущих зонах).

Тогда температура в i -й зоне будет равна

$$T_i = T_0 + \alpha_i \sum_{j=1}^i \Delta M_j - \sum_{j=1}^i \xi(T_{j-1} - T_x), \quad (3.18)$$

где $\alpha_i = q/C_p$, а нумерация зон охлаждения в реакторе такова, что зона охлаждения перед зоной реакции имеет тот же индекс. В свою очередь, количество полимера, образующегося в i -й зоне, связано с количеством подаваемого катализатора в соответствии с кинетической схемой реакции полимеризации. Например, при полимеризации изобутилена справедливо соотношение [148]:

$$\Delta M_i = \left(M_0 - \sum_{j=1}^{i-1} \Delta M_j \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_p}{k_t} A_i^*\right) \right]. \quad (3.19)$$

Если соотношение k_p/k_r не зависит от температуры, то

$$\Delta M_i = M_o \exp\left(-\frac{k_p}{k_r} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} A_j^*\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_p}{k_r} A_i^*\right)\right]. \quad (3.20)$$

Зная температуру в каждой зоне, можно найти значения средних ММ:

$$\frac{1}{3} P_z^i = \frac{1}{2} P_w^i = P_n^i = \frac{k_p^o}{k_m^o} \exp\left(-\frac{E_p - E_m}{RT_i}\right) = \frac{k_p^o}{k_m^o} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_i}\right). \quad (3.21)$$

Подставив выражение (3.20) в формулы (3.13)–(3.15), можно рассчитать P_w , P_n , P_z . Функция ММР в этом случае — выражение (3.12) — преобразуется и принимает вид

$$\rho_w(j) = \frac{1}{\Delta M} \sum_{k=1}^i \Delta M_k \cdot \frac{j}{(P_n^k)^2} \cdot \exp\left(-\frac{j}{P_n^k}\right). \quad (3.22)$$

Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса полимеризации, в частности, от количества реакторов в каскаде и количества (доли) катализатора, подаваемого в каждый из реакторов, можно в определенных, но достаточно широких границах, влиять на молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера. В условиях формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках при реализации быстрых процессов полимеризации внешний теплосъем становится достаточно эффективным и, как следствие, оказывает заметное влияние как на температурное поле реакции, так и на ММ, а также ширину ММР образующегося полимерного продукта. Наличие теплообмена в таких реакторах представляет реальные возможности улучшения качества получаемого полимерного продукта (сужение ММР, увеличение средних ММ, повышение выхода полимера и пр.). Это дает дополнительные возможности управления быстрыми экзотермическими процессами полимеризации.

3.1.2. Полимеризация пентадиена-1,3

Среди промышленных методов получения изопрена одним из основных является процесс двухстадийного дегидрирования изопентана. Дегидрирование изопентана и изопентенов проводят при повышенных температурах, что сопровождается образованием ряда побочных продуктов, среди которых значительную часть занимает пиперилен (пентадиен-1,3) [188, 189]. Выход пиперилена составляет 10–15 % от суммы диеновых мономеров в производстве изопрена.

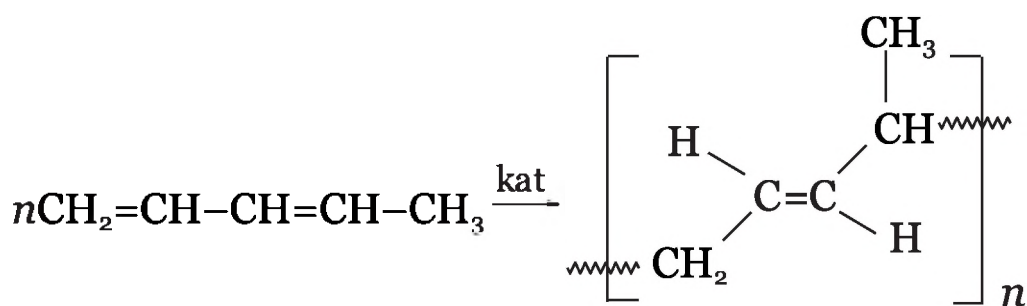
Одним из направлений использования пиперилена является катионная олигомеризация с целью получения жидкого каучука — основы синтетической олифы марки СКОП (синтетический каучук олигопипериленовый). Применение пипериленовой фракции углеводородов в качестве исходного сырья при производстве синтетической олифы позволяет наряду с решением проблемы утилизации побочного продукта при синтезе изопрена уменьшить потребление растительных масел в лакокрасочной и других отраслях промышленности [190, 191].

Для полимеризации пиперилена предложено использовать различные каталитические системы как ионного [189], так и ионно-координационного типа [192, 193]. Ввиду высокой скорости реакции передачи цепи на мономер (растет с повышением кислотности катализаторов) и растворитель (падает с увеличением полярности последнего) при катионной полимеризации образуется полимер с низкой ММ. В качестве катализаторов катионной полимеризации пиперилена испытаны некоторые галогениды металлов III–V групп. Наиболее пригодными оказались TiCl_4 и SnCl_4 . Применение SbCl_5 и InCl_3 не обеспечивает приемлемой скорости полимеризации, а в случае использования AlCl_3 образуется нерастворимый полимер.

В [194] на основе квантовохимических расчетов и экспериментальных данных показано, что кислотная сила элек-

трофильных катализаторов является мерой активности и селективности их действия в катионной полимеризации. Увеличение кислотной силы катализаторов электрофильных реакций полимеризации способствует увеличению их активности, но уменьшает селективность процесса. В частности, в [195] изучена олигомеризация пиперилена под действием эфиров хлоридов титана и алюминия. Эфират хлористого алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ дает больший выход и молекулярную массу продукта, при этом полученный олигопиперилен имеет пониженную ненасыщенность.

Электрофильная (катионная) полимеризация пиперилена описывается схемой



Элементарные стадии процесса катионной полимеризации пиперилена аналогичны приведенным для изобутилена.

Электрофильные катализаторы, которые используются для катионной олигомеризации пиперилена, обладают различной активностью. Это определяет принципиальную возможность совершенствования промышленного производства синтетической олифы на стадии катионной олигомеризации пиперилена путем подбора каталитической системы с соответствующей активностью и селективностью.

При электрофильной полимеризации пиперилена оказалось, что скорость реакции существенно зависит от используемого катализатора (TiCl_4 , $\text{TiCl}_4-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) [45]. При этом только полимеризация в присутствии AlCl_3 и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ может быть отнесена к быстрым химическим процессам.

Реакция олигомеризации пиперилена для всех рассмотренных электрофильных катализаторов характеризуется первыми порядками по мономеру и катализатору. В частности, это показано на примере использования TiCl_4 и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (рис. 3.1). Константы скорости реакции оценивали по экспериментальным зависимостям конверсии мономера от времени (рис. 3.2) с помощью соотношения

$$\Delta P = \Delta T C_p \rho / q = [\text{M}]_0 \cdot (1 - e^{-k_{\text{эф}} \tau}), \quad (3.23)$$

где тепловой эффект олигомеризации пиперилена $q = 72,38$ кДж/моль, ΔP — количество образующегося олигомера с единицы реакционного объема, средняя теплоемкость реакционной смеси $C_p = 1,757$ кДж/моль·град, средняя плотность среды $\rho = 863$ кг/м³.

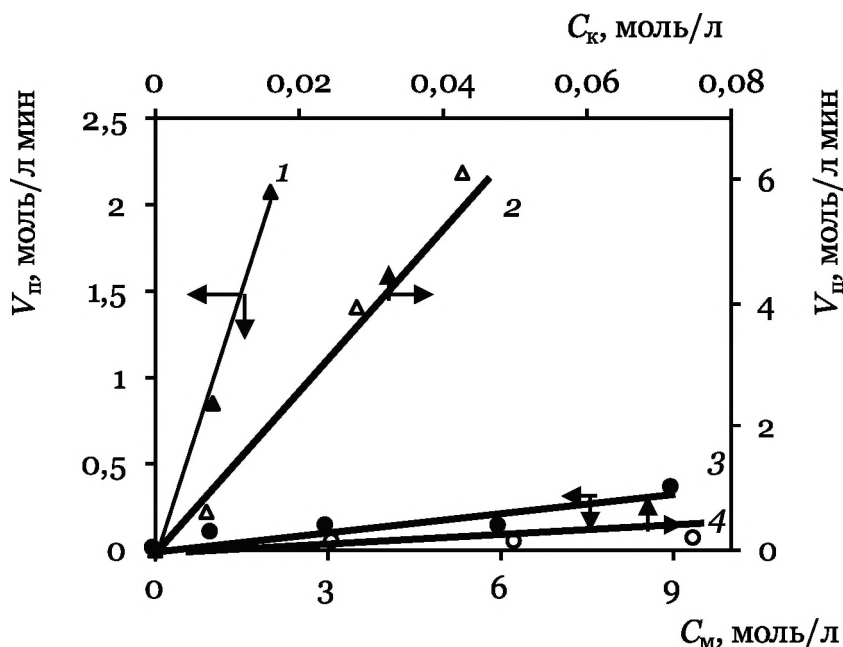


Рис. 3.1. Зависимость скорости олигомеризации пиперилена (V_{ol}) в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1, 2) и TiCl_4 (3, 4) от концентрации мономера (1, 3) и катализатора (2, 4): 1 — $C_{Al} = 0,014$ моль/л; 2, 4 — $C_M = 1$ моль/л; 3 — $C_{Ti} = 0,025$ моль/л; $T_0 = 298$ К

Выход, %

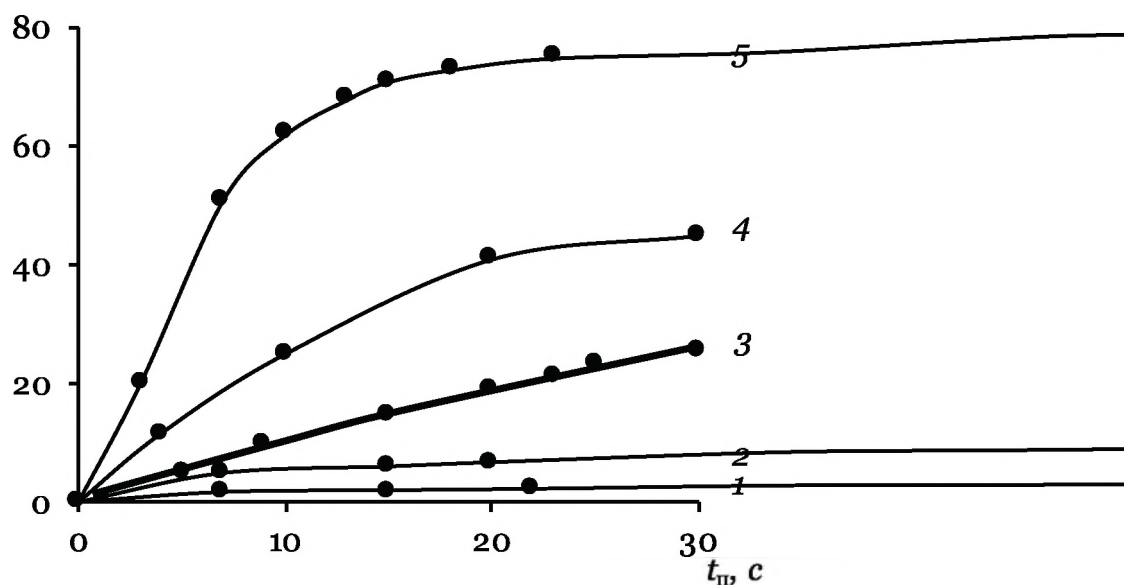


Рис. 3.2. Конверсионные кривые олигомеризации пиперилена на различных катализаторах: TiCl_4 (1), $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (2), $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3), $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (4), $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5); $C_{\text{Ti}} = 0,025$ моль/л (1, 2); $C_{\text{Al}} = 0,02$ (3, 4) и 0,028 (5) моль/л; $C_{\text{M}} = 1,0$ (1, 3–5) и 2,0 (2) моль/л; $T = 298$ К

Как видно, активность изученных катализаторов изменяется в широком диапазоне (табл. 3.1), причем процесс олигомеризации пиперилена в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ практически не идет. Высоких выходов (70–80 % и выше) за время 15–20 с можно достичь, используя в качестве катализатора $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, а также $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, тогда как в присутствии TiCl_4 за это же время выход продукта составляет не более 0,5–1 % (рис. 3.2). Добавление электронодонорных соединений, в частности $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, к электрофильному алюминийсодержащему катализатору ведет к снижению константы скорости реакции при олигомеризации пиперилена, что, очевидно, обусловлено, снижением кислотной силы каталитического комплекса. Используя принцип связи кислотности и катионной активности катализаторов Фриделя–Крафтса в процессах полимеризации [194], можно предположить, что AlCl_3 будет проявлять большую активность по сравнению с $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,

однако в этом случае благодаря высокой активности катализатора в электрофильных процессах будет образовываться сшитый полимер, что недопустимо.

Таблица 3.1

Катионная олигомеризация пиперилена в присутствии некоторых электрофильных катализаторов (условия см. рис. 3.2)

τ, мин	TiCl ₄	TiCl ₄ -Al(i-C ₄ H ₉) ₃	AlC ₂ H ₅ Cl ₂ ·O(C ₆ H ₅) ₂	AlC ₂ H ₅ Cl ₂	AlCl ₃ ·O(C ₆ H ₅) ₂
	[η], дл/г				
2	—	—	0,066	—	0,066
5	—	0,069	—	0,053	—
120	0,078	—	—	—	0,055
240	0,068	0,230	0,058	0,064	—
Мольная доля двойных связей, % к теоретической					
10	—	—	64,6	63,2	61,9
20	47,6	63,2	—	—	—
120	—	—	—	60,9	65,3
180	63,9	73,4	—	—	—
240	—	—	73,4	—	—
Отношение цис-1,4/транс-(1,4+1,2) звеньев					
	0,13	0,22	0,10	0,33	0,11
Эффективная константа скорости олигомеризации пиперилена k _{эф} , мин ⁻¹					
	0,05	0,2	1,3	4	11,8
Молекулярные характеристики олигопиперилена					
M _w	1347	3336	1729	1611	1889
M _n	877	1153	1056	997	1075
M _w /M _n	1,5	2,9	1,6	1,6	1,8

Как и при катионной полимеризации других диеновых углеводородов [192], макромолекулы олигопиперилена, синтезированного в присутствии изученных катализаторов, имеют преимущественно *транс*-структуру (табл. 3.1). Повышенное содержание *цис*-1,4-звеньев наблюдается для образцов, полученных в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$.

Анализ содержания двойных связей в макромолекулах олигопиперилена показал, что для всех катализаторов, использованных в процессе синтеза, наблюдается незначительное изменение ненасыщенности в образующихся полимерных продуктах (табл. 3.1). Добавление к катализаторам в качестве модификатора простого эфира, в частности $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, в соотношении 1:1 моль/моль снижает, как активность электрофильного катализатора (уменьшается эффективная константа скорости олигомеризации $k_{\text{эф}}$), так и вероятность протекания процессов гелеобразования (сшивки).

Молекулярно-массовое распределение олигопиперилена, полученного на изученных катализаторах кроме системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, является узким (табл. 3.1) и мономодальным (рис. 3.3). В присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ кривая распределения макроцепей олигомера по ММ смещается в высокомолекулярную область (вид кривой приобретает четко выраженный бимодальный характер). Как следствие, уширяется ММР, что можно объяснить присутствием в катализаторе нескольких типов активных центров, в частности, как катионных, так и ионно-координационных, ответственных за получение смеси низко- и высокомолекулярных полимеров, соответственно. Образование олигопиперилена с такими молекулярными характеристиками, является, очевидно, технологически невыгодным вследствие увеличения вязкости полимеризата за счет продукта с высокой молекулярной массы и ухудшения эксплуатационных характеристик синтетической олифы.

Таким образом, получен ряд, характеризующий кинетическую активность наиболее распространенных электрофильных каталитических систем $\text{TiCl}_4 < \text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 <$

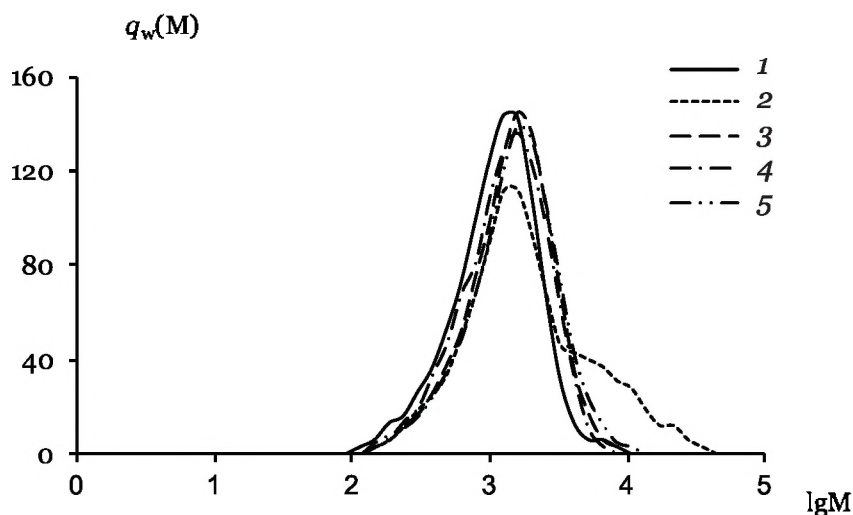


Рис. 3.3. Кривые молекулярно-массового распределения олигопиперилена: 1 — TiCl_4 ; 2 — $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$; 3 — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; 4 — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$; 5 — $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Условия см. на рис. 3.2

$< \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 < \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 < \text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ для катионной олигомеризации пиперилена. Изученные катализаторы характеризуются широким, отличающимся на два порядка, диапазоном активности ($k_{3\text{ф}} = 0,05 \div 11,8 \text{ мин}^{-1}$), без существенных различий в молекулярных характеристиках получаемых олигомерных продуктов. Использование двухкомпонентной каталитической системы Циглера–Натта $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ приводит к получению смеси полимеров с увеличенной средней ММ и широким ММР олигопиперилена, при незначительном увеличении содержания *цис*-1,4-звеньев в молекулах.

Катионная олигомеризация пиперилена при получении жидкого синтетического олигопипериленового каучука в присутствии различных каталитических систем требует в соответствии с полученными экспериментальными данными (кинетические параметры) и различного подхода к технологическому оформлению процесса. В частности, обращает внимание достаточно высокое значение константы скорости олигомеризации пиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($k_{3\text{ф}} \approx 11,8 \text{ мин}^{-1}$) и

$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ($k_{\text{эф}} \approx 4 \text{ мин}^{-1}$). В этом случае использование в качестве катализатора олигомеризации пиперилена $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ позволяет существенно упростить технологическую схему получения синтетической олифы и создать энерго- и ресурсосберегающий процесс с использованием малогабаритных трубчатых реакторов, работающих в режиме вытеснения в турбулентных потоках.

Ключевым параметром при выборе типа реактора является время пребывания и размер зоны реакции, необходимые для достижения требуемой конверсии мономера в изотермических условиях, и, как следствие, оптимальное время проведения процесса.

В случае протекания полимеризационного процесса первого порядка (в предположении, что концентрация активных центров не меняется в ходе процесса) для реактора вытеснения концентрация мономера изменяется в соответствии с уравнением [6]

$$C_{\text{м}} = C_{\text{м}_0} \exp\left(-k_{\text{эф}} \frac{v_{\text{р}}}{w}\right), \quad (3.24)$$

где $C_{\text{м}_0}$, $C_{\text{м}}$, $C_{\text{к}}$ — концентрации мономера начальная и на выходе из реактора; w — объемный расход реакционной смеси; $v_{\text{р}}$ — объем зоны реакции (реактора).

Из (3.24) можно получить зависимость, связывающую размер зоны реакции $v_{\text{р}}$ со степенью превращения мономера x :

$$v_{\text{р}} = \frac{|\ln(1-x)|w}{k_{\text{эф}}}. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) позволяет рассчитать оптимальный размер зоны реакции в реакторе вытеснения, необходимый для достижения требуемой степени превращения мономера, в зависимости от кинетических параметров химического процесса $k_{\text{эф}}$ и требуемой степени превращения мономера x .

Расчет непрерывно работающего объемного реактора смешения при полимеризации базируется на решении уравнения материального баланса по мономеру [6]:

$$\frac{dC_M}{d\tau} = wC_{M_0} - wC_M - v_p V_{II}. \quad (3.26)$$

где $V_{II} = k_{эф} C_M$ — скорость полимеризационного процесса второго порядка.

Преобразуя (3.26) с учетом степени превращения мономера $x = (C_{M_0} - C_M) / C_{M_0}$, можно получить выражение для расчета размеров зоны реакции в объемном аппарате идеального смешения:

$$v_p = \frac{xw}{(1-x)k_{эф}}. \quad (3.27)$$

В табл. 3.2 приведены значения эффективных констант скорости полимеризации пиперилена на различных каталитических системах и необходимые времена пребывания в объемных реакторах смешения и аппаратах вытеснения. Очевидно, что при олигомеризации пиперилена на катализаторах $TiCl_4$ и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ ($k_{эф} = 0,05-0,2 \text{ мин}^{-1}$ при 298 K) целесообразно использовать стандартный объемный реактор смешения или их каскад ввиду больших времен пребывания реакционной смеси в аппарате $\tau_{пр}$. В случае синтеза олигопиперилена в присутствии $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$, $AlC_2H_5Cl_2$ и, возможно, $AlC_2H_5Cl_2 \cdot O(C_6H_5)_2$ высокие значения константы скорости ($k_{эф} = 1,3-11,8 \text{ мин}^{-1}$ при 298 K) и соответственно малые геометрические размеры зоны реакции определяют необходимость использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов, которые могут работать в режиме квазиидеального вытеснения. Кроме того, низкие значения $\tau_{пр}$ (2–20 с) в этом случае уменьшают вероятность протекания побочных более медленных процессов.

Таблица 3.2

Олигомеризация пиперилена в объемном реакторе смешения и трубчатом аппарате вытеснения в присутствии разных катализаторов ($x = 0,95$, $w = 4,4 \text{ м}^3/\text{ч}$, $C_k = 0,15 \text{ моль/л}$, $C_{m_0} = 5,7 \text{ моль/л}$)

Катализатор	$k_{\text{эф}}$, мин^{-1}	$\tau_{\text{пр}}$, с		$R_{\text{д}}^{\text{кр}}$, м
		Реактор смешения	Трубчатый турбулентный аппарат	
TiCl_4	0,05	3845,4	605,4	0,132
$\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	0,2	842,7	131,0	0,080
$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,3	122,7	18,8	0,042
$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	4	38,4	6,0	0,028
$\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	11,8	18,1	2,9	0,022

Поскольку режим квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках формируется при строго лимитированных размерах зоны реакции, необходимо рассмотреть соотношение характерных времен смешения $\tau_{\text{см}}$ и химической реакции $\tau_{\text{х}}$ при олигомеризации пиперилена в присутствии изученных катализаторов с целью выбора оптимальной конструкции реактора.

Протекание процесса олигомеризации при отсутствии диффузионных ограничений в реакторе диффузор-конфузорного типа при автомодельном режиме течения реакционной смеси определяется условием [9]

$$\tau_{\text{см}} = \frac{17,427 f_E R_{\text{д}}^3}{f_K^2 f w} \leq \tau_{\text{х}} = \frac{|\ln(1-x)|}{k_{\text{эф}}}, \quad (3.28)$$

где R_d — радиус широкой части реактора, где необходимо создать однородное поле концентрации реагентов или необходимый радиус реактора (диффузор), w — объемный расход реакционной смеси, f_E , f_k и f — числовые коэффициенты, рассчитываемые по (2.25), (2.24) и (2.20).

Используя (3.28), можно получить уравнение для расчета критического радиуса реактора $R_d^{кр}$, являющегося критерием формирования режима квазиидеального вытеснения при достижении соотношения $\tau_{см} \leq \tau_x$ ($L_c/2R_d = 1,7$, $R_d/R_k = 1,6$, $\gamma = 45^\circ$):

$$R_d^{кр} \leq \sqrt[3]{\frac{w |\ln(1-x)|}{k \cdot 318,93}}. \quad (3.29)$$

Значения (табл. 3.2, рис. 3.4) для достаточно быстрой реакции олигомеризации пиперилена на катализаторах

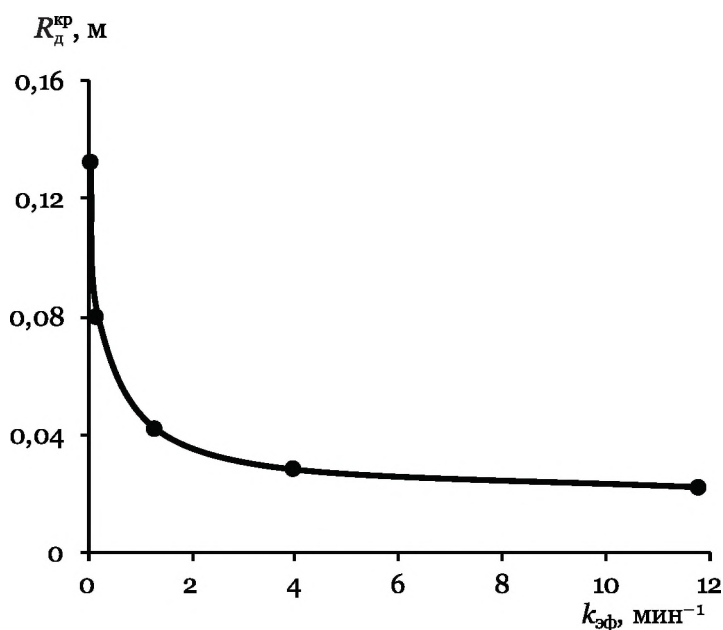


Рис. 3.4. Зависимость радиуса реактора от кинетических параметров олигомеризации пиперилена в присутствии различных каталитических систем (усл. см. табл. 3.2)

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ подтверждают возможность, а по существу и необходимость использования в этом случае трубчатых турбулентных аппаратов, где интенсивное турбулентное перемешивание реакционной смеси достигается за счет гидродинамической энергии потока. Невысокая скорость реакции при олигомеризации пиперилена на катализаторах TiCl_4 и $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (табл. 3.2) определяет целесообразность использования стандартных объемных реакторов смешения с большим радиусом (рис. 3.4).

Использование активного катализатора $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и проведение процесса олигомеризации пиперилена в трубчатых турбулентных аппаратах по сравнению с объемным аппаратом смешения и использования TiCl_4 позволяет более чем в тысячу раз снизить время пребывания реагентов в зоне реакции $\tau_{\text{пр}}$ [196].

При выборе реактора для проведения любого химического процесса, в том числе и полимеризации, необходимо также учитывать распределение температуры в зоне реакции и возможность регулирования теплового режима с целью получения полимера с близкими к расчетным ММ и ММР. Температурное поле по длине аппарата с геометрией реактора, рассчитанной в соответствии с кинетическими параметрами процесса олигомеризации пиперилена по (3.29), при адиабатических условиях протекания процесса изменяется в соответствии с уравнением [9]:

$$T = T_o + T_{\text{ад}} = T_o + \frac{qC_{M_o} (1 - \exp(-k_{\text{эф}} \tau_{\text{пр}}))}{C_p \rho}. \quad (3.30)$$

Применительно к процессу полимеризации пиперилена можно получить соотношение для расчета температуры по длине зоны реакции L при включении внешнего теплосъема:

$$T = T_o + T_{\text{ад}} - (T_o - T_x + T_{\text{ад}}) \left(1 - \exp \left(- \frac{L}{(R_d^{\text{кр}})^{0,8} w^{0,2} 1302,2} \right) \right). \quad (3.31)$$

Для изученных каталитических систем подъем температуры в зоне реакции превышает предельно допустимую для олигомеризации пиперилена (393 К) даже при включении внешнего теплосъема (рис. 3.5). Понижение температуры, т. е. съем тепла в зоне реакции за счет внешнего охлаждения в случае использования катализаторов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, когда скорость реакции достаточно высокая, наблюдается практически уже после завершения химического процесса (рис. 3.5, кривые 6, 7). Это определяет низкую эффективность внешнего теплосъема при использовании объемного реактора, где зона реакции не достигает теплообменных поверхностей. В то же время существенное понижение температуры в реакторе можно достичь при использовании трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в режиме квазиидеального вытеснения, при олигомеризации пиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ за счет малого радиуса реактора $R_d = 0,022$ м (рис. 3.5, кривая 6).

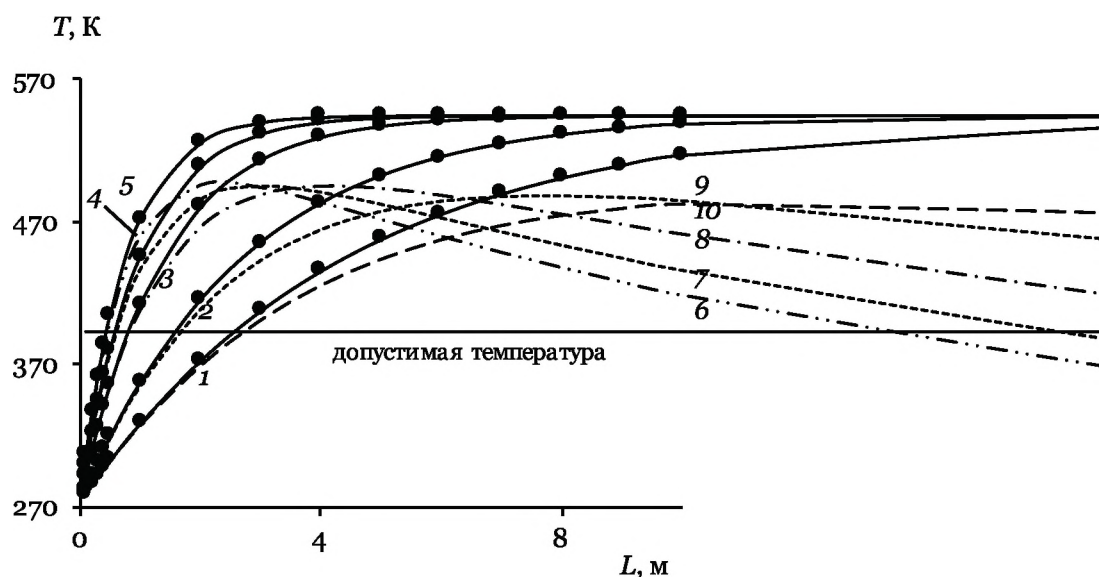


Рис. 3.5. Изменение температуры в зоне реакции по длине трубчатого реактора при олигомеризации пиперилена в адиабатических условиях (1–5) и при внешнем теплосъеме (6–10): катализаторы TiCl_4 (1, 10); $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (2, 9); $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3, 8); $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (4, 7); $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5, 6); $T_0 = 273$ К; $T_x = 273$ К; $C_{M_0} = 5,7$ моль/л; $C_k = 0,15$ моль/л; $R_d = R_d^{\text{кр}}$ — см. табл. 3.2

Только в этом случае будет реализовываться оптимальный режим протекания быстрых процессов олигомеризации пиперилена в струйном режиме на соответствующих катализаторах без дополнительного механического перемешивания.

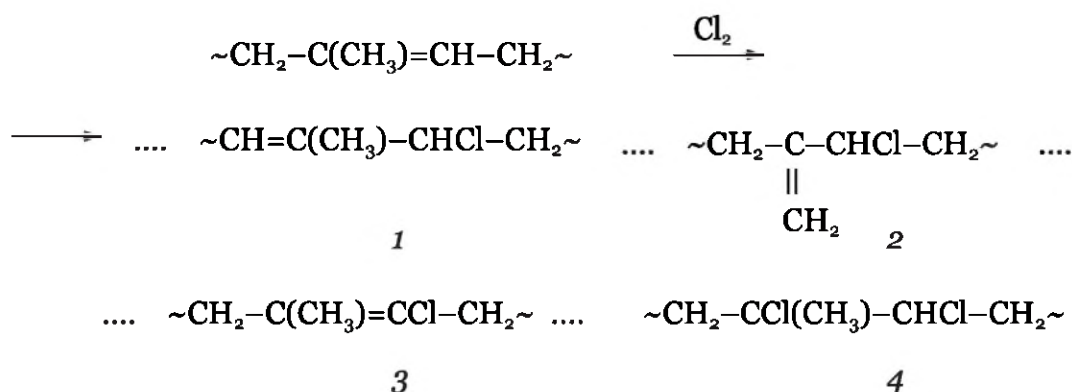
Таким образом, различия в кинетических параметрах при протекании одной и той же химической реакции в присутствии катализаторов, отличающихся активностью, определяют необходимость различного подхода к выбору типа и конструкции основного реактора. Предпочтение при прочих равных условиях, очевидно, следует отдавать наиболее активной каталитической системе, что позволяет создавать высокопроизводительные, энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов. Возможность гарантированного формирования в зоне реакции режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, а также использование диффузор-конфузорной конструкции позволяет решить проблему регулирования теплового режима при протекании процесса полимеризации пиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

3.2. Полимераналогичные превращения

На примере хлорирования бутилкаучука (БК) в растворе молекулярным хлором показана возможность реализации в турбулентных потоках не только быстрых полимеризационных процессов, но и полимераналогичных реакций модификации полимеров [9, 42, 43, 197].

Галобутилкаучук — одна из модификаций бутилкаучука (хлорированный и бромированный каучук), преимущество которого заключается в том, что он вулканизируется с любыми видами каучуков [198]. За счет этого спрос на галобутилкаучуки постоянно увеличивается, в то время как на бутилкаучук падает. Галобутилкаучук является прекрасным сырьем для шинной промышленности при получении бескамерных шин, высокотемпературных и конвейерных лент и т. д. [199]. Преимущественно в промышленных масштабах получают хлорированный бутилкаучук.

Макромолекулы хлорбутилкаучука состоят из фрагментов изобутиленовых последовательностей (блоков), статистически разделенных хлорсодержащими изопреновыми звеньями различного строения [51, 200]. При хлорировании бутилкаучука снижается общая ненасыщенность макромолекул и, особенно, содержание внутренних С=С-связей, что легко определяется методом расщепительного озонлиза [201]. Реакция хлорирования БК протекает по схеме [202, 203]:



Макромолекулы хлорбутилкаучука преимущественно содержат экзометиленовые группы [структура (2)] — до 90 %. Содержание эндометиленовых групп [структура (1)] составляет порядка 9 %. В составе макромолекул могут находиться и насыщенные группировки [структура (4)] — до 1 %, которые преимущественно формируются при низких температурах. Относительное содержание структур (2):(1) определяет эксплу-

атационные свойства хлорбутилкаучука, в частности, устойчивость к термическим нагрузкам, стабильность при переработке. До введения одного атома хлора на одно изопреновое звено при хлорировании бутилкаучука наблюдается возрастание содержания хлора в полимере (линейная зависимость). В бутилкаучук входит мольной доли до 50 % от подаваемого хлора.

Процесс хлорирования бутилкаучука должен четко контролироваться по количеству входящего в состав макромолекул атомов хлора. При введении до одного атома хлора на C=C-связь молекулярная масса полимера снижается не более, чем на 5–10 %. При более глубоком хлорировании наблюдается сильное снижение содержания C=C-связей в макромолекулах и протекание процессов глубокой деструкции полимера, вплоть до образования жидких продуктов.

К температуре реакции при хлорировании бутилкаучука в растворе можно представлять относительно менее жесткие требования, ибо в пределах 10–55 °C изменение температуры в зоне реакции заметно не влияет на процесс получения и качество образующегося хлорированного полимера. Однако выше 55 °C протекает интенсивная деструкция хлорбутилкаучука.

Среди известных способов хлорирования бутилкаучука молекулярным хлором или хлорсодержащими органическими соединениями в растворе, водной дисперсии, расплаве [51, 199, 200] наиболее технологичным является способ хлорирования молекулярным хлором в растворе.

Спецификой процесса является необходимость использования высоковязких 10–15 % растворов каучуков (хлорбутилкаучук или бутилкаучук) в органическом растворителе (динамическая вязкость порядка 0,3–0,6 Па·с) и применение газообразных веществ - молекулярного хлора в смеси с азотом (обычно в соотношении 1 : 6 – 1 : 5 объемн.), что определяет ситуацию, когда объем газообразной смеси практически в 10 раз и больше превышает объем высоковязкого раствора бутилкаучука в органическом растворителе. Это требует особого внимания при создании оптимальных условий хлорирования полимера

в системе жидкость–газ, в первую очередь, реализации в зоне реакции мелкопузырькового (пенного) режима при смешении потоков «газ – вязкая жидкость». Поэтому для интенсификации процесса хлорирования бутилкаучука в объемных реакторах смешения в качестве дополнительного аппарата-хлоратора часто используется центробежный насос, куда подается раствор исходного полимера и смесь хлора с азотом. Для обеспечения необходимого времени пребывания реагирующей смеси предусмотрен рецикл [201].

Принципиальным с точки зрения возможности реализации нового непрерывного процесса синтеза хлорбутилкаучука является численное значение характерного времени химической реакции. Согласно [51], в интервале температур 290–325 К время реакции хлорирования составляет менее 60 с, а в конкретном случае при хлорировании 15–16 % раствора бутилкаучука в метилхлориде (328 К, дозировка молекулярного хлора 3–3,5 % мас.) составляет $(7,5 \pm 2,5)$ с [200].

Близкие значения характерного времени химической реакции получены и при экспериментальном изучении процесса получения хлорбутилкаучука по реакции взаимодействия бутилкаучука с хлором в растворе «нефраса» в турбулентных потоках. Расчеты геометрии реактора хлорирования бутилкаучука проводились на основе закономерностей турбулентного смешения в автомодельном режиме течения высоковязкой смеси. При скорости подачи в трубчатый аппарат порядка $0,21 \text{ м}^3/\text{ч}$ раствора бутилкаучука в нефрасе и $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ азотно-хлорной смеси (5 : 1 объемн.), линейная скорость движения реагентов, без учета занятого объема специальными насадками, составила порядка $V = 0,33 \text{ м/с}$ и, соответственно, время пребывания $\tau_{\text{пр}} = L/V \approx 6,1 \text{ с}$. Имея ввиду, что проскок молекулярного хлора после выхода реакционной смеси из аппарата в ходе работы установки отсутствовал, можно полагать, что конверсия хлора составляла не менее 99 % и время химической реакции $\tau_{\text{х}}$ сравнимо с временем пребывания реакционной смеси в аппарате $\tau_{\text{пр}}$.

В связи с малым временем химической реакции ($\tau_x \approx 6$ с) процесс жидкофазного хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором следует относить к быстрым химическим реакциям, которые следует проводить по принципиально новой технологии с использованием высокопроизводительных малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов струйного типа.

Опытно-промышленные испытания показали, что при хлорировании бутилкаучука в растворе молекулярным хлором в турбулентных потоках обеспечивается, при использовании в качестве реактора-хлоратора трубчатого турбулентного аппарата струйного типа диффузор-конфузорной конструкции, равномерное распределение газообразного хлора по всему реакционному объему, что гарантирует получение стабильного по составу полимера (табл. 3.3). Например, разброс по содержанию хлора в хлорбутилкаучуке, полученном в турбулентных потоках, составляет не более 0,05 % мас. В то же время для образцов, полученных по стандартной технологии в объемных аппаратах смешения этот показатель достигает 0,14 % мас., т.е. однородность полученных образцов хлорированного полимера увеличивается практически в 3 раза.

Таблица 3.3

Галогенирование эластомеров в турбулентном режиме

Эластомер	Галогенирующий агент	Содержание галогена (ср. значение)	Разброс по массовой доле галогена, %	Вязкость по Муни при 125 °С
БК	Cl ₂	1,3	0,05	48
БК	Br ₂	1,9	0,05	46
СКЭПТ	Cl ₂	1,5	0,08	38
СКЭПТ	Br ₂	2,8	0,06	25
БК*	Cl ₂	1,2	0,14	46

* Галогенирование осуществляли в колонне, содержащей механические средства (мешалка) для создания турбулентности в зоне реакции.

Из полученных результатов (табл. 3.3) видно, что по предлагаемому способу можно синтезировать и бромбутилкаучук. Кроме того в турбулентном режиме проведено галогенирование и других эластомеров, в частности, сополимеров этилена и пропилена.

Опытно-промышленные испытания показали, что, несмотря на высокую экзотермичность процесса хлорирования бутилкаучука ($q = 184$ кДж/моль), тепловой режим в зоне протекания реакции проблем не вызывает, что подтверждается расчетами. Принимая значения средних теплоемкости и плотности реакционной смеси в первом приближении равными для этих же параметров у растворителя, адиабатический подъем температуры в зоне реакции при производительности опытной установки 23 кг/ч составляет $\Delta T = q\Delta\Pi/C_p\rho = 184 \cdot 1,6 / 0,17 \cdot 860 = 2^\circ$. Таким образом, даже при адиабатическом режиме работы трубчатого турбулентного реактора-хлоратора (без теплосъема) рост температуры в зоне реакции при хлорировании бутилкаучука (12–15 % раствор) молекулярным хлором в трубчатом аппарате, работающем в оптимальном режиме идеального вытеснения в турбулентных потоках, не превышает $(2 \pm 1)^\circ$. Можно считать, что процесс протекает в квазиизотермических условиях и не требует внешнего или внутреннего теплосъема, а также специальных перемешивающих устройств для интенсификации тепломассообмена.

Необходимо указать, что в технологической схеме производства хлорбутилкаучука трубчатые турбулентные аппараты струйного типа аналогичной конструкции возможно и следует использовать и на других стадиях технологического процесса, в частности, при нейтрализации раствора образовавшегося модифицированного полимера (константа скорости взаимодействия минеральных кислот со щелочами составляет порядка $k \approx 10^8$ л/моль·с), отмывке раствора хлорбутилкаучука водой от солей и др. (экстракция), отмывке возвратного растворителя (экстракция), при введении в раствор полимера стабилизатора-антиоксиданта и антиагломератора (смешение) взамен объемных смесителей с механическими мешалками.

Таким образом, в производстве хлорбутилкаучука стадии хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором, нейтрализации и отмывки полимеризата, а также введения стабилизатора в раствор полимера относятся к быстрым химическим или массообменным физическим процессам, которые должны проводиться в турбулентных потоках. Возможность реализации в трубчатых турбулентных аппаратах автомобильного режима по отношению к вязкости, а также выявленные закономерности течения многофазных потоков позволяют рассчитывать оптимальную конструкцию аппаратов при создании непрерывной энерго- и ресурсосберегающей технологии производства хлорбутилкаучука. Кроме того, полученные результаты определяют возможность использования новой технологии не только для быстрых полимеризационных процессов, но и при осуществлении быстрых полимераналогичных реакций модификации полимеров.

3.3. Формирование реакционной смеси при (со)полимеризации олефинов и диенов

Процесс полимеризации состоит из нескольких последовательных стадий, основными из которых являются иницирование, рост и обрыв материальной цепи. Для получения качественного продукта необходимо обеспечивать оптимальные условия для протекания соответствующих стадий. Эти условия

включают в себя рабочие температуры, давление, концентрации компонентов и достаточную степень однородности полей всех характеристик. В то же время имеются ситуации, когда основные химические процессы, в частности, непосредственно стадии роста цепи, протекают медленно, а предшествующие стадии — быстро [204]. Быстрыми стадиями в «брутто» процессе могут быть как химические реакции (инициирование (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта, формирование активных центров и т. д.), так и массообменные физические (насыщение растворителя газообразными мономерами при сополимеризации этилена и пропилена, смешение эмульсии мономера с инициатором при эмульсионной сополимеризации бутадиена и стирола и т. д.). Как указывалось выше быстрые процессы протекают в диффузионной области, что приводит к формированию неоднородностей в распределении компонентов реакционной смеси как на микро-, так и макроуровнях при подаче реагентов непосредственно в объемный аппарат смешения. Это определяет неоднородности состава макромолекул, ухудшение молекулярных характеристик образующихся полимеров, а следовательно и ухудшение их качества.

Оказалось целесообразным разделить быстрые стадии (химические или массообменные физические) и стадию собственно (со)полимеризации олефинов и диенов на каталитических системах Циглера–Натта. В данном случае для каждой стадии можно обеспечить идеальные (или почти идеальные) условия протекания соответствующих процессов. Для первой быстрой стадии этого можно достичь в турбулентном предреакторе диффузор-конфузорной конструкции, для второй медленной стадии — в объемном реакторе-полимеризаторе.

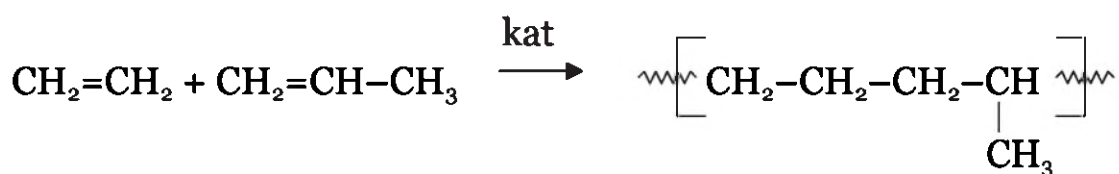
С учетом закономерностей повышения уровня турбулентности в предреакторе диффузор-конфузорной конструкции необходимо добиваться соотношений $\tau_{см} \leq \tau_x$ (при протекании на быстрой стадии химического процесса) и $\tau_{см} \leq \tau_{пр}$ (при протекании на быстрой стадии массообменного физического процесса).

Разделение стадий в многостадийном процессе рассмотрено на примере сополимеризации этилена и пропилена, а также полимеризации изопрена и бутадиена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта [46, 105, 130, 205–208].

3.3.1. Синтез сополимеров этилена и пропилена

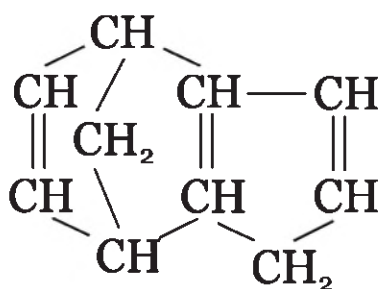
На протяжении многих лет ведутся работы по изучению и оптимизации физико-химических процессов в производстве синтетических каучуков. Основанием для таких исследований являются несоответствие объема производства масштабу существующего оборудования, необходимость расширения ассортимента выпускаемого каучука и, наиболее актуальная проблема, — несовершенство технологии и устаревшего аппаратного оформления отдельных стадий производств. С этой точки зрения, значительные сложности возникают, в частности, при освоении многотоннажного производства этиленпропиленовых каучуков (СКЭП и СКЭПТ), так как процесс характеризуется гетерофазностью (наличие жидкой и газообразной фазы) и многокомпонентностью (этилен, пропилен, третий мономер, водород, катализатор, сокатализатор, растворитель).

Сополимеризацию этилена и пропилена проводят с применением катализаторов Циглера–Натта в тяжелых углеводородных растворителях или в жидком пропилене.

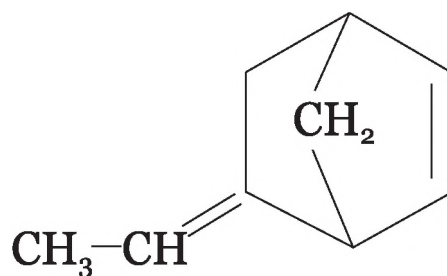


Практическое применение нашли системы, содержащие соединения ванадия (VOCl_3 , VCl_3 , VCl_4 и т. д.) и алюминийалкилы или алюминийгалогеналкилы — триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийсесквихлорид. Независимо от типа каталитической системы, содержание этилена в сополимере всегда выше, чем в исходной смеси, что объясняется относительно более высокой активностью этого мономера при сополимеризации.

В качестве третьего мономера главным образом используют дициклопентадиен (ДЦПД) (I) или этилиденнорборнен (ЭНБ) (II) и водород в качестве регулятора молекулярной массы.



I



II

Процесс получения этиленпропиленовых каучуков в действующих производствах обычно осуществляют в реакторах-полимеризаторах объемом порядка 16 м^3 при интенсивном механическом перемешивании [200]. Высота заполнения реакционного объема составляет 60 %. Подача компонентов реакционной смеси непосредственно в реактор смешения большого объема с мешалкой, как правило, не может обеспечить равномерного насыщения жидких продуктов мономерами и водородом, что, ввиду возникновения диффузионных ограничений, приводит к уширению ММР образующихся полимерных продуктов [209]. Это является следствием того, что процесс протекает в двухфазной системе, причем мономеры, прежде чем вступить в химическую реакцию в жидкости, должны быть

транспортированы из газовой фазы. В реальных производственных условиях при концентрации полимера в растворе от 8 до 14 % мас. фазовое равновесие между газом и жидкостью не достигается. Это связано со значительным сопротивлением массопереносу в жидкой фазе, что является следствием высокой вязкости раствора полимера в сочетании с каталитической реакцией сополимеризации этилена и пропилена.

Как и любой другой полимер, получаемый этиленпропиленовый каучук в неуправляемом процессе неоднороден по молекулярно-массовому составу. В процессе сополимеризации диффузионные сопротивления влияют на молекулярно-массовое распределение полимера, ибо константа скорости присоединения водорода, используемого для регулирования молекулярной массы полимера, на несколько порядков меньше констант скоростей сополимеризации мономеров. В итоге соотношения концентраций мономеров и водорода по толщине диффузионного пограничного слоя претерпевают существенное изменение. В результате значительно отличаются молекулярные массы макромолекул, которые образуются в различных точках диффузионного пограничного слоя в объеме реактора. Ввиду высокой вязкости раствора существенная доля полимера образуется в диффузионном пограничном слое, так как ее толщина возрастает с увеличением вязкости, а концентрации двух основных мономеров в ядре потока малы. Вклад этого фактора в молекулярно-массовое распределение усредненного этиленпропиленового каучука существенен. Так как константы скоростей сополимеризации мономеров также существенно отличаются друг от друга, то по толщине диффузионного пограничного слоя соотношения их концентраций также претерпевают значительные изменения. В итоге отличаются друг от друга не только молекулярные массы, но и композиционные составы макромолекул, синтезируемых в различных точках реакционного объема.

Поэтому, в частности, при синтезе этиленпропиленовых каучуков для повышения эффективности процесса насыщения

жидких продуктов мономерами и водородом, необходимо максимально увеличить поверхность контакта фаз. При заданном объеме дисперсной фазы этого можно достичь в общем случае за счет увеличения количества элементов дисперсной системы (капель, пузырей) и уменьшения их размеров. Поэтому в производстве этиленпропиленовых каучуков целесообразно использовать малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты струйного типа диффузор-конфузорной конструкции. В частности, трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции можно реализовать на стадиях приготовления однородной газожидкостной смеси с последующей ее подачей в параллельно работающие объемные реакторы-полимеризаторы. В этом случае предлагается использовать прием разделения быстрых и медленных стадий, где быстрой стадией является массообменный физический процесс — насыщение растворителя газообразными мономерами, а медленной — непосредственно сополимеризация.

Чтобы оценить эффективность использования трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции для приготовления однородной газожидкостной смеси с развитой поверхностью контакта фаз при синтезе этиленпропиленовых каучуков целесообразно изучить качество образующихся дисперсных систем в аппаратах этого типа по сравнению с объемными реакторами смешения.

На основе экспериментальных данных для объемных аппаратов смешения получено уравнение для расчета среднего диаметра d_2 частиц дисперсной фазы в зоне смешения для системы «жидкость–газ» [80]:

$$d_2 \approx 0,155 \left(\frac{\sigma}{\rho_1} \right)^{0,6} \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{0,2} \varepsilon_0^{-0,4}, \quad (3.32)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{N_{\Gamma}}{\rho_1 w}, \quad (3.33)$$

$$N_{\Gamma} = 0,706 \left(\frac{N^2 n d_{\text{м}}^3}{G_2^{0,55}} \right)^{0,45}, \quad (3.34)$$

где N — мощность мешалки, затрачиваемая на перемешивание жидкости; n — число оборотов мешалки; $d_{\text{м}}$ — диаметр мешалки, G_2 — объемный расход газа, w — объем газожидкостной смеси в аппарате; N_{Γ} — мощность мешалки, затрачиваемая на перемешивание газожидкостной смеси.

Уравнение (3.32) в целом достоверно отражает характер влияния интенсивности перемешивания на размеры дисперсии в системе «жидкость–газ». По порядку величины расчетные значения d_2 сравнимы с вычисленными по эмпирическому уравнению [101]:

$$\frac{d_2}{d_{\text{м}}} = (2,5\varphi + 0,75) \left(\frac{\text{Re}_{\text{ц}}^2}{\text{We}_{\text{ц}}} \right)^{-3/4} \left(\frac{\mu_1}{\sqrt{D\sigma\rho_1}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{-0,4}, \quad (3.35)$$

где D — диаметр объемного аппарата, $\text{Re}_{\text{ц}} = \rho_1 n d_{\text{м}}^2 / \mu$ — центробежный критерий Рейнольдса, $\text{We}_{\text{ц}} = n^2 d_{\text{м}} \rho_1 / \sigma$ — центробежный критерий Вебера.

При значениях вязкости сплошной фазы, в данном случае жидкости, $\mu_1 = 0,001 \div 0,0025$ Па·с среднее газосодержание можно рассчитать по уравнению [80]

$$\varphi = 0,33 \left(\frac{V'}{V_{\text{вс}}} \right)^{0,55} \left(\frac{N_{\Gamma}}{w} \right)^{0,17} \left(\frac{V'}{V_{\text{вс}}} \right)^{-0,3}, \quad (3.36)$$

где V' — приведенная скорость газа.

При расчетах принято, что скорость всплывания пузырьков газа $V_{\text{вс}} = 0,265$ м/с.

Средний диаметр дисперсной фазы в зоне вращения мешалки, рассчитанный для системы «жидкость–газ» по (3.32) и

(3.35), составил 1,2 мм. Однако за пределами зоны перемешивания усредненный диаметр пузырей быстро возрастает ввиду снижения уровня турбулентности и, как следствие, интенсивной коалесценции пузырьков. В периферийной части объемного аппарата средний диаметр частиц дисперсной фазы d_2 в системе «жидкость–газ» можно рассчитать по эмпирической зависимости [80]:

$$d_2 = 4,15 \left(\frac{\sigma}{\rho_1} \right)^{0,6} \varepsilon_0^{-0,4} \varphi^{0,5} + 0,0009. \quad (3.37)$$

В этой области объемного аппарата смешения средний диаметр пузырей заметно возрастает и составляет порядка 8 мм.

Расчеты показали, что размер частиц дисперсной фазы, усредненный по объему трубчатого турбулентного аппарата для конкретных условий промышленного производства СКЭП(Т) составил порядка 0,127 мм, тогда как при использовании стандартных объемных реакторов смешения при барботаже на порядок больше — 1,2 мм.

Таким образом, использование малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования однородной газожидкостной смеси перед ее подачей в объемный полимеризатор приводит к заметному (практически на порядок) увеличению поверхности контакта фаз. Развитая поверхность раздела фаз приводит к равномерному насыщению жидких продуктов мономерами и водородом, что обеспечивает в данном случае, в отличие от использования объемных аппаратов смешения, улучшение эксплуатационных характеристик получаемых этиленпропиленовых каучуков.

На рис. 3.6 приведены спектры времен релаксации давления расплавов образцов СКЭПТ с дициклопентадиеном, полученных в стандартных условиях и при приготовлении газожидкостной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции [205]. Метод основан на

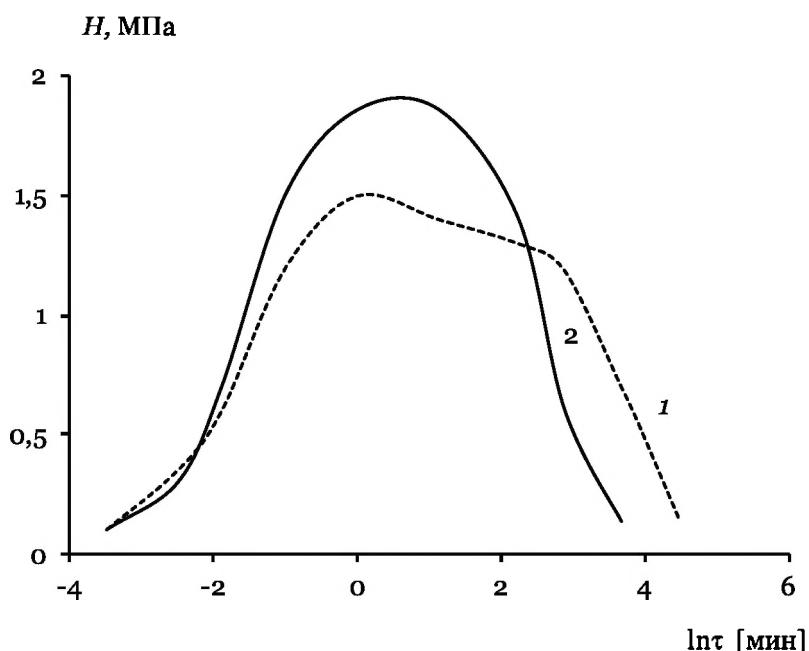


Рис. 3.6. Спектры времен релаксации давления СКЭПТ-50 ДЦПД:
1 — стандартная схема; 2 — приготовление газожидкостной смеси
в трубчатом турбулентном аппарате

использовании экспериментальных данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра при нестационарном истечении расплава полимера через капилляр после остановки движения поршня (автоматический капиллярный вискозиметр МРТ «Monsanto» с размером капилляра $n = 1,5$ мм при 398 К и начальной скорости сдвига $3,6 \text{ с}^{-1}$) [210]. Видно, что этот параметр для сополимера, полученного при использовании трубчатого турбулентного аппарата имеет правильную колоколообразную форму. Это свидетельствует о микрооднородности каучука.

Гомогенизация поступающих в полимеризатор потоков способствует снижению степени блочности этиленовых звеньев за счет уменьшения содержания длинных блоков (в 2,5 раза) при сохранении количества коротких звеньев; увеличению степени блочности пропиленовых звеньев, в том числе за счет увеличения доли длинных блоков, к снижению степени разветвленности макромолекул примерно в 2 раза и др. (табл. 3.4).

Таблица 3.4

**Влияние турбулентного перемешивания
газожидкостных потоков на состав макромолекул
СКЭПТ (ЭНБ)**

Молекулярные характеристики СКЭПТ	Стандартная схема	С использовани- ем трубчатого турбулентного аппарата
Содержание концевых винилиденowych звеньев, %	0,29	0,19
Содержание длинных блоков из этиленовых звеньев, %	0,17	0,06
Содержание коротких блоков из этиленовых звеньев, %	1,1	0,9
Соотношение длинные/короткие блоки	0,18	0,07
Одиночные пропиленовые звенья, %	0,35	0,028
Доля звеньев пропилена в длинных блоках	1,9	2,6
Разветвленность макромолекул	0,29	0,17

Кроме того, поэтапное приготовление газожидкостной смеси в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции и распределение ее подачи к параллельно работающим полимеризаторам в трубчатом турбулентном аппарате-распределителе типа «паук» позволило в разных параллельно работающих полимеризаторах получать сополимеры с одинаковыми свойствами (табл. 3.5).

Таким образом, увеличение уровня турбулентности на стадии смешения газообразных (этилен, пропилен, водород,

циркуляционный газ) и жидких (растворитель, ДЦПД или ЭНБ) продуктов в производстве этиленпропиленовых каучуков (СКЭП и СКЭПТ) (разделение быстрых и медленных стадий) определяет гарантированную возможность получения однородного по составу сополимера.

Таблица 3.5

Влияние распределения однородной газожидкостной смеси к параллельно работающим реакторам-полимеризаторам на однородность СКЭП

Способ подачи газожидкостной смеси	Параллельно работающие полимеризаторы	Вязкость по Муни
Раздельная подача	I	49±3
	II	46±1
Подача с использованием трубчатого турбулентного аппарата-распределителя	I	51±1
	II	51±1

Аналогичный способ разделения стадий в «брутто» процессе с проведением быстрых массообменных физических процессов в трубчатом турбулентном аппарате реализован при получении сополимеров бутадиена и α -метилстирола [7].

Каучук СКМС-30 АРКМ-15 получают непрерывным методом холодной сополимеризации бутадиена с α -метилстиролом в водной эмульсии (278 К, атмосферное давление), а СКМС-30 50П — путем горячей эмульсионной сополимеризации. На стадии приготовления реакционной смеси эмульсию, включающую мономер, воду и необходимые ингредиенты (эмульгатор и т.д.) смешивают с водным раствором гидропероксида кумола в сочетании с железотрилоновым комплексом (инициирующая система), содержащем канифольный

эмульгатор. Из-за недостаточно эффективного смешения инициатора, мономера и водной фазы, отличающихся плотностью и вязкостью, имеет место неравномерное распределение компонентов по объему реакционной смеси, что определяет получение неоднородного по составу сополимера.

Проведение стадии предварительного приготовления реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате приводит к заметному улучшению эффективности смешения разноплотностных потоков с образованием однородных тонкодисперсных эмульсий и существенному улучшению распределения инициатора в каплях эмульсии. Как следствие, снижается доля полимера с широким интервалом разброса основных показателей качества (ММ, ММР и др.).

3.3.2. Синтез стереорегулярных полидиенов

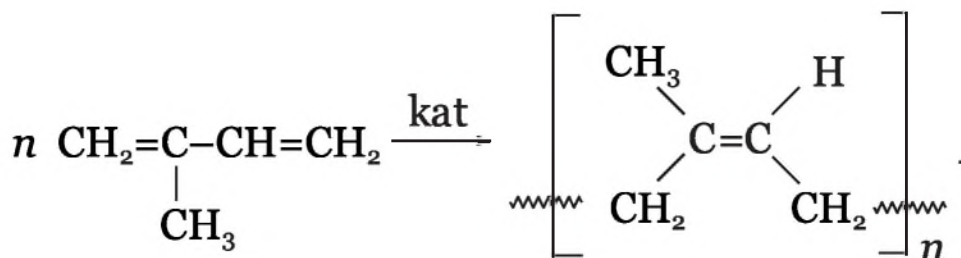
Стереорегулярная полимеризация α -олефинов и диенов по Циглеру–Натта, впервые открывшая (1954) возможности синтеза разнообразных стереорегулярных полимеров олефинов и диенов, протекает в присутствии каталитических систем, образующихся при взаимодействии органических соединений металлов I–III группы (в промышленности, преимущественно, алюминия) и солей переходных металлов IV–VIII групп, а также лантаноидов (в промышленности преимущественно хлоридов титана, ванадия, кобальта и металлов группы La–Lu) Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Разнообразные металлокомплексные системы циглеровского типа нашли широкое применение в промышленности для получения полиэтилена низкого давления, изотактическо-

го полипропилена, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полимеров изопрена и бутадиена, 1,2-полибутадиена и многих видов сополимеров, в частности, на основе этилена и пропилена, недоступных для получения ранее известными синтетическими методами.

Несмотря на огромные успехи в области научных основ процесса стереоспецифической полимеризации и производства стереорегулярных полимеров в промышленности, до сих пор дискуссионными остаются три ключевых, теоретически важных, проблемы: а) строение активных центров; б) механизм процессов инициирования и роста цепи; в) причины и факторы, определяющие стереорегулярность образующих макромолекул при полимеризации α -олефинов и 1,3-диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Стереоспецифическая полимеризация изопрена (2-метилбутадиена-1,3) в присутствии *цис*-регулирующих каталитических систем Циглера-Натта протекает по схеме



Промышленностью России освоены и выпускаются *цис*-1,4-полиизопрены на Ti-Al катализаторах Циглера-Натта «Синтетический каучук СКИ-3» (ГОСТ 14925-79) и лантанидных катализаторах на основе солей неодима «Синтетический каучук СКИ-5» (ТУ 2294-051-16810126-96). Каучуки СКИ-3 содержат не более $93 \pm 1\%$ *цис*-1,4-звеньев, а СКИ-5 порядка $(96 \pm 1)\%$.

Известно, что способ приготовления катализатора («отдельно», *in situ*, варьирование соотношения компонентов каталитической системы, времени ее экспозиции и т. д.) оказывает существенное влияние на скорость полимеризации и молекулярные характеристики синтезируемых полимеров [192, 211]. В то же время, гетерогенность каталитических систем Циглера-

Натта определяет возможность их модификации за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора. Известно, что время роста макроцепей на несколько порядков превышает продолжительность протекания процессов образования активных центров (окислительно-восстановительное взаимодействие соединения переходного металла с алюминийорганическим соединением, формирование поверхностной структуры и т. д.). В соответствии с этим, весьма актуальным является разработка способа проведения полимеризации диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта, обеспечивающего оптимальные условия для протекания составляющих элементарных стадий: быстрых процессов формирования активных центров при интенсивном перемешивании в трубчатом турбулентном предреакторе и стадии роста макроцепей в объемном аппарате с большим временем пребывания.

Ввиду микрогетерогенности каталитических систем Циглера–Натта прежде всего необходимо рассмотреть характер движения частиц твердой фазы катализатора в предреакторе диффузор-конфузорного типа, который характеризуется возникновением сепарирующего эффекта [9]. Согласно литературным данным [192], при сливании растворов TiCl_4 и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в начальный момент образуются частицы в виде тонких плоских многоугольников со средним диаметром d_2 в интервале $(0,3 \div 1)10^{-7}$ м, которые при хранении в отсутствие мономера слипаются во вторичные более крупные агрегаты с диаметром порядка 30 мкм. Если взять в качестве диаметра частиц дисперсных включений катализатора указанные размеры, то можно получить оценочные значения эффекта сепарации фаз для Ti–Al каталитической системы при течении реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате. Расчеты показали (рис. 3.7), что при увеличении диаметра частиц катализатора d_2 и линейной скорости движения реакционной смеси V_x при полимеризации изопрена на Ti–Al каталитической системе увеличивается относительная разность объемных долей дисперсной фазы (катализатора) на оси аппарата и его

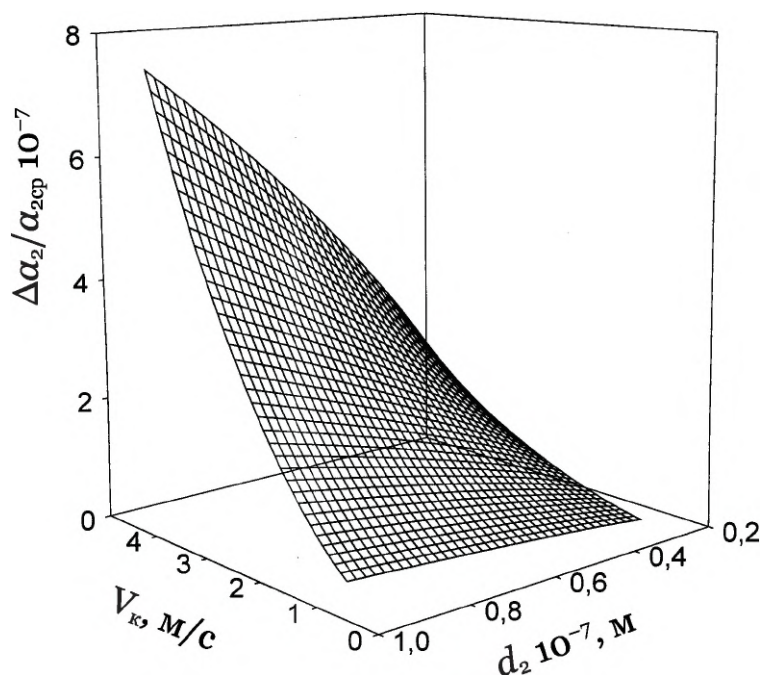


Рис. 3.7. Зависимость относительной разности объемной доли частиц катализатора $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ на оси трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции и его периферийной части $\Delta\alpha_2/\alpha_{2\text{ср}}$ от диаметра частиц d_2 и линейной скорости движения реакционной смеси V_k при полимеризации изопрена: $\rho_1 = 867 \text{ кг/м}^3$; $\rho_2 = 2670 \text{ кг/м}^3$; $\mu_1 = 0,552 \text{ мПа}\cdot\text{с}$

периферии. Однако, ввиду того, что частицы гетерогенного катализатора имеют очень малый размер, то сепарирующий эффект проявляется незначительно $\Delta\alpha_2/\alpha_{2\text{ср}} \sim 10^{-7}$.

Таким образом, при использовании трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции для проведения быстрых стадий формирования центров роста макромолекул и инициирования при (со)полимеризации олефинов и диенов на микрогетерогенных каталитических системах Циглера–Натта обеспечивается равномерное распределение частиц катализатора по всему объему предреактора. В этом случае создаются одинаковые условия для движения всех потенциальных активных центров в предреакторе диффузор-конфузорного типа.

3.3.2.1. Модификация микрогетерогенных катализаторов Циглера–Натта в турбулентном режиме

Себестоимость синтетических продуктов определяется затратами на сырье и энергозатратами отдельных технологических стадий в промышленном производстве. В частности, при синтезе полимеров затраты на очистку готового продукта от остатков катализатора составляют порядка 30–40 % от общих затрат всего технологического процесса. Как следствие, для повышения рентабельности производства в целом при получении полимеров каталитической полимеризацией необходимо снижение расхода дорогостоящих катализаторов, что одновременно позволит снизить затраты за счет упрощения стадии отмывки полимеров от их остатков. В работе [212] показано, что при стереоспецифической полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем Циглера–Натта увеличение интенсивности перемешивания реакционной смеси приводит к росту скорости протекания процесса и, как следствие, определяет возможность снижения расхода катализатора. Однако создать интенсивное турбулентное перемешивание непосредственно в зоне реакции, содержащей высоковязкую реакционную массу, за счет механического перемешивания достаточно проблематично. В этом случае целесообразно использовать малогабаритные высокопроизводительные трубчатые аппараты диффузор-конфузорной конструкции, позволяющие формировать реакционную смесь при каталитической (со)полимеризации олефинов и диенов в условиях интенсивного турбулентного перемешивания.

Изучение влияния турбулентного перемешивания на модификацию микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта проводилось на экспериментальной установке, работающей в импульсном режиме (рис. 3.8) при варьиро-

вании способа приготовления катализатора. Конверсионные кривые полимеризации изопрена получали гравиметрическим методом.

Метод 1. Для каждого из изученных вариантов параллельно проводился холостой опыт, моделирующий традиционную схему ведения процесса (исходные реагенты без предварительного смешения в предреакторе 3 вводились непосредственно в реакционный объем 4).

Метод 2. Предварительно приготовленный по методу «отдельно» и выдержанный каталитический комплекс (двухкомпонентный $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и трехкомпонентный $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилен}$) и растворитель из емкостей 1 и 2 (рис. 3.8), соответственно, смешивали в трубчатом турбулентном аппарате 3 при линейной скорости движения потоков в широкой части (диффузоре) не ниже 0,5 м/с и времени пребывания реагентов в зоне смешения порядка 2–3 с (гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме). Из аппарата 3 раствор катализатора поступал в колбу 4, куда добавляли изопрен и при медленном перемешивании проводили полимеризацию.

Метод 3. Растворы TiCl_4 и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ из емкостей 1 и 2 соответственно через аппарат 3 поступали в сосуд 4, где выдерживали полученный каталитический комплекс 30 мин при 273 К, с последующим введением мономера (формирование каталитической системы в турбулентном режиме).

Метод 4. Растворы предварительно приготовленного и выдержанного трехкомпонентного каталитического комплекса и мономера из емкостей 1 и 2 соответственно смешивали в аппарате 3 с последующей подачей реакционной смеси в аппарат 4 (формирование реакционной смеси в турбулентном режиме). В объемном аппарате (колбе) 4 создавались традиционные условия для полимеризации изопрена при медленном перемешивании магнитной мешалкой (100 об/мин) и трубчатый турбулентный аппарат 3 в данном случае функционировал как предреактор (рис. 3.8).

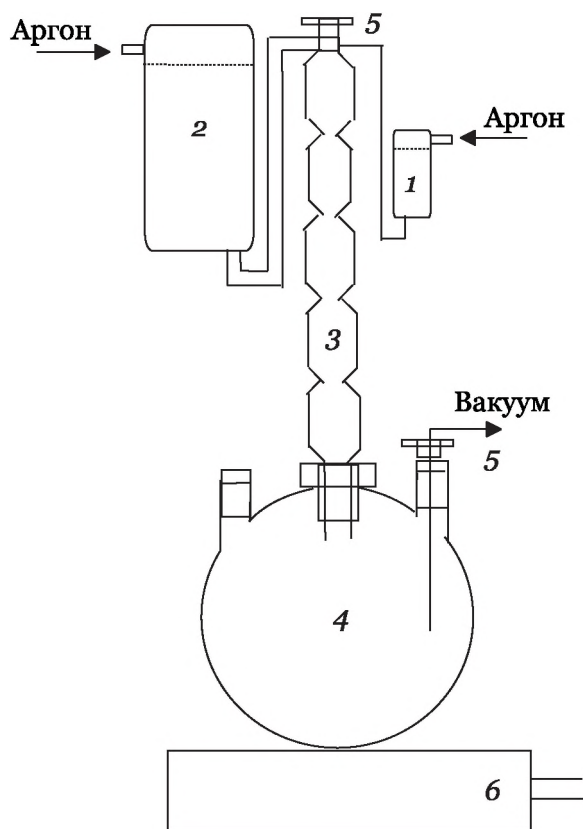


Рис. 3.8. Экспериментальная установка для полимеризации изопрена:
 1, 2 — емкости для реагентов; 3 — трубчатый турбулентный аппарат;
 4 — сосуд емкостью 500 см³; 5 — трехходовой кран; 6 — магнитная мешалка

С целью оценки качества получаемых после предварительного гидродинамического воздействия в турбулентном режиме и в холостом опыте микрогетерогенных каталитических систем проводили дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле. При обработке данных седиментационного анализа использовали графическое дифференцирование кривой накопления осадка, по результатам которого определяли эквивалентный радиус r (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью), усредненный по массе [207].

При формировании титан-алюминиевой (Ti–Al) каталитической системы в отсутствие модифицирующих добавок диена (пиперилена) происходит образование достаточно крупных частиц катализатора (средний радиус порядка 3–4 мкм). Гидродинамическое воздействие на двухкомпонент-

ную Ti–Al каталитическую систему в турбулентном режиме по сравнению с традиционным способом ведения процесса практически не влияет на размер частиц катализатора и, как следствие, его удельную поверхность (рис. 3.9, кривые 1, 2). Формирование Ti–Al каталитической системы в присутствии добавок пиперилена (трехкомпонентная каталитическая система) приводит к снижению размеров частиц катализатора до $r \approx 1,5$ мкм (рис. 3.9, кривая 3). Гидродинамическое воздействие на модифицированную Ti–Al каталитическую систему добавками пиперилена в турбулентном режиме приводит к дополнительному снижению размеров частиц катализатора до $r \approx 1$ мкм (рис. 3.9, кривая 4). Вероятно, при формировании катализатора в присутствии добавок диена на частицах каталитически активного осадка начинается рост макроцепей, со-

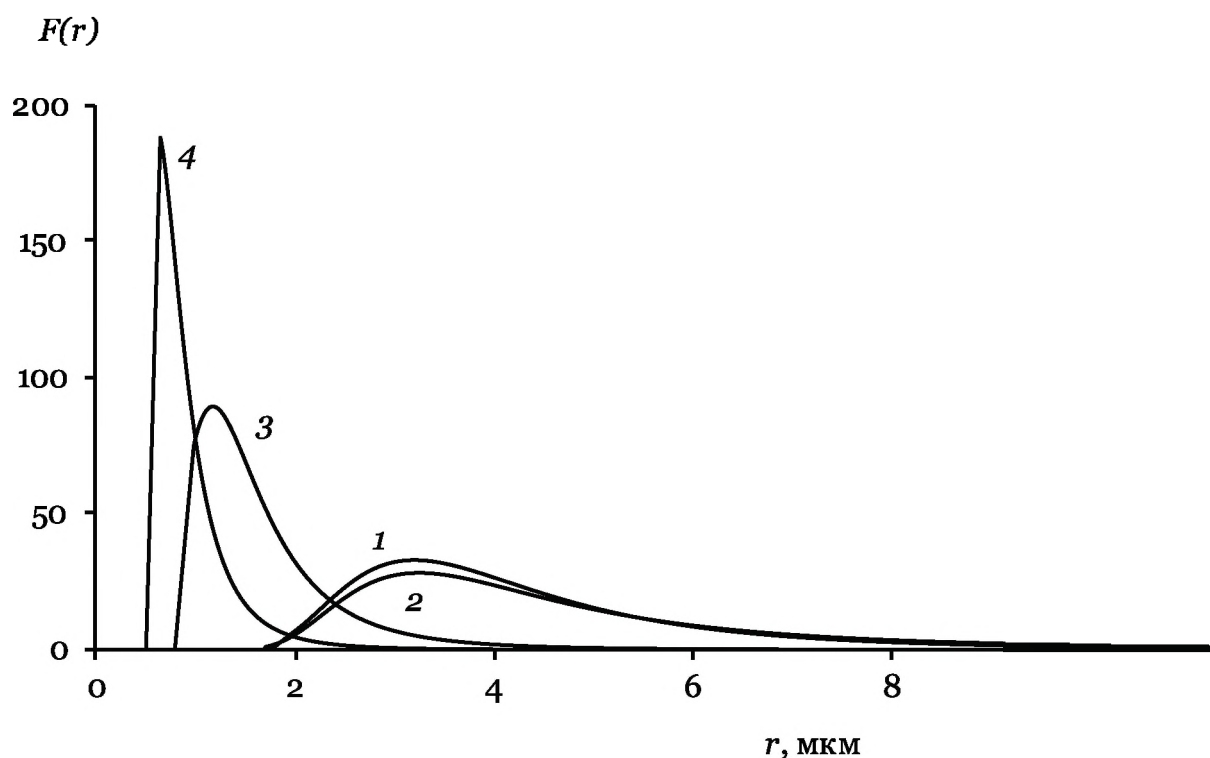


Рис. 3.9. Дифференциальные кривые распределения частиц $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1, 2) и $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилен}$ (3, 4) катализатора по радиусу r : 1, 3 — традиционный способ; 2, 4 — гидродинамическое воздействие на частицы катализатора в турбулентном режиме (метод 2)

стоящих из звеньев пиперилена, приводящих к нарушению морфологической структуры твердой фазы, что облегчает ее дробление под действием энергии потока, движущегося турбулентно. Гидродинамическое воздействие на такие осадки за счет использования трубчатого турбулентного предреактора адекватно дроблению гетерогенных катализаторов Циглера–Натта в процессе протекания полимеризации.

Аналогичные зависимости в изменении дисперсного состава частиц катализатора наблюдаются и для другой микрогетерогенной каталитической системы, широко используемой при полимеризации изопрена и бутадиена, на основе $\text{VOCl}_3\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. В этом случае также не наблюдается существенного изменения в размерах частиц двухкомпонентной V–Al каталитической системы при традиционном способе проведения процесса и гидродинамическом воздействии на каталитическую систему в турбулентном режиме. Значительное снижение размеров частиц катализатора наблюдается при модификации V–Al катализатора добавками пиперилена. Гидродинамическое воздействие на модифицированную каталитическую систему приводит к дополнительному снижению радиуса частиц катализатора. Кроме того, в этом случае, также как и для Ti–Al катализатора происходит сужение распределения частиц по их размерам.

В случае двойных каталитических систем размеры частиц V–Al катализатора практически на 23 % меньше, при прочих равных условиях, по сравнению с системой на основе Ti–Al (табл. 3.6). В то же время, для модифицированных добавками пиперилена катализаторов размер Ti–Al частиц практически на 25 % меньше по сравнению с V–Al каталитической системой. При модификации микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта происходит снижение размеров частиц катализатора, причем в зависимости от природы переходного металла диспергирующая способность пиперилена различна. В частности, для Ti–Al катализатора радиус частиц катализатора снижается более чем в 2 раза (при традиционном способе проведения процесса), а для V–Al катализатора всего лишь на 26 % [213].

Таблица 3.6

Модификация микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта добавками пиперилена и при гидродинамическом воздействии в турбулентном режиме

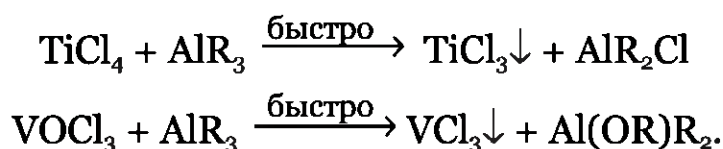
Катализатор	Радиус частиц катализатора, мкм	
	Традиционный способ	Гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках
$\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	3,5	3,5
$\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилен}$	1,5	1,0
$\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	2,7	2,7
$\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилен}$	2,0	1,7

Таким образом, на дисперсный состав микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта и, как следствие, их активность значительное влияние оказывает модификация добавками диена. Эффект усиливается за счет предварительного гидродинамического воздействия на отдельно приготовленный катализатор в турбулентном режиме.

Полученные результаты по модификации микрогетерогенных катализаторов Циглера–Натта за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав каталитически активных частиц, в частности, на основе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ могут быть использованы при полимеризации диенов в случае предварительного приготовления каталитических систем «отдельно». В то же время, широкое распро-

странение при синтезе стереорегулярных полидиенов получил метод проведения полимеризации *in situ*, когда каталитическая система готовится непосредственно в реакционной смеси при сливании ее исходных компонентов.

Взаимодействие исходных гомогенных компонентов катализаторов Циглера–Натта протекает с высокой скоростью и образованием твердой фазы (каталитически активных частиц):



Указанные реакции являются аналогом конденсационного способа получения мелкодисперсных систем, на параметры которых существенное влияние оказывает эффективность перемешивания в момент протекания реакции. Действительно,

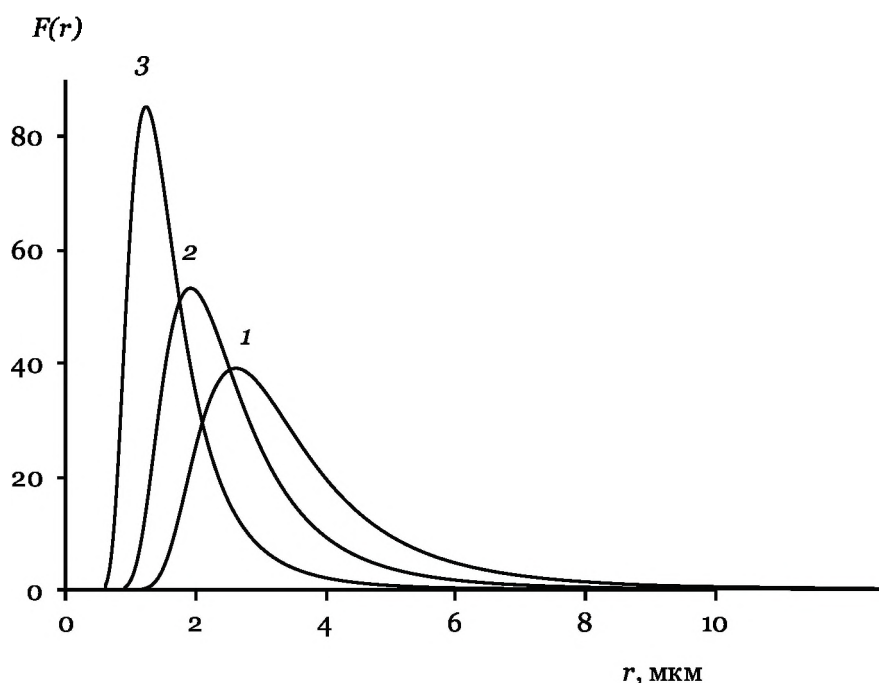


Рис. 3.10. Дифференциальные кривые распределения частиц катализаторов $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1, 2) и $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилден}$ (3): 1, 3 — традиционный способ приготовления катализатора, 2 — формирование каталитической системы в турбулентном режиме (метод 3)

увеличение уровня турбулентного перемешивания в момент формирования V–Al катализатора за счет использования трубчатого турбулентного аппарата приводит к смещению кривой распределения частиц по размерам в область меньших значений (рис. 3.10).

Полученные результаты открывают широкие возможности для модификации микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта за счет изменения их дисперсного состава. Это достигается при увеличении интенсивности турбулентного перемешивания как в момент синтеза (при формировании *in situ*), так и при гидродинамическом воздействии на предварительно полученный и «созревший» катализатор (при формировании «отдельно»).

Так как активные центры стереоспецифической полимеризации находятся на дефектах кристаллической структуры частиц катализатора, то изменение его дисперсного состава и, как следствие, удельной поверхности приводит к соответствующему варьированию скорости процесса.

3.3.2.2. Кинетические закономерности полимеризации диенов при формировании катализатора в турбулентных потоках

Гидродинамическое воздействие на раствор отдельно приготовленной Ti–Al каталитической системы в турбулентном режиме практически не влияет на скорость полимеризации изопрена по сравнению с традиционным способом ведения процесса (рис. 3.11, кривые 1, 2). В этом случае не изменяется и радиус частиц катализатора (рис. 3.9) и, как следствие, число активных центров (табл. 3.7). Активировать катализатор мож-

но за счет формирования каталитической системы при смешении исходных компонентов непосредственно в трубчатом турбулентном предреакторе с последующей выдержкой при 273 К (метод 3) (рис. 3.11, кривая 3). Анализ дисперсного состава суспензий, полученных конденсационным способом, показывает, что в этом случае происходит снижение радиуса частиц и увеличение числа центров роста макромолекул (табл. 3.7). Несколько иная картина в конверсионных кривых наблюдается при модификации Ti–Al каталитической системы добавками диена (пиперилена). При использовании модифицированного Ti–Al катализатора существенно увеличивается скорость

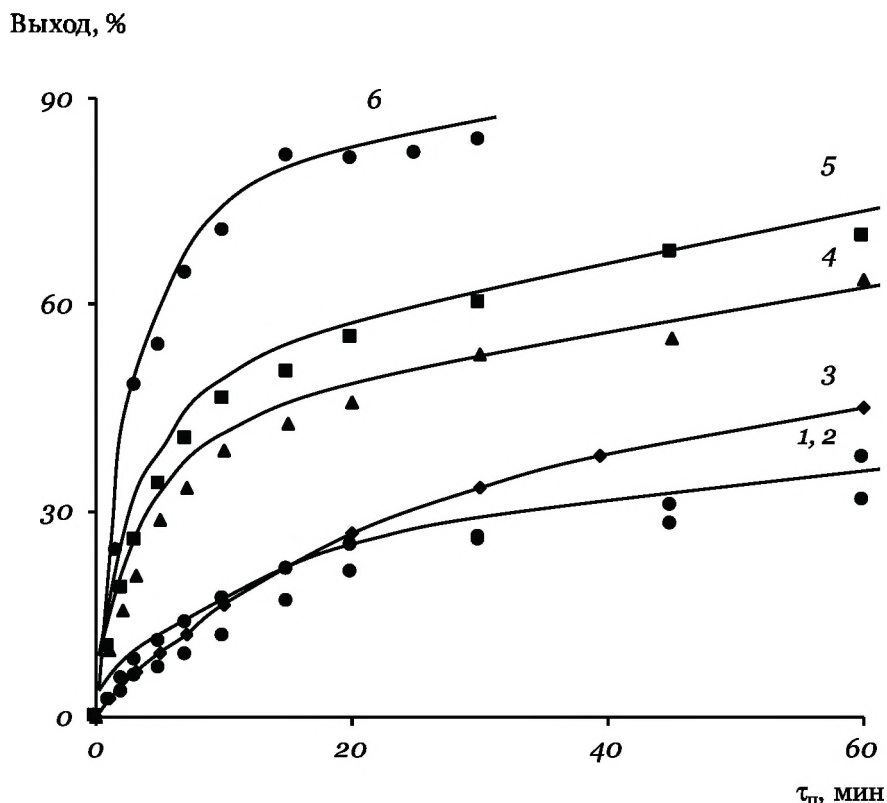


Рис. 3.11. Полимеризация изопрена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1–3) и $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперилена}$ (4–6): гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (2, 5), формирование катализатора (3) и реакционной смеси (6) в турбулентном режиме; традиционный способ (1, 4); $C_{\text{Ti}} = 6$ ммоль/л; $C_{\text{M}} = 1,5$ моль/л; $\text{Ti}/\text{Al}/\text{пиперилена} = 1/1,02/2$; выдержка катализатора — 30 мин при 273 К

полимеризации изопрена даже в холостых опытах (рис. 3.11, кривые 1, 4), что широко используется в промышленном производстве для активирования каталитических систем Циглера–Натта при полимеризации диенов. Гидродинамическое воздействие на трехкомпонентную каталитическую систему при ее смешении с растворителем в турбулентном режиме (метод 2) позволяет в максимуме активности по сравнению с холостым опытом при времени полимеризации 1 час практически на 10 % увеличивать выход полимерного продукта (рис. 3.11, кривая 5). Наблюдаемые зависимости также коррелируют с изменением радиуса частиц каталитически активного осадка и концентрации активных центров (табл. 3.7).

Экспериментальные результаты показывают, что увеличение удельной поверхности катализатора при стереоспецифической полимеризации диенов, в частности, изопрена является явным, но не достаточным способом увеличения скорости протекания процесса. Значительная активность каталитической системы проявляется при предварительном смешении растворов катализатора и мономера в турбулентном режиме (метод 4) (рис. 3.11, кривая 6). В этом случае происходит дробление частиц катализатора (рис. 3.9, кривая 4), т.е. происходит гидродинамическое воздействие на частицы катализатора, а также его равномерное распределение в реакционной смеси. Кроме того, возможно усиление эффекта за счет снижения диффузионных ограничений при присоединении первой молекулы мономера к активному центру (инициирование, протекающее с высокой скоростью). В этом случае высокие выходы полиизопрена (~80 %) достигаются уже при времени полимеризации порядка 20 мин.

Аналогичное изменение скорости стереоспецифической полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных катализаторов Циглера–Натта наблюдается и при получении полиизопрена на V–Al каталитической системе (рис. 3.12).

Таким образом, формирование микрогетерогенного катализатора на основе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{VOCl}_3\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ в турбу-

Таблица 3.7

Полимеризация изопрена на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$

Катализатор	Метод	w , моль/л·мин	k_p , л/моль·мин	$\Sigma C_a \cdot 10^5$, моль/л	k_M^o , л/моль·мин	k_{Al}^o , л/моль·мин
Ti–Al	1	0,028	860	2,2	0,2	2,5
	2	0,029	840	2,3	0,2	1,4
	3	0,034	870	2,6	0,2	2,0
Ti–Al–пиперилен	1	0,098	960	6,8	0,2	2,0
	2	0,120	1040	7,7	0,3	1,4
	4	0,190	1000	13	0,2	1,5

Примечание. k_p — константа скорости реакции роста цепи; ΣC_a — концентрация активных центров; k_M^o , k_{Al}^o — константы скорости реакций передачи цепи на мономер и алюминийорганическое соединение, соответственно; w — начальная скорость полимеризации. Метод: 1 — традиционный способ, 2 — гидродинамическое воздействие на отдельно приготовленную каталитическую систему, 3 — формирование каталитической системы в турбулентном режиме, 4 — предварительное формирование реакционной смеси в турбулентном режиме.

лентном режиме за счет использования трубчатого предреактора диффузор-конфузорной конструкции позволяет в широких пределах изменять скорость полимеризации изопрена и определяет возможность снижения расхода катализатора.

В работе [212], где изучалось влияние дробной подачи катализатора и скорости перемешивания, показано, что при введении второй и последующих порций катализатора наблюдается снижение скорости полимеризации. Это объясняется неудовлетворительным перемешиванием свежих порций мономера и катализатора в вязкой среде. Авторы показали, что при достаточно высоких концентрациях полимера (свыше 3 % мас.) интенсивность перемешивания в зоне реакции оказывает зна-

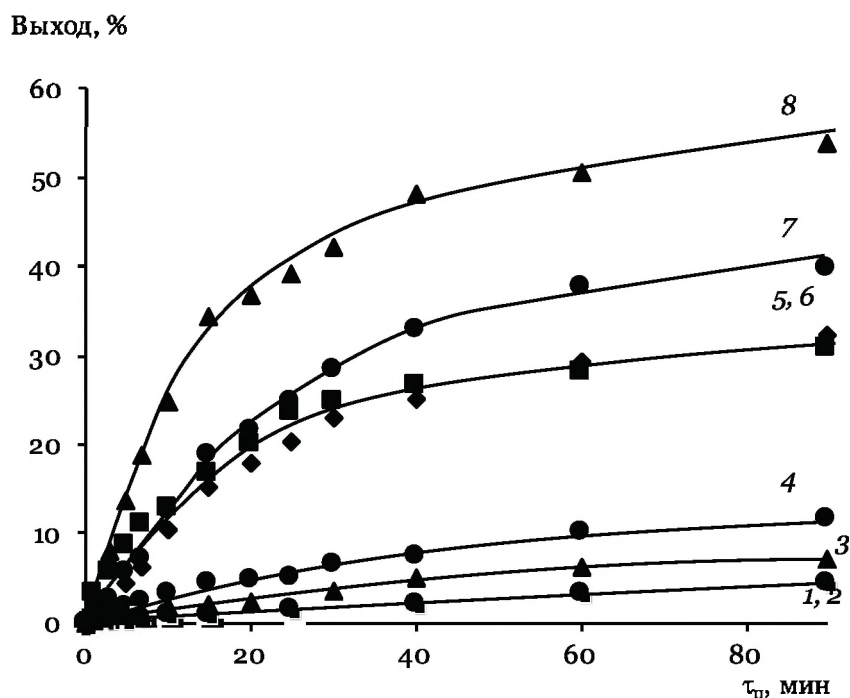


Рис. 3.12. Полимеризация изопрена в присутствии $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1–4) и $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пипериллен (5–8): традиционный способ ведения процесса (1, 5), формирование каталитической системы (3, 7) реакционной смеси (4, 8) и гидродинамическое воздействие на частицы катализатора (2, 6) в турбулентном режиме; $V/\text{Al}/\text{пипериллен} = 1/2, 4/5$; $C_V = 6$ ммоль/л; $C_M = 1,5$ моль/л, выдержка катализатора — 35 мин при 273 К

чительное влияние на скорость полимеризации, которая снижается с возрастанием вязкости. С целью достижения максимальной скорости полимеризации необходимо добиться наилучшего смешения катализатора с раствором мономера, по крайней мере, на входе в полимеризатор, где этого можно достигнуть практически без полимера. Это обстоятельство дополнительно подчеркивает преимущества установки трубчатого турбулентного предреактора перед объемным аппаратом смешения с большим временем пребывания реакционной смеси в зоне реакции для проведения основного процесса — стадии роста цепей.

При изменении способа проведения полимеризации изопрена в присутствии Ti--Al катализатора, в частности, использовании трубчатого турбулентного предреактора происходит изменение кинетических параметров процесса (табл. 3.7).

Анализируя изменение константы скорости реакции роста цепи, можно говорить об отсутствии значительного влияния условий проведения полимеризации на этот параметр, т. к. наблюдаемые изменения k_p сопоставимы с величиной ошибки ее определения (~20 %). Для всех методов проведения полимеризации, за исключением Ti–Al-пиперилена каталитической системы, при гидродинамическом воздействии (метод 2) k_m^o не изменяется и составляет порядка 0,2 л/моль·мин. В то же время, варьирование способа проведения полимеризации приводит к изменению константы скорости реакции передачи цепи на $Al(i-C_4H_9)_3$. Во всех случаях использование трубчатого турбулентного предреактора (методы 2–4) по сравнению с традиционным способом проведения полимеризации (метод 1) приводит к снижению k_{Al}^o .

Интенсивное перемешивание реакционной смеси в начальный момент процесса за счет использования трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции приводит к изменению кинетических параметров и при полимеризации бутадиена в присутствии катализатора $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$. Увеличение интенсивности перемешивания реакционной смеси в начальный момент полимеризационного процесса за счет использования трубчатого турбулентного предреактора приводит к росту выхода полибутадиена (рис. 3.13). С целью объяснения наблюдаемого ускорения полимеризации проведена оценка константы скорости реакции роста цепи k_p и концентрации активных центров (АЦ) C_a согласно методике, описанной в [211]. Расчеты показали, что увеличение скорости полимеризации происходит за счет роста в 1,7 раз концентрации активных центров в полимеризационной системе. Изменение способа проведения полимеризации практически не влияет на константу скорости реакции роста полимерной цепи. В то же время начальная скорость полимеризации с использованием турбулентного предреактора увеличивается до 4,6 раз, а не в 1,7 раз как следовало ожидать. Это, наряду с увеличением концентрации активных центров, можно объяснить

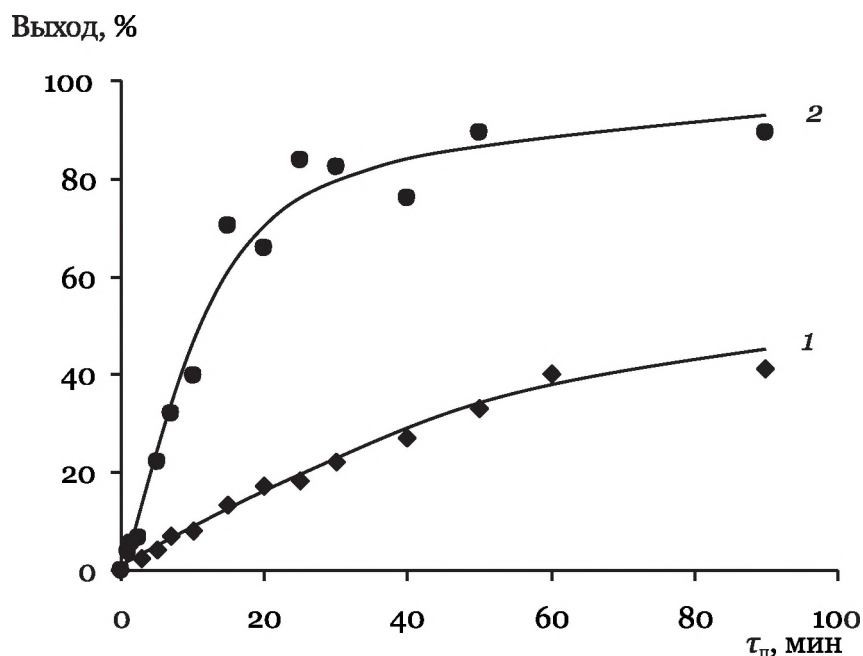


Рис. 3.13. Конверсионные кривые полимеризации бутадиена в присутствии катализатора $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при традиционном способе проведения процесса (1) и предварительном формировании реакционной смеси в турбулентном режиме (2): $\text{Al/Ti} = 1,8$; $C_{\text{Ti}} = 5$ ммоль/л; $C_{\text{M}} = 1,5$ ммоль/л; выдержка катализатора — 30 мин при 273 К

созданием однородной реакционной смеси с равномерным распределением частиц микрогетерогенного катализатора.

Хорошо известно, что изменение скорости реакции при увеличении интенсивности перемешивания свидетельствует о протекании элементарных стадий процесса в диффузионной области. Очевидно, что предварительное перемешивание реакционной смеси в турбулентном режиме при полимеризации изопрена и бутадиена на микрогетерогенной титановой каталитической системе способствует снижению диффузионных ограничений на стадии формирования поверхностной структуры катализатора.

Увеличение концентрации активных центров, согласно кинетической схеме полимеризации диенов, должно приводить к изменению средних ММ полидиенов, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

3.3.2.3. Влияние предварительного формирования реакционной смеси в турбулентном режиме на молекулярные характеристики полидиенов

Изменение способа проведения полимеризации оказывает существенное влияние на молекулярные характеристики полиизопрена, синтезируемого в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, в частности, среднемассовую M_w и среднечисленную M_n молекулярные массы. Гидродинамическое воздействие (*метод 2*) как на двухкомпонентную, так и трехкомпонентную Ti–Al каталитические системы приводит к увеличению M_w (рис. 3.14) и M_n (рис. 3.15). Аналогичные изменения средних ММ при использовании трубчатого турбулентного предреактора наблюдаются и при формировании каталитической системы и реакционной смеси в турбулентном режиме (*методы 3 и 4*). Зависимость молекулярной массы полимера от способа проведения процесса, в частности, предварительное турбулентное перемешивание на стадии формирования центров роста макромолекул в трубчатом предреакторе определяет дополнительные возможности для регулирования молекулярных характеристик полиизопрена.

Следует отметить, что только за исключением гидродинамического воздействия на двухкомпонентную Ti–Al каталитическую систему при полимеризации изопрена, во всех случаях наблюдается увеличение числа активных центров C_a (табл. 3.7). В соответствии с кинетической схемой процесса это должно приводить к снижению средней молекулярной массы *цис*-1,4-полиизопрена. Высокая концентрация активных центров при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме (*метод 4*) (табл. 3.7), по сравнению с традиционным способом проведения полимеризации (*метод 1*), определяет зависимость средних молекулярных масс от выхода *цис*-1,4-полиизопрена,

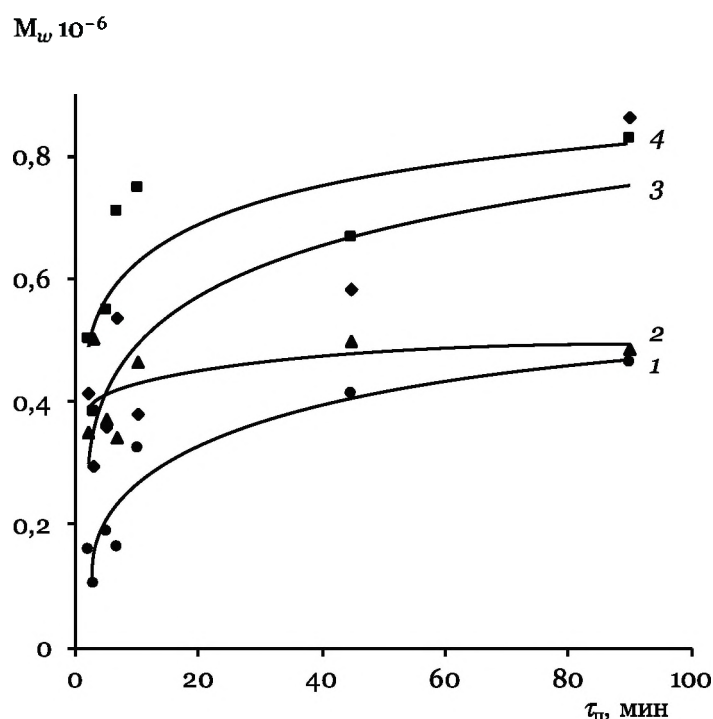


Рис. 3.14. Зависимость M_w от времени полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1, 3) и $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперил}$ (2, 4): традиционный способ (1, 2); гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (3, 4)

аналогичную «конверсионному» росту молекулярной массы (рис. 3.16). Видно, что при сравнимой конверсии мономера молекулярные массы полимера при разных способах проведения полимеризации практически совпадают. В остальных случаях использования трубчатого турбулентного предреактора при полимеризации изопрена на титановом катализаторе (методы 2 и 3), рост числа активных центров и, как следствие, скорости полимеризации не столь значителен. Поэтому при сравнимых конверсиях мономера наблюдается рост молекулярной массы по сравнению с традиционным способом полимеризации. Это является результатом превалирующего влияния турбулентного перемешивания. В общем случае получение *цис*-1,4-полиизопрена с более высокой молекулярной массой при использовании трубчатого турбулентного предреактора можно связать

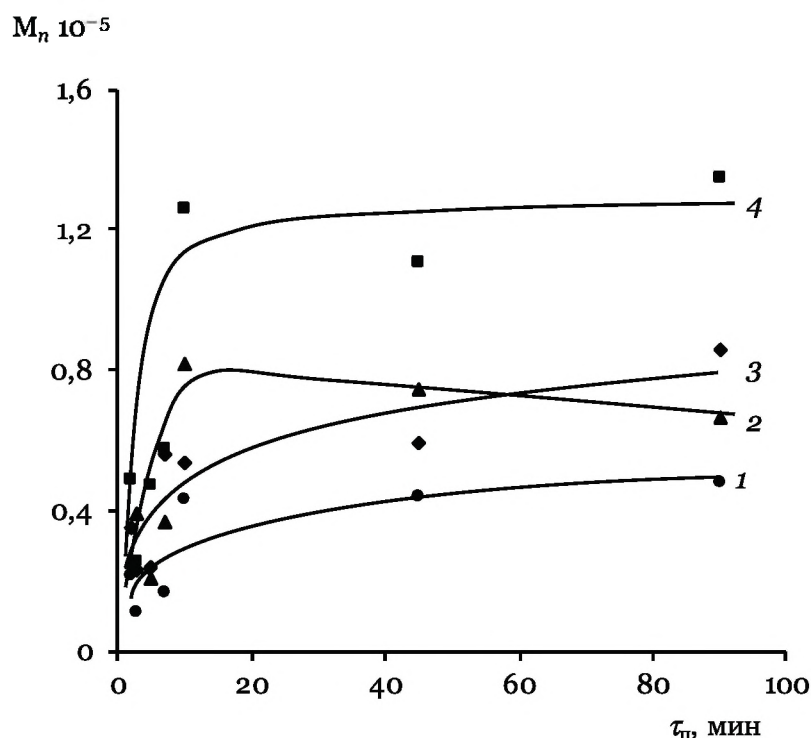


Рис. 3.15. Зависимость M_n от времени полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (1, 3) и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ – пиперилен (2, 4): традиционный способ (1, 2); гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (3, 4)

с уменьшением величины константы скорости реакции передачи цепи на $Al(i-C_4H_9)_3$ (табл. 3.7).

Изменение способа проведения полимеризации изопрена в присутствии титанового катализатора поразному влияет на ширину молекулярно-массового распределения. При гидродинамическом воздействии на двойную $Ti-Al$ каталитическую систему в турбулентном режиме формируется полимер с более широким ММР по сравнению с традиционным способом проведения полимеризации. Аналогичное изменение ширины ММР наблюдается и при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме. В то же время при гидродинамическом воздействии в турбулентном режиме на $Ti-Al$ каталитическую систему, модифицированную добавками диена, по сравнению с традиционным способом полимеризации формируется по-

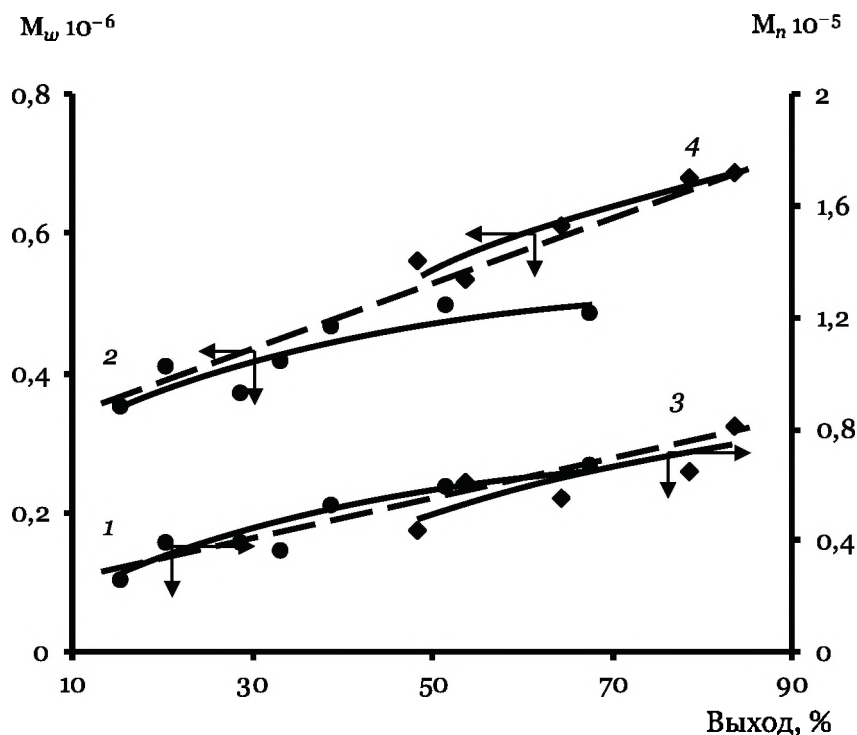


Рис. 3.16. Увеличение среднечисленной M_n (1, 3) и среднемассовой M_w (2, 4) молекулярных масс *цис*-1,4-полиизопрена на $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилеи катализаторе: 1, 2 — традиционный способ; 3, 4 — формирование реакционной смеси в турбулентном режиме

лимер с узким молекулярно-массовым распределением. *Цис*-1,4-полиизопрен с минимально возможной в условиях эксперимента шириной молекулярно-массового распределения синтезируется при формировании Ti–Al катализатора в турбулентном режиме (рис. 3.17), когда в трубчатом предреакторе происходит взаимодействия исходных гомогенных компонентов (растворы $TiCl_4$ и $Al(i-C_4H_9)_3$). Это определяется высоким значением среднечисленной молекулярной массы.

Предварительное формирование реакционной смеси в турбулентных потоках при полимеризации бутадиена в присутствии катализатора $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ приводит к значительному снижению среднемассовой ММ полибутадиена (рис. 3.18). При этом незначительное изменение среднечисленной ММ способствует получению полимера с узким ММР (рис. 3.19).

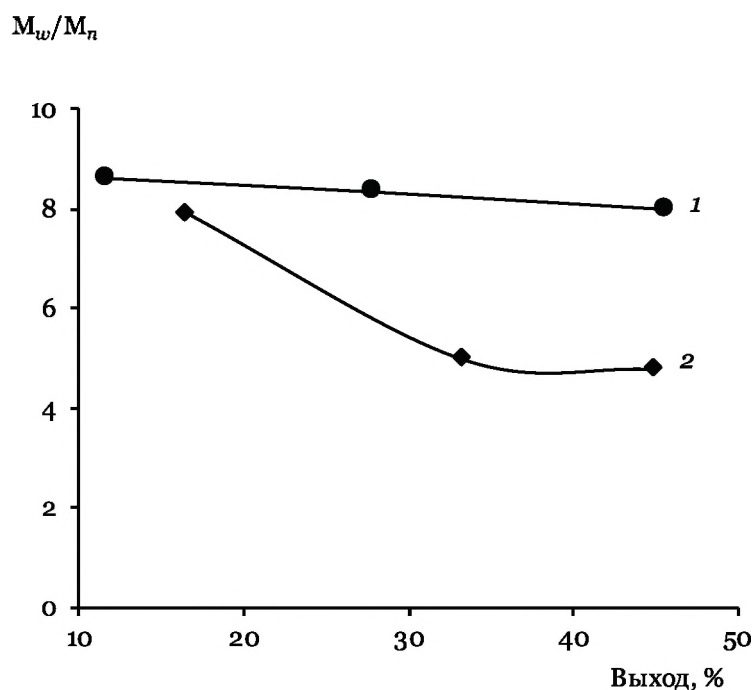


Рис. 3.17. Зависимость M_w/M_n от выхода при полимеризации изопрена в присутствии $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$: 1 — традиционный способ (метод 1); 2 — формирование каталитической системы в турбулентных потоках (метод 3)

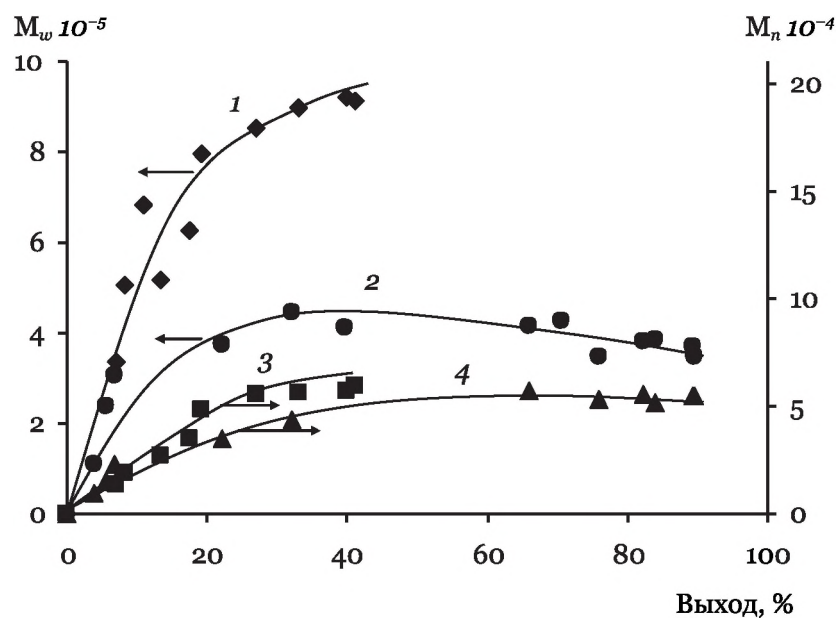


Рис. 3.18. Зависимость среднемассовой M_w (1, 2) и среднечисленной M_n (3, 4) молекулярных масс от выхода полибутадиена в присутствии $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$: 1, 3 — традиционный способ; 2, 4 — предварительное формирование реакционной смеси в турбулентных потоках

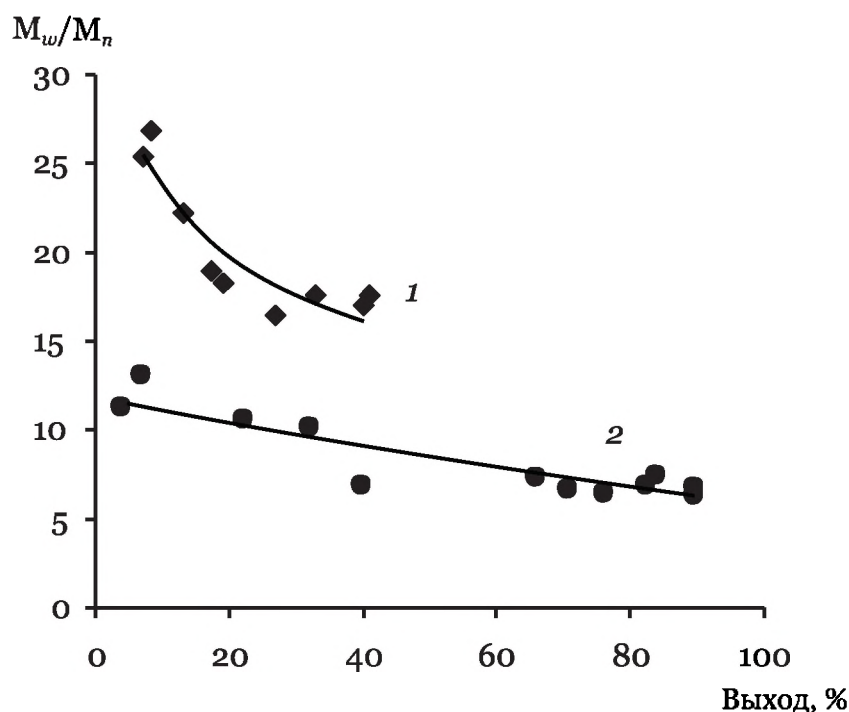


Рис. 3.19. Зависимость индекса полидисперсности M_w/M_n от выхода полибутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$: 1 — традиционный способ; 2 — предварительное формирование реакционной смеси в турбулентных потоках

При традиционном способе ведения полимеризации кривые ММР полибутадиена имеют мономодальный характер, и с увеличением конверсии мономера смещаются в высокомолекулярную область без существенного изменения ширины распределения. Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в турбулентных потоках в начальный момент полимеризации определяет получение полимера с мономодальным ММР и конверсионным смещением кривых в низкомолекулярную область с ростом конверсии.

Значительное увеличение скорости полимеризации диенов в присутствии микрогетерогенных катализаторов Циглера–Натта позволяет в условиях промышленного производства снизить расход дорогостоящего катализатора и регулировать молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов. В частности, для полимеризации бутадиена в при-

сутствии титанового катализатора с начальной скоростью 0,0175 моль/л·мин, реализуемой при традиционном способе ведения процесса с концентрацией катализатора $C_{\text{Ti}} = 5$ ммоль/л, использование турбулентного предреактора определяет возможность снижения расхода каталитического комплекса в 1,7 раз (на величину увеличения концентрации АЦ). Происходящее при этом перераспределение типов активных центров приводит к получению полимера с такой же как и в традиционном способе, но с более высокой концентрацией катализатора ($C_{\text{Ti}} = 5$ ммоль/л) среднемассовой молекулярной массой (рис. 3.20). Снижение индекса полидисперсности полибутадиена при снижении концентрации катализатора и формировании реакционной смеси в турбулентном режиме определяется более высокой среднечисленной молекулярной массой.

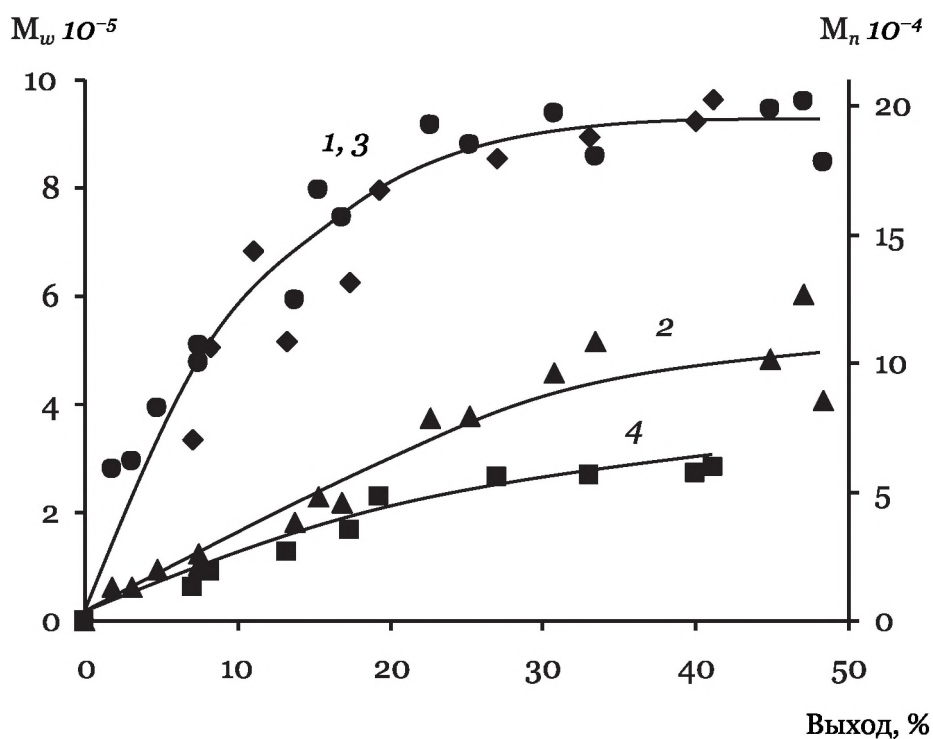


Рис. 3.20. Конверсионное изменение среднемассовых (1, 3), среднечисленных (2, 4) молекулярных масс полибутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$: 1, 4 — традиционный способ ($C_{\text{Ti}} = 5$ ммоль/л); 2, 3 — предварительное формирование реакционной смеси в турбулентном режиме ($C_{\text{Ti}} = 3$ ммоль/л)

Крупнотоннажный синтетический каучук изопреновый марки СКИ-3, получаемый на титан-алюминиевых катализаторах Циглера–Натта, преимущественно используется для производства автомобильных шин, транспортных лент, промышленных и медицинских товаров. Эксплуатационные характеристики изделий на основе *цис*-1,4-полиизопрена и области их использования в значительной степени определяются молекулярными характеристиками макроцепей, в частности, содержанием нерастворимой фракции в полимере (гель-фракции), количество которой достигает 10–20 % [214]. В частности, при снижении содержания нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене резиновые смеси на его основе можно перерабатывать методом литья, а резины на основе СКИ-3 с низким содержанием гель-фракции имеют большую клейкость и меньшую усадку.

В [215, 216] предполагается, что нерастворимая фракция полиизопрена не является сшитым полимером, содержащим поперечные связи, а представляет собой конгломераты отдельных макромолекул. По мере роста полимерной цепи макромолекула (в зависимости от термодинамических свойств системы «полимер–растворитель») уходит в раствор, а частично (в результате сорбции) удерживается на поверхности катализатора. При этом возникает так называемая полимер-катализаторная частица. Если размеры частиц катализатора малы, а число вырастающих макромолекул достаточно велико, то на поверхности частиц катализатора создается высокая поверхностная плотность концов полимерных молекул, что приводит к увеличению вероятности протекания реакции сшивки.

В работе [217] показано, что образование гель-фракции при стереоспецифической полимеризации диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта связано с протеканием вторичных процессов катионного характера с участием полимерной цепи вблизи твердой поверхности гетерогенного катализатора. Наиболее вероятными являются реакции внутримолекулярного взаимодействия двойных связей готовой полимерной цепи. Это подтверждается тем, что многие комплексные катализа-

торы (например, $\text{TiCl}_4\text{--AlR}_3$ и др.) весьма активны в реакциях раскрытия изолированных двойных связей по катионному механизму. Направление этих реакций зависит от концентрации полимерных молекул: при малых концентрациях реакция носит внутримолекулярный характер, т. е. происходит циклизация части макромолекулы; при высокой концентрации идут одновременно процессы циклизации и случайного сшивания различных макромолекул. Во втором случае возникают звездообразные и статистически разветвленные кластерные структуры (полимерные частицы), для дальнейшего существования которых наличие исходного ядра катализатора уже не является обязательным условием.

Если концентрация частиц в растворе мала и среднее расстояние между ними больше, чем средний квадрат расстояния между концами образующихся макромолекул, то в процессе полимеризации существуют только исходные полимер-катализаторные частицы [215]. Если размеры макромолекул соизмеримы с расстоянием между частицами, то возникает вероятность попадания свободного конца макромолекулы, образовавшейся на одной частице, на поверхности соседней частицы катализатора, где она может связываться с макромолекулами, выросшими на этой частице. В результате возникают вторичные полимеркатализаторные частицы, которые имеют звездообразное строение. Образование заметного количества макромолекул с высокой молекулярной массой (300 000) происходит с самого начала полимеризации и идет параллельно с процессом диспергирования частиц катализатора. Поэтому, в данном случае вероятность связывания частиц катализатора именно на стадии диспергирования (когда они расположены близко) весьма высока. Это приводит к образованию сшитого полимера. Для предотвращения связывания частиц катализатора, важно на этой стадии полимеризации снизить молекулярную массу образующихся макромолекул.

Использование трубчатого турбулентного предреактора, установленного до объемного аппарата-полимеризатора

с большим временем пребывания, при полимеризации изопрена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ приводит к изменению дисперсного состава гетерогенного катализатора, в частности, снижению размеров частиц каталитически активного осадка. Это может изменять содержание нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене, что позволит разработать способ снижения количества гель-фракции в изопреновом каучуке и улучшения эксплуатационных характеристик продуктов, получаемых на его основе.

Методика дезактивации катализатора, используемая в работе [218], включала интенсивное механическое воздействие как на раствор полимера, так и на реакционную смесь при осаждении высокомолекулярного вещества. В этом случае происходит разрушение физического «геля» и результаты анализа нерастворимой фракции *цис*-1,4-полиизопрена отражают содержание гель-фракции, образованной химически сшитыми макромолекулами (химический «гель»). В пользу этого свидетельствуют данные по содержанию нерастворимой фракции в полиизопрене, синтезируемом по различным методам (рис. 3.21). Сопоставимые результаты по содержанию нерастворимой фракции в полимере, определенное в статических и динамических условиях, свидетельствует об образовании химически связанных разветвленных структур.

С увеличением выхода полимера происходит рост содержания нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене (рис. 3.22). При гидродинамическом воздействии на частицы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ катализатора в турбулентном режиме (рис. 3.22, кривая 2) по сравнению с традиционным способом проведения полимеризации (кривая 1) наблюдается незначительное снижение содержания гель-фракции в полимере. Минимальное количество нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене, полученном в присутствии двойной $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ каталитической системы, наблюдается при формировании катализатора в турбулентном режиме (кривая 3), когда в трубчатом турбулентном предреакторе протекает быстрая реакция вза-

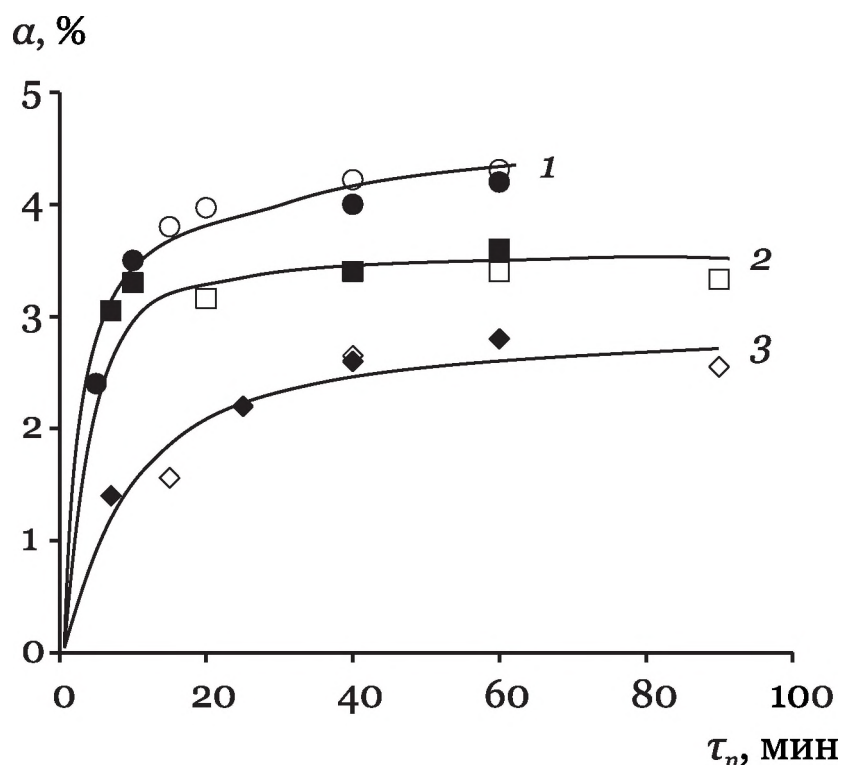


Рис. 3.21. Содержание нерастворимой фракции α в полиизопрене, полученном в присутствии $\text{VOCl}_3\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперилен: традиционный способ (1), формирование реакционной смеси (2) и каталитической системы (3) в турбулентном режиме при определении в статическом (●■◆) и динамическом (○□◇) режиме

имодействия исходных гомогенных компонентов с образованием каталитически активного осадка. Модификация $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ катализатора добавками диена (пиперилен) при сравнимых условиях полимеризации и конверсии мономера приводит к снижению количества гель-фракции (рис. 3.22, кривые 1 и 4; 2 и 5). Кроме того, при гидродинамическом воздействии на модифицированную каталитическую систему в турбулентном режиме наблюдается более значительное снижение содержания гель-фракции по сравнению с катализатором, приготовленным в отсутствие модификатора.

В зависимости от способа проведения полимеризации, в частности, использования трубчатого турбулентного предреактора, происходит изменение молекулярных масс *цис*-1,4-по-

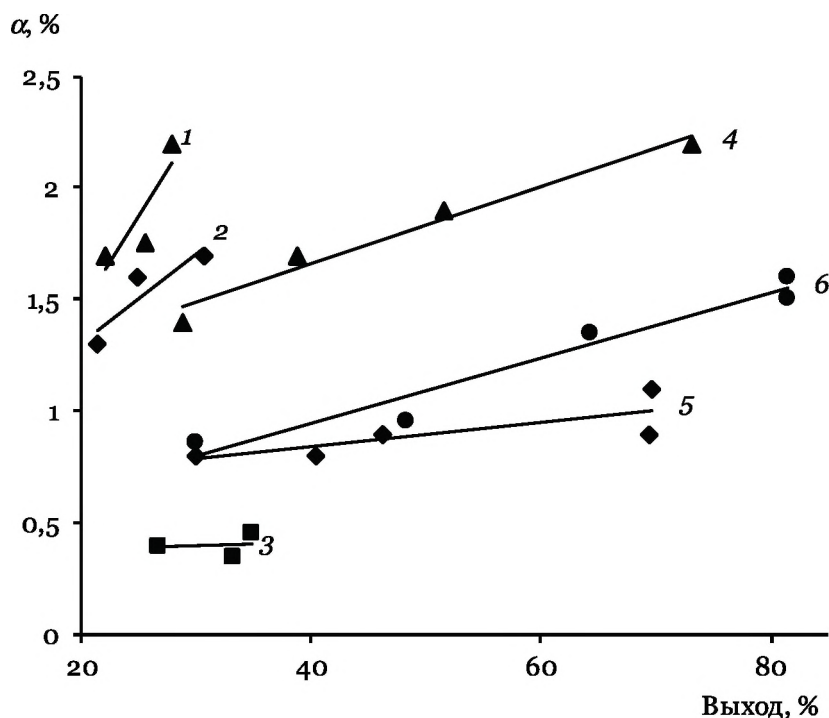


Рис. 3.22. Зависимость содержания гель-фракции α от выхода цис-1,4-полиизопрена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1–3) и $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{--пиперил}$ (4–6): традиционный способ (метод 1) (1, 4); гидродинамическое воздействие на частицы катализатора (метод 2) (2, 5), формирование каталитической системы (метод 3) (3) и реакционной смеси (метод 4) (6) в турбулентном режиме ($\text{Ti}/\text{Al}/\text{пиперил} = 1/1,25/2$ (мольные доли), растворитель — толуол, $C_{\text{Ti}} = 6$ ммоль/л, $C_{\text{M}} = 1,5$ моль/л, 298 K)

лизопрена, числа центров роста макромолекул и скорости полимеризации. Параметром, объединяющим эти характеристики процесса, является число макроцепей, приходящихся на один активный центр. Как следствие, представилось целесообразным оценить взаимосвязь содержания нерастворимой фракции в полимере с числом макромолекул, приходящихся на один активный центр.

Число полимерных цепей в реакционной смеси (N) можно рассчитать как

$$N = C_{\text{M}}U / P_n, \quad (3.38)$$

где C_{M} — начальная концентрация мономера; U — выход полимера; P_n — среднечисленная степень полимеризации.

Соответственно, число полимерных цепей, приходящихся на один активный центр (n) определяется по следующей зависимости:

$$n = \frac{C_m U}{P_n C_a}, \quad (3.39)$$

где C_a — число активных центров.

В соответствии с (3.38) при увеличении выхода полимера растет число макроцепей, находящихся в реакционной смеси и, как следствие, вероятность протекания вторичных процессов в полимерных цепях, в частности, реакций сшивки. В конечном итоге это приводит к получению полимера с высоким содержанием гель-фракции, что наблюдается экспериментально (рис. 3.22). В то же время, обобщение данных по содержанию нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене, полученном на двойной $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и модифицированной $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ -пипериле каталитических системах, а также при различных способах полимеризации, позволило выявить общую зависимость этой характеристики полимера от числа макроцепей, приходящихся на один активный центр n (рис. 3.23).

Известно, что активные центры стереоспецифической полимеризации изопрена в присутствии катализатора на основе TiCl_4 и $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ находятся на дефектах кристаллической решетки $\beta\text{-TiCl}_3$ [215]. В соответствии с (3.39) это определяет взаимосвязь содержания нерастворимой фракции в полимере с радиусом частиц гетерогенного катализатора, полученного по результатам седиментационного анализа (рис. 3.24). Снижение радиуса частиц гетерогенного катализатора приводит к уменьшению содержания нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене. В свою очередь, на размеры частиц катализатора и, как следует из рис. 3.24, содержание нерастворимой фракции в полимере можно воздействовать как за счет модификации каталитической системы добавками диена, так и при форми-

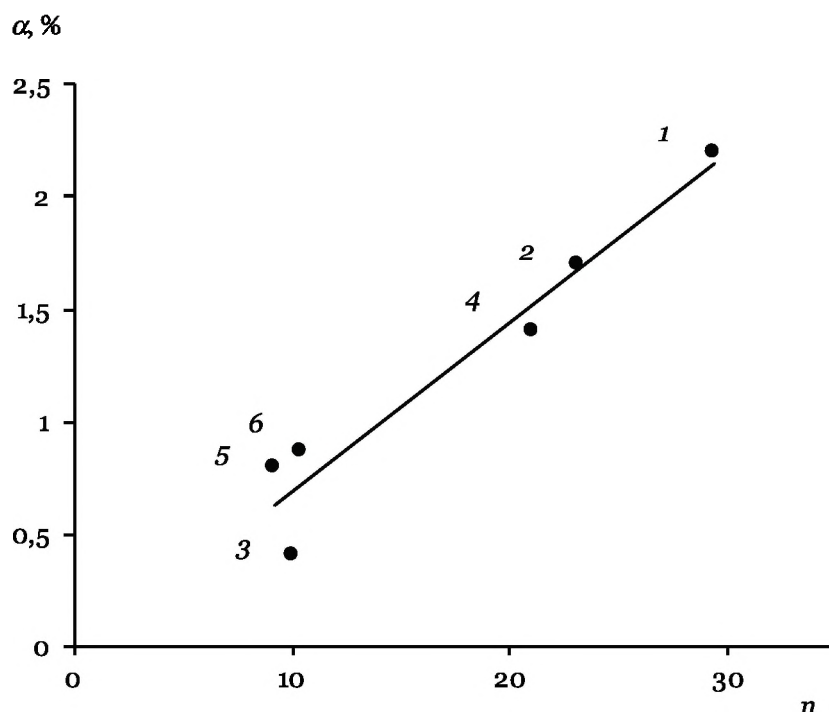


Рис. 3.23. Зависимость содержания гель-фракции α в *цис*-1,4-полиизопрене от числа макромолекул, приходящихся на один активный центр n , при полимеризации в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (1–3) и $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пипериден (4–6): традиционный способ (метод 1) (1, 4); гидродинамическое воздействие на частицы катализатора (метод 2) (2, 5), формирование каталитической системы (метод 3) (3) и реакционной смеси (метод 4) (6) в турбулентном режиме (выход полимера 30 %)

ровании $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ катализатора в турбулентном режиме. Как видно из рис. 3.23, минимальное число цепей, приходящихся на один активный центр и содержание гель-фракции наблюдается при формировании каталитической системы в турбулентном режиме, когда протекает быстрая химическая реакция с образованием мелкодисперсного каталитически активного осадка. Очевидно, что дальнейшее снижение размеров частиц катализатора (рис. 3.24) должно приводить к уменьшению содержания нерастворимой фракции в *цис*-1,4-полиизопрене. Это подтверждается отсутствием гель-фракции в полимере, полученном на лантанидных катализаторах, являющихся псевдогомогенными.

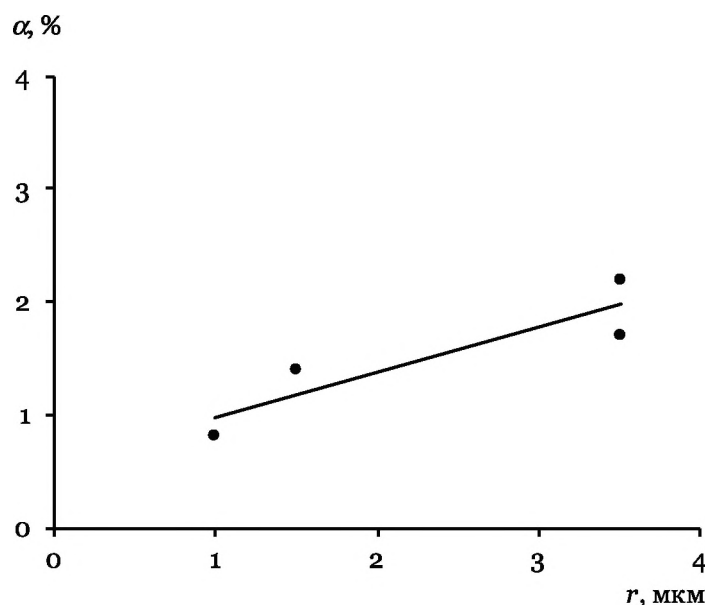


Рис. 3.24. Зависимость содержания гель-фракции α от радиуса частиц титан-алюминиевого катализатора r

Очевидно, что выявленная зависимость (рис. 3.24) определяется тем, что при снижении размеров частиц катализатора полимерная оболочка на их поверхности, состоящая из растущих макромолекул, становится близка к мономолекулярному адсорбционному слою. В этом случае снижается вероятность катионной реакции взаимодействия внутренних двойных связей соседних макромолекул вблизи активного центра на твердой поверхности катализатора, приводящее к образованию сшитых структур. В пользу этого свидетельствуют результаты работ [215, 216], где показано, что, чем меньше размеры частиц катализатора, тем больше полимерная оболочка (в мономолекулярном слое толщина адсорбционного слоя приближается к длине макромолекулы), а растущие макромолекулы в этих частицах связаны с поверхностью гетерогенного катализатора одним концом. Очевидно, что полученные закономерности изменения гель-фракции, образованной химически сшитыми макромолекулами (химический «гель»), справедливы и для нерастворимой фракции на основе физически связанных макроцепей (физический «гель»).

При формировании катализатора на основе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ в турбулентном режиме, за исключением метода 3, практически не изменяется микроструктура полиизопрена (табл. 3.8). Во всех случаях формируется высокостереорегулярный полимер. Полимеризация изопрена в присутствии Ti-Al катализатора, полученного при взаимодействии исходных гомогенных компонентов в трубчатом турбулентном предреакторе, приводит к получению полимера с повышенным содержанием *цис*-1,4-звеньев (до 96,8 %) и более низким содержанием 1,4-*транс* и 3,4-звеньев (1,7 и 1,5 % соответственно).

Таблица 3.8

Микроструктура полиизопрена, полученного в присутствии Ti-Al катализатора

Катализатор	Метод проведения полимеризации	Содержание звеньев, %		
		1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	3,4
Ti-Al	1	94,9	3,2	1,9
	2	94,0	4,2	1,8
	3	96,8	1,7	1,5
Ti-Al-пиперилен	1	94,8	3,3	1,9
	2	95,6	2,9	1,5
	4	94,4	4,0	1,6

Современные теоретические представления о полимеризации диенов на катализаторах Циглера–Натта базируются на принципах полицентровости каталитических систем [219]. Значительные изменения в молекулярно-массовых характеристиках полиизопрена и полибутадиена при формировании микрогетерогенного титанового катализатора в турбулентном режиме определяет целесообразность анализа распределения центров роста макромолекул именно по кинетической активности.

3.3.2.4. Полицентровость каталитических систем в полимеризационных процессах

Известно, что центральным вопросом теории каталитической полимеризации является вопрос о строении активного центра. В результате развития экспериментальных исследований и теоретических разработок в области ионной и ионно-координационной полимеризации непредельных соединений в настоящее время получено много новых сведений о природе активных центров, например, [220–223]. Важнейшим в этом смысле является представление о полицентровости каталитических систем. Данная проблема в настоящее время приобретает большое значение [219]. От единичных примеров существования различных типов активных центров в некоторых каталитических системах исследователи подошли к пониманию того, что только в редких случаях каталитические системы могут рассматриваться как состоящие из активных центров только одного вида.

На наличие нескольких типов активных центров на поверхности гетерогенных каталитических систем, проявляющих различную стереоспецифичность, либо кинетическую активность, указывалось неоднократно [224–226]. Такой вывод был сделан на основании изучения кинетических закономерностей полимеризации, изменения ММ и ММР, стереорегулярности и композиционной неоднородности получаемых полимеров [6, 192, 211]. Это главным образом работы по полимеризации олефинов на гетерогенных каталитических системах.

В отличие от гетерогенных каталитических систем, для микрогетерогенных и особенно для гомогенных систем наличие нескольких типов активных центров проявляется не в столь явном виде. Однако большинство тезисов, на основании которых строятся представления о полицентровости гетерогенных катализаторов, сохраняются и в этом случае, поскольку остаются причины, вызывающие появления нескольких типов активных центров [227].

Очевидно, что выявление различных типов активных центров, нахождение функции распределения их по кинетической неоднородности и стереоспецифичности действия, установление числа и кинетических параметров активных центров каждого типа для конкретных полимеризационных систем позволит расширить теоретические представления в области механизма ионной и ионно-координационной полимеризации. Кроме того, это создаст возможность оптимизировать процессы полимеризации с целью получения полимеров с заданными молекулярными характеристиками (микроструктурой, ММ, ММР и т. д.).

В работе [219] обобщены имеющиеся сведения о существовании различных типов активных центров каталитических систем с целью выявления общих закономерностей и специфических особенностей проявления полицентровости в процессах ионной и ионно-координационной полимеризации непредельных соединений.

Прежде всего необходимо определить причины возникновения неоднородности каталитических систем в процессах ионной и ионно-координационной полимеризации непредельных соединений.

Дефекты кристаллической решетки и распределение частиц гетерогенных каталитических систем по степени дисперсности. Для гетерогенных каталитических систем наличие различных типов активных центров прежде всего согласуется с представлениями об отсутствии эквипотенциальности на любой твердой поверхности [228]. Известно, что при гетерогенной полимеризации, протекающей по ионному и ионно-координационному механизмам, полимерная цепь связана с атомом переходного металла на поверхности катализатора, причем рост цепи происходит путем внедрения молекул мономера между атомом и растущей цепью [229]. Поэтому наличие дефектов кристаллической решетки, шероховатостей на поверхности катализатора не может не приводить к проявлению им различной кинетической активности.

Любая гетерогенная каталитическая система имеет определенное распределение частиц катализатора по степени дисперсности. Как показано в работе [215], при полимеризации изопрена на $\text{MgH}_2/\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_2\text{H}_5)_3$ исследованные полимеризационные системы состояли из свободных макромолекул и молекул, содержащих частицы катализатора различного размера. Более того, дисперсность катализатора менялась в ходе полимеризации. В начальный период полимеризации полиизопрен имел более широкое ММР, что являлось следствием существования, по мнению авторов, различных типов активных центров, расположенных на поверхности больших или мелких частиц катализатора. По мере увеличения количества заполимеризовавшегося мономера происходило дополнительное диспергирование частиц, содержащих полимер и катализатор, и разница в их размерах нивелировалась. В результате ММР полиизопрена сужалось.

Рост активности катализатора Циглера–Натта при увеличении удельной поверхности $\delta\text{-VCl}_3$, входящего в качестве компонента в состав каталитической системы, за счет дополнительного измельчения на шаровой мельнице отмечается в работе [230].

Анализ закономерностей полимеризации этилена на каталитической системе $\text{MgH}_2/\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_2\text{H}_5)_3$ показал [231], что катализатор проявляет наибольшую активность (растут скорость полимеризации, концентрация активных центров, выход полимера) при меньшем содержании титана и большей площади поверхности катализатора. С уменьшением площади поверхности катализатора падает число активных центров, что и является причиной значительного уменьшения активности катализатора. Таким образом, авторы указывают на то, что имеется взаимозависимость между содержанием титана, площадью поверхности катализатора, его активностью и концентрацией активных центров. Однако при падении содержания титана и площади поверхности в 2 раза, активность катализатора уменьшается практически в 10 раз. Это, по мнению авто-

ров, свидетельствует о том, что существуют высокоактивные центры, гибель которых происходит в первую очередь, и центры, не способные вести полимеризацию с высокой скоростью.

Сложность состава каталитических систем. Многие реальные каталитические системы имеют сложный состав. При ионной полимеризации в каталитической системе могут находиться в равновесии друг с другом контактные ионные пары, сольватно разделенные ионные пары, свободные ионы и агрегированные частицы. Наличие в реакционной системе активных центров с различной реакционной способностью будет оказывать влияние на молекулярные характеристики образующихся полимеров, особенно на вид кривых ММР.

Тип ионных частиц во многом определяется природой растворителя, его диэлектрической проницаемостью [36]. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в углеводородах, может наблюдаться ассоциация ионов. Изучение зависимости стереонаправленности и кинетики полимеризации диенов под влиянием литийалкилов от концентрации инициатора показало [232], что в актах роста цепи участвует только мономерная форма литийорганического соединения. На ассоциированных частицах рост цепи или не наблюдается, или происходит очень медленно, но в системе существует равновесие ассоциированные частицы \leftrightarrow неассоциированные ионы. Небольшие добавки электронодоноров резко увеличивают содержание боковых 1,2- и 3,4-звеньев в цепи полидиена, а сильно сольватирующие соединения ведут к образованию полимеров, содержащих преимущественно 1,2-звенья. Однако при полимеризации изопрена на натрий- и литийорганических катализаторах в толуоле рост цепи происходил как на мономерных, так и на ассоциированных активных центрах. Сложный характер зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора — этилгексил-натрия (при концентрациях 0,002–0,01 моль/л порядок по инициатору дробный, а при более высоких концентрациях приближается к единице) свидетельствует, по мнению авторов [233], о существовании

в системе нескольких типов активных центров. В то же время при полимеризации в гептане рост цепи происходил преимущественно на ассоциированных формах активных центров.

В работе [234] при исследовании кинетики сополимеризации α -метилстирола со стиролом в гексане под действием $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ) предполагается, что в реакции роста цепи участвуют свободные активные центры, а также связанные в комплексы с одной или двумя молекулами ТГФ. О наличии четырех типов активных центров полимеризации α -метилстирола, инициированной $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ в циклогексане в присутствии небольших количеств ТГФ, сообщается в работе [235]. Авторы этой работы считают, что в состоянии равновесия в системе находятся активные центры в форме мономеров, димеров, а также комплексов мономеров с одной или двумя молекулами ТГФ. При изучении влияния добавки этилбензоата на процесс полимеризации смеси бутена-1 с изобутиленом под действием $\text{TiCl}_3\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ делается вывод [236], что катализатор содержит как координационные, так и катионные активные центры, работающие независимо друг от друга.

Наличие в реакционной системе различных ионных частиц, а следовательно, центров разной реакционной способности, должно определять значения констант скорости реакций роста и обрыва цепи. Присутствие ассоциированных, неассоциированных, изомерных форм частиц каталитических систем, влияние электролитической диссоциации, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию каталитических комплексов, являются причинами появления различных центров в ионных каталитических системах.

Хорошо известно [192, 220], что в случае полимеризации на ионно-координационных каталитических системах стереоспецифичность активных центров определяется в первую очередь природой переходного металла и его валентным состоянием. В настоящее время подтверждается возможность существования в составе каталитической системы соединений

переходных металлов, отвечающих их различным степеням окисления [237]. Понятно, что в этом случае каталитические центры, в состав которых входят соединения металлов различной степени окисления, будут проявлять и отличную друг от друга стереоспецифичность действия.

Сложность строения каталитического комплекса особенно проявляется для каталитических систем на основе $4f$ -элементов. Эти соединения обладают высоким координационным числом — от 8 до 12. На свободные координационные места могут претендовать молекулы растворителя, мономера, электронодонорного лиганда, сокатализатора. Возможность таких взаимодействий подтверждается разными значениями кинетических констант, получаемых при варьировании условий полимеризации, природы компонентов каталитической системы, способа ее формирования [238].

Алюминийорганическое соединение наряду с выполнением роли алкилирующего агента и передатчика цепи участвует в образовании активных центров [190]. Кроме того, изменение содержания компонентов, температуры, способа формирования каталитических систем оказывает заметное влияние на ММР. Учитывая эти факты, можно предположить, что все они являются следствием существования различных типов активных центров, формирующихся в результате лигандного обмена у центрального атома лантанида. Кроме того, нельзя отрицать возможность протекания реакций перераспределения лигандов, а следовательно, и активных центров в ходе полимеризации.

Следствием неоднородности активных центров ионных и ионно-координационных каталитических систем являются следующие факторы [219]: широкое распределение сополимеров по составу и стереорегулярности; неоднородность полиолефинов по стереорегулярности и молекулярной массе; неоднородность полидиенов по стереорегулярности и молекулярной массе; наличие широкого молекулярно-массового распределения полимеров.

Распределение сополимеров по составу и стереорегулярности. На многообразие (разнотипность) активных центров указывает широкое распределение по составу сополимеров, а также наличие полимерных фракций с различной стереорегулярностью. Так в работе [226] рассматривался вопрос о распределении сополимеров по составу при полимеризации на гетерогенных катализаторах, как следствие распределения активных центров по стереоспецифичности и активности. Проведены исследования состава фракций этилен-пропиленовых сополимеров, полученных при использовании гетерогенной каталитической системы $VCl_3-Al(C_2H_5)_3$ и гомогенной системы $V(Ac)_3-Al(i-C_4H_9)_2Cl$. Имело место широкое распределение содержания этиленовых звеньев во фракциях сополимеров, особенно в случае использования гетерогенной каталитической системы. Сделано предположение о наличии взаимосвязи между стереоспецифичностью каталитических центров и кинетическими параметрами сополимеризации на этих центрах.

Изучая сополимеризацию этилена и пропилена на ванадиевых и титановых катализаторах различного состава, авторы [239] пришли к выводу, что исследуемые каталитические системы содержат два или три типа активных центров. Вывод был сделан на основании анализа кривых ММР, спектроскопии ЯМР ^{13}C и данных фракционирования сополимеров по составу. Анализ большого числа фракций сополимеров, полученных растворением в нескольких растворителях при различных температурах, показал наличие нескольких типов активных центров, отличающихся как по стереоспецифичности действия, так и по реакционной способности. Результаты фракционирования сополимеров в сочетании с данными гель-хроматографии, как считают авторы работы [239], указывают на наличие двух-трех типов активных центров.

Изучение сополимеризации этилена и гексена-1 на каталитической системе, формирующейся при взаимодействии $Mg(C_2H_5)Cl$, ТГФ и $TiCl_4$ в процессе нанесения на SiO_2 и без но-

сителя в присутствии водорода, показало, что катализаторы отличаются широким распределением активных центров по константе сополимеризации r_1 , величина которой изменялась от 5–7 до 2000 [240]. Самым узким распределением обладали нанесенные на SiO_2 катализаторы, а самым широким — катализаторы, полученные с промежуточными значениями соотношений $\text{Ti}:\text{Mg}$. В результате было сделано предположение о существовании нескольких групп активных центров, различающихся по относительной реакционной способности в сополимеризации, по ММ получаемых сополимеров и по стабильности. Центры с самой высокой способностью к сополимеризации данных мономеров образуются и гибнут быстро, причем они производят низкомолекулярный сополимер. Кинетически стабильные центры, напротив, производят высокомолекулярные линейные цепи. Дезактивируются преимущественно центры первого типа, что приводит к уменьшению доли α -олефиновых звеньев в сополимере, но при этом увеличивается ММ сополимеров.

При сополимеризации пропилена и бутена-1 на гетерогенных катализаторах, состоящих из TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, сделан вывод о наличии активных центров, различных по характеру формирования изотактических структур [241]. В то же время остался не решенным вопрос, имеет ли место различное число групп (типов) активных центров или в процессе полимеризации происходит изменение характера их действия.

Неоднородность полиолефинов и полидиенов по стереорегулярности и молекулярной массе. Полиолефины, полученные на комплексных катализаторах Циглера–Натта, представляют собой продукты, неоднородные как по стереорегулярности, так и по молекулярной массе. Причиной такой нерегулярности является существование в этих катализаторах, с одной стороны, неоднородности активных центров каталитической системы по стереоспецифичности действия, с другой — их кинетической неоднородности (реакционной способности).

В работе [242] изучено влияние внешних и внутренних доноров на состав полимерных фракций и их стереорегулярность при полимеризации пропилена на титан-магниевого каталитических системах. Предполагалось существование трех типов активных центров: аспецифические с двумя координационными вакансиями, изоспецифические активные центры — с одной координационной вакансией и изоспецифические центры, образованные комплексообразованием доноров с одной из координационных вакансий аспецифических активных центров.

Как и для полиолефинов, для полидиенов имеются сведения о существовании взаимосвязи между кинетической неоднородностью и неоднородностью по стереорегулярности. В работе [243] для фракций полибутадиена, полученного на π -аллильных комплексах никеля, установлена взаимосвязь микроструктуры и ММ полимера. Показано, что чем ниже ММ фракций, тем выше содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев, и, чем больше ММ, тем выше содержание 1,4-*цис*-звеньев. Проведенные в работе [244] исследования подтверждают наличие симбатности в изменении ММ и микроструктуры полибутадиена, получаемого на *цис*-регулирующей никельсодержащей каталитической системе. К понижению ММ и увеличению содержания 1,4-*транс*-звеньев приводят рост концентрации соединений никеля и алюминия, температуры, а также уменьшение концентрации бутадиена. В работах Б. А. Долгопоска высказано предположение о роли реакции антисинизомеризации активного центра в процессах стереорегулирования диенов. Снижение концентрации бутадиена при его полимеризации на каталитических системах $\text{TiI}_2\text{Cl}_2\text{--AlR}_3$, $\text{CoCl}_2\text{--AlR}_2\text{Cl}$ и $\text{Ni}(\text{OCOC}\text{Cl}_2)_2\text{--Ni}\pi\text{--RCl}$ приводило к повышению содержания в полимере *транс*-звеньев вследствие уменьшения скорости реакции роста цепи и возрастания роли реакции *анти-син*-изомеризации. *Цис*-регулирующие структуры активных центров характеризуются более высокой скоростью полимеризации и формированием макромолекул большей ММ [245].

Взаимосвязь ММ и микроструктуры отмечают и авторы работы [246] для фракций диенов, полученных на комплексных катализаторах Циглера–Натта. Содержание *цис*-1,4-звеньев во фракциях падает с уменьшением их ММ. Весьма значительное снижение содержания 1,4-*цис*-звеньев имело место в области $ММ < 2 \cdot 10^4$ (с 90 до 70 %). Авторы высказывают предположение, что в связи с гетерогенностью катализатора возможно образование активных центров, различающихся по константам скоростей реакций роста и *анти-син*-изомеризации, причем во всех случаях на более активных центрах наблюдается образование макромолекул с большим содержанием 1,4-*цис*-звеньев и большей ММ.

Однако наличие такой взаимосвязи не является прерогативой только гетерогенных каталитических систем, что показано на примере полимера, полученного полимеризацией транс-пиперилена на *цис*-регулирующей каталитической системе $NdCl_3 \cdot 3ТБФ$ (ТБФ — трибутилфосфат)— $Al(i-C_4H_9)_3$, в гептане и толуоле [245]. В этом случае использовали катализатор, отмытый от свободного триизобутилалюминия, и полимеризационная система после добавления мономера становилась однородной, а полученный полипиперилен характеризовался неоднородностью как по ММ, так и по микроструктуре. Кроме того, с уменьшением ММ содержание 1,4-*цис*-звеньев значительно падало, особенно в случае полимеризации в толуоле. Такая связь неоднородности по микроструктуре и ММ полимера проявляется для образцов, полученных на разных стадиях конверсии мономера. Причиной неоднородности данных полимеров является наличие одновременно функционирующих активных центров с различной реакционной и стереорегулирующей способностью.

Наличие широкого и полимодального молекулярно-массового распределения получаемых полимеров. Во многих случаях ионной и ионно-координационной полимеризации получаемые полимеры обладают широким ММР, а иногда имеют явно выраженное би- или три-модальное рас-

пределение. Наличие широкого ММР может свидетельствовать о неоднородности активных центров по реакционной способности. Так, методами УФ-спектроскопии и адиабатической калориметрии исследовали кинетику катионной полимеризации α -метоксистирола под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SnCl}^-$ в дихлорметане [247]. Найдено, что кривые ММР образующихся полимеров имеют полимодальный характер; три из четырех фракций появляются с самого начала процесса. Сделан вывод о том, что указанное распределение обусловлено ростом цепи на трех типах активных центров.

Бимодальное ММР полиэтилена, полученного на каталитической системе Cr/AlPO_4 в изобутане в присутствии триэтилбора в качестве сокатализатора, наряду с другими данными, свидетельствовало о более широком наборе активных центров, чем в случае использования катализатора Cr/SiO_2 [248]. Авторы полагали, что некоторые из активных центров содержат менее стабильную связь Cr –полимер. В результате такие активные центры обладали большей активностью в реакциях передачи цепи на сокатализатор и в реакции β -H-элиминирования.

Таким образом, в процессах полимеризации каждый тип активных центров производит полимер, характеризующийся индивидуальными ММР и стереорегулярностью, а наблюдаемые характеристики полимера являются суперпозицией большого числа нормальных распределений [249], что и приводит к расширению ММР.

Математическое моделирование процессов полимеризации и сополимеризации с учетом полицентровости каталитических систем. В ряде работ, посвященных математическому моделированию процессов сополимеризации и полимеризации, также предполагается наличие неоднородности активных центров.

В работе [250] предложена кинетическая модель сополимеризации олефинов под действием катализаторов Циглера–Натта. Модель основывается на механизме, предполагающем протекание реакции на нескольких типах активных центров

в частице катализатора. Кинетическая схема описывает образование и дезактивацию активных центров, а также спонтанный перенос цепи, реакции передачи цепи на водород, мономер и металлоорганическое соединение. Модель позволяет производить расчеты скорости сополимеризации, состава и ММР сополимеров.

Моделирование процесса роста полимерной частицы позволило [251] заключить, что диффузионные ограничения являются единственной причиной широкой полидисперсности получаемых полимеров. Модель показала, что главные транспортные ограничения локализуются на уровне макрочастицы. Результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными по газо- и жидкостной полимеризации на титан-магниевого катализаторах. В то же время авторы считают, что высокая полидисперсность полимеров может быть также объяснена существованием более чем одного типа активных центров, каждый из которых отвечает за долю полимера с различными ММР. Однако определить число и дать характеристику активных центров авторы [251] не смогли, поскольку это требовало оптимизации большого числа кинетических параметров.

Разработанная в работе [252] кинетическая модель описывает зависимость конверсии от времени и ММ от конверсии для полимеризации бутадиена на гомогенных катализаторах. Предполагается, что в образовании активных центров участвуют соединения Co , Al и H_2O . Получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по конверсии бутадиена при полимеризации на каталитической системе октаноат кобальта–диэтилалюминий хлорид–вода. В то же время данная модель, учитывающая наличие одного типа активных центров, не позволила описать имеющее место увеличение полидисперсности полибутадиена с конверсией. Для описания полимеризации бутадиена под действием каталитической системы на основе $\text{Li}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ –диглим предложена схема и математическая модель полимеризации с учетом двух типов активных цен-

тров [253], которая позволяет рассчитать кинетику изменения концентраций компонентов полимеризации, микроструктуру полибутадиена и его ММР при различных исходных концентрациях мономера. Показано, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Для описания кинетики полимеризации изопрена предложена математическая модель, также учитывающая неоднородность активных центров [155]. Она позволяет рассчитать время превращения мономера и средние значения ММ полиизопрена в зависимости от концентрации реагентов, времени и вероятности протекания разных стадий процесса. Приводится оценка кинетических параметров модели по экспериментальным данным.

В работах [254, 255] рассмотрена полицентровость гетерогенных катализаторов Циглера–Натта при полимеризации олефинов и 1,3-диенов. Для анализа процесса формирования активных центров и формирования стереорегулярных полимеров в их присутствии использовано сочетание четырех методов исследования [254]:

1. Метод «атом–атомных» потенциалов, дающий достаточно надежные результаты при расчете взаимодействия валентно несвязанных молекул [256], в частности, при изучении физической адсорбции компонент каталитической системы и мономера при формировании активных центров.
2. Метод ППДП/2, достаточно хорошо воспроизводящий длины связей, углы и электронное распределение в молекулах [257]. Геометрия металлокомплексов и зарядовые распределения в MeCl_m и R_nM рассчитывались с оптимизацией геометрии методом сопряженных градиентов.
3. Модифицированный метод «двухатомных комплексов в молекулах», удовлетворительно описывающий взаимодействие валентно связанных атомов на стадиях хи-

мической адсорбции компонент каталитической системы и мономера, инициирования и роста макромолекул при стереоспецифической полимеризации α -олефинов и 1,3-диенов.

4. Метод Монте-Карло, дополняющий теоретические расчеты данными математического эксперимента.

При исследовании процесса адсорбции R_nM (органическое соединение металлов I–III группы) на поверхности MeX_m (соль переходных металлов IV–VIII групп) молекула металлоорганического соединения рассматривалась как твердое тело, положение которого определяется декартовыми координатами $x, y, z = \bar{X}$ и углами Эйлера α, β, γ . Цепь Маркова строили из 220 000 конфигураций, при этом каждая конфигурация относилась к некоторому минимуму энергетической поверхности, определенной методом «атом–атомных потенциалов».

При взаимодействии компонентов каталитических систем Циглера–Натта в любых сочетаниях в зависимости от химического строения R_nM и MeX_m в местах выхода Me на кристаллической поверхности MeX_m формируются потенциальные активные центры [254].

Важно, что при сочетании $MeCl_m$ и R_nM образуются мостиковые $Me...R...M$ связи, при этом в гетерогенных каталитических системах гомогенный компонент R_nM достраивает решетку реального кристалла MeX_m , образуя потенциальный активный центр. Атом M занимает положение, эквивалентное положению Me в кристалле, а R -группа — положение в анионной вакансии MeX_m , эквивалентное положению X в слоистых кристаллах MeX_m .

Экспериментальное подтверждение формирования примесных кристаллов, содержащих поверхностные электронные дефекты, получено при изучении адсорбции алкилалюминия, содержащего меченый углерод, кристаллами хлорида титана; при микроскопическом изучении крупных кристаллов $TiCl_3$; при стереоспецифической полимеризации пропилена в присутствии каталитических систем Циглера–Натта и др.

При взаимодействии мономера с потенциальным активным центром выявлено следующее. Поведение R_nM вблизи различных минимумов поверхности потенциальной энергии на стадии физической адсорбции металлоорганического соединения R_nM на поверхности кристалла MeX_m неодинаково. Выделяются три основных случая:

1. Молекула R_nM «закреплена» в минимуме достаточно жестко, образуя центр физической адсорбции ЦФА-1. В этом случае ориентация молекулы металлоорганического соединения R_nM в минимуме поверхностной энергии строго фиксирована и сохраняется на достаточно больших расстояниях от исследуемого минимума. Миграция молекулы R_nM на поверхности кристалла в районе минимума поверхностной потенциальной энергии затруднена (например, для систем α , γ , δ - $TiCl_3 + AlR_3$), о чем свидетельствуют малые дисперсии углов Эйлера, оценивающих ориентацию молекулы R_nM вблизи минимума, а также величины эффективных радиусов, определяющих степень фиксации молекулы R_nM на поверхности MeX_m . На «жесткое» закрепление R_nM в минимуме указывает и пикообразный, с хорошо выраженным экстремумом, вид гистограммы функций распределения металлоорганического соединения в окрестности минимумов поверхности потенциальной энергии [254].
2. Молекула R_nM «закреплена» в минимуме жестко (ЦФА-2). Миграция ее по поверхности затруднена. Однако, ориентация молекулы R_nM в минимуме и вблизи него уже не так строго фиксирована. Возможно ограниченное, вокруг только одной оси координат, вращение молекулы металлоорганического соединения R_nM в пространстве, при этом реализуются различные пространственные положения молекулы R_nM относительно поверхности кристалла MeX_m , отличающиеся только взаимной «перестановкой» R-групп металло-

органического соединения при неизменном положении центрального атома М в молекуле R_nM .

3. Молекула R_nM жестко не закреплена (ЦФА-3), может достаточно свободно мигрировать по поверхности кристалла и изменять свою ориентацию в пространстве в районе минимума поверхностной потенциальной энергии. На это указывают размытый вид гистограмм функций распределения R_nM и дисперсий углов Эйлера в окрестности минимумов и др.

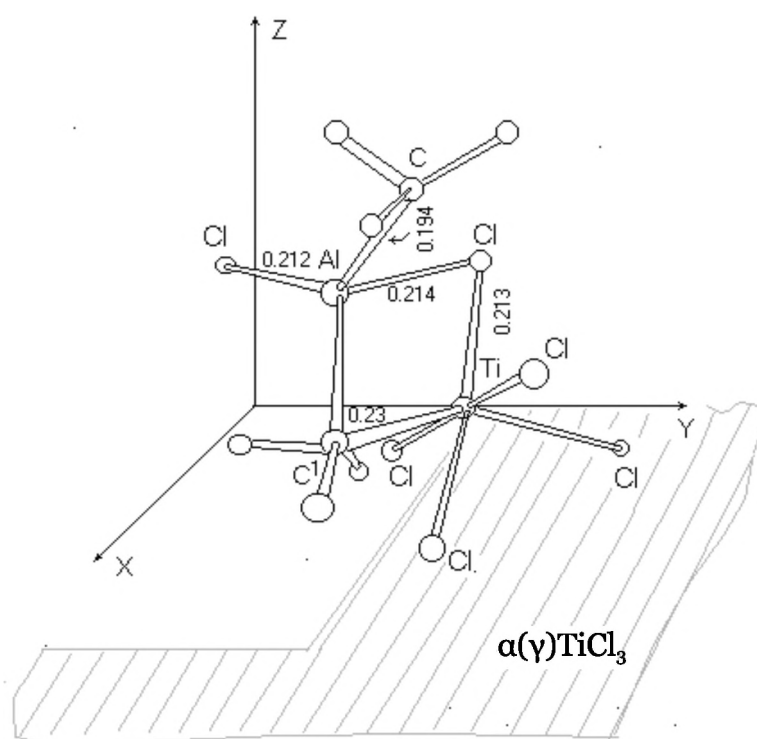
Из ЦФА-1, ЦФА-2 и ЦФА-3 формируются соответствующие активные центры АЦ-1, АЦ-2 и АЦ-3.

При взаимодействии компонентов каталитических систем Циглера–Натта R_nM и MeX_m в любых сочетаниях, в зависимости от химического строения R_nM и MeX_m , идентифицируются на дефектах в местах выхода Ме на кристаллической поверхности $MeCl_m$ в основном три типа активных центров: АЦ-1, АЦ-2 и АЦ-3, отличающихся геометрическим построением, энергией конфигураций и относительным составом.

При сочетании α -, γ - и δ -модификаций $TiCl_3$, а также VCl_3 , $CrCl_3$ с алкилами Al, Be, Mg, Li в основном формируются однотипные АЦ-1.

Эта группа катализаторов Циглера–Натта стереоспецифична при полимеризации α -олефинов и 1,3-диенов: образуются в основном изотактические полиолефины (полипропилен, полистирол и др.) и *транс*-1,4-полидиены (полибутадиен, полиизопрен и др.).

Характерной особенностью АЦ-1 является образование одной мостиковой связи и относительно слабое взаимодействие между Ме и R с соответствующим перераспределением зарядов. Специфическое расположение атомов Ме, М, С и Н в АЦ-1 на поверхности слоистого кристалла MeX_m обуславливает формирование своеобразного пространственного построения типа «туннеля», образно говоря, подобного «волчьей пасти», «пещере», «гроту» (рис. 3.25), играющего важную роль при ориентировании молекулы мономера при подходе к активному

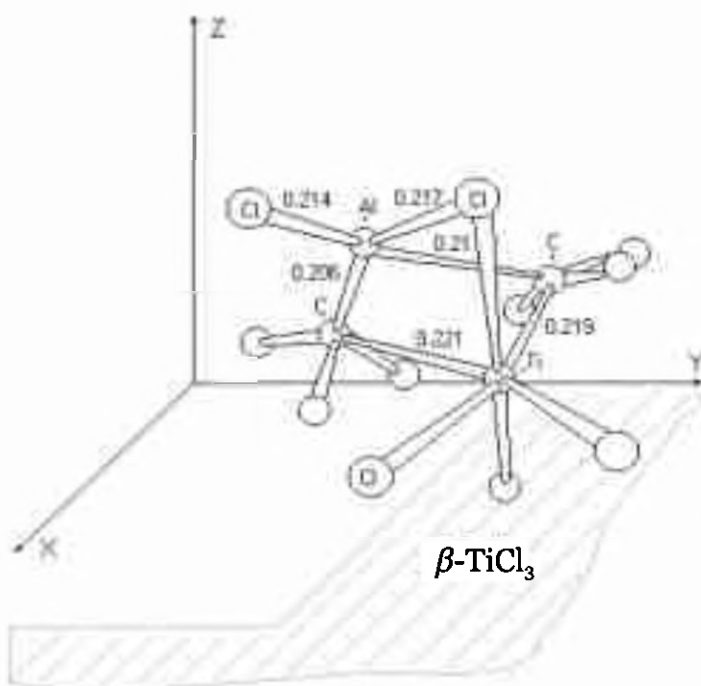


но наблюдается зависимость стереоспецифичности действия АЦ-1 и выхода *транс*-1,4-полидиенов от химической структуры мономеров. Чем более громоздкий (объемный) заместитель

присутствует в молекуле 1,3-диена, тем ниже наблюдаемая скорость стереоспецифической полимеризации и тем выше доля *транс*-1,4-изомеров соответствующих полидиенов.

АЦ-2 образуются преимущественно при сочетании алкилов металлов Al, Be, Mg, Li с β -модификацией TiCl_3 , а также хлоридами Co, Fe, Ni. Активные центры АЦ-2 формируют высокостереорегулярные *цис*-1,4-полидиены. Строение АЦ-2 (рис. 3.26) во многом сходно со строением АЦ-1, однако имеется и существенное различие, заключающееся во взаимодействии атомов Me с двумя R-группами и образованием двух мостиковых связей.

Как следствие, формируется иная, по сравнению с АЦ-1, пространственная структура АЦ-2. В этом случае можно говорить о парциальном алкилировании соединения переходного металла металлалкилом R_nM . Связи Al–R ослабляются, причем одна из них значительно.



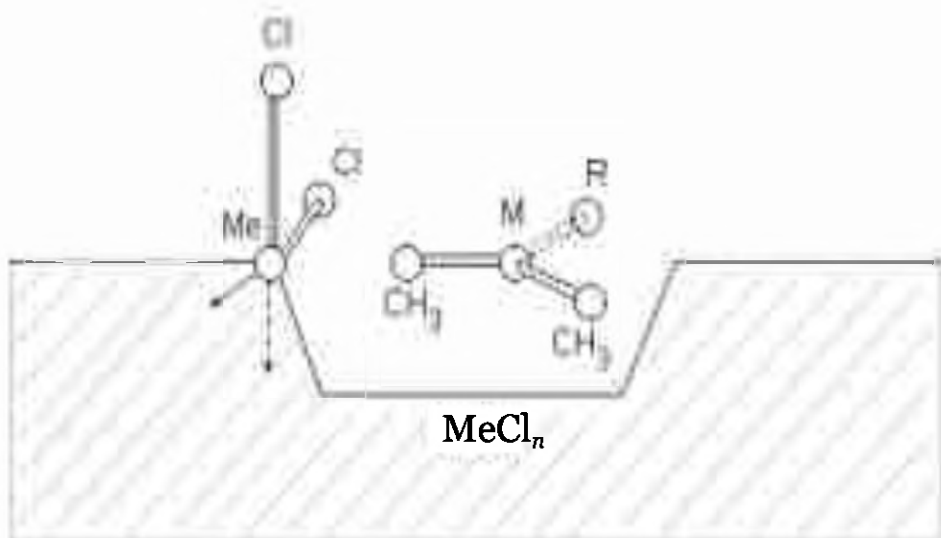
Образуются по две мостиковые связи $Ti...R-Al$ и $Al...Cl-Ti$, при этом во всех случаях атом Al взаимодействует с атомом Cl кристалла $TiCl_3$, связанным в исходном кластере только с одним атомом Ti .

При формировании АЦ-2 имеет место более значительная перестройка связей, чем в АЦ-1. Вследствие этого формируется пространственная структура АЦ-2 сообразная «цветку» и допускающая как моно-, так и бидентатную координацию 1,3-диенов, а также более свободную координацию их с мономером в произвольном положении заместителя при связи $C=C$ по отношению к поверхности кристалла. Это является причиной нестереоспецифичности АЦ-2 или возможности, как уже было сказано выше, формирования стереоблок-сополимеров в процессе полимеризации α -олефинов в присутствии каталитических систем Циглера–Натта. На АЦ-2 возможна бидентатная координация ненасыщенных $C=C$ -связей 1,3-диенов на бидентатных АЦ.

Возможность бидентатной координации 1,3-диенов и энергетическая предпочтительность полимерной цепи с *цис*-1,4-звеньями обуславливают формирование *цис*-1,4-полидиенов на АЦ-2. На активных центрах этого типа возможно образование *p*-аллильной системы в виде антикомплекса, который ведет к образованию *цис*-1,4- структур при полимеризации 1,3-диенов. Важно отметить также, что только растущие на АЦ-2 («цветок») макромолекулы с *цис*-1,4-конфигурацией звеньев менее всего затрудняют доступ мономера к каталитически активным атомам переходного металла.

Хлориды α , γ , δ - $TiCl_3$, V , Cr с алкилами Zn и Na формируют преимущественно АЦ-3 (рис. 3.27), которые являются нестереоспецифическими как при полимеризации α -олефинов, так и 1,3-диенов.

Строение АЦ-3 отличается от АЦ-1 и АЦ-2. Этот тип активных центров характеризуется достаточно слабым взаимодействием между атомами при комплексообразовании MeX_m с R_nM . Молекула металлоорганического соединения располагается



при изучении полимеризации олефинов. Так, при полимеризации пропилена были определены [249] количественные характеристики кинетической неоднородности полимеризационной системы. Однако эти параметры существенно зависели от модельных представлений о форме распределения центров роста макромолекул по кинетической активности, заложенных в алгоритм расчета. В работе [258] на основе предположения о том, что активные центры на поверхности каталитической системы состава $\text{MgCl}_2/\text{PhC(O)O(C}_2\text{H}_5\text{)-TiCl}_4\text{-Al(C}_2\text{H}_5\text{)}_3$ при полимеризации пропилена различаются по константам скорости роста и обрыва цепи, была найдена функция поверхностного распределения плотности центров полимеризации. Определение числа активных центров проводилось по отравлению катализатора с помощью CO. Для полимеризационных систем с быстрой стадией инициирования и полимеризации, протекающей без гибели активных центров, выведены дифференциальные уравнения распределения по числу растущих и «мертвых» цепей. Решение уравнения проводилось с помощью преобразований Лапласа. В результате получены инвариантные времени ММР для модели с изотактическими и атактическими центрами роста цепи.

Путем компьютерного моделирования исследована полимеризация и сополимеризация олефинов на нанесенных катализаторах. В основу модели положено предположение о существовании на поверхности катализатора распределения активных центров по реакционной способности. Для каталитической системы $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-Al(C}_2\text{H}_5\text{)}_3$ предполагается наличие двух типов активных центров: высокоактивные короткоживущие и низкоактивные, медленно дезактивирующиеся центры. Показано, что при соотношении $\text{Al}:\text{Ti} < 10,7$ распределение центров является унимодальным или бимодальным, но с преобладающим содержанием ($> 90\%$) высокоактивных короткоживущих центров. При $\text{Al}:\text{Ti} > 10,7$ распределение кинетической активности бимодальное с большим содержанием низкоактивных центров.

В работе [259] предложен метод исследования неоднородности активных центров, основанный на масс-спектрометрическом контроле температурной программированной десорбции продуктов с поверхности катализатора в начальной стадии газофазной полимеризации олефинов. Условия полимеризации были подобраны таким образом, чтобы образовывались низкомолекулярные продукты (до 14 мономерных единиц в цепи). Авторы сообщают о наличии двух хорошо разрешимых максимумов в области 180–210 и 280–320 °С при десорбции с поверхности $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Отсюда следует, что катализатор содержит по крайней мере два типа активных центров с различными энергиями активации термической деструкции связей Ti–C. В работе также рассчитано распределение по энергиям активации термической деструкции связей Ti–C для данных активных центров.

В работе [260] было предложено использовать метод регуляризации Тихонова [261, 262] для нахождения функции распределения активных центров по вероятности обрыва макроцепи из данных о суммарном ММР полимера. При этом не делалось каких-либо предположений о виде искомого распределения.

Известно, что в общем виде ширина ММР полимеров может быть представлена [263] как

$$u = PSX, \quad (3.40)$$

где u — полидисперсность полимера; P — член, являющийся мерой соотношения реакции полимеризации и диффузионных ограничений; S — фактор, зависящий от распределения активных центров полимеризации по кинетической активности; X — параметр, зависящий от распределения глобул по размерам.

В тех случаях, когда можно принять $P = 1$ и $X = 1$, уширение ММР будет определяться только распределением центров полимеризации по кинетической активности [254, 260, 263–267].

Для узкого полимеризационного инкремента дифференциальное численное распределение «мертвых» цепей по молекулярной массе $q_n(M)$ описывается наиболее вероятным распределением Флори:

$$q_n(M) = \beta \exp(-\beta M), \quad (3.41)$$

где β — величина, обратная M_n , характеризует вероятность обрыва цепи. При скорости роста полимерной цепи r_p и суммарной скорости обрыва цепи r_o , $\beta = r_o / m r_p$ (m — молекулярная масса мономера).

Если закон распределения активных центров выражается некоторой функцией $\phi(\beta)$, ($\beta = \sum W_n / W_p$), то ММР будет определяться следующим интегральным уравнением:

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \phi(\beta) M \beta^2 e^{-\beta M} d\beta. \quad (3.42)$$

Приняв $s = \ln \beta$ и $x = \ln M$, а $U_\delta(x) = q_w(M)$, можно показать, что уравнение (3.42) сводится к классическому виду уравнения Фредгольма первого рода:

$$U_\delta(x) = \int_0^{\infty} Z(s) K(x, s) ds, \quad (3.43)$$

где $K(x, s)$ — ядро интегрального уравнения $K(x, s) = \exp(x + s + \exp(x + s))$; $Z(s)$ — искомая подынтегральная функция $Z(s) = e^{2s} \phi(e^s)$, а индекс δ в левой части уравнения указывает на то, что найденная из опыта функция $U(x)$ определена с погрешностью δ .

Сложность решения уравнения (3.43) относительно $Z(s)$ заключается в том, что оно относится к классу некорректно поставленных задач. Численное решение интегрального уравнения (3.43) проведено методом регуляризации А. Н. Тихонова, согласно которому для отыскания приближенного реше-

ния $Z(s)$ по приблизительно заданной правой части необходимо, чтобы одновременно выполнялись следующие условия: во-первых, решение $Z(s)$ должно быть таково, чтобы норма невязки не превышала ошибки экспериментальных данных, т. е.

$$\int_c^d \left[\int_a^b K(x,s)Z(s)ds - U_\delta(x) \right]^2 dx \leq \delta^2; \quad (3.44)$$

во-вторых, необходимо минимизировать по $Z(s)$ функционал Тихонова

$$M_\alpha[Z] = \int_c^d \left[\int_a^b K(x,s)Z(s)ds - U_\delta(x) \right]^2 dx + \alpha \int_a^b \left[Z^2(s) + \left(\frac{dz}{ds} \right)^2 \right] ds, \quad (3.45)$$

где α — числовой параметр регуляризации, $\alpha > 0$.

Минимум функционала Тихонова достигался при оптимальном параметре регуляризации α , равном $9,4 \cdot 10^{-5}$, при этом невязка составила $1,07 \cdot 10^{-4}$. Используемый метод и процедура IUPR позволяют варьировать значение погрешности в выборе ядра интегрального уравнения, но так как ядро, представляющее собой функцию Шульца–Флори, было выбрано в качестве модели, полагали ошибку $h \rightarrow 0$.

Выбор параметра регуляризации осуществлен в соответствии с обобщенным принципом невязки, т. е. при нахождении параметр α из уравнения (3.45) в качестве дополнительной информации использованы значения погрешности экспериментальных данных. В связи с этим была проведена работа по разработке способа коррекции экспериментально полученных хроматограмм на «приборное уширение», возникающее вследствие неидеальности и неравномерности хроматографического процесса разделения. Для решения уравнения Танга был также использован метод регуляризации. Функция приборного уширения аппроксимировалась распределением Пирсона. В ре-

зультате ошибка хроматографического эксперимента снижена до 1%. Найдены алгоритмы решения обратной задачи ММР, основанные на методе регуляризации А. Н. Тихонова.

Результаты получали в графическом виде в координатах $\Psi(\ln\beta)$ – $\ln M$, поскольку такой вид дает возможность наглядно установить взаимосвязь молекулярных масс и кинетической неоднородности каталитической системы.

Так, например, на рис. 3.28 приведены зависимости $\Psi(\ln\beta)$ от $\ln M$, полученные при полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Видно, что представленные кривые полимодальны. Поскольку каждая точка

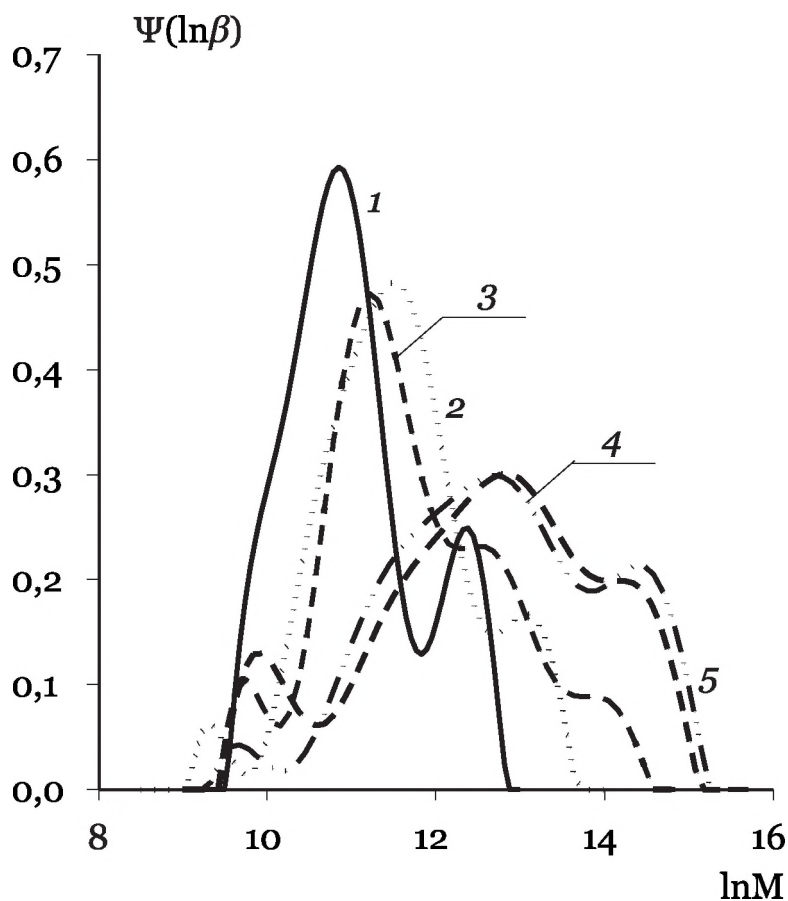


Рис. 3.28. Распределения по кинетической активности каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена; конверсии %: 1 – 2,6; 2 – 6,4; 3 – 7,5; 4 – 32,7; 5 – 53,4. Условия полимеризации: толуол, $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{м}} = 1,5$; $C_{\text{Nd}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{Al}/\text{Nd} = 30$, $T_{\text{пл}} = 25^\circ\text{C}$

на кривых распределения характеризует долю активных центров с вероятностью обрыва цепи, равной β_i , и производящих макромолекулы с молекулярной массой M_i , сам факт наличия распределения $\Psi(\ln\beta)$ свидетельствует о кинетической неоднородности каталитической системы. Причем неоднородность проявляется каталитической системой уже при небольших степенях конверсии мономера (1–5 %) независимо от природы компонентов каталитической системы, способа ее приготовления и условий проведения полимеризации, т.е. каталитическая система изначально кинетически неоднородна.

Полагая, что отклонения активных центров от положения максимума носят статистический характер, полученные распределения были разбиты на отдельные «гауссовы» функции (рис. 3.29). В этом случае, площадь, ограниченная каждой «гауссовой» кривой соответствует численной доле полимера, произведенного на соответствующем центре, или доле мономера израсходованного на данном типе активных центров. Таким образом, площадь, ограниченная «гауссовыми» кривыми, соответствует кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров.

Для разделения сложной функции использовалась оптимизационная процедура, позволяющая разложить сложную функцию на элементарные составляющие — «гауссовы» функции. Задача сводилась к поиску минимума целевой функции $\Phi(z)$ в пространстве $2n$ переменных:

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^m \left[\varphi(h_i) - \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left(-\frac{(h_i - h_k)^2}{2\sigma_k^2}\right) \right]^2, \quad (3.46)$$

где n — количество максимумов на кривой, h_i и h_k — положения максимумов этих функций.

Для уменьшения времени расчета начальные значения h_k выбирались визуально в области положения максимума k -го

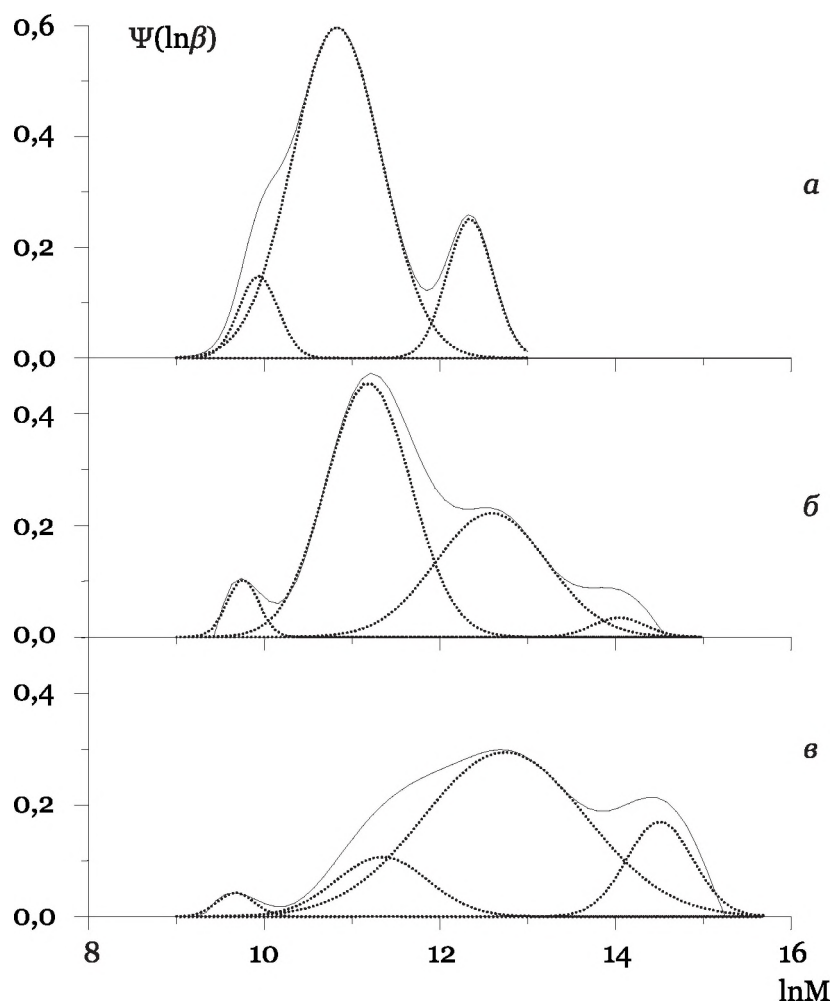


Рис. 3.29. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена: конверсии мономера %: а — 2,6; б — 7,5; в — 53,4. Сплошная линия — суммарное распределение, штриховой линией показана разбивка на отдельные «гауссовы» функции

пика. Параметры ширины «гауссовой» функции σ_k принимались фиксированными для всех k равными 1.

Оптимальные значения h_k и σ_k находились с помощью метода покоординатного спуска, одномерный поиск минимума вдоль оси проводился методом «золотого сечения». Процедура завершалась при достижении $\Phi(z) < \delta = 10^{-4}$.

Функции распределения по кинетической активности каталитических систем $\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} -$

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в процессе полимеризации изопрена, найденные на основании мономодальных кривых ММР, приведены на рис. 3.30 и 3.31. Видно, что представленные зависимости также полимодальны. В начале полимеризации изопрена, как и для неодимовой каталитической системы, активные центры празеодимсодержащей системы, соответствующие максимуму низкомолекулярной области кривых распределения $\psi(\ln\beta) - \ln M$, имеют преимущественную активность (рис. 3.32).

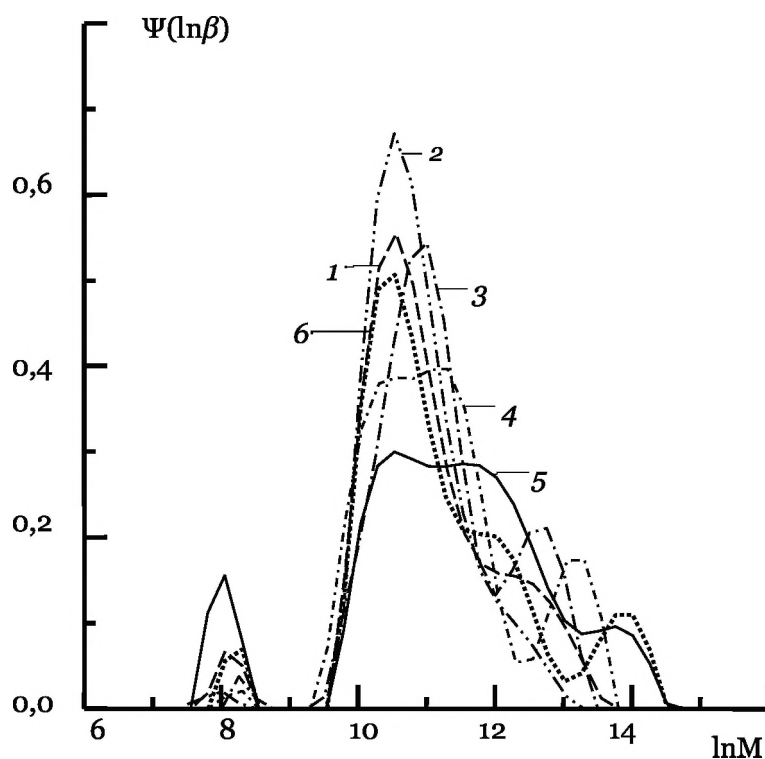


Рис. 3.30. Кривые распределения по кинетической активности каталитической системы $\text{PtCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена: конверсия изопрена: 1 – 1,9; 2 – 2,4; 3 – 3,1; 4 – 3,6; 5 – 19,7; 6 – 89,6 %

С увеличением конверсии мономера преимущество низкомолекулярного пика ослабевает, и интенсивности пиков выравниваются (рис. 3.32). Для системы $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ высокую активность имеют центры соответствующие второму и

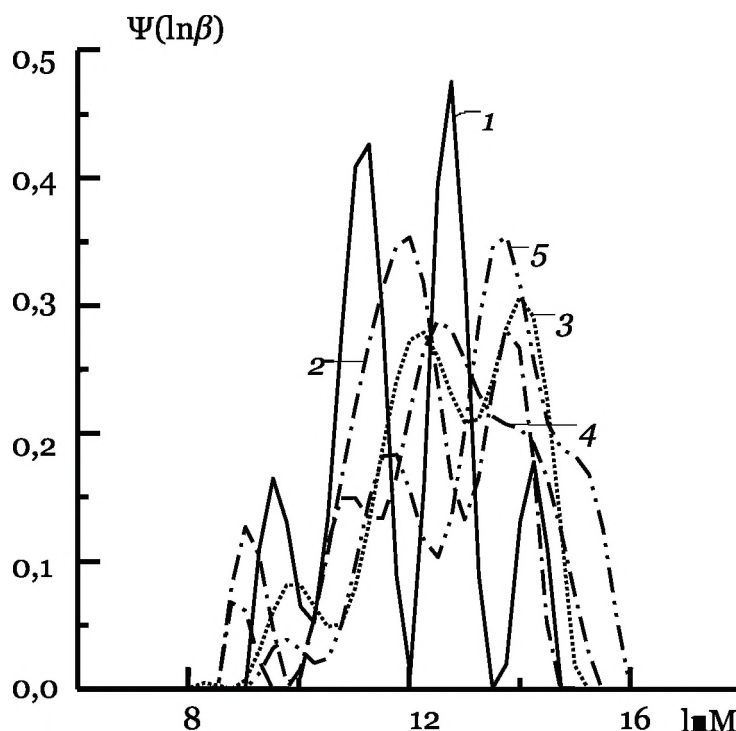


Рис. 3.31. Кривые распределения по кинетической активности каталитической системы $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена: конверсия изопрена: 1 — 0,9; 2 — 1,1; 3 — 4,4; 4 — 7,6; 5 — 16,6 %

третьему пику. Преимущество этих пиков сохраняется в процессе полимеризации. Вероятно, этим и объясняются высокие значения молекулярных масс полиизопрена, полученного на данной каталитической системе.

При разделении кривых распределения на отдельные пики положения максимумов (рис. 3.33), как оказалось, только в начальный момент полимеризации смещаются в сторону больших значений молекулярных масс, а затем в течение всего процесса полимеризации они практически остаются на одном уровне. Таким образом, каждый тип активных центров как бы синтезирует макромолекулы определенной длины.

Таким образом, методом решения обратных задач ММР для широкого круга катализаторов и мономеров при стереоспецифической полимеризации диенов выявлены закономерности изменения вида распределения центров роста макромолекул

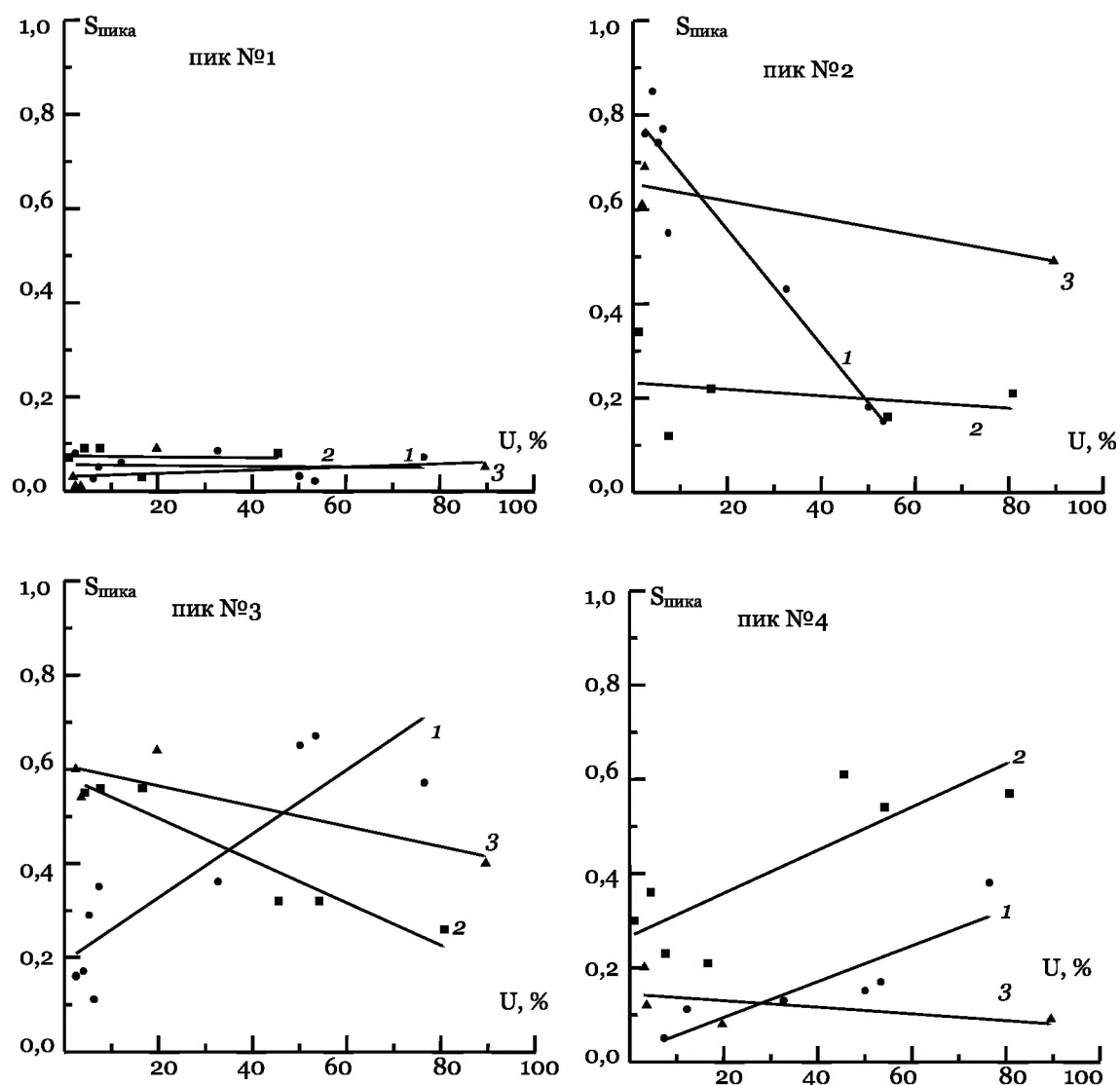


Рис. 3.32. Изменение кинетической активности отдельных типов активных центров полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ от конверсии мономера. Условия полимеризации: толуол, $C_m = 1,5$; $C_{\text{Al}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$; $\text{Al/Ln} = 30$. Ln: Nd (1), Gd (2) и Pr (3)

по кинетической активности [268]. В то же время важной задачей является выявление распределений активных центров при полимеризации диенов по стереорегулирующей способности. В работе [269] получены распределения по стереорегулирующей способности и по кинетической неоднородности активных центров ионно-координационных титансодержащих катали-

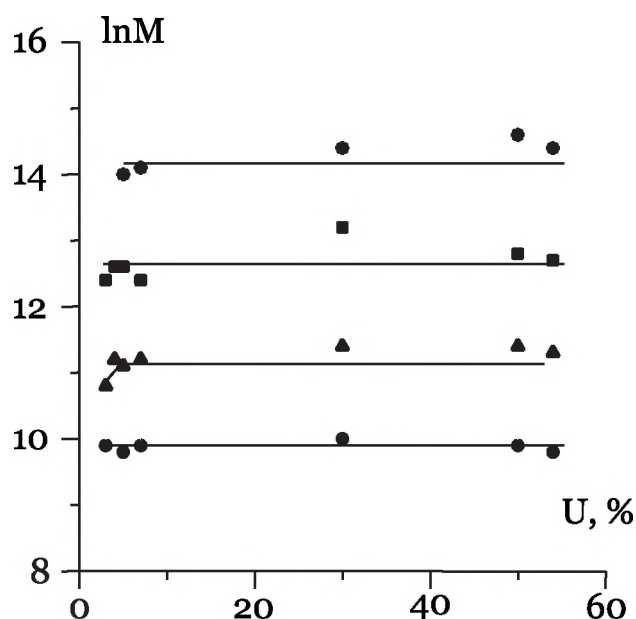


Рис. 3.33. Положения максимумов кривых распределения по кинетической неоднородности каталитической системы $\text{Cl}_3\cdot 3\text{ТБФ}-\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при полимеризации изопрена

тических систем при полимеризации бутадиена. Исследовали полимеризацию бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, которая при варьировании условий проведения полимеризации позволяет получать полибутадиен с микроструктурой, различающейся в широких пределах [270].

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена фракционировали. Все выделенные фракции достаточно узкодисперсны ($M_w/M_n < 2$), их выход составлял не менее 95–96 % (табл. 3.9). Рассчитанные из данных молекулярных масс фракций средние значения ММ исходных образцов удовлетворительно совпадают с величинами, полученными методом гель-проникающей хроматографии, что также говорит об успешности выполненных фракционирований [270].

Установлена корреляционная зависимость между молекулярными массами фракций и их стереоспецифичностью. Для исследуемых образцов с ростом ММ наблюдается увеличение

Таблица 3.9

Результаты фракционирования образца полибутадиена, полученного на каталитической системе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (толуол, 25 °С, выход 26 %)

Номер фракции	Масса образца, г	Весовая доля, %	Молекулярные массы и полидисперсность			Микроструктура, %		
			$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	1,2-	1,4-транс	1,4-цис
Исходный образец	0,5	-	125	5	21	4	66	32
1	0,0263	5,5	320	160	2	2	28	70
2	0,0484	10,2	245	130	1,8	3	34	63
3	0,0607	12,7	215	110	1,9	2	36	62
4	0,0965	20,4	185	115	1,6	3	39	58
5	0,0285	6,0	160	90	1,9	3	42	55
6	0,0397	8,3	140	40	2	2	42	56
7	0,0441	9,2	125	80	1,6	3	51	46
8	0,0437	9,1	90	60	1,6	3	59	38
9	0,0222	4,7	75	45	1,6	3	67	30
10	0,0156	3,3	50	34	1,5	3	65	32
11	0,0101	2,1	30	16	1,9	2	75	23
12	0,0096	2,0	20	9	2,1	3	76	21
13	0,0312	6,5	7	3	2,2	3	81	16
Итого выделено	~96 %							

содержания 1,4-цис-звеньев и уменьшение 1,4-транс-структур, доля 1,2-звеньев незначительна и в процессе полимеризации остается практически постоянной. Особенно резкие изменения микроструктуры имеют место в области низких ММ ($\sim 10^3$ – 10^4).

Видно, что все фракции обладают смешанной микроструктурой и отсутствуют фракции, в которых бы прослеживалась строго 1,4-*цис*- либо 1,4-*транс*-стереорегулярность звеньев макромолекулярных цепей. Такая неоднородность фракций полимера по стереоспецифичности свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов центров, различающихся по стереорегулирующей способности [270].

Действительно, построенные на основании данных фракционирования диаграммы распределения фракций по микроструктуре имеют несколько максимумов, соответствующих типам активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Можно выделить как минимум три типа центров, различающихся по стереоспецифичности действия: 1 *тип* формирует макромолекулы с содержанием 1,4-*цис*-структур до 55–70 %; 2 *тип* синтезирует цепи с долей 1,4-*цис*-звеньев от 30 до 45 %; 3 *тип* формирует макромолекулы с низким содержанием 1,4-*цис*-структур (15–25 %). Изменение условий проведения полимеризации не оказывает влияние на число формирующихся типов активных центров, но приводит к смещению положения максимумов на диаграмме распределения активных центров по стереоспецифичности действия. Так, с увеличением конверсии мономера и уменьшением концентрации катализатора максимумы смещаются в область большего содержания 1,4-*цис*-структур.

Из сопоставления распределений по кинетической неоднородности и изменения микроструктуры фракций следует, что третий тип центров, производящих наиболее высокомолекулярный полимер, синтезирует макромолекулы с большим содержанием 1,4-*цис*-звеньев (55–70 %). На втором типе центров формируются макромолекулы с $M_n \sim 10^5$ и содержанием *цис*-звеньев порядка 30–45 %. Наконец, первый тип активных центров формирует наиболее низкомолекулярные макромолекулы полимера с содержанием от 15 до 25 % *цис*-структур. При этом центры с большей реакционной способностью проявляют и большую *цис*-стереоспецифичность действия.

Для Ti–Al каталитических систем при полимеризации изопрена выделено три типа активных центров, ответственных за получение фракции полимера с определенной молекулярной массой: *тип I* — $\ln M = 6,1 \div 9,8$; *тип II* — $\ln M = 10,5 \div 11,8$; *тип III* — $\ln M = 12,3 \div 15,0$ (рис. 3.34). Гидродинамическое воздействие на Ti–Al каталитические системы в турбулентном режиме приводит к перераспределению центров роста макромолекул между различными типами с увеличением кинетической активности центров, ответственных за получение фракции полиизопрена с высокой молекулярной массой.

Кинетическая активность центров роста макромолекул отдельного типа характеризуется площадью S под «гауссовой функцией» при расчете кривой распределения (рис. 3.34), которая определяется как концентрацией активных центров этого типа, так и их константой скорости реакции роста цепи (активность $\sim C_a \cdot k_p$). Очевидно, что величина кинетической активности отдельных типов центров роста макромолекул при

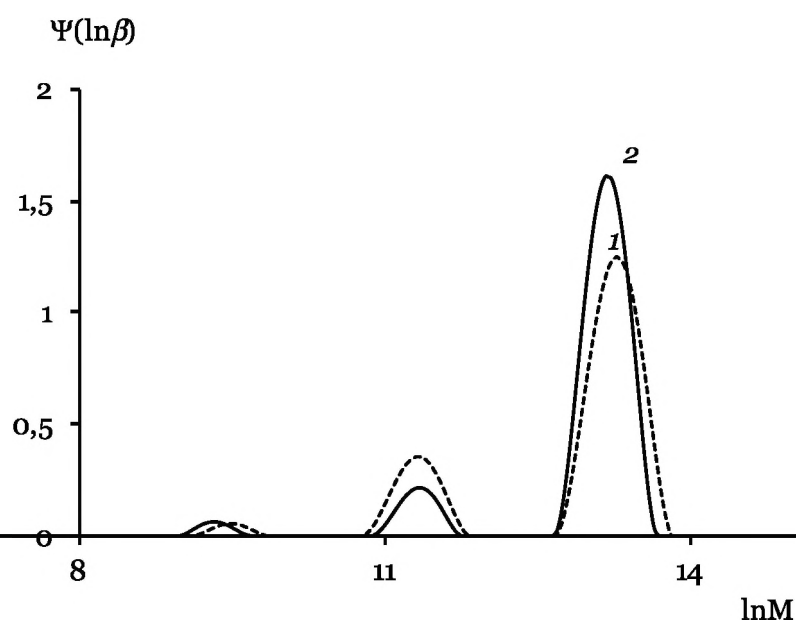


Рис. 3.34. Распределение центров роста макромолекул по кинетической активности при полимеризации изопрена на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперилен: 1 — традиционный способ; 2 — гидродинамическое воздействие на каталитическую систему. Выход 20 %

варьировании условий полимеризации характеризуется изменением их концентрации. Из зависимости кинетической активности S от выхода полимера при полимеризации изопрена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ видно (рис. 3.35), что доля центров *типа I* и *II*, производящих полимер с низкой и средней молекулярными массами, снижается по мере протекания процесса. Причем значительные изменения S наблюдаются при конверсии мономера менее 10 %. Доля центров *типа III*, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера ($\ln M = 12,3 \div 15,0$), по мере протекания процесса растет. Это, очевидно, определяет рост средних молекулярных масс. Кроме того, гидродинамическое воздействие на двухкомпонентную $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ каталитическую систему в турбулентном режиме приводит к перераспределению между центрами полимеризации уже при низких конверсиях мономера. Изначально

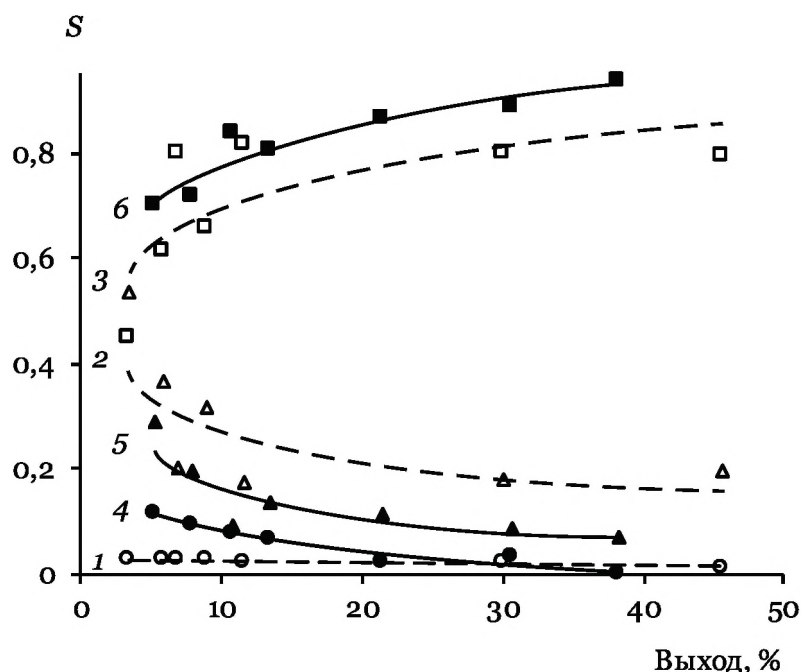


Рис. 3.35. Изменение кинетической активности S отдельных центров роста макромолекул типов *I* (1, 4), *II* (2, 5), *III* (3, 6) при полимеризации изопрена на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$: 1–3 — традиционный способ; 4–6 — гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (метод 2)

формируется катализатор с высокой кинетической активностью центров *типа III*, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера ($\ln M = 12,3 \div 15,0$) и низкой долей центров *типа I* ($\ln M = 6,1 \div 9,8$) и *II* ($\ln M = 10,5 \div 11,8$), образующих фракции полимера с более низкими молекулярными массами. Как следствие, наблюдается повышение средних молекулярных масс, несмотря на постоянство начальной общей концентрации активных центров.

Аналогичные изменения кинетической активности S наблюдаются и при гидродинамическом воздействии в турбулентном режиме на модифицированную трехкомпонентную $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперилен каталитическую систему. Однако в этом случае рост кинетической активности центров *типа III* и, как следствие, средних молекулярных масс происходит наряду с увеличением общего числа активных центров. В случае катализатора на основе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперилен использование трубчатого турбулентного предреактора приводит к росту молекулярной массы *цис*-1,4-полиизопрена за счет увеличения общего числа активных центров при дроблении частиц гетерогенного катализатора с одновременным перераспределением между различными типами активных центров.

Сравнительно небольшое увеличение общей концентрации активных центров двухкомпонентной $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ каталитической системы при ее формировании в турбулентном режиме (*метод 3*) обеспечивает значительные изменения в кинетической активности центров роста макромолекул (рис. 3.36). В этом случае также увеличивается доля центров, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера при одновременном снижении концентрации активных центров, производящих низкомолекулярные фракции.

Высокие скорость полимеризации и концентрация активных центров приводят к тому, что зависимость кинетической активности центров роста макромолекул S от конверсии мономера (рис. 3.37) при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме (*метод 4*) имеет вид, аналогичный «кон-

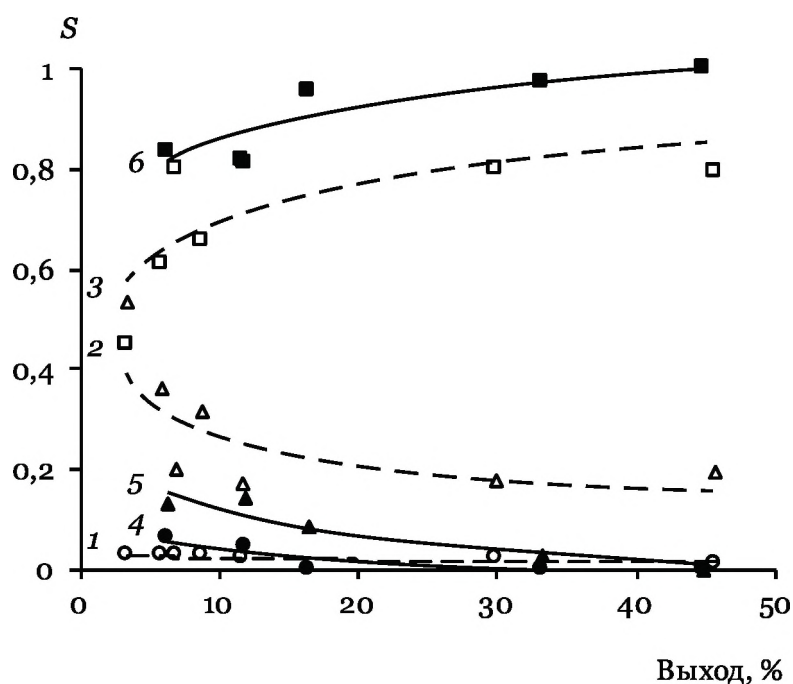


Рис. 3.36. Изменение кинетической активности S отдельных центров роста макромолекул типов I (1, 4), II (2, 5) и III (3, 6) при полимеризации изопрена на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$: 1–3 — традиционный способ; 4–6 — формирование каталитической системы в турбулентном режиме (метод 3)

версионному» увеличению молекулярной массы. В этом случае, при сравнимой конверсии мономера кинетическая активность центров роста макромолекул различного типа в разных способах полимеризации (методы 1 и 4) практически не изменяется. Однако, для получения полимера с выходом продукта 80 % и молекулярной массой ($M_w \approx 600\,000$, $M_n \approx 25\,000$) при формировании реакционной смеси в турбулентном режиме требуется 15–20 мин. Для получения полимера с указанными характеристиками при традиционном способе полимеризации (без использования турбулентного предреактора) требуется свыше 2 часов, т. е. более чем в 8 раз больше.

Решением обратной задачи ММР методом регуляризации Тихонова показано, что при традиционном способе ведения полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ каталитическая система определяется наличием четырех типов

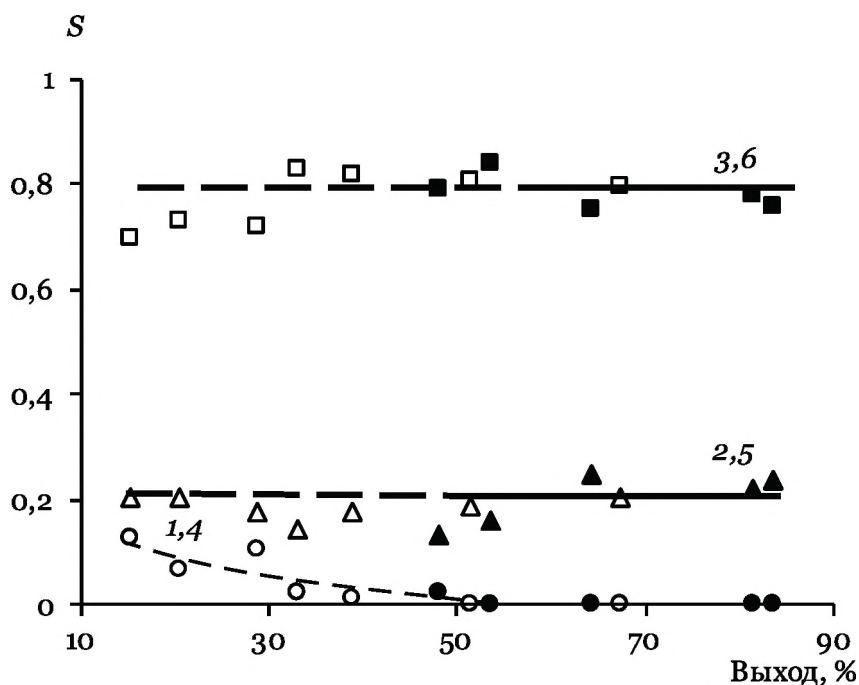


Рис. 3.37. Изменение кинетической активности S отдельных центров роста макромолекул типов I (1, 4), II (2, 5) и III (3, 6) при полимеризации изопрена на $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пипериле: 1–3 — традиционный способ; 4–6 — формирование реакционной смеси в турбулентном режиме (метод 4)

активных центров. Положение максимумов на кривых кинетической неоднородности соответствует следующим интервалам молекулярных масс, то есть каждый тип производит разные фракции полимера: $\ln M = 9,2 \div 10,4$ — I тип; $11,2 \div 11,4$ — II тип; $12,9 \div 13,2$ — III тип; $14,1 \div 14,7$ — IV тип.

При традиционном способе проведения полимеризации концентрация центров роста макромолекул I и II типов уменьшается с ростом конверсии, а высокомолекулярных центров III и IV типов растет (рис. 3.38). При формировании реакционной смеси в турбулентном режиме (метод 4) происходит исчезновение активного центра I типа производящего низкомолекулярную фракцию полибутадиена ($\ln M = 9,2 \div 10,4$). Концентрация II типа АЦ при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках заметно выше. Доля III типа

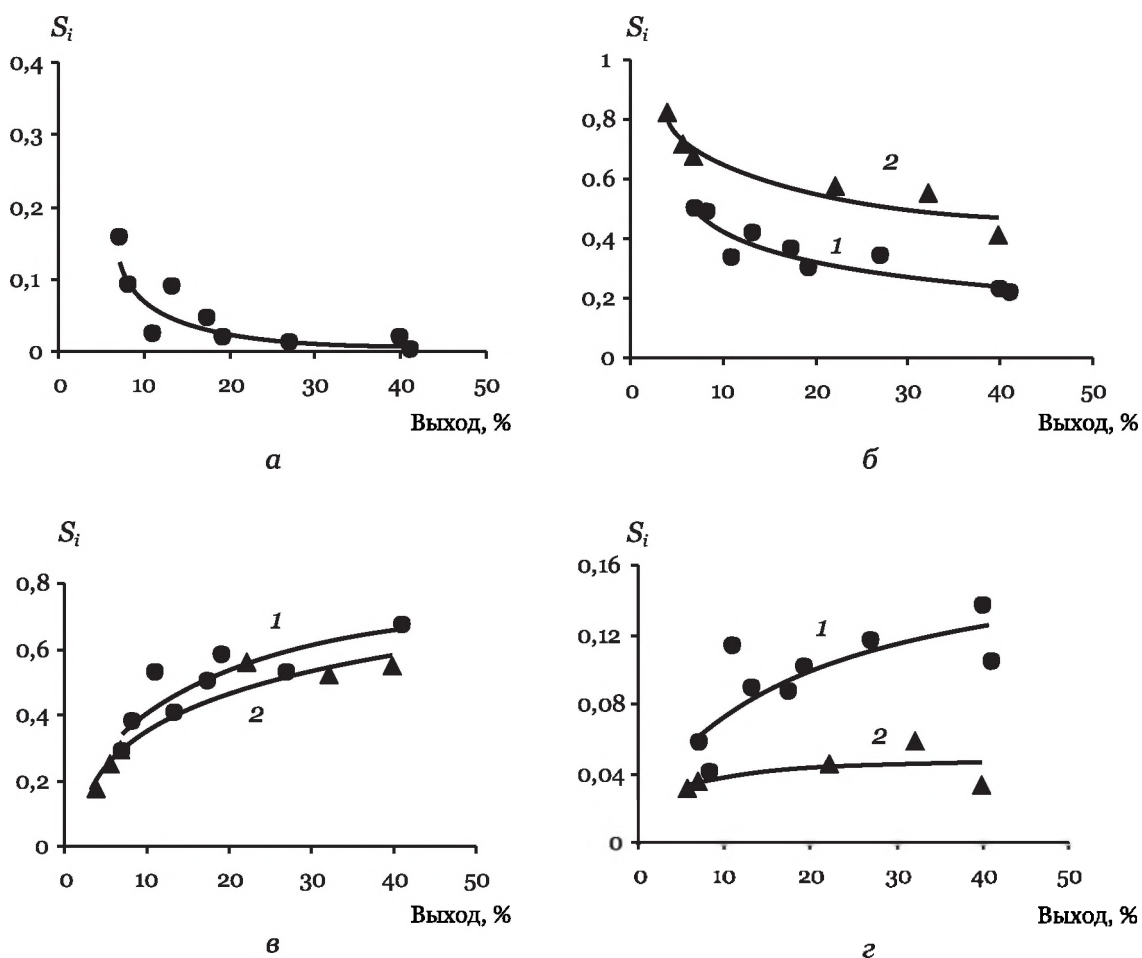


Рис. 3.38. Зависимость кинетической активности центров роста макромолекул I (а), II (б), III (в) и IV типов (г) от выхода полибутадиена, полученного на $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$: 1 — традиционный способ; 2 — предварительное формирование реакционной смеси в турбулентных потоках (метод 4)

центров меняется незначительно, а концентрация IV типа АЦ, производящих высокомолекулярную фракцию полибутадиена, в процессе полимеризации не изменяется, и ниже, чем при традиционном способе.

Каждый тип АЦ характеризуется определенным отношением констант скоростей обрыва и роста полимерной цепи, т.е. синтезирует макромолекулы определенной длины. Как следствие, возможным объяснением наблюдаемого в случае предварительного воздействия на реакционную смесь в труб-

чатом турбулентном предреакторе изменения ММ и ММР полибутадиена может служить не только увеличение суммарной концентрации АЦ, но и изменение числа типов соответствующих центров с определенным набором кинетических констант. Так, наличие низкомолекулярной фракции в полимере, главным образом влияющее на среднечисленную молекулярную массу, определяется реакциями передачи на мономер и алюминийорганическое соединение, максимальные значения констант которых характерны для *I* и *II* типов АЦ. Указанные типы активных центров имеют сопоставимые значения констант скоростей реакций передачи цепи, но значительно отличаются по константе скорости реакции роста цепи. При гидродинамическом воздействии на реакционную систему отмечается значительное увеличение концентрации АЦ *II* типа, характеризующихся более высокой константой скорости реакции роста цепи по сравнению с центром *I* типа, который исчезает. В соответствии с кинетической схемой процесса, это приводит к тому, что среднечисленная молекулярная масса полибутадиена при варьировании способа полимеризации меняется незначительно.

Высокомолекулярная фракция в полимере обусловлена функционированием главным образом центров *III* и *IV* типов, начальная концентрация которых в полимеризационной системе уменьшается при предварительном гидродинамическом воздействии на реакционную смесь. Кроме того, концентрация *IV* типа центров при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь в турбулентных потоках не изменяется с ростом конверсии, в то время как при стандартном способе ведения полимеризации отмечается увеличение доли центров этого типа (рис. 3.38). В результате этого предварительное формирование реакционной смеси в турбулентном режиме приводит к получению полимера с более низкой среднемассовой молекулярной массой.

Изменение в распределении центров роста макромолекул по кинетической активности наблюдается при полимеризации бутадиена в случае формирования титанового катализатора *in*

situ. Для исследуемой каталитической системы при полимеризации бутадиена и формировании каталитического комплекса *in situ* непосредственно в растворе мономера, функция $\Psi(\ln\beta)$ имеет несколько максимумов, соответствующих отдельным типам АЦ, причем их число зависит от конверсии (рис. 3.39). Для изученной системы идентифицировано пять типов АЦ, ответственных за получение фракции полимера с определенной молекулярной массой: *I тип* — $\ln M = 7,1-7,8$; *II тип* — $\ln M = 9,4-9,9$; *III тип* — $\ln M = 11,0-12,0$; *IV тип* — $\ln M = 12,7-13,2$; *V тип* — $\ln M = 14,6-14,8$.

Анализ положения максимумов пиков на кривой распределения АЦ по кинетической неоднородности показывает, что

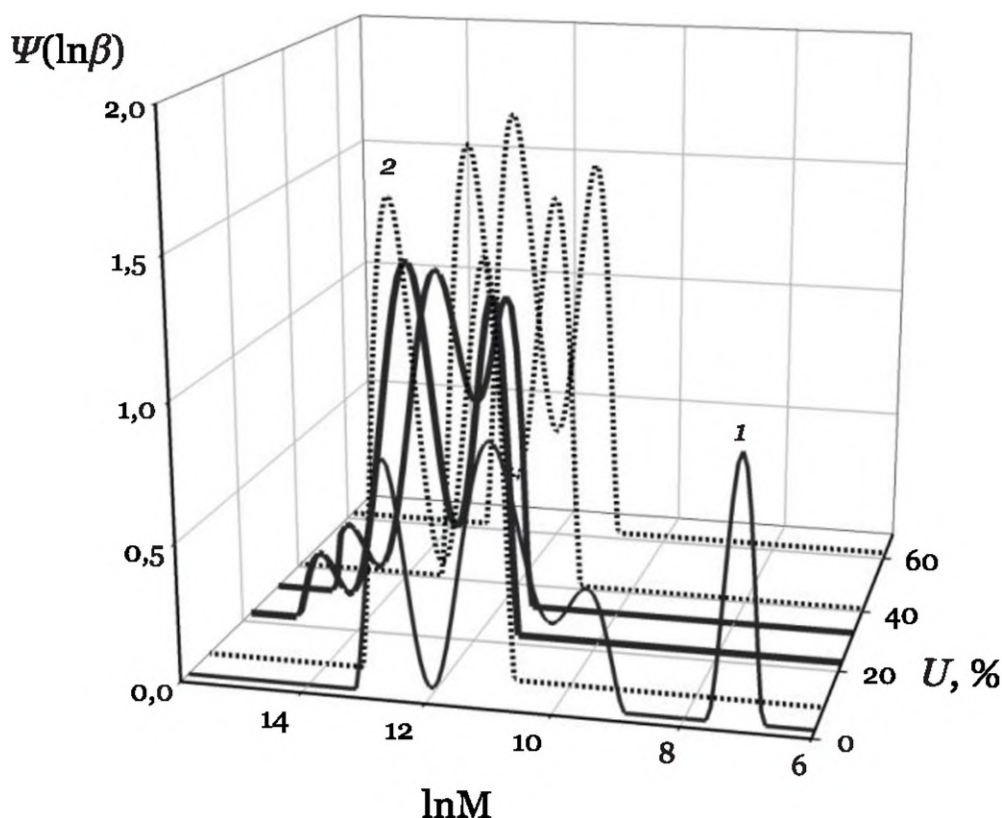


Рис. 3.39. Кривые распределения активных центров полимеризации бутадиена по кинетической неоднородности: 1 — традиционный способ полимеризации; 2 — формирование активных центров в турбулентных потоках

I тип центров, производящий фракцию полибутадиена с ММ порядка 2400 отмечается только для полибутадиена, полученного традиционным способом и исчезает при достижении времени полимеризации $\tau_n = 20$ мин, к этому же моменту теряет активность центр *II* типа. Активный центр *V* типа, производящий высокомолекулярную фракцию полимера, при традиционном способе смешения компонентов катализатора начинает функционировать с 60 минут полимеризации (конверсия ~15%). Очевидно, что вид кривых ММР полибутадиена является следствием наличия широкого набора типов активных центров на протяжении всего процесса.

При формировании АЦ в турбулентных потоках каталитическая система включает набор активных центров *III* и *IV* типов (рис. 3.39). Из полицентровой модели ионно-координационных каталитических систем следует, что каждый тип АЦ синтезирует фракции макромолекул с наиболее вероятным распределением Флори, для которого $M_w/M_n = 2$. Исходя из этого, функционирование в системе только двух типов АЦ при гидродинамическом воздействии обуславливает столь узкое ММР в начальный период полимеризации, по сравнению с традиционным способом ведения полимеризации.

Площадь гауссовых кривых, получаемая при разбиении кривой распределения АЦ по кинетической активности на отдельные пики, соответствует произведению концентрации центров и константы скорости реакции роста цепи (рис. 3.40). При формировании активных центров непосредственно в объеме реакционной смеси с увеличением конверсии кинетическая активность центров роста, производящих макромолекулы с низкой ММ, т.е. *I*, *II*, *III* типы, уменьшается, а активность центров роста, производящих макромолекулы с высокой ММ (*IV* и *V* тип) возрастает. При интенсификации перемешивания на стадии протекания быстрой химической реакции взаимодействия компонентов каталитической системы активность центров *III* типа снижается, а *IV* типа растет по мере протекания полимеризации.

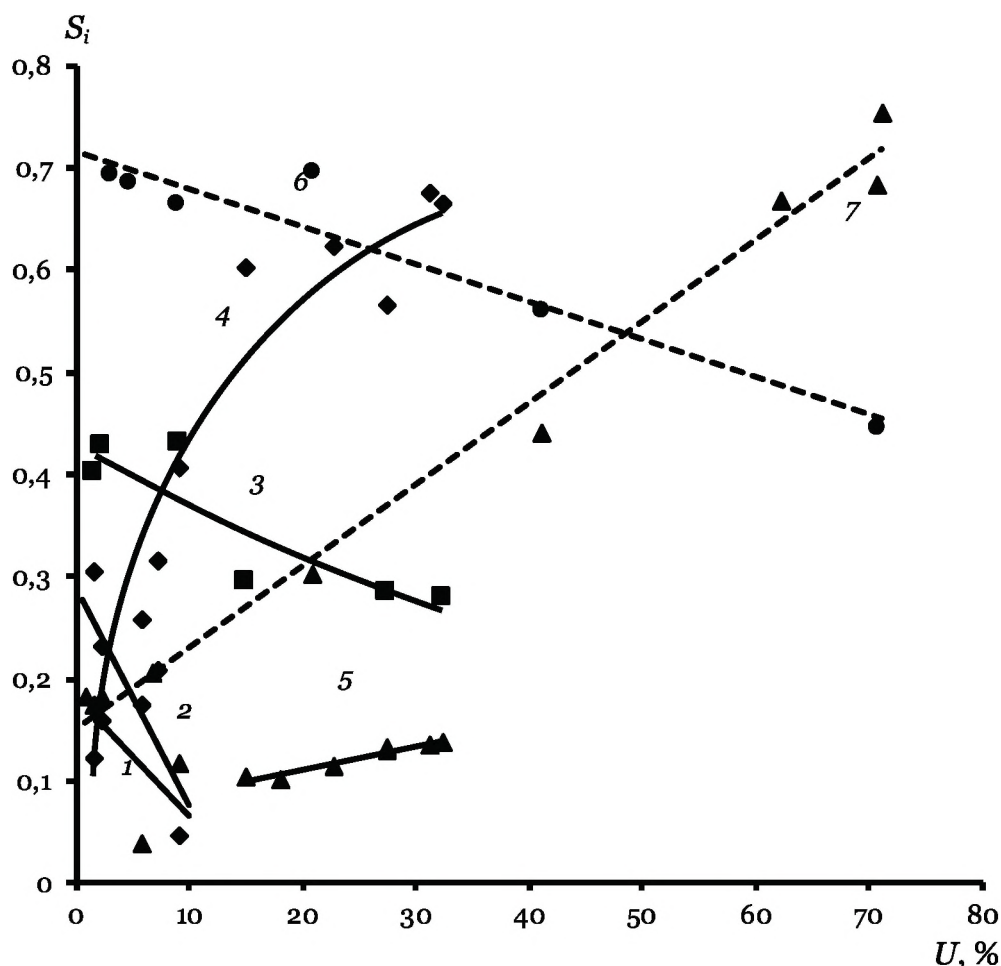


Рис. 3.40. Изменения кинетической активности центров роста макромолекул: 1 – I тип; 2 – II тип; 3, 6 – III тип; 4, 7 – IV тип; 5 – V тип; 1–5 – традиционный способ; 6, 7 – формирование активных центров в турбулентных потоках

Изменения в кинетической неоднородности титановой каталитической системы при увеличении локального уровня турбулентного смешения на стадии формирования АЦ, в соответствии с результатами работ [269, 271], должны отражаться и на стереоспецифичности их действия. Действительно, при гидродинамическом воздействии на реакцию систему в момент формирования АЦ наблюдается снижение 1,4-цис-звеньев и увеличение содержания 1,4-транс-звеньев по сравнению с традиционным способом ведения процесса (рис. 3.41). Кроме того, предложенный способ полимеризации приводит к паде-

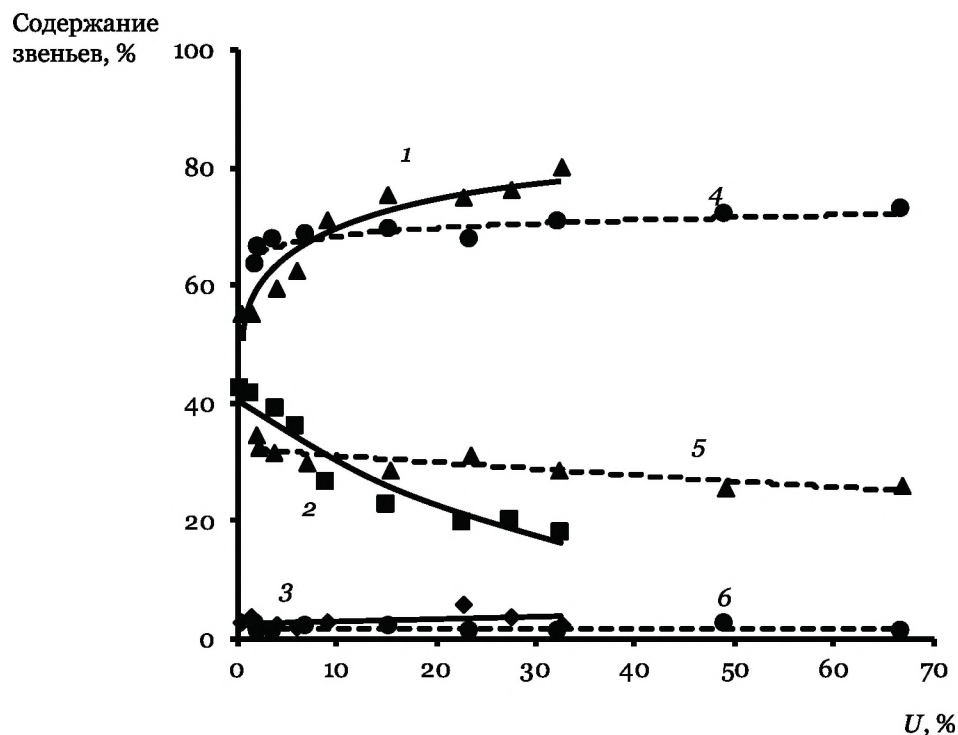


Рис. 3.41. Микроструктура полибутадиена: 1, 4 — 1,4-*цис*-звенья; 2, 5 — 1,4-*транс*-звенья; 3, 6 — 1,2-звенья; 1–3 — традиционный способ; 4–6 — формирование активных центров в турбулентных потоках

нию содержания в получаемом полибутадиене доли 1,2-звеньев в 2 раза (с 3 до 1,5 %). Анализ изменения вида распределения центров роста макромолекул по кинетической активности позволяет объяснить вероятную причину влияния способа проведения полимеризации на стереорегулярный состав полибутадиена. В частности, при предварительном турбулентном смешении компонентов каталитического комплекса в системе увеличивается доля активных центров *III* типа, в результате функционирования которых более вероятно 1,4-*транс*-присоединение. Эффект усиливается отсутствием *V* типа центров, ответственных за наиболее вероятное *цис*-присоединение.

При традиционном способе смешения компонентов катализатора в начальные моменты отмечается повышенное содержание *транс*-звеньев, за счет снижения *цис*-последовательно-

стей. В то же время, в максимуме активности при достаточной экспозиции катализатора (30 мин при 0 °С) полибутадиен, полученный стандартным способом, имеет следующий состав: 1,4-*цис* — 78 %, 1,4-*транс* — 19 %, 1,2-звенья — 3 %. По-видимому, это связано с тем, что в начале процесса полимеризацию катализируют катионные соединения титана, обусловленные замедленным формированием трехвалентных форм металла, входящего в состав биметаллических АЦ. В подтверждение выдвинутого предположения могут служить данные по микроструктуре полибутадиена, полученного катионной полимеризацией под действием различных инициаторов (TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3). В этом случае полибутадиен содержит значительное количество 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев. Вероятно, при приготовлении каталитического комплекса на основе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ *in situ* при смешении компонентов каталитической системы непосредственно в объеме реакционной смеси на начальных этапах полимеризации имеет место суперпозиция катионной и стереоспецифической полимеризации, что обуславливает необычную микроструктуру полибутадиена. С точки зрения полицентровости, это может быть связано с функционированием центров, производящих низкомолекулярные фракции полибутадиена *I* и *II* типов, способствующих преимущественно 1,4-*транс*-присоединению. Дальнейший рост содержания 1,4-*цис*-последовательностей в полибутадиене может быть обусловлен функционированием центров *V* типа, который появляется в системе при конверсии 15 % ($\tau_n = 60$ мин).

Наряду с традиционными способами воздействия на кинетическую активность и стереоспецифичность действия катализаторов Циглера–Натта при полимеризации бутадиена (приготовление *in situ* и «отдельно», использование модифицирующих добавок и т. д.) существует возможность использования метода, заключающегося в изменении гидродинамических условий на стадии формирования титанового катализатора *in situ*. Проведение быстрой реакции взаимодействия исходных компонентов каталитической системы в условиях интенсивно-

го турбулентного движения потоков приводит к снижению продолжительности периода, для которого характерна низкая скорость процесса, связанного с формированием АЦ. Повышение скорости зародышеобразования при формировании каталитически активного осадка за счет интенсификации микросмешения обуславливает снижение размеров частиц микрогетерогенного катализатора, увеличение его удельной поверхности. Рост общей концентрации активных центров наряду с перераспределением между различными типами определяет снижение среднемассовой и рост среднечисленной молекулярных масс с получением узкодисперсного полибутадиена ($M_w/M_n \approx 5-7$). Выявленная в настоящее время качественная взаимосвязь распределения центров роста макромолекул по кинетической активности со стереоспецифичностью их действия [271] позволяет объяснить изменения в стереорегулярном составе полибутадиена. При непосредственном смешении компонентов катализатора, последний характеризуется пятью типами центров роста. Активные центры *I* ($\ln M = 7,1$) и *II* ($\ln M = 9,4$) типов, производящие низкомолекулярную фракцию полимера, работающие, очевидно, по катионному механизму, генерируют полимер с повышенным содержанием 1,4-*транс*-звеньев (до 50–60 %). На центрах *III* ($\ln M = 11,0-12,0$) и *IV* ($\ln M = 12,7-13,2$) типов синтезируются более высокомолекулярные фракции полибутадиена, в которых содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет около 70 %. Наконец, *V* тип активных центров производит самую высокомолекулярную фракцию полибутадиена, содержащую максимальную долю 1,4-*цис*-звеньев, т. е. около 85–90 %. Как следствие, изменение в составе центров роста макромолекул различных типов, обусловленное гидродинамическим воздействием в начальный момент полимеризации, изменяет микроструктуру синтезируемого полибутадиена.

Таким образом, выявлен нетрадиционный способ воздействия на характер протекания процесса, молекулярные характеристики и качество получаемого полимерного продукта при полимеризации диенов (изопрен и бутадиен) и сополимериза-

ции этилена с пропиленом на Ti–Al, Nd–Al и V–Al каталитических системах Циглера–Натта. Показана целесообразность разделения быстрой стадии формирования центров роста макромолекул и инициирования с использованием нового типа аппаратов химической технологии — трубчатых турбулентных реакторов струйного типа, при значительном увеличении уровня турбулентности на этой стадии, и медленной стадии непосредственно (со)полимеризации олефинов и диенов в объемных аппаратах смешения. Это позволяет заметно улучшать молекулярные характеристики образующихся полимерных продуктов, изменять число типов и концентрацию активных центров полимеризации, участвующих в процессе синтеза полимерных продуктов, а также, как следствие, снижать расход катализатора в производственном процессе.

Рассмотрены фундаментальные закономерности протекания быстрых процессов при синтезе полимеров в турбулентных потоках. Снижение диффузионных ограничений при синтезе полимеров за счет интенсификации турбулентного смешения в зоне реакции позволяет рассчитать кинетические параметры полимеризационных и полимераналогичных процессов, оптимизировать молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов, воздействовать на характер протекания процесса в целом. Результаты теоретического описания турбулентного смешения в зоне реакции диффузор-конфузорного типа позволяют управлять протеканием быстрых процессов при синтезе полимеров.

Г л а в а 4

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

Как указывалось выше, одним из наиболее существенных результатов при исследовании быстрых жидкофазных процессов полимеризации, когда характерное время реакции сравнимо или меньше времени смешения исходных компонентов, явилось доказательство существования нескольких макроскопических режимов протекания процесса, отличающихся структурой полей температуры и концентрации реагентов и, как следствие, скоростей и фронтов реакции [7–9].

Закономерности протекания быстрых процессов при синтезе полимеров оказались общими и распространяются на проведение реакций получения низкомолекулярных продуктов, например, хлорирование и гидрохлорирование этилена, сернокислотное алкилирование парафинов олефинами, нейтрализацию кислых и щелочных сред и т.д. Так, формирование различных макроскопических типов при протекании быстрых химических реакций является общим явлением и распространяется практически на любые быстрые химические процессы, в том числе и на взаимодействие низкомолекулярных соединений.

4.1. Формирование макроструктур фронтов реакции и смешения

На примере низкомолекулярной реакции взаимодействия водных растворов KSCN и FeCl_3 ($k = 10^4$ л/моль·с) с образованием окрашенного продукта в трубчатом турбулентном аппарате наблюдается формирование пяти макроскопических фронтов реакции (рис. 4.1) [63–65].

Факел — аналогичный локальному факельному режиму, с расширением границы фронта реакции по мере удаления от точки ввода осевого потока по оси реактора (рис. 4.1,а).

Плоский фронт реакции — перпендикулярная или под некоторым углом к оси реактора макроскопическая структура, аналогичная режиму квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (рис. 4.1,б).

Занос — процесс протекает во всем объеме реактора, что обусловлено сильной обратной диффузией потоков реагентов (рис. 4.1,в), как следствие, формируются застойные зоны до точки ввода реагентов.

Волна — устойчивая структура, распространяющаяся от точки ввода основного потока в зону смешения вдоль координаты x в форме волны без поперечной диффузии (рис. 4.1,г).

Шнур — макроструктура в виде двойных зеркальных волн, колеблющихся с высокой частотой и распространяющихся вдоль оси x реактора с амплитудой, которая несколько превышает диаметр патрубка ввода основного потока (рис. 4.1,д), при этом имеет место интенсивное вращение вокруг оси.

Важно, что для формирования фронтов реакции определяющую роль играет способ ввода реагентов (рис. 4.2) и соотношение линейных скоростей центрального V_1 и бокового V_2 потоков (табл. 4.1).

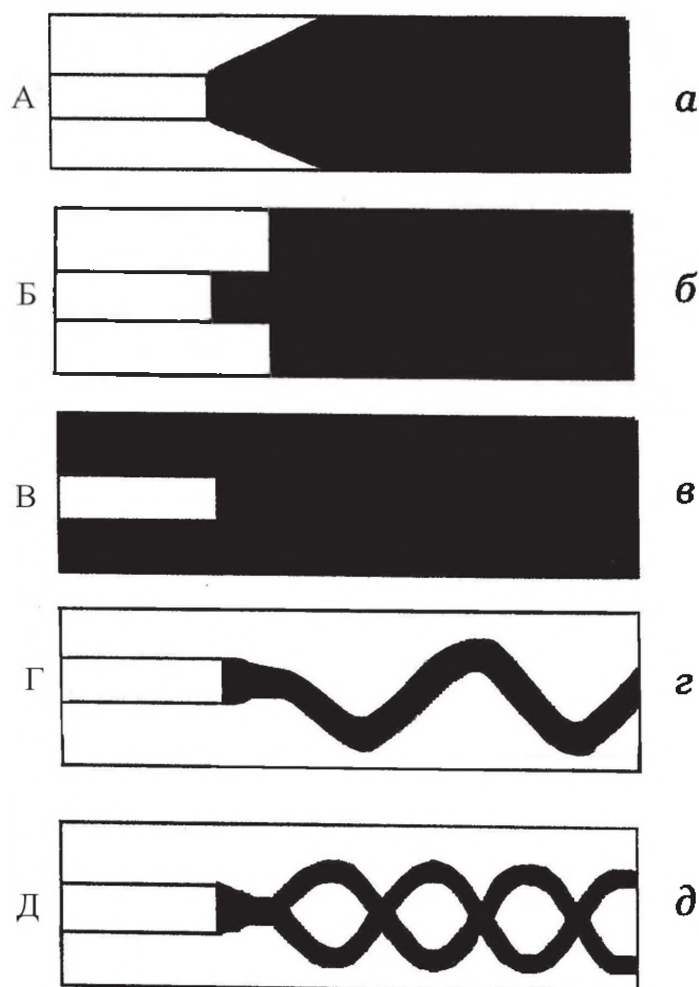


Рис. 4.1. Формирование макроскопических структур фронтов реакции при синтезе низкомолекулярных продуктов: *а* — факел; *б* — плоский фронт; *в* — занос; *г* — волна; *д* — шнур

Плоский фронт представляется наиболее благоприятным при проведении быстрых химических реакций и с участием низкомолекулярных веществ. Он реализуется как промежуточный между режимами Факел и Занос вследствие достаточно сильно развитой турбулентности в зоне смешения реагентов 1 (соосный ввод) и 2 (радиальный ввод). Плоский фронт характеризуется однородностью состава реакционного потока по радиусу реактора, что характерно для режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках.

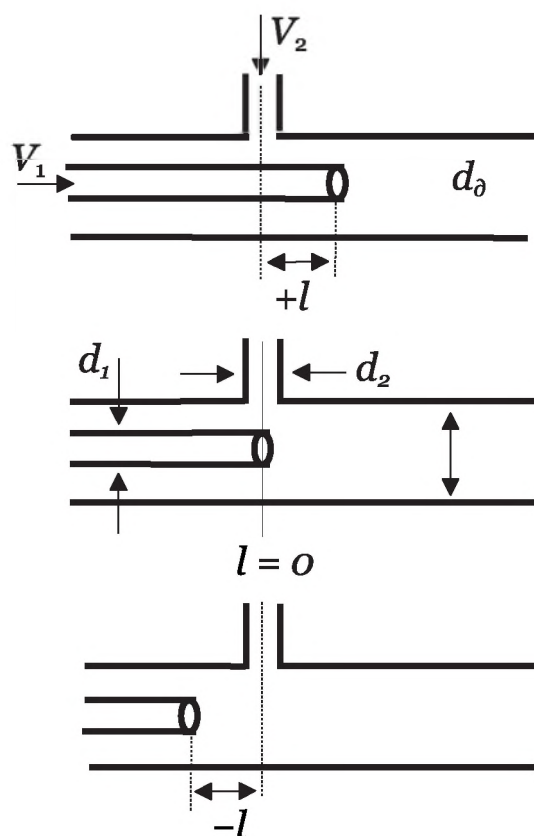


Рис. 4.2. Схема ввода потоков двух жидкостей в трубчатый турбулентный аппарат

Анализ условий создания наиболее важного для производства режима квазиидеального вытеснения (плоский фронт реакции) и математическое моделирование процесса смешения двух реагирующих жидкостей в рамках К-ε-модели турбулентности показали [53], что формирование режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках при осуществлении быстрых химических реакций достигается за счет выноса смеси исходных компонентов и/или продукта реакции из реакционной области в зону ввода реагентов. Такой вынос продукта осуществляется стационарным вихрем, возникающим из-за существенной разности скоростей потоков (градиент давления). Действительно, сопоставление соотношения скоростей ввода потоков через центральной V_1 и боковой V_2 патрубки с условиями формирования соответствующих макроструктур фронтов

Таблица 4.1

Фронты реакции в зависимости от способа ввода реагентов

Способ подачи реагентов	V_1/V_2	Тип фронта реакции
$+l$	$0,5 \div 1,5$	Факел
	$1,5 \div 2,0$	смешанный (Факел и Плоский фронт)
	$2,0 \div 5,0$	Факел
	$5,0 \div 8,0$	смешанный (Плоский фронт и Занос)
	$>8,0$	Занос
$l = 0$	$>1,5$	Плоский фронт
	$1,5 \div 2,0$	смешанный (Плоский фронт и Занос)
	$>2,0$	Занос
$-l$	$0,5 \div 25$	Занос

смешения показывает, что при увеличении скорости бокового потока V_2 происходит переход между режимами смешения в порядке: Занос \rightarrow Факел \rightarrow Плоский фронт. Причем по мере увеличения V_2 происходит увеличение расстояния от конца центрального парубка l начиная с отрицательных значений для заноса, через нулевое значение и заканчивая положительной величиной для факельного режима. Повышение скорости центрального потока приводит к обратной последовательности смены фронтов смешения и расстояния l .

Характер движения жидких потоков в трубчатых турбулентных аппаратах рассмотренной конструкции можно представить в виде центральной струи (поток, подаваемый через центральный патрубок) бьющей в тупик или плоскость пер-

пендикулярную оси аппарата (рис. 4.3). Причем обратные токи способствуют образованию плоского фронта, перпендикулярного оси аппарата. Увеличение скорости бокового потока адекватно удалению «тупика» вдоль оси аппарата от точки ввода центрального потока, при этом происходит затухание обратных токов, что проявляется в переходе фронтов в следующей последовательности: Занос \rightarrow Плоский фронт \rightarrow Факел. Дальнейшее увеличение V_2 (удаление тупика от точки ввода центрального потока) приводит к формированию в аппарате макроструктур типа «волна», «шнур» и далее к неустойчивым макроформированиям. Подтверждением данного предположения является приближение режима работы аппарата к режиму идеального вытеснения (возрастают значения критерия Боденштейна Bo). Увеличение скорости центрального потока, скорее всего, сопоставимо с приближением «тупика» вдоль оси аппарата в сторону ввода реагентов.

В то же время, как представляется, не следует игнорировать и возможность формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках при реализации быстрых химических реакций за счет «вырезания» центральной части

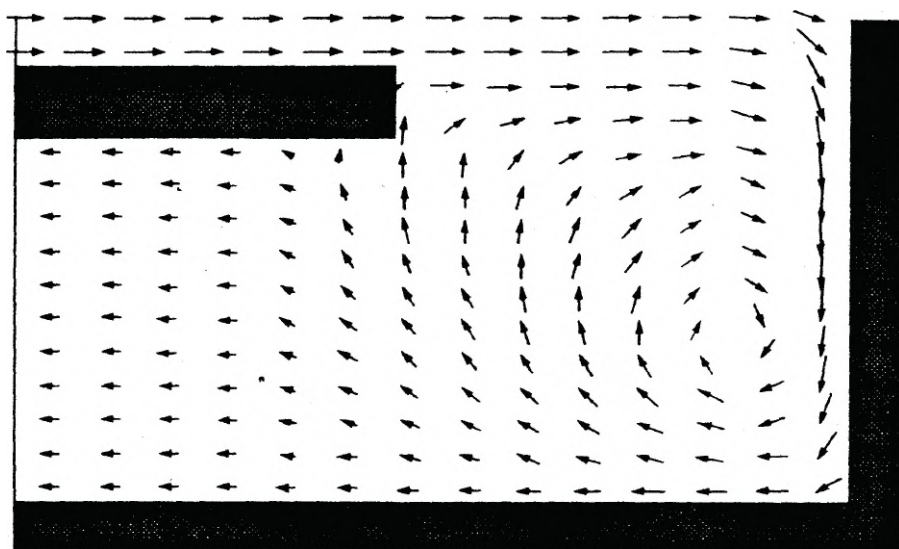


Рис. 4.3. Векторное поле скоростей ($V = 40$ м/с) для стационарного турбулентного потока, бьющего в тупик, с разворотом на 180°

факела, поперечные размеры которого существенно превышают диаметр реактора (рис. 4.4) [65].

Фронт факела и плоский фронт формируются и при простом смешении окрашенных потоков, когда химическая реакция не протекает [73–75, 272]. Возможность формирования соответствующих фронтов смешения жидких потоков при протекании быстрой химической реакции и в ее отсутствие определило интерес к изучению влияния константы скорости реакции на условия формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (плоский фронт реакции). Для формирования макроструктур фронтов реакции в трубчатый аппарат вводили растворы реагентов, взаимодействующих между собой с различными константами скоростей с образованием окрашенных продуктов. Экспериментально изучены реакции второго порядка, протекающие с константами скоростей в интервале $k = 10^2 \div 10^8$ л/моль·с:

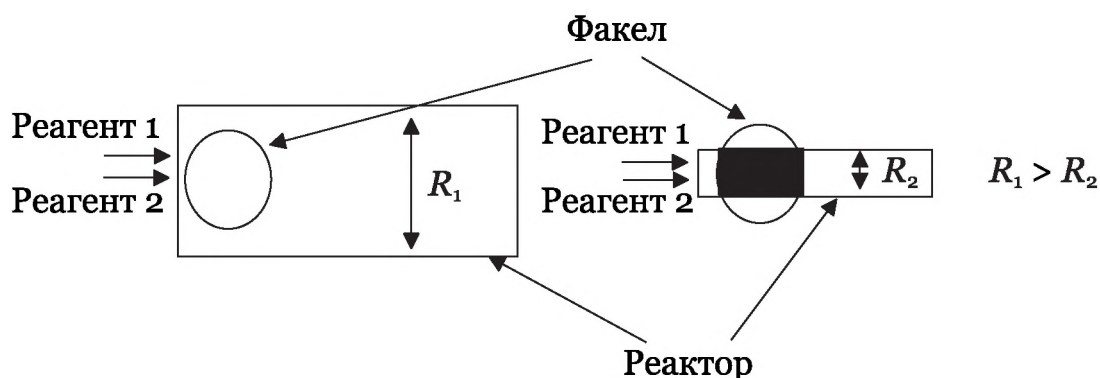
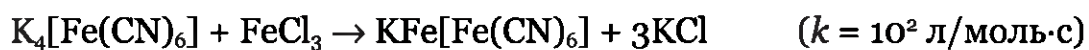
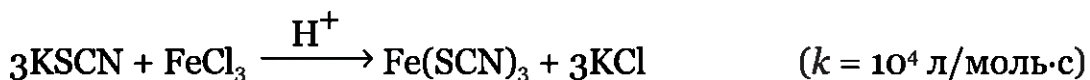


Рис. 4.4. Формирование плоского фронта реакции при вырезании центральной части «факела», поперечные размеры которого существенно превышают диаметр аппарата

Оказалось, что химический процесс вносит заметный вклад в условия формирования соответствующих макроскопических фронтов реакции при смешении реагирующих потоков [273]. Это проявляется в снижении требований к гидродинамическим условиям формирования макроскопических структур: повышение скорости химической реакции аналогично повышению уровня турбулентности в зоне реакции и улучшает процесс смешения реагентов (рис. 4.5). Как следствие, нижние границы характерных макроструктур устанавливаются при меньших значениях V_1/V_2 . Количественно для нижней границы формирования режима квазиидеального вытеснения при протекании

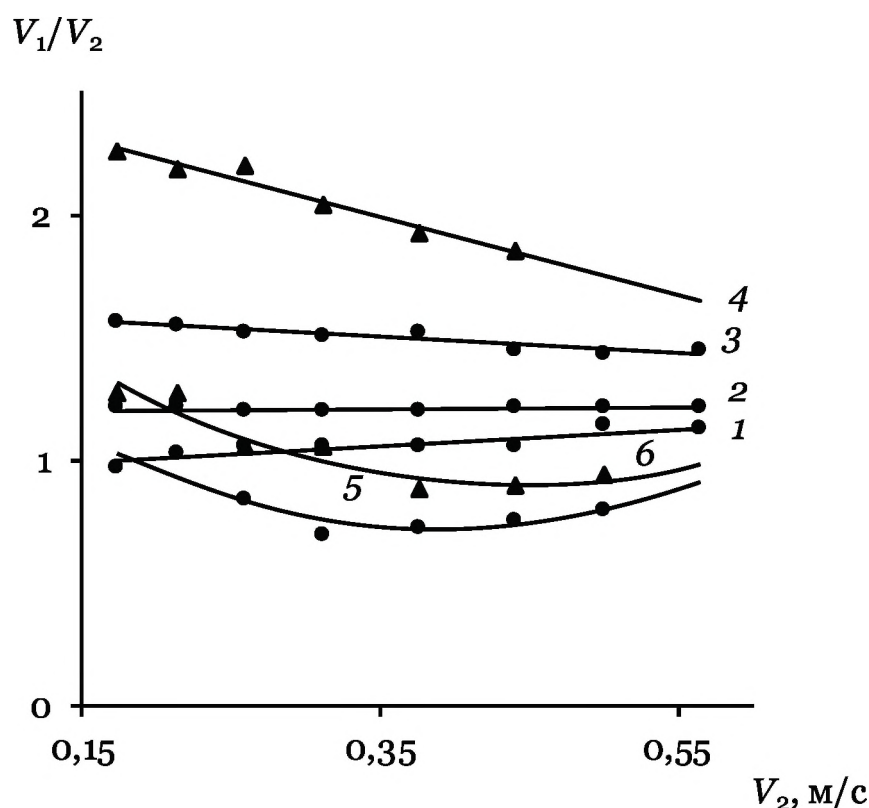


Рис 4.5. Условия формирования плоского фронта (1–4) и факела (5, 6) при протекании реакций: нейтрализации (1); взаимодействия роданида калия с хлоридом железа в кислой (2) и нейтральной (3, 5) среде: смешение раствора метилового зеленого и воды (4, 6); $d_1/d_d = 0,44$; d_1 — диаметр центрального патрубка; d_d — диаметр турбулентного реактора цилиндрической конструкции

быстрых химических реакций второго порядка справедливо соотношение (при $d_1/d_d = 0,44$):

$$V_1/V_2 = 0,07 \lg k + 1,6 \quad (2 < \lg k < 8). \quad (4.1)$$

Анализ условия перехода от факельного режима к режиму квазиидеального вытеснения при протекании низкомолекулярной реакции $R_{кр} = \sqrt{D_t / k[C]^{n-1}}$ показывает, что при увеличении значения константы скорости химической реакции k , а также при повышении концентрации реагентов, снижаются значения $R_{кр}$. Уменьшение же $R_{кр}$, как критерия формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках, позволяет снизить значение D_t , определяемое линейной скоростью движения реагирующих потоков и соотношением V_1/V_2 .

Повышение порядка реакции может изменять требования к формированию режима плоского фронта в ту или иную сторону: значения $R_{кр}$ при $[C] > 1$ уменьшаются, а при $[C] < 1$ — увеличиваются.

Протекание быстрой химической реакции также оказывает влияние и на условия формирования нижней границы факельного фронта реакции (рис. 4.5, кривые 5, 6). При увеличении значений константы скорости химической реакции k снижается соотношение линейных скоростей подачи реагентов в аппарат, необходимое для формирования нижней границы факельного режима. Можно предположить, что кинетические параметры химической реакции, в данном случае константы скорости, не изменяют область формирования соответствующих макроструктур. Происходит лишь смещение соотношения скоростей V_1/V_2 , требуемых для формирования режима квазиидеального вытеснения и факельного режима, в область их меньших значений.

Интересно отметить, что при расчете турбулентных потоков с быстрыми химическими реакциями было предсказано влияние константы скорости химической реакции на эффективный коэффициент диффузии и ускорение микросмешения

за счет увеличения локальных градиентов концентраций реагентов [32]. Зависимость нижних границ формирования характерных макроструктур фронтов реакции, в частности, плоского фронта и факела, характеризующих разный масштаб смешения жидких потоков, от значений констант скоростей протекающих химических реакций, является экспериментальным доказательством взаимосвязи кинетических и диффузионных параметров протекающего процесса. В то же время, можно предположить, что формирование характерных макроструктур фронтов реакции определяется смешением как на макро- так и на микроуровне.

Изменение плотности и вязкости жидких потоков, подаваемых в трубчатый турбулентный аппарат, существенно влияет на условия формирования плоского фронта реакции. Повышение плотности хотя бы одного из реагентов или растворителя приводит к снижению требуемых соотношений линейных скоростей V_1/V_2 , необходимых для формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (рис. 4.6). Повышение же вязкости жидких потоков сопровождается ростом соотношения V_1/V_2 , т.е. для эффективного смешения в трубчатом турбулентном аппарате и его оптимальной работы реагенты с разной вязкостью следует подавать с большей скоростью осевого потока V_1 (рис. 4.7). Характер влияния плотности и вязкости смешивающихся (реагирующих) потоков на формирование плоского фронта реакции, определяющего стационарность протекания процесса в турбулентных потоках, описывается зависимостями

$$V_1/V_2 = -5,9\rho + 8,2, \quad \rho = 1 \div 1,2 \text{ г/см}^3, d_1/d_d = 0,44; \quad (4.2)$$

$$V_1/V_2 = 1,07\mu + 6,2, \quad \mu = 1 \div 6 \text{ мПа}\cdot\text{с}, d_1/d_d = 0,13. \quad (4.3)$$

В отличие от кинетических параметров протекающего химического процесса изменение плотности и вязкости жидких потоков не влияет на условия формирования факельного фрон-

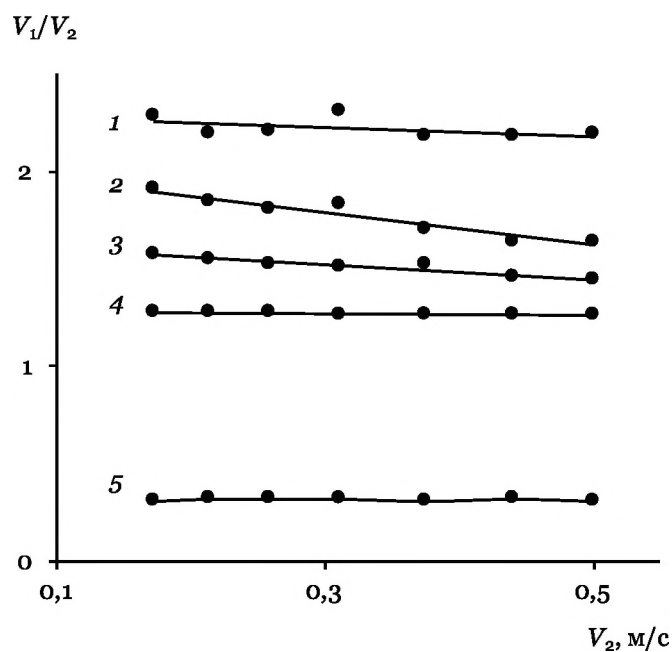


Рис. 4.6. Условия формирования факельного (5) и плоского (1–4) фронтов реакции в зависимости от плотности потоков: 1,02 (1); 1,07 (2); 1,12 (3); 1,19 (4); 1,02, 1,07, 1,12, 1,19 (5) г/см³; $d_1/d_d = 0,44$

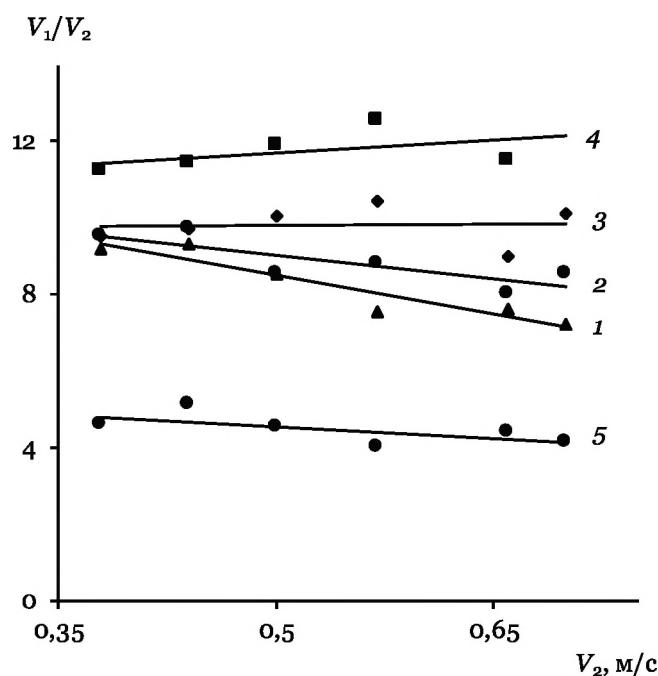


Рис. 4.7. Условия формирования факельного (5) и плоского (1–4) фронтов реакции в зависимости от вязкости потоков: 1,3 (1); 2,5 (2); 3,8 (3); 6 (4); 1,3, 2,5, 6 (5) мПа·с; $d_1/d_d = 0,13$

та реакции (рис. 4.6, 4.7). Увеличение плотности потоков за счет снижения нижней границы соотношений V_1/V_2 , требуемых для формирования плоского фронта и постоянство соотношений V_1/V_2 , требуемых для формирования нижней границы факельного фронта, приводит к сужению области формирования малоэффективного факельного режима, расширяя возможности эксплуатации трубчатых турбулентных аппаратов в оптимальном режиме квазиидеального вытеснения (квазиизотермический режим). В целом увеличение плотности жидких потоков приводит к более устойчивой работе трубчатых турбулентных аппаратов в высокоэффективном режиме квазиидеального вытеснения.

Наблюдаемую картину можно объяснить влиянием плотности и вязкости жидких потоков на уровень турбулентности, определяемый в первом приближении критерием Рейнольдса Re . В частности, увеличение значений плотности движущихся потоков реагентов приводит к росту значений Re , т. е. нарушается гидродинамическое подобие системы. Для того, чтобы сформировать в аппарате режим квазиидеального вытеснения при изменившейся плотности реагентов необходимо достичь прежних значений Re , что можно осуществить снижая линейную скорость движения жидкости V или уменьшая диаметр аппарата d , а также увеличивая вязкость системы. Гидродинамическое подобие системы и формирование режима квазиидеального вытеснения достигается снижением соотношения V_1/V_2 (уменьшением скорости осевого потока). Аналогично, можно объяснить и влияние вязкости на условия формирования плоского фронта.

Использование трубчатых турбулентных аппаратов цилиндрической конструкции с различным соотношением диаметров d_1/d_d , показало [9], что снижение d_1/d_d приводит к тому, что режим квазиидеального вытеснения формируется при более низком объемном расходе реагента, подаваемого через осевой патрубок с диаметром d_1 . В частности, при снижении d_1/d_d с 0,44 до 0,13 объемный расход осевого потока, при котором начинает формироваться режим квазиидеального вытеснения,

снижается на 60 %. Это позволяет использовать в химическом процессе более концентрированные растворы реагентов.

Таким образом, соотношения (4.1)–(4.3) при гомогенном смешении жидких потоков, в том числе отличающихся плотностью и вязкостью, позволяют эффективно использовать трубчатые турбулентные аппараты в промышленном производстве практически на любой стадии, лимитируемой массообменом. Рассчитывать условия устойчивой работы трубчатого турбулентного аппарата в режиме квазиидеального вытеснения с их оптимизацией, в том числе за счет изменения физических характеристик жидких потоков, кинетических параметров быстрой химической реакции, а также конструкции аппарата.

Кроме того, влияние константы скорости химической реакции, а также некоторых физических параметров жидких потоков (плотность, вязкость) на условия формирования характерных макроскопических фронтов в турбулентных потоках позволяет сделать предположение о различной природе образования фронтов реакции и смешения. В первом случае определяющими являются кинетические и диффузионные параметры процесса, во втором — преимущественно конвективный и турбулентный перенос. Влияние плотности и вязкости жидких потоков, т. е. параметров, определяющих гидродинамический режим движения жидких сред в трубчатых каналах, на условия формирования плоского фронта реакции и смешения показывает в общем случае важную роль и гидродинамической составляющей при формировании соответствующих макроструктур.

Для осуществления быстрых химических реакций и эффективного массообмена при реализации многих физических процессов (смешение, диспергирование, экстракция и пр.) необходимо уметь формировать в трубчатом турбулентном аппарате макроскопическую структуру плоский фронт реакции, определяющую режим квазиидеального вытеснения в высокотурбулентных потоках. Именно этот макроскопический тип обуславливает все преимущества, имеющие место при реализации на практике химических реакций и физических процессов,

протекание которых определяется эффективным массообменом. Гарантированное проведение синтеза низкомолекулярных веществ в режиме квазиидеального вытеснения определяет протекание процесса в оптимальных условиях с получением качественных продуктов, что показано ниже на примере ряда типичных процессов в различных модельных системах.

4.2. Быстрые химические реакции в однофазной реакционной смеси (нейтрализация кислых и щелочных сред)

Типичным примером быстрой химической реакции, протекающей в однофазной реакционной смеси, является нейтрализация кислых и щелочных сред. Стадия нейтрализации кислых сред в жидкофазных потоках является неотъемлемой частью большинства химических процессов получения синтетических продуктов в промышленном производстве. Ввиду того, что сбрасывание промышленных сточных вод в канализацию допускается только при $\text{pH} \geq 7$, то стадия нейтрализации кислых сред является ключевой при очистке промышленных стоков, а также при получении многих синтетических продуктов (нейтрализация аминоклоргидратов при синтезе этилендиамина, аммонизация фосфорной кислоты при получении аммофоса, нейтрализация и омыление алкилсерной кислоты при получении алкилсульфатов и др.). При проведении стадии нейтрализации в условиях промышленного производ-

ства необходимо учитывать специфические особенности этого процесса. Реакция нейтрализации протекает исключительно быстро (константа скорости реакции $k = 10^8$ л/моль·с и, как следствие, протяженность зоны реакции исключительно мала и составляет $L_x \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м). Это обуславливает ее протекание в классических объемных аппаратах смешения в диффузионном режиме даже при малых концентрациях реагентов, при этом реакция нейтрализации является высокоэкзотермическим процессом (тепловой эффект взаимодействия сильной кислоты с сильным основанием $q = 57,2$ кДж/моль). Процесс протекает в агрессивных средах, что при повышенной температуре определяет необходимость выполнения аппаратуры в антикоррозионном варианте. Это требует при оптимизации процесса создания эффективного смешения растворов исходных реагентов за время $\tau_{см}$, соизмеримое с временем химической реакции τ_x , т. е. при $\tau_{см} \approx \tau_x$, а также использования аппаратуры без движущихся механических устройств, с малой удельной поверхностью контакта реакционной среды со стенками реактора и снижения резкого подъема температуры в зоне ввода нейтрализующего агента.

Опыт эксплуатации малогабаритных трубчатых реакторов [7], работающих в режиме квазиидеального вытеснения, для быстрых химических и многих массообменных физических процессов, в сочетании с результатами лабораторных исследований и математического моделирования процессов смешения жидких потоков, позволяет предполагать их эффективную работу при нейтрализации кислых стоков. В этом случае важным является выявление возможности гарантированного формирования в зоне смешения реагентов плоского фронта реакции, соответствующего режиму квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках и обеспечивающего квазиизотермический режим в зоне реакции. Это определяет эффективное смешение исходных реагентов перед их взаимодействием, а также достижение зоны реакции теплообменных поверхностей и возможность регулирования теплового режима реакции при внешнем теплосъеме.

В соответствии с экспериментальными данными переход от факельного фронта реакции к режиму квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (плоский фронт реакции) наблюдается при определенном соотношении линейных скоростей V_1/V_2 подачи реагентов в трубчатый аппарат [20]. При увеличении скорости радиального потока V_2 для формирования плоского фронта реакции необходимо повышать скорость подачи осевого потока V_1 (рис. 4.8). Условия формирования режима квазиидеального вытеснения не зависят от силы кислоты и/или основания, подаваемых в трубчатый турбулентный реактор при нейтрализации.

В результате проведенных экспериментальных исследований получена зависимость условий формирования режима квазиидеального вытеснения в трубчатом турбулентном аппарате ($V_1, V_2 = 0,1 \div 0,8$ м/с, $d_1/d_d = 0,44$):

$$V_1/V_2 = 0,28V_2 + 0,96. \quad (4.4)$$

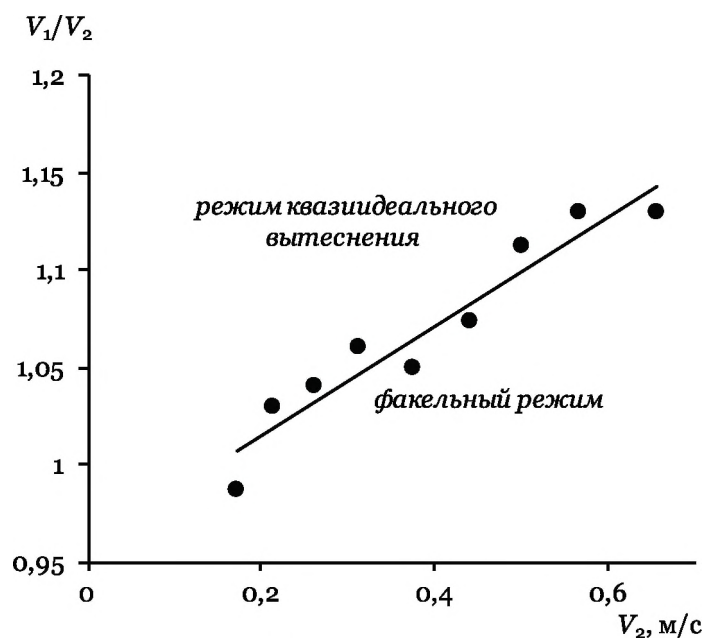


Рис. 4.8. Условия перехода от факельного режима к режиму квазиидеального вытеснения при протекании реакций нейтрализации: $d_1/d_d = 0,44$; $\rho = 1,2$ г/см³; $\mu = 1$ мПа·с

Проведение быстрой реакции нейтрализации при условии гарантированного формирования в зоне смешения реагентов режима квазиидеального вытеснения с использованием соотношения (4.4), а также при радиусе аппарата $R \leq \sqrt{D_r / k[C]}$ позволяет достичь идеального соотношения $\tau_{см} \approx \tau_x$ и заметно снизить время пребывания реакционной смеси в аппарате $\tau_{пр}$.

Формирование в зоне реакции режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках ввиду интенсивного конвективного теплообмена вблизи стенок реактора и квази-изотермических условий позволяет эффективно управлять тепловым режимом процесса нейтрализации за счет внешнего теплосъема. Для решения вопроса о целесообразности использования внешнего теплосъема при проведении реакции нейтрализации в трубчатом турбулентном аппарате цилиндрической конструкции необходимо оценить количество тепла, выделившегося в зоне реакции $\Delta T_{ад}$ в условиях адиабатического разогрева. Принимая плотность и теплоемкость реакционной смеси в первом приближении равными соответствующим показателям для воды, имеем [159]

$$\Delta T_{ад} = \frac{q\Delta\Pi}{C_p\rho} = 13,67\Delta\Pi, \quad (4.5)$$

где $q = 57,2$ кДж/моль; $\rho = 1000$ кг/м³; $C_p = 75,2$ Дж/моль·К.

Используя (4.5), нетрудно оценить, что при нейтрализации 30 % водного раствора HCl 20 % водным раствором NaOH подъем температуры $\Delta T_{ад}$ составляет 50°, в то же время при нейтрализации 30 % раствора кислоты твердой щелочью $\Delta T_{ад}$ будет значительно больше и достигает ~ 130° (табл. 4.2).

Из представленных результатов видно, что процесс нейтрализации кислых сред (вплоть до 30 % водного раствора кислоты) можно проводить водным раствором щелочи (до 20 % мас.) без дополнительного внешнего теплосъема при исходной температуре кислых стоков не выше 30 °С. В этом случае подъем температуры $\Delta T_{ад}$ в зоне реакции не будет превышать 30–50°.

Таблица 4.2

Подъем температуры $\Delta T_{ад}$ при реакции нейтрализации водного раствора соляной кислоты гидроксидом натрия

Массовая доля C_{HCl} , %	Массовая доля C_{NaOH} , %					
	10		20		100	
	C_{NaCl} , моль/л	$\Delta T_{ад}$	C_{NaCl} , моль/л	$\Delta T_{ад}$	C_{NaCl} , моль/л	$\Delta T_{ад}$
0,01	0,0027	0,04	0,0027	0,04	0,0027	0,04
0,02	0,0055	0,08	0,0055	0,08	0,0055	0,08
0,05	0,0136	0,19	0,0137	0,19	0,0137	0,19
1	0,2500	3,40	0,2699	3,7	0,2748	4
5	0,9169	12	1,1185	15	1,3699	19
10	1,4105	19	1,9528	27	2,8712	39
30	2,1433	29	3,7043	51	9,4438	129

В случае использования концентрированных растворов реагентов при нейтрализации кислых сред наблюдается резкий подъем температуры. В этом случае малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы цилиндрической или диффузор-конфузорной конструкций определяют возможность эффективного регулирования температурного поля в зоне реакции по нескольким вариантам [156]. В частности, за счет изменения радиуса аппарата и скорости движения потока реагентов, применения зонной модели проведения быстрого химического процесса и использования кожухотрубчатых аппаратов с пучком труб малого радиуса при сохранении общего сечения реактора [17].

Следует отметить, что при необходимости эффективного смешения реагентов и предотвращения возможного проскока кислоты ввиду того, что реальный поток промышленных стоков намного превышает расход нейтрализующего агента, реакцию

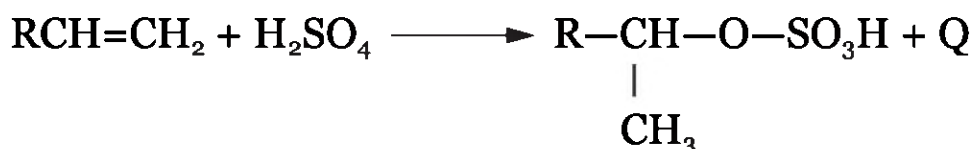
целесообразно проводить в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. В этом случае следует использовать реактор с диаметром в широкой части (диффузор) от 0,05 до 0,4 м и длиной до 2 м (объем аппарата порядка 0,016–0,12 м³), что соответствует производительности одного малогабаритного реактора порядка 7–460 м³/ч (при линейной скорости общего потока 1 м/с) и более. Отверстия в патрубке для подачи раствора щелочи в реактор (расположенном соосно потоку) должны обеспечивать подачу реагента в зону реакции со скоростью $V_1 > 1,1$ м/с с тем, чтобы обеспечить соотношение $V_1/V_2 \geq 1,2$.

Таким образом, реакция нейтрализации кислых и щелочных сред относится к быстрым химическим процессам, которые целесообразно проводить в реакторах нового типа — малогабаритных энерго- и ресурсосберегающих трубчатых турбулентных аппаратах цилиндрической или диффузор-конфузорной конструкций, что обеспечивает струйный режим течения реакционной смеси, квазиизотермические условия в зоне реакции, полную конверсию реагентов и т.д. Нейтрализацию промышленных стоков с массовым содержанием кислоты до 30 % мас. возможно проводить в трубчатом турбулентном аппарате как 10 %, так и 20 % водным раствором щелочи без дополнительного внешнего теплосъема.

Примером реализации процесса нейтрализации кислых и щелочных сред в условиях промышленного производства является получение аммонийфосфатных удобрений [7]. В производстве аммонийфосфата на стадии взаимодействия жидкого аммиака с фосфорной кислотой использован шестисекционный трубчатый турбулентный реактор диффузор-конфузорной конструкции, работающий по принципу сохранения турбулентности по длине аппарата, с диаметром 220 мм и диаметром конфузора 105 мм. Реактор работает в нормальном режиме при подаче фосфорной кислоты порядка 20 м³/ч, аммиака 35 м³/ч и промывочной жидкости 4 м³/ч с получением продукта, соответствующего нормам. Содержание аммиака в выбросах уменьшилось, увеличился диапазон изменений основных и питательных веществ по азоту и фосфору.

4.3. Быстрые химические реакции в системах «жидкость–жидкость» (сульфатирование олефинов)

Взаимодействие олефиновых углеводородов с серной кислотой широко используется в промышленном производстве, в частности, при получении синтетических моющих средств, метилэтилкетона, бензиновых фракций углеводородов [7], высших жирных спиртов [274] и др.:



Анионные поверхностно-активные вещества на основе алкилсульфатов широко используются в качестве основы для синтетических моющих средств, эмульгаторов, стабилизаторов пен и др. Алкилсульфаты ROSO_3Me ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ и др.) в условиях промышленного производства, в частности при синтезе моющих средств, получают при взаимодействии α -олефинов фракции ненасыщенных углеводородов $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ (содержание олефинов не ниже 97% мас.) с 98%-й серной кислотой при соотношении α -олефин/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/1,2\div 1,4$ мольн. с последующей нейтрализацией не прореагировавшей H_2SO_4 и омылением полученной алкилсерной кислоты:



Выбор реактора для сульфатирования α -олефинов вызывает значительные сложности ввиду специфики протекания химического процесса. Реакция идет достаточно быстро (характерное время реакции, согласно [274], менее 30 с) и является высокоэкзотермичной. В частности, теплота сульфатирования составляет порядка $q \approx 502,1 \cdot 10^3$ кДж на 1 м³ α -олефинов [275]. Как следствие, подъем температуры в зоне реакции достигает $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$. Ввиду значительного различия в значениях вязкости (μ) и плотности (ρ) исходных реагентов ($\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \mu_{\text{олефин}} \approx 75,1$; $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \rho_{\text{олефин}} \approx 2,63$) потоки плохо смешиваются, при этом особенно в начальный период реакция протекает на поверхности контакта фаз в системе «жидкость–жидкость». Это приводит к замедлению химической реакции несмотря на то, что ее можно отнести к быстрым химическим процессам. В этом случае увеличение уровня турбулентного смешения в зоне реакции приводит к росту скорости протекания химического процесса (рис. 4.9). Как следствие, при технологическом оформлении стадии получения алкилсерной кислоты в производстве алкилсульфатов необходимо формировать в зоне реакции интенсивное турбулентное перемешивание исходных реагентов, а также обеспечивать отвод выделяющейся в результате протекания реакции теплоты. Кроме того, наличие побочных процессов (образование диалкилсульфатов, осмоление α -олефинов, гидролиз, а также алкоголиз диалкилсульфатов и т.д.) определяет необходимость сокращения времени пребывания реакционной смеси $\tau_{\text{пр}}$ и строгого ограничения верхнего температурного уровня в зоне реакции (реакторе). Это требует интенсивного турбулентного перемешивания жидких потоков в аппарате, большую удельную поверхность для улучшения внешнего теплоотвода, струйный режим при протекании реакции с легко регулируемым временем пребывания реагентов $\tau_{\text{пр}}$ [19].

Одним из реальных путей существенного уменьшения адиабатического подъема температуры в зоне реакции $\Delta T_{\text{ад}}$ при сульфатировании α -олефинов серной кислотой является раз-

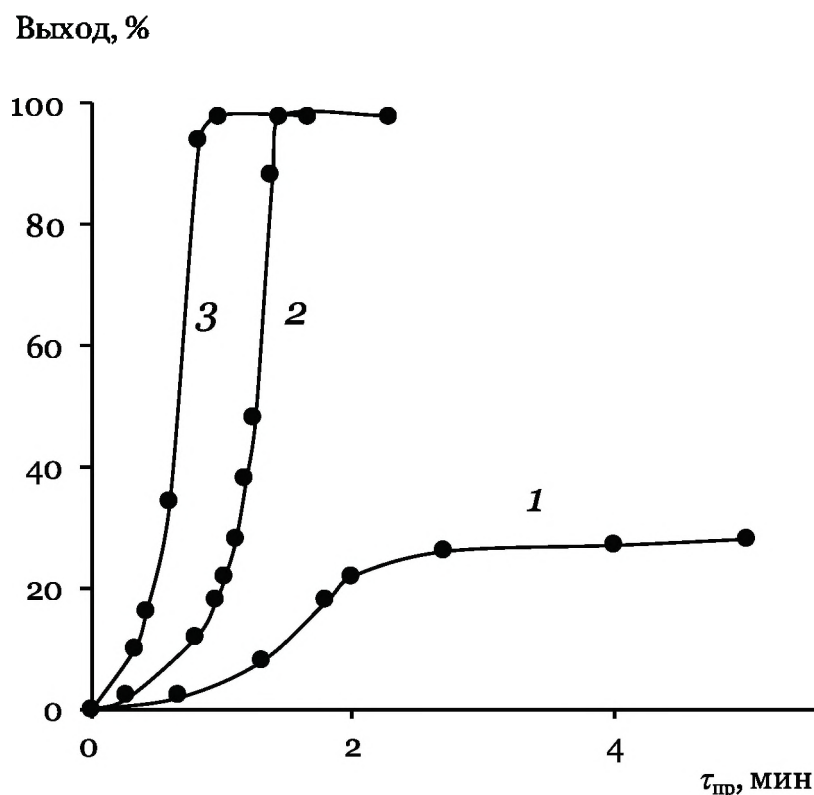


Рис. 4.9. Конверсионные кривые сульфатирования α -олефинов фракции C_8-C_{16} (~97 % мас.) концентрированной (95 % мас.) серной кислотой в объемных аппаратах смешения: соотношение α -олефины/ H_2SO_4 = 3,9 объемн.; 298 К. Скорость перемешивания, об/мин: 100 (1), 500 (2), 1000 (3)

бавление исходной реакционной смеси инертным растворителем (предельные углеводороды, например, декан) с высокой теплоемкостью (табл. 4.3), при этом имеет место и существенное снижение протяженности зоны охлаждения $L_{охл}$ (рис. 4.10). Использование легкокипящего растворителя при разбавлении исходной реакционной смеси позволяет эффективно использовать также и внутренний теплосъем за счет его кипения. В этом случае газообразование в объеме реакционной смеси позволяет дополнительно турбулизировать поток, а высокие линейные скорости движения препятствуют образованию газовых «пробок». Процесс получается компактным, эффективным и легко управляемым.

В результате протекания реакции сульфатирования α -олефинов концентрированной серной кислотой в реакционном объеме выделяется $\Delta q_{\text{ад}}$ теплоты:

$$\Delta q_{\text{ад}} = q w_{\text{олефин}}, \quad (4.6)$$

где $w_{\text{олефин}}$ — объемный расход углеводородной фракции α -олефинов.

Таблица 4.3

Влияние разбавления α -олефинов деканом на тепловой режим сульфатирования в трубчатом турбулентном аппарате без внутреннего теплосъема ($T_o = 253 \text{ K}$, $T_x = 253 \text{ K}$, $R = 0,014 \text{ м}$, $V = 0,35 \text{ м/с}$, длина аппарата — 14 м)

Расход компонентов, м ³ /ч			Соотношение α -олефин/ декан, объемн.	$\Delta T_{\text{ад}}$	Температура в зоне реакции, К	
α -олефин (фракция $\text{C}_8\text{--C}_{18}$)	декан	H_2SO_4 (98 % мас.)			$T_{\text{ад}}$	T_p
0,62	—	0,160	—	189	442	385
0,34	0,34	0,088	1:1	112	365	326
0,24	0,48	0,062	1:2	81	334	303
0,18	0,55	0,470	1:3	64	317	290
0,15	0,59	0,038	1:4	53	306	283
0,12	0,62	0,032	1:5	46	299	277
0,11	0,64	0,031	1:6	39	292	273,6

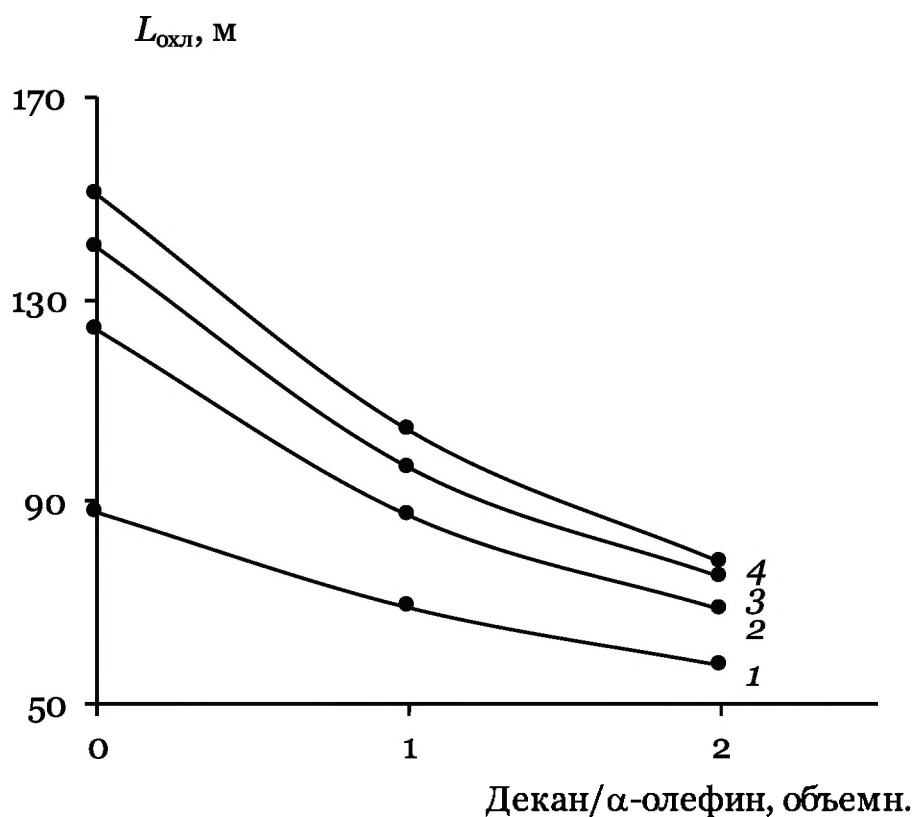


Рис. 4.10. Зависимость длины зоны охлаждения $L_{охл}$ от разбавления исходной реакционной смеси при использовании «зонной» модели: подача равного количества H_2SO_4 в 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) зоны реакции при отсутствии внутреннего теплосъема: $T_o = 303\text{ K}$; $T_p = 278\text{ K}$; $T_x = 253\text{ K}$; $R = 0,014\text{ м}$; $w_{олефин} = 0,62\text{ м}^3/\text{ч}$; $w_{H_2SO_4} = 0,16\text{ м}^3/\text{ч}$

На адиабатический разогрев реакционной массы до температуры реакции, определяемой температурой кипения растворителя $T_{кип}$, расходуется $q_{ад}$ теплоты:

$$q_{ад} = qw_{\Sigma}\rho(T_{кип} - T_o), \quad (4.7)$$

где w_{Σ} — объемный расход реакционной смеси.

Количество легкокипящего растворителя w_p , необходимое для снятия оставшегося тепла за счет кипения определяется формулой

$$w_p = \frac{\Delta q_{ад} - q_{ад}}{q_{исп}}, \quad (4.8)$$

где $q_{исп}$ — теплота испарения растворителя.

Например, при разбавлении исходной реакционной смеси петролейным эфиром с $T_{кип} \approx 343$ К в соотношении α -олефин/растворитель = 1/1,24 объемн. за счет адиабатического нагрева реагирующей смеси от $T_0 = 293$ К до $T_{кип} = 343$ К ($\Delta T = 50^\circ$) в трубчатом турбулентном аппарате при $w_{олефин} = 0,62$ м³/ч, $w_{H_2SO_4} = 0,16$ м³/ч и $R = 0,014$ м снимается $1,5 \cdot 10^5$ кДж, т.е. порядка 48 % теплоты. За счет кипения растворителя (петролейный эфир) при атмосферном давлении в аппарате снимается $1,6 \cdot 10^5$ кДж, т.е. оставшиеся 52 % теплоты. Если использовать разбавление α -олефин/петролейный эфир = 1/1 объемн., то за счет адиабатического подъема температуры и кипения растворителя будет сниматься порядка 86 % тепла и температура в сульфаторе будет подниматься за счет автотермического разогрева на $15-17^\circ$ выше кипения растворителя, что допустимо. В последнем случае после удаления основной части петролейного эфира из газовой фазы в реальном производстве упрощается схема очистки алкилсерной кислоты от остатков растворителя, ввиду его полного выкипания.

Имеется и альтернативный способ эффективного снижения адиабатического подъема температуры в местах ввода реагентов — «зонная» модель проведения процесса за счет распределения подачи заданного количества серной кислоты по длине трубчатого турбулентного аппарата цилиндрической конструкции. В частности, увеличение числа зон дробной подачи меньшего количества H_2SO_4 в местах ввода возможно резко снизить $\Delta T_{ад}$ и предотвратить резкий подъем температуры в зоне реакции выше технологически приемлемой величины (рис. 4.11). Как следствие, при увеличении числа зон ввода реагентов в трубчатом аппарате имеет место «замедление» быстрой реакции, выражающееся в том, что профиль температуры в реакторе приближается к протеканию химического про-

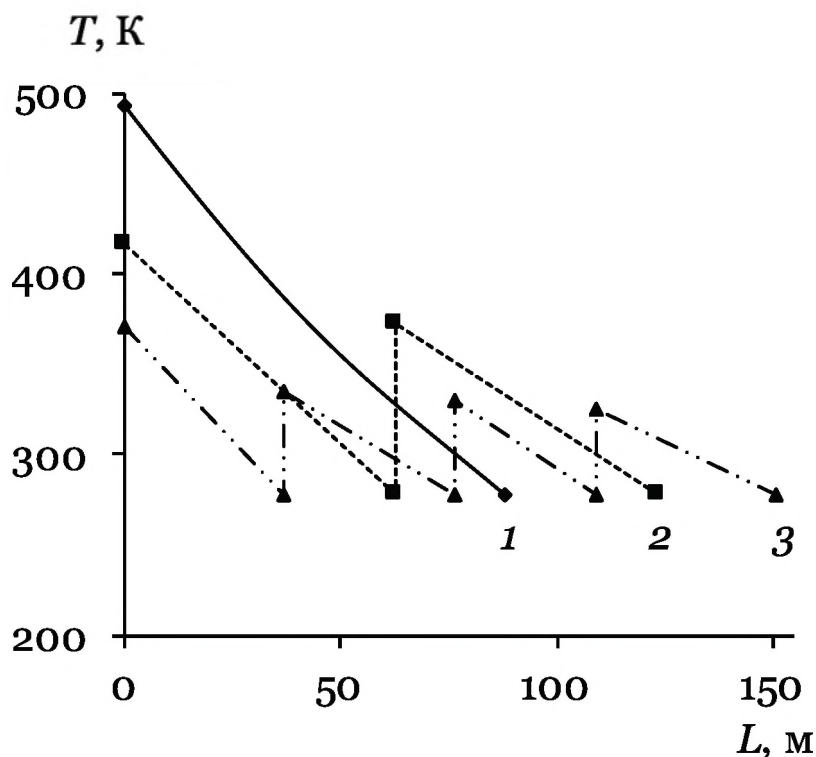


Рис. 4.11. Профиль температуры по длине трубчатого турбулентного реактора при использовании «зонной» модели. Подача равного количества H_2SO_4 в 1 (1), 2 (2), и 4 (3) зоны реакции (условия см. на рис. 4.10)

цесса при $\tau_x \approx \tau_{\text{пр}}$ в режиме идеального смешения. В этом случае даже в отсутствие внешнего теплосъема температура реакционной смеси одинакова по всему объему аппарата, т. е. процесс протекает в квазиизотермическом режиме.

Однако при использовании «зонной» модели проведения процесса технологическая схема несколько усложняется, в частности, за счет необходимости использования нескольких охлаждающих устройств между зонами реакции, а также увеличения суммарной длины зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ и, как следствие, габаритов реактора.

При сульфатировании α -олефинов серной кислотой на стадии охлаждения целесообразно использовать кожухотрубчатый турбулентный аппарат струйного типа, включающий пучок трубок малого диаметра, омываемых хладагентом.

Дробление потока на N трубок меньшего радиуса r , работающих в режиме квазиидеального вытеснения, при сохранении общего сечения потока S , что и в одном трубчатом аппарате при использовании как обычной, так и зонной моделей, позволяет в $N^{0,6}$ раз уменьшить протяженность зоны охлаждения $L_{\text{охл}}$ и сделать процесс более компактным. Совмещение дробной подачи серной кислоты и использование многотрубных охлаждающих вставок позволяет дополнительно снизить адиабатический подъем температуры в зоне реакции $\Delta T_{\text{ад}}$ и существенно сократить протяженность зоны охлаждения при сульфатировании α -олефинов (рис. 4.12).

Таким образом, реакция сульфатирования α -олефинов концентрированной серной кислотой относится к быстрым химическим реакциям. Для гарантированного предотвращения

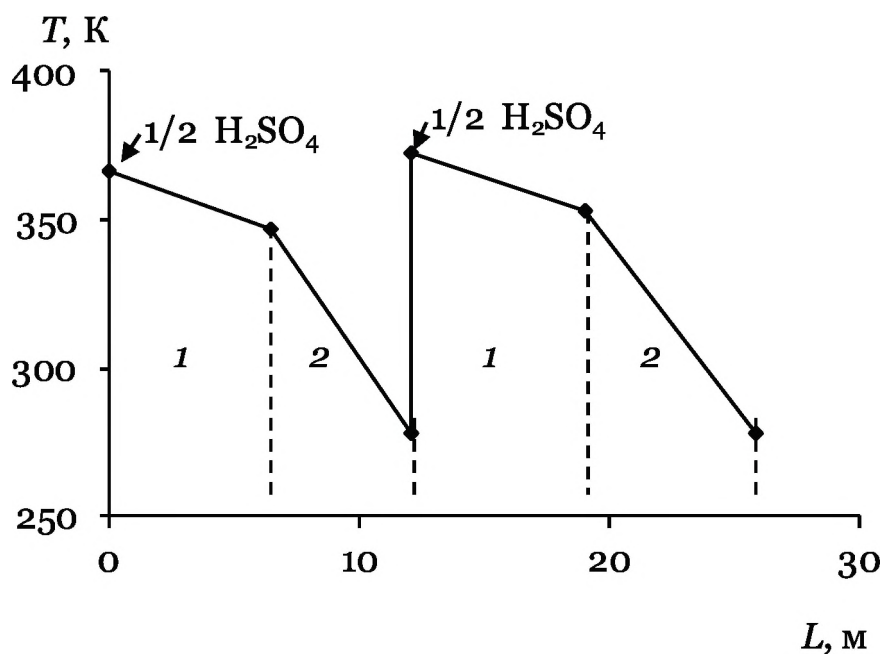


Рис. 4.12. Профиль температуры по длине трубчатого турбулентного реактора при двухступенчатом вводе равного количества H_2SO_4 : зона реакции (1) — трубчатый турбулентный аппарат цилиндрической конструкции ($R = 0,014$ м); зона охлаждения (2) — кожухотрубчатый турбулентный аппарат ($N = 31$, $r = 0,0025$ м); $T_0 = 253$ К; $T_p = 278$ К; $T_x = 253$ К; $w_{\text{олефин}} = 0,62$ м³/ч; $w_{H_2SO_4} = 0,16$ м³/ч

резкого подъема температуры в зоне реакции при сульфатировании α -олефинов целесообразно использовать трубчатые турбулентные аппараты цилиндрической и кожухотрубчатой конструкций. При этом проводить разбавление исходных реагентов низкокипящим растворителем или реализовать «зонную» модель ведения процесса (дробная подача реагентов по длине реактора).

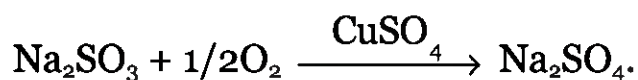
В условиях промышленного производства реакция сульфатирования реализована в процессе получения метилэтилкетона [7]. В базовом производстве на стадии приготовления бутилсерной кислоты использовались объемные реакторы смешения или герметичные насосы для химически агрессивных сред. Турбулентные реакторы, работающие в режиме квазиидеального вытеснения, использованы на стадии получения бутилсерной кислоты при сульфатировании бутиленов, содержащих в бутан-бутиленовой фракции. Отмечена стабильная и эффективная работа трубчатого турбулентного реактора, обеспечивающая улучшение условий труда при эксплуатации и ремонте, исключение из технологического цикла насосов; сокращение расходов, связанных с частой заменой, ремонтом и профилактикой насосного оборудования в результате действия агрессивных сред; уменьшение сливов и выбросов, снижение энергопотребления, обусловленное выводом из эксплуатации насосов смешения с электрическим приводом (порядка 100 тыс. кВт/ч в год) и др. Отмечена практически полная безостановочная работа отделения сульфатирования бутиленов в бутан-бутиленовой фракции за время эксплуатации трубчатого турбулентного реактора. В целом процесс характеризуется ресурсо- и энергосбережением, а также высокой степенью экологической чистоты.

4.4. Быстрые химические реакции в системах «жидкость–газ» (жидкофазное окисление)

В химической технологии имеется значительное число процессов, протекающих в системах «жидкость–газ», в частности, галогенирование, гидрогалогенирование, окисление и т. д., где основной проблемой является создание реакционной смеси с развитой поверхностью контакта фаз. Учет диффузионных ограничений при переходе реагентов через межфазную границу особенно актуален при высоких скоростях протекающей химической реакции. В этом случае необходимо снижать габариты аппарата до размеров, соизмеримых с размерами зоны реакции (зоны интенсивного диспергирования), для исключения застойных зон.

В работе [147] изучены закономерности интенсификации массопереноса при течении газожидкостных потоков в трубчатых турбулентных аппаратах, а также зависимости скорости абсорбции газа от геометрии реактора и способа ввода реагентов на примере растворения кислорода воздуха в воде.

Для оценки эффективности протекания массопереноса в газожидкостных потоках использована сульфитная методика [276], основанная на каталитическом окислении сульфита натрия кислородом воздуха:



Взаимодействие сульфита натрия с кислородом воздуха протекает в диффузионной области, т. е. скорость процесса полностью определяется стадией перехода кислорода из газовой фазы в жидкость. Ввиду плохой растворимости кислорода

в воде, коэффициент массопередачи полностью определяется коэффициентом массоотдачи в жидкой фазе (стадией диффузии кислорода от поверхности раздела фаз в объем жидкости). Как следствие, изменение в скорости окисления сульфита натрия связано с интенсификацией процесса массоотдачи в жидкой фазе.

В качестве величины, характеризующей интенсивность растворения газа при течении газожидкостной реакционной смеси в аппарате выбрано «сульфитное число реактора» (SuR), т.е. количество кислорода, поглощенного единицей реакционного объема в единицу времени:

$$\text{SuR} = 0,127 \frac{\Delta C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{\Delta \tau} \frac{v_{\Sigma}}{v_p}, \quad (4.9)$$

где v_p , v_{Σ} — объем реактора и реакционной смеси соответственно; $\Delta C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ — изменение концентрации сульфита натрия за время $\Delta \tau$.

При увеличении отношения объемных скоростей ввода газовой и жидкой фаз $w_r/w_{\text{ж}}$ (кратности дисперсной системы по газу) в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции до величины порядка 0,1 наблюдается увеличение сульфитного числа реактора SuR, а следовательно, и эффективности массопереноса кислорода из газовой фазы в жидкость (рис. 4.13). Это, очевидно, связано с увеличением скорости подвода кислорода в реактор и, как следствие, увеличение его количества в реакционной смеси, что приводит к ускорению процесса окисления. Следует отметить, что в этом случае визуально процесс протекает в пузырьковом режиме, а увеличение скорости окисления происходит несмотря на то, что рост отношения $w_r/w_{\text{ж}}$ способствует укрупнению средних размеров газовых пузырьков (d_{32}) до 1,4 мм. Дальнейшее увеличение газосодержания в реакционной смеси (расхода газа w_r) не приводит к изменению сульфитного числа реактора, что связано с переходом движения двухфазной смеси в плотноупакованный

пузырьковый (пенный) режим, а объемно-поверхностный диаметр дисперсных включений остается постоянным на уровне $d_{32} \approx 1,4$ мм. Таким образом, существует оптимальное соотношение $w_r/w_{ж}$, зависящее, очевидно, от физических характеристик реагирующих компонентов двухфазной смеси, превышение которого не целесообразно. Это представляется особенно важным при работе с агрессивными газами, когда исключается возможность байпасирования непрореагировавшего газа, в частности, при хлорировании бутилкаучука в углеводородном растворителе молекулярным хлором [43].

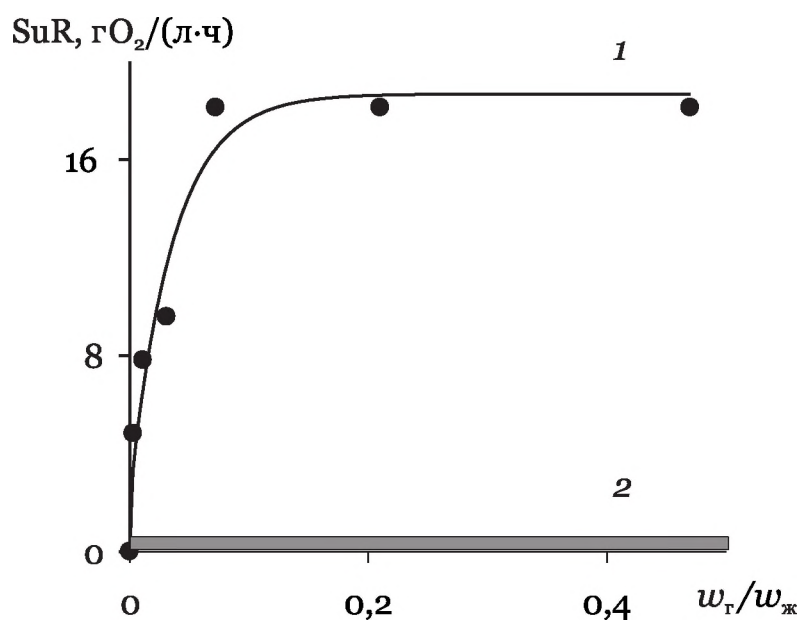


Рис. 4.13. Зависимости сульфитного числа реактора SuR от $w_r/w_{ж}$ в трубчатом турбулентном реакторе (1) ($w_{ж} = 170 \pm 10 \text{ см}^3/\text{с}$; $N = 5$; $d_1 = 10 \text{ мм}$; $d_2 = 3 \text{ мм}$; $d_k = 15 \text{ мм}$) и объемном аппарате смешения (2) при скорости вращения мешалки 1700 об/мин ($w_{ж}/w_r = 3,3$)

Удельная скорость абсорбции кислорода воздуха в воде при использовании трубчатого турбулентного реактора диффузор-конфузорной конструкции (рис. 4.13, кривая 1) более чем на порядок выше по сравнению с объемным аппаратом, оснащенным быстроходной механической мешалкой (~ 1700 об/мин)

(кривая 2). Это объясняется тем, что в объемном аппарате при барботаже газа, в том числе и с механическим перемешиванием, зона эффективного диспергирования, определяющая высокую скорость переноса кислорода, значительно меньше реакционного объема. В областях аппарата, удаленных от зоны вращения мешалки, где достигается эффективное диспергирование, происходит коалесценция газовых пузырьков и снижение поверхности контакта фаз. Кроме того, в этом случае отсутствуют зоны циркуляции двухфазной смеси, определяющие интенсивные турбулентные пульсации в жидкой фазе. Как следствие, трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции ввиду возможности создания интенсивного диспергирования по всему объему реактора, а также наличия циркуляционных зон в диффузор-конфузорных секциях, отличаются высокими значениями сульфитного числа реактора. Малые габариты трубчатого реактора ($v_p \sim 0,1$ л), по сравнению с объемным аппаратом смешения ($v_p \sim 4$ л), позволяют реализовать металлосбережение, высокую (более чем в 40 раз) удельную производительность без снижения времени, необходимого для завершения процесса окисления.

Значительный рост величины SuR наблюдается при увеличении скорости движения реакционной смеси при фиксированном газосодержании потока (рис. 4.14, кривая 2). В этом случае происходит интенсификация сдвиговых деформаций на пузырьки газа за счет гидродинамической энергии потока, приводящее к дроблению частиц дисперсной фазы и увеличению поверхности контакта фаз. Кроме того, абсорбция газа практически отсутствует в расслоенном режиме течения реакционной смеси при низких скоростях (в данном случае ниже $97 \text{ см}^3/\text{с}$), что является нижним пределом по производительности реактора. В то же время, не достигается максимума (плато) на зависимости $SuR = f(w_{\text{ж}})$ при высоких $w_{\text{ж}}$, т.е. верхний предел по производительности реактора отсутствует. Характерной особенностью протекания химических и массообменных физических процессов в трубчатых турбулентных аппаратах яв-

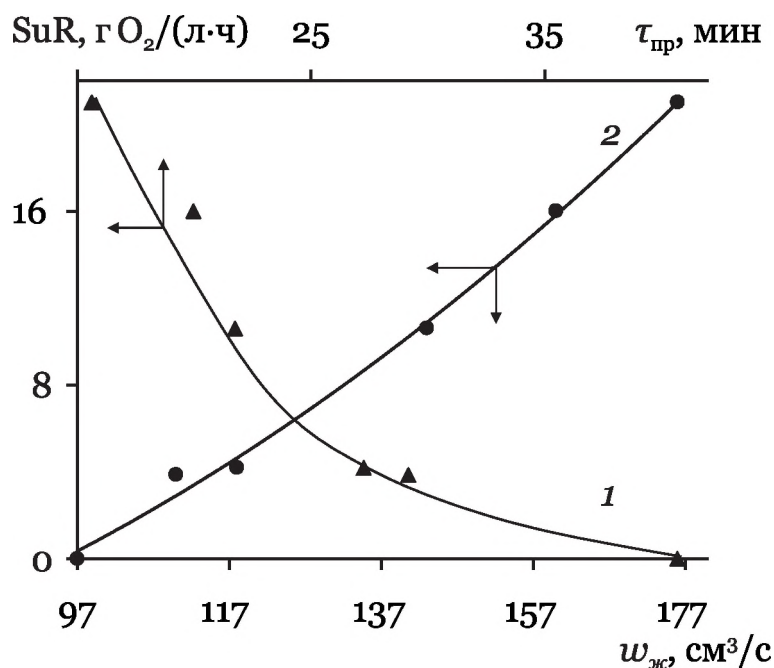


Рис. 4.14. Зависимости сульфитного числа реактора SuR от времени пребывания жидкости в реакторе $\tau_{\text{пр}}$ (1) и скорости ее движения $w_{\text{ж}}$ (2): $w_{\text{ж}}/w_{\text{г}} = 3,3$; $N = 5$; $d_1 = 10$ мм; $d_2 = 3$ мм; $d_{\text{к}} = 15$ мм

ляется зависимость скорости процесса от времени пребывания реагентов в реакторе. На примере растворения кислорода воздуха в воде также видно, что при снижении времени пребывания реакционной смеси в реакторе происходит увеличение SuR (рис. 4.14, кривая 1). В этом случае происходит «уплотнение» зоны реакции, являющееся следствием протекания процесса в диффузионной области.

Воздействовать на размер дисперсных включений в системах «жидкость–газ» (удельную поверхность контакта фаз) и, как следствие, эффективность массопереноса можно за счет изменения способа ввода реагентов. При движении газожидкостных потоков в трубчатых турбулентных аппаратах увеличение диаметра патрубка подачи газа приводит к незначительному снижению сульфитного числа реактора (табл. 4.4), что определяется уменьшением поверхности контакта фаз, так как d_{32} растет на 15 %. Аналогично при снижении диаметра соосного

патрубка подачи жидкой фазы d_1 с 10 до 5 мм SuR составляет 13,5 и 14 гО₂/(л·ч) соответственно. Таким образом, практически отсутствует зависимость скорости окисления сульфита натрия в водном растворе кислородом воздуха от способа ввода реагентов. Это связано с тем, что изменение способа ввода жидкой и газовой фаз, в частности, диаметров питающих патрубков, не влияет на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Таблица 4.4

Влияние диаметра патрубка подачи газа d_2 ($d_d/d_k = 2$) и отношения d_d/d_k ($d_2 = 3$ мм) на сульфитное число реактора ($w_{ж}/w_{г} = 3,3$, $w_{ж} = 140$ см³/с, $d_1 = 10$ мм)

d_d/d_k	SuR, гО ₂ /(л·ч)	d_2 , мм	SuR, гО ₂ /(л·ч)
1,0	2,2	0,8	13,5
1,6	8,7	1,5	13,0
2,0	12,0	3,0	10,4
3,0	20,0	7,0	9,0

Геометрия трубчатого турбулентного аппарата, в частности, отношение d_d/d_k , в отличие от способа ввода реагентов, оказывает существенное влияние на скорость окисления сульфита натрия (табл. 4.4). При переходе от аппарата цилиндрической ($d_d/d_k = 1$) к диффузор-конфузорной конструкции с $d_d/d_k = 3$ сульфитное число реактора возрастает практически на порядок. Это определяется увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе за счет роста коэффициента турбулентной диффузии в циркуляционных зонах диффузор-конфузорных секций с повышением глубины профилирования канала от $d_d/d_k = 1$ до $d_d/d_k = 3$. Кроме того, в этом случае наблюдается снижение размеров дисперсных включений более чем на 70 %. Увеличение эффективности растворения кислорода в воде при переходе от реактора цилиндрической к диф-

фузор-конфузорной конструкции определяется ростом турбулентной энергии потока. Это проявляется в высоких значениях перепада давления на концах аппарата, увеличивающих расход энергии на течение реакционной смеси с требуемой линейной скоростью. Однако ввиду небольшой длины трубчатого турбулентного реактора, необходимой для протекания быстрой химической реакции в условиях наличия границы раздела фаз с большим выходом, а также высокой эффективности массопереноса вклад затрат на движение реакционной смеси будет незначителен. Оптимальным с точки зрения эффективности абсорбции кислорода в воде и оптимального перепада давления на концах аппарата является отношение $d_d/d_k = 2$.

Отметим, что ускорение процесса растворения кислорода воздуха в воде и окисления сульфита натрия в зависимости от интенсивности перемешивания в трубчатом турбулентном аппарате имеет вид кривой с насыщением. В частности, увеличение коэффициента продольного перемешивания каким-либо из рассмотренных в настоящей работе способом приводит к росту удельной скорости растворения кислорода воздуха в воде и, как следствие, ускорению жидкофазного окисления (рис. 4.15). В условиях эксперимента нет необходимости увеличивать скорость продольного перемешивания выше $E [(2\div 3)10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}]$.

Таким образом, трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции по сравнению с объемным аппаратом смешения (барботажа при механическом перемешивании) характеризуются высокой (более чем на порядок) удельной скоростью растворения кислорода воздуха в воде. Эффективными способами воздействия на скорость абсорбции кислорода является увеличение скорости движения двухфазной реакционной смеси (производительности реактора), а также глубины профилирования канала, выражаемой отношением d_d/d_k . Полученные результаты позволяют рекомендовать использование трубчатых турбулентных аппаратов в процессах очистки сточных вод при окислении кислородом воздуха или озоном. Кроме того, выявленные закономерности по интенсификации

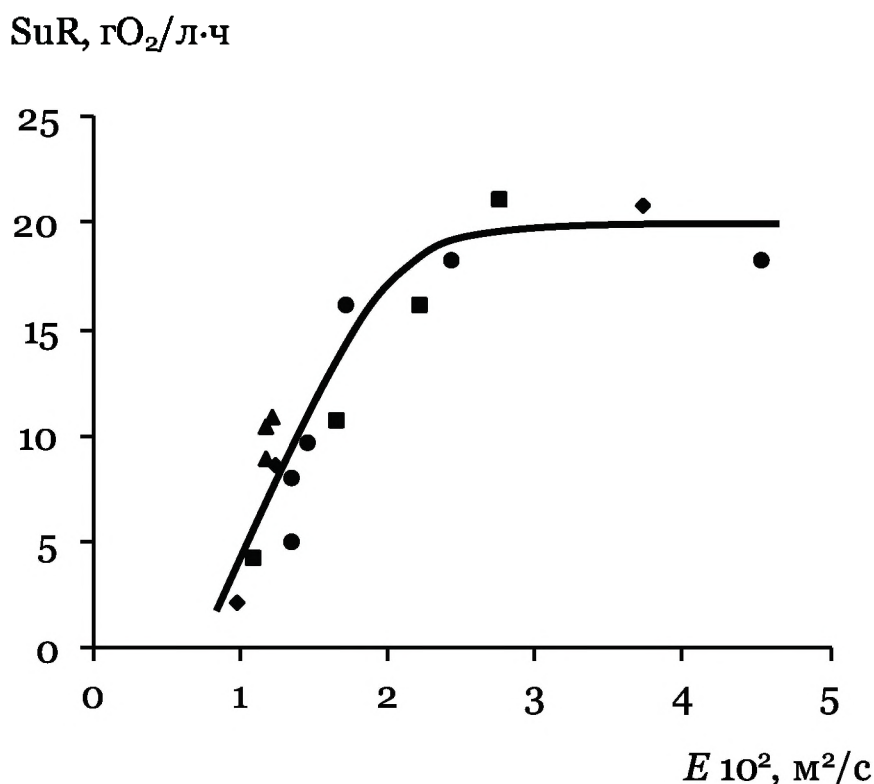


Рис. 4.15. Обобщенная зависимость сульфитного числа реактора SuR от коэффициента продольного перемешивания E в жидкой фазе (18°C) при течении газожидкостного потока (вода–воздух) в трубчатом турбулентном аппарате: ● — $f(w_r/w_j)$; ◆ — $f(w_j)$; ■ — $f(d_d/d_k)$; ▲ — $f(d_2)$

фикации массопереноса в системах «жидкость–газ» позволяют эффективно использовать трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции в качестве реакторов при протекании быстрых химических реакций, предреакторов и выносных диспергирующих устройств для увеличения поверхности контакта фаз в двухфазной реакционной смеси, внутренних циркуляционных труб в барботажно-эрлифтных (газлифтных) аппаратах, абсорберах и т. д.

4.5. Быстрые химические реакции в системах «жидкость–твердое тело» (конденсационный способ получения суспензий)

В химической технологии широко распространены процессы получения суспензий конденсационным способом при протекании химической реакции с осаждением. Во многих случаях стоит задача получения однородных тонкодисперсных суспензий, в частности, при формировании высокоактивных гетерогенных и микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта для полимеризации олефинов и диенов, антиагломераторов для синтетических каучуков, пигментов для красок и т. д.

В [277] выявлена взаимосвязь между смешением на разных уровнях (макро-, мезо- и микросмешение) с процессом кристаллизации в аппаратах с мешалкой периодического действия. Изучено влияние интенсивности смешения, концентрации реагентов, их объемного соотношения на размер частиц при протекании химической реакции с осаждением. При увеличении скорости перемешивания в момент протекания реакции происходит снижение размера частиц и увеличение их количества, однако при обработке готовых суспензий (рассмотрено на примере получения оксалата иттрия [278]) скорость перемешивания практически не влияет на размер частиц. В [279] показано, что до скорости вращения мешалки 400 об/мин происходит увеличение размеров частиц дисперсной фазы, дальнейший рост скорости перемешивания (>400 об/мин) приводит к снижению радиуса частиц осадка. Уменьшение удельной поверхности при повышении интенсивности перемешива-

ния (до 400 об/мин) авторы объясняют тем, что в этом случае рост диффузии (подвод реагентов к поверхности кристалла) доминирует над ростом скорости микросмещения [280], приводящей к увеличению числа зародышей новой фазы.

В условиях промышленного производства для проведения быстрых химических реакций распространен способ получения суспензий при смешении исходных гомогенных реагентов в турбулентном режиме, реализуемом лопастями центробежных насосов. Однако в этом случае велика вероятность выхода из строя подвижных элементов насосов, их забивка, а при использовании агрессивных сред необходимо применять специальные антикоррозионные покрытия рабочих поверхностей аппарата. Ввиду того, что обычно химические реакции, лежащие в основе получения тонкодисперсных суспензий, являются ионообменными и, как правило, протекают с высокими скоростями, то можно предположить, что в этом случае целесообразно использовать трубчатые турбулентные аппараты.

4.5.1. Синтез сульфата бария

С целью изучения возможности применения трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции для получения однородных тонкодисперсных суспензий конденсационным способом при протекании быстрой химической реакции и сравнение эффективности их работы с объемными аппаратами выбрана модельная реакция, протекающая с высокой скоростью [281]:



Синтез суспензии проводился по трем методам [281]:

1. Взаимодействие хлорида бария с серной кислотой, находящейся в объемном аппарате смешения (трехгорлая колба объемом 500 см³, заполненная на 70 %) при вращающейся мешалке, работающей по принципу центробежного насоса и создающая интенсивные турбулентные потоки в осевом направлении реакционного объема.
2. Метод аналогичный приведенному выше, но в объеме реакционной смеси установлена отражательная перегородка, что наряду с увеличением мощности, затрачиваемой на перемешивание, интенсифицирует турбулентное смешение потоков [1].
3. Взаимодействие исходных реагентов (водные растворы H₂SO₄ и BaCl₂) проводили непосредственно в 6-секционном трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции (диаметр диффузора — 24 мм, диаметр конфузора — 10 мм, длина секции — 48 мм) при линейной скорости движения потоков реагентов $V \approx 0,5$ м/с.

Известно [142], что для получения высокодисперсных систем необходимо создание высокого пересыщения при ограниченной скорости роста образовавшихся частиц. Это может быть осуществлено для труднорастворимых веществ, для которых уже небольшие концентрации отвечают значительному пересыщению. Наиболее высокодисперсные системы образуются при смешении сравнительно высококонцентрированного раствора одного вещества с очень разбавленным раствором другого, с которым первое вещество образует труднорастворимое соединение. Высокая концентрация первого вещества обеспечивает достаточное пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, тогда как малая концентрация второго ограничивает скорость роста образовавшихся зародышей вследствие медленности диффузии из разбавленного раствора.

В соответствии с этим для увеличения соотношения скорость зародышеобразования/скорость роста кристаллов и, как следствие, получения максимально возможных высокодисперсных систем использовали концентрированный (0,52 моль/л) и разбавленный (0,03 моль/л) водные растворы BaCl_2 и H_2SO_4 соответственно.

Дисперсионный анализ полученных суспензий BaSO_4 проводили методом седиментации в гравитационном поле с использованием торзионных весов по стандартной методике [281]. Для уменьшения вероятности взаимодействия частиц при оседании получали разбавленные растворы суспензий BaSO_4 (~0,35 % мас.). При обработке данных седиментационного анализа использовали графическое дифференцирование кривой накопления осадка (рис. 4.16). Для этого седиментационные зависимости массы выпавшего осадка m от времени τ аппроксимировались сигмоидальной трехпараметрической функцией вида

$$m(\tau) = \frac{a}{1 + \exp\left(-\frac{\tau - x_0}{b}\right)}. \quad (4.10)$$

Коэффициенты a , b и x_0 в (4.10), а также степень ошибки при аппроксимации экспериментальных кривых седиментации (рис. 4.16) приведены в табл. 4.5.

В этом случае в соответствии с уравнением Сведберга–Одена масса m_i фракции частиц суспензии с радиусом $r > r_i$, осевших к моменту времени τ_i , рассчитывается как

$$m_i = \frac{a}{1 + \exp\left(-\frac{\tau_i - \tau_0}{b}\right)} - \tau_i \frac{\exp\left(-\frac{\tau_i - \tau_0}{b}\right) a}{b \left[1 + \exp\left(-\frac{\tau_i - \tau_0}{b}\right)\right]^2}. \quad (4.11)$$

Таблица 4.5

Характеристики аппроксимации

Скорость перемешивания $N_{об}$, об/мин	a	b	x_0	Коэффициент корреляции R
Объемный аппарат смешения с отражательными перегородками				
300	$295,1 \pm 2,1$	$6,6 \pm 0,2$	$32,4 \pm 0,2$	0,99
1500	$289,8 \pm 3,2$	$14,2 \pm 0,6$	$72,8 \pm 0,8$	0,99
2500	$293,3 \pm 1,8$	$19,1 \pm 0,6$	$88,9 \pm 0,8$	0,99
Трубчатый турбулентный аппарат				
	$303,2 \pm 2,6$	$30,7 \pm 1,1$	$138,7 \pm 1,4$	0,99

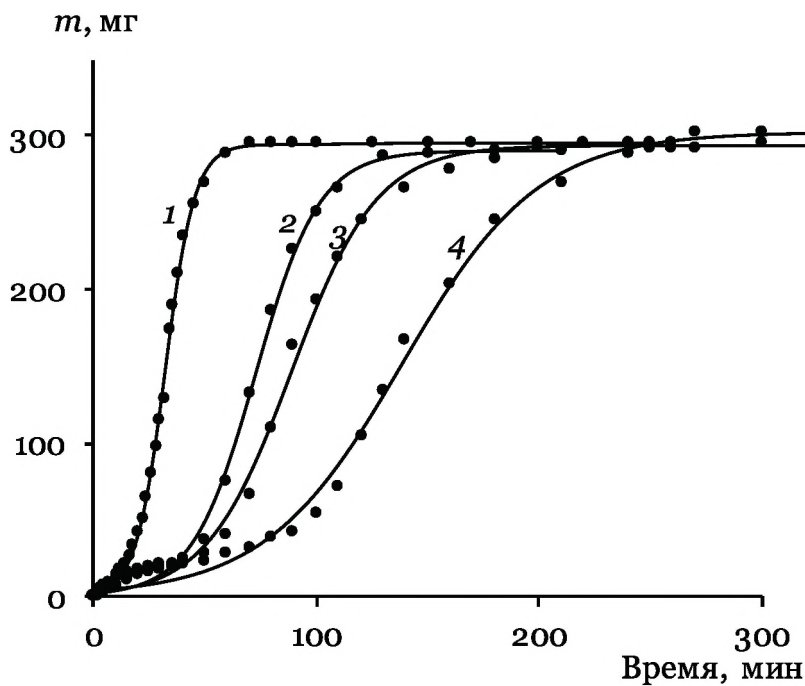


Рис. 4.16. Кривые седиментации частиц $BaSO_4$. Скорость перемешивания механической мешалки в объемном аппарате: 300 (1); 1500 (2); 2500 (3) об/мин; 4 — трубчатый турбулентный аппарат. Точки — эксперимент; линии — аппроксимирующая функция

Микроскопический анализ получаемых суспензий показал, что частицы BaSO_4 обладают ярко выраженной анизотропией (представляют собой палочки с отношением длины к диаметру порядка 4, что объясняет сигмоидальный вид седиментационных кривых с перегибом). В начальный момент седиментации возможно вращение палочкообразных частиц, что определяет дополнительное сопротивление ее движению (аналогично увеличению вязкости) и замедление скорости накопления осадка. Кроме того, при свободном оседании частицы несферической формы ориентируются в направлении движения таким образом, чтобы создавалось максимальное сопротивление движению. Это также снижает скорость осаждения твердых частиц в жидкости и затрудняет определение их истинных размеров. В связи с этим по результатам седиментационного анализа определяли эквивалентный радиус r (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью).

По виду кривых седиментации видно (рис. 4.16), что при увеличении скорости перемешивания наблюдается их смещение в область частиц меньшего размера (больших времен седиментации), т. е. при увеличении уровня турбулентного смешения в зоне реакции происходит уменьшение среднего радиуса частиц. Ввиду того, что дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы по размерам $F(r)$ является типичной функцией распределения случайной величины, для расчета наиболее вероятного (среднеинтегрального) радиуса r частиц суспензии использовали выражение

$$r = \frac{\int_0^{\infty} rF(r)dr}{\int_0^{\infty} F(r)dr}. \quad (4.12)$$

В случае использования для получения суспензий объемных аппаратов смешения, в том числе и с турбулизатором, име-

ет место снижение r при увеличении скорости перемешивания $N_{об}$ (от $r = 4,6$ мкм в отсутствие перемешивания до $r = 1,2$ мкм при $N_{об} = 5000$ об/мин) (рис. 4.17). В данном случае реакционная смесь по условиям эксперимента достаточно разбавленная, и увеличение турбулентного перемешивания не может существенно интенсифицировать массоперенос и, как следствие, увеличить скорость роста кристаллов, а в итоге их размер. Заметное уменьшение радиуса частиц дисперсной фазы происходит за счет высокой скорости микросмешения, интенсивность которого увеличивается при возрастании диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ε с ростом скорости перемешивания [279]. При высокой скорости микросмешения повышается соотношение скорость зародышеобразования/скорость роста кристаллов, что приводит к увеличению числа зародышей новой фазы и уменьшению их размеров. Это, в частности, наблюдается в случае использования отражательной перегородки, увеличивающей интенсивность турбулентно-

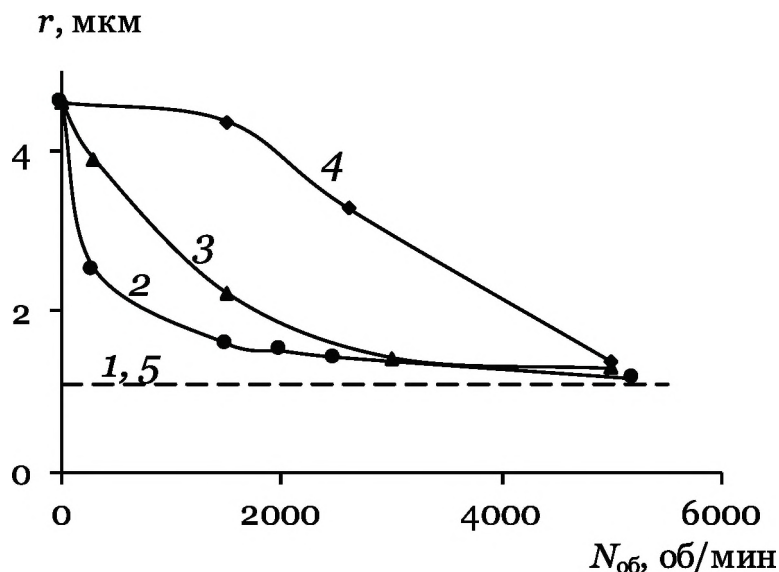


Рис. 4.17. Зависимость среднего радиуса r частиц суспензии $BaSO_4$, полученной *in situ* (1–3) и «отдельно» (90 мин) (4, 5), от скорости перемешивания: трубчатый турбулентный аппарат (1, 5); объемный аппарат смешения (3) с турбулизатором (2, 4)

го смешения в объемном аппарате. В этом случае относительная скорость уменьшения r с ростом числа оборотов мешалки $N_{об}$ выше по сравнению с первым вариантом способа синтеза. Обращает внимание то, что r с увеличением скорости перемешивания в объемном аппарате (колбе) вплоть до предельно возможной в лабораторных условиях ($N_{об} \approx 5000$ об/мин) стремится к размеру частиц суспензии $r \approx 1,1$ мкм, получаемых в трубчатом турбулентном аппарате, где высокий уровень турбулентного перемешивания создается исключительно за счет геометрии канала и гидродинамической энергии потока [282].

С целью оценки степени полидисперсности получаемых суспензий по седиментационной кривой рассчитывали средне-массовый r_w и среднечисленный r_n радиусы частиц:

$$\frac{r_w}{r_n} = \frac{\sum r_i n_{wi}}{\sum r_i n_{ni}}, \quad (4.13)$$

где n_{wi} , n_{ni} — массовая и численная доля частиц с радиусом r_i . Для однородной суспензии коэффициент полидисперсности $r_w/r_n = 1$. При увеличении интенсивности перемешивания в ходе образования твердых частиц в объемном аппарате имеет место снижение коэффициента полидисперсности от $r_w/r_n = 2,8$ при отсутствии перемешивания до $r_w/r_n = 1,55$ при $N_{об} = 5000$ об/мин (рис. 4.18). Однородность суспензии, полученной в случае использования дополнительного турбулизирующего устройства, практически не изменяется с увеличением интенсивности турбулентного перемешивания и составляет порядка $r_w/r_n \approx 1,77$. Проведение быстрой реакции с осаждением в трубчатом турбулентном аппарате, позволяет формировать суспензии с весьма высокой однородностью $r_w/r_n \approx 1,48$.

Естественно, в ходе работы [281] представилось целесообразным изучить характеристики суспензий, подвергающихся гидродинамическому воздействию не в момент их формирования, а после предварительной выдержки их в отсутствие

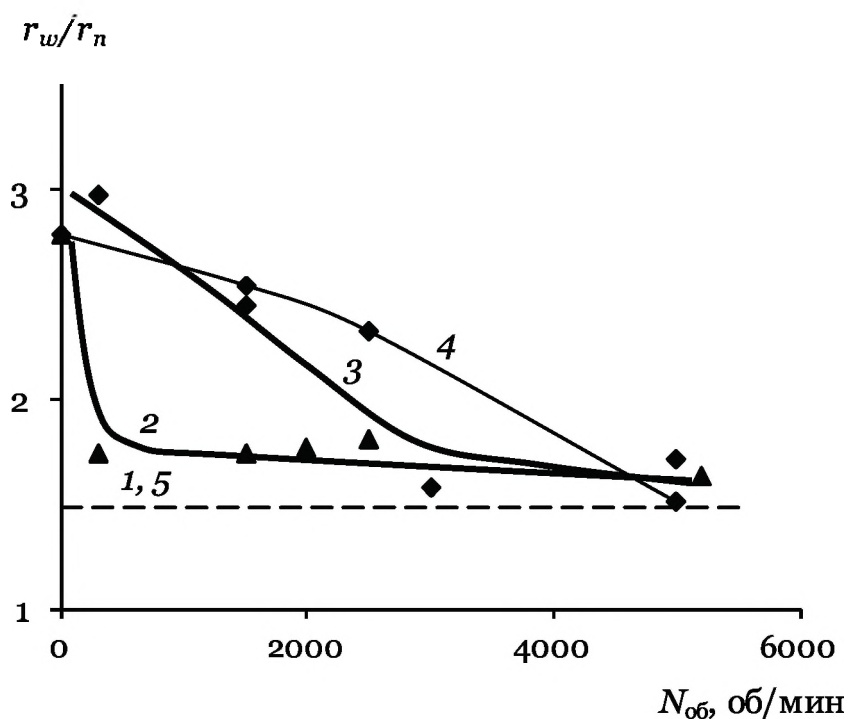


Рис. 4.18. Зависимость коэффициента полидисперсности r_w/r_n частиц суспензии $BaSO_4$, полученной *in situ* (1–3) и «отдельно» (90 мин) (4, 5), от скорости перемешивания: трубчатый турбулентный аппарат (1, 5); объемный аппарат смешения (3) с турбулизатором (2, 4)

перемешивания. Для этого взаимодействие исходных реагентов (водные растворы H_2SO_4 и $BaCl_2$) проводилось без перемешивания с выдержкой в течение 90 мин и последующим воздействием на полученные суспензии турбулентного перемешивания в объемном аппарате с дополнительным турбулизатором и с использованием трубчатого турбулентного аппарата. Оказалось, что в этом случае по мере выдержки суспензии увеличения среднего радиуса частиц не происходит (рис. 4.17). При повышении интенсивности турбулентного перемешивания смеси, содержащей предварительно сформированную суспензию, не наблюдается резкого снижения радиуса твердых частиц, полученных при отсутствии перемешивания, по сравнению с суспензией, полученной при разной скорости вра-

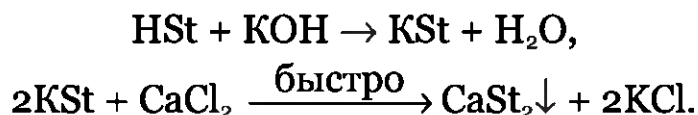
щения мешалки. Это также было показано в [278]. Однако высокодисперсные частицы с $r = 1,2$ мкм образуются при интенсивном гидродинамическом воздействии в объемном аппарате ($N_{об} = 5000$ об/мин). Использование же трубчатого турбулентного аппарата для воздействия на выдержанную в течение 90 мин суспензию позволяет получать дисперсные системы с еще меньшим размером частиц ($r \approx 1,1$ мкм). Аналогичная картина наблюдается и для коэффициента полидисперсности r_w/r_n полученных суспензий. Использование трубчатого турбулентного аппарата, как в момент синтеза суспензии, так и при воздействии на предварительно полученную и выдержанную в течение 90 мин дисперсную систему, приводит к получению достаточно однородных частиц с коэффициентом полидисперсности $r_w/r_n \approx 1,48$ (рис. 4.18).

Таким образом, трубчатые турбулентные аппараты эффективны не только при синтезе, но и при обработке уже предварительно полученных суспензий. Как следствие, необходимо использовать трубчатые турбулентные аппараты для получения Ti–Al, V–Al, Nd–Al и других высокоактивных микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта в процессах (со)полимеризации олефинов и диенов (*цис*-1,4-изопреновые, этиленпропиленовые, *цис*-1,4-бутадиеновые и другие каучуки), антиагломераторов (стеараты Me^{2+}) для синтетических каучуков, пигментов, в частности, на основе TiO_2 и других однородных высокодисперсных суспензий, формирующихся при взаимодействии гомогенных жидких потоков. Очевидно, что аппараты этого типа по эффективности не уступают использованию для синтеза суспензий насосного или другого более энергозатратного оборудования.

4.5.2. Синтез антиагломератора для синтетических каучуков на основе стеарата кальция

Неотъемлемой технологической стадией производства крупнотоннажных синтетических каучуков полимеризацией в растворе является выделение полимера [214, 283]. Для удаления остатков растворителя и непрореагировавшего мономера реакционную смесь по достижении требуемой конверсии и разложении катализатора обрабатывают острым паром на стадии водной дегазации. С целью предотвращения слипания полимерной крошки в дегазаторе и снижения вязкости технологических потоков на стадии дегазации в реакционную смесь вводится антиагломератор в виде разбавленной водной суспензии. Благодаря образованию рыхлого осадка наибольшее распространение в качестве антиагломерирующего средства получили малорастворимые карбоксилаты кальция, в частности, стеарат. Частицы антиагломератора за счет образования структурно-механического барьера на границе раздела водной фазы с полимером предотвращают слипание полимерной крошки и обеспечивают ее транспортировку до стадии сушки. Антиагломерирующая способность водной суспензии стеарата кальция, а в конечном итоге, его расход и остаточное содержание в готовом продукте (при расходе на 1 тонну полимера 7,5 кг стеариновой кислоты и 1,5–2,5 кг хлорида кальция содержание антиагломератора в полимере не должно превышать 1,1 % мас.) в значительной степени определяются гранулометрическим составом частиц активного вещества.

В условиях промышленного производства стеарат кальция получают непосредственно перед введением в раствор полимера (свежеприготовленный антиагломератор) по двухстадийной схеме ($\text{St}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$):



На второй стадии с высокой скоростью протекает необратимая реакция ионного обмена с выделением твердой фазы (конденсационный способ получения дисперсных систем). Как следствие, воздействовать на гранулометрический состав суспензии антиагломератора можно за счет варьирования условий проведения реакции взаимодействия стеарата калия с хлористым кальцием.

В условиях промышленного производства антиагломератор на основе стеарата кальция получают непосредственно в трубопроводе линии циркуляционной воды. Концентрация раствора стеариновой кислоты составляет 4,3–5,3 % мас., средний объемный расход потока — 3 м³/ч с температурой до 75 °С. Содержание хлорида кальция в водном растворе составляет 2–3 % мас., средний объемный расход потока — 1,8 м³/ч с температурой 20–25 °С. Концентрация получаемого водного раствора стеарата кальция составляет не более 5 % мас. Низкие скорости движения исходных растворов при смешении в трубопроводе (не более 0,1 м/с при суммарном расходе потоков от 1,2 до 8 м³/ч) определяют неэффективное смешение реагентов и приводит к получению достаточно крупнодисперсных частиц (диаметр порядка 100–500 мкм).

В работе [284] изучены закономерности изменения гранулометрического состава частиц суспензии стеарата кальция при изменении условий проведения реакции взаимодействия водных растворов стеарата калия с хлористым кальцием, в частности, при использовании трубчатых турбулентных аппаратов.

При конденсационном способе получения дисперсных систем значительную роль играют локальные концентрационные пересыщения малорастворимого продукта реакции, являющиеся центрами зародышеобразования твердой фазы. Увеличение концентрации хлористого кальция при фиксированном содержании стеарата калия в водном растворе приводит к снижению размеров частиц (рис. 4.19). Причем значительное изменение диаметра происходит в интервале содержания CaCl₂ в воде до 2–3 % мас. Кроме того, размеры частиц суспензии снижаются

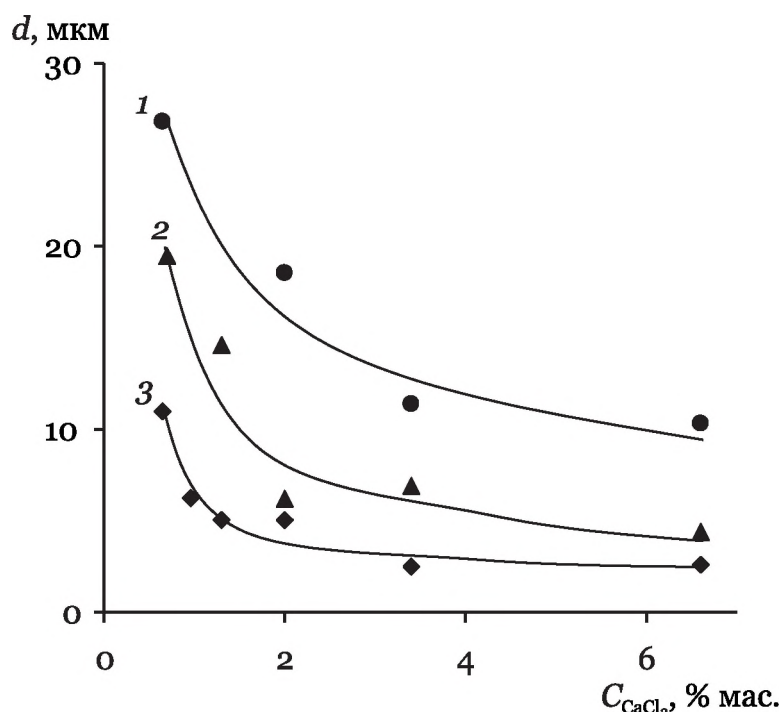


Рис. 4.19. Зависимость диаметра частиц суспензии d от концентрации CaCl_2 : объемный аппарат (1), трубчатый турбулентный аппарат цилиндрической (2) и диффузор-конфузорной (3) конструкций; $C_{\text{КСт}} = 5\%$ мас.

в ряду методов их синтеза: объемный аппарат \rightarrow трубчатый аппарат цилиндрической конструкции \rightarrow трубчатый аппарат диффузор-конфузорной конструкции, что коррелирует с увеличением интенсивности турбулентного перемешивания [9].

Аналогичное влияние на гранулометрический состав антиагломератора оказывает изменение концентрации водного раствора стеарата калия (рис. 4.20). Однако в этом случае зависимости имеют более сглаженную форму без четко выраженных изломов и диаметр частиц снижается с ростом концентрации исходного реагента. Это, очевидно, связано с повышенной вязкостью раствора стеарата калия, что также является причиной предельного значения по концентрации реагента не более 15% мас. При фиксированном отношении концентраций исходных реагентов, увеличение содержания твердой фазы в получа-

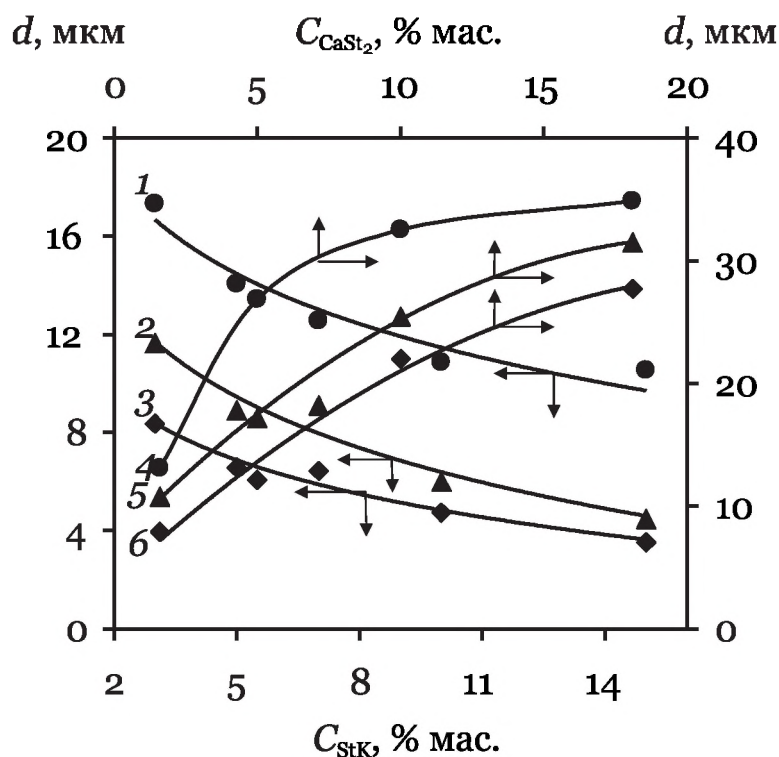


Рис. 4.20. Зависимость диаметра частиц суспензии от концентрации KSt C_{KSt} (1–3) ($C_{\text{CaCl}_2} = 2\%$ мас.) и CaSt_2 (4–6): объемный аппарат (1, 4), трубчатый турбулентный аппарат цилиндрической (2, 5) и диффузор-конфузорной (3, 6) конструкции

емой суспензии стеарата кальция приводит к росту размеров частиц. Во всех случаях частицы с минимальным в условиях эксперимента диаметром получают при проведении реакции в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции.

Полученные зависимости объясняются изменением отношения скорости зародышеобразования к скорости роста кристаллов. Увеличение концентрации одного из реагентов, при фиксированном низком значении другого, приводит к росту скорости образования зародышей твердой фазы за счет возникновения в реакционной смеси зон локального пересыщения, являющихся движущей силой процесса образования новой фазы. Снижение концентрации раствора второго реагента

обеспечивает низкую скорость процесса роста частиц за счет диффузионных ограничений для движения молекул из объема водной фазы к поверхности кристалла, что в результате определяет уменьшение размеров частиц суспензии. Очевидно, что в условиях промышленного производства синтетических каучуков целесообразно использовать растворы стеарата кальция с концентрацией до 5 % мас. и концентрированный раствор хлористого кальция. Ввиду того, что растворимость CaCl_2 в воде составляет порядка 50 % мас. (при 30 °C), то для получения мелкодисперсной суспензии антиагломератора и предотвращения преждевременной кристаллизации хлористого кальция на стенках технологического оборудования целесообразно работать с концентрацией до 40 % мас. Использование малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции за счет формирования в зоне реакции интенсивного микросмешения увеличивает скорость зародышеобразования в большей степени, чем скорость роста кристаллов, что в результате приводит к существенному изменению гранулометрического состава суспензии.

Все дисперсные системы за счет развитой поверхности раздела фаз и некомпенсированности поверхностной энергии обладают малой агрегационной устойчивостью. Кроме того, в условиях промышленного производства стеарат кальция перед подачей непосредственно в раствор полимера на стадии дегазации проходит ряд технологических узлов (трубопровод, усреднительная емкость и т. д.), что сопровождается частичным расслаиванием реакционной смеси и неизбежной агломерацией частиц. По мере выдержки суспензии стеарата кальция происходит укрупнение частиц твердой фазы несмотря на низкую концентрацию полученных дисперсных систем (не более 5 % мас.) (рис. 4.21). Для частиц, сформированных в объемном аппарате смешения, увеличение размеров составляет ~30 % в течение 40 мин выдержки в отсутствие перемешивания. Дальнейшего изменения гранулометрического состава стеарата кальция практически не происходит. Ввиду малых пер-

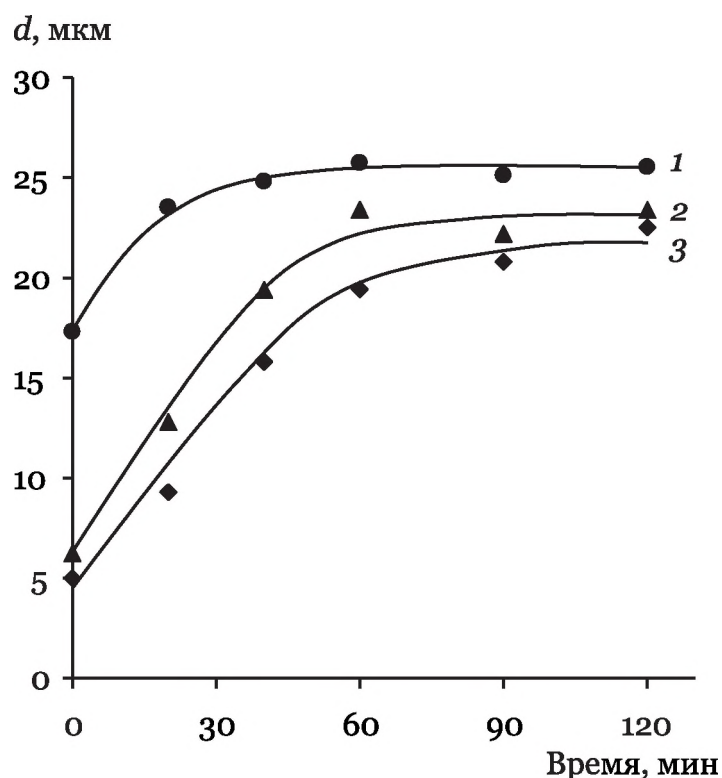


Рис. 4.21. Зависимость диаметра частиц суспензии от времени выдержки в отсутствие перемешивания τ : объемный аппарат (1), трубчатый турбулентный аппарат цилиндрической (2) и диффузор-конфузорной (3) конструкций; $C_{KSt} = 5\%$ мас., $C_{CaCl_2} = 2\%$ мас.

воначальных размеров частиц суспензии, полученных в трубчатых аппаратах цилиндрической и диффузор-конфузорной конструкций, они укрупняются практически в 4 раза в течение 60 мин. Однако конечный размер предварительно полученных в трубчатом аппарате диффузор-конфузорной конструкции и выдержанных в отсутствие перемешивания суспензий остается меньшим среди других методов синтеза. Таким образом, при движении суспензии свежеприготовленного антиагломератора по узлам технологического оборудования до стадии дегазации возможно протекание процесса агломерации частиц твердой фазы. В результате снижения антиагломерирующей способности более грубодисперсной суспензии стеарата кальция это может привести к недопустимому увеличению содержания

антиагломератора в готовом продукте. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о необходимости дополнительного дробления частиц антиагломератора на основе стеарата кальция непосредственно перед подачей суспензии на стабилизацию полимерной крошки в дегазаторе.

Гидродинамическое воздействие на предварительно полученную и выдержанную в течении определенного времени суспензию CaSt_2 в объемном аппарате с дополнительным турбулизирующим устройством незначительно снижает размер частиц дисперсной фазы (рис. 4.22). Уменьшение диаметра частиц наблюдается при гидродинамическом воздействии в трубчатых аппаратах цилиндрической конструкции. Обработанная таким образом суспензия имеет размеры активного вещества, сопоставимые с полученными при синтезе *in situ* (свежеприготовленный без предварительной выдержки) в объемном аппарате с дополнительно установленным турбулизирующим устройством (рис. 4.22, кривая 5). Движение предварительно выдержанной суспензии в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции за счет интенсивных сдвиговых деформаций со стороны сплошной фазы приводит к формированию частиц с размерами, не превышающими полученных в объемном аппарате *in situ* (рис. 4.22, кривая 3).

Воздействие на суспензию, выдержанную в разных временных интервалах, в различных реакторах приводит к одинаковому снижению размеров частиц. Это проявляется в параллельном смещении графиков зависимости диаметра частиц стеарата кальция от времени выдержки для отличающихся условий синтеза (рис. 4.22, кривые 1–3) относительно зависимости «старения» антиагломератора (рис. 4.22, кривая 4). Это свидетельствует об определяющем влиянии на процесс дробления предварительно полученных и выдержанных частиц суспензии сдвиговых деформаций со стороны сплошной фазы. Причем интенсивность гидродинамического воздействия для рассмотренных реакционных устройств максимальна в случае использования трубчатого аппарата диффузор-конфузорной конструкции.

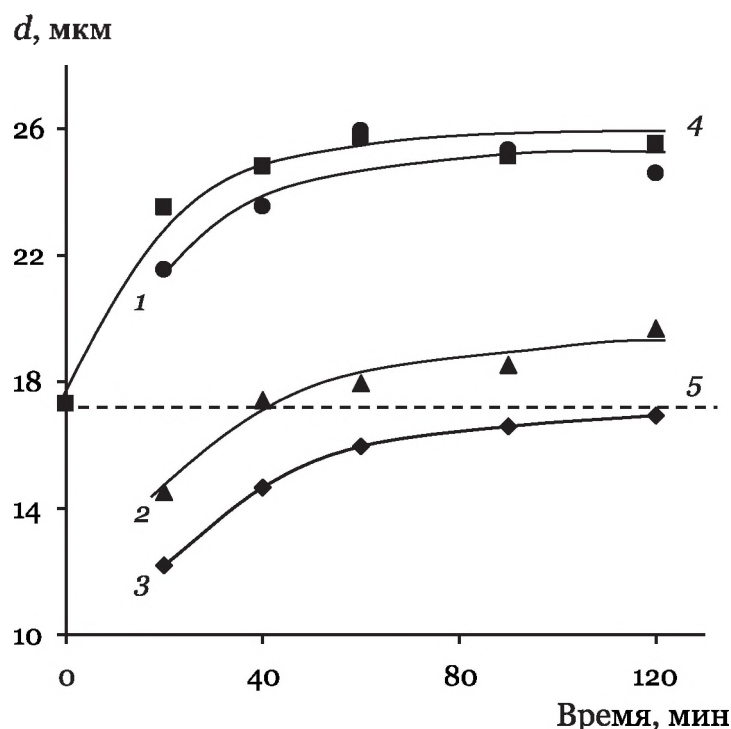


Рис. 4.22. Зависимость диаметра частиц, полученных в объемном аппарате, от времени выдержки суспензии в отсутствие перемешивания (4): воздействие на предварительно полученные частицы в объемном аппарате (1), трубчатом турбулентном аппарате цилиндрической (2) и диффузор-конфузорной (3) конструкций, *in situ* (5)

Соблюдение промышленных параметров процесса при синтезе антиагломератора на основе стеарата кальция в трубчатых турбулентных аппаратах позволяет получать водную суспензию с $\text{pH} = 10,5\text{--}12$. Указанный водородный показатель раствора является оптимальным как для стабилизации крошки полимера, так и для выделения непрореагировавшего мономера и растворителя из реакционной смеси на стадии дегазации.

Таким образом, оптимизация концентрации исходных реагентов при получении антиагломератора для синтетических каучуков на основе стеарата кальция позволяет эффективно воздействовать на гранулометрический состав активного вещества. При прочих равных условиях, суспензию с минималь-

ными в условиях эксперимента размерами частиц твердой фазы удастся получить при использовании малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Варьирование концентрации реагирующих веществ, наряду с совершенствованием типа и конструкции реакционного устройства, определяет возможность достижения максимального значения отношения скорости зародышеобразования к скорости роста кристаллов и, как следствие, получения частиц стеарата кальция с высокой антиагломерирующей способностью. Возможность получения продукта высокого качества, отсутствие механических перемешивающих устройств и подвижных элементов подтверждают преимущество использования трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции для получения антиагломератора для синтетических каучуков на основе стеарата кальция.

Г л а в а 5

НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Реакторы занимают центральное место в любом производстве, связанном с химическим превращением веществ, и являются элементами технологической схемы, от их совершенства зависит надежность и устойчивость реализуемого процесса, его технологичность, экономичность, экологическая безопасность. Применяемые в промышленности химические аппараты отличаются разнообразием форм, что затрудняет их классификацию. В общем случае используют модели, описывающие непрерывные или периодические реакторы идеального смешения и вытеснения или их эмпирические сочетания.

5.1. Реакторы вытеснения

К этому типу реакторов относятся разнообразные трубчатые и колонноподобные аппараты, а также шнековые устройства [70]. Реакторы вытеснения применяются для многих газо-

фазных реакций, осуществляемых в промышленном масштабе, в частности, это окисление окиси азота, хлорирование (например, этилена), полимеризация этилена при высоком давлении. Они также используются для некоторых жидкофазных и газожидкостных реакций, например, при получении полимеров стирола в колоннах и некоторых других производствах пластмасс и каучуков, в синтезе аммиака, метанола, сульфатировании олефинов [3].

В реакторе вытеснения непрерывного действия не предусматривается продольное перемешивание среды [70]. Отсюда следует, что подходящей аппроксимацией при расчете параметров реактора является модель идеального вытеснения (модель с поршневым режимом). Эта модель характеризуется следующими положениями:

1. Поршневой режим течения реакционной смеси.
2. В любом поперечном сечении, нормальном к движению жидкости, объемная скорость и свойства жидкости (давление, температура и состав) однородны, при этом для реактора вытеснения характерно узкое распределение по временам пребывания реагентов в аппарате. Среднее время пребывания рассчитывается по формуле [2]

$$\bar{\tau}_{\text{пр}} = L/V, \quad (5.1)$$

где L — длина реактора; V — скорость потока.

3. Наличие градиентов температуры, концентрации реагентов и скорости химической реакции по длине аппарата ввиду отсутствия продольного перемешивания (диффузия пренебрежимо мала по сравнению с объемной скоростью потока).

Если выполняются условия ламинарности потока, как это имеет место в большинстве полимеризационных реакторов вытеснения (особенно при блочной полимеризации [76]), по-

перечные размеры d проточного реактора вытеснения часто ограничиваются скоростью процессов переноса в поперечном направлении, которые носят молекулярный характер и, следовательно, оказываются очень малыми по величине. В то же время продолжительное время протекания многих промышленных процессов (большое характерное время химической реакции τ_x) приводит к необходимости использования очень большой длины реактора вытеснения и обуславливает необходимость создания больших движущих усилий.

На практике изотермический процесс в реакторах вытеснения реализовать невозможно, так как для этого нужно варьировать теплоотдачу по длине реактора в соответствии с кинетикой тепловыделения. Поэтому реакторы вытеснения обычно работают в адиабатическом или, по меньшей мере, в неизотермическом режиме с внешним теплоотводом. Уравнение теплового баланса для стационарного режима в микрообъеме реактора вытеснения имеет вид [76]

$$Q = -C_p \frac{dT}{dt} dv_p + q \frac{d\Pi}{dt} dv_p - 2\pi R d L K_T (T_{ад} - T_x), \quad (5.2)$$

где v_p — объем реактора; q — тепловой эффект реакции; Π — выход продукта в единице объема; C_p — теплоемкость среды; K_T — коэффициент теплопередачи через стенку.

Следует иметь в виду, что любое отклонение от идеального вытеснения называют обратным перемешиванием. В этом смысле противоположной аппаратуре идеального вытеснения идеализированной моделью непрерывно действующих аппаратов считаются объемные реакторы идеального перемешивания (или идеального смешения).

5.2. Реакторы смешения

Креакторам смешения или каскаду проточных реакторов смешения относятся разнообразные по конструкции вертикальные и горизонтальные емкостные аппараты, оборудованные различными перемешивающими устройствами: лопастными, турбинными, ленточными, дисковыми, шнековыми, в том числе и рассчитанными на перемешивание высоковязких сред [1].

Существенным отличием объемного реактора смешения от реактора вытеснения является возможность достижения полного перемешивания в аппарате, что позволяет максимально использовать реакционный объем без заметного образования застойных зон. В этом случае наблюдается широкий вид распределения по временам пребывания реагентов в аппарате.

Для реактора смешения изотермический режим является характерным в стационарных условиях работы, при этом температурное поле в зоне реакции можно изменять по ходу процесса (как правило, в каскаде реакторов смешения).

Тепловой баланс в реакторах смешения характеризуется подъемом температуры в аппарате за счет адиабатического разогрева реакционной смеси и скоростью теплоотвода (без учета кипения) [76]:

$$Q_T = G\rho C_p (T_p - T_o) + K_T F (T_p - T_x), \quad (5.3)$$

где G — объемный расход потока; F — поверхность теплопередачи.

Рассмотренные идеализированные модели позволяют изучать процессы при постоянных в объеме реактора температуре и концентрациях, т. е. в стационарных условиях. В реальных же условиях химического производства существенную роль играют физические процессы переноса тепла и вещества: теплопроводность, диффузия, конвекция, турбулентность и т. д.

Условием необходимости учета переноса при анализе того или иного процесса является соотношение характерных времен химической реакции (τ_x) и переноса тепла или вещества, в первую очередь, времени смешения ($\tau_{см}$) $\tau_x < \tau_{см}$. Практически единственным способом влияния на характер протекания химических реакций в диффузионной области (скорость реакции, селективность процесса, характеристики продуктов, температурный режим и т. д.) является интенсификация турбулентного обмена (смешение) в объеме химического аппарата. Весьма эффективным для решения этой проблемы явилось использование трубчатых турбулентных аппаратов вытеснения непрерывного действия, которых нет в классификации аппаратов химической технологии.

Разработаны аппараты для эффективного проведения быстрых жидкофазных реакций в турбулентном режиме — высокопроизводительные малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы вытеснения струйного типа, работающие в турбулентных потоках. Аппараты совмещают лучшие технические и технологические преимущества известных в промышленности реакторов смешения и вытеснения, при этом отличаются наличием собственных оригинальных, присущих только им, фундаментальных особенностей.

5.3. Трубчатые турбулентные реакторы вытеснения

Разработаны четыре модификации трубчатых турбулентных аппаратов для проведения быстрых химических реакций, массообменных жидкофазных процессов в промышленно-

сти (рис. 5.1): цилиндрической (с постоянным по длине диаметром аппарата); кожухотрубчатой (пучок трубок, омываемых хладагентом); диффузор-конфузорной (с несколькими последовательно соединенными секциями с локальными гидродинамическими сопротивлениями) и «зонной» (последовательно соединенные независимые адиабатические зоны реакции, разделенные зонами охлаждения) конструкций, принципиально отличающихся от известных промышленных аппаратов смешения и вытеснения.

Относительными недостатками малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов первого поколения (цилиндрической конструкции) являются: быстрый спад коэффициента турбулентной диффузии D_t и, как следствие, эффективности перемешивания реакционной смеси в реакторе по мере уда-

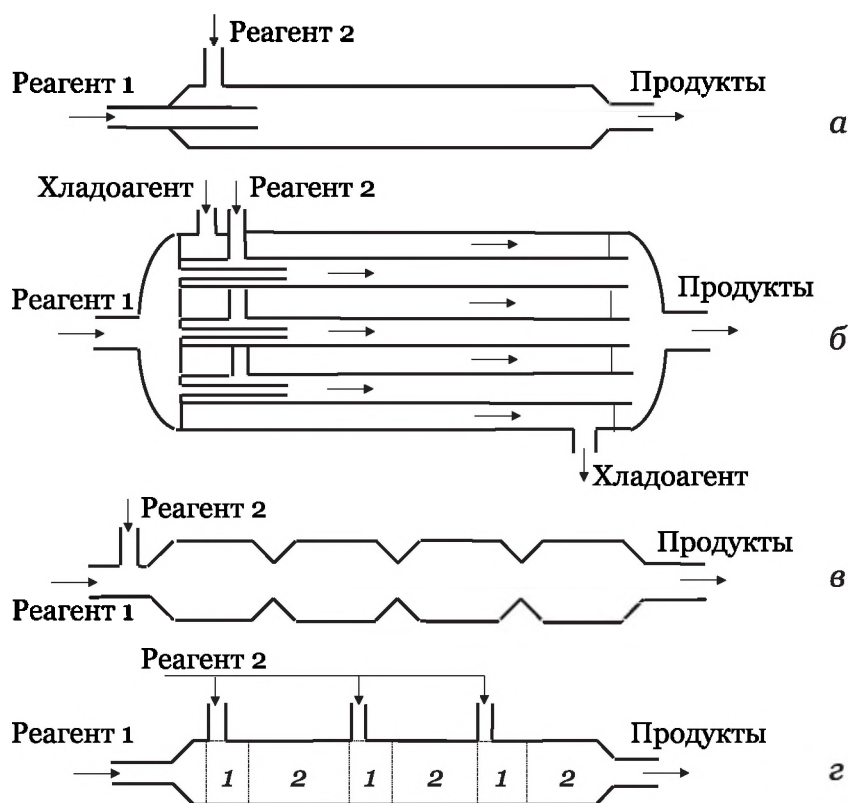


Рис. 5.1. Трубчатые турбулентные аппараты цилиндрической (а), кожухотрубчатой (б), диффузор-конфузорной (в) и «зонной» (г) конструкций: 1 — зона реакции, 2 — зона охлаждения

ления от мест ввода реагентов (через 1–2 калибра), а также низкая эффективность внешнего теплосъема. Для решения проблемы эффективного съема тепла были разработаны кожухотрубчатые турбулентные реакторы. Используя пучок трубок, омываемых хладагентом, можно, сохраняя требуемую производительность, заметно улучшить внешний теплосъем, при проведении процесса в квазиизотермических условиях. Если при проведении быстрых химических процессов на базе этих двух конструкций турбулентных аппаратов не может быть обеспечен эффективный теплосъем, то, во избежание недопустимого перегрева реакционной смеси в местах ввода реагентов, возможно использовать «зонную» модель. В каждую зону, где идет реакция, подается порция одного из реагентов, размер которой определяет допустимый подъем температуры на участке реактора. Чем больше число зон реакции, тем выше возможностей управления быстрыми химическими реакциями, а при синтезе полимеров — их молекулярными характеристиками.

Лучшими по техническим характеристикам являются трубчатые турбулентные аппараты второго поколения — диффузор-конфузорной конструкции, которые при проведении быстрых жидкофазных процессов превосходят другие аппараты химической технологии. В частности, их отличительными особенностями являются: возможность получения требуемого уровня турбулентности, а следовательно, интенсивности смешения и теплопередачи, при существенно меньших скоростях потока; сохранение практически постоянного высокого уровня турбулентности по всему объему аппарата; возможность формирования автомодельного режима относительно вязкости и критерия Re и др.

Как следствие, аппараты этого типа незаменимы при работе с любыми средами, в том числе и с высоковязкими растворами полимеров. Аппараты диффузор-конфузорной конструкции характеризуются высокой эффективностью при работе с многофазными системами, когда благодаря локальным гидродинамическим сопротивлениям имеет место тонкое диспергирование

фаз с получением однородных эмульсий и пен, существенно большей (на порядок и выше) по сравнению с барботированием или интенсивным механическим перемешиванием скоростью растворения и количеством газов в жидкости; повышением коэффициента теплопередачи через внешнюю стенку по сравнению с аппаратами цилиндрической конструкции. При соблюдении соотношения $\tau_x > \tau_{\text{турб}} > \tau_{\text{мезо}} > \tau_{\text{микро}}$ быстрые процессы протекают в оптимальном режиме, при этом уменьшение радиуса реактора R ведет к снижению характерных времен смешения, что является ключом к проведению быстрых процессов в оптимальных условиях. Изменение скорости движения жидких потоков в аппаратах диффузор-конфузорной конструкции и соотношения d_d/d_k являются единственными, но эффективными, способами воздействия на характер диспергирования и качество получаемых эмульсий и суспензий. Аппараты диффузор-конфузорной конструкции могут работать как в режиме вытеснения, так и смешения, что достигается, в первую очередь, изменением геометрии аппарата и соотношением скоростей движения реакционной смеси.

Таким образом, трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции, в которых возможно формировать, как режим квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках и реализовать основное условие протекания любого химического процесса $\tau_{\text{см}} \leq \tau_x$, так и автомодельное течение жидких потоков по отношению к Re и вязкости, представляет новый тип промышленных малогабаритных высокопроизводительных реакторов струйного типа. Они совмещают лучшие технические и технологические преимущества реакторов смешения и реакторов вытеснения и должны быть включены в действующую классификацию аппаратов химической промышленности.

Использование трубчатых турбулентных аппаратов для проведения быстрых химических процессов в условиях промышленного производства позволяет создавать непрерывные энерго- и ресурсосберегающие технологии повышенной экологической чистоты.

5.4. Непрерывные энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе трубчатых турбулентных аппаратов

Малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты внедрены в производствах:

- низко- и среднемолекулярных полимеров и сополимеров на основе изобутилена, бутиленов, пропилена и др. на стадии катионной гомо(со)полимеризации;
- бутадиен- α -метилстирольных каучуков марок СКМС-30, СКМС-50П и др. («горячая» и «холодная» свободнорадикальная сополимеризация бутадиена с α -метилстиролом), на стадиях формирования эмульсии, смешения эмульсии с инициатором, введения стоппера в реакционную смесь;
- стереорегулярного полиизопрена на стадиях формирования центров роста макромолекул (предреактор) при получении СКИ-3 (Ti–Al) и СКИ-5 (Nd–Al), нейтрализации и разложении гидрохлоридов изопрена, водной отмывки изопрен-изопентановой фракции углеводородов;
- этиленпропиленовых каучуков марок СКЭП и СКЭПТ на стадиях формирования однородной газожидкостной смеси с равномерной подачей ее в параллельно работающие полимеризаторы, формирования центров роста макромолекул (предреактор), разложения и отмывки катализаторов Циглера–Натта, введения в полимер стабилизаторов;

- галобутилкаучуков на стадиях галогенирования бутылкаучука, нейтрализации и отмывки полимеризата, введения стабилизаторов;
- смесевых бензинов на стадии компаундирования;
- алкилбензина по реакции алкилирования изопарафинов олефинами;
- аммонийфосфатных удобрений на стадии взаимодействия жидкого аммиака с фосфорной кислотой;
- дихлорэтана, хлористого этила, хлорбензолов на стадии хлорирования и гидрохлорирования углеводородов.

Новый способ и устройство для его осуществления в этих процессах гарантируют: сохранение основных принципов действующей технологической схемы; сокращение производственных площадей, включая исключение капитального строительства; увеличение общей производительности не менее, чем в 2–4 раза; увеличение (в 1000 и более раз) удельной производительности реактора; высокое качество готового продукта; возможность использования сырья широкого состава, а также нестандартного сырья без дополнительной очистки; снижение расходных норм на сырье (на 10–15 %) и катализатор (в 1,5–2 раза); уменьшение металлоемкости и объема аппарата (в 1000–10000 раз); снижение удельных затрат на воду (до 15–20 % и выше); снижение расходов на электроэнергию (до 15–20 % и выше); сокращение обслуживающего персонала; высокую степень экологической чистоты технологического процесса; сужение ММР в полимерах (M_w/M_n с 8–12 и более до 2,5–3,5); универсальность процесса (получение на одной установке широкого ассортимента полимеров с ММ от 200 до 60 тыс.) и др.

Общий характер новой энерго- и ресурсосберегающей технологии повышенной экологической безопасности с использованием трубчатых турбулентных реакторов подтвержден при

проведении опытно-промышленных испытаний с сохранением указанных преимуществ при получении:

- присадки «Днепрол» на основе полиизобутилена [7];
- присадки ИНХ-388 — сополимера изобутилена со стиролом [7];
- олигомеров пиперилена (катионная олигомеризация, стоппирование процесса, отмывка полимеризата) [45];
- хлорированных бутадиенов [7];
- разложения катализаторов Циглера–Натта или хлорсодержащих электрофильных катализаторов водой, спиртом, паром и др. [47, 285];
- стабилизированных каучуков при сочетании раствора каучука (полимеризата) с раствором стабилизатора и др. [197];
- антиагломераторов для синтетических каучуков (взаимодействие стеарата калия с хлористым кальцием) [284];
- ациклических, циклических ди- и полиаминов (аминирование дихлорэтана, нейтрализация аминоклоргидратов) [9];
- моющих средств (нейтрализация, отмывка, экстракция алкилсульфатов) [19];
- терефталевой кислоты (окисление п-ксилола кислородом воздуха) [9];
- изопентана (гидрирование изопрена) [9];
- бутена-1 (формирование каталитической системы димеризации этилена);
- синтетических каучуков (водные отмывки бутилен-изобутиленовой фракции и дивинила от аммиака, изопрена от карбонил- и азотсодержащих соединений);

- стереорегулярного полибутадиенового каучука марки СКД (формирование однородных центров роста макромолекул).

Подробный обзор результатов промышленных внедрений трубчатых турбулентных аппаратов, реализованных до 1996 г. приведен в [7].

5.4.1. Олиго- и полиизобутилены

Впервые трубчатые турбулентные аппараты цилиндрической конструкции были внедрены в условиях промышленного производства при получении различных марок полимеров бутиленов (табл. 5.1) на заводах г. Сумгаита, Салавата, Самары, Грозного, Кременчука. Подробное описание технологических аспектов производства олиго- и полиизобутиленов приведено в работе [7]. Средние показатели работы трубчатого реактора по сравнению с традиционными аппаратами смешения представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.1

Промышленные марки олиго- и полиизобутиленов

Молекулярная масса продукта		Промышленные марки
300–500	Низкомолекулярные	Октол-30
600–800		Конденсаторный октол
800–1200		Октол-1000
700–1600		Октол-К
2000–3500		Октол-600

4000–6000	Среднемолекулярные	П-5
9000–15000		П-10
16000–25000		П-20
40000–55000		П-50
70000–99000		П-85
100000–134000	Высокомолекулярные	П-118
135000–174000		П-155
175000–225000		П-200

Таблица 5.2

Технико-экономические показатели трубчатого турбулентного реактора, работающего в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках в сравнении с объемными реакторами идеального смешения [7]

Показатели	Трубчатый турбулентный реактор	Объемный реактор ЛенНИИХиммаш, Россия	Объемный реактор фирмы Stratco, США	Объемный реактор фирмы Amoco, США
Объем реактора, м ³	0,04±0,02	1,5÷4,0	до 29	20÷30
Металлоемкость, т	0,05	7,5	до 40	50
Энергоемкость, отн. ед.	0,08÷0,085	1	1	1
Время выхода на режим (после остановки), ч	0,01	5,5±0,5	4±1	4±1
Время пребывания, ч	0,003	1,5±0,5	1	1
Производительность, т/ч	более 10	2±1	до 5	до 10
Удельная производительность, отн. ед.	более 1000	1	1	1,5±0,5

Удельные затраты на, отн. ед.				
воду	0,8	1	1	1
сырье	0,75	1	0,9	1
катализатор	0,55	1	1	1

На рис. 5.2 показана взаимосвязь различных входных и выходных параметров быстрой полимеризации изобутилена, протекающей в турбулентном трубчатом реакторе, демонстрирующая возможность управлять ранее неуправляемыми реакциями.

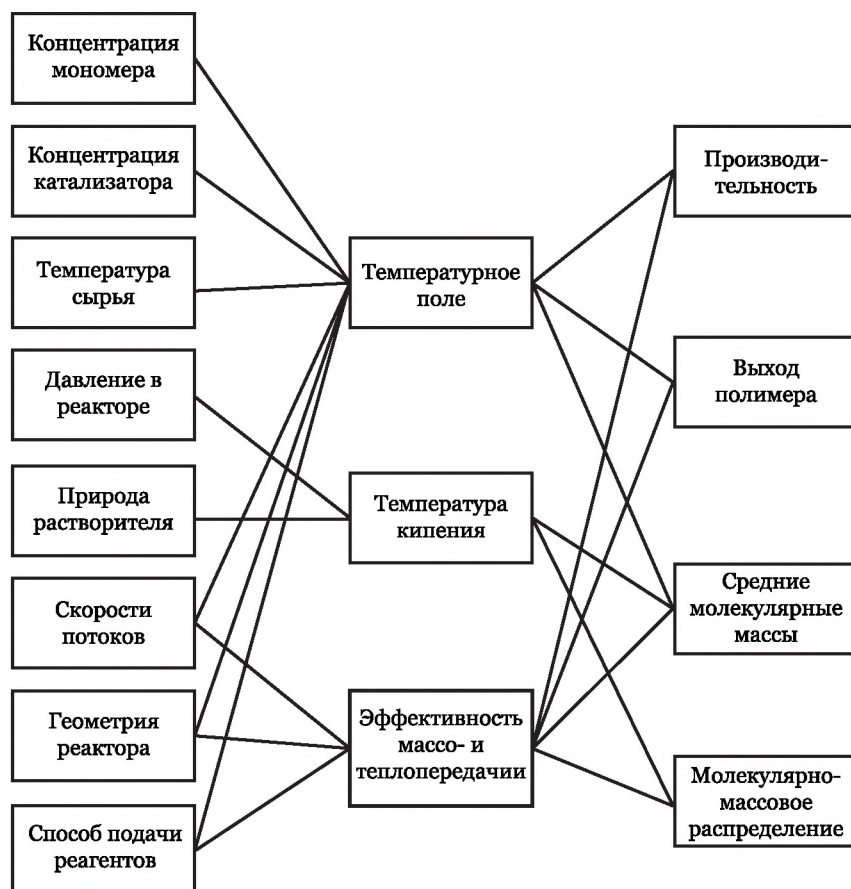


Рис. 5.2. Влияние химико-технологических факторов на качество и выход полиизобутилена

5.4.2. Галобутилкаучук

В мире в настоящее время производится около 1 млн т бутилкаучука в год. Развитие современных технологий определяет новые требования к свойствам бутилкаучуков и для их удовлетворения быстрыми темпами стало развиваться производство галобутилкаучуков. Подобные технологии предполагают частичное или полное присоединение к молекуле бутилкаучука хлора, брома, йода или их смесей. Для реализации этого процесса применяют традиционные технологии с использованием реакторов смешения из металлов и сплавов с высокой коррозионной стойкостью. Особенностью процесса является то, что галогенирующие агенты могут находиться в различных агрегатных состояниях: хлор — газообразном или в виде водного раствора; бром и йод — в виде раствора.

Промышленные способы получения хлорбутилкаучука являются одними из наиболее сложных по технологии и энергоемких. Единственно приемлемым промышленным способом производства является хлорирование бутилкаучука молекулярным хлором в высоковязком растворе. Процесс включает следующие стадии [200]:

- 1) приготовление 10–15 % мас. растворов бутилкаучука в алифатических или хлорированных углеводородах;
- 2) жидкофазное хлорирование бутилкаучука в растворе молекулярным хлором;
- 3) нейтрализация раствора образовавшегося хлорбутилкаучука в углеводородном растворителе;
- 4) отмывка раствора хлорбутилкаучука водой от солей (экстракция);
- 5) введение в хлорбутилкаучук стабилизатора — антиоксиданта и антиагломератора — стеарата кальция или цинка;

- 6) водная дегазация полимера;
- 7) выделение и сушка полимера;
- 8) отмывка растворителя, азеотропная осушка и ректификация возвратного растворителя.

Практически на всех стадиях в мире используются стандартные объемные аппараты (6 м³ и более), снабженные интенсивными перемешивающими и теплообменными устройствами, а также колонны, интенсивные смесители и т. п. (рис. 5.3). Отличительной особенностью производства является необходимость решения ряда достаточно сложных проблем:

- 1) Создание условий эффективного массообмена в системе «вязкая жидкость–газ» с обязательным формированием в зоне реакции мелкопузырькового (пенного) режима и исключение возможности формирования «снарядного» режима при движении смеси газов через вязкую жидкость;
- 2) Создание при хлорировании бутилкаучука условий, когда время смешения меньше или сопоставимо с временем химической реакции $\tau_{см} \leq \tau_{х}$.

Для интенсификации процесса хлорирования бутилкаучука в объемных реакторах смешения в качестве дополнительного аппарата — хлоратора часто используется центробежный насос, куда подается раствор бутилкаучука и смесь хлора с азотом. Для обеспечения необходимого времени пребывания реагирующей смеси предусмотрен рецикл.

На основе результатов изучения специфики протекания процесса хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором, условий формирования автомодельного режима течения высоковязких растворов полимеров и закономерностей движения двухфазных потоков в трубчатых каналах предложен принципиально новый, экономичный, непрерывный процесс получения хлорбутилкаучука. В новом процессе малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты оригинальной конструкции, работающие в режиме высокой турбулентности

363

Для осуществления этой стадии разработан малогабаритный трубчатый турбулентный реактор-хлоратор с оригинальными насадками [9, 286] (рис. 5.5).

Учитывая, что объем газовой среды в процессе превышает объем раствора эластомера, после предварительного смешения газожидкостной смеси следует разделить поток в насадке как минимум на 2 части: периферийной и осевой. Периферийный движется по винтовому каналу, образованному канавками наружной поверхности насадок и внутренней поверхностью корпуса трубчатого реактора. В нем за счет движения по спирали осуществляется турбулизация газожидкостной смеси и

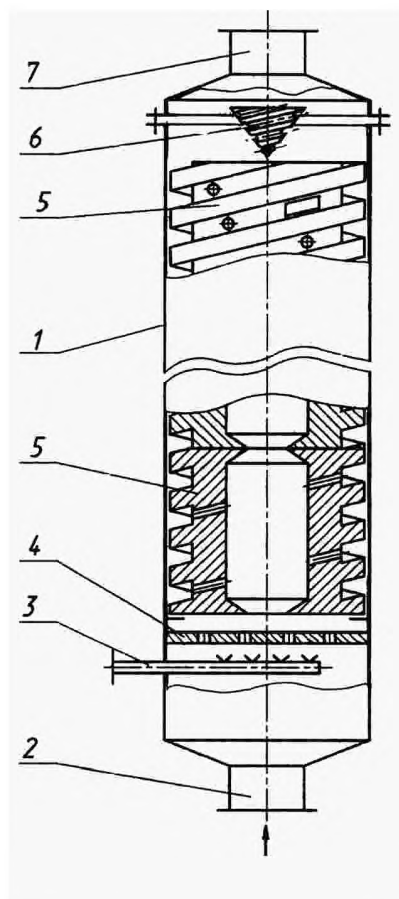


Рис. 5.5. Общий вид трубчатого турбулентного реактора диффузор-конфузорной конструкции с насадками для хлорирования бутилкаучука: 1 — корпус аппарата; 2 — штуцер ввода раствора бутилкаучука; 3 — штуцер ввода газовой смеси или газа; 4 — рассекатель потока; 5 — насадки; 6 — статический смеситель; 7 — штуцер отвода газожидкостной смеси

создаются условия интенсивного смешения с образованием эмульсии. Чем выше турбулизация потока, тем мельче частицы эмульсии, больше поверхность фаз, интенсивнее обновление межфазной поверхности эмульсии и скорость химического взаимодействия.

Второй поток — осевой движется через внутренние полости насадок. В осевом потоке при его движении также созданы условия турбулизации. Это достигается тем, что внутренняя поверхность насадок по торцам выполняется коническими уступами. Соединяясь между собой, насадки образуют систему диффузор-конфузорных секций. В этих секциях поток подвергается последовательному сжатию и расширению, приводящему к турбулизации потока, что обеспечивает быстрое и полное смешение сред и интенсификацию протекания химической реакции.

Учитывая, что в двух потоках процессы галогенирования могут протекать с различной интенсивностью, созданы условия взаимособобщения и перемешивания двух потоков по длине реактора через специальные полости и отверстия в насадках. Слияние двух потоков окончательно происходит на выходе из последней насадки по ходу движения потока. Для дополнительного улучшения смешения взаимодействующих сред периферийного и осевого потоков насадки могут периодически разделяют пористыми разделительными слоями.

Последующие операции промывок, нейтрализации и стабилизации уже галогенированного эластомера проводят также при турбулентном режиме движения потока путем подачи соответствующего агента соосно.

Технологический процесс непрерывного получения галогенированных эластомеров с использованием малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов можно реализовать по более компактной технологической схеме (рис. 5.6) [287].

Процесс легко трансформируется для синтеза других эластомеров и сополимеров, имеющих двойную связь в основной цепи мономерного звена. Поэтому круг используемых

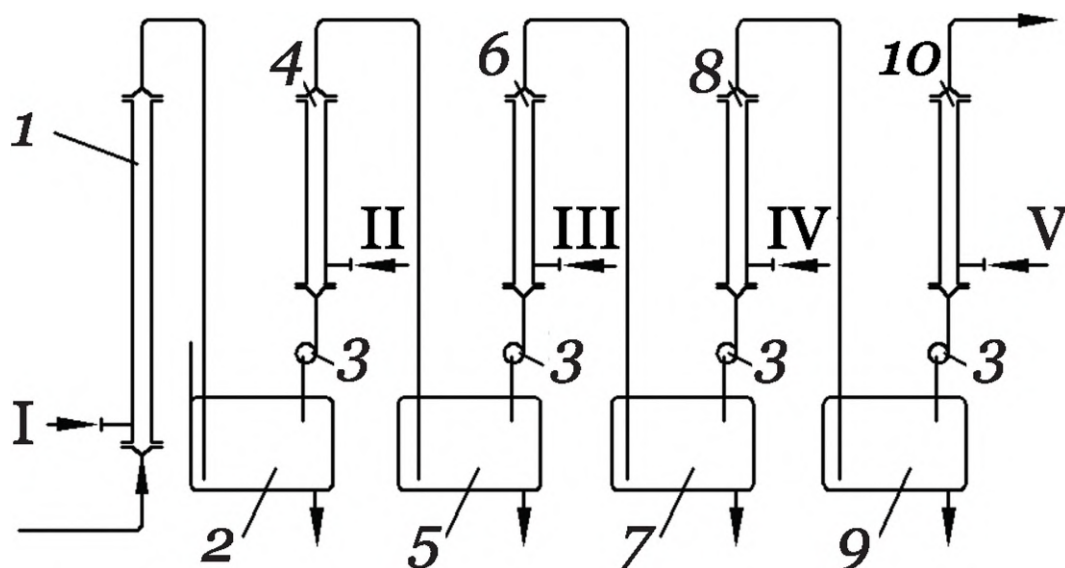


Рис. 5.6. Принципиальная схема производства хлорбутилкаучука на базе малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов: 1 — хлоратор; 2, 5, 7, 9 — разделительные емкости; 3 — насос; 4 — реактор основной промывки; 6 — нейтрализатор; 8 — реактор дополнительной промывки; 10 — реактор стабилизации; потоки: I — галоген; II, IV — вода; III — нейтрализатор; V — стабилизатор

эластомеров достаточно широк: изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-стирольный каучуки, тройной сополимер этилена и пропилена и др.

Процесс отличается компактностью и гарантирует существенные энерго- и ресурсосбережения, повышенную экологическую безопасность, легкое управление, увеличение производительности процесса (в сотни раз), значительное уменьшение производственных площадей, повышение качества продукции [287]. Снижаются инвестиционные расходы и себестоимость продукции. Важным преимуществом является возможность изготовления оборудования из низколегированных сплавов.

5.4.3. Этиленпропиленовый каучук

Непрерывная растворная сополимеризация этилена и пропилена в присутствии третьего непредельного мономера (этилиденнорборнен или дициклопентадиен) на катализаторах Циглера–Натта достаточно тонкий процесс. Показатели получаемого каучука имеют тенденцию к отклонению от заданных параметров на разных полимеризационных батареях. Это связано с недостаточной устойчивостью газожидкостной смеси, содержащей газообразные и жидкие продукты, которые при движении по трубопроводам склонны к расслоению. Существует вероятность возникновения неоднородностей в активности каталитического комплекса, образующегося при смешении исходных компонентов, как правило, в объеме первого реактора полимеризационной батареи.

Учитывая особенности и прогнозируя результаты возможной интенсификации движения технологических потоков, предложена эффективная технологическая схема синтеза СКЭП (насыщенный сополимер этилена и пропилена) и СКЭПТ (ненасыщенный сополимер этилена, пропилена и третьего мономера).

На первом этапе газожидкостную смесь (шихту), содержащую углеводородный растворитель (нефрас, гексан, гептан, деароматизированные фракции C_6-C_8 или их смеси), мономеры (этилен, пропилен, дициклопентадиен, этилиденнорборнен), водород, рециркуляционный газ подают в гребенку с последующим вводом в трубчатый аппарат диффузор-конфузорной конструкции. В результате создания турбулентного движения потока обеспечивается полное и быстрое смешение и насыщение жидкостей газообразными продуктами, с образованием тонкодисперсной газожидкостной эмульсии.

Газожидкостной поток при движении по трубопроводам в условиях ламинарного течения разделяется на газовую и

жидкую среды, что меняет во времени ее фракционный состав, подаваемый в первый реактор-полимеризатор. Для обеспечения требуемого качества продукта, эмульсию не только необходимо создать, но и поддерживать ее состав на должном уровне при движении по трубопроводам к реактору.

Другая проблема производства заключается в получении на разных полимеризационных батареях сополимеров одинакового композиционного состава. В этом случае возможно применение реактора-распределителя раствора мономеров, в котором дополнительно создают развитое турбулентное движение, путем использования турбулизирующих секций в виде насадок диффузор-конфузорного типа и дальнейшее распределение в этих условиях газожидкостной смеси через отверстие емкости реактора-распределителя в разводящие трубопроводы. В этом случае создаются условия направления к реакторам газожидкостной смеси одинакового состава. На последнем этапе газожидкостная смесь вновь турбулизируется перед вводом в объем реактора.

В соответствии с изложенным, при формировании однородной газожидкостной смеси (рис. 5.7) охлажденные компоненты в определенных пропорциях под давлением подаются в гребенку 7 и трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции 8 и 9, в которых обеспечивается развитый турбулентный режим движения потока и, как следствие, предварительное смешение. Попадая в трубчатый турбулентный реактор-распределитель 10, газожидкостная смесь вновь смешивается в условиях турбулентного потока. Практически не меняя условий движения, газожидкостная смесь подается в разводящие трубы 11. Затем, через трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции 12 газожидкостная смесь вводится непосредственно в параллельно работающие полимеризаторы.

Поэтапное приготовление газожидкостной смеси в трубчатых турбулентных аппаратах и распределение ее подачи к параллельно работающим полимеризаторам позволяет в разных

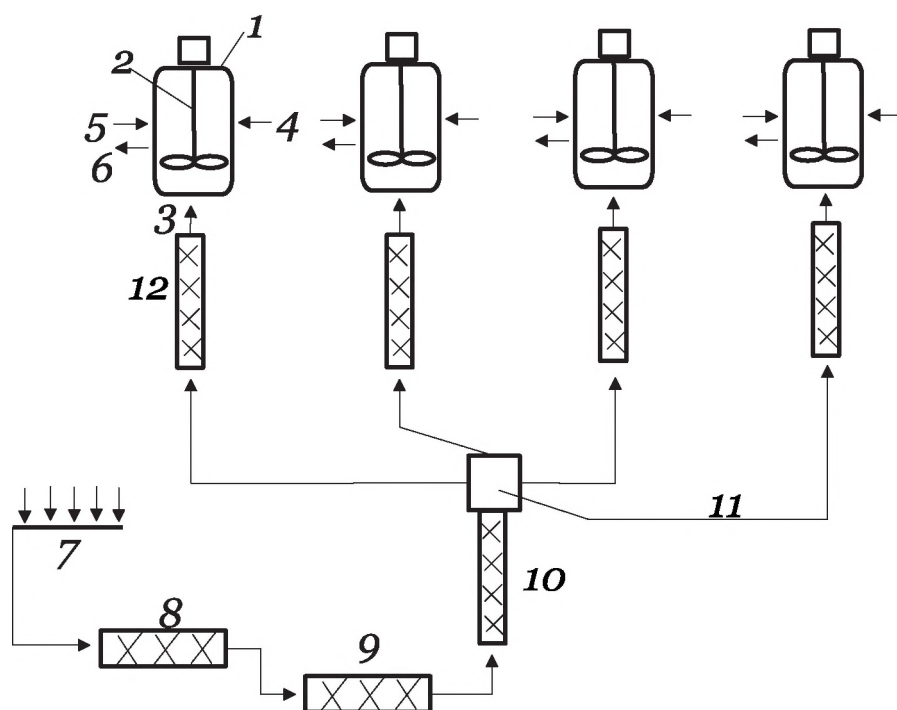


Рис. 5.7. Способ непрерывной растворной сополимеризации и реактор-распределитель для его осуществления: 1 — полимеризатор; 2 — привод перемешивающего устройства; 3 — штуцер для ввода газожидкостной смеси; 4, 5 — штуцера для раздельной подачи компонентов каталитического комплекса; 6 — штуцер для отвода сополимера; 7 — гребенка; 8, 9, 12 — трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции; 10 — трубчатый турбулентный аппарат-распределитель; 11 — разводящие трубы

реакторах получать сополимеры с одинаковыми свойствами, при этом, при прочих равных условиях полимеризации, наблюдается увеличение производительности процесса в целом, а производительность отдельных полимеризаторов при этом стала одинаковой [288].

На стадии формирования центров роста макромолекул при сополимеризации мономеров в присутствии V-Al каталитического комплекса (разделение быстрой стадии формирования активных центров и инициирования от медленной стадии непосредственно к сополимеризации), получение каталитического комплекса возможно тремя путями.

1. Турбулентное смешение компонентов каталитического комплекса (катализатор и сокатализатор) отдельно и подача их отдельными потоками в газовую или жидкую фазу в объем первого реактора-полимеризатора (рис. 5.8,а) [289].
2. Совместное турбулентное смешение компонентов каталитического комплекса в трубчатом аппарате и его подача в объем реакционной смеси первого реактора-полимеризатора (рис. 5.8,б) [290].
3. Формирование каталитического комплекса над поверхностью реакционной смеси первого реактора-полимеризатора (рис. 5.8,в) [291].

Трубчатая турбулентная насадка-распылитель в зависимости от условий смешения катализатора и сокатализатора выполняется в трех технологических вариантах (рис. 5.9). В этом случае катализатор вводится через патрубок 1 по внутреннему каналу 2 предреактора, а растворитель через патрубок 3. Поток, пройдя через секции турбулизации 4, выравнивает концентрацию катализатора по объему потока и поступает в 5. По внутреннему каналу поток поступает в диффузор-конфузорную секцию 6, где происходит его турбулизация и далее в сопло 7, где поток дополнительно приобретает неустойчивое гидродинамическое течение. На выходе из сопла 7 поток достигает критерия Вебера порядка 0,5 и в результате взаимодействия с газовой средой начинает дробиться, но не ранее 50 мм от устья сопла.

Сокатализатор вводится через патрубок 8 в наружный канал 9, в который предварительно через патрубок 10 введен растворитель. Поток, проходя секции турбулизации 11, выравнивает концентрацию сокатализатора по объему и подается в наружный канал 5. В наружном канале поток предварительно турбулизуется в диффузор-конфузорной секции 12 и далее через сопла 13 подается в газовую среду. Выходя из устья сопла 13, поток также имеет величину критерия Вебера порядка 0,5 и в результате взаимодействия с газовой средой дробится. Процесс дробления должен начинаться не ранее 50 мм от устья сопла.

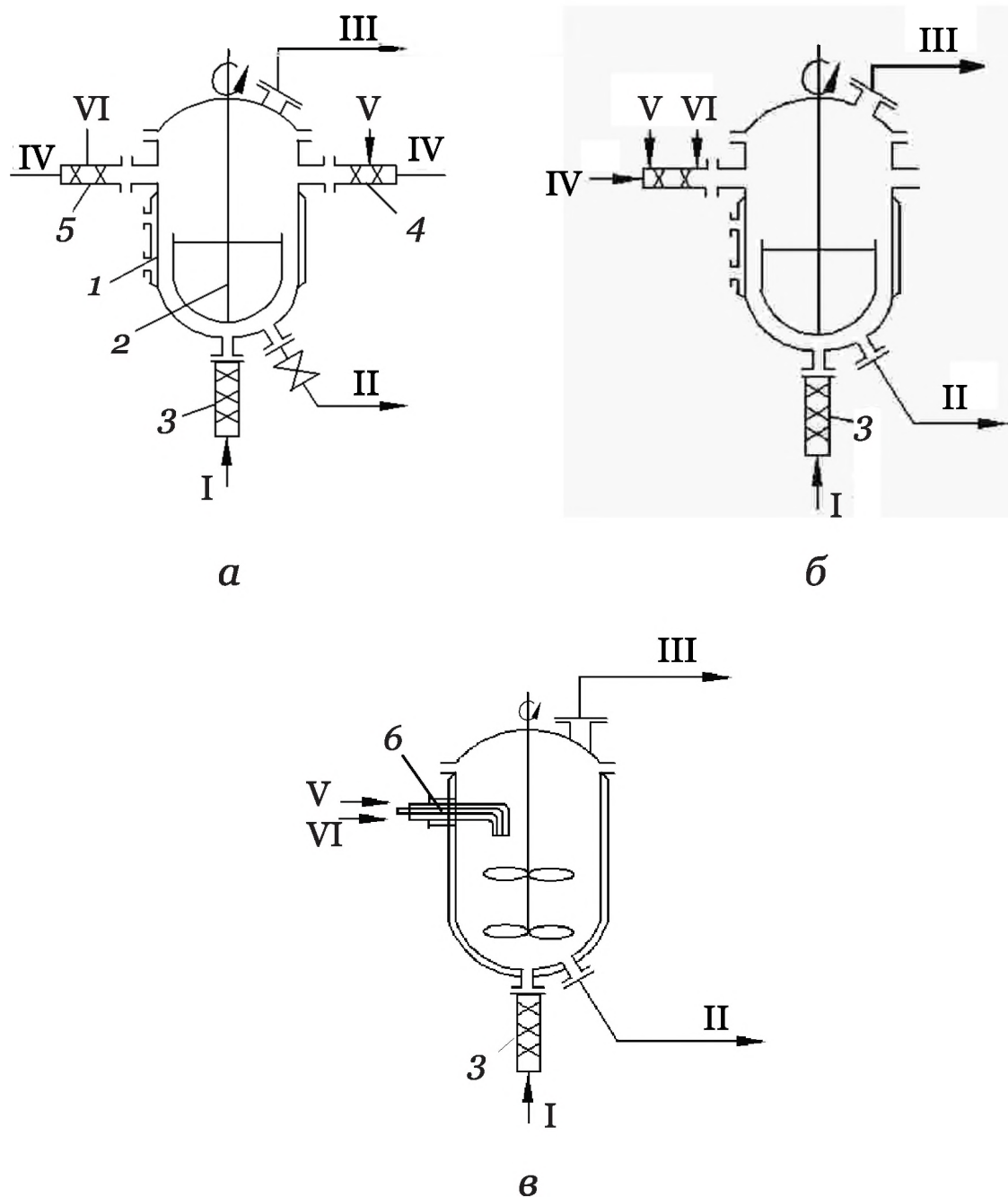


Рис. 5.8. Технологические решения при формировании каталитического комплекса сополимеризации этилена и пропилена: 1 — полимеризатор; 2 — мешалка; 3 — трубчатый аппарат приготовления газожидкостной смеси; 4 — трубчатый аппарат приготовления раствора сокатализатора; 5 — трубчатый аппарат приготовления раствора катализатора; 6 — трубчатая турбулентная насадка-распылитель; I — газожидкостная смесь; II — раствор полимера; III — рециркуляционный газ; IV — растворитель; V — сокатализатор; VI — катализатор

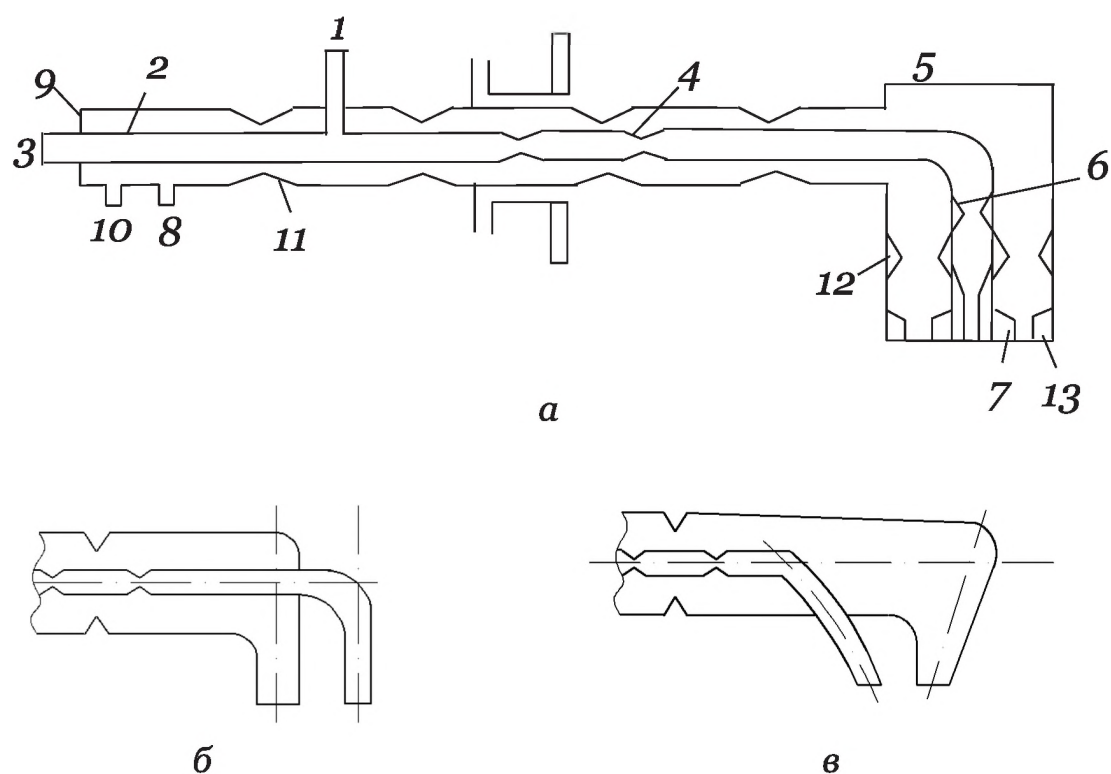


Рис. 5.9. Варианты исполнения трубчатой распылительной насадки для формирования однородных высокодисперсных центров роста макромолекул при сополимеризации этилена и пропилена: *а* — коаксиальной; *б* — соосной; *в* — перекрещивающей

Быстрое растворение компонентов каталитического комплекса обеспечивается турбулизацией смешиваемых потоков, которое реализуется конфигурацией внутренней поверхности каждого канала трубчатого турбулентного предреактора. При этом поток подвергается поочередно сжатию и расширению, способствующих образованию турбулентных завихрений, которые обеспечивают полное и быстрое смешивание жидкостей с различной плотностью по всему объему движущегося потока. Полнота смешения обеспечивается как минимум в двух диффузор-конфузорных секциях.

При смешении компонентов каталитического комплекса протекает быстрая реакция образования V-Al катализатора и растущие активные центры кристалла, имеющие высокую ак-

тивность, как правило, осаждаются на металлическую поверхность устройства, используемого для смешения компонентов. Постепенно толщина осажденного слоя увеличивается за счет образовавшегося слоя полимера, приводящий к забивке отверстий подачи растворов каталитического комплекса. Кроме того, образующийся в этих условиях каталитический комплекс в силу отсутствия стерических затруднений, образует крупные кристаллы с совершенной структурой, «закрывающей» большую часть активных центров внутри твердой поверхности. Поэтому создание условий раздельной подачи компонентов катализатора в трубчатом турбулентном предреакторе разработанной конструкции (рис. 5.9) исключает осаждение кристаллов на поверхности аппарата. Кроме того, создание условий взаимодействия потоков преимущественно над поверхностью реакционной массы, с одной стороны, создает условия быстрого смешения компонентов каталитического комплекса с образованием мелких частиц катализатора. С другой — образование этих кристаллов происходит в газовой среде, содержащей большое количество газообразных мономеров, которые осаждаются на активных центрах растущих граней кристаллов, препятствуя образованию крупных кристаллов.

Результаты проведения стадии формирования активных центров V–Al каталитической системы в турбулентном режиме при сополимеризации этилена и пропилена приведены в табл. 5.3.

Приготовление и подача в полимеризатор компонентов каталитического комплекса с использованием трубчатого турбулентного предреактора обеспечивает синтез сополимеров (СКЭП и СКЭПТ) с хорошими и стабильными во времени свойствами. Аналогично лабораторным результатам, полученным при разделении стадии формирования активных центров и инициирования полимеризации изопрена на Ti–Al каталитической системе, в условиях промышленного производства при сополимеризации этилена и пропилена наблюдается увеличение выхода сополимера и его молекулярной массы, а также снижение расхода катализатора.

Таблица 5.3

Формирование активных центров в турбулентном режиме при сополимеризации этилена и пропилена в присутствии $VOCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ каталитической системы

№	Сополимер	Интервал между измерениями, ч	Расход каталитического комплекса на тонну сополимера	Выход сополимера, кг/ч	Вязкость по Муни
1	СКЭП	0	3,0	920	49±2
2		24	3,2	950	49±2
3	СКЭПТ с ДЦПД	0	2,9	1020	51±2
4		24	3,1	1010	51±2
5		48	2,9	1020	51±2
6	СКЭП	0	3,5	800	46±2
7		24	3,5	750	44±2
8		48	3,5	780	46±2

1–5 — формирование активных центров в турбулентном режиме при использовании трубчатого турбулентного предреактора (рис. 5.9).

6–8 — раздельная подача компонентов каталитической системы непосредственно в объемный реактор-полимеризатор.

В производстве этиленпропиленового сополимера шести-секционный трубчатый турбулентный аппарат оптимальной конструкции ($d_d = 150$ мм, $d_k = 75$ мм, $L_c = 500$ мм) установлен на стадии разложения и отмывки катализатора после окончания процесса сополимеризации этилена и пропилена, а также при введении стабилизатор в раствор этиленпропиленового каучука. Это позволило интенсифицировать стадию отмывки полимера от солей ванадия и гарантированно получать каучук с содержанием ванадия и золы в конечном продукте существенно меньше допустимого.

Предложена схема непрерывной растворной сополимеризации этилена и пропилена (рис. 5.10) с использованием трубчатых турбулентных аппаратов на стадиях [9, 47, 285]:

- 1) приготовления однородной газожидкостной смеси и ее подачи в параллельно работающие полимеризаторы;
- 2) формирования центров роста макромолекул;
- 3) разложения катализатора водой и введения в полимер стабилизатора.

Рассмотренная информация свидетельствует о высокой значимости интенсификации движения технологических сред при получении СКЭПТ и охватывает практически все основные стадии технологического процесса. Новая технология позволяет обеспечить распределение и подачу газожидкостной смеси одинакового состава в полимеризаторы; гарантировать однородность качества получаемого продукта в разных аппаратах; заметно уменьшить объем выпуска низкосортного каучука, экономить электроэнергию (более 250 тыс. кВт/ч), воду (не менее 10 % мас.), катализатора ($(20 \pm 5) \% \text{ мас.}$).

5.4.4. Изопреновый каучук

Согласно классическим представлениям, качество каучуков, в первую очередь, стереорегулярность макромолекул, ММР и пр., определяется химической природой используемой каталитической системы и условиями ее формирования (природой и соотношением компонентов каталитической системы, экспозицией и температурой её приготовления) [192].

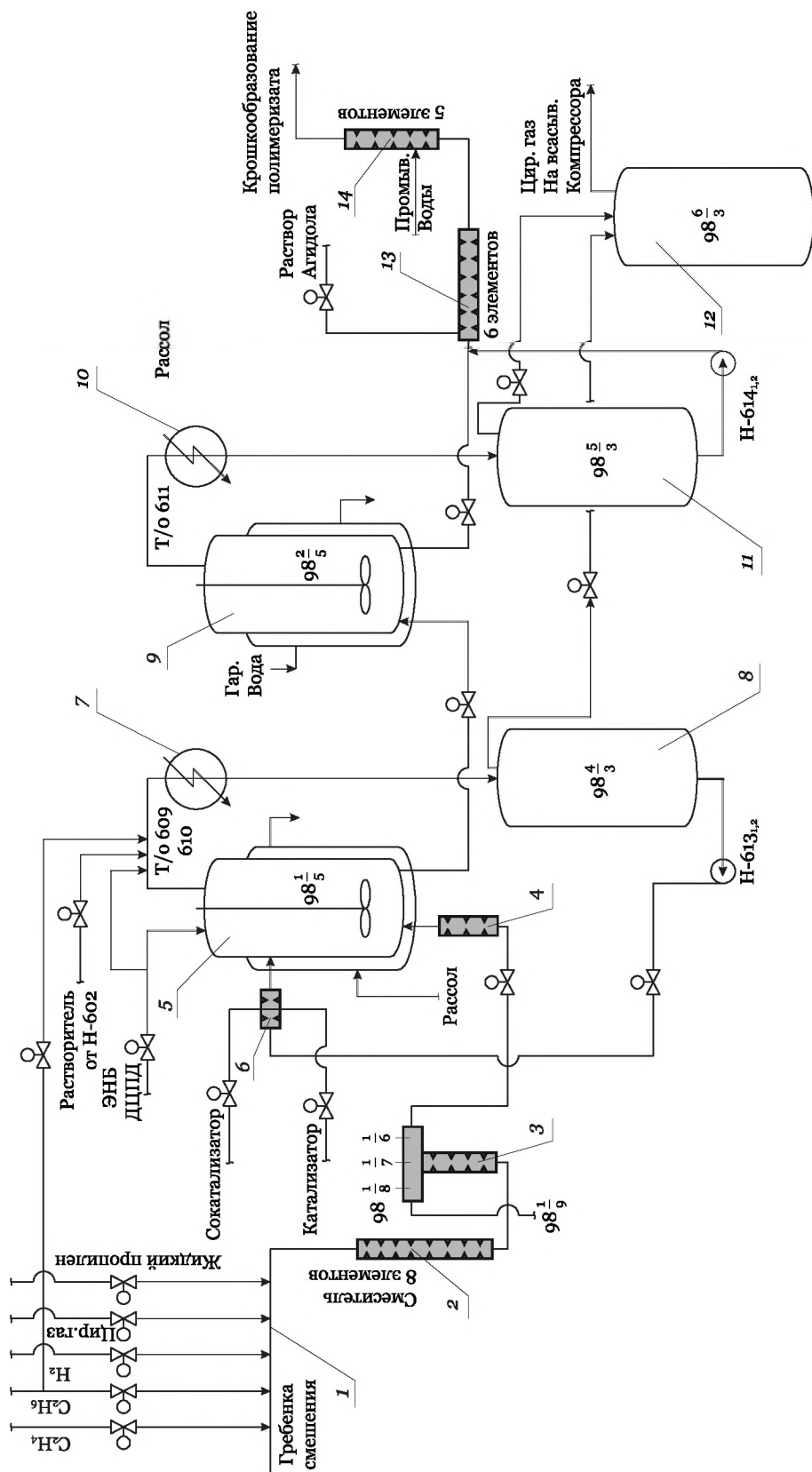


Рис. 5.10. Принципиальная схема отделения получения СКЭП(Т): 1 — гребенка предварительного смешения; 2, 3, 4, 6, 13, 14 — трубчатые турбулентные аппараты; 5, 9 — полимеризаторы; 7, 10 — конденсатор отдувок; 8, 11 — сборник конденсатора отдувок; 12 — сепаратор-отделитель жидкой фазы отдувок

По стандартной технологии ведения процесса как для Ti–Al-каталитической системы, так и для Nd–Al-каталитической системы ввод катализатора и мономера в реакционную смесь осуществляется в первом объемном реакторе-полимеризаторе каскада реакторов. Смещение реагентов и формирование каталитической системы ввиду высокой вязкости реакционной смеси протекает малоэффективно. Между тем, большое значение для процесса стереоспецифической *цис*-1,4-полимеризации изопрена с целью обеспечения высокой скорости полимеризации, наименьшей дозировки катализатора, формирования однотипных активных центров, а в конечном итоге, и качества образующегося каучука, имеют условия формирования и распределения катализатора в зоне реакции. Это требует существенного увеличения эффективности массообмена, т. е. высокого уровня турбулентности при быстрых реакциях формирования активных центров и инициирования.

Выявлен нетрадиционный способ улучшения качества *цис*-1,4-изопренового каучука при полимеризации в присутствии как титановых, так и лантанидных (группы неодима) катализаторов Циглера–Натта, в условиях промышленного производства путем увеличения уровня турбулентности D_T в 5–10 раз и более при использовании трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции (6 секций, объем менее 0,1 м³), работающего по принципу сохранения D_T по объему аппарата [46, 292]. Необходимость использования трубчатого турбулентного предреактора на стадии формирования реакционной смеси определяется тем, что при полимеризации диенов на катализаторах Циглера–Натта процесс присоединения первой молекулы мономера к активному центру (иницирование) отличается от присоединения последующих молекул мономера (рост цепи) и протекает настолько быстро, что сведения о константе скорости инициирования отсутствуют. Весьма высокая скорость формирования активных центров и процесса инициирования в объемных аппаратах предполагает диффузионные ограничения и определяет вероятность возникновения

неоднородностей в распределении образующихся активных центров как на микро- так и на макроуровнях, что, естественно, сказывается на молекулярных и эксплуатационных характеристиках образующихся продуктов.

Результаты, полученные в производстве, были воспроизведены в лаборатории на примере стереоспецифической полимеризации изопрена в присутствии: $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в толуоле (298 К). Сравнивалось влияние перемешивания обычной (100 об/мин) и быстроходной (≈ 2000 об/мин) мешалками. Быстроходная мешалка позволяет создавать в зоне смешения высокий уровень турбулентности ($D_t > 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$), близкий к коэффициенту турбулентной диффузии, создаваемом в турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции. Эффективное перемешивание осуществляли в течение первой минуты после сочетания растворов каталитического комплекса и изопрена (модель предреактора), после чего проводили полимеризацию в условиях идентичных с первым вариантом. Результаты представлены в табл. 5.4. С увеличением уровня турбулентности при введении катализатора в реакционную смесь наблюдалось увеличение среднечисленной ММ и сужение ММР полимера при сравнимых конверсиях мономера, как для титанового, так и для лантанидного катализаторов. Кроме того, наблюдалось некоторое снижение содержания 3,4-звеньев в образцах, полученных при интенсивном перемешивании в случае титанового катализатора.

Схема трубчатого турбулентного предреактора для стадии смешения каталитического комплекса с раствором мономера приведена на рис. 5.11. Трубчатый турбулентный реактор состоит из двух последовательно соединенных аппаратов. *Аппарат 1* (работающий в оптимальном режиме при расходах раствора изопрена от 32 м³/ч до 60 м³/ч) с параметрами: число секций 5, общая длина 2,25 м, угол раскрытия диффузора $45 \pm 5^\circ$. *Аппарат 2* (работающий в оптимальном режиме при расходах раствора изопрена от 60 м³/ч до 112 м³/ч) с параметрами: число секций 4, общая длина 2,4 м.

Таблица 5.4

Влияние интенсивности смешения при сочетании каталитического комплекса с раствором мономера в толуоле на стереоспецифическую полимеризацию изопрена

Катализатор	Скорость перемешивания, об/мин	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n
NdCl ₃ ·3C ₃ H ₇ OH– Al(i-C ₄ H ₉) ₃ – пиперилен	100	47	2,8	4,5	6,1
	2000	47	2,7	7,7	3,5
TiCl ₄ –Al(i-C ₄ H ₉) ₃ – пиперилен	100	46	3,5	8,3	4,2
	2000	42	4,2	12,6	3,4

Поток изопрена в растворителе подается в аппарат 1 соосно, поток раствора каталитического комплекса вводится радиально.

Использование трубчатого турбулентного предреактора на стадии приготовления реакционной смеси в производстве изопренового каучука позволяет снизить расход катализатора в реальном процессе (на 25±5% для СКИ-3 и до 50÷80% для СКИ-5), увеличить нагрузку на реактор-полимеризатор, снизить образование олигомеров (в 2–3 раза для СКИ-3; в производстве СКИ-5 олигомеры не образуются), повысить чувствительность процесса к действию регулятора молекулярной массы (Al(i-C₄H₉)₃), улучшить корреляцию между пластичностью и вязкостью по Муни (особенно для СКИ-5), что ранее в промышленном производстве было невозможно. Результаты работы трубчатого турбулентного аппарата в режиме интенсивной турбулентности в сравнении с базовой технологией производства СКИ-3 приведены в табл. 5.5.

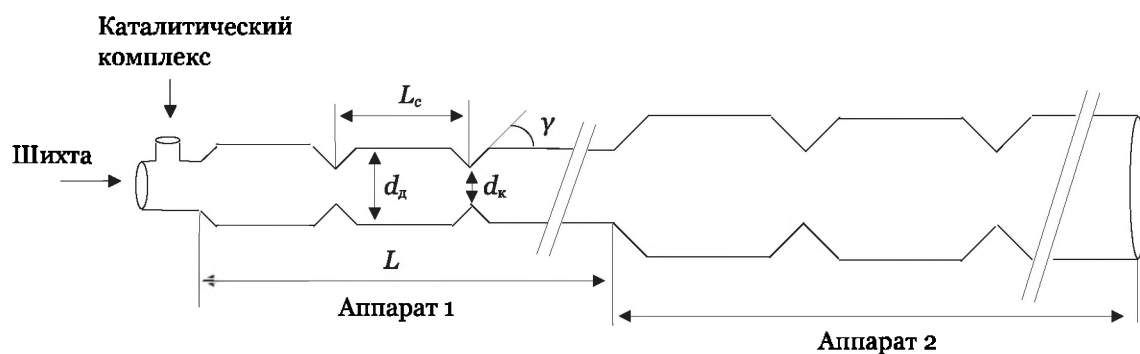


Рис. 5.11. Общий вид трубчатого турбулентного предреактора для стадии сочетания раствора каталитического комплекса в с раствором изопрена в производстве полиизопрена

Малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции в производстве изопренового каучука эффективны также на стадиях смешения изопрен-изопентановой фракции с суспензией катализатора в толуоле и регулятором молекулярной массы, а также на стадии водно-щелочной отмывки возвратной изопрен-изопентановой фракции в производстве СКИ-3 и СКИ-5.

В производстве синтетических каучуков растворной полимеризацией, в том числе этиленпропиленовых, изопреновых и хлорбутилкаучука (модификация раствора полимера), целесообразно на стадии получения антиагломераторов использовать трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции.

Результаты по лабораторному синтезу высокодисперсных суспензий позволили разработать конструкцию трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции для проведения стадии взаимодействия хлористого кальция со стеаратом калия (рис. 5.12), состоящего из каскада трех последовательно соединенных миниреакторов струйного типа. Предложенная конструкция аппарата характеризуется высоким значением диссипации удельной кинетической энергии

Таблица 5.5

Результаты работы трубчатого турбулентного аппарата (ТТА) на стадиях формирования катализатора и смешения его с мономером при получении изопренового каучука в условиях промышленного производства

Показатели	Натуральный каучук	Синтетический <i>цис</i> -1,4-изопреновый каучук			
		СКИ-3 (Ti-Al)		СКИ-5 (Nd-Al)	
		Базовый	ТТА	Базовый	ТТА
Среднемассовая ММ, $M_w \cdot 10^{-6}$	1–5	0,7–1,1	—	9 –11	—
Содержание в молекулах <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	98,5–99	90–93	до 96–97	95–97	98–99,5
Ширина ММР, M_w/M_n	2,2–6,1	2,5–4,0	—	5,3–6,5	3,0–4,5
Расход катализатора отн. ед.	—	1	0,5	1	0,3
Содержание олигомеров в каучуке, %	0	13±1	5±1	0	0

турбулентности и, как следствие, минимумом характерного времени микросмешения. Это определяет возможность создания локальных сдвиговых деформаций и получение мелкодисперсных суспензий.

Каждая секция турбулентного реактора рассчитана на оптимальную работу при разной производительности процесса: *аппарат 1* — до 2,5 м³/ч суммарных жидких потоков; *аппарат 2* — 2,5–5 м³/ч; *аппарат 3* — 5–10 м³/ч. Предложенная конструкция обеспечивает проведение процесса синтеза антиагломератора в широком диапазоне производительности процесса 2,5–10 м³/ч.

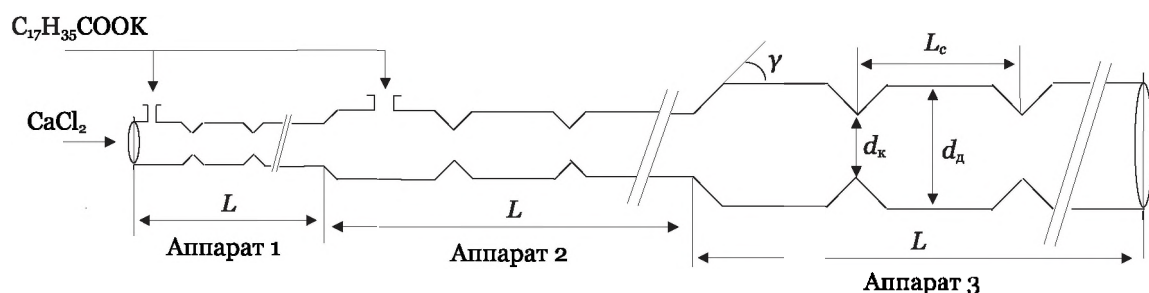


Рис. 5.12. Общий вид трубчатого турбулентного реактора для стадии взаимодействия стеарата калия с хлоридом кальция: *аппарат 1*: $L = 0,9$ м, число секций 10; *аппарат 2*: $L = 1,4$ м, число секций 12; *аппарат 3*: $L = 3$ м, число секций 20

Проведение процесса взаимодействия водных растворов стеарата калия с хлористым кальцием в трубчатых турбулентных аппаратах обеспечивает: стехиометрическое протекание реакции; снижение времени пребывания реакционной смеси в аппарате, что предотвращает отложение частиц на стенках технологического оборудования, как следствие, увеличение межремонтного пробега; снижение металлоемкости процесса из-за малых габаритов реактора и энергоемкости процесса за счет вывода из контура технологической схемы механических перемешивающих устройств; получение высокодисперсной суспензии антиагломератора.

5.4.5. Жидкий олигопипериленовый каучук

Традиционная технологическая схема получения жидкого олигопипериленового каучука марки СКОП [200, 283] независимо от активности каталитической системы в качестве основ-

ного аппарата включает объемный реактор смешения (12 м³) или их каскад (по 1,5 м³), оснащенные механическими перемешивающими устройствами, а также внешними и внутренними холодильниками (хладоагент — обратная вода) (рис. 5.13,а).

Кинетический расчет реактора в зависимости от используемой каталитической системы показал, что при олигомеризации пиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ целесообразно

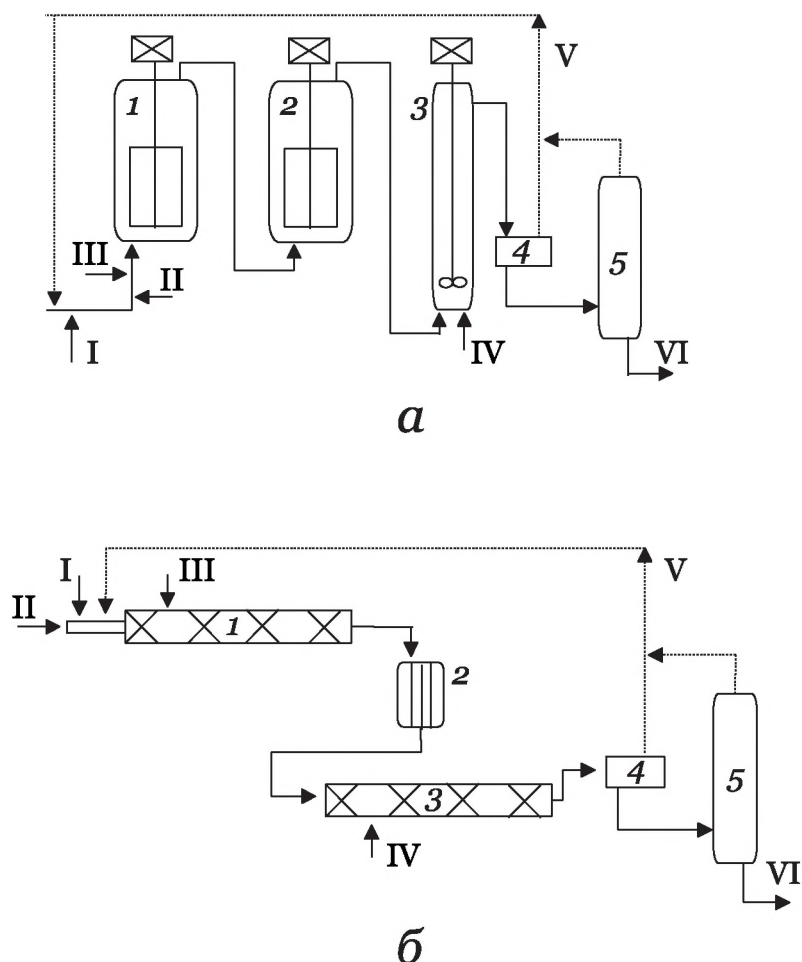


Рис. 5.13. Схема синтеза жидкого олигопипериленового каучука марки СКОП: 1, 2 — объемные реакторы-полимеризаторы с рамными мешалками и охлаждающими устройствами, 3 — объемный аппарат-дегазатор (а); 1, 3 — малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты синтеза олигопиперилена и дезактивации катализатора, 2 — холодильник (б); 4 — отстойник, 5 — дегазатор; I — растворитель; II — катализатор; III — пипериленовая фракция; IV — дезактиватор; V — рецикл; VI — СКОП на склад

использовать трубчатый турбулентный аппарат. Невысокие значения динамической вязкости жидкого олигопиперилевого каучука на выходе из реактора (при 283 К, $\mu = 1$ мПа·с) позволяют также совершенствовать стадию дезактивации катализатора окисью пропилена или водой (рис. 5.13,б).

Новая технологическая схема олигомеризации пиперилена (рис. 5.13,б) [45] гарантирует сохранение основных принципов действующих технологических схем, увеличение удельной производительности основного реактора, уменьшение удельного веса протекания побочных реакций и вторичных процессов за счет значительного снижения $\tau_{\text{пр}}$.

5.4.6. Полимер-полиол

Иntenсификация движения технологических сред при получении различных видов продукции, как правило, приводит к возрастанию скоростей протекания процесса. Это особенно характерно при химическом взаимодействии осуществляемом в объемных реакторах смешения. В случае невозможности их замены на малогабаритные аппараты с интенсивным перемешиванием реакционной смеси можно использовать систему внешнего контура, через который осуществляют перекачку реагирующей массы (рис. 5.14). Кратность перемещения реакционной массы определяется конкретными условиями протекания химической реакции и достижением заданных параметров получаемого продукта.

При встраивании в систему внешнего контура трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции гидродинамические условия движения реакционной массы меняются. Во-первых, создается дополнительное, наряду с пе-

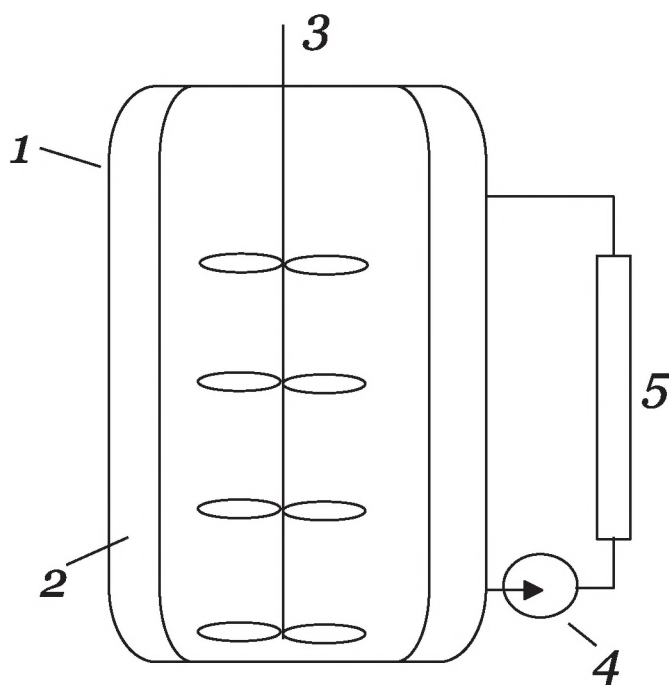


Рис. 5.14. Схема синтеза в объемном аппарате смешения с внешним контуром циркуляции реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции: 1 — объемный реактора; 2 — охлаждающая рубашка; 3 — механическая мешалка; 4 — насос; 5 — трубчатый турбулентный аппарат

рекачивающим насосом, турбулентное течение, причем время его осуществления продолжительнее чем в насосе. Это приводит к интенсификации смешения реакционной массы, созданию тонкой эмульсии либо суспензии. Во-вторых, появляется возможность осуществления теплоотвода через стенки трубчатого аппарата.

В качестве примера подобного использования трубчатого турбулентного реактора можно рассмотреть процесс получения полимер-полиола, являющегося дисперсией твердого полимера в жидком полиоле (полиэфир или смесь полиэфиров). Приготовление полимер-полиола связано с длительным процессом смешения компонентов, в ряде случаев осложненного

протеканием химического взаимодействия. Обычно получение полимер-полиола осуществляю в объемных реакторах идеального смешения, в которых движение реагирующих сред проходит в ламинарном режиме. Чем больше объем реактора, тем выше время, необходимое для получения однородной по объему реакционной массы и тем значительнее затраты на реализацию процесса. В случае химического взаимодействия, несмотря на высокие скорости химической реакции (для случая полимер-полиола), низкие скорости движения технологических сред не могут обеспечить необходимую скорость выхода конечного продукта. В этом случае быстрое смешение возможно только при обеспечении турбулентного режима движения в наружном контуре. Турбулентный поток создается за счет использования нагнетающего насоса и трубчатого аппарата со статическими средствами турбулизации, которые представляют собой наружный контур реактора смешения.

Быстрое и качественное перемешивание при сочетании турбулентного и ламинарного режимов, обеспечивает ускорение процесса полимеризации мономеров, его глубины, исключение образования крупных частиц полимера в полиэфире. Это определяет дисперсионную устойчивость не только полимер-полиола, но и в дальнейшем полиольной дисперсной композиции и, как результат, технологичность эластичного пенополиуретана и высокие показатели формованного изделия. Некоторые показатели полимер-полиолов и эластичных пенополиуретанов приведены в табл. 5.6 и табл. 5.7 [293].

Анализ свойств полимер-полиолов и эластичных пенополиуретанов показывает, что использование турбулизации технологических сред при получении полимер-полиолов способствует получению продуктов с лучшими свойствами, а время получения полимер-полиолов уменьшается в разы.

Таблица 5.6

Свойства полимер-полиола

Условия*	Время синтеза, ч	Вязкость, Па·с	Сухой остаток, %	Средний размер частиц полимера, мкм	Гравитационная устойчивость дисперсии, сут. (T = 45 °C)	Запах мономера (акрило-нитрил)
1	25	2080	34	6,4	28	Слабый
2	5,5	3140	40	2,9	>60	—

* 1 — объемный аппарат; 2 — объемный аппарат с использованием трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (8 секций) в наружном контуре.

Таблица 5.7

Характеристики эластичных пенополиуретанов, полученных в одинаковых условиях и рецептурах с использованием полимер-полиолов (табл. 5.6)

Показатели	Условия*	
	1	2
Плотность, кг/м ³	23	21
Упругость, %	33	35
Деформирующее сжатие под нагрузкой, кПа		
10 %	0,6	0,7
20 %	1,5	1,7
40 %	2,0	2,3

* 1 — объемный аппарат; 2 — объемный аппарат с использованием трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (8 секций) в наружном контуре.

5.4.7. Моющие средства на основе алкилсульфатов

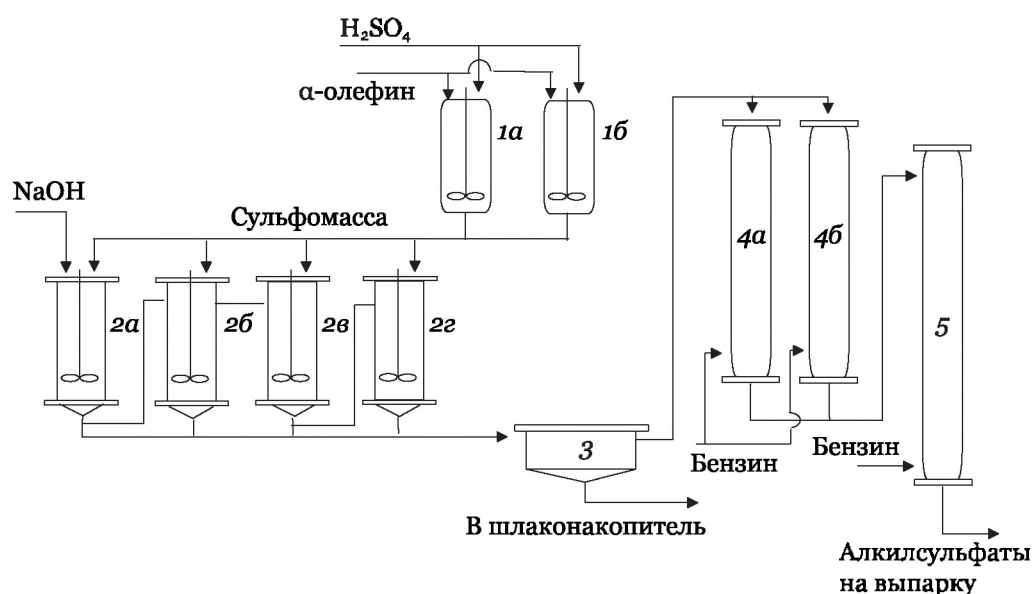
Для получения поверхностно-активных веществ, применяемых в качестве активной основы моющих средств, эмульгаторов, пенообразователей и т. д. используют сульфированные или сульфатированные органические соединения.

Традиционная технологическая схема получения алкилсульфатов включает стадии (рис. 5.15,а) [275]: сульфатирования α -олефинов концентрированной серной кислотой (позиции 1а, 1б); нейтрализации не прореагировавшей H_2SO_4 и алкилсерной кислоты (позиции 2а–2г); двухступенчатой отмывки бензином полученных алкилсульфатов от неомыленных углеводородных продуктов (позиции 4а, 4б, 5).

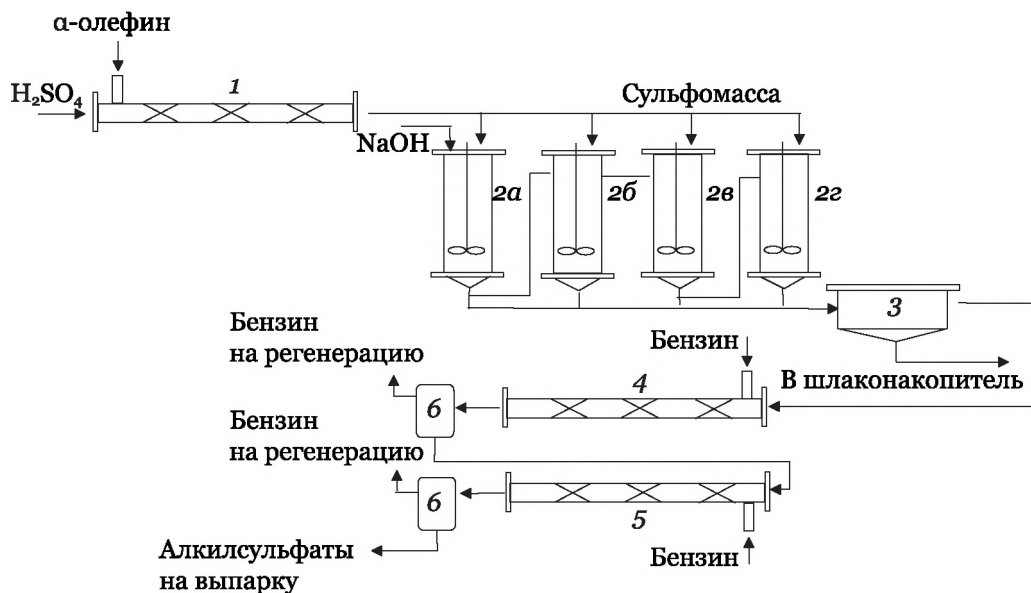
Реакции сульфатирования относятся к быстрым реакциям и главной задачей является создание быстрого равномерного распределения взаимодействующих сред по объему реактора. Учитывая, что органические реагенты и сульфоагенты имеют значительные различия в плотности, вязкости и поверхностном натяжении эту задачу возможно решить при турбулентном движении потока.

В трубчатом аппарате под влиянием статических, динамических средств или их сочетания движущийся не смешанный органо-неорганический поток приобретает турбулентный режим движения, в котором взаимодействующие среды быстро и равномерно распределяются по объему потока, непрерывно смешиваются и происходит быстрое химическое взаимодействие сред. Многократно повторяющаяся турбулизация потока обеспечивает наибольшую полноту протекания реакций.

Учитывая, что основная химическая реакция в этих условиях протекает за короткое время и реализуется со значительным тепловыделением, то отвод тепла следует осуществлять сразу же после начала протекания экзотермической химической реакции.



a



б

Рис. 5.15. Технологическая схема получения алкилсульфатов:
 1а, 1б — объемные сульфаторы с лопастными мешалками ($v_p = 0,157-0,44 \text{ м}^3$);
 4а, 4б — экстракционные колонны первой ступени ($v_p = 3,4 \text{ м}^3$);
 5 — экстракционная колонна второй ступени ($v_p = 4,7 \text{ м}^3$) (схема а);
 1 — трубчатый турбулентный сульфатор ($v_p = 0,0086 \text{ м}^3$); 4 — трубчатый
 турбулентный экстрактор первой ступени ($v_p = 0,003 \text{ м}^3$); 5 — трубчатый
 турбулентный экстрактор второй ступени ($v_p = 0,005 \text{ м}^3$); 6 — отстойники
 (схема б); 2а–2г — объемные реакторы-нейтрализаторы с пропеллерными
 мешалками ($v_p = 3 \text{ м}^3$); 3 — сепаратор

Теплоотвод от разогретой сульфомассы можно проводить через стенку трубчатого реактора. Коэффициент теплоотдачи во многом определяется геометрическими параметрами оборудования, теплофизическими характеристиками сульфомассы и условиями ее движения относительно охлаждаемой стенки. Создание условий движения сульфомассы в турбулентном потоке резко интенсифицирует теплоотвод из объема потока, так как в турбулентном потоке профиль скоростей микрослоев иной, чем при ламинарном движении.

Учитывая, что химический процесс сульфатирования быстрый и, если выделяющееся тепло не успевает полностью отводиться через стенку аппарата, в разогретой сульфомассе начинают протекать вторичные реакции с образованием побочных веществ. С этой целью в органический продукт вводят охлажденный растворитель, либо их смесь. От разогретой сульфомассы часть тепла отводится растворителю, который нагревается и при достижении им температуры выше температуры кипения переходит в газообразное состояние. Процесс испарения эндотермический, в результате чего значительная часть тепла от сульфомассы отнимается. Наиболее эффективный прием снижения температуры сульфомассы, движущейся в турбулентном режиме, одновременный внутренний и внешний теплоотвод.

Эффективное смешение реагентов по новой технологии без использования объемных реакторов смешения увеличивает выход целевого продукта, производительность процесса, повышается качество продукта (снижается количество нерастворимых в воде продуктов побочных реакций), а стоимость аппаратного оформления процесса снижается в разы.

Предложена новая энерго- и ресурсосберегающая технологическая схема получения алкилсульфатов в условиях промышленного производства [19] с использованием малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов на стадии сульфатирования α -олефинов серной кислотой и отмывки полученных алкилсульфатов (рис. 5.15,б).

Ожидается, что за счет более эффективного смешения реагентов по новой технологии, по сравнению с базовой, на основе объемных реакторов смешения увеличится выход целевого продукта с реализацией мягкого режима протекания реакции.

5.4.8. Хлористый этил

Хлористый этил в промышленности получают методом жидкофазного гидрохлорирования этилена в присутствии AlCl_3 в продукте реакции в объемных реакторах (2 м^3), снабженных механическими перемешивающими устройствами и системой внешнего теплосъема, при этом температура в зоне смешения локально может подниматься на 100° и более.

В специальной литературе и справочниках отсутствует значение константы скорости реакции гидрохлорирования этилена до хлорэтила. Между тем, эта реакция относится к быстрым процессам, ибо согласно техрегламенту $\tau_x = 5 \text{ с}$ при конверсии этилена более 93 % мас., что дает $k \geq 190 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ (238 К). Это значит, что процесс целесообразно проводить в турбулентных реакторах. Результаты моделирования экзотермического процесса взаимодействия этилена с HCl показали, что ввиду интенсивного тепловыделения поддержание температуры в реакторе ($R = 0,17 \text{ м}$) на уровне $273\text{--}283 \text{ К}$ при внешнем теплосъеме ($T_x = 238 \text{ К}$) практически невозможно. Однако при использовании трубчатого турбулентного реактора кожухотрубчатой конструкции поддержание оптимальной температуры в аппарате становится возможным, начиная с $N \geq 60$ ($R = 0,0216 \text{ м}$), даже при $T_x = 258 \text{ К}$, при этом появляется возможность проведения процесса в квазиизотермических условиях.

Предложена новая технология синтеза хлористого этила на базе стандартного кожухотрубчатого теплообменника ($L = 7$ м, $d = 0,8$ м, 319 трубок с $d = 0,0019$ м), выполняющего роль турбулентного реактора, смонтированного под углом 7° , с совмещенным газоразделителем [7, 17]. В межтрубное пространство подается рассол (255 К). Съем тепла осуществляется за счет внешнего и частично внутреннего (кипение части хлорэтила, $T_{\text{кип}} = 185,5$ К) теплосъема, что обеспечивает высокую устойчивость работы реактора. Отходящие газы подаются в верхнюю часть ректификационной колонны, что позволило:

- ликвидировать выбросы хлорэтила из реактора и брак продукта по цвету;
- упростить технологию и аппаратное оформление процесса при сохранении основных принципов действующей технологической схемы;
- сократить время пребывания реакционной смеси в зоне реакции (не менее, чем в 100 ± 20 раз);
- снизить количество побочных продуктов, в частности, кубовых остатков (более чем на 50 % мас.);
- снизить в 1,5–2,0 раза энергозатраты, в первую очередь, за счет экономии холода (переход от фреонового к аммиачному охлаждению), а также исключения механических мешалок;
- уменьшить удельный вес использования дефицитного импортного оборудования, в частности, заменить корбоновые на графитовые теплообменники отечественного производства;
- использовать некондиционное сырье, в частности этилен любого качества, в том числе и абгазный;
- сократить сливы, содержащие до 0,5 % HCl;
- заметно повысить экологическую чистоту процесса.

Некоторые сравнительные данные приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Сравнительные данные существовавшей и новой на базе кожухотрубчатого турбулентного реактора технологий производства хлористого этила

Показатели	Базовая технология ($v_p = 2 \text{ м}^3$)	Новая технология на базе кожухотрубчатого реактора ($v_p = 0,7 \text{ м}^3$)
Удельная производительность, т/м ³	0,38	1,9±0,2
Конверсия этилена, % мас.	83,0	до 99,8
Селективность процесса по выходу хлорэтила, % мас.	92,6	до 99,8
Время пребывания реагирующей системы в аппарате, $\tau_{\text{пр}}$, ч	0,5–1	0,0014

5.4.9. Газожидкостные процессы с большим объемом газовой фазы

Технологические процессы характеризуются большим многообразием форм и в некоторых случаях химические реакции осуществляются при использовании больших объемов газообразных продуктов, количество которых в разы превышает количество реагентов, находящихся в жидком состоянии. Для промышленной реализации таких процессов используются высотные объемные аппараты, в которых взаимодействие жидких и газообразных веществ происходит при перемешива-

нии реакционной смеси восходящим потоком пузырьков газа. В ряде случаев такое технологическое оформление, как минимум, не оптимально.

Это подтверждается технологией получения этилбензола, осуществляемой по реакции бензола с этиленом или другими олефинами в присутствии каталитического комплекса при повышенных температуре и давлении и во многом определяемой интенсивностью смешения взаимодействующих сред. В соответствии с традиционной схемой бензол, сопутствующие продукты, газообразный углеводород, например этилен, и каталитический комплекс подают в нижнюю часть пустотелой колонны. Смешение компонентов происходит под действием движения большого количества пузырьков этилена. Скорость химической реакции высокая, а смешение недостаточно эффективно, поэтому селективность процесса низкая. Выделяющееся в ходе реакции тепло отводится при частичном испарении не прореагировавшего бензола. Процесс характеризуется низкой конверсией.

Синтез этилбензола можно организовать так, чтобы компоненты последовательно смешивались при турбулентном движении потока и в этом случае можно использовать трубчатый аппарат диффузор-конфузорной конструкции (рис. 5.16) [294]. Процесс осуществляется в три этапа: на первом происходит смешение жидких углеводородов (осушенный бензол, полиалкилбензолы, возвратный бензол), на втором — в смесь жидких углеводородов вводится расчетное количество этилена, на третьем — каталитический комплекс.

Введение каталитического комплекса в смесь жидких углеводородов и этилена, приводит к быстрому и полному протеканию химического взаимодействия — алкилирования бензола. За один проход реакционной смеси возможно достижение выхода продукта до 50 % и более. Избыток тепла от реакционной массы отводится внутренним теплосъемом за счет частичного испарения бензола, и при внешнем термостатировании стенок трубчатого аппарата.

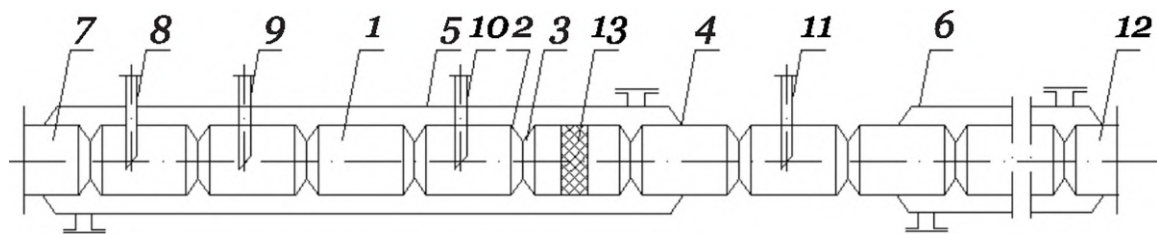


Рис. 5.16. Трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции для синтеза алкилбензола: 1 — корпус реактора; 2 — конфузорный элемент; 3 — диффузорный элемент; 4 — цилиндрический элемент; 5 — рубашка для подогрева исходной реакционной смеси; 6 — рубашка для отвода тепла реакции; 7, 8, 9, 10 — патрубки для ввода осушенного бензола, полиалкилбензолов, возвратного бензола, этилена и каталитического комплекса, соответственно; 11 — патрубок отвода реакционной смеси; 12 — патрубок отвода реакционной смеси; 13 — турбулизирующая насадка

К аналогичным процессам относится и гидрирование ацетиленовых углеводородов в производстве изопрена [295]. Основная задача в этом процессе — обеспечить равномерное распределение газовой водородсодержащей фазы в жидкости при поступлении реакционной смеси в зону катализатора. Наиболее эффективно решить эту задачу удастся за счет турбулизации потока жидких реагентов при одновременном введении газовой фазы (рис. 5.17). В трубчатом турбулентном

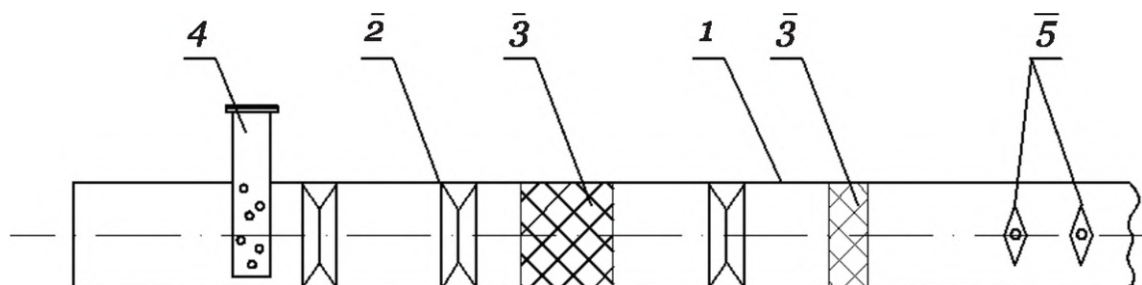


Рис. 5.17. Конструктивное решение трубчатого турбулентного предреактора при гидрировании мономеров: 1 — трубчатый аппарат; 2 — секция турбулизации конфузор-диффузионного типа; 3 — пористое тело; 4 — патрубок ввода водорода; 5 — секция турбулизации динамического типа

397

Таблица 5.9

Сравнительная характеристика технологических процессов очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов

Условия*	Объемный расход, м ³ /ч		Массовая доля, %			
			до гидрирования		после гидрирования	
	водород- содержа- щий газ	изопрен	ацетиле- новых	изопрена	ацетиле- новых	изопрена
1	78,5	5,4	0,040	82	0,001	80,1
2	25,2	5,5	0,045	82	0,00005	81,8

* 1 — Гидрирование в проточном реакторе объемного типа; 2 — Гидрирование в проточном реакторе объемного типа с предварительным формированием газожидкостной смеси в трубчатом турбулентном предреакторе диффузор-конфузорного типа.

5.4.10. Неэтилированный бензин

В предыдущих главах было показано, что потоки жидких компонентов, отличающиеся хотя бы на 20 % плотностью и вязкостью, в частности, неограниченно смешивающиеся глицерин и вода, очень плохо смешиваются. Создание однородной фазы является проблемой.

При приготовлении композиции автомобильных бензинов необходимо осуществлять эффективное смешение высококипящего компонента топливной композиции (это могут быть алкилаты, гидрированная и негидрированная фракция

C₉-пирооконденсата, олигомеры олефинов, высококипящие отходы нефтехимических производств и т. п.) с небольшими объемами высокооктановой присадки (такой как диизопропиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир) и низкокипящего компонента (в основном это *n*-бутан, *n*-пентан, изопентан или их смесь). Затем смесь этих компонентов добавляется к остальным большим по объему потокам компонентов (основой неэтилированных бензинов, например, прямогонным бензином, бензином каталитического крекинга или риформинга и т. п.).

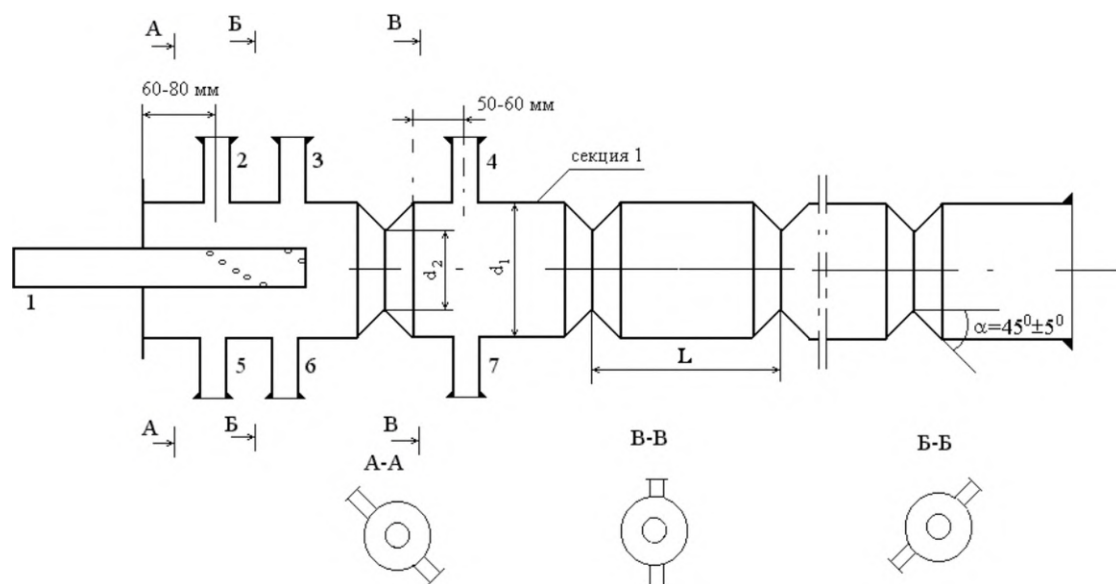
Сложность осуществления процесса в промышленных масштабах заключается в том, что компоненты бензинов имеют различные значения температур кипения, плотности, вязкости и объемного расхода, что вызывает значительные трудности в выборе аппаратного оформления. Чтобы достичь достаточно эффективной степени перемешивания при высокой производительности процесса необходимо использовать большие объемные реактора с интенсивными перемешивающими устройствами. При введении большого числа компонентов, отличающихся физическими характеристиками (плотность, вязкость, поверхностное натяжение и др.) в объемный аппарат смешения возможно частичное расслаивание жидких фаз из-за низкого и неравномерного уровня турбулентности в зоне смешения. Процесс отличается металло- и энергоемкостью. Высокоэффективные гидродинамические смесители, используемые для подобных целей, как правило, довольно сложной конструкции, малоэффективны для компаундирования фракций с высокой температурой кипения и в условиях движения больших объемов потоков технологических сред.

Для решения поставленной задачи предлагается устройство для непрерывного приготовления неэтилированного бензина на основе малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов-смесителей оригинальной конструкции.

В производстве необходимо эффективно смешать следующие потоки: 1) $1,4 \div 0,6$ т/ч ($2 \div 0,9$ м³/ч) фракция *n*-бута-

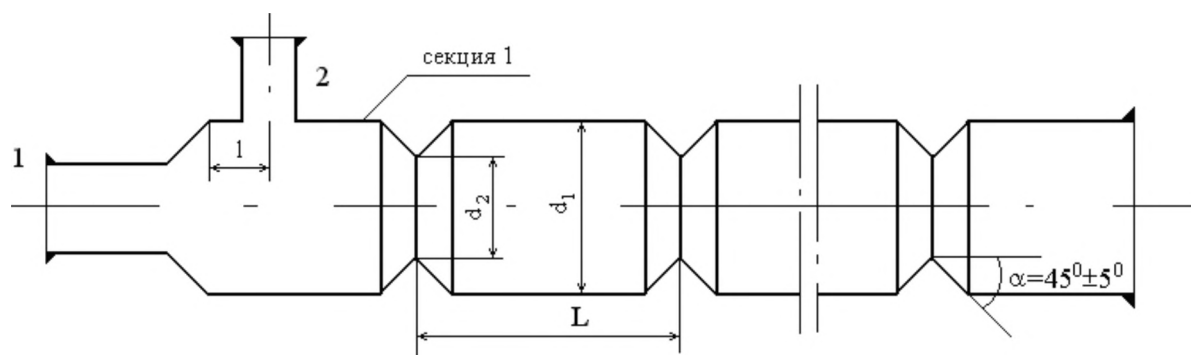
на; 2) $1,9 \div 3,8$ т/ч ($1,9 \div 3,8$ м³/ч) метил-трет-бутиловый эфир; 3) $14 \div 27$ т/ч ($20 \div 38,6$ м³/ч) гидрированная фракция углеводородов C₅; 4) $3 \div 1,5$ т/ч ($4,3 \div 2,15$ м³/ч) тетрамеры пропилена; 5) $1,5 \div 3$ т/ч ($1,9 \div 3,75$ м³/ч) гидрированная фракция углеводородов C₉; 6) $1,5 \div 3$ т/ч ($1,5 \div 3$ м³/ч) октановые добавки; 7) $9,4 \div 4,7$ т/ч ($13,4 \div 6,7$ м³/ч) прямогонный бензин. Таким образом, общее количество смешиваемых компонентов составляет от 45 до 60 м³/ч.

Для гарантированного смешения компонентов бензина в общем случае целесообразно использовать два последовательно соединенных трубчатых турбулентных аппарата диффузор-конфузорного типа, где смешение осуществляется в высокотурбулентных вихрях. В первом аппарате (рис. 5.19) происходит смешение исходных компонентов бензина, полученная смесь подается во второй аппарат (рис. 5.20), куда возвращается часть бензина с рецикла.



Трубчатый турбулентный аппарат на стадии приготовления многокомпонентной смеси (рис. 5.19) работает следующим образом. Патрубок 1 с диаметром 25 мм, длиной 200 мм предназначен для ввода октановой добавки, которая впрыскивается в объем аппарата через систему отверстий диаметром 3 мм (количество 30–35 шт.), размещенных на участке патрубка 1 длиной 100 мм по спирали. Патрубок 2 с диаметром 50–60 мм — фракция C_5 . Патрубок 3 с диаметром 30 мм — тетрамеры пропилена. Патрубок 4 с диаметром 30 мм — метил-трет-бутиловый эфир. Патрубок 5 с диаметром 50 мм — прямогонный бензин. Патрубок 6 с диаметром 25–30 мм — углеводороды фракции C_9 . Патрубок 7 с диаметром 20–25 мм — n -бутановая фракция. Область смешения трубчатого турбулентного аппарата состоит из семи диффузор-конфузорных секций, а его общая длина порядка 3 м.

В случае необходимости рециркуляции смешанного потока (бензина) до $20 \text{ м}^3/\text{ч}$ (15 т/ч), следует установить дополнительно к первому (рис. 5.19), еще и второй, последовательно



метром 50–60 мм, который врезается в аппарат на расстоянии $l = 50$ мм. Через патрубок 1 с диаметром 100 мм подается смесь компонентов из первого трубчатого турбулентного смесителя.

Новые смесители не требуют установки дополнительных механических перемешивающих устройств, как следствие, снижается энергопотребление процесса. Режим перемешивания смеси, который достигается за счет конструктивных особенностей предложенного устройства, позволяет компандировать любое число фракций с различной температурой кипения, плотностью, вязкостью и объемным расходом, при этом непрерывно получается стабильный по составу неэтилированный бензин. На одной установке, состоящей из двух последовательно соединенных трубчатых турбулентных аппаратов-смесителей можно получать автомобильные бензины различных марок.

В целом можно отметить, что новые аппараты имеют исключительно высокую удельную производительность, обеспечивающую резкое снижение металлоемкости, при одновременном повышении надежности и экологической безопасности технологии [218, 296–298]. Благодаря этому значительно улучшаются экономические показатели производства, снижаются затраты сырья и электроэнергии, становится возможным получение новых видов продукции.

Вместо заключения

Обобщены результаты работ по созданию научных основ, технической разработке и промышленному применению принципиально новых технологий и аппаратов для быстрых жидкофазных процессов в турбулентном режиме в химической, нефтехимической и нефтяной промышленности. Развита макрокинетический подход, учитывающий процессы диффузии, гидродинамики и переноса тепла, на основе результатов которого получены новые фундаментальные знания и ряд важных в инженерной практике формул для расчетов процессов массо- и теплопередачи, сопровождающихся быстрыми химическими реакциями в условиях развитой турбулентности. Предложен ряд химических аппаратов для интенсификации быстропротекающих жидкофазных процессов за счет создания оптимальных гидродинамических условий движения реагирующих сред в зоне реакции.

Существует значительное число жидкофазных процессов, протекающих в диффузионном режиме, когда скорость процесса в целом определяется «нехимическими» факторами — диффузией и теплопереносом. Высокая скорость реакции обуславливает ее завершению до того, как реагенты перемешаются на должном уровне, в результате чего в реакционном объеме формируются сложные по конфигурации градиенты концентрации исходных реагентов и продуктов. Экзотермичность большинства быстрых химических реакций сопровождается локальным выделением значительного количества теплоты,

а температурное поле в зоне реакции затруднительно регулировать известными в химической технологии способами. При традиционном подходе к аппаратному оформлению быстрых реакций на базе реакторов смешения и вытеснения процессы всегда протекают в неизотермическом режиме, трудно управляемы, а качество получаемых продуктов не всегда удовлетворяет потребителя. Практически единственным параметром, позволяющем оптимизировать условия проведения быстрых жидкофазных реакций является увеличение уровня турбулентного перемешивания непосредственно в области протекания процесса. Малые размеры зоны реакции определили целесообразность использования трубчатых реакторов, которые позволяют создавать в локальной области интенсивное турбулентное перемешивание реакционной смеси исключительно за счет гидродинамической энергии быстродвижущегося потока реагентов (формирование режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках при соотношении характерных времен смешения и химической реакции $\tau_{см} \leq \tau_x$). Следует управлять продолжительностью пребывания реагентов в зоне реакции (возможно достижение условия, когда время реакции сопоставимо с временем нахождения реагентов в аппарате $\tau_{пр} \approx \tau_x$). Значительно увеличивать удельную теплообменную поверхность с созданием квазиизотермического режима в условиях эффективного использования внешнего теплосъема.

Ввиду того, что протекание быстрых жидкофазных химических процессов определяется законами массо- и теплопередачи, для их расчета необходимо привлечение макрокинетического подхода. Расчет быстрой жидкофазной химической реакции на основе гидродинамической и диффузионной моделей позволил выявить фундаментальные закономерности осуществления быстрых процессов в турбулентных потоках:

1. Существование нескольких макроскопических режимов в турбулентных потоках, в частности, «факела» с наличием градиентов концентраций реагентов, скоростей реакции и температуры в реакционной зоне и

«плоского» фронта реакции, позволяющего проводить быстрые процессы в режиме квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках при низкой скорости продольного перемешивания.

2. Связь геометрических размеров реактора и его дизайна с кинетическими и гидродинамическими параметрами, а также с выходом и качеством конечных продуктов. Установлено наличие критического радиуса аппарата $R_{кр}$, определяющего переход от факельного к плоскому фронту реакции и возможность проведения быстрых реакций в квазиизотермическом режиме.
3. Жесткое ограничение по радиусу реактора ($R_{min} < R < R_{кр}$) для гарантированного создания условий высокой турбулентности и формирования плоского фронта реакции, при этом производительность аппарата существенно возрастает по сравнению с обычными аппаратами смешения.
4. Увеличение выхода продукта, а при полимеризации и улучшение качества образующегося полимера (молекулярная масса растет, молекулярно-массовое распределение сужается), с уменьшением времени пребывания реакционной смеси в реакторе — «уплотнение» зоны реакции.

Повысить интенсивность перемешивания реакционной смеси в трубчатых аппаратах, что является эффективным инструментом управления процессом, удастся за счет формирования циркуляционных зон. Радиальный ввод реагентов с коническим расширением в начале аппарата, а также диффузор-конфузорное профилирование канала определяют практически на порядок увеличение уровня турбулентного смешения реакционной смеси по сравнению с известными перемешивающими устройствами и поддерживают высокую эффективность смешения по всей длине аппарата. В этом случае отмечается возможность создания однородных профилей по concentra-

циям реагентов в однофазной реакционной смеси, увеличение площади границы раздела фаз в многофазных системах и рост эффективности конвективного теплообмена в условиях внешнего термостатирования быстрых экзотермических реакций.

Практически важным представляется выявленный критерий формирования крупномасштабных турбулентных вихрей, когда вязкость не оказывает влияние на эффективность перемешивания реакционной смеси — автомодельный режим течения потоков по отношению к вязкости. Для достижения высокой степени турбулизации потоков в реакторе с локальными гидродинамическими сопротивлениями диффузор-конфузорной конструкции реакционную смесь можно подавать в реактор при более низких линейных скоростях. Это существенно расширяет области эффективного использования трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции в сторону проведения более медленных реакций.

Снижение габаритов аппарата до размеров «факела» позволило эффективно использовать для регулирования температурного профиля в зоне реакции при протекании быстрых процессов внешнего теплообмена. Разработаны оригинальные пути эффективного управления тепловым режимом быстрых химических реакций, сопровождающихся локальным выделением значительного количества тепла: изменение радиуса реакционного потока и скорости движения смеси, распределенный по длине реактора ввод реагентов. Именно необходимость снятия большого количества тепла за счет внешнего теплосъема объясняет внешнее сходство реакторов для быстрых жидкофазных реакций с теплообменной аппаратурой, обладающей высокой удельной теплопроводящей поверхностью.

Анализ гидродинамического режима движения реакционных систем в трубчатых турбулентных аппаратах различной конструкции показал заметные различия между цилиндрической и диффузор-конфузорной конструкциями, что выделяет различные области их промышленного использования. Гидродинамический режим работы трубчатых турбулентных

аппаратов с коническим расширением характеризуется исключительно геометрией реактора. В цилиндрическом канале формируется режим, близкий к режиму идеального вытеснения, когда низкая скорость продольного перемешивания и, как следствие, узкое распределение по временам пребывания реагентов определяют целесообразность их использования для проведения быстрых химических реакций, протекающих в местах ввода реагентов в режиме квазиидеального вытеснения. При наличии диффузор-конфузорных секций режим работы аппаратов соответствует режиму идеального смешения. В этом случае ввиду высокой скорости продольного перемешивания и широкого распределения по временам пребывания реагентов, в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции возможно создание квазиизотермических условий для проведения быстрых экзотермических химических реакций. В то же время, при радиальном и соосном вводе потоков в одном и том же аппарате в зависимости от соотношения скоростей подачи реагентов возможно формирование режимов с различной степенью приближения как к идеализированной модели смешения, так и вытеснения, что в существующих реакторах химической технологии затруднительно. Применительно к протеканию быстрых химических реакций в условиях наличия границы раздела фаз показано, что коэффициент продольного перемешивания в жидкой фазе при движении двухфазных систем в трубчатых турбулентных аппаратах снижается с увеличением размеров частиц дисперсной фазы и прямо пропорционален их числу.

С точки зрения эффективности теплообмена выявлена целесообразность глубокого профилирования каналов в виде диффузор-конфузорной конструкции трубчатых турбулентных аппаратов для проведения как быстрых экзотермических реакций, так и теплообменных физических процессов. Диффузор-конфузорная конструкция трубчатых аппаратов без изменения эффективности теплообмена позволяет в 1,3–1,4 раза увеличить их удельную производительность при снижении времени

пребывания теплоносителя (реакционной смеси) в аппарате до двух раз. Выявлена зависимость коэффициента теплоотдачи жидких потоков от гидродинамической структуры потока. Низкая эффективность теплообменных процессов в цилиндрическом аппарате по сравнению с диффузор-конфузорным каналом определяется высокой степенью приближения структуры потоков, движущихся как по внутреннему, так и по кольцевому каналам, к режиму вытеснения, что нежелательно.

По совокупности закономерностей протекания быстрых химических реакций трубчатые турбулентные аппараты относятся к новому типу реакторов химической технологии. В настоящее время разработаны четыре основные модификации: цилиндрической (сверхбыстрые химические реакции, протекающие полностью в местах ввода реагентов), диффузор-конфузорной (быстрые гетерофазные реакции, теплообмен), кожухотрубчатой (возможность варьирования в широком интервале отношения поверхности теплообмена к объему реакционной смеси), зонной (снижение адиабатического подъема температуры в зоне реакции) конструкции.

Основные закономерности протекания жидкофазных химических процессов, лимитируемых массопереносом, справедливы как для полимеризационных реакций, так и при синтезе низкомолекулярных продуктов. Кроме того, варьирование условий проведения процесса, влияющих на скорость его протекания, в частности, использование каталитических систем с разной активностью, позволяют создавать энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе трубчатых турбулентных реакторов. Возможность создания автомодельного режима течения высоковязкой реакционной смеси определяет эффективное протекания полимераналогичных превращений при модификации полимеров. Интересным и практически важным представляется способ разделения «брутто» процессов на быстрые и медленные за счет создания оптимальных, в первую очередь, гидродинамических условий на каждой стадии в соответствии со спецификой их протекания. Это достигается при использо-

вании трубчатого турбулентного предреактора для снижения диффузионных ограничений на быстрых стадиях перед подачей реакционной смеси в объемный аппарат с большим временем пребывания для проведения более медленных процессов. Реализация этого способа при (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера–Натта приводит к существенному увеличению скорости процесса, а также улучшению качества полимеров. На примере типичных быстрых химических процессов, протекающих в однофазной реакционной смеси (нейтрализация кислых и щелочных сред), в системе «жидкость–жидкость» (сульфатирование олефинов концентрированной серной кислотой), в системе «жидкость–газ» (жидкофазное окисление сульфита натрия кислородом воздуха), в системе «жидкость–твердое тело» (получение сульфата бария и антиагломератора для синтетических каучуков на основе стеарата кальция) показаны границы применимости трубчатых турбулентных аппаратов, что позволяет существенно расширить области их эффективного промышленного использования.

В общем случае, проведение быстрых химических процессов при высоком уровне турбулентного перемешивания в трубчатых аппаратах позволяет значительно улучшить качество получаемых продуктов и создавать энерго- и ресурсосберегающие технологии повышенной экологической безопасности.

Литература

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М: Химия, 1971. 784 с.
2. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. М.: Наука, 1967. 250 с.
3. Денбиг К. Теория химических реакторов. М.: Наука, 1968. 192 с.
4. Берлин А.А., Вольфсон С.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1994. Т.36, № 4. С. 616.
5. Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980. 312 с.
6. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М: Химия, 1973. 344 с.
7. Берлин А.А., Минскер К.С., Дюмаев К.М. Новые унифицированные энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии повышенной экологической чистоты на основе трубчатых турбулентных реакторов. М: ОАО НИИТЭХИМ, 1996. 188 с.
8. Minsker K.S., Berlin A.A. Fast Polymerization Processes. N.-Y.: Gordon and Breach Publ., 1996. 146 p.
9. Minsker K.S., Berlin A.A., Zakharov V.P. et al. Fast liquidphase processes in turbulent flows. Leiden: Brill Acc. Publ. VSP, 2004. 180 p.

10. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
11. Берлин А.А., Минскер К.С., Сангалов Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22, № 3. С. 566.
12. Берлин А.А., Минскер К.С., Прочухан Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1986. Т. 28, № 6. С. 461.
13. Берлин А.А., Минскер К.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 3. С. 360.
14. Минскер К.С., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 1. С. 87.
15. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. // Russian Polymer News. 2000. Vol. 5, N 3. P. 18.
16. Захаров В.П., Минскер К.С., Садыков И.В. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 3. С. 34.
17. Минскер К.С., Берлин А.А., Абдрашитов Я.М. и др. // Хим. пром. 1999. № 6. С. 41.
18. Minsker K.S., Ivanova S.R., Deberdeev R.Y. et al. // Russian Polymer News. 2000. Vol. 5, N 4. P. 30.
19. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. и др. // Хим. технология. 2003. № 3. С. 30.
20. Захаров В.П., Минскер К.С., Шевляков Ф.Б. и др. // Хим. пром. 2003. Т. 80, № 3. С. 30.
21. Гимаев Р.Н., Прочухан Ю.А., Кудашева Ф.Х. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 5. С. 42.
22. Гимаев Р.Н., Цадкин М.А., Ракитский В.М. и др. // Башк. хим. журн. 1998. Т. 5, № 2. С. 59.
23. Колесов С.В., Цадкин М.А., Бадикова А.Д. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 4. С. 15.
24. Минскер К.С., Берлин А.А., Свинухов А.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 5. С. 1171.

25. *Berlin A.A., Minsker K.S., Prochukhan Y.A. et al. // Intern. Polym. Sci. and Technology. 1986. Vol. 13, N 11. P. 95.*
26. *Компаниец В.З., Коноплев А.А., Берлин А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 5. С. 1129.*
27. *Takhavutdinov R.G., Dyakonov G.S., Deberdeev R.Y. et al. // J. of the Balkan Tribological Association. 2002. Vol. 2, N 1–2. P. 40.*
28. *Крехова М.Г., Минскер С.К., Прочухан Ю.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28, № 3. С. 271.*
29. *Минскер К.С., Берлин А.А., Захаров В.П. и др. // Доклады РАН. 2001. Т. 381, № 1. С. 78.*
30. *Берлин А.А., Минскер К.С., Мухаметзянова А.Г. и др. // Полимеры-2003: сб. ст. ИХФ РАН. М., 2003. С. 121.*
31. *Федоров А.Я., Каминский В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31, № 2. С. 177.*
32. *Каминский В.А., Федоров А.Я., Фрост В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28, № 6. С. 591.*
33. *Берлин А.А., Минскер К.С., Захаров В.П. // Хим. пром-ть. 2003. Т. 80, № 3. С. 36.*
34. *Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2003. № 2. С. 3.*
35. *Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. et al. // J. Polym. Sci. 2004. Vol. 94, N 2. P. 613.*
36. *Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic polymerization. N.-Y.: Wiley, 1982. 510 p.*
37. *Kanoh N., Gotoh A., Higashimura T. et al. // Makromol. Chem. 1963. Vol. 63, N 1. P. 106.*
38. *Brown G.R., Pepper D.C. // Polymer. 1965. Vol. 6, N 3. P. 497.*
39. *Bonin M.A., Busler W.R., Williams F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, N 6. P. 199.*

40. Ениколопян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968. 230 с.
41. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 686 с.
42. Минскер К.С., Берлин А.А., Дебердеев Р.Я. и др. // Хим. пром-ть. 2000. № 11. С. 26.
43. Берлин А.А., Минскер К.С., Дебердеев Р.Я. // Докл. РАН. 2000. Т. 375, № 2. С. 218.
44. Монаков Ю.Б., Берлин А.А., Захаров В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 9. С. 3.
45. Минскер К.С., Захаров В.П., Муллагалиев И.Р. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 11. С. 1895.
46. Минскер К.С., Берлин А.А., Рахимов Р.Х. и др. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 6. С. 996.
47. Бусыгин В.М., Дьяконов Г.С., Минскер К.С. и др. // Сумма технологий. 2000. Т. 3, № 4. С. 48.
48. Исламов Э.Р., Прочухан Ю.А., Гимаев Р.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, № 2. С. 73.
49. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 621 с.
50. Берлин А.А., Минскер К.С. // Наука производству. 2002. № 3 (53). С. 7.
51. Минскер К.С., Сангалов Ю.А. Изобутилен и его полимеры. М.: Химия, 1986. 224 с.
52. Федоров А.Я., Литвак Г.Е., Холпанов Л.П. и др. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319, № 2. С. 422.
53. Федоров А.Я., Рытов Б.Л., Берлин А.А. и др. // Докл. РАН. 1995. Т. 342, № 4. С. 494.
54. Берлин А.А., Минскер К.С., Прочухан Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1989. Т. 31, № 9. С. 1779.
55. Berlin A.A., Minsker K.S., Prochukhan Y.A. et al. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1991. Vol. 2–3. P. 253.

56. Берлин А.А., Минскер К.С., Сангалов Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения Б. 1979. Т. 21, № 6. С. 468.
57. Берлин А.А., Минскер К.С., Прочухан Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 1. С. 145.
58. Зельдович Я.Б. Химическая физика и гидродинамика. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 374 с.
59. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак А.С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979. 242 с.
60. Минскер К.С., Берлин А.А., Захаров В.П. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2002. Т. 44, № 9. С. 1606.
61. Берлин А.А., Минскер К.С. // Докл. РАН. 1997. Т. 355, № 3. С. 346.
62. Берлин А.А., Минскер К.С., Дюмаев К.М. и др. // Хим. пром-ть. 1997. № 3. С. 54.
63. Минскер С.К., Голубева Т.В., Коноплев А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 6. С. 1450.
64. Минскер С.К., Коноплев А.А., Минскер К.С. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26, № 5. С. 686.
65. Минскер К.С., Дюмаев К.М., Берлин А.А. и др. // Башк. хим. журн. 1995. Т. 2, № 3–4. С. 41.
66. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35, № 2. С. 172.
67. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 490 с.
68. Берлин А.А. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 48.
69. Федоров А.Я., Литвак Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1991. Т. 33, № 10. С. 2626.
70. Байзенбергер Д.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. 688 с.

71. Госмен А.Д., Ранчел В.М., Сполдинг Д.Б. Численные методы исследования течения вязкой жидкости. М.: Мир, 1972. 323 с.
72. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Берлин А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 6. С. 1425.
73. Минскер К.С., Захаров В.П. // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34, № 2. С. 221.
74. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. et al. // Polymer News. 1999. Vol. 24, N 7. P. 249.
75. Минскер К.С., Захаров В.П. // Башк. хим. журн. 1997. Т. 4, № 3. С. 32.
76. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.
77. Барабаш В.М., Смирнов Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 2. С. 196.
78. Консетов В.В., Кокотов Ю.В. // Хим. пром-ть. 1990. № 5. С. 299.
79. Baldyga J., Bourne J.R., Gholap R.V. // Chem. Eng. Sci. 1995. Vol. 50, N 12. P. 1877.
80. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах: физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984. 336 с.
81. Богданов В.В., Христофоров Е.И., Клоцунг Б.А. Эффективные малообъемные смесители. Л.: Химия, 1989. 224 с.
82. Барабаш В.М. // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28, № 2. С. 110.
83. Светлов Ю.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26, № 6. С. 819.
84. Блазнов А.Н., Куничан В.А., Чащилов Д.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 4. С. 621.
85. Lang E., Ortina P., Streiff F. et al. // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 1995. Vol. 38, N 12. P. 2239.

86. *Li H.Z., Fasol C., Choplin L. // Chem. Eng. Sci. 1996. Vol. 51, N 10. P. 1947.*
87. *Hobbs D.M., Muzzio F.J. // Chem. Eng. Sci. 1998. Vol. 53, N 18. P. 3199.*
88. *Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Дебердеев Р.Я. и др. // Хим. пром-ть. 2000. № 5. С. 41.*
89. *Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Захаров В.П. и др. // Башк. хим. журн. 2000. Т. 7, № 3. С. 62.*
90. *Launder B.E., Spalding D.B. Mathematical models of turbulence. L.: Acad. Press 6 th, 1972. P. 16.*
91. *Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986. 320 с.*
92. *Minsker K.S., Zakharov V.P., Takhavutdinov R.G. et al. // Rus. Polym. News. 2000. Vol. 5, N 4. P. 9.*
93. *Villermaux J., Falk L. // Chem. Eng. Sci. 1994. Vol. 49, P. 5127.*
94. *Baldyga J., Bourne J.R., Hearn S.J. // Chem. Eng. Sci. 1998. Vol. 52, N 3. P. 457.*
95. *Baldyga J., Bourne J.R. // Chem. Eng. J. 1989. Vol. 42. P. 83.*
96. *Галимзянов Ф.Г., Галимзянов Р.Ф. Теория внутреннего турбулентного движения. Уфа: Эксперт, 1999. 352 с.*
97. *Chaturvedi M.C. // J. Hydraul. Div. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng. 1963. Vol. 89. P. 61.*
98. *Turgeon E., Pelletier D., Ignat L. // Paper of the 36th Aerospace Sci. Meeting and Exhibit. Proc. Amer. Inst. Aeronautics and Astronautics. 1998. P. 1.*
99. *Компаниец В.З., Коноплев А.А., Полак Л.С. Экспериментальные и теоретические исследования плазмохимических процессов. М.: Химия, 1984. С. 16.*
100. *Олевский В.М., Ручинский В.Р. Роторно-пленочные тепло- и массообменные аппараты. М.: Химия, 1977. 200 с.*
101. *Будтов В.П., Консетов В.В. Тепло- и массоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1988. 256 с.*

102. Берлин А.А., Компаниец В.З., Коноплев А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 5. С. 1143.
103. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Карпасас М.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30, № 6. С. 1259.
104. Крехова М.Г., Минскер К.С., Минскер С.К. // Теорет. основы хим. технологии. 1995. Т. 29, № 5. С. 496.
105. Тахавутдинов Р.Г., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 44, № 7. С. 1094.
106. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6: Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
107. Минскер К.С., Берлин А.А., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Доклады РАН. 2000. Т. 372, № 3. С. 347.
108. Тахавутдинов Р.Г., Минскер К.С., Дьяконов Г.С. и др. // Тр. СФ Акад. наук РБ. Уфа: Гилем, 2001. Т. 2. С. 138.
109. Minsker K.S., Berlin A.A., Takhavutdinov R.G. et al. // Rus. Polym. News. 2001. Vol. 6, N 2. P. 1.
110. Минскер К.С., Берлин А.А., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 5. С. 124.
111. Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г., Мухаметзянова А.Г. и др. // Вестн. Башк. ун-та. 2001. № 3. С. 28.
112. Белевицкая М.А., Барабаш В.М. // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28, № 4. С. 342.
113. Барабаш В.М., Белевицкая М.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1995. Т. 29, № 4. С. 362.
114. Podgorska W., Baldyga J. // Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 741.
115. Брагинский Л.Н., Белевицкая М.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1990. Т. 24, № 4. С. 509.
116. Брагинский Л.Н., Белевицкая М.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1991. Т. 25, № 6. С. 843.

117. Ярошенко В.В., Брагинский Л.Н., Барабаш В.М. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22, № 6. С. 787.
118. Patwardhan A. W., Joshi J. B. // Indust. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3904.
119. Шулаев Н.С., Бикбулатов И.Х. // Башк. хим. журн. 1997. Т. 4, № 2. С. 73.
120. Иванец В.Н., Альбрехт С.Н., Иванец Г.Е. // Хим. пром-ть. 2000. № 11. С. 46.
121. Promtov M. A., Zimin A. I. // Pharmaceut. Chem. J. 2000. Vol. 34, N 10. P. 553.
122. Бадиков Ю.В., Пулюгин В.С., Валитов Р.Б. Использование аппаратов гидроакустического воздействия в гетерофазных процессах. М.: Химия, 2004. 244 с.
123. Вурзель А.Ф., Сурис А.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40, № 2. С. 116.
124. Попов В.Ф., Виноградова Н.В. // Хим. пром-ть. 1984. № 1. С. 53.
125. Попов В.Ф., Виноградова Н.В. // Хим. пром-ть. 1984. № 5. С. 49.
126. Nadler M., Mewes D. // Intern. J. Multiphase Flow. 1997. Vol. 33, N 1. P. 55.
127. Мухаметзянова А.Г., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Вестн. Башк. ун-та. 2002. № 1. С. 60.
128. Мухаметзянова А.Г., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С. и др. // Межвуз. темат. сб. науч. тр. «Тепло-массообменные процессы и аппараты химической технологии». Казань, 2001. С. 4.
129. Минскер К.С., Дьяконов Г.С., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Доклады РАН. 2002. Т. 382, № 4. С. 509.
130. Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Мухаметзянова А.Г. и др. // Хим. пром-ть. 2002. № 1. С. 22.
131. Kuo J. T., Wallis G. B. // Intern. J. Multiphase Flow. 1988. Vol. 14, N 5. P. 547.

132. *Launder B.E., Spalding D.B. // Comput. Meth Appl. Mech. and Eng. 1974. Vol. 3, P. 269.*
133. *Yakhot V., Orsag S.A. // J. Sci. Comput. 1986. Vol. 1. P. 3.*
134. *Yakhot V., Orsag S.A., Thangam S. et al. // Phys. Fluids. 1992. Vol. 4, N 7. P. 14.*
135. *Smith L.M., Reynolds W.C. // Phys. Fluids. 1992. Vol. 4, N 2. P. 364.*
136. *Bradshaw P., Launder B.E., Lumley J.I. // AIAA Pap. 1991. P. 97.*
137. *Notes on Numer. Fluid Mechanics. 1996. Vol. 58. P. 16.*
138. *Колмогоров А.Н. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32, № 1. С. 19.*
139. *Захаров В.П., Мухаметзянова А.Г., Тахавутдинов Р.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 9. С. 1462.*
140. *Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 655 с.*
141. *Латыпов Д.Н., Овчинников А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, № 2. С. 108.*
142. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 348 с.*
143. *Захаров В.П., Минскер К.С. // Хим. пром-ть. 2003. Т. 80, № 6. С. 38.*
144. *Захаров В.П., Минскер К.С., Шевляков Ф.Б. // Вестн. Башк. ун-та. 2003. № 3–4. С. 26.*
145. *Захаров В.П., Шевляков Ф.Б. // Хим. пром-ть. 2005. Т. 82, № 3. С. 133.*
146. *Захаров В.П., Шевляков Ф.Б. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 3. С. 410.*
147. *Захаров В.П., Минскер К.С., Шевляков Ф.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 11. С. 1840.*
148. *Берлин А.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1991. Т. 33, № 2. С. 243.*
149. *Лисицын Н.В. // Хим. пром-ть. 2003. Т. 80, № 1. С. 47.*

150. Берлин А.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2436.
151. Минскер К.С., Берлин А.А., Прочухан Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 1. С. 114.
152. Дьяконов Г.С., Тахавутдинов Р.Г., Аверко-Антонович И.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35, № 4. С. 429.
153. Аверко-Антонович И.В., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С. // Хим. пром-ть. 1999. № 5. С. 52.
154. Берлин А.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1989. Т. 31, № 3. С. 612.
155. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Берлин А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298, № 6. С. 1428.
156. Zakharov V.P., Berlin A.A., Zaikov G.E. // Bulg. Chem. and Ind. 2005. Vol. 76. P.2.
157. Берлин А.А., Минскер К.С., Захаров В.П. // Докл. РАН. 2000. Т. 372, № 4. С. 503.
158. Минскер К.С., Берлин А.А., Захаров В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 2. С. 272.
159. Минскер К.С., Малинская В.П., Захаров В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 9. С. 1505.
160. Захаров В.П., Минскер К.С. // Вестн. Башк. ун-та. 2000. № 1. С. 42.
161. Захаров В.П., Берлин А.А., Минскер К.С. и др. // Тр. СФ Акад. наук РБ. Уфа: Гилем. 2001. Т. 2. С. 231.
162. Чесноков Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 1. С. 907.
163. Dzubenko B.V., Dreitser G.A., Kalyatka A.V. // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 1998. Vol. 41, N 3. P. 645.
164. Dzubenko B.V., Dreitser G.A., Kalyatka A.V. // Ibid. P. 653.
165. Калинин Э.К., Дрейцер Г.А. Интенсификация теплообмена в каналах. М.: Машиностроение, 1990. 208 с.

166. Дрейцер Г.А. // Теплоэнергетика. 1995. № 3. С. 11.
167. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2002. Т. 36, № 2. С. 220.
168. Kalinin E. K., Dreitser G. A., Dubrovsky E. V. // Heat Transfer Eng. 1985. Vol. 6, N 1. P. 44.
169. Дрейцер Г.А. // Современные проблемы гидродинамики и теплообмена в элементах энергетических установок и криогенной технике. М.: ВЗМИ, 1988. С. 69.
170. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л. и др. // Полимеры-2002: сб. ст. ИХФ РАН. М., 2002. С. 24.
171. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. // Докл РАН. 2003. Т. 392, № 6. С. 783.
172. Захаров В.П., Минскер К.С., Берлин А.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38, № 5. С. 528.
173. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л. и др. // Полимеры-2002: сб. ст. ИХФ РАН. М., 2002. С. 9.
174. Balzereit F., Roetzel W. // Chem. Ing. Technol. 1997. Vol. 69, N 9. P. 2324.
175. Villermaux J. // Chem. Eng. Sci. 1996. 51, N 10. 1931.
176. Голованчиков А.Б., Рябчук Г.В., Дулькина Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44, № 4. С. 87.
177. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высш. шк., 1991. 200 с.
178. Torres A. P., Oliveira F. A. R., Fortuna S. P. // J. Food Eng. 1998. Vol. 35, N 2. P. 147.
179. Журба А.М., Курилов С.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1991. Т. 25, № 3. С. 440.
180. Martin A. D. // Chem. Eng. Sci. 2000. Vol. 55. P. 5907.
181. Гавриленко М.М., Малеев И.Е., Никитин В.И. // Химия и хим. технология. 1998. Т. 41, № 3. С. 101.

182. Журба А.М., Курилов С.В., Герасимова Л.Л. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 1995. Т. 29, № 1. С. 22.
183. Viitanen P. // Applaid Radiation Isotopy. 1997. Vol. 48, N 7. P. 893.
184. Мухаметзянова А.Г., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С. и др. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2002. № 1–2. С. 260.
185. Минскер К.С., Захаров В.П., Шевляков Ф.Б. и др. // Доклады РАН. 2003. Т. 392, № 4. С. 490.
186. Захаров В.П., Шевляков Ф.Б., Минскер К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 3. С. 79.
187. Берлин А.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2441.
188. Боровкова З.М., Космодемьянский Л.В., Копылов Е.П. Получение и свойства полимеров на основе пиперилена. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983. 56 с.
189. Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П. Катионный олигомер пиперилена: синтез, свойства и применение. Минск: БГУ, 1997. 144 с.
190. Муллагалиев И.Р., Монаков Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2002. Т. 44, № 12. С. 2251.
191. Лившиц Р.М., Добровинский Л.А. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1987. 159 с.
192. Монаков Ю.Б., Толстиков А.Г. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. 211 с.
193. Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Нефедьев К.В. и др. // Башк. хим. журн. 1998. Т. 5, № 5. С. 31.
194. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов. Уфа: Гилем, 1996. 188 с.
195. Мардыкин В.П., Морозова С.Г., Гапоник Л.В. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 6. С. 1041.

196. *Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Y.B., et al. // J. Balk. Tribological Assoc. 2005. Vol. 11, N 1. P. 65.*
197. *Бусыгин В.М., Шиянов Р.Т., Ухов Н.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 843.*
198. *Гармонов И.В. Синтетический каучук. Л.: Химия, 1983. 560 с.*
199. *Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 231 с.*
200. *Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. 224 с.*
201. *Ошин Л.А. Промышленные хлорорганические продукты. М.: Химия, 1978. 305 с.*
202. *Минскер К.С., Гатауллин Р.Ф., Лисицкий В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25, № 8. С. 1686.*
203. *Минскер К.С., Гатауллин Р.Ф., Янборисов В.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1984. Т. 26, № 4. С. 781.*
204. *Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. и др. // Вестн. Башк. ун-та. 2004. № 2. С. 8.*
205. *Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 381, № 3. С. 373.*
206. *Захаров В.П., Садыков И.В., Минскер К.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2004. Т. 46, № 10. С. 1765.*
207. *Захаров В.П., Садыков И.В., Минскер К.С. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 2. С. 302.*
208. *Минскер К.С., Захаров В.П., Садыков И.В. и др. // Вестн. Башк. ун-та. 2003. № 3–4. С. 26.*
209. *Мухаметзянова А.Г., Сахапов Г.З., Дьяконов Г.С. и др. // Межвуз. тем. сб. научн. тр. «Массообменные*

- процессы и аппараты химической технологии». Казань: КГТУ, 1995. С. 6.
210. Кимельблат В.И., Хакимов М.Г., Чеботарева И.Г. и др. // Механика композиционных материалов. 1998. Т. 34, № 4. С. 531.
 211. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. 416 с.
 212. Будар С.А., Перлин Г.А., Солодский В.В. и др. // Пром-ть СК. 1983. № 7. С. 9.
 213. Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Y.B. et al. // J. Balk. Tribological Assoc. 2005. Vol. 11, N 1. P. 145.
 214. Башкатов Т.В., Житалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1987. 360 с.
 215. Гречановский В.А., Андрианова Л.Г., Агibalова Л.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А 1980. Т. 22, № 9. С. 2112.
 216. Гречановский В.А., Поддубный И.Я. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1974. Т.15, № 12. С. 875.
 217. Мужай А.С., Бреслер Л.С., Гречановский В.А. и др. // Доклады АН СССР. 1968. Т.180, № 4. С. 920.
 218. Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 5. С. 779.
 219. Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2001. Т. 43, № 9. С. 1667.
 220. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1994. Т. 36, № 10. С. 1653.
 221. Порри Л., Джаруссо А., Риччи Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1994. Т.36, № 10. С. 1698.
 222. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. и др. // Докл. РАН. 2000. Т. 372, № 5. С. 635.
 223. Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1997. Т. 39, № 1. С. 150.

224. *Natta G.* // *J. Polym. Sci.* 1959. N 34. P. 21.
225. *Schmeal W.R., Street J.R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1972. Vol. 10. P. 2173.
226. *Визен Е.И., Куссин Ю.В.* // *Высокомолекуляр. соединения.* А. 1969. Т. 11, № 8. С. 1774.
227. *Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалоян С.С. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* Б. 1995. Т. 37, № 9. С. 1589.
228. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 462 с.
229. *Долгопоск Б.А., Тунякова Е.И.* Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985. 534 с.
230. *San D., Siew H., Courtine P. et al.* // *Euror. Polym. J.* 1986. Vol. 22. P. 89.
231. *Jaber I.A., Hauschild K., Fink G.* // *Macromol. Chem.* 1990. Vol. 191, N 9. P. 2067.
232. *Hernandez A., Semel J., Broecker H.C. et al.* // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1980. Vol. 1, N 2. P. 75.
233. *Shcheglova L.V., Pakuro N.I., Arest-Yakubovich A.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. Vol. 199. P. 1025.
234. *Camps M., Ait-Hamouda R., Boilean S. et al.* // *Macromolecules.* 1988. Vol. 21, N 4. P. 891.
235. *Chen F., Ying S.* // *Mech. And Kinet. Polym. React. Their Use Polym. Synth.: Int Symp. Honor Prof. Pierre Sigwalt Occas. His 65th Birthday.* 1990. Prepr. Sympol'90. P., 1990. P. 103.
236. *Liang L., Guo S., Ying S.* // *Гаодэн сюэсло хуасюэ сюэбао, Chim. Univ.* 1988. Vol. 9, N 4. P. 384.
237. *Bussio V., Corradini P., Ferraro A. et al.* // *Makromol. Chem.* 1986. Vol. 187, N 5. P. 1125.
238. *Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Марина Я.Г. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 299, № 3. С. 652.

239. Cozewith C., Verstate G. // *Macromolecules*. 1971. Vol. 4, N 4. P. 482.
240. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // *J. Polym. Sci.* 1988. Vol. 26, N 3. P. 755.
241. Locatelli P., Socchi M.C., Tritto I. et al. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. Vol. 9, N 8. P. 575.
242. Chudwijek J.C., Miedema A., Rusch B.I. et al. // *Makromol. Chem.* 1992. Vol. 193, N 6. P. 1463.
243. Wu Y., Jing X., Hu H. et al. // *Chin. J. Appl. Chim.* 1987. Vol. 4, N 3. P. 70.
244. Азизов А.Г., Насыров Ф.А., Алиев В.С. // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1987. Т. 29, № 2. С. 388.
245. Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Козлова О.И. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1991. Т. 33, № 6. С. 463.
246. Валуев В.И., Эстрин А.С., Шляхтер Р.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 1978. Т. 20, № 7. С. 512.
247. Sauvet G., Moreau M., Sigwalt P. // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1986. N 3. P. 33.
248. Mcdaniel M.P., Johnson M.M. // *Macromolecules*. 1987. Vol. 20, N 4. P. 773.
249. Визен Е.И., Якобсон Ф.И. // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1978. Т. 20, № 4. С. 927.
250. De Carvalho A.B., Gloor P.E., Hamielec A.E. // *Polymer*. 1989. Vol. 30, N 2. P. 280.
251. Bonini F., Storti G., Morbidelli M. et al. // *Gazz. chim. Ital.* 1996. Vol. 126, N 2. P. 75.
252. Honing J.A.J., Gloor P.E., Macgrigor J.F. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. Vol. 34, N 2. P. 829.
253. Зак А.Л., Перлин Б.А., Шпаков П.П. и др. // *Журн. прикл. химии.* 1986. Т. 59, № 1. С. 227.

254. Минскер К.С., Карпасас М.М., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1986. Т. 55, № 1. С. 29.
255. Минскер К.С., Карпасас М.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22, № 2. С. 160.
256. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Пономорев О.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22, № 10. С. 2259.
257. Минскер К.С., Карпасас М.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 5. С. 1201.
258. Keii T. // Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym. Catal. Amsterdam. 1990. P. 1.
259. Novokshonova L.A., Kovaleva N.Y., Gavrillov U.A. et al. // Polym. Bull. 1997. Vol. 39. P. 59.
260. Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1985. Т. 27, № 5. С. 1094.
261. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 287 с.
262. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В. и др. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
263. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М. : Л.: Наука, 1965. С. 33.
264. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А. и др. // Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 2. С. 221.
265. Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2000. Т. 42, № 1. С. 112.
266. Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Муллагалиев И.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. Т. 42, № 8. С. 1269.
267. Минскер К.С., Пономарев О.А., Карпасас М.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1982. Т. 24, № 7. С. 1360.

268. Monakov Y.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. P. 398.
269. Гареев А.Р., Сигаева Н.Н., Муллағалиев И.Р. и др. // Докл. РАН. 2005. Т. 404, № 5. С. 646.
270. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. и др. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 733.
271. Сигаева Н.Н., Гареев А.Р., Муллағалиев И.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2007. Т. 49, № 2. С. 1.
272. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 5. С. 53.
273. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. et al. // Chem. Phys. Rep. 1999. Vol. 18, N 5. P. 897.
274. Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзоскин В.В. и др. Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970. 323 с.
275. Серебряков Б.Р., Пласкунов Т.К., Нижелес В.Р. и др. Высшие олефины. Л.: Химия, 1984. 264 с.
276. Павлушенко И.С., Брагинский Л.Н., Брылов В.Н. // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34, № 5. С. 805.
277. Baldyga J., Podgorska W., Pohorecki R. // Chem. Eng. Sci. 1995. Vol. 50, N 8. P. 1281.
278. Sung M.-H., Choi I.-S., Kim J.-S. et al. // Chem. Eng. Sci. 2000. Vol. 55. P. 2173.
279. Kim W.S., Tarbel J.M. // Chem. Eng. Commun. 1999. Vol. 176. P. 89.
280. Chen J., Zheng C., Chen G. // Chem. Eng. Sci. 1996. Vol. 51, N 10. P. 1957.
281. Захаров В.П., Минскер К.С., Садыков И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 8. С. 1302.
282. Zakharov V.P., Minsker K.S., Sadykov I. V. et al. // J. Balk. Tribological Assoc. 2003. Vol. 9, N 4. P. 585.

283. *Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О.* Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975. 480 с.
284. *Захаров В.П.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 11. С. 1865.
285. *Бусыгин В.М., Курочкин Л.М., Бурганов Т.Г. и др.* // Хим. пром-ть. 2001. № 2. С. 3.
286. Пат. 2170237, МКИ 7 С08 F 8/22, D 01 J 19/24. Способ и устройство для галогенирования эластомеров / К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев, Г.С. Дьяконов и др. № 99116717/04; Заявл. 30.07.1999; Опубл. 10.07.2001; Б.И. № 19.
287. *Минскер К.С., Берлин А.А., Захаров В.П. и др.* // Вестн. Башк. ун-та. 2004. № 2. С. 20.
288. Пат. 2144843, МКИ 7 В 01 J 19/18, С 08 F 210/16. Способ непрерывной растворной сополимеризации и реактор-распределитель для его осуществления / К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев, Г.С. Дьяконов и др. № 98120469/04; Заявл. 06.11.1998; Опубл. 27.01.2000; Б.И. № 3.
289. Пат. 2141873, МКИ 6 В 01 J 19/18, С 08 F 2/06. Способ непрерывной растворной сополимеризации и реактор-смеситель для его осуществления / К.С. Минскер, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев и др. № 98112710/04; Заявл. 08.07.1998; Опубл. 27.11.1999; Б.И. № 33.
290. Пат. 2141872, МКИ 6 В 01 J 19/18, С 08 F 2/06. Способ непрерывной растворной сополимеризации и реактор для его осуществления / А.А. Берлин, К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев и др. № 98112709/04; Заявл. 08.07.1998; Опубл. 27.11.1999; Б.И. № 33.
291. Пат. 2177957, МКИ 6 С 08 F 210/16, В 01 J 19/18. Способ непрерывной растворной сополимеризации и полимеризатор для его осуществления / И.Д. Афанасьев,

- О. И. Афанасьева, З. А. Абзалин и др. № 2000107440/04; Заявл. 27.03.2000; Оpubл. 10.01.2002; Б.И. № 1.
292. *Рахимов Р.Х., Минскер К.С., Кутузов П.И. и др. // Каучук и резина. 1999. № 4. С. 2.*
293. Пат. 2275391, МКИ С 08 G 65/329. Способ получения полимер-полиола, полиольная дисперсная композиция, эластичный пеноуретан и формованное изделие / В.Ф. Евганов, Р.В. Евганов, Т.Р. Дебердеев и др. № 2004113730/04; Заявл. 28.04.2004; Оpubл. 27.04.2006; Б.И. № 12.
294. Пат. 2294320, МКИ С 07 С 2/68, В 01 J 19/18. Способ алкилирования бензола и алкилатор для его осуществления / Р.Я. Дебердеев, Х.Э. Харлампиди, А.А. Берлин и др. № 2005112040/04; Заявл. 11.04.2005; Оpubл. 27.02.2007; Б.И. № 6.
295. Пат. 2237051, МКИ С 07 С 7/167, С 07 С 11/18. Способ очистки изопрена от ацетиленовых углеводородов и установка для его осуществления / В.М. Бусыгин, Х.В. Мустафин, Н.Р. Гильмутдинов и др. № 2003105148/04; Заявл. 19.02.2003; Оpubл. 27.09.2004; Б.И. № 27.
296. *Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Y.B. et al. // Focus on organic and inorganic chemistry. N.-Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 2006. P. 1.*
297. *Захаров В.П., Минскер К.С., Берлин А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45, № 5. С. 709.*
298. *Монаков Ю.Б., Муллагалиев И.Р., Захаров В.П. и др. // Нефтехимия. 2001. Т. 41, № 2. С. 135.*

Оглавление

Условные обозначения	5
----------------------------	---

Введение.....	11
---------------	----

Глава 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОТЕКАНИЯ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	19
---	-----------

1.1. Проблемы проведения быстрых жидкофазных процессов	19
--	----

1.2. Расчет и моделирование быстрых химических процессов	25
--	----

1.3. Фундаментальные закономерности протекания быстрых химических процессов в турбулентных потоках	36
---	----

1.3.1. <i>Существование нескольких макроскопических режимов</i>	<i>36</i>
---	-----------

1.3.2. <i>Связь геометрических размеров зоны реакции с кинетическими и гидродинамическими параметрами</i>	<i>39</i>
--	-----------

1.3.3. <i>Влияние линейной скорости движения потока на молекулярные характеристики образующихся полимеров</i>	<i>44</i>
---	-----------

Глава 2

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПРОТЕКАНИИ БЫСТРЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	49
2.1. Турбулентное смешение однофазной реакционной смеси	51
2.1.1. Математическое моделирование.....	51
2.1.2. Влияние способа ввода реагентов.....	59
2.1.3. Влияние геометрии аппарата.....	63
2.1.4. Автомодельный режим течения реакционной смеси	69
2.2. Турбулентное смешение двухфазной реакционной смеси	85
2.2.1. Математическое моделирование.....	86
2.2.2. Турбулентные потоки «жидкость–жидкость».....	98
2.2.3. Турбулентные потоки «жидкость–газ»	105
2.2.4. Разделение двухфазной реакционной смеси в трубчатых аппаратах.....	110
2.3. Тепловой режим при протекании быстрых жидкофазных реакций.....	115
2.3.1. Адиабатический режим.....	116
2.3.2. Внутренний теплоъем.....	118
2.3.3. Внешний теплоъем.....	120
2.4. Гидродинамическая структура движения реакционной смеси при интенсификации процессов тепломассообмена.....	148
2.4.1. Однофазные реакционные системы.....	151
2.4.2. Двухфазные реакционные системы	155
2.4.3. Конвективный теплообмен	163

Глава 3

БЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	169
3.1. Полимеризационные процессы	169
3.1.1. Полимеризация изобутилена	170
3.1.2. Полимеризация пентадиена-1,3	181
3.2. Полимераналогичные превращения	194
3.3. Формирование реакционной смеси при (со)полимеризации олефинов и диенов	200
3.3.1. Синтез сополимеров этилена и пропилена	202
3.3.2. Синтез стереорегулярных полидиенов	211
3.3.2.1. Модификация микрогетерогенных катализаторов Циглера–Натта в турбулентном режиме	215
3.3.2.2. Кинетические закономерности полимеризации диенов при формировании катализатора в турбулентных потоках	222
3.3.2.3. Влияние предварительного формирования реакционной смеси в турбулентном режиме на молекулярные характеристики полидиенов	229
3.3.2.4. Полицентровость каталитических систем в полимеризационных процессах	245

Глава 4

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ..... 292

- 4.1. Формирование макроструктур фронтов реакции
и смешения 293
- 4.2. Быстрые химические реакции в однофазной реакционной
смеси (нейтрализация кислых и щелочных сред) 305
- 4.3. Быстрые химические реакции в системах
«жидкость–жидкость» (сульфатирование олефинов)..... 311
- 4.4. Быстрые химические реакции в системах
«жидкость–газ» (жидкофазное окисление) 320
- 4.5. Быстрые химические реакции в системах
«жидкость–твердое тело» (конденсационный способ
получения суспензий) 328
 - 4.5.1. Синтез сульфата бария..... 329
 - 4.5.2. Синтез антиагломератора для синтетических
каучуков на основе стеарата кальция 338

Глава 5

НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 347

- 5.1. Реакторы вытеснения 347
- 5.2. Реакторы смешения 350

5.3. Трубчатые турбулентные реакторы вытеснения	351
5.4. Непрерывные энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе трубчатых турбулентных аппаратов	355
5.4.1. Олиго- и полиизобутилены	358
5.4.2. Галобутилкаучук	361
5.4.3. Этиленпропиленовый каучук	368
5.4.4. Изопреновый каучук	376
5.4.5. Жидкий олигопипериленовый каучук	383
5.4.6. Полимер-полиол	385
5.4.7. Моющие средства на основе алкилсульфатов	389
5.4.8. Хлористый этил	392
5.4.9. Газожидкостные процессы с большим объемом газовой фазы	394
5.4.10. Неэтилированный бензин	398
Вместо заключения	403
Литература	410

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Вадим Петрович ЗАХАРОВ
Александр Александрович БЕРЛИН
Герман Сергеевич ДЬЯКОНОВ
Рустам Якубович ДЕБЕРДЕЕВ

БЫСТРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

Научный редактор Т. Р. Дебердеев
Компьютерная верстка — А. Н. Егоров

Подписано в печать 1.08.2016

Формат 60×84/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

25,34 усл. печ. л.

27,25 уч.-изд. л.

Тираж 150 экз.

Заказ

«С» 180

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68