
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.431.2+547.315.2

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ
РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ НА СКОРОСТЬ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА**

© 2019 г. Н. В. Улитин^{1*}, К. А. Терещенко¹, Д. А. Шиян¹,
А. С. Зиганшина¹, Г. М. Ганиев¹, В. П. Захаров²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: n.v.ulitin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2018;

после доработки 13.07.2018;

принята в печать 20.08.2018

На примере полимеризации бутадиена (каталитическая система — $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, растворитель — толуол, температура — 298 К) как модельного объекта процессов полимеризации диенов в присутствии микрогетерогенных полицентровых каталитических систем Циглера–Натта по итогам моделирования установлено, что: 1) увеличение скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат диффузор–конфузорной конструкции, отношения диаметра диффузора к диаметру конфузора и угла раскрытия диффузора приводит к локальному росту кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации и, как следствие, к уменьшению наиболее вероятного эквивалентного радиуса частиц каталитической системы, увеличению скорости полимеризации и уменьшению средних молекулярных масс полимера; 2) изменение отношения длины секции к диаметру диффузора при постоянном диаметре диффузора или при постоянной длине секции и изменение количества секций трубчатого турбулентного аппарата от 4 до 8 практически не отражается на скорости полимеризации и молекулярно-массовых характеристиках полимера.

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, молекулярно-массовые характеристики полимера, обратная кинетическая задача, скорость полимеризации, каталитическая система Циглера–Натта, трубчатый турбулентный аппарат.

DOI: 10.1134/S0207401X19030117

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом увеличения активности микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта и, как следствие, скорости полимеризации диенов в присутствии этих каталитических систем является увеличение концентрации центров роста цепей за счет диспергирования частиц каталитической системы в турбулентных потоках при кратковременном (порядка 1 с) пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор–конфузорной конструкции [1]. Так, в работах [2, 3] это было показано на примере полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (растворитель — толуол). В работе [4] с помощью фундаментальной модели теоретически на количественном уровне формализовали полученные в работах [2, 3] экспериментальные данные по кинетике этого процесса и молекулярно-массовым

характеристикам образующегося в нем бутадиенового каучука. Цель настоящей работы — выявить с помощью представленной в работе [4] модели полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ принципы регулирования скорости полимеризации диенов в присутствии микрогетерогенных каталитических систем Циглера–Натта и молекулярно-массовых характеристик образующихся диеновых каучуков при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор–конфузорной конструкции.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Течение реакционной смеси в трубчатом турбулентном аппарате диффузор–конфузорной конструкции описывается системой уравнений,

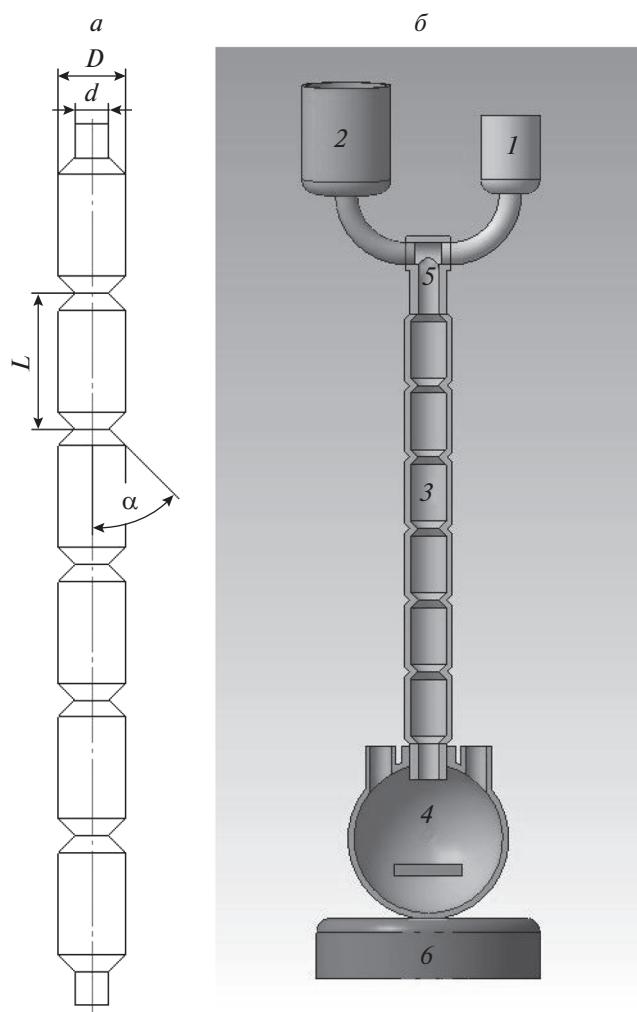


Рис. 1. Эскиз трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции (а) и схема экспериментальной установки для проведения полимеризации бутадиена (б): D — диаметр диффузора, d — диаметр конфузора, L — длина диффузор-конфузорной секции, α — угол раскрытия диффузора; 1 и 2 — емкости для реагентов, 3 — трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, 4 — лабораторный реактор-полимеризатор смешения (колба объемом 500 см³), 5 — трехходовой кран, 6 — мешалка.

включающей в себя следующие уравнения (в данном случае реакционная смесь моделируется как двухфазная несжимаемая жидкость, в которой дисперсной фазой являются частицы каталитической системы, а дисперсионной средой — смесь толуола и бутадиена) [4]: 1) уравнение неразрывности для реакционной смеси; 2) уравнение сохранения импульса для реакционной смеси; 3) уравнение сохранения энергии для реакционной смеси; 4) уравнение для расчета относительной скорости фаз; 5) уравнение для расчета изменения объемной доли частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$; 6) уравнения $k\text{--}\epsilon$ -модели

турбулентности (k и ϵ — кинетическая энергия турбулентности и скорость ее диссипации); 7) уравнение популяционного баланса, описывающее диспергирование частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в турбулентных потоках. Система, состоящая из этих уравнений, позволяет рассчитать распределение частиц каталитической системы по эквивалентным радиусам на выходе из трубчатого турбулентного аппарата при заданных на входе в аппарат распределении частиц каталитической системы по эквивалентным радиусам и скорости подачи реакционной смеси [4]. Эту систему уравнений в работе [4] верифицировали за счет совпадения теоретически рассчитанного распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентным радиусам ($[\text{TiCl}_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_0 = 7$ ммоль/л — начальные концентрации компонентов каталитической системы) на выходе из шестисекционного трубчатого турбулентного аппарата (диаметр диффузора $D = 0.024$ м, диаметр конфузора $d = 0.015$ м, длина диффузор-конфузорной секции $L = 0.048$ м, угол раскрытия диффузора $\alpha = 45^\circ$, $L/D = 2$, $D/d = 8/5$; см. рис. 1а), через который со скоростью $v = 0.9$ м/с пропускали толуольные растворы каталитической системы и бутадиена, с соответствующим экспериментальным распределением из работы [5].

Зная эквивалентные радиусы частиц каталитической системы на выходе из трубчатого турбулентного аппарата, можно перейти к кинетическим активностям центров роста цепей j -го типа, расположенных на поверхности частиц каталитической системы монодисперсного состава:

$$\begin{aligned} s_1 &= a \left[(r/3.39)^{-7.42} + (0.0785 - 0.00181r)^{-1} \right]^{-1}, \\ s_2 &= a(0.595 - 0.00886r) - s_1, \\ s_3 &= a(0.375 + 0.00448r), \\ s_4 &= a(0.03 + 0.00438r), \end{aligned} \quad (1)$$

где $a = 0.01$ мин⁻¹ или $a = 0.0405$ мин⁻¹ в случаях без пропуска и с пропуском реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат соответственно. В работах [2, 3] в результате решения обратной задачи молекулярно-массового распределения бутадиенового каучука показано, что в случае без пропуска реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат полимеризация протекает с участием центров роста цепей 1-го, 2-го, 3-го и 4-го типов, производящих бутадиеновый каучук со среднемассовой молекулярной массой $1.8 \cdot 10^4$, $8 \cdot 10^4$, $4.65 \cdot 10^5$, $1.8 \cdot 10^6$, соответственно, а в случае с пропуском — с участием центров роста цепей 2-го, 3-го и 4-го типов, т.е. и в том, и в другом случаях микрогетерогенная каталитическая система является полицентровой. По своему физическому смыслу s_j — это активность центров роста цепей j -го типа на частицах

каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ радиуса r . Эти формулы демонстрируют зависимость концентраций центров роста цепей от размеров частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Наличие такой зависимости объясняется следующей причиной. Поскольку частицы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ представляют собой агломераты игольчатых кристаллов TiCl_3 , разделенных неупорядоченными областями [6], уменьшение размеров частиц будет приводить к изменению объемной доли неупорядоченных областей или к их полному исчезновению. Центры роста цепей могут быть локализованы на поверхности кристаллов, в неупорядоченных областях и на стыке кристаллов и неупорядоченных областей, поэтому изменение объемной доли неупорядоченных областей будет менять пропорцию между концентрациями центров роста цепей различных типов. Разные значения параметра a для случаев без пропускания и с пропусканием реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат говорят о том, что значение этого параметра зависит от суммарной площади поверхности частиц каталитической системы. В связи с этим общее увеличение активности каталитической системы при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат связано с увеличением удельной площади поверхности частиц при уменьшении их размеров и, следовательно, с открытием доступа к центрам роста цепей, находящихся до этого внутри агломератов. Переход от S_j к активностям S_j центров роста цепей, расположенных на поверхности частиц каталитической системы полидисперсного состава, осуществляется в виде суперпозиции:

$$S_j = \int_0^\infty s_j \frac{dq_r}{dr} dr, \quad (2)$$

где q_r — распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу. По своему физическому смыслу S_j — это активность центров роста цепей j -го типа на частицах каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, распределенных по эквивалентному радиусу.

Коэффициенты из выражений (1) определили в результате решения обратной кинетической задачи, исходя из двух условий. С одной стороны, зависимости (1) должны описывать экспериментальные относительные кинетические активности центров роста цепей различных типов из работы [7] (см. рис. 2). С другой стороны, коэффициенты зависимостей (1) должны быть подобраны так, чтобы вычисленные по формуле (2) активности S_j позволили адекватно описать экспериментальные кинетические кривые полимеризации (зависимости конверсии бутадиена от времени полимеризации) и молекулярно-массовые характеристики бутадиенового каучука [2, 3].

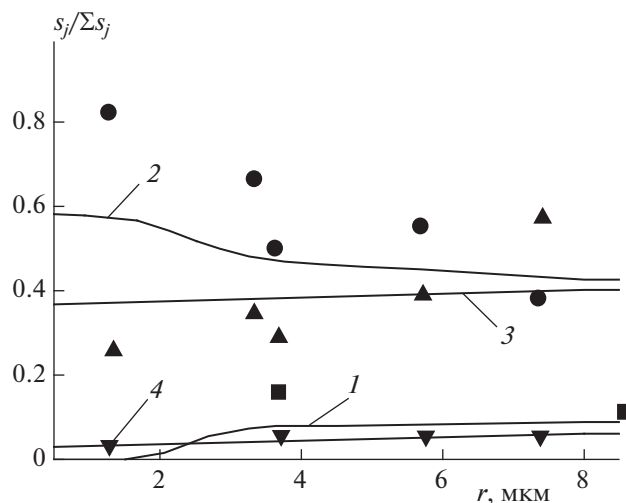


Рис. 2. Зависимость относительных кинетических активностей центров роста цепей различных типов от эквивалентного радиуса частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ монодисперсного состава; линии — расчет по формулам (1), номера линий соответствуют номерам типов центров роста цепей; точки — эксперимент: ■ — 1-й тип, ● — 2-й тип, ▲ — 3-й тип, ▼ — 4-й тип центров роста цепей [7].

После трубчатого турбулентного аппарата реакционная смесь попадает в реактор-полимеризатор смешения (см. рис. 1б). Макрокине́тику полимеризации бутадиена в реакторе-полимеризаторе смешения описывает система, состоящая из следующих уравнений (в данном случае реакционная смесь моделируется как однофазная несжимаемая жидкость, поскольку возникает необходимость рассмотрения реакций между компонентами реакционной массы) [4]: 1) уравнение неразрывности для реакционной смеси; 2) уравнения неразрывности по компонентам реакционной смеси; 3) уравнение сохранения импульса для реакционной смеси; 4) уравнение сохранения энергии для реакционной смеси; 5) уравнения $k\text{--}\epsilon$ -модели турбулентности. При этом скорость изменения массовой доли компонентов реакционной смеси задается, исходя из модели кинетики рассматриваемого процесса [4]. Компонентами реакционной смеси считали бутадиен, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, активные полимерные цепи (цепи, содержащие на концах центры роста цепей различных типов), неактивные полимерные цепи, толуол как растворитель. Модель макрокине́тики полимеризации бутадиена в работе [4] верифицировали за счет совпадения теоретических рассчитанных кинетических кривых полимеризации и среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс бутадиенового каучука с соответствующими экспериментальными данными, полученными в работах [2, 3] в результате проведения полимеризации бутадиена (начальная концентрация бутадиена

на $[M]_0 = 1.5$ моль/л) при 298 К в лабораторном реакторе-полимеризаторе смешения – круглодонной колбе объемом 500 см³ с двухлопастной мешалкой. При этом в расчете не учитывали турбулентно-вихревое течение, возникающее при попадании реакционной смеси в реактор-полимеризатор смешения, поскольку время ввода реакционной смеси в реактор-полимеризатор (2–3 с) значительно меньше времени полимеризации (1.5–2 ч).

В настоящей работе методика компьютерного моделирования заключалась в следующем. В качестве программно-вычислительного средства использовали модульную платформу ANSYS Workbench 17.1 [8]. Сначала в модуле Geometry этой платформы строили заданную расчетную область – осевое сечение трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, т.е. моделирование осуществляли в двумерной осесимметричной постановке задачи. После чего в модуле Mesh разбивали построенную расчетную область на ячейки, формируя расчетную сетку. Расчет диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ проводили в модуле Fluent с использованием системы уравнений, описывающих течение реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат, которую Fluent решал в каждой ячейке расчетной сетки с использованием встроенных алгоритмов. При этом варьировали: 1) скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат, v – от 0.3 до 1.5 м/с; 2) отношение диаметра диффузора к диаметру конфузора, D/d – от 8/7 до 8/3; 3) угол раскрытия диффузора α – от 15° до 90°; 4) отношение длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата, L/D – от 4/3 до 8/3 при постоянном диаметре диффузора $D = 0.024$ м и от 12/8 до 12/4 при постоянной длине секции $L = 0.048$ м; 5) число секций n – от 4 до 8. При варьировании каждого параметра все остальные геометрические характеристики аппарата и скорость течения реакционной смеси не меняли и закладывали в соответствии параметрами, используемыми в работах [2, 3] для получения экспериментальных данных (диаметр диффузора $D = 0.024$ м, диаметр конфузора $d = 0.015$ м, длина диффузор-конфузорной секции $L = 0.048$ м, угол раскрытия диффузора $\alpha = 45^\circ$, $L/D = 2$, $D/d = 8/5$, скорость течения реакционной смеси $v = 0.9$ м/с).

В качестве выходных данных расчета получали распределения частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу. Затем по формулам (1) и (2) пересчитывали эти распределения в кинетические активности центров роста цепей различных типов. Зная последние, пересчитывали их в начальные концентрации центров роста цепей $\mu_{j0}|_{t=0}$ по формуле $\mu_{j0}|_{t=0} = S_j/k_{pj}$, где k_{pj} – константы скоростей реакций роста цепей на центрах роста j -го типа. Эти данные далее использовали в

качестве начальных условий при моделировании макрокинетики полимеризации бутадиена в реакторе-полимеризаторе смешения. Рассматривали полимеризацию бутадиена, протекающую в лабораторном реакторе-полимеризаторе смешения объемом 500 см³, который в работах [2, 3] являлся частью лабораторной установки. При моделировании макрокинетики полимеризации в модуле Geometry платформы ANSYS Workbench 17.1 строили расчетную область реактора-полимеризатора – его горизонтальное сечение на уровне перемешивающего устройства (поскольку в этом сечении векторы скорости течения реакционной массы расположены в горизонтальной плоскости [9]). После чего в модуле Mesh расчетную область реактора-полимеризатора разбили на ячейки, сформировав расчетную сетку и задав скорость ее вращения в 400 об./мин (скорость вращения мешалки). В качестве выходных данных расчета по модели макрокинетики полимеризации получали конверсию бутадиена, среднечисленную и среднечисленную молекулярные массы бутадиенового каучука, усредненные по всем ячейкам расчетной сетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе результатов вычислительных экспериментов установлено, что наибольшее влияние на кинетику процессов получения бутадиенового каучука в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции оказывает скорость подачи в него реакционной смеси. Увеличение скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат при прочих равных условиях приводит к существенному росту значений кинетической энергии турбулентности k от 0.02 до 0.3 Дж/кг и скорости ее диссипации ϵ от 0 до 30 м²/с³ (k в связи с вязким трением преобразуется в тепловую энергию и тратится на диспергирование частиц каталитической системы; значение ϵ в числовом выражении характеризует скорость расхода кинетической энергии k на преодоление сил вязкого трения, препятствующих движению турбулентных вихрей; при увеличении k скорость турбулентных пульсаций и напряжения, возникающие в связи с вязким трением, будут увеличиваться – это обеспечивает уменьшение размеров частиц каталитической системы), уменьшению наиболее вероятного эквивалентного радиуса частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ от 3.5 до 0.7 мкм (рис. 3), а значит, к увеличению ее удельной поверхности (от 0.3 до 1.3 м²/г) и активности (от 0.02 до 0.08 мин^{–1}) (рис. 4) и, как следствие, к увеличению скорости полимеризации бутадиена от 0.03 до 0.12 моль/л · мин

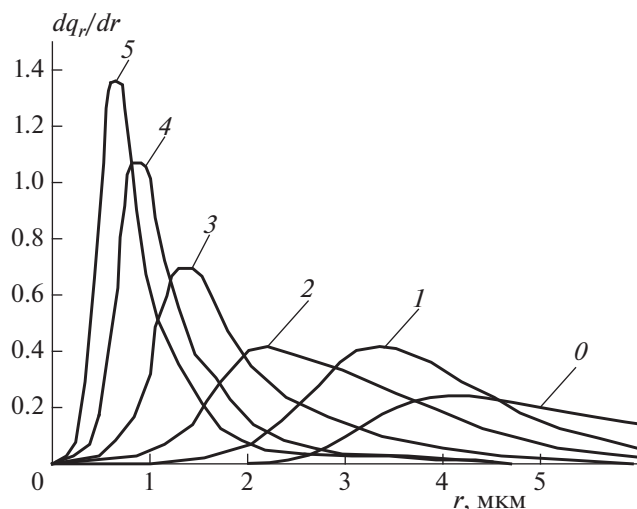


Рис. 3. Распределения частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ по эквивалентному радиусу на выходе из трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции, dq_r/dr (диаметр диффузора $D = 0.024$ м, диаметр конфузора $d = 0.015$ м, длина секции $L = 0.048$ м, угол раскрытия диффузора $\alpha = 45^\circ$, $L/D = 2$, $D/d = 8/5$, число секций $n = 6$, скорость подачи реакционной смеси $v = 0.3$ (1), 0.6 (2), 0.9 (3), 1.2 (4), 1.5 (5) м/с; 0 — процесс без турбулизации.

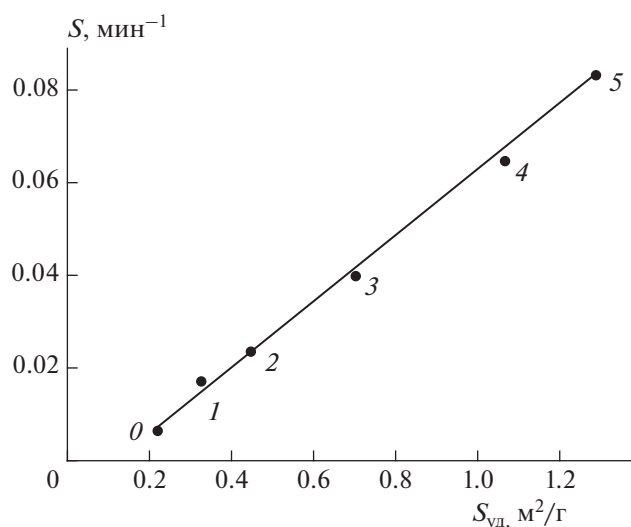


Рис. 4. Зависимость активности каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ от ее удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Характеристики аппарата и обозначения см. в подписи к рис. 3.

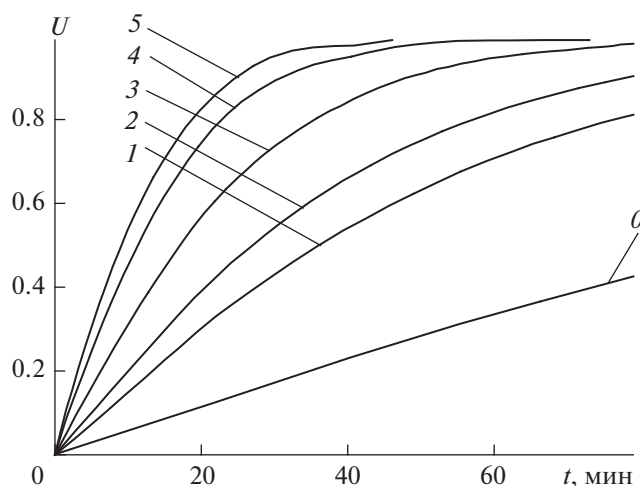


Рис. 5. Зависимости конверсии бутадиена U от времени полимеризации на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Характеристики аппарата и обозначения см. в подписи к рис. 3.

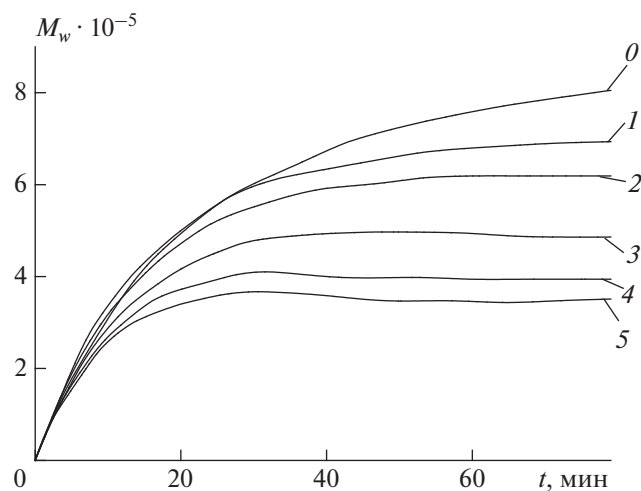


Рис. 6. Зависимости среднемассовой молекулярной массы бутадиенового каучука M_w от времени полимеризации на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при пропускании реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Характеристики аппарата и обозначения см. в подписи к рис. 3.

(рис. 5) и уменьшению среднемассовой (от $6.5 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^5$, рис. 6) и среднечисленной (от $6.5 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$) молекулярных масс бутадиенового каучука. Также заметно (но уже в меньшей мере) аналогичную тенденцию наблюдали при увеличении отношения диаметра диффузора к диаметру конфузора и увеличении угла раскрытия диффузора.

Изменение отношения длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата при постоянном диаметре диффузора или при постоянной длине секции и изменение количества секций практически не сказываются на дисперсном составе каталитической системы (наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц катали-

тической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ составляет в среднем 1.5 мкм), скорости полимеризации бутадиена (в среднем 0.06 моль/л · мин) и молекулярно-массовых характеристиках бутадиенового каучука (среднечисленная молекулярная масса — в среднем $5 \cdot 10^4$, среднемолекулярная масса — в среднем $4.25 \cdot 10^5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, увеличение скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат, отношения диаметра диффузора к диаметру конфузора, угла раскрытия диффузора, т.е. параметров, влияющих в первую очередь на увеличение кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации, в большей степени способствует диспергированию частиц микрогетерогенной полицентровой каталитической системы Циглера—Натта, увеличению скорости полимеризации и уменьшению средних молекулярных масс полидиена, чем увеличение параметров, влияющих в первую очередь на время пребывания частиц в трубчатом турбулентном аппарате (это отношение длины секции к диаметру диффузора при постоянном диаметре диффузора или при постоянной длине секции, количество секций). Поскольку при проведении вычислительных экспериментов варьировали не габариты трубчатого турбулентного аппарата, а соотношение его размеров, все полученные закономерности могут быть применены при конструировании таких аппаратов для

промышленной реализации полимеризации, стадия подготовки реакционной смеси которой проводится в турбулентных потоках.

Работа выполнена в рамках государственного задания на 2017–2019 гг. (инициативный научный проект № 10.5548.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deberdeev R.Ya., Berlin Al.Al., Dyakonov G.S., Zakharov V.P., Monakov Yu.B.* Fast chemical reactions in turbulent flows: theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Smithers Rapra Technology Ltd., 2013.
2. *Мингалеев В.З., Захаров В.П., Ионова И.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 12. С. 2174.
3. *Мингалеев В.З., Захаров В.П., Монаков Ю.Б.* // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 7. С. 1160.
4. *Терещенко К.А., Зиганшина А.С., Захаров В.П., Улитин Н.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 87.
5. *Мингалеев В.З., Захаров В.П., Монаков Ю.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 9. С. 63.
6. *Мингалеев В.З.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 54.
7. *Мингалеев В.З., Захаров В.П., Тимофеев П.В. и др.* // Вестн. Башк. ун-та. 2009. Т. 14. № 3. С. 743.
8. ANSYS Fluent Theory Guide. Southpointe: ANSYS, Inc., 2011.
9. *Klinov A.V., Mukhametzyanova A.G., Minibaeva L.R.* // Chem. and Petroleum Engin. 2012. V. 47. № 11–12. P. 815.