

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ ,  
ФИЗИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ:  
РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

© К. А. Терещенко<sup>1</sup>, Н. В. Улитин<sup>1\*</sup>, Д. А. Шиян<sup>1</sup>,  
А. С. Зиганшина<sup>1</sup>, В. П. Захаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

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

Поступила в Редакцию 9 апреля 2019 г.

После доработки 30 мая 2019 г.

Принята к публикации 19 июня 2019 г.

*По результатам вычислительных экспериментов на модели полимеризации бутадиена (растворитель — толуол) в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ , физически модифицированной в турбулентных потоках, выявлено влияние скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат и его геометрических параметров на поля кинетической энергии турбулентности потока и скорости ее диссипации. Рассмотрена связь значений полей кинетической энергии турбулентности потока и скорости ее диссипации со скоростью полимеризации бутадиена.*

**Ключевые слова:** модель; полимеризация диенов; титановая микрогетерогенная каталитическая система Циглера–Натта; трубчатый турбулентный аппарат; скорость полимеризации

DOI: 10.1134/S0044461819090032

Титановые микрогетерогенные каталитические системы Циглера–Натта применяются в промышленно реализуемых процессах ионно-координационной полимеризации олефинов [1, 2] и диенов [3]. В работах [4–6] предложен новый способ увеличения кинетической активности титановых микрогетерогенных каталитических систем: кратковременное (2–3 с) однократное пропускание реакционной смеси [мономер — бутадиен, каталитическая система —  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ , растворитель — толуол; скорость подачи смеси  $v = 0.9 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ] через трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат (диаметр диффузора  $D = 0.024 \text{ м}$ , диаметр конфузора  $d = 0.015 \text{ м}$ , длина диффузор-конфузорной секции  $L = 0.048 \text{ м}$ , угол раскрытия диффузора  $\alpha = 45^\circ$ ,  $L/D = 2$ ,  $D/d = 8/5$ ; рис. 1) привело к диспергированию частиц каталитической системы, увеличению концентрации активных цен-

тров, ускорению полимеризации и сложным образом отразилось на средних молекулярно-массовых характеристиках (среднемассовой и среднечисленной молекулярных массах и коэффициенте полидисперсности) бутадиенового каучука. Для научно обоснованного управления скоростью этого процесса и молекулярно-массовыми характеристиками бутадиенового каучука в работе [7] предложили и параметризовали по экспериментальным данным работ [4, 5] математическую модель. В настоящем сообщении представлены результаты вычислительных экспериментов по этой модели, отражающие влияние скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат и геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата на скорость полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ .

### Экспериментальная часть

#### Алгоритм вычислительных экспериментов.

В качестве объекта исследования рассматривали полимеризацию бутадиена (начальная концентрация бутадиена  $[M]_0 = 1.5$  моль·л<sup>-1</sup>; здесь и далее [...] — концентрация соединения, индекс 0 соответствует начальным значениям концентраций) в присутствии сформированной заранее каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$   $\{[TiCl_4]_0 = 5$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $[Al(i-C_4H_9)_3]_0 = 7$  ммоль·л<sup>-1</sup> $\}$  при 25°C в толуоле в качестве растворителя. Перед полимеризацией реакционную смесь пропускали через трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат.

Гидродинамика потока реакционной смеси, представляющей собой двухфазную несжимаемую жидкость (дисперсионная среда — смесь толуола и бутадиена, дисперсная фаза — частицы каталитической системы), в трубчатом турбулентном диффузор-конфузорном аппарате формализуется системой, в которую входят следующие уравнения: 1) уравнение неразрывности; 2) уравнение сохранения импульса; 3) уравнение сохранения энергии; 4) уравнение для расчета относительной скорости фаз; 5) уравнение для расчета изменения объемной доли дисперсной

фазы; 6) уравнения  $K-\epsilon$  модели турбулентности ( $K$  — кинетическая энергия турбулентности потока,  $\epsilon$  — скорость диссипации кинетической энергии турбулентности потока); 7) уравнение популяционного баланса, описывающее диспергирование частиц каталитической системы [7]. Для решения этой системы уравнений использовали платформу ANSYS Workbench 17.1 (в модуле Geometry в соответствии с планом вычислительных экспериментов строили расчетные области — осевые сечения трубчатых турбулентных аппаратов, после чего в модуле Mesh заполняли пространство внутри построенных областей расчетными сетками).\* При заданных геометрических параметрах трубчатого турбулентного аппарата, скорости подачи реакционной смеси и распределения частиц каталитической системы по эквивалентным радиусам на входе эта система уравнений позволяет рассчитать распределение частиц каталитической системы по эквивалентным радиусам на выходе из трубчатого турбулентного аппарата  $\left(\frac{dq_r}{dr}\right)$ . По значениям эквивалентных радиусов (мкм) можно рассчитать кинетические активности центров роста цепей различных типов (мин<sup>-1</sup>) [7]:

$$S_1 = a \int_0^{\infty} \frac{1}{(r/3.39)^{-7.42} + (0.0785 - 0.00181r)^{-1}} \frac{dq_r}{dr} dr,$$

$$S_2 = a \int_0^{\infty} (0.595 - 0.00886r) \frac{1}{(r/3.39)^{-7.42} + (0.0785 - 0.00181r)^{-1}} \frac{dq_r}{dr} dr,$$

$$S_3 = a \int_0^{\infty} (0.375 + 0.00448r) \frac{dq_r}{dr} dr,$$

$$S_4 = a \int_0^{\infty} (0.03 + 0.00438r) \frac{dq_r}{dr} dr,$$

где  $S_j = k_{pj}\mu_{j0}|_{t=0}$  — кинетическая активность центров роста цепей  $j$ -того типа;  $j$  — здесь и далее номер типа центра роста на конце растущей цепи (в случае без пропуска реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат  $j = 1, 2, 3, 4$ , в случае с пропуском реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат  $j = 2, 3, 4$  — это установлено в работах [4, 5] по итогам решения обратной задачи молекулярно-массового распределения бутадиенового каучука; центры типов 1–4 производят бутадиеновый каучук со значением среднемассовой молекулярной массы  $1.8 \cdot 10^4, 8 \cdot 10^4, 4.65 \cdot 10^5, 1.8 \cdot 10^6$  соответственно);  $k_{pj}$  — константы скоростей реакций роста цепей на центрах  $j$ -того типа;  $\mu_{j0}|_{t=0}$  — начальная концентрация центров роста цепей  $j$ -того типа;  $a$  — параметр,

равный 0.01 мин<sup>-1</sup> в случае без пропуска реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат

и  $a = 0.0405 \frac{\int_0^{\infty} \frac{dq_r}{dr} \frac{dr}{r}}{\int_0^{\infty} \frac{dq'_r}{dr} \frac{dr}{r}}$  мин<sup>-1</sup> в случае с пропуском;

$r$  — эквивалентный радиус частиц каталитической системы (мкм);  $\frac{dq'_r}{dr}$  — известное экспериментальное распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу  $r$  на выходе из аппарата с диаметром диффузора  $D = 0.024$  м, диаметром

\* ANSYS Fluent Theory Guide. Southpointe: ANSYS, Inc., 2011. P. 687–710.

конфузора  $d = 0.015$  м, длиной диффузор-конфузорной секции  $L = 0.048$  м, углом раскрытия диффузора  $\alpha = 45^\circ$ ,  $L/D = 2$ ,  $D/d = 8/5$  при пропускании через него реакционной смеси со скоростью  $v = 0.9$  м·с<sup>-1</sup> [7].

Значения начальных концентраций центров роста цепей  $j$ -того типа ( $\mu_{j0}|_{t=0} = S_j/k_{pj}$ ) далее могут быть использованы в качестве начальных условий в модели кинетики полимеризации бутадиена, которая представляет собой следующую систему уравнений [7]:

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M] \sum_j k_{pj} \mu_{j0} - [M] \sum_j k_{mj} \mu_{j0},$$

$$\frac{d\mu_{j0}}{dt} = - \left( \sum_q k_{cjq} + k_{tj} \right) \mu_{j0} + \sum_q k_{cqi} \mu_{q0},$$

где  $[M]$  — концентрация бутадиена;  $\mu_{j0} = \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)]$ ,  $\mu_{q0} = \sum_{i=1}^{\infty} [R_q(i)]$ ;  $[R_j(i)]$  (или  $[R_q(i)]$ ) — концентрация активных цепей, растущих на центрах  $j$ -того типа (или  $q$ -того типа) и состоящих из  $i$  звеньев;  $k_{mj}$  — константы скоростей реакций передачи цепей, растущих на центрах  $j$ -того типа, на бутадиен;  $k_{tj}$  — константы скоростей реакций дезактивации центров роста цепей  $j$ -того типа;  $k_{cjq}$  — константы скоростей реакций перехода центров роста цепей  $j$ -того типа в центры  $q$ -того типа;  $k_{cqi}$  — константы скоростей реакций перехода центров роста цепей  $q$ -того типа в центры  $j$ -того типа;  $t$  — время полимеризации.

Эта модель кинетики позволяет рассчитать кинетические кривые полимеризации бутадиена — зависимости конверсии бутадиена  $U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$  от времени полимеризации  $t$ .

В однофакторных вычислительных экспериментах, проводимых по предложенной в работе [7] математической модели, рассмотрели влияние на кинетические кривые полимеризации бутадиена (по углу наклона кинетических кривых можно судить о скорости полимеризации) следующих факторов:

- 1) скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат  $v$  от 0.3 до 1.5 м·с<sup>-1</sup>;
- 2) 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;
- 3) отношение длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата  $L/D$  от 12/8 до 12/4 при постоянной длине секции  $L = 0.048$  м;
- 4) отношение диаметра диффузора к диаметру конфузора  $D/d$  от 8/7 до 8/3 при  $D = 0.024$  м;
- 5) угол раскрытия диффузора  $\alpha$  от 15 до 75°;
- 6) число секций  $n$  от 1 до 8.

В каждом случае эти факторы варьировали относительно геометрических параметров 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  $\alpha = 45^\circ$ ,  $L/D = 2$ ,  $D/d = 8/5$ ) и скорости подачи в него реакционной смеси ( $v = 0.9$  м·с<sup>-1</sup>). Аппарат с такой геометрией и такую скорость подачи в него реакционной смеси использовали в работах [4, 5] для получения экспериментальных данных, по которым в работе [7] верифицировали математическую модель. Следует отметить, что пропускание реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат независимо от его геометрических параметров и скорости подачи реакционной смеси в него приводит к увеличению скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией, проводимой без предварительного пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат (рис. 1–6, ср. кинетические кривые 0 и 1–8).

### Обсуждение результатов

*Влияние скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат.* Увеличение скорости подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат  $v$  от 0.3 до 1.5 м·с<sup>-1</sup> при прочих равных условиях приводит к тому, что турбулентные вихри будут нести в себе более высокую кинетическую энергию турбулентности  $K$  (максимальные значения изменяются от 0.012 до 0.24 Дж·кг<sup>-1</sup>), которая будет диссипировать с более высокой скоростью  $\epsilon$  (максимальные значения изменяются от 0.3 до 16 м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>) (рис. 1).

Кинетическая энергия турбулентности  $K$  диссипирует вследствие вязкого трения двояко: во-первых, превращается в тепло, а во-вторых, тратится на работу по диспергированию частиц каталитической системы. Скорость диссипации кинетической энергии турбулентности  $\epsilon$  показывает, с какой скоростью кинетическая энергия турбулентности  $K$  расходуется на преодоление сил вязкого трения, препятствующих движению турбулентных вихрей. Чем больше кинетическая энергия турбулентности  $K$ , тем больше скорость турбулентных пульсаций, а значит, больше напряжения, возникающие из-за вязкого трения, как следствие степень диспергирования частиц каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  будет больше, т. е. их размеры уменьшаются по сравнению с размерами до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат при увеличении  $v$  от 0.3 до 1.5 м·с<sup>-1</sup>. До пропускания реакционной сме-

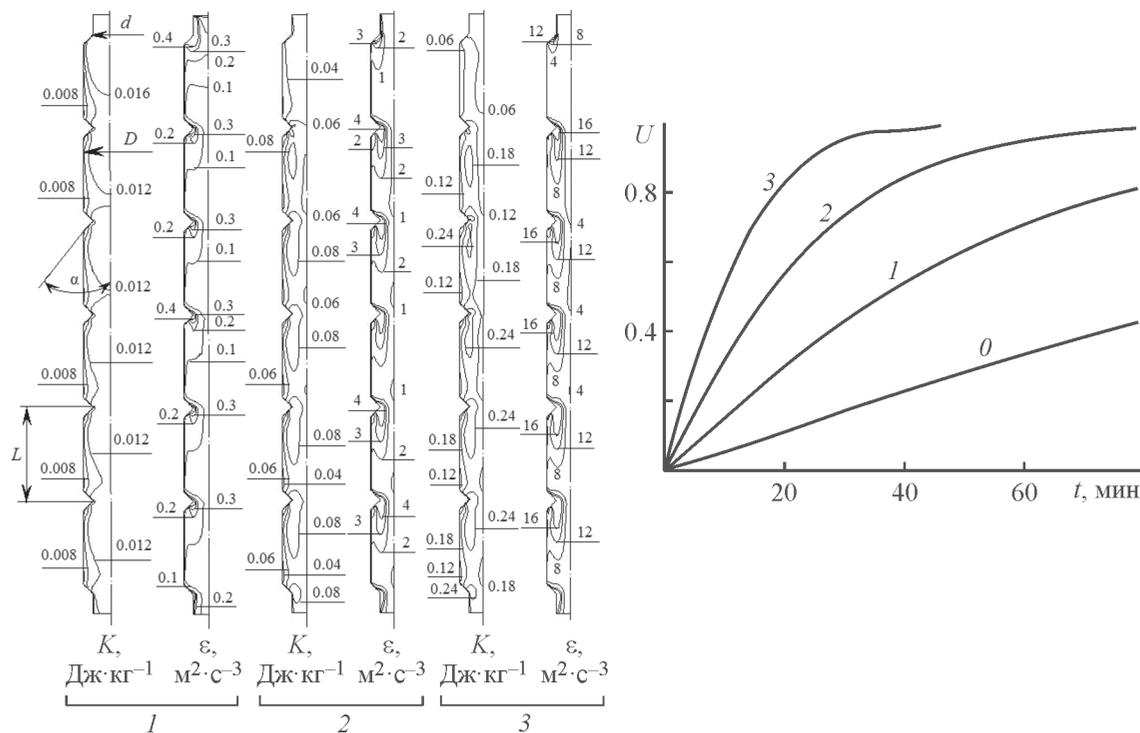


Рис. 1. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена.

$v$  ( $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ): 1 — 0.3, 2 — 0.9, 3 — 1.5  $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ; 0 — здесь и далее маркирует кинетическую кривую процесса полимеризации, проведенного без пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат.

си через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4$  мкм, при  $v = 0.3$   $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$  — 3.5 мкм,  $v = 0.9$   $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$  — 1.5 мкм,  $v = 1.5$   $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$  — 0.7 мкм. При этом удельная поверхность частиц (суммарная площадь поверхности частиц, отнесенная к их массе) увеличивается от 0.2 (до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат) до 1.3  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  ( $v = 1.5$   $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ), значит, центры роста цепей, «законсервированные» до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат в порах частиц, становятся доступными для молекул мономера (бутадиена), т. е. концентрация центров роста цепей увеличивается. Как следствие увеличиваются концентрация активных цепей  $\left(\sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)]\right)$  и скорость полимеризации  $\left(W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)]\right)$ : угол наклона кинетической кривой 2 (рис. 1) увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.5 раза, угол наклона кинетической кривой 3 увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 2 раза, т. е. скорость полимеризации бутадиена увеличивается соответственно в 1.5 и 2 раза.

*Влияние отношения длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата при постоянном диаметре диффузора.* Увеличение отношения длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата  $L/D$  от 4/3 до 8/3 при постоянном диаметре диффузора ( $D = \text{const}$ ) при прочих равных условиях приводит к небольшому уменьшению кинетической энергии  $K$  турбулентности турбулентных вихрей (максимальные значения уменьшаются от 0.12 до 0.08  $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$ ), которая во всех рассматриваемых случаях будет диссипировать с постоянной скоростью  $\varepsilon$  (максимальные значения равны 4  $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-3}$ ) (рис. 2). Понижение кинетической энергии турбулентности  $K$  связано с уменьшением скорости турбулентных пульсаций. Чем ниже скорость турбулентных пульсаций, тем меньше напряжения, возникающие из-за вязкого трения, а значит, меньше степень диспергирования частиц каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ : до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4$  мкм, при  $L/D = 4/3$   $r = 1.4$  мкм,  $L/D = 6/3$  — 1.5 мкм,  $L/D = 8/3$  — 1.7 мкм. Как следствие удельная поверхность частиц каталитической системы незна-

чительно уменьшается (до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат она составляет  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 4/3 — 0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 6/3 — 0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 8/3 — 0.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), а значит, и концентрации центров роста и растущих на них активных цепей  $\left( \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  незначительно уменьшаются. Следовательно, скорость полимеризации бутадиена  $\left( W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  незначительно уменьшается (угол наклона кинетических кривых понижается, рис. 2).

Влияние отношения длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата при постоянной длине секции. Уменьшение отношения длины секции к диаметру диффузора трубчатого турбулентного аппарата  $L/D$  от  $12/4$  до  $12/8$  при постоянной длине секции ( $L = \text{const}$ ) и отношении диаметров конфузора и диффузора  $d/D = 5/8$  при прочих равных условиях приводит к небольшому увеличению кинетической энергии  $K$  турбулентности турбулентных вихрей (максимальные значения увеличиваются от  $0.06$  до  $0.12 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ ),

которая во всех рассматриваемых случаях будет диссипировать с постоянной скоростью  $\varepsilon$  (максимальные значения равны  $4 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ ) (рис. 3). Небольшое увеличение кинетической энергии турбулентности связано с небольшим увеличением скорости турбулентных пульсаций. Небольшое увеличение скорости турбулентных пульсаций в свою очередь также обеспечивает слабое повышение уровня напряжений, возникающих из-за вязкого трения. Значит, при уменьшении  $L/D$  ( $L = \text{const}$ ) степень диспергирования частиц каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  будет незначительно увеличиваться: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4 \text{ мкм}$ , при  $L/D = 12/4 — 1.8 \text{ мкм}$ ,  $L/D = 12/6 — 1.5 \text{ мкм}$ ,  $L/D = 12/8 — 1.3 \text{ мкм}$ . Как следствие удельная поверхность частиц каталитической системы незначительно увеличивается (до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат она составляет  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 12/4 — 0.65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 12/6 — 0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $L/D = 12/8 — 0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), а значит, и концентрации центров роста и растущих на них активных цепей  $\left( \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  незначительно

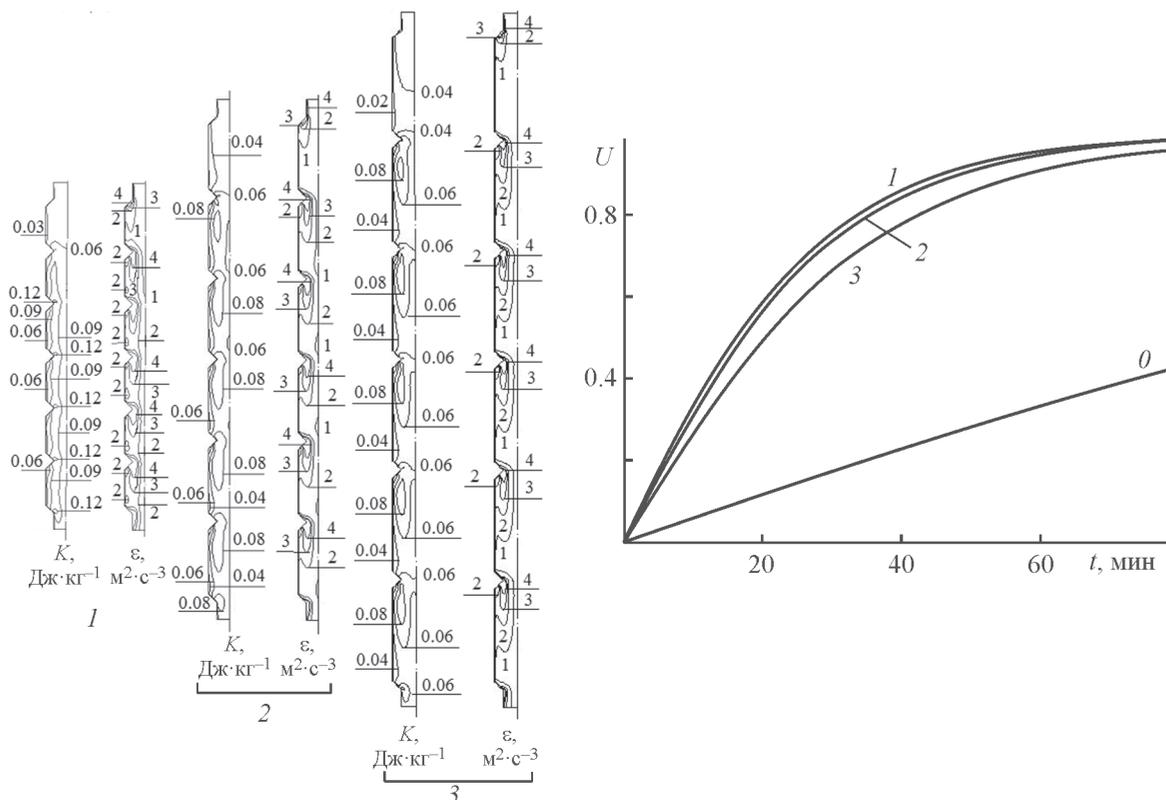


Рис. 2. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена.  
 $L/D$ : 1 — 4/3, 2 — 6/3, 3 — 8/3;  $D = \text{const}$ .

увеличиваются. Следовательно, скорость полимеризации бутадиена  $\left( W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  незначительно увеличивается (угол наклона кинетических кривых увеличивается, рис. 3).

Влияние отношения диаметра диффузора к диаметру конфузора трубчатого турбулентного аппарата. Уменьшение отношения диаметра диффузора к диаметру конфузора трубчатого турбулентного аппарата  $D/d$  от 8/3 до 8/7 при прочих равных условиях приводит к сильному уменьшению значений полей кинетической энергии турбулентности  $K$  турбулентных вихрей (максимальные значения уменьшаются от 0.3 до 0.04 Дж·кг<sup>-1</sup>) и скорости ее диссипации  $\varepsilon$  (максимальные значения уменьшаются от 24 до 0.8 м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>) (рис. 4). Уменьшение кинетической энергии турбулентности  $K$  говорит об уменьшении скорости турбулентных пульсаций и снижении напряжений, возникающих из-за вязкого трения, значит, при уменьшении  $D/d$  степень диспергирования частиц каталитической системы уменьшается: до пропускания реакционной

смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4$  мкм, при  $D/d = 8/3$  — 0.7 мкм,  $D/d = 8/5$  — 1.5 мкм,  $D/d = 8/7$  — распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу имеет две моды, которые характеризуются наиболее вероятными значениями эквивалентного радиуса  $r_1 = 1.8$  мкм и  $r_2 = 3.3$  мкм. По-видимому, это связано с тем, что, когда диаметры диффузора и конфузора близки, в трубчатом турбулентном аппарате в пристеночном слое диспергирование частиц каталитической системы происходит значительно интенсивнее (кинетическая энергия турбулентности  $K$  быстрее расходуется на преодоление сил вязкого трения, поскольку  $\varepsilon = 0.8$  м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>), чем в ядре потока (кинетическая энергия турбулентности  $K$  медленнее расходуется на преодоление сил вязкого трения, поскольку  $\varepsilon = 0.2$  м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>). Как следствие с уменьшением  $D/d$  удельная поверхность частиц каталитической системы на выходе из трубчатого турбулентного аппарата уменьшается: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат — 0.2 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, при  $D/d = 8/3$  — 1.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>,  $D/d = 8/5$  — 0.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>,

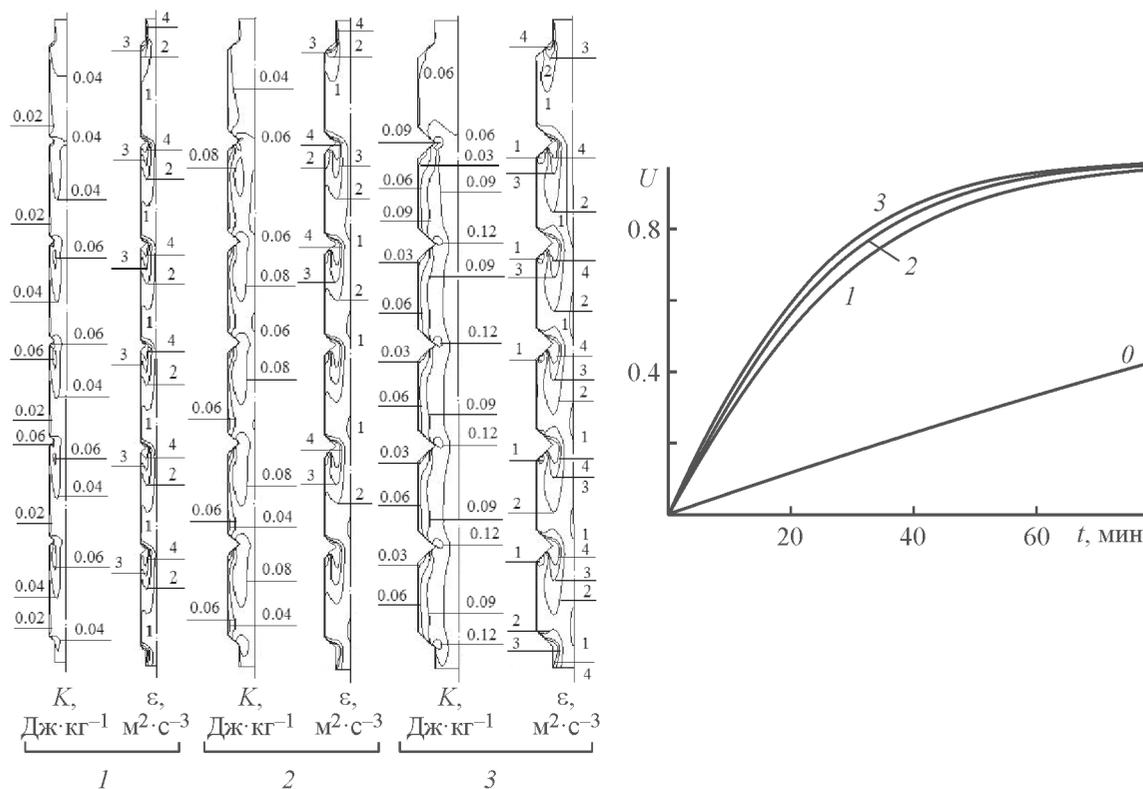


Рис. 3. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена.

$L/D$ : 1 — 12/4, 2 — 12/6, 3 — 12/8;  $L = \text{const}$ .

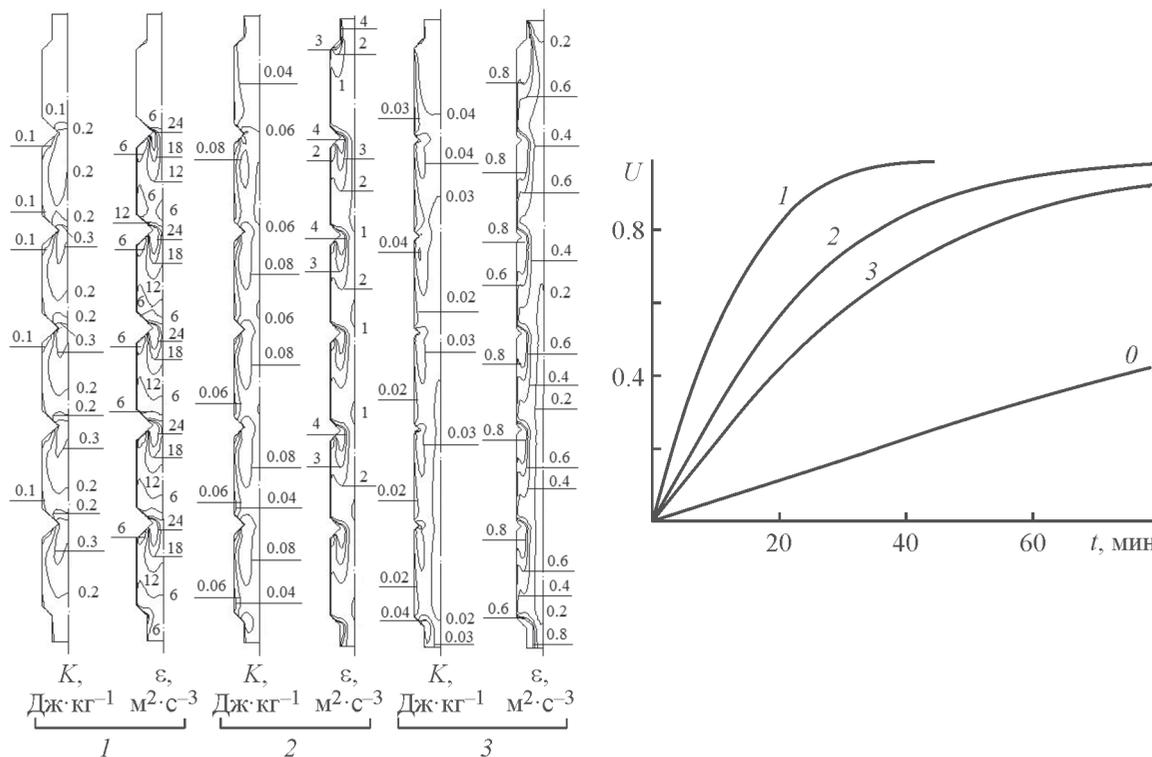


Рис. 4. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена.

$D/d$ : 1 — 8/3, 2 — 8/5, 3 — 8/7,  $D = \text{const}$ .

$D/d = 8/7$  —  $0.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Чем больше размеры частиц каталитической системы и, следовательно, меньше их удельная поверхность, тем большее количество центров роста цепей остается в порах частиц недоступным для молекул мономера, т. е. с уменьшением  $D/d$  концентрация центров роста на поверхности частиц каталитической системы уменьшается. Поэтому уменьшается концентрация растущих на

них активных цепей  $\left( \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  и, очевидно, скорость полимеризации  $\left( W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$ : угол наклона

на кинетической кривой 2 (рис. 4) уменьшается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.2 раза, угол наклона кинетической кривой 3 уменьшается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.5 раза, т. е. скорость полимеризации бутадиена уменьшается соответственно в 1.2 и 1.5 раза.

*Влияние угла раскрытия диффузора трубчатого турбулентного аппарата.* Увеличение угла раскрытия диффузора  $\alpha$  от  $15^\circ$  до  $75^\circ$  в трубчатом турбулентном аппарате при прочих равных условиях приводит к увеличению значений полей кинетической энергии турбулентности  $K$  турбулентных вихрей (максимальные значения увеличиваются от 0.04 до 0.12 Дж·кг<sup>-1</sup>) и скорости ее диссипации  $\epsilon$  (максимальные значения увеличиваются от 0.6 до 4 м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>) (рис. 5). Увеличение кинетической энергии турбулентности  $K$  свидетельствует об увеличении скорости турбулентных пульсаций и увеличении напряжений, возникающих из-за вязкого трения, значит, с увеличением угла раскрытия диффузора  $\alpha$  степень диспергирования частиц каталитической системы увеличивается: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4$  мкм; при  $\alpha = 15^\circ$  распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу имеет две моды, которые характеризуются наиболее вероятными значениями эквивалентного радиуса  $r_1 = 1.8$  мкм и  $r_2 = 3.5$  мкм. По-видимому, это, как и в случае рассмотрения влияния  $D/d$ , связано с появлением областей диспергирования [пристеночный слой, в котором диспергирование частиц каталитической системы интенсивнее ( $\epsilon = 0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ ), и ядро потока ( $\epsilon = 0.2\text{--}0.4 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ )]; при  $\alpha = 45^\circ$   $r = 1.5$  мкм,  $\alpha = 75^\circ$  — 1.2 мкм. С увеличением  $\alpha$  удельная поверх-

киской энергии турбулентности  $K$  турбулентных вихрей (максимальные значения увеличиваются от 0.04 до 0.12 Дж·кг<sup>-1</sup>) и скорости ее диссипации  $\epsilon$  (максимальные значения увеличиваются от 0.6 до 4 м<sup>2</sup>·с<sup>-3</sup>) (рис. 5). Увеличение кинетической энергии турбулентности  $K$  свидетельствует об увеличении скорости турбулентных пульсаций и увеличении напряжений, возникающих из-за вязкого трения, значит, с увеличением угла раскрытия диффузора  $\alpha$  степень диспергирования частиц каталитической системы увеличивается: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4$  мкм; при  $\alpha = 15^\circ$  распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу имеет две моды, которые характеризуются наиболее вероятными значениями эквивалентного радиуса  $r_1 = 1.8$  мкм и  $r_2 = 3.5$  мкм. По-видимому, это, как и в случае рассмотрения влияния  $D/d$ , связано с появлением областей диспергирования [пристеночный слой, в котором диспергирование частиц каталитической системы интенсивнее ( $\epsilon = 0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ ), и ядро потока ( $\epsilon = 0.2\text{--}0.4 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ )]; при  $\alpha = 45^\circ$   $r = 1.5$  мкм,  $\alpha = 75^\circ$  — 1.2 мкм. С увеличением  $\alpha$  удельная поверх-

ность частиц каталитической системы на выходе из трубчатого турбулентного аппарата увеличивается: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат —  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , при  $\alpha = 15^\circ$  —  $0.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $\alpha = 45^\circ$  —  $0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $\alpha = 75^\circ$  —  $0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Увеличение удельной поверхности частиц каталитической системы приводит к увеличению концентрации центров роста и растущих на них активных цепей  $\left( \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  и, очевидно, к увеличению скорости полимеризации  $\left( W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$ : угол наклона

кинетической кривой 2 (рис. 5) увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.3 раза (скорость полимеризации бутадиена увеличивается в 1.3 раза), а угол наклона кинетической кривой 3 незначительно увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 2 (удельные поверхности частиц каталитической системы при  $\alpha = 45^\circ$  и  $\alpha = 75^\circ$  близки —  $0.7$  и  $0.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , поэтому значения концентраций активных центров близки, как следствие скорости полимеризации бутадиена тоже близки).

Влияние числа секций трубчатого турбулентного аппарата. Значения полей кинетической энергии турбулентности  $K$  турбулентных вихрей и скорости ее диссипации  $\varepsilon$  не изменяются от секции к секции трубчатого турбулентного аппарата (значения  $K$  лежат в пределах  $0.04$ – $0.08 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ , значения  $\varepsilon$  —  $1$ – $4 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$ ) (рис. 6). В данном случае решающую роль в уменьшении размеров частиц каталитической системы играет не высокий уровень напряжений, возникающих из-за вязкого трения, а время действия этих напряжений. С увеличением числа секций трубчатого турбулентного аппарата  $n$  от 1 до 3 увеличивается степень диспергирования частиц каталитической системы: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат наиболее вероятный эквивалентный радиус частиц каталитической системы  $r = 4 \text{ мкм}$ ; при  $n = 1$  распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу имеет две моды, которые характеризуются наиболее вероятными значениями эквивалентного радиуса  $r_1 = 1.8 \text{ мкм}$  и  $r_2 = 3.3 \text{ мкм}$ ; при  $n = 2$  распределение тоже бимодально —  $r_1 = 1.5 \text{ мкм}$  и  $r_2 = 2.8 \text{ мкм}$ ; при  $n = 3$  распределение мономодально —  $r = 1.5 \text{ мкм}$ .

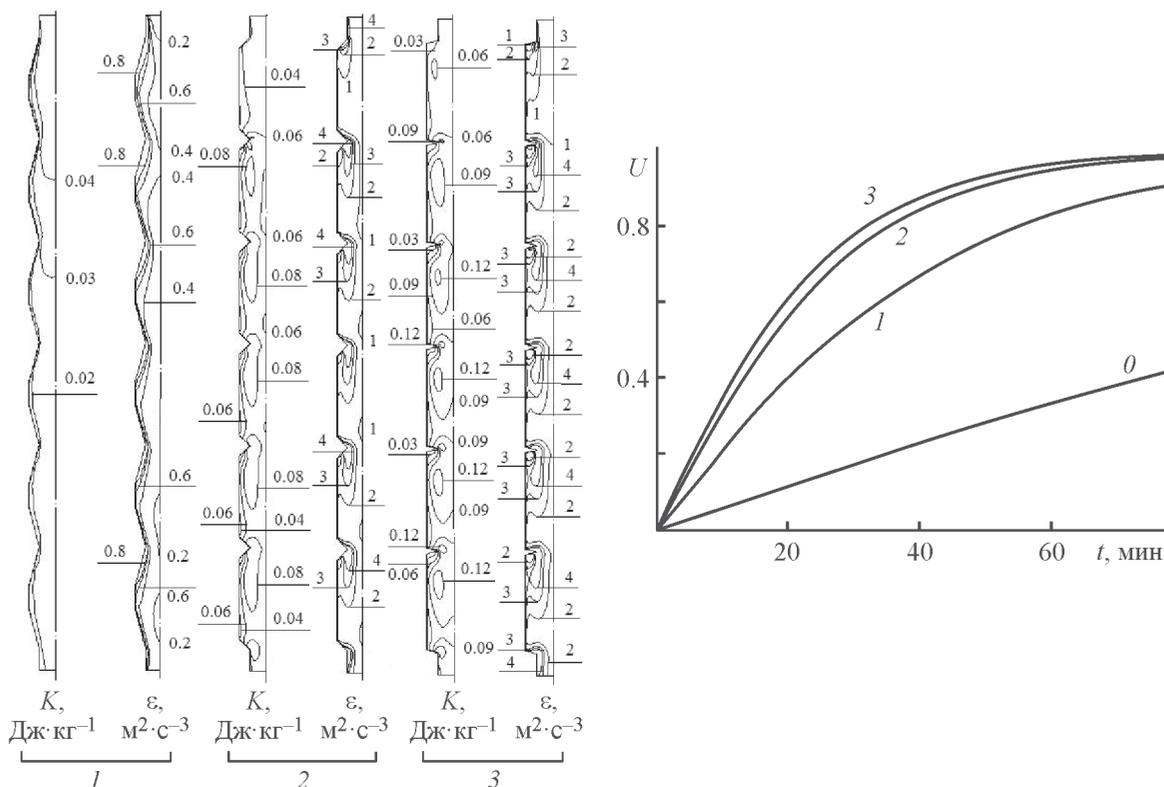


Рис. 5. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена.

$\alpha$  (град): 1 — 15, 2 — 45, 3 — 75.

Бимодальность распределения частиц каталитической системы по размерам после пропускания реакционной смеси со скоростью  $v = 0.9 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  через одно- или двухсекционный трубчатый турбулентный аппарат свидетельствует о том, что времени пребывания реакционной смеси в них недостаточно для создания единых областей диспергирования частиц в этих аппаратах. При увеличении  $n$  от 1 до 3 удельная поверхность частиц каталитической системы на выходе из трубчатого турбулентного аппарата увеличивается: до пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат —  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , при  $n = 1$  —  $0.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $n = 2$  —  $0.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $n = 3$  —  $0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Это приводит к увеличению концентрации центров роста и растущих на них активных цепей  $\left( \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$  и, очевидно, к увеличению скорости полимеризации  $\left( W = [M] \sum_j k_{pj} \sum_{i=1}^{\infty} [R_j(i)] \right)$ : угол наклона кинети-

ческой кривой 2 (рис. 6) увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.2 раза (скорость полимеризации бутадиена увеличивается в 1.2 раза), а угол наклона кинетической кривой 3 увеличивается по сравнению с углом наклона кинетической кривой 1 в 1.3 раза (скорость полимеризации бутадиена увеличивается в 1.3 раза). В трубчатых турбулентных аппаратах с тремя и более секциями, начиная с третьей секции, появляется единая область диспергирования (распределение частиц каталитической системы по размерам мономодально с  $r = 1.5 \text{ мкм}$ , а удельная поверхность частиц каталитической системы составляет в среднем  $0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), поэтому пропускание реакционной смеси через трубчатый аппарат с числом секций больше трех не приводит к существенному изменению скорости полимеризации бутадиена по сравнению с полимеризацией, перед проведением которой реакционную смесь пропускали через трехсекционный турбулентный аппарат (рис. 6).

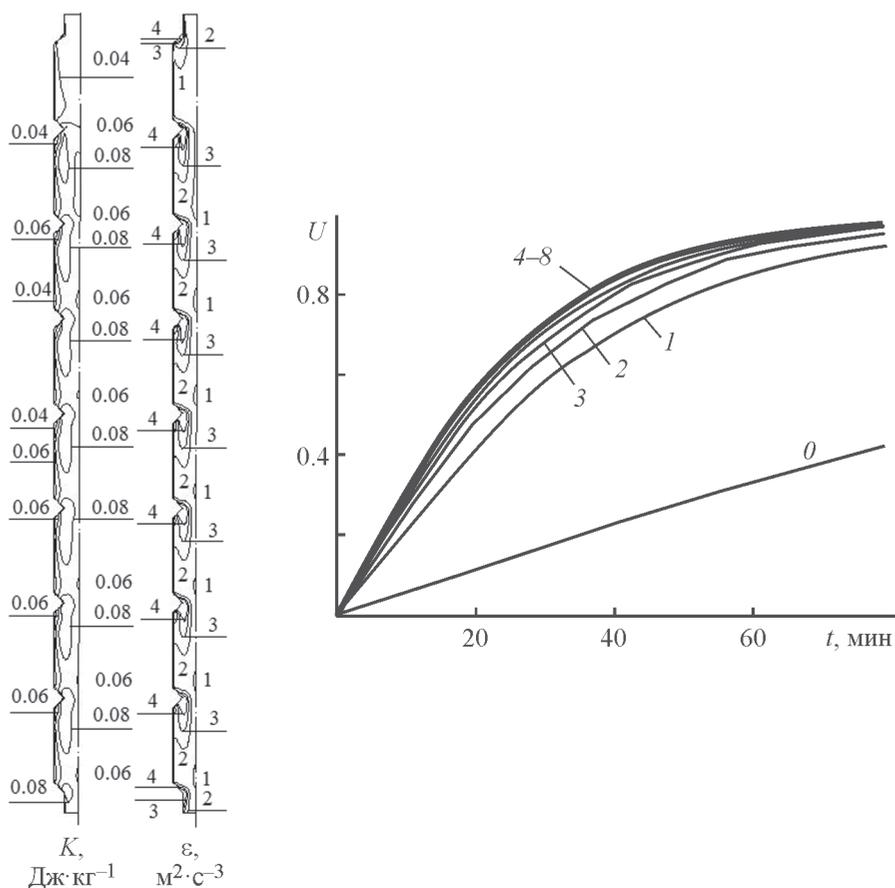


Рис. 6. Поля кинетической энергии турбулентности и скорости ее диссипации в осевом сечении трубчатого турбулентного аппарата и кинетические кривые полимеризации бутадиена (номера кинетических кривых соответствуют числу секций в трубчатом турбулентном аппарате, через который пропускали реакционную смесь перед полимеризацией).

### Выводы

Таким образом, на классическом модельном объекте ионно-координационной полимеризации в присутствии титановой микрогетерогенной каталитической системы Циглера–Натта — полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  — выявлено следующее.

1. Пропускание реакционной смеси через трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат независимо от его геометрических параметров и скорости подачи реакционной смеси в него приводит к увеличению скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией, проводимой без предварительного пропускания реакционной смеси через трубчатый турбулентный аппарат.

2. Чем выше скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат, больше отношение диаметра диффузора к диаметру конфузора, больше угол раскрытия диффузора, тем больше значения полей кинетической энергии турбулентности турбулентных вихрей и скорости ее диссипации в трубчатом турбулентном аппарате, больше степень диспергирования и удельная поверхность частиц каталитической системы, больше концентрация центров роста цепей на поверхности частиц каталитической системы и больше скорость полимеризации.

3. С увеличением числа секций трубчатого турбулентного аппарата появляется оптимальное время пребывания реакционной смеси в нем, начиная с которого турбулентность потока перестает оказывать влияние на размеры частиц каталитической системы и, следовательно, на скорость полимеризации.

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Терещенко Константин Алексеевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3611-9110>

Улитин Николай Викторович, д.х.н., проф., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6126-9941>

Шиян Дарья Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1514-3448>

Зиганшина Айгуль Саитовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9123-3851>

Захаров Вадим Петрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5997-1886>

### Список литературы

- [1] Novokshonova L. A., Zakharov V. A. Kinetics of olefin polymerization and active sites of heterogeneous Ziegler–Natta catalysts // *Adv. Polym. Sci.* 2013. V. 257. P. 99–134. DOI: 10.1007/12\_2013\_227.
- [2] Chumachenko N. N., Zakharov V. A., Bukatov G. D., Sergeev S. A. A study of the formation process of titanium–magnesium catalyst for propylene polymerization // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 469. P. 512–516. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.10.031.
- [3] Мингалеев В. З. Влияние размера частиц катализатора  $TiCl_4-Ali-Bu_3$  на вклад моно- и биметаллических активных центров в полимеризацию изопрена // *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57. № 1. С. 54–62. DOI: 10.7868/S045388111601010X [Mingaleev V. Z. Effect of the particle size of the  $TiCl_4-Ali-Bu_3$  catalyst on the contribution from mono and bimetallic active sites to the polymerization of isoprene // *Kinetics and Catal.* 2016. V. 57. N 1. P. 52–60. DOI: 10.1134/S0023158416010109].
- [4] Мингалеев В. З., Захаров В. П., Монаков Ю. Б. Полимеризация бутадиена на титановом катализаторе при формировании реакционной смеси в турбулентных потоках // *ЖПХ.* 2007. Т. 80. № 7. С. 1160–1164 [Mingaleev V. Z., Zakharov V. P., Monakov Yu. B. Polymerization of butadiene on a titanium catalyst in formation of a reaction mixture in turbulent flows // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 7. P. 1130–1134. DOI: 10.1134/S1070427207070233].
- [5] Мингалеев В. З., Захаров В. П., Ионова И. А., Мусин А. А., Урманчев С. Ф., Берлин Ал. Ал., Монаков Ю. Б. Кинетическая неоднородность титанового катализатора при интенсификации перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации бутадиена // *Высокомолекуляр. соединения.* 2008. Т. 50Б. № 12. С. 2174–2180 [Mingaleev V. Z., Zakharov V. P., Ionova I. A., Musin A. A., Urmancheev S. F., Berlin Al. Al., Monakov Yu. B. Kinetic nonuniformity of a titanium catalyst in the polymerization of butadiene: effect of intensifying stirring of the reaction mixture // *Polym. Sci. Ser. B.* 2008. V. 50. N 11–12. P. 351–355. DOI: 10.1134/S1560090408110122].
- [6] 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. P. 144–200.

[7] Терещенко К. А., Зиганшина А. С., Захаров В. П., Улитин Н. В. Моделирование физико-химической гидродинамики процесса получения бутадиенового каучука на каталитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , модифицированной в турбулентных потоках // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 87–96. DOI: 10.7868/S0207401X17050119 [Tereshchenko K. A.,

Ziganshina A. S., Ulitin N. V., Zakharov V. P. Modeling of the physicochemical hydrodynamics of the synthesis of butadiene rubber on the  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  catalytic system modified in turbulizing flows// Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. N 3. P. 504–512. DOI: 10.1134/S1990793117030101].

---