

УДК 541.127/.127.4+547.313.4

МАКРОКИНЕТИКА СУСПЕНЗИОННОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА В ТРУБЧАТОМ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

© 2019 г. К. А. Терещенко¹, Н. В. Улитин¹, *

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

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

Поступила в редакцию 13.01.2015 г.

После доработки 16.07.2018 г.

Принята к публикации 18.07.2018 г.

Математически описана макрокинетика процесса синтеза бутилкаучука, протекающего в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа (катионная суспензионная сополимеризация изобутилена с изопреном, катализатор — трихлорид алюминия, растворитель — метилхлорид, температура — выше 173 К). Оценено влияние скорости движения реакционной массы и диаметра реактора на молекулярно-массовые характеристики бутилкаучука.

Ключевые слова: бутилкаучук, изобутилен, изопрен, макрокинетика, молекулярно-массовые характеристики

DOI: 10.1134/S0040357118060167

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бутилкаучук производят в реакторах с многоярусным турбинным перемешивающим устройством в процессе катионной суспензионной сополимеризации изобутилена с изопреном (катализатор — трихлорид алюминия, растворитель — метилхлорид) при температурах выше 173 К [1]. Макрокинетика этого процесса описана нами теоретически в работах [2, 3]. Созданный в этих работах математический формализм включал в себя:

- а) уравнение неразрывности для несжимаемой жидкости [4];
- б) уравнения сохранения импульса вдоль трех осей координат [4];
- в) уравнение сохранения полной энергии сплошной среды [4];
- г) уравнения неразрывности по каждому компоненту, учитывающие кинетику химического процесса (уравнения построены на основе кинетической модели процесса синтеза бутилкаучука, созданной нами в работе [3]);
- д) уравнение переноса кинетической энергии турбулентности [5];
- е) уравнение переноса частоты турбулентных пульсаций [5].

Однако, будучи кинетически быстрым, процесс синтеза бутилкаучука может быть проведен в трубчатом турбулентном реакторе [6–9]. Такой метод проведения процесса синтеза бутилкаучука предпочтителен. Он позволяет значительно увеличить удельную производительность реактора. Но способ синтеза бутилкаучука в трубчатом турбулентном реакторе до сих пор не исследован. Поэтому

му в настоящее время весьма актуальны любые исследования макрокинетики процесса синтеза бутилкаучука в трубчатом турбулентном реакторе.

В связи с этим данная работа посвящена описанию при помощи представленного в работах [2, 3] математического формализма макрокинетики процесса синтеза бутилкаучука, реализуемого в трубчатом турбулентном реакторе. Цель работы — дать ответ на вопрос: “Каково влияние начальных условий процесса синтеза бутилкаучука в трубчатом турбулентном реакторе на молекулярно-массовые характеристики получаемого при этом продукта?”

МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА, ПРОТЕКАЮЩЕГО В ТРУБЧАТОМ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

В качестве объекта исследования выбрали трубчатый турбулентный реактор цилиндрического

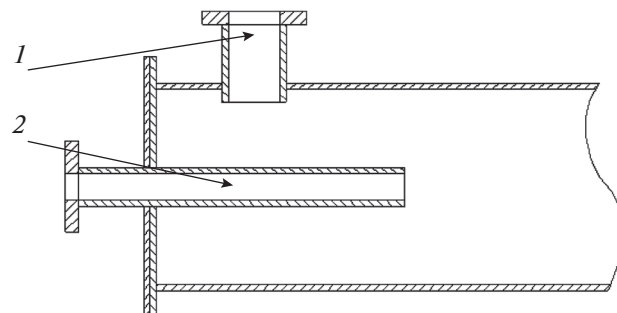


Рис. 1. Трубчатый турбулентный реактор цилиндрического типа: 1 — патрубок ввода мономеров; 2 — патрубок ввода катализатора.

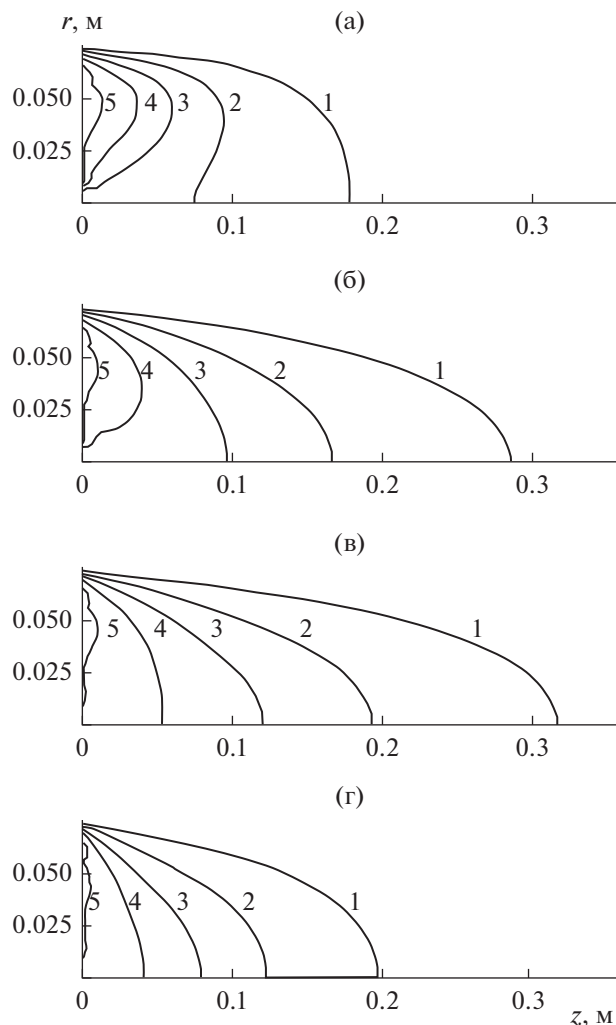


Рис. 2. Полученное в результате численного эксперимента на разработанном математическом формализме поле концентраций изобутилена (показан разрез реактора вдоль его оси) в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа (диаметр реактора $d = 0.15$ м) для процесса синтеза бутылкаучука при различных скоростях движения реакционной массы по реактору v : (а) — 1; (б) — 3; (в) — 6; (г) — 10 м/с; r — радиальная координата; z — осевая координата; числа вблизи изолиний показывают концентрацию изобутилена (моль/л).

типа (рис. 1) с центральным патрубком для ввода катализатора [9].

Из-за простоты конструкции такой реактор обладает всего двумя новыми факторами, способными влиять на процесс (по сравнению с процессом синтеза бутылкаучука в объемном реакторе с перемешивающим устройством [3]): скоростью течения реакционной массы v (при численных экспериментах задавали значения $v = 1, 3, 6, 10$ м/с) и диаметром реактора d (при численных экспериментах задавали значения 0.1, 0.15, 0.2 м).

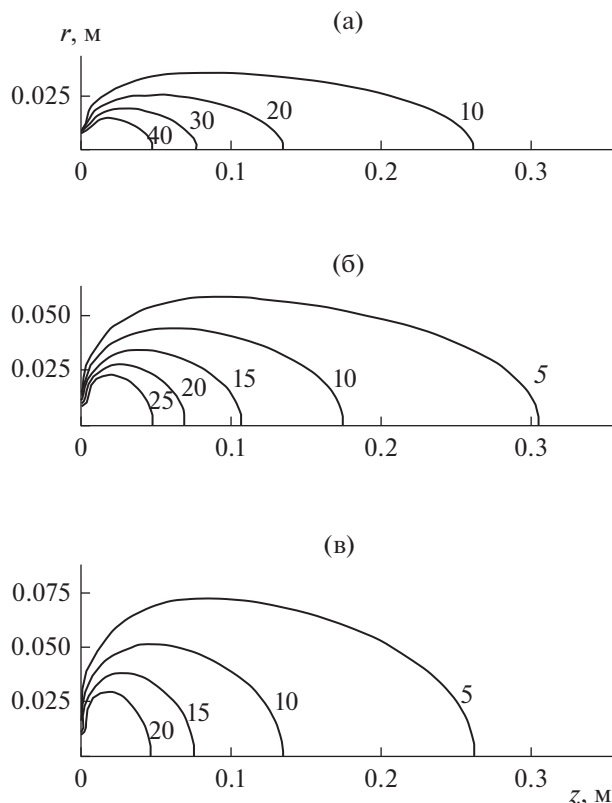


Рис. 3. Полученное в результате численного эксперимента на разработанном математическом формализме поле концентраций активных центров (показан разрез реактора вдоль его оси) в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа для процесса синтеза бутылкаучука (скорость движения реакционной массы $v = 3$ м/с) при различных диаметрах реактора d : (а) — 0.1; (б) — 0.15; (в) — 0.2 м; r — радиальная координата; z — осевая координата; числа вблизи изолиний показывают концентрацию активных центров (ммоль/л).

При проведении численных экспериментов с помощью математического формализма из работ [2, 3] (исходные вещества те же, описывалась макрокинетика процесса синтеза бутылкаучука, протекающего в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа), определили:

а) поля концентраций компонентов реакционной массы (рис. 2, 3);

б) молекулярно-массовые распределения бутылкаучука на выходе из реактора (рис. 4).

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением v и d происходит рост среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс бутылкаучука. В то же время с увеличением v и d наблюдается асимптотическое уменьшение коэффициента полидисперсности PD бутылкаучука до значения 2. Это

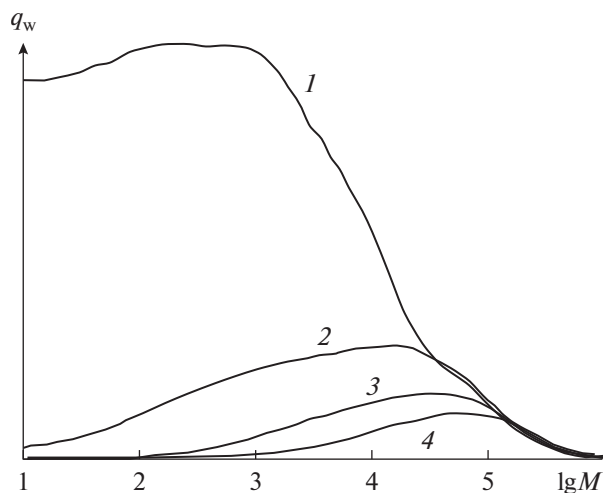


Рис. 4. Молекулярно-массовые распределения (q_w) бутилкаучука, полученного в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа; $d = 0.15$ м; $v = 1$ (1), 3 (2), 6 (3), 10 (4) м/с.

свидетельствует об увеличении скорости смешения компонентов реакционной массы и улучшении равномерности поля ее температур. На основе данных из табл. 1 можно сделать заключение, что бутилкаучук, получаемый в трубчатом турбулентном реакторе, имеет меньшие значения M_n и M_w и большие значения PD , чем бутил-

Таблица 1. Результаты численных экспериментов на математическом формализме макрокинетики процесса синтеза бутилкаучука, протекающего в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа

d , м	v , м/с	M_n	M_w	PD
0.1	1	1360	149000	110
	3	14500	134000	9.3
	6	36500	174000	4.8
	10	62900	224000	3.6
0.15	1	2060	137000	67
	3	22400	145000	6.5
	6	50800	200000	3.9
	10	82900	252000	3.0
0.2	1	2740	142000	52
	3	26300	161000	6.2
	6	59800	212000	3.5
	10	91700	257000	2.8

каучук, получаемый в реакторе с перемешивающими устройствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что бутилкаучук, получаемый в трубчатом турбулентном реакторе, обладает меньшими значениями M_n и M_w , чем его промышленный аналог, т.е. бутилкаучук, получаемый в трубчатом турбулентном реакторе, целесообразно использовать как нетвердеющий герметик. В случае разработки технологического процесса получения бутилкаучука в трубчатом турбулентном реакторе в основу технологии может лечь представленный в работах [2, 3] и апробированный в настоящей работе математический формализм макрокинетики процесса синтеза бутилкаучука, протекающего в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа. Это придает полученным результатам высокую практическую значимость.

Однако технологически перспективным для реализации процесса синтеза бутилкаучука является трубчатый турбулентный реактор диффузор-конфузорного типа [9], в котором развитая турбулентность образуется в результате резкого изменения геометрии реактора, а не высокой скорости потока. В связи с этим в дальнейших исследованиях планируется также исследовать макрокинетику процесса синтеза бутилкаучука, реализуемого в данном типе реактора.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d	диаметр трубчатого турбулентного реактора
M	молекулярная масса бутилкаучука
PD	коэффициент полидисперсности бутилкаучука
q	массовая доля
v	скорость течения реакционной массы, м/с

ИНДЕКСЫ

n	среднечисленный
w	среднемассовый (в случае долей — массовый)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sangalov Yu.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. Polymers derived from isobutylene. Synthesis, properties, application. Utrecht: VSP, 2001.

2. Терещенко К.А., Улитин Н.В. Прямая и обратная кинетические задачи для процесса синтеза бутилкаучука // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 637.
3. Терещенко К.А., Улитин Н.В. Расчет взаимосвязанных процессов химического превращения и теплообмена с учетом гидродинамики для процесса синтеза бутилкаучука // Каучук и резина. 2015. № 6. С. 40.
4. Pletcher R.H., Tannehill J.C., Anderson D. Computational fluid mechanics and heat transfer. Boca Raton: CRC Press, 2014.
5. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications // Am. Inst. of Aeronautics and Astronautics Journal. 1994. V. 32. № 8. P. 1598.
6. Berlin A.A., Minsker K.S., Prochukhan Yu.A., Yenikolopyan N.S. // Polymer-Plast. Tech. and Eng. 1991. V. 30. № 2–3. P. 253.
7. Minsker K.S., Zakharov V.P., Berlin A.A. // Russ. Pol. News. 2000. V. 5. № 3. P. 18.
8. Zakharov V.P., Minsker K.S., Shevlyakov F.B., Berlin A.A., Aleksanyan G.G., Rytov B.L., Konoplev A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 3. P. 1822.
9. Deberdeev R.Ya., Berlin A.A., Dyakonov G.S., Zakharov V.P., Monakov Yu.B. Fast Chemical Reaction in Turbulent Flows: Theory and Practice. Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd, 2013.