

На правах рукописи

ЗАХАРОВ ВАДИМ ПЕТРОВИЧ

**ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОМАССОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ
СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва – 2004 г.

Работа выполнена в Башкирском государственном университете и
Институте органической химии Уфимского научного центра РАН

Научный консультант: доктор химических наук, профессор

Минскер К.С.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Киреев В.В.

доктор химических наук, профессор
Матковский П.Е.

доктор химических наук, профессор
Прут Э.В.

Ведущая организация:

Институт биохимической физики им.
Н.М. Эмануэля РАН

Защита состоится « 8 » апреля 2004 г. в 11⁰⁰ час на заседа-
нии диссертационного совета Д 002.012.01 при Институте химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН

Автореферат разослан « 1 » марта 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Т.А. Ладыгина

2006-4
10431

216 4390

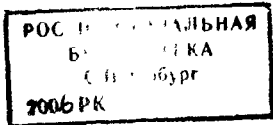
3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди приоритетных направлений развития химии полимеров важная роль принадлежит изучению закономерностей химических превращений, а также принципов формирования молекулярных характеристик образующихся продуктов с учетом процессов тепло- и массопереноса. Формирование в зоне реакции оптимальных условий, в первую очередь, однородных полей по концентрации реагентов и температуре позволяет интенсифицировать протекание химико-технологических процессов, определяет энерго- и ресурсосбережение, а также возможность создания компактные технологии высокой экологической безопасности. Разработка решений этих проблем особенно актуальна при реализации быстрых жидкофазных процессов, протекающих с высокими скоростями в диффузионной области и практически полностью в местах ввода реагентов. Применительно к производству полимеров это осложняется необходимостью работы с высоковязкими растворами, многостадийностью процессов, наличием границы раздела фаз, а также значительной зависимостью молекулярных характеристик от условий в зоне реакции. Кроме того, актуальной проблемой является получение полимерных продуктов, по качеству соответствующих мировым стандартам.

Впервые глубокие исследования в области реализации сверхбыстрых жидкофазных процессов проведены с помощью макрокинетического подхода к изучению закономерностей протекания катионной полимеризации изобутилена. Важным научным и прикладным результатом явился вывод о необходимости снижения габаритов реакционного аппарата до величин, соизмеримых с размерами зоны реакции, что привело к разработке малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в принципиально новом режиме квазиидеального вытеснения. Высокие экономические и социальные эффективности нового решения в аппаратурном оформлении быстрых химических реакций определяют актуальность расширения областей его реализации в производстве полимеров не только для полимеризационных процессов, но и при модификации полимеров, интенсификации тепломассообмена и др.

Основой эффективного протекания быстрых процессов при синтезе полимеров является необходимость создания в зоне реакции высокого уровня турбулентного смешения, определяющего условия для получения однородных по составу макромолекул. Как следствие, важным этапом при создании новых технологий является изучение закономерностей движения реакционной смеси и выявление количественных зависимостей, позволяющих создавать в зоне реакции интенсивное турбулентное смешение реагентов в одно- и двухфазных системах. Помимо этого требуется решение проблемы, связанной с регулированием температурного режима при реализации быстрых полимеризационных процессов с локальным выделением значительного количества тепла в зоне реакции за счет внешнего термостатирования, что в классических аппаратах смешения и вытеснения невозможно.



Работа выполнена в соответствии с планами программ 05 ГКНТ 12 «Разработка методов моделирования и расчета принципиально новых малогабаритных реакторов для осуществления быстрых химических реакций, эффективности теплопередачи и массообмена в турбулентных потоках с проведением опытных и промышленных испытаний» (№ 402-3.2/21.5(00)-П), ОХНМ РАН № 8-06/03 «Новые решения в области аппаратного оформления технологических процессов при проведении быстрых химических реакций» (№ 10002-251/ОХНМ-08/131-141/180603-733), Российского фонда фундаментальных исследований «Математическое моделирование расслоенных и многофазных течений в трубчатых аппаратах струйного типа» (проект 02-01-97913), а также ГНТП АН РБ на 1999-2001 гг «Катализаторы, химические технологии и материалы»; тема «Малогабаритные реакторы для химии и нефтехимии» (№ 01.990003748)

Цель и задачи работы. Целью работы являлось изучение закономерностей протекания процессов, лимитируемых тепломассопереносом, а также принципов формирования молекулярных характеристик получаемых продуктов в зависимости от условий в зоне реакции, что позволит выявить новые решения в области проведения быстрых процессов при синтезе и модификации полимеров в турбулентных потоках. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1. Изучение закономерностей протекания быстрых процессов при синтезе полимеров в турбулентных потоках применительно к а) полимераналогичным реакциям при модификации полимеров; б) полимеризационным процессам, протекающим в зависимости от активности катализаторов в широком интервале скоростей реакции; в) модификации микрогетерогенных каталитических систем за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора; г) разделению многостадийных полимеризационных процессов в присутствии катализаторов Циглера-Натта на быстрые и медленные стадии; 2. Разработка принципов увеличения уровня турбулентного смешения в зоне реакции при проведении быстрых процессов в одно- и двухфазных системах; 3. Выявление путей регулирования температурного поля в зоне реакции при формировании режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках в условиях внешнего термостатирования.

Научная новизна. Выявлены закономерности протекания быстрых полимераналогичных реакций при модификации полимеров, а также полимеризационных процессов, протекающих в зависимости от активности каталитической системы в широком интервале скоростей реакции роста цепи, в турбулентных потоках. Впервые обнаружена возможность получения и модификации микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта в зоне реакции диффузор-конфузорного типа при турбулентном движении реакционной смеси. Разработана теория разделения процессов (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта на быструю (формирование центров роста макромолекул и реакционной смеси) и медленную (непосредственно (со)полимеризация) стадии. Выявлены

закономерности течения одно- и двухфазных реакционных систем при синтезе полимеров в турбулентных потоках. Предложены принципы регулирования теплового режима в зоне реакции за счет внешнего теплоотвода при протекании быстрых полимеризационных процессов в турбулентном режиме.

Практическая значимость. Разработан и опробован в условиях опытно-промышленного и промышленного производства трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции для проведения реакции хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором, стадий приготовления однородной газожидкостной смеси и высокоактивных центров роста макромолекул в производстве СКЭП(Т) (экономический эффект в 1999 г. составил более 2,5 млн руб) (ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Получены аналитические формулы, пригодные для инженерных расчетов характеристик турбулентного смешения однофазных потоков и удельной поверхности контакта фаз при течении двухфазных систем в синтезе полимеров. Выявлены технологические пути регулирования теплового режима при протекании быстрых полимеризационных процессов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на Российской конференции «Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов» (Черноголовка, 1998), XVI и XVII Международном Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998; Казань, 2003); V Международной конференции «Наукоемкие химические технологии» (Ярославль, 1998), V и VI Международных конференциях «Нефтехимия» (Нижнекамск, 1999, 2002); Международной конференции «Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии» (Иваново, 1999), VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Пермь, 2000), II Международной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Уфа, 2001); VIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2001); Всероссийской конференции по каучуку и резине (Москва, 2002); Региональном научно-практическом семинаре РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности» (Казань, 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 38 статей, 3 патента РФ и тезисы 11 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 322 страницах машинописного текста и состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Содержит 19 таблиц, 109 рисунков. Библиография включает 277 наименований.

Автор выражает глубокую признательность академику Берлину Ал. Ал. за участие в постановке проблемы, руководстве работой и обсуждении результатов, а также академику Монакову Ю. Б. за внимание к работе и ее поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Разработка оптимальной геометрии реакционного аппарата при протекании быстрых процессов в синтезе полимеров

1.1. Турбулентное смешение однофазной реакционной смеси

Параметром, характеризующим степень однородности реакционной смеси и, как следствие, возможность получения качественного полимерного продукта, является коэффициент турбулентной диффузии. Результаты численного решения уравнений К-ε модели турбулентности показали, что при увеличении угла раскрытия диффузора γ от 5 до 30° , т.е. при переходе от аппарата цилиндрического типа (рис. 1,а) к диффузор-конфузорному (рис. 1,б) коэффициент турбулентной диффузии D_t возрастает практически в 3 раза, но при дальнейшем увеличении существенно не изменяется (рис. 2).

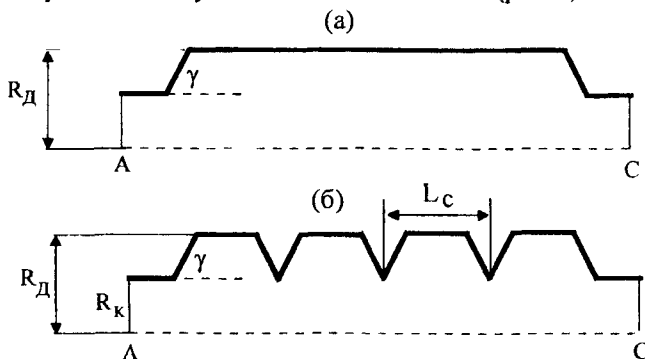


Рис. 1. Схема аппаратов цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типов. $d_d=2R_d$, $d_k=2R_k$ – диаметры диффузора и конфузора, соответственно, L_c – длина диффузор-конфузорной секции, АС – ось симметрии.

Обращает внимание постоянство D_t в периферийной и центральной областях аппарата (рис. 2), что определяет равенство характеристик турбулентного смешения реагентов в широком интервале значений γ и возможность создания однородных условий по сечению реакционного объема при синтезе полимеров. Усреднение D_t в этом случае происходит за счет того, что в периферийной области аппарата диффузор-конфузорного типа ($\gamma > 10^\circ$) конвективная скорость движения реакционной смеси ниже, чем в центральной части. При практической реализации быстрых процессов при синтезе полимеров целесообразно использовать реакционные аппараты диффузор-конфузорного типа с $\gamma = 20 \div 45^\circ$.

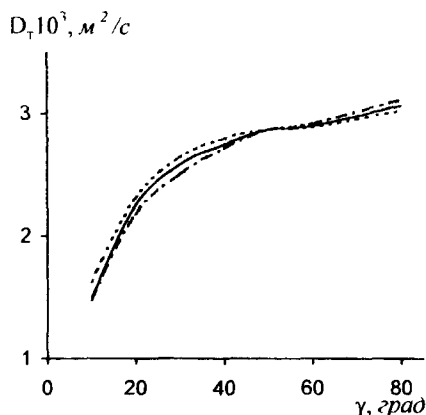


Рис. 2. Усредненные по объему реактора значения коэффициента турбулентной диффузии (рис. 1,б).

Периферия ----- , центр -.-.-.-.- , по всему объему —————

В цилиндрическом канале на степень однородности реакционной смеси по длине реактора значительное влияние оказывают начальные параметры турбулентности на входе, причем D_T снижается по мере удаления от точки ввода реагентов (рис. 3,а). Зона реакции в аппарате цилиндрического типа не должна превышать $(10-12)d_d$. Диффузор-конфузорный канал позволяет поддерживать высокие значения параметров турбулентности по всей длине зоны реакции (рис. 3,б). Оптимальными с точки зрения интенсификации турбулентного смешения реагентов на микроуровне в реакторе диффузор-конфузорного типа являются соотношения $L_c/d_d=1,7$ и $d_d/d_k=1,6$ (рис. 1,б), а его протяженность ограничивается только энергетическими затратами на течение реакционной смеси.

При теоретическом расчете и выборе оптимальной геометрии реактора в соответствии со спецификой протекающего быстрого процесса при синтезе полимеров обычно используют идеализированные модели смешения и вытеснения, которые определяются гидродинамической структурой движения реакционной смеси.

1.1.1. Распределение времен пребывания реагентов в аппаратах цилиндрического и диффузор-конфузорного типов

По виду распределений по временам пребывания реагентов в зоне реакции аппараты цилиндрической и диффузор-конфузорной конструкции характеризуются отклонением от режима идеального вытеснения, в первую очередь, за счет продольного перемешивания. Для описания режимов работы трубчатых турбулентных аппаратов использована диффузионная модель, в соответствии с

которой режиму идеального смешения соответствуют значения критерия Бо-денштейна $Bo \rightarrow 0$, а при достижении режима вытеснения - $Bo \rightarrow \infty$.

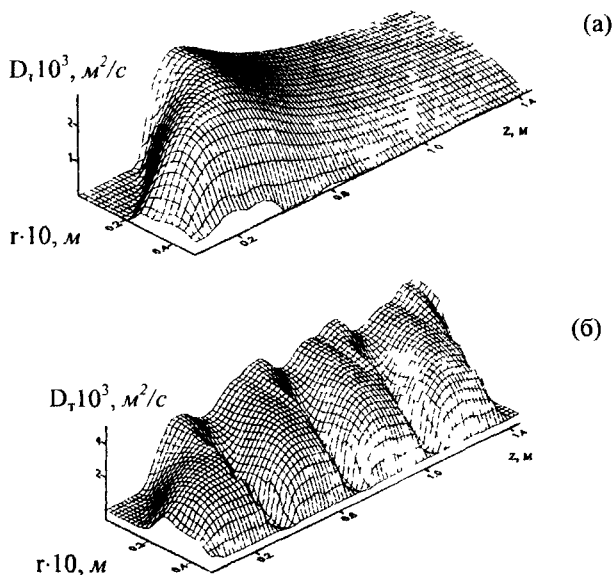


Рис. 3. Распределение коэффициента турбулентной диффузии D_t по объему аппарата цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типов ($Re=2 \cdot 10^5$, $d_d=0,05$ м, $V=4$ м/с, $\rho = 1000$ кг/м³; r, z – радиальная и продольная координаты).

В диффузор-конфузорном канале (рис. 1,б) с соосным вводом реагентов снижение L_c/d_d , диаметра d_d , а также увеличение степени профилирования зоны реакции d_d/d_k приближает гидродинамическую структуру движения реакционной смеси к режиму идеального смешения (низкие значения критерия Bo) (рис. 4). Таким образом, диффузор-конфузорные секции функционируют как статические турбулизирующие устройства, увеличивающие D_t (рис 3,б) и скорость продольного перемешивания (рис. 4), что позволяет создавать в зоне реакции условия для получения однородных по составу полимеров. Аппараты цилиндрического типа при соосном вводе реагентов с $d_d \geq 0,03$ м характеризуются высокой степенью приближения гидродинамической структуры движения реакционной смеси к режиму вытеснения (высокие значения Bo) (рис 4)

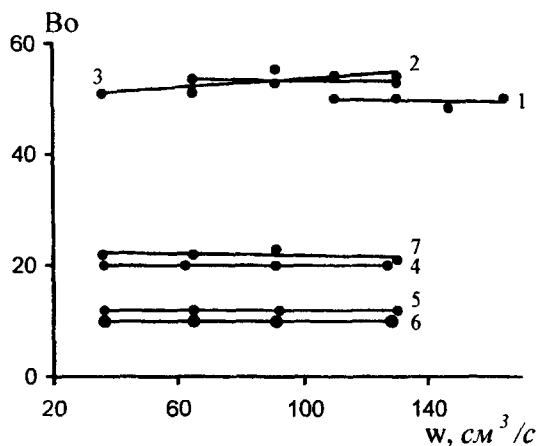


Рис. 4. Зависимость критерия Боденштейна Bo от скорости движения реакционной смеси w в аппаратах цилиндрического (1-3) и диффузор-конфузорного (4-7) типов. $d_d=0,024$ (4-6), $0,03$ (3,7), $0,04$ (2), $0,05$ (1) м; $d_k=0,008$ (6), $0,015$ (4,5), $0,019$ (7) м; $L_c=0,048$ (5,6), $0,06$ (7), $0,072$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

В случае радиального ввода реагентов, помимо геометрии канала и структуру движения реакционной смеси оказывает влияние соотношение скоростей ввода потоков w_1 (осевой) и w_2 (радиальный) (рис. 5). В этом случае в одном и том же реакционном объеме возможно формирование режимов с различной степенью приближения как к идеализированной модели смешения ($Bo \rightarrow 0$), так и вытеснения ($Bo \rightarrow \infty$), что в существующих реакторах химической технологии невозможно. Это, в первую очередь, связано с формированием в зоне реакции этого типа различных макроструктур фронтов смешения реагентов (плоский фронт, факел, занос и т.д.).

Различия между трубчатыми турбулентными аппаратами цилиндрической и диффузор-конфузорной конструкции определяют различные области их использования при проведении быстрых процессов в синтезе полимеров. Реакторы цилиндрического типа оптимальны при реализации сверхбыстрых полимеризационных процессов в режиме квазиидеального вытеснения (рис. 4), протекающих на 100% в местах ввода реагентов, где достигается максимальный уровень турбулентного смешения (рис. 3,а). Высокий уровень турбулентного смешения, а также его постоянство по объему аппарата (рис. 3,б) и, как следствие, высокая степень приближения к режиму идеального смешения (рис. 4) определяют перспективы использования аппарата диффузор-конфузорного типа для интенсификации тепломассообменных процессов как в однофазных, так и в многофазных средах при синтезе полимеров. Кроме того,

реактор диффузор-конфузорного типа позволяет значительно расширить возможности непрерывного трубчатого аппарата в области протекания быстрых процессов в высоковязких растворах полимеров

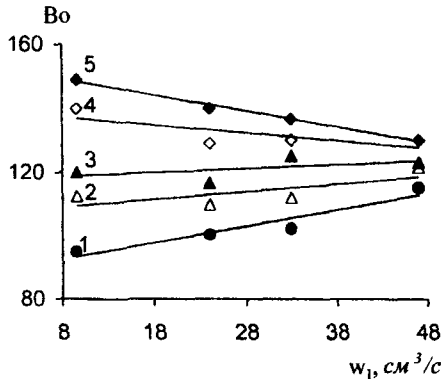


Рис. 5. Зависимость критерия Бодештейна от соотношения скоростей ввода осевого w_1 и радиального w_2 потоков реагентов в аппарате цилиндрического типа. $w_2=40$ (1); 47 (2); 57 (3); 67 (4); 80 (5) $\text{см}^3/\text{с}$. $d_d=0,023$ м, $L=1,1$ м.

1.1.2. Протекание быстрых процессов в высоковязких растворах полимеров

Высокая вязкость полимеризационных сред препятствует интенсивному перемешиванию реакционной массы, что при использовании объемных реакторов смешения является трудно решаемой проблемой. Выявлена возможность и предложен критерий $Re \geq Re_{кр} = 950 \pm 50$ (при $\gamma=30-60^\circ$) формирования в аппарате диффузор-конфузорного типа автомодельного режима течения растворов полимеров, когда нивелируется отрицательное влияние вязкости на характеристики турбулентного смешения. Реактор диффузор-конфузорного типа по сравнению с цилиндрическим ($Re_{кр} > 10^7$) значительно расширяет возможности использования трубчатых турбулентных аппаратов в сторону меньших скоростей потоков, т.е. больших времен пребывания реагентов и, соответственно, более медленных реакций. Возможность формирования автомодельной области течения реакционной смеси в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции позволила получить аналитические выражения для расчета средних значений коэффициента турбулентной диффузии D_t , удельной кинетической энергии турбулентности K , скорости ее диссипации ϵ , а также характерных времен турбулентного, микро- и мезосмешения: $D_t = (0,1 f_k^2 f_V d_k) / f_E$; $K = f_k^2 V_k^2$; $\epsilon = (f_E f^3 V_k^3) / d_k$; $\tau_{турб} = (11,1 f^2 f_E) / (f_k^2 f_V d_k)$; $\tau_{микро} = 17,3 (v d_k / (f_E f^3 V_k^3))^{1/2}$; $\tau_{мезо} = (f^2 d_k / (f_E f^3 V_k^3))^{1/3}$, где $f = f(\gamma)$,

$f_k(f_E)=f(d_k/d_k; L_c/d_k)$, ν - кинематическая вязкость. Видно, что в автомодельной области характеристики и характерные времена турбулентного смешения в аппарате диффузор-конфузорного типа находятся по простым формулам, пригодным для инженерных расчетов оптимальной геометрии реактора.

В общем случае, для оптимального протекания процессов при синтезе полимеров, лимитируемых массообменом, должно выполняться соотношение $\tau_x > \tau_{турб} > \tau_{мезо} > \tau_{микро}$. Лимитирующей стадией гомогенизации реагентов в зоне реакции является крупномасштабный турбулентный перенос (автомодельный режим). Вместе с тем, увеличение вязкости и уменьшение плотности исходных реагентов (рис. 6) при протекании быстрых полимеризационных процессов могут привести к тому, что гомогенизация реакционной смеси будет лимитироваться молекулярной диффузией, что часто встречается при работе с растворами полимеров. Получен критерий нарушения автомодельного режима течения реакционной смеси при изменении физических характеристик реагентов (вязкости μ и плотности ρ): $\mu/\rho > (0,41/f_E^3 fV_k)/(f_k^4 d_k^3)$. Оптимизировать условия в зоне реакции в этом случае можно за счет повышения линейной скорости движения реакционной смеси в соответствии с соотношениями $\tau_{турб} \sim 1/V$, $\tau_{мезо} \sim 1/V$, $\tau_{микро} \sim 1/V^{1,5}$, что также позволяет значительно увеличить и производительность процесса.

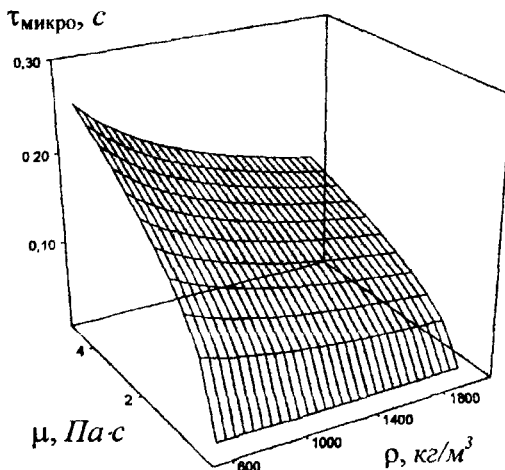


Рис. 6. Зависимость характерного времени микросмешения $\tau_{микро}$ от плотности и вязкости реакционной смеси. $\gamma=45^\circ$, $d_k=0,025$ м, $d_d/d_k=2$, $L_c/d_k=3$, $V_k=4$ м/с.

Таким образом, изменяя геометрию (дизайн) реактора диффузор-конфузорного типа, динамику движения и физические параметры жидких потоков реагентов, можно оптимизировать значения характеристик турбулентного

смешения в соответствии со спецификой протекающего процесса, лимитируемого массообменом.

При синтезе полимеров имеется значительное число процессов, протекающих в условиях разделения фаз, в частности, в системах «жидкость - жидкость» (высоковязкий раствор полимера - низкомолекулярная жидкость), «жидкость-газ» (полимераналогичные процессы) и «жидкость-твердое тело» (каталитическая полимеризация). Особенностью таких процессов является необходимость быстрого переноса вещества из одной фазы в другую через разделяющую поверхность за счет массообмена, т.е. снятия диффузионных ограничений.

1.2. Турбулентное смешение двухфазной реакционной смеси

Предложен метод расчета характеристик турбулентного смешения при течении многофазных потоков в аппарате диффузор-конфузорного типа, позволяющий оценивать качество получаемых дисперсных систем «жидкость-жидкость» и «жидкость-газ». На этой основе получена аналитическая зависимость для расчета скорости диссипации удельной кинетической энергии турбулентности ϵ дисперсной среды и максимального диаметра частиц дисперсной фазы $d_{\text{кр}} = 0,1(\sigma/\rho_1)^{0,6} \epsilon^{-0,4}$ при течении реакционной смеси в турбулентном режиме. Изучены закономерности увеличения поверхности контакта фаз и, как следствие, снятия диффузионных ограничений при протекании быстрых процессов в синтезе полимеров за счет изменения геометрии реактора и способа ввода реагентов в системах «жидкость-жидкость».

1.2.1. Влияние геометрии аппарата

Наиболее распространенным способом усреднения размеров частиц при эмульгировании в турбулентном режиме является расчет объемно-поверхностного диаметра $d_{32} = m_i d_i^3 / \sum m_i d_i^2$, где m_i – число частиц с диаметром d_i . Объемно-поверхностный диаметр позволяет рассчитать удельную поверхность сферических частиц дисперсной фазы $F = 6/d_{32}$.

Экспериментально показано, что увеличение скорости движения двухфазной реакционной смеси w и количества диффузор-конфузорных секций от 1 до 4 приводит к снижению диаметра d_{32} частиц дисперсной фазы. В случае быстрых реакций при синтезе полимеров это позволяет интенсифицировать процесс переноса реагентов через разделяющую поверхность, т.е. снизить диффузионные ограничения. 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. 7), которая аппроксимируется уравнением: $d_{32} = 4,74 \exp(-0,011 \cdot w)$. 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 реакционной смеси, сверху –

энергетическими затратами, возникающими вследствие увеличения перепада давления в соответствии с соотношением $\Delta p \sim w^2$. В частности, соотношению $d_d/d_k=3$ соответствует интервал $44 < w < 80 \text{ см}^3/\text{с}$, а $d_d/d_k=1,6$ - $80 < w < 180 \text{ см}^3/\text{с}$, причем дальнейшее увеличение скорости движения реакционной смеси ($w > 180 \text{ см}^3/\text{с}$) определяет необходимость дальнейшего уменьшения соотношения d_d/d_k (рис. 7) вплоть до $d_d/d_k=1$, т.е. в этом случае эффективным является аппарат цилиндрического типа.

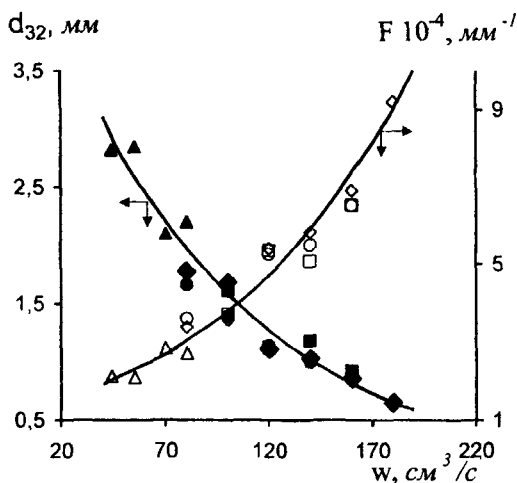


Рис. 7. Зависимость объемно-поверхностного диаметра частиц дисперсной фазы d_{32} и удельной поверхности контакта фаз F от геометрии аппарата диффузор-конфузорного типа ($d_k=0,024 \text{ м}$) и скорости движения реакционной смеси. $d_d/d_k=1,6$; $L_c/d_d=2$ ($\blacklozenge$); $d_d/d_k=2$; $L_c/d_d=2$ ($\blacksquare$); $d_d/d_k=3$; $L_c/d_d=2$ ($\blacktriangle$); $d_d/d_k=1,6$; $L_c/d_d=3$ ($\bullet\circ$).

Таким образом, в аппарате диффузор-конфузорного типа, по сравнению с цилиндрическим, поток, в котором дисперсная фаза равномерно распределена по реакционному объему, формируется при более низких скоростях движения реагентов. Помимо геометрии канала в трубчатых турбулентных аппаратах на удельную поверхность двухфазной реакционной смеси при синтезе полимеров существенное влияние оказывает способ ввода реагентов.

1.2.2. Влияние способа ввода реагентов

Зависимость диаметра капель d_{32} от объемной скорости движения реакционной смеси w имеет экспоненциальный вид (рис. 7) и с достаточно высокой

корреляцией спрямляется в логарифмических координатах $\ln(d_{32})=f(w)$ (рис. 8). На этой основе получены количественные закономерности по влиянию объемной скорости движения реакционной смеси w на размер дисперсных включений в зависимости от способа ввода реагентов

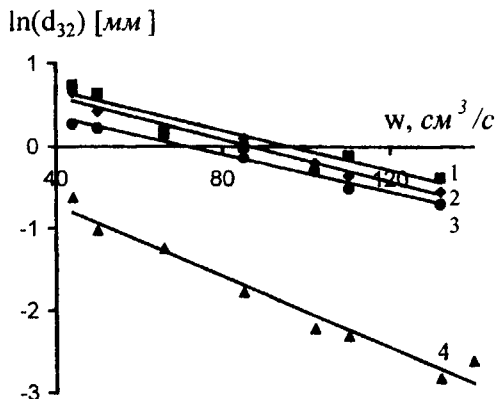


Рис. 8. Зависимость $\ln(d_{32})$ от w в аппарате диффузор-конфузорного типа. $d_d/d_k=1,6$, $L_c/d_d=2$; $d_1=5$ (4), 10 (1-3) мм; $d_2=0,8$ (3,4), 1 (2), 3 (1) мм.

Увеличение соотношения диаметров осевого (сплошная фаза) и радиального (дисперсная фаза) потоков d_1/d_2 при $d_1=\text{const}$ приводит к снижению d_{32} . Это происходит вследствие того, что конечный размер частиц дисперсии определяется первоначальным диаметром капель, зависящим от d_2 . Существенное влияние на удельную поверхность контакта фаз при течении реакционной смеси 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 в 2 раза) приводит к получению систем с минимальным в условиях эксперимента размером капель дисперсной фазы (рис. 8). Значительное снижение размеров частиц дисперсии в этом случае определяется при сравнимой производительности процесса увеличением в 4 раза линейной скорости движения дисперсионной среды в патрубке d_1 , что увеличивает интенсивность сдвиговых деформаций на дисперсные включения при их радиальном вводе.

В случае формирования достаточно мелкодисперсных систем в местах ввода исходных потоков (рис. 9, кр. 3,4) размер частиц дисперсии практически не меняется по длине реактора. В этом случае диффузор-конфузорный канал, обеспечивающий постоянно высокого уровня турбулентного смешения по мере удаления от точки ввода исходных реагентов (рис. 3, б), поддерживает значение удельной поверхности контакта фаз на постоянном уровне за счет

предотвращения расслаивания реакционной смеси. При сравнительно больших диаметрах d_2 в местах ввода реагентов формируются крупные частицы (рис. 9, кр. 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. Использование аппарата цилиндрического типа в этом случае приводит к расслаиванию реагентов и замедлению скорости реакции.

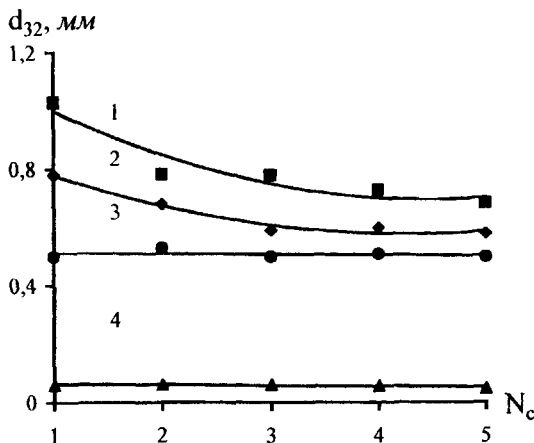


Рис. 9. Зависимость объемно-поверхностного диаметра d_{32} от числа секций N_c . Обозначения см. рис. 8.

1.2.3. Разделение двухфазной реакционной смеси при протекании быстрых процессов в синтезе полимеров

В аппарате цилиндрического типа практически всегда существует область расслоенного течения (II₁, рис. 10), которая сужается при увеличении w . В диффузор-конфузорном канале расслоенное течение реакционной смеси формируется в достаточно узкой области при низких скоростях движения реагентов ($w < 50 \text{ см}^3/\text{с}$) (II₂, рис. 10) (нижний предел по производительности).

Отличительной особенностью аппаратов диффузор-конфузорного типа является то, что снижение удельной поверхности реагирующих фаз наблюдается и при высоких скоростях движения реакционной смеси (верхний предел по производительности процесса). При значительных различиях в значениях плотности сплошной ρ_1 и дисперсной ρ_2 фаз и $\rho_1 < \rho_2$ (например, система «жидкость-твердое тело») в периферийной части зоны реакции наблюдается понижение объемной доли дисперсной фазы α_2 за счет центробежных сил (рис. 11). В случае $\rho_1 > \rho_2$ (система «жидкость-газ») в зоне циркуляции наблюдается повышение

объемной доли дисперсной фазы. При незначительном различии в плотностях сплошной и дисперсной фаз ($\rho_1 \approx \rho_2$), а также в узком сечении аппарата сепарирующего эффекта не наблюдается и дисперсная фаза равномерно распределена по объему реактора (рис. 11).

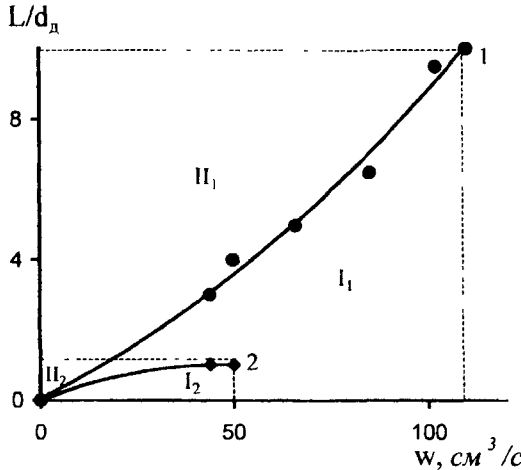


Рис. 10. Области однородного (I) и расслоенного (II) течения в аппаратах цилиндрического (I_1, II_1) ($d_d=0,024$ м, $L=0,6$ м) и диффузор-конфузорного (I_2, II_2) ($d_d/d_k=1,6$, $L_c/d_d=2$) типов.

Таким образом, в аппаратах диффузор-конфузорного типа, по сравнению с цилиндрическими, расслоенное течение при низких скоростях движения потоков наблюдается в достаточно узкой области ($V < 0,1$ м/с). Однородный поток в аппаратах цилиндрической конструкции формируется при высоких линейных скоростях движения реакционной смеси ($V > 0,7$ м/с). Выявлена возможность возникновения в периферийной части трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции сепарирующего эффекта при высоких линейных скоростях ($V > 16$ м/с) и значительном различии в плотностях реагентов.

Разработанные закономерности турбулентного смешения одно- и двухфазных потоков позволяют существенно углубить и расширить раздел теоретической технологии, касающийся протекания быстрых процессов при синтезе полимеров в турбулентном режиме. Однако, необходим поиск решений другой важной научной и прикладной проблемы, связанной с регулированием профиля температуры в зоне реакции с внешним термостатированием при протекании быстрых полимеризационных процессов.

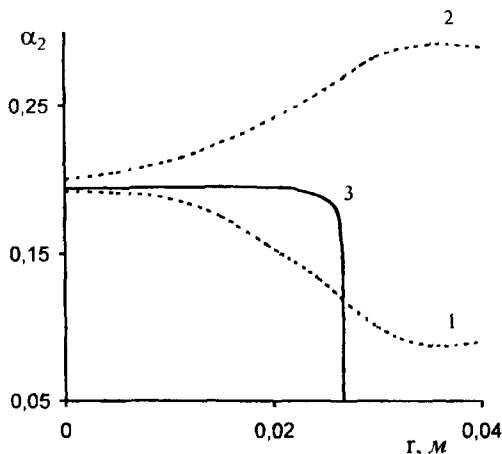


Рис. 11. Распределение объемной доли дисперсной фазы α_2 по радиусу аппарата r в диффузорной (1,2) и конфузорной (3) частях. Плотность дисперсионной среды $\rho_1 = 6,9$ (1,3); 1111 (2) кг/м^3 . Плотность дисперсной фазы $\rho_2 = 640$ (1,3); 0,69 (2) кг/м^3 . ($d_d=0,04$ м, $d_k=0,025$ м, $L_c=0,08$ м, $V=16$ м/с).

2. Внешний теплосъем при протекании быстрых полимеризационных процессов в турбулентном режиме

2.1. Формирование в зоне реакции квазиизотермических условий

Формирование в турбулентных потоках режима квазиидеального вытеснения, когда зона реакции достигает теплообменных поверхностей, определило возможность создания квазиизотермических (изотермических в поперечном сечении аппарата) условий и эффективность внешнего термостатирования. Получены количественные закономерности, позволяющие создавать в зоне реакции квазиизотермические условия в зависимости от кинетических параметров химического процесса и физических характеристик реагентов.

Химический процесс, в частности, его кинетические параметры (константа скорости реакции) вносят заметный вклад в условия формирования режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках (рис. 12). Это проявляется в снижении соотношений линейных скоростей ввода осевого и радиального потоков V_1/V_2 , необходимых для формирования квазиизотермических условий в зоне реакции (рис. 12) с увеличением k в соответствии с зависимостью $V_1/V_2 = -0,07 \lg k + 1,6$ ($2 < \lg k < 9$). Повышение плотности растворов катализатора и/или мономера приводит к снижению требуемых соотношений V_1/V_2 ,

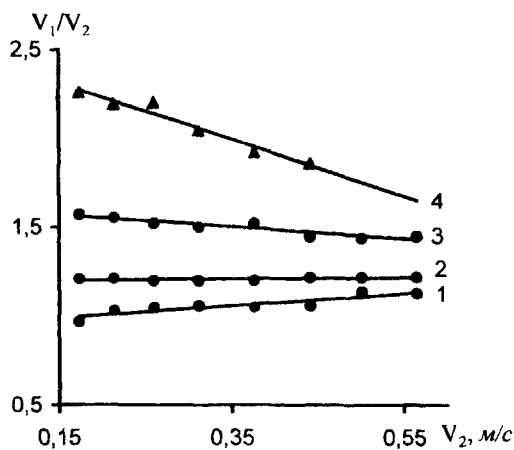


Рис. 12. Условия формирования режима квазиидеального вытеснения при протекании реакций второго порядка с константами скорости $k=10^{2+1}$ (1); 10^4 (2); 10^2 (3) л/моль·с и смешении нейтральных потоков (4). $d_1/d_2 \approx 0.44$.

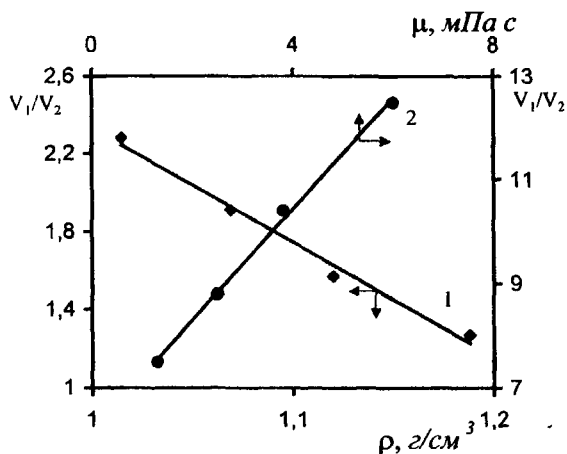


Рис. 13. Условия формирования режима квазиидеального вытеснения в зависимости от плотности ρ (1) и вязкости μ (2) реагентов

при которых формируется режим квазиидеального вытеснения (рис. 13) Повышение же вязкости реагентов сопровождается ростом соотношения V_1/V_2 , т.е. для формирования квазиизотермических условий в зоне реакции реагенты следует подавать с большей скоростью осевого потока (рис. 13). Характер влияния плотности и вязкости на условия формирования квазиизотермического режима при протекании быстрого полимеризационного процесса определяется зависимостями: $V_1/V_2 = -5,9\rho + 8,2$ ($d_1/d_d = 0,44$); $V_1/V_2 = 1,1\mu + 6,2$ ($d_1/d_d = 0,13$)

Гарантированное формирование режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках и квазиизотермических условий в зоне реакции при протекании быстрых полимеризационных процессов определяет эффективность внешнего термостатирования.

2.2. Пути регулирования теплового режима за счет внешнего теплосъема

При совместном решении уравнений теплового баланса и теплопередачи, а также в условиях постоянства температуры хладагента $T_x = \text{const}$, равенства коэффициентов теплопередачи через стенку K и теплоотдачи α реакционной смеси получено уравнение для расчета перепада температуры ΔT в зоне реакции при протекании быстрого полимеризационного процесса в условиях внешнего теплосъема:

$$\Delta T = T_{ад} - T_p = (T_{ад} - T_x)[1 - \exp(-2\alpha L_{охл}/\rho C_p RV)],$$

где $T_{ад}$ – адиабатический подъем температуры в зоне реакции радиусом R , T_p – температура в зоне реакции на расстоянии $L_{охл}$ от точки ввода реагентов, C_p , V – теплоемкость и линейная скорость движения реакционной смеси.

Используя для нахождения коэффициента теплоотдачи теорию подобия, получено выражение для расчета длины зоны охлаждения реакционной смеси до температуры T_p при протекании быстрого химического процесса в турбулентных потоках:

$$L_{охл} = [|\ln(1 - (T_{ад} - T_p)/(T_{ад} - T_x))| R^{1,2} C_p^{0,7} \mu^{0,5} \rho^{0,2} V^{0,2}] / 0,04 \lambda^{0,7},$$

где λ – коэффициент теплопроводности реакционной смеси.

Эффективным способом регулирования теплового режима при протекании быстрых полимеризационных процессов в турбулентном режиме является снижение R (рис. 14), что, однако, приводит к уменьшению производительности процесса. Для более радикального улучшения параметров, необходимых для эффективного протекания быстрых химических процессов, целесообразно использовать аппараты, состоящие из N потоков малого диаметра, омываемых хладагентом (модель кожухотрубчатого теплообменника).

Дробление зоны реакции на N потоков при сохранении общего сечения аппарата и производительности процесса позволяет в $N^{0,6}$ раз снизить протяженность зоны охлаждения $L_{охл}$, тем не менее, это часто не решает проблему локального перегрева реакционной смеси в местах ввода реагентов. Поэтому во избежание недопустимого адиабатического разогрева реакционной смеси при протекании быстрых химических процессов необходимо по возможности

использовать «зонную» модель, представляющую последовательное соединение нескольких независимых зон реакции, разделенных зонами охлаждения. Создание технологичных процессов обеспечивается комбинацией «зонной» модели и дробления зоны охлаждения на N потоков (табл. 1).

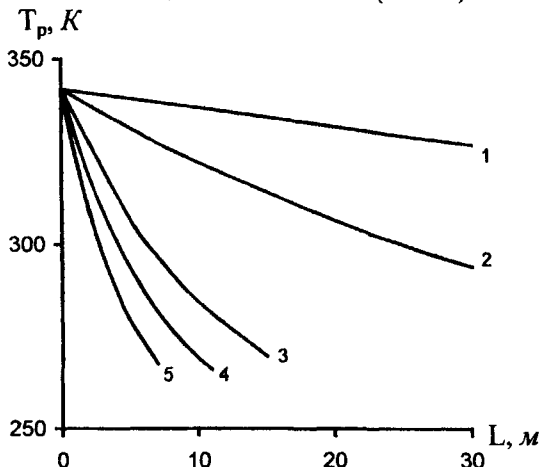


Рис. 14. Изменение температуры в зоне реакции T_p по длине L в условиях внешнего теплосъема. $R=0,2$ (1), $0,06$ (2), $0,02$ (3), $0,014$ (4), $0,01$ (5) м. $T_x=243$ K, $V=1$ м/с, $T_0=273$ K.

Таблица 1

Температурный режим и параметры зоны охлаждения при полимеризации изобутилена в турбулентном режиме. ($T_0=253$ K, $C_A=2$ моль/л, $k_p=10^6$ л/моль·с, $k_t=17,5$ с⁻¹, $V=1$ м/с, $T_p=253$ K, $T_x=243$ K)

Показатель	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
Выход, %	99,5	32,5	65	97,5	99,5
$\Delta T_{ад}$	92	30	30	30	2
L_x , м	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057
$L_{охл}$, м	424	7* (253,2)**	7 (253,2)	7 (253,2)	0,15 (33,3)
$L_{общ}$, м	424	21,6* (793)**			

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

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

Существенно интенсифицировать внешний теплосъем при протекании быстрых полимеризационных процессов можно за счет использования аппаратов диффузор-конфузорного типа.

2.3. Интенсификация конвективного теплообмена в аппаратах диффузор-конфузорного типа

Интенсивный турбулентный тепломассоперенос в аппаратах диффузор-конфузорного типа (рис. 1,б) обеспечивает увеличение эффективности конвективного теплообмена при протекании быстрых химических процессов. В частности, при сравнимых временах пребывания реакционной смеси в реакторе диффузор-конфузорного типа по сравнению с цилиндрическим перепад температуры по длине аппарата в 1,5-1,7 раз выше (рис. 15). В то же время, для достижения одного и того же значения $\Delta T_{\text{охл}}$ время пребывания реагентов в зоне реакции диффузор-конфузорного типа до 2 раз меньше, что снижает вероятность протекания побочных реакций при реализации быстрых полимеризационных процессов в турбулентном режиме. Кроме того, удельная производительность процесса в реакторе диффузор-конфузорного типа в 1,3-1,4 раза выше, по сравнению с цилиндрическим, без снижения интенсивности теплосъема (рис. 15).

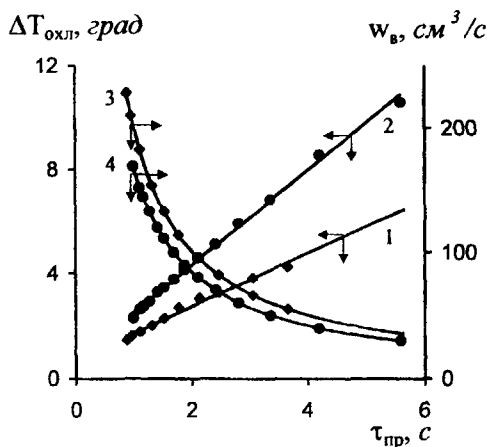


Рис. 15. Зависимость перепада температуры $\Delta T_{\text{охл}}$ (1,2) и объемного расхода w_v (333 К) (3,4) реакционной смеси от времени пребывания $\tau_{\text{пр}}$ реагентов в реакторе цилиндрического (1,3) и диффузор-конфузорного (2,4) типов. Расход хладагента $w_k = 130 \text{ см}^3/\text{с}$ (277-280 К), $d_d = 0,016 \text{ м}$, $d_d/d_k = 2$, $L_c/d_d = 2$, $L = 1 \text{ м}$.

Полученные результаты объясняются тем, что в аппарате диффузор-конфузорного типа возрастает коэффициент теплопередачи (рис. 16,а) Диффузор-конфузорный канал характеризуется низкими значениями критерия Боденштейна $Bo \sim 25 \div 45$ и приближением гидродинамической структуры движения реакционной смеси к режиму идеального смешения, чему соответствует высокая скорость процессов теплообмена ($K=600 \div 650 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град})$) (рис. 16,а) Зона реакции цилиндрического типа характеризуется высокими значениями критерия $Bo=60 \div 100$ (приближение к режиму вытеснения) и, как следствие, сравнительно низкой скоростью теплообмена ($K=350 \div 460 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град})$) (рис. 16,а). Выявлена качественная взаимосвязь коэффициента теплопередачи (теплоотдачи) с гидродинамической структурой движения реакционной смеси, которая характеризуется критерием Bo , что определяет возможность использования метода получения кривых отклика для моделирования процессов теплообмена при протекании быстрых химических процессов. Преимущество использования реактора диффузор-конфузорного типа для интенсификации внешнего теплосъема при осуществлении полимеризационных процессов проявляется и при изменении скорости движения хладагента (рис. 16,б).

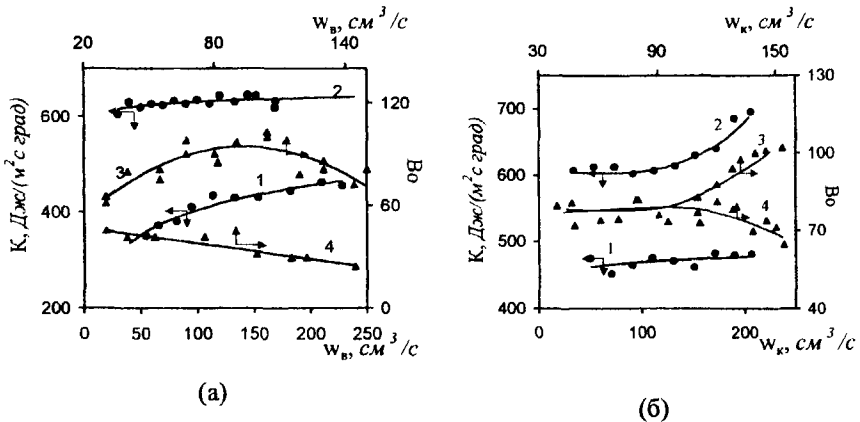


Рис. 16. Зависимость коэффициента теплопередачи K (1,2) и критерия Боденштейна Bo (3,4) от скорости движения реакционной смеси w_r (а) и хладагента w_k (б) в реакторе цилиндрического (1,3) и диффузор-конфузорного (2,4) типов. $T_{ад}-T_x=53 \div 56 \text{ град}$.

Таким образом, разработанные закономерности регулирования температурного режима за счет внешнего теплосъема позволяют создавать в зоне реакции при протекании быстрых полимеризационных процессов однородные поля по температуре и определяют возможность синтеза качественных продуктов

Результаты, полученные при изучении закономерностей турбулентного смешения одно- и двухфазных систем, а также регулирования теплового режима в зоне реакции, позволили разработать новые технологические решения для быстрых химических процессов в турбулентном режиме при синтезе полимеров и создать непрерывные энерго- и ресурсосберегающие технологии на базе трубчатых турбулентных аппаратов

3. Некоторые решения в области проведения быстрых процессов в турбулентном режиме при синтезе полимеров

3.1. Галогенирование бутилкаучука

На примере хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором выявлена возможность реализации в турбулентных потоках не только быстрых полимеризационных процессов, но и полимераналогичных реакций модификации полимеров

Принципиальным с точки зрения возможности реализации нового непрерывного способа получения хлорбутилкаучука является численное значение характерного времени химической реакции, которое экспериментально оценено при реализации процесса в трубчатом турбулентном аппарате. При введении в реактор диффузор-конфузорного типа $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ раствора бутилкаучука и $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ азотно-хлорной смеси (5:1 *объемн.*) линейная скорость движения реакционной смеси составила $V=0,3 \text{ м/с}$ и, соответственно, время пребывания $\tau_{\text{пр}} \approx 6 \text{ с}$. Ввиду того, что проскок непрореагировавшего хлора отсутствовал, то конверсия по реагентам составляла более 99% и время химической реакции $\tau_{\text{х}}$ меньше времени пребывания реакционной смеси в аппарате $\tau_{\text{пр}}$.

Опытно-промышленные испытания показали, что несмотря на высокую экзотермичность процесс хлорирования бутилкаучука ($q=184 \text{ кДж/моль}$) тепловой режим в зоне реакции проблем не вызывает, что подтверждается расчетом. Даже при адиабатическом режиме работы трубчатого турбулентного реактора-хлорагора (без теплосъема) рост температуры в зоне реакции при хлорировании бутилкаучука (12-15% раствор) молекулярным хлором в турбулентном режиме не превышает $2 \pm 1^\circ$. Можно считать, что процесс протекает в квазизотермических условиях и не требует внешнего или внутреннего теплосъема, а также специальных перемешивающих устройств.

Разработанная геометрия реактора диффузор-конфузорного типа с учетом возможности формирования автомодельного режима течения двухфазной реакционной смеси с постоянно обновляющейся поверхностью, обеспечивает равномерное распределение газообразного хлора по реакционному объему и, как следствие, получение стабильного по составу полимера (табл. 2).

Однородность образцов хлорбутилкаучука, полученных в турбулентных потоках, увеличивается практически в 3 раза. Кроме того, галогенирующим

агентом может быть также бром, а в турбулентном режиме легко галогенируются другие эластомеры, в частности, сополимеры этилена и пропилена. В технологической схеме производства хлорбутилкаучука трубчатые турбулентные аппараты струйного типа аналогичной конструкции следует использовать и на других стадиях технологического процесса, в частности, при нейтрализации раствора образовавшегося полимера (константа скорости взаимодействия минеральных кислот со щелочами составляет $k \approx 10^{9 \pm 1} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$), отмывке раствора хлорбутилкаучука и возвратного растворителя водой (экстракция), при введении в полимер стабилизатора-антиоксиданта и антиагломератора (смешение) взамен интенсивных смесителей с механическими мешалками.

Таблица 2

Галогенирование эластомеров в турбулентном режиме

Эластомер	Галогенирующий агент	Сод. галогена, % мас.	Разброс по сод. галогена ^{**} , % мас.
бутилкаучук	Cl ₂	1,3	0,05
	Br ₂	1,9	0,05
тройной этиленпропиленовый каучук	Cl ₂	1,5	0,08
	Br ₂	2,8	0,06
бутилкаучук*	Cl ₂	1,2	0,14

* галогенирование осуществляли при механическом перемешивании.

** оценка разброса по содержанию хлора в продуктах проводилась на 3-х образцах, отобранных с интервалом в 30 мин.

3.2. Катионная олигомеризация пентадиена-1,3

Концепция использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в режиме квазиидеального вытеснения, оказалась применима не только к быстрым жидкофазным реакциям, протекающим в диффузионном режиме. Различия в кинетических параметрах при протекании одной и той же химической реакции в присутствии катализаторов, имеющих разную активность, определяют необходимость различного подхода к выбору типа и конструкции основного реактора, что показано на примере катионной олигомеризации пентадиена-1,3 (пиперилена).

Процесс олигомеризации пиперилена в присутствии наиболее распространенных электрофильных катализаторов (табл. 3) характеризуется широким, отличающимся на два порядка, диапазоном активности (эффективная константа скорости олигомеризации $k_{эф} = 0,05 \div 11,8 \text{ мин}^{-1}$) (рис. 17), без существенных различий в молекулярных характеристиках получаемых продуктов (табл. 3).

Таблица 3

Катионная олигомеризация пиперилена в присутствии некоторых электрофильных катализаторов (условия см рис. 17).

Катализатор		TiCl_4	$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Параметры						
цис-1,4/транс-(1,4+1,2) звенья		0,13	0,22	0,10	0,33	0,11
$k_{\text{эф}}, \text{мин}^{-1}$		0,05	0,2	1,3	4	11,8
M_w		1350	3340	1730	1600	1890
M_n		880	1150	1060	1000	1100
M_w/M_n		1,5	2,9	1,6	1,6	1,8
$\tau_{\text{пр}}, \text{с}$	Реактор смешения	3845	843	123	38	18
	Трубчатый аппарат	605	131	19	6	3

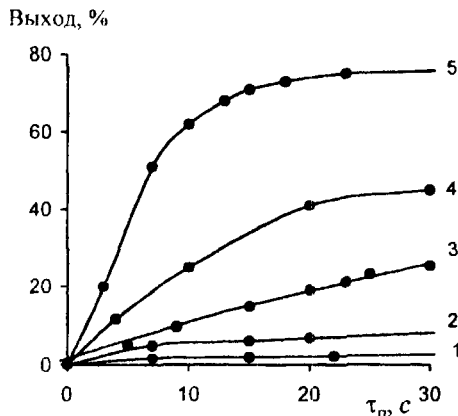


Рис. 17. Конверсионные кривые олигомеризации пиперилена на различных катализаторах TiCl_4 (1), $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (2), $\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3), $\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (4), $\text{AlCl}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5). $C_{\text{Ti}} = 0,025$ моль/л (1,2), $C_{\text{Al}} = 0,02$ (3,4) и 0,028 (5) моль/л, $C_M = 1,0$ (1,3-5) и 2,0 (2) моль/л. $T = 298$ К.

Это определяет необходимость использования в технологической схеме синтеза жидкого олигопипериленового каучука различных типов и конструкций химических реакторов в зависимости от активности каталитических систем. При олигомеризации пиперилена на катализаторах TiCl_4 и $\text{TiCl}_4\text{-Al(i-C}_4\text{H}_9)_3$ ($k_{\text{эф}} = 0,05\text{--}0,2 \text{ мин}^{-1}$ при 298 К) целесообразно использовать стандартный объемный реактор смешения или их каскад ввиду больших времен пребывания реакционной смеси в аппарате $\tau_{\text{пр}}$ (табл. 3). В случае синтеза олигопиперилена в присутствии $\text{AlCl}_3\text{-O(C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ высокие значения эффективной константы скорости реакции ($k_{\text{эф}} = 4\text{--}11,8 \text{ мин}^{-1}$ при 298 К) и, соответственно, малые геометрические размеры зоны реакции (рис. 18) определяют необходимость использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов, работающих в режиме квазиидеального вытеснения. Кроме того, низкие значения $\tau_{\text{пр}}$ (3–6 с) (табл. 3) в этом случае уменьшают вероятность протекания побочных более медленных реакций.

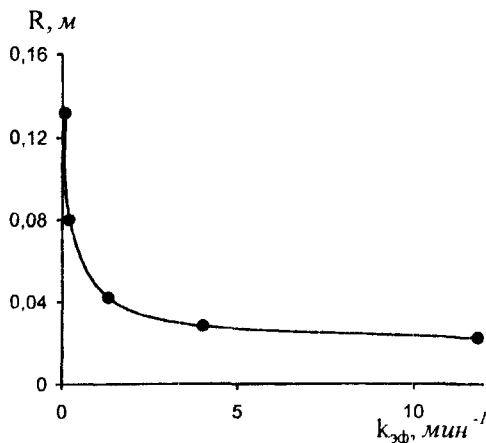


Рис. 18. Зависимость радиуса зоны реакции R от константы скорости олигомеризации пиперилена в присутствии различных каталитических систем $\chi=0,95$, $w=4,4 \text{ м}^3/\text{ч}$, $C_k=0,15 \text{ моль/л}$, $C_m=5,7 \text{ моль/л}$.

Понижение температуры, т.е. съём тепла в зоне реакции за счет внешнего охлаждения в случае использования катализаторов $\text{AlCl}_3\text{-O(C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, когда скорость реакции достаточно высокая, наблюдается практически уже после завершения химического процесса (рис. 19, кр. 6, 7). Это определяет низкую эффективность внешнего теплосъёма при использовании объемного реактора, где зона реакции не достигает теплообменных поверхностей. В то же время существенное понижение температуры в зоне реакции можно достичь при проведении

олигомеризации пиперилена в трубчатых турбулентных аппаратах в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ за счет малого радиуса реактора $R = 0,022 \text{ м}$ (рис. 19, кр. 6).

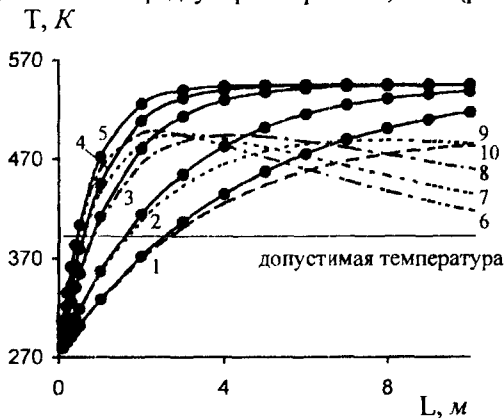


Рис. 19. Изменение температуры в зоне реакции по длине трубчатого реактора при олигомеризации пиперилена в адиабатических условиях (1-5) и при внешнем теплосъеме (6-10). Катализаторы TiCl_4 (1, 10), $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (2, 9), $\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3, 8), $\text{AlCl}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (4, 7), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5, 6). $T_0 = 273 \text{ K}$, $T_x = 273 \text{ K}$, $C_m = 5,7 \text{ моль/л}$, $C_k = 0,15 \text{ моль/л}$.

3.3. Модификация микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта

При проведении (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта характер протекания процесса и молекулярные характеристики получаемых полимеров существенно зависят от дисперсного состава частиц катализатора. Ввиду того, что взаимодействие исходных гомогенных компонентов протекает с высокой скоростью и образованием твердой фазы, то воздействовать на дисперсный состав каталитических систем можно за счет формирования в зоне реакции интенсивного перемешивания реагентов при использовании трубчатых турбулентных аппаратов. Удобной модельной реакцией для изучения влияния гидродинамического воздействия на дисперсный состав микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта является синтез сульфата бария.

При проведении быстрых химических реакций с образованием твердой фазы в объемных аппаратах смешения имеет место снижение наиболее вероятного (среднего) радиуса частиц $r_{\text{ив}}$ при увеличении скорости перемешивания N (от $r_{\text{ив}} = 4,6 \text{ мкм}$ в отсутствие перемешивания до $r_{\text{ив}} = 1,2 \text{ мкм}$ при $N = 5000 \text{ об/мин}$) (рис 20,а) Обращает внимание то, что $r_{\text{ив}}$ с увеличением скорости перемешивания в объемном аппарате (колбе) (рис 20,а; кр 3) вплоть до предельно

возможной в лабораторных условиях ($N \approx 5000$ об/мин), в том числе и при использовании турбулизирующего устройства (рис 20,а, кр 2), стремится к размеру частиц $r_{\text{нб}} \approx 1,1$ мкм, полученных в трубчатом турбулентном аппарате (рис 20,а; кр. 1), где высокий уровень турбулентного перемешивания создается исключительно за счет геометрии канала и гидродинамической энергии потока

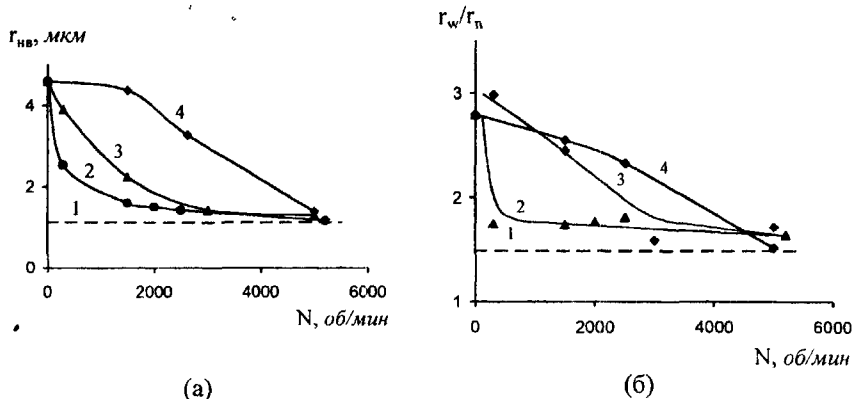


Рис. 20. Зависимость среднего радиуса $r_{\text{нб}}$ (а) и коэффициента полидисперсности r_w/r_n (б) частиц BaSO_4 от скорости перемешивания. Трубчатый турбулентный аппарат (1); объемный аппарат смешения (3) с турбулизатором (2,4); после предварительного формирования в отсутствии перемешивания и выдержки 90 мин (4).

При увеличении интенсивности перемешивания в ходе образования твердых частиц в объемном аппарате смешения имеет место снижение коэффициента полидисперсности от $r_w/r_n = 2,8$ при отсутствии перемешивания до $r_w/r_n = 1,6$ при $N = 5000$ об/мин (рис. 20,б; кр 3). Проведение быстрой реакции с образованием твердой фазы в трубчатом турбулентном аппарате позволяет получать частицы с высокой однородностью $r_w/r_n \approx 1,5$ (рис 20,б; кр 1)

При увеличении интенсивности турбулентного перемешивания смеси, содержащей предварительно сформированную суспензию, не наблюдается резкого снижения радиуса частиц (рис. 20,а; кр. 4) по сравнению с суспензией, полученной при разной скорости перемешивания (рис 20,а; кр 2,3). Однако, высокодисперсные частицы с $r_{\text{нб}} = 1,2$ мкм образуются при интенсивном гидродинамическом воздействии в объемном аппарате ($N=5000$ 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 ($r_{\text{нб}} \approx 1,1$ мкм) (рис 20,а, кр. 1). Аналогичная картина наблюдается и для коэффициента полидисперсности r_w/r_n полученных суспензий (рис 20,б). 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 $r_w/r_n \approx 1,5$ (рис. 20, б; кр. 1).

Таким образом, новой и перспективной областью использования трубчатых турбулентных аппаратов является проведение быстрых химических реакций с образованием твердой фазы. На примере получения $BaSO_4$ показано, что использование аппарата диффузор-конфузорного типа как в момент синтеза, так и при обработке готовой суспензии позволяет получать тонкодисперсные системы со средним радиусом частиц дисперсной фазы $r_{нв} = 1,1 \text{ мкм}$ и коэффициентом полидисперсности $r_w/r_n \approx 1,5$, что достигается в объемном аппарате при скорости механического перемешивания свыше 2000 об/мин. Это открывает широкие возможности для модификации микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора. В частности, гидродинамическое воздействие на каталитическую систему $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (Ti-Al) в турбулентном режиме по сравнению с традиционным способом ведения процесса практически не влияет на размер частиц катализатора и, как следствие, его удельную поверхность (рис. 21, кр. 1, 2). Формирование Ti-Al каталитической системы в присутствии добавок пиперилена (трехкомпонентная каталитическая система) приводит к снижению

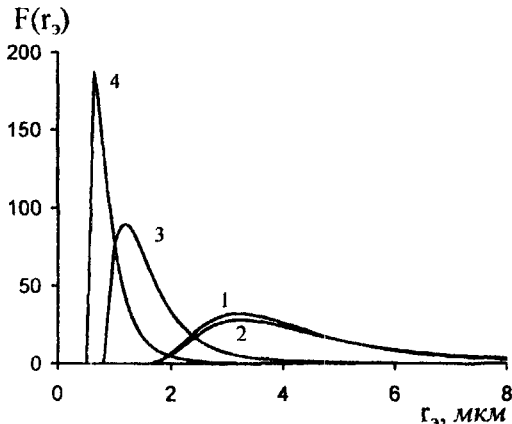


Рис. 21. Дифференциальные кривые распределения частиц $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (1, 2) и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилен (3,4) каталитических систем по размерам. Гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (2,4); традиционный способ (1,3) $C_T=6 \text{ ммоль/л}$, $Ti/Al/\text{пиперилен} = 1/1,25/2$, выдержка катализатора 30 мин при 273 К, толуол, 298 К.

размеров частиц катализатора (рис. 21, кр. 3), которые дополнительно дробятся при гидродинамическом воздействии (рис. 21, кр. 4)

3.4. (Со)полимеризация олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта

Разработан способ разделения процессов (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта на быструю (формирование центров роста макромолекул и реакционной смеси) и медленную (непосредственно (со)полимеризация) стадии, что достигается за счет увеличения уровня турбулентного смешения на быстрой стадии. В практическом плане это определяет целесообразность использования трубчатого турбулентного предреактора перед объемным аппаратом-полимеризатором с большим временем пребывания для осуществления основного процесса.

Предварительное турбулентное смешение компонентов реакционной смеси при полимеризации изопрена на $Ti-Al$ каталитических системах за счет использования трубчатого турбулентного предреактора диффузор-конфузорной конструкции позволяет в широких пределах изменять скорость процесса (рис. 22).

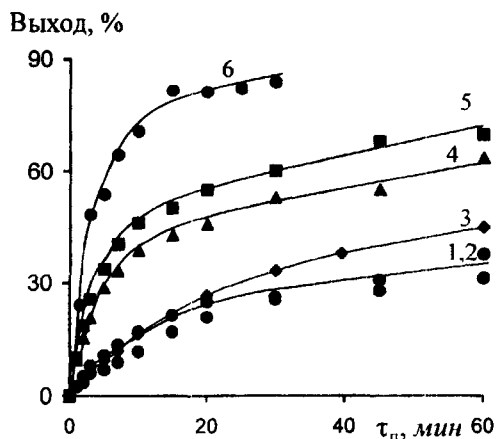


Рис. 22. Полимеризация изопрена в присутствии $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (1-3) и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилена (4-6) катализаторов. Гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (2,5), формирование катализатора (3) и реакционной смеси (6) в турбулентном режиме; традиционный способ (1,4). $C_{Ti} = 6 \text{ ммоль/л}$, $C_M = 1,5 \text{ моль/л}$, $Ti/Al/\text{пиперилена} = 1/1,25/2$, выдержка катализатора 30 мин при 273 К, толуол, 298 К.

Гидродинамическое воздействие на раствор отдельно приготовленной Ti-Al каталитической системы в турбулентном режиме практически не изменяет скорость полимеризации изопрена по сравнению с традиционным способом ведения процесса (рис. 22, кр. 1,2), при этом не изменяется и удельная поверхность катализатора (рис. 21). Активировать катализатор в этом случае можно за счет формирования каталитической системы при смешении исходных компонентов непосредственно в трубчатом турбулентном предреакторе с последующей выдержкой при 273 K (рис. 22, кр. 3). На примере модельной реакции показано, что в этом случае происходит снижение радиуса частиц твердой фазы (рис. 20,а). Гидродинамическое воздействие на тройную каталитическую систему при ее смешении с растворителем в турбулентном режиме позволяет в максимуме активности по холостым опытам (рис. 22, кр. 1, 4) при времени полимеризации 1 ч практически на 10% увеличивать выход полимерного продукта (рис. 22, кр. 5). Более радикальное влияние на скорость полимеризации изопрена оказывает гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в момент ее формирования, т.е. при смешении растворов мономера и каталитического комплекса в турбулентном режиме (рис. 22, кр. 6). В этом случае, наряду с дроблением частиц катализатора, происходит равномерное распределение центров роста макромолекул по реакционной смеси, а также снижение диффузионных ограничений на быстрой стадии иницирования полимеризации (присоединения первой молекулы мономера к активному центру)

Изменение способа проведения полимеризации (разделение быстрых и медленных стадий) оказывает существенное влияние на молекулярные характеристики *cis*-1,4-полиизопрена, в частности, среднемассовую M_w и среднечисленную M_n молекулярные массы. Гидродинамическое воздействие как на каталитические системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$, так и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилен приводит к увеличению средних молекулярных масс по сравнению с традиционным способом ведения процесса, что показано на примере M_w на рис. 23. Анализ Ti-Al каталитических систем методом решения обратных задач молекулярно-массового распределения показал, что при гидродинамическом воздействии на частицы катализатора наблюдается увеличение кинетической активности центров типа III, ответственных за получение высокомолекулярной фракции полимера ($\ln M = 12,3-15,0$) (рис. 24). Одновременно снижается доля центров типа II ($\ln M = 10,5-11,8$) и I ($\ln M = 6,1-9,8$), образующих фракцию полимера с более низкой молекулярной массой (рис. 24).

Изменение молекулярных характеристик при проведении стадии формирования каталитической системы $VOCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ в турбулентных потоках при сополимеризации этилена и пропилена приведены в табл. 4

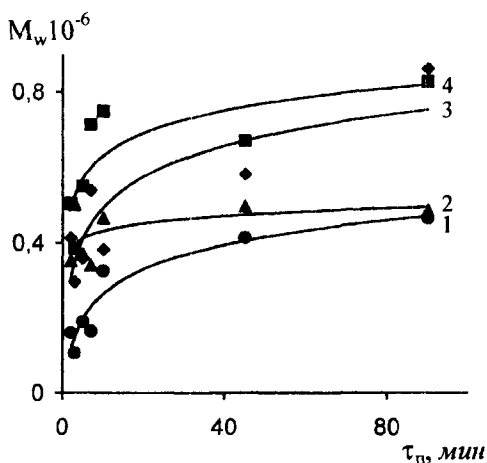


Рис. 23. Зависимость M_w от времени полимеризации τ_p изопрена в присутствии каталитических систем $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ (1,3) и $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ -пипериден (2,4). Гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (3,4); традиционный способ (1,2).

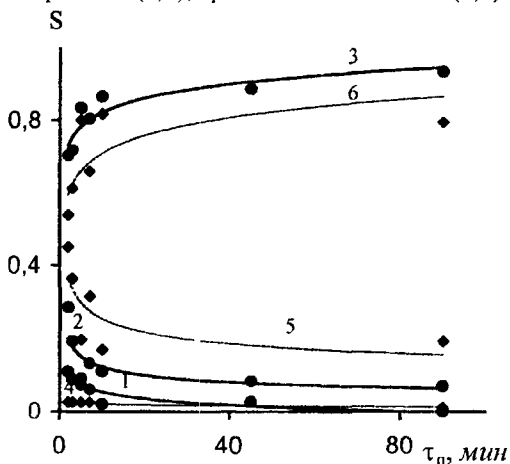


Рис. 24. Изменение кинетической активности отдельных центров роста макромолекул I ($\ln M=6,1-9,8$) (1,4) II ($\ln M=10,5-11,8$) (2,5) и III ($\ln M=12,3-15,0$) (3,6) типов при полимеризации изопрена в присутствии $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$. Гидродинамическое воздействие на каталитическую систему в турбулентном режиме (1-3), традиционный способ (4-6).

Аналогично лабораторным результатам, полученным при разделении быстрых и медленных стадий 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 (табл. 4)

Таблица 4

Формирование активных центров в турбулентном режиме при сополимеризации этилена и пропилена в присутствии $VOCl-Al(C_2H_5)_2Cl$ каталитической системы

№	Марка сополимера	Интервал между измерениями, ч	Расход катализатора на тонну сополимера	Выход, кг/час	Вязкость по Муни
1	СКЭП	0	3,0	920	49±2
2		24	3,2	950	49±2
3	СКЭП(Т)	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;

6-8 – раздельная подача компонентов каталитической системы непосредственно в объемный реактор-полимеризатор.

При получении этиленпропиленовых каучуков существует еще одна элементарная стадия «брутто» процесса, протекающая в диффузионном режиме, - насыщение растворителя газообразными мономерами. Увеличение уровня турбулентности на стадии смешения газообразных (этилен, пропилен, водород, циркуляционный газ) и жидких (растворитель, третий сомономер) реагентов в процессе получения этиленпропиленовых каучуков (СКЭП и СКЭП(Т)) (разделение быстрых и медленных стадий) определяет гарантированную возможность получения однородного по составу, качественного сополимера (табл. 5).

Таблица 5

Влияние предварительного перемешивания газожидкостных потоков в турбулентном режиме на состав макромолекул СКЭПТ

Молекулярные характеристики	традиционная схема	разделение стадий
Содержание концевых винилиденовых 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
Одиночные пропиленовые звенья, %	0,35	0,028
Доля звеньев пропилена в длинных блоках	1,9	2,6
Разветвленность макромолекул	0,29	0,17

ВЫВОДЫ

1. При синтезе и модификации полиолефинов и полидиенов установлены закономерности, позволяющие целенаправленно создавать в зоне реакции оптимальные условия для протекания стадий, лимитируемых тепломассопереносом, за счет интенсификации турбулентного смешения в одно- и двухфазных реакционных системах. Это позволяет воздействовать на характер протекания процесса в целом, на однородность и молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов. Выявлены новые решения при проведении химических и тепломассообменных процессов в турбулентных потоках, в частности, при синтезе *цис*-1,4-изопренового, этиленпропиленового, олигопипериленового и хлорбутилкаучуков, а также разработаны энерго- и ресурсосберегающие технологии.
2. При проведении реакции хлорирования бутылкаучука молекулярным хлором в турбулентных потоках наблюдается высокая конверсия по галогену (99%) за время менее 6 с и практически в 3 раза снижение разброса по содержанию хлора в полимере.
3. 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. В частности, показано, что при олигомеризации пиперилена в присутствии $TiCl_4$ целесообразно использовать объемный реактор смешения ($\tau_{пр}=3845$ с), а в присутствии $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ – трубчатый турбулентный аппарат ($\tau_{пр}=3$ с).
4. Проведение быстрых химических реакций с образованием твердой фазы в аппаратах диффузор-конфузорной конструкции позволяет получать тонкодис-

персные суспензии со средним радиусом частиц $r_{\text{нв}} \approx 1,1 \text{ мкм}$ и $r_w/r_n \approx 1,5$, что достигается в объемном аппарате только при скорости перемешивания свыше 2000 об/мин. Это определяет широкие возможности для модификации микрогетерогенных каталитических систем Циглера-Натта за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора.

5. Предложен способ разделения процессов (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта на быструю (формирование центров роста макромолекул и реакционной смеси) и медленную (непосредственно (со)полимеризация) стадии, что достигается за счет увеличения уровня турбулентного смешения на быстрой стадии (применение предреактора). Это позволяет в широких пределах изменять скорость процесса и определяет возможность снижения расхода катализатора, заметно улучшать молекулярные характеристики образующихся полимеров (рост M_w и M_n , увеличение однородности сополимеров и т.д.), изменять число типов и концентрацию центров роста макромолекул и др.
6. Разработаны энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии с использованием трубчатых турбулентных аппаратов в производствах этиленпропиленового каучука на стадиях приготовления однородной газожидкостной смеси, а также формирования центров роста макромолекул (экономический эффект в 1999 г. составил более 2,5 млн. руб.); хлорбутил-каучука на стадиях хлорирования бутилкаучука, нейтрализации и отмывки полимеризата, введения стабилизатора и антиагломератора и др.
7. Выявлены закономерности течения двухфазной реакционной смеси в аппаратах диффузор-конфузорного типа и получено аналитическое выражение для расчета удельной поверхности контакта фаз, позволяющие снижать диффузионные ограничения при протекании быстрых процессов в синтезе полимеров.
 - увеличение поверхности контакта фаз происходит в первых 4-х диффузор-конфузорных секциях. Рост соотношения d_d/d_k определяет возможность снижения скорости движения двухфазной реакционной смеси, требуемой для формирования потока с равномерным распределением дисперсной фазы в зоне реакции;
 - формирование реакционной смеси с развитой поверхностью контакта фаз наблюдается при увеличении соотношения диаметров центрального и бокового потоков d_1/d_2 при $d_1 = \text{const}$ и его снижении при $d_2 = \text{const}$;
 - однородная дисперсная система формируется в интервале линейных скоростей $0,1 < V < 16 \text{ м/с}$ ($d_k = 0,024 \text{ м}$). Нижний предел определяется расслаиванием реакционной смеси за счет разности в значениях плотности реагентов, верхний – сепарирующим эффектом в зоне циркуляции

- 8 Установлены закономерности турбулентного смешения однофазной реакционной смеси позволяющие выбирать оптимальную геометрию зоны реакции при протекании быстрых химических процессов при синтезе полимеров:
 - при увеличении угла раскрытия диффузора γ от 5 до 30° , т.е. при переходе от цилиндрического канала к диффузор-конфузорному, коэффициент турбулентной диффузии D_t возрастает практически в 3 раза;
 - в аппаратах цилиндрического типа с $d \geq 0,03$ м формируется режим, близкий к режиму идеального вытеснения с низкой скоростью продольного перемешивания. При радиальном вводе одного из реагентов в одном и том же аппарате возможно формирование режимов с различной степенью приближения к идеализированным моделям смешения и вытеснения, что в существующих реакторах химической технологии невозможно;
 - при значениях критерия Рейнольдса $Re > 950 \pm 50$ в аппаратах диффузор-конфузорного типа формируется автомодельный режим течения растворов полимеров по отношению к вязкости. Получены аналитические выражения для расчета средних характеристик турбулентного смешения реагентов.
- 9 Разработаны принципы регулирования теплового режима при протекании быстрых полимеризационных процессов в турбулентных потоках за счет внешнего теплосъема:
 - формирование режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках в соответствии с полученными количественными зависимостями от кинетических параметров химического процесса и физических характеристик реагентов определяет квазиизотермические условия при синтезе полимеров и эффективность внешнего термостатирования зоны реакции;
 - 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;
 - интенсификация конвективного теплообмена в реакторе диффузор-конфузорного типа позволяет в 1,3-1,4 раза увеличить удельную производительность процесса при снижении времени пребывания реагентов в зоне реакции до 2 раз. Низкая эффективность процессов теплообмена в реакторах цилиндрического типа определяется высокой степенью приближения гидродинамической структуры движения реакционной смеси и хладагента к режиму идеального вытеснения.

Основное содержание работы изложено в публикациях

- 1 Берлин Ал Ал, Минскер К С, Захаров В П О новом типе реакторов для проведения быстрых процессов // Доклады АН -1999 -Т 365, № 3. -С 360-363

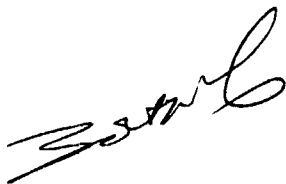
2. Минскер К С, Берлин Ал Ал, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С., Захаров В П Автомодельный режим течения потоков в трубчатых турбулентных аппаратах струйного типа // Доклады АН. -2000 -Т. 372, № 3. -С. 347-350.
3. Берлин Ал Ал, Минскер К С., Захаров В П Пути регулирования теплового режима при проведении быстрых жидкофазных реакций в трубчатых аппаратах // Доклады АН. -2000 -Т 372, № 4 -С. 503-506.
4. Минскер К.С, Берлин Ал Ал, Захаров В П, Тахавутдинов Р Г Турбулентное смешение жидких потоков в трубчатых аппаратах струйного типа диффузор- конфузорной конструкции // Доклады АН. -2001. -Т. 381, №1. -С. 78-81.
5. Минскер К С, Захаров В П, Берлин Ал Ал, Монаков Ю Б Нетрадиционный способ воздействия на молекулярные характеристики полиолефинов и полидиенов // Доклады АН. -2001. -Т. 381, №3. -С. 373-376.
6. Минскер К С, Дьяконов Г С, Тахавутдинов Р Г, Мухаметзянова А Г, Захаров В П, Берлин Ал Ал Многофазные течения в трубчатых аппаратах диффузор-конфузорной конструкции // Доклады АН. -2002 -Т 382, №4. -С. 509-512.
7. Минскер К С, Захаров В П, Шевляков Ф.Б, Берлин Ал Ал О режимах работы трубчатых турбулентных реакторов струйного типа при проведении быстрых процессов // Доклады АН. -2003. -Т. 392, №4. -С. 490-493
8. Минскер К С, Захаров В П, Берлин Ал Ал Конвективный теплообмен в трубчатых турбулентных аппаратах // Доклады АН -2003. -Т. 392, №6. -С. 783-786.
9. Минскер К С, Берлин Ал Ал, Захаров В П Быстрые процессы в синтезе полимеров // Высокомолекулярные соединения -2002. -сер. С. Т. 44, №9. -С. 1606-1627
10. Захаров В П, Минскер К.С, Берлин Ал Ал, Садыков И В, Монаков Ю Б Влияние кинетических параметров химического процесса на выбор реактора полимеризации // Высокомолекулярные соединения. -2003 -сер.А.Т.45, №5. -С 709-714.
11. Минскер К С, Берлин Ал.Ал, Рахимов Р Х, Кутузов П И, Захаров В П Нетрадиционный способ повышения стереорегулярности и улучшения некоторых других характеристик цис-1,4-изопренового каучука // Журнал прикладной химии. -1999. -Т. 72, № 6. -С. 996-1001.
12. Минскер К С, Малинская В П, Захаров В.П, Берлин Ал Ал Регулирование теплового режима при проведении быстрых экзотермических жидкофазных процессов // Журнал прикладной химии -2000. -Т. 73, № 9. -С. 1505-1510.
13. Минскер К С, Захаров В П, Муллағалиев И Р, Монаков Ю Б., Берлин Ал Ал Получение синтетической олифы на основе жидкого олигопипериленового каучука // Журнал прикладной химии. -2000. -Т. 73, № 11. -С 1895-1899.

14. Минскер К С, Захаров В П, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Берлин Ал Ал Увеличение коэффициента турбулентной диффузии в зоне реакции как способ улучшения технико-экономических показателей в производстве полимеров // Журнал прикладной химии -2001 -Т 74, № 1. -С. 87-91.
15. Захаров В П, Мухаметзянова А Г, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Минскер К С Создание однородных эмульсий в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции // Журнал прикладной химии -2002. -Т. 75, № 9. -С. 1462-1465.
16. Захаров В П, Минскер К С, Садыков И В, Берлин Ал Ал, Монаков Ю.Б. Нетрадиционный способ получения однородных высокодисперсных суспензий // Журнал прикладной химии. -2003. -Т. 76, № 9. -С. 1302-1305.
17. Минскер К С., Захаров В П. О различной природе формирования макроскопических структур фронтов смешения химически реагирующих и нейтральных потоков // Теоретические основы химической технологии -2000. -Т. 34, № 2. -С. 221-222.
18. Минскер К С, Захаров В П, Берлин Ал Ал Трубочатые турбулентные реакторы вытеснения – новый тип промышленных аппаратов // Теоретические основы химической технологии. -2001. -Т. 35, № 2. -С. 172-177.
19. Монаков Ю Б, Муллағалиев И Р, Захаров В П, Берлин Ал Ал, Минскер К С Олигомеризация пиперилена под действием электрофильных катализаторов // Нефтехимия. -2001. -Т. 41, № 2. -С. 135-138.
20. Минскер К С, Берлин Ал Ал, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г.С, Захаров В П Особенности протекания быстрых процессов в малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции // Химическая физика. -2001. -Т 20, №5. -С 124-126
21. Захаров В П, Минскер К С, Садыков И В, Берлин Ал Ал Распределение времен пребывания реагентов в трубчатых турбулентных реакторах // Химическая физика -2003. -Т. 22, №3 -С. 34-38.
22. Рахимов Р Х, Минскер К С, Кутузов П И, Берлин Ал Ал, Захаров В П Совершенствование технологии производства синтетических цис-1,4-изопреновых каучуков // Каучук и резина. -1999 -№ 4. -С 2-3
23. Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Мухаметзянова А Г, Захаров В П., Минскер К С Интенсификация диспергирования в трубчатых турбулентных аппаратах при производстве синтетических каучуков // Химическая промышленность. -2002. -№1. -С. 22-27.
24. Захаров В П, Минскер К С, Шевляков Ф Б, Муратов М М Нейтрализация агрессивных сред в трубчатых турбулентных аппаратах // Химическая промышленность. -2003. -Т. 80, №3 -С. 30-35
25. Берлин Ал Ал, Минскер К С, Захаров В П Малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы вытеснения. Технология XXI века // Химическая промышленность. -2003. -Т 80, №3. -С. 36-35

- 26 *Захаров В П, Минскер К С* Влияние способа ввода потоков на эффективность эмульгирования в трубчатых турбулентных аппаратах // Химическая промышленность -2003 -Т. 80, №6. -С. 38-42
27. *Минскер К С, Захаров В П., Берлин Ал Ал, Дебердеев Р Я* Получение алкилсульфатов на базе малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов // Химическая технология. -2003. -№3. - С. 30-34.
- 28 *Minsker K S, Berlin Al Al, Rakhimov R Kh, Kutuzov P I, Zakharov V P* Improvement of technology for synthetic cis-1,4-isoprene rubbers production // Russian Polymer News -1999. -V. 4, № 3. -P. 1-3.
- 29 *Minsker K S, Zakharov V P, Berlin Al Al* Continuous force- out action pipe turbulent reactors of diffuser-confuser kind of commercial apparatus // Russian Polymer News. -2000 V. 5, № 3. -P. 18-23.
- 30 *Minsker K S, Zakharov V P, Takhavutdinov R G, Dyakonov G S* Use of pipe turbulent apparatuses to improve technical and economical parameters in polymer production // Russian Polymer News. -2000 -V. 5, № 4. -P. 9-14.
- 31 *Minsker K S, Berlin Al Al, Takhavutdinov R G., Dyakonov G.S, Zakharov V P* Influence of viscosity on liquid streams mixing efficiency at polymer production // Russian Polymer News. -2001. -V. 6, № 2. -P. 1-5.
- 32 *Тахавутдинов Р Г., Дьяконов Г С., Захаров В П, Дебердеев Р.Я., Минскер К С* Турбулентное движение жидкости в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции // Башкирский химический журнал - 2000. -Т. 7, № 3. -С. 62-65.
- 33 *Захаров В.П., Минскер К.С.* Влияние гидродинамического режима движения жидких потоков без и с протеканием быстрой химической реакции на внешний теплообмен в трубчатых каналах // Вестник Башкирского университета. -2000. -№ 1. -С 42-44.
- 34 *Мухаметзянова А Г, Захаров В.П, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Минскер К.С* Движение многофазных потоков в трубчатых каналах диффузор-конфузорной конструкции // Вестник Башкирского университета. -2002 -№ 1. -С. 60-62.
35. *Мухаметзянова А Г, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Захаров В.П., Минскер К С* Качество образующихся дисперсных систем в малогабаритных турбулентных трубчатых аппаратах и объемных аппаратах смешения // Межвузовский тематический сб. научных трудов «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии». -2001. -Казань -С 13-17.
- 36 *Мухаметзянова А Г, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Захаров В П, Минскер К С* Численные расчет параметров смешения двухфазного турбулентного потока в диффузор-конфузорном трубчатом аппарате // Межвузовский тематический сб. научных трудов «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии». -2001 -Казань. -С. 4-13.
- 37 *Минскер К С, Захаров В П, Берлин Ал Ал, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С* Изменение динамики молекул в зоне реакции, как ключ к оптимизации

- протекания быстрых процессов // В сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. VII, часть 2 Йошкар-Ола: изд. МарГТУ -2001. -С. 179-183.
38. *Иванова С.Р., Нафикова Р.Ф., Захаров В.П., Минскер К.С.* Совершенствование технологии синтеза антиагломераторов для синтетических каучуков // Труды СФ Академии наук РБ. Уфа:Гилем -2001. -Т 2. -С. 235-237
 39. Пат. 2170237, МКИ 7 С 08 F 8/22, В 01 J 19/24 Способ и устройство для галогенирования эластомеров / *Минскер К.С., Дебердеев Р.Я., Дьяконов Г.С., Шиялов Р.Т., Софронова О.В., Иштерьяков А.Д., Зиятдинов А.Ш., Захаров В.П., Иванова С.Р., Мустафин Х.В., Ухов Н.И., Калинин В.Н.* -№99116717/04; Заявл. 30.07.1999; Оpubл. 10.07.2001. Бюл. №19
 40. Пат. 2170238, МКИ 7 С 08 F 8/22, В 01 J 19/24 Способ и устройство для галогенирования эластомеров / *Минскер К.С., Дебердеев Р.Я., Дьяконов Г.С., Софронова О.В., Иштерьяков А.Д., Гильмутдинов Н.Р., Берлин Ал.Ал., Захаров В.П., Яруллин Р.С., Рязанов Ю.И., Шепелин В.А., Гильмуллин Р.А.* - № 991167118/04; Заявл. 30.07.1999; Оpubл. 10.07.2001. Бюл. № 19.
 41. Пат. 2174128, МКИ 7 С 08 F 210/16, С 08 F 210/18, В 01 J 19/18 Способ непрерывной растворной сополимеризации и полимеризатор для его осуществления / *Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Фафурин А.В., Дебердеев Р.Я., Захаров В.П., Курочкин Л.М., Дьяконов Г.С., Тахаутдинов Р.Г., Афанасьев И.Д., Афанасьева О.И., Рязанов Ю.И., Ухов Н.И., Гильмутдинов Р.Н., Зиятдинов А.Ш., Сахабутдинов А.Г., Погребцов В.П., Ахметчин С.А.* - № 2000107450/04; Заявл. 27.03.2000; Оpubл. 27.09.2001 Бюл. № 27.
 42. *Минскер К.С., Захаров В.П.* Проблемы протекания быстрых химических реакций и некоторых массообменных процессов в жидкой фазе // Труды XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -Санкт-Петербург. -1998 -С 75
 43. *Захаров В.П., Садыков И.В., Минскер К.С., Монаков Ю.Б.* Получение однородных тонкодисперсных суспензий в трубчатом турбулентном аппарате // В сб. тез. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -Казань. -2003. -Т.3-С.153.
 44. *Минскер К.С., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Баженов Ю.П., Захаров В.П.* Факторы определяющие стереорегулярность макромолекул олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта // В сб. тез. Российской конференции «Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов». -Черноголовка. -1998. -С 62-63.
 45. *Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Захаров В.П.* Принципы создания энерго- и ресурсосберегающих технологий повышенной экологической чистоты для проведения быстрых реакций синтеза полимеров // В сб. тез. V Международной научной конференции «Наукоемкие химические технологии-98». -Ярославль. -1998. -С. 61-63.

46. Минскер К С, Захаров В П, Иштиряков А Д, Софронова О В, Дебердеев Р Я, Дьяконов Г С, Шияпов Р Т, Гильмутдинов Н Р Анализ процесса производства хлорированного бутилкаучука // В сб. тез V Международной конференции «Нефтехимия-99» -Нижекамск. -1999 -Т 1. -С. 124-126.
47. Минскер К С, Захаров В П, Садыков И В., Дебердеев Р Я, Монаков Ю Б Стереоспецифическая полимеризация изопрена с использование трубчатого турбулентного предреактора // В сб материалов VI Международной конференции «Нефтехимия-2002». -Нижекамск. 2002 -С 199-200
48. Минскер К С, Захаров В П, Берлин Ал Ал Формирование режима квази-идеального вытеснения при проведении быстрых жидкофазных химических процессов в турбулентных потоках // В сб тез Международной конференции «Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии». -Иваново -1999. -С. 36-37.
49. Монаков Ю Б, Минскер К С, Муллағалиев И Р, Захаров В П, Иванова С Р Кинетика электрофильной олигомеризации пиперилена // В сб тез. VII Международной конференции «Олигомеры-2000». -Пермь. -2000 -С. 80
50. Захаров В П, Минскер К С, Берлин Ал Ал Протекание быстрых процессов в турбулентных потоках, ограниченных непроницаемой стенкой: теория и практика // Магериалы II Международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии». -Уфа. -2001. -С 57.
51. Минскер К С, Захаров В П, Мухаметзянова А Г, Тахавутдинов Р Г, Дьяконов Г С, Берлин Ал Ал, Монаков Ю Б Новые пути улучшения молекулярных характеристик каучуков // В сб тез. Всероссийской конференции по каучуку и резине. -Москва. -2002. -С 101-102
52. Минскер К С, Захаров В П, Дебердеев Р Я, Берлин Ал Ал Некоторые аспекты сульфатирования органических соединений в гидродинамическом потоке и новые подходы к технологии получения ПАВ // Труды Регионального научно-практического семинара РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности» Казань. -2002 -С. 32-33.



Захаров Вадим Петрович

**ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОМАССОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05 01 99 г*

Подписано в печать 09.02.2004 г. Бумага офсетная. Формат 60х84/16.
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе.
Усл. печ. л. 2,64. Уч.- изд.л. 3,21. Тираж 100 экз. Заказ 91.

*Редакционно-издательский отдел
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.*

РНБ Русский фонд

2006-4

10731

0 5 МАР 2004