

УДК 541(64+24)

© 1991 г. Ал. Ал. Берлин, Ю. А. Прочухан, К. С. Минскер,  
Н. С. Ениколопян

## ОПТИМИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРА В БЫСТРЫХ ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### Обзор

Рассмотрены особенности влияния макрокинетики на ММ и ММР образующегося в турбулентном потоке полимерного продукта. Выявлены и количественно оценены специфические явления влияния количества подаваемого катализатора в зону реакции и числа зон реакции в условиях адабатического разогрева реакционной смеси и различных вариантов теплосъема на ММ и ММР полимера. Проведение быстрых полимеризационных процессов требует специальных методов исследования и индивидуального подхода в осуществлении технологического процесса, при этом различные марки (по ММ и ММР) полимера могут быть получены изменением системы подачи катализатора и реализации теплосъема. Рассмотрены некоторые конкретные варианты проведения процесса одног- и полимеризации. Нетрадиционное поведение быстрых полимеризационных процессов ставит задачу выделения их в отдельный класс полимеризационных реакций.

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхбыстрые химические реакции достаточно подробно рассмотрены в примере электрофильной жидкофазной полимеризации изобутилена [1–11]. Эти процессы при современной практической реализации плохо управляемы (как в лабораториях, так и в промышленности), не оптимизированы. Как следствие, заметно снижается общий выход конечного продукта, ухудшаются его эксплуатационные свойства, а в ряде случаев неконтролируемый температурный режим реакции полимеризации может приводить к непредсказуемым и невоспроизводимым негативным явлениям (тепловой взрыв, мощные гидро- и пневмоудары и т. п.).

Весьма высокие скорости процесса полимеризации, в частности, изобутилена ( $k_p \geq 10^5$  л/моль·с) требуют специальных подходов как при проведении фундаментальных и прикладных исследований, так и к технологическому оформлению процесса. Для весьма быстрых процессов полимеризации характерно наличие существенно новых явлений, которых нет в классических химических процессах.

В первую очередь следует отметить: а) изменение выхода полимера, его молекулярных характеристик, а следовательно, и изменение свойств конечного продукта по мере удаления от зоны максимальной скорости полимеризации мономера; б) существование квазизотермического режима при радиусе зоны реакции меньше  $R_{kp}$ ; в) зависимость свойств конечного продукта, в первую очередь его молекулярных характеристик (средние ММ, ширина ММР), от радиуса реакционной зоны; г) отсутствие критических размеров реакционного объема; д) влияние геометрии реакционного объема на температурные и концентрационные поля реакции, а также выход и свойства образующегося полимера; е) связь оптимального радиуса зоны реакции с коэффициентом турбулентной диффузии  $D_t$ , который в свою очередь зависит от линейной скорости движения

потока реагентов, способа подачи катализатора, турбулизующих поток устройств.

Между тем в литературе нет обобщающих публикаций, посвященных различным аспектам химии и технологии весьма быстрых полимеризационных процессов, за исключением работ [1–7]. В настоящей работе обобщены имеющиеся знания, особенно в области регулирования ММ и ММР, теплосъема и смешения реагирующих потоков.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ММ И ММР ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ

Для выявления характерных особенностей изменения средних ММ и ММР полимерного продукта, образующегося в турбулентном потоке, необходимо рассмотреть ряд вопросов, главным из которых является смешение реагентов в турбулентном потоке.

**Влияние гидродинамических условий течения на процессы смешения и химического превращения реагентов в быстрых полимеризационных процессах.** Протекание быстрых полимеризационных процессов в реальных условиях осложнено рядом факторов, таких, как характер течения реагирующего потока, градиенты концентраций, скоростей, температур и т. д. [1]. Если характерные времена химической реакции  $\tau_p$  сравнимы с характерными временами процессов переноса  $\tau_{\text{п}}$ , то значительные степени химического превращения достигаются уже (и это весьма существенно) на стадии смешения, которая становится лимитирующей, при этом градиенты температур и концентраций, определяющие основные молекулярно-массовые параметры продукта, имеют максимальное значение в зоне реакции.

Следует особо отметить, что вопросы тепло- и массообмена имеют большое значение при разработке технологических процессов получения и переработки полимеров [13]. Поэтому создание оптимальных гидродинамических условий имеет важное значение, так как позволяет оказывать существенное влияние на характер и скорость химических процессов и в конечном счете на свойства получаемого продукта. Поэтому вполне понятен повышенный интерес к выявлению различных характеристик процессов смешения, таких, как распределение давлений, плотностей и скоростей, температуры и концентраций, а также пульсаций указанных величин.

Экспериментальное изучение изменения этих параметров представляет значительные, а подчас и непреодолимые трудности. Одним из эффективных методов исследования в данном случае является метод математического моделирования. Однако большинство работ по математическому моделированию химико-технологических процессов использует ряд допущений, ошибочность и недостаточность которых не проявляется в случае медленных термонейтральных химических реакций, но, как показано в работах [14–16], существенно сказывается в случае быстрых эндо- или экзотермических реакций. В работах [14, 15, 17, 18] описана математическая модель, основанная на двухпараметрическом описании турбулентного поля течения для изучения высокотемпературных процессов пиролиза. Подобная модель вполне пригодна для изучения быстрых полимеризационных процессов при невысоких степенях превращения или достаточно высокой степени разбавления реакционной среды. Ограниченностей описанной модели связана с тем, что в процессе полимеризации реология среды и характеристика турбулентности могут сильно меняться.

**Турбулентное смешение без химической реакции.** В условиях диффузионно-кинетического режима протекание химической реакции определяется не только скоростью самой химической реакции и ее тепловым эффектом, но и скоростью тепло- и массопереноса, которая в свою очередь может существенно зависеть от гидродинамических условий, т. е. от совокупности таких факторов, как скорость потока  $v$ , расход ингредиентов, условия входа в реактор потоков, геометрия и размеры реактора и т. д.

Несмотря на значимость перечисленных выше факторов, детальных, а главное, систематических исследований в данной области полимерной

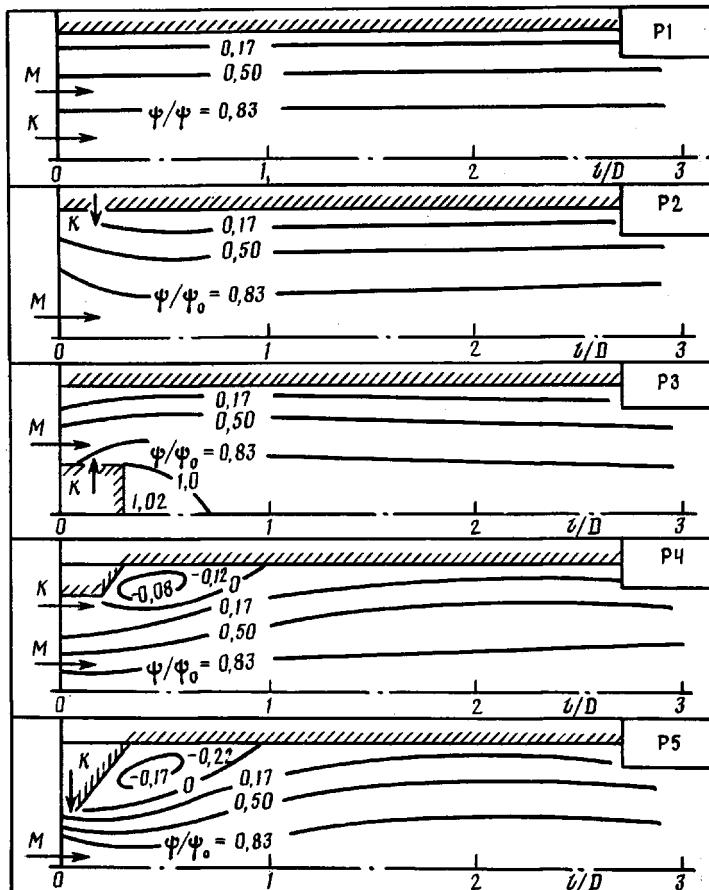


Рис. 1. Схема течения и функции тока  $\Psi$  для пяти наиболее распространенных типов смесителей  $v_m^0 = v_{A^0}^0 = 5$  м/с,  $\sqrt{q_0/\bar{v}_0} = 0,5$ ;  $R = 0,25$  м;  $T_0 = 300$  К

химии до настоящего времени практически не проводили. Хотя например, широко известен факт, что радиальный ввод потоков обеспечивает лучшее смешение, чем спутный. Некоторые экспериментальные и расчетные данные [14, 17, 19–21] указывают на то, что значительного улучшения перемешивания и увеличения скорости эффективной диффузии массы и тепла можно добиться только при наличии в объеме рециркуляционных зон, формирование которых достигается использованием различных механических устройств [13, 22], в сочетании со скоростями потоков и их плотностей [19].

В работе [23] рассмотрен процесс смешения (без учета химической реакции) в пяти наиболее характерных типах смесителей, условия течения в которых, за исключением геометрии реактора и способов ввода потоков реагентов, идентичны (рис. 1). Основные результаты расчетов, представленные на рис. 2 и в табл. 1, показывают, что, изменения направление смешивающихся потоков и геометрию смесителя (что формирует зону рециркуляции), можно добиться существенного улучшения смешения реагентов.

Таким образом, выбирая оптимальные гидродинамические условия проведения процесса, можно обеспечить необходимые характеристики тепло- и массопереноса, что, как следствие, позволяет получать полимер с заданными ММ и ММР.

**Быстрые полимеризационные процессы в условиях турбулентного смешения.** Протекание химических реакций в процессе смешения заметно изменяет характер самого процесса смешения [24]. Зависимость коэффициента смешения  $\gamma_m$ , численно характеризующего равномерность про-

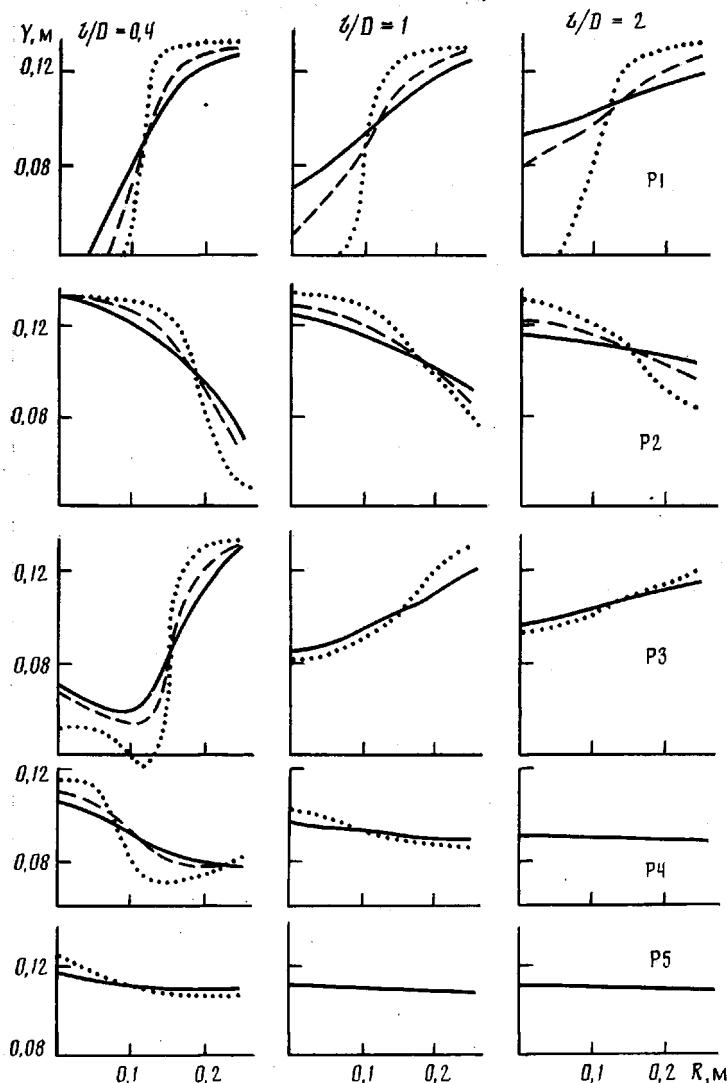


Рис. 2. Распределение массовой концентрации мономера в зависимости от способов смешения и уровня предварительной турбулизации,  $v_m^0 = v_A^0 = 5 \text{ м/с}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $R = 0,25 \text{ м}$ . Точки — 10%; штриховые линии — 50%; сплошные линии — 100%

филя концентраций мономера от длины реакционной зоны для различных способов смешения и глубины превращения мономера, приведены на рис. 3 и 4. Видно, что при интенсивно протекающей химической реакции перенос активных частиц в ряде случаев может оказаться много меньше самой скорости химической реакции ( $\tau_p \gg \tau_n$ ), в силу чего существенно изменяется концентрация мономера вследствие его «выгорания» в активной зоне.

Это естественно приводит к снижению глубины превращения мономера на начальных участках, возрастанию градиента концентраций (соответствует минимуму на кривых изменения  $\gamma_m$ ). Все это не может быть компенсировано притоком мономера извне. Подобные эффекты, по всей видимости, объясняют наличие периодических колебаний температуры в процессе полимеризации изобутилена, описанных в работе [1]. Интенсификация турбулентности сказывается и на температурном поле реакции. Так, при максимальном переносе тепла реакции на стенку ее термостабилизирующий эффект проявляется значительно сильнее, что приводит к значительному снижению температуры в зоне реакции при одновременном увеличении (в 1,5–2 раза) конверсии мономера. Следствием сниже-

Таблица 1

**Зависимость коэффициента смешения мономера  $\gamma$  от уровня начальной турбулизации  $Q_0$  для различных типов реакторов**

Турбулизация $Q_0$ , %	Длина, м	Значения $q_0$ для типа реактора				
		P1	P2	P3	P4	P5
100	0,5	0,917	0,938	0,931	0,984	0,993
	1	0,944	0,963	0,959	0,995	0,998
	2	0,969	0,982	0,978	0,999	1,000
	3	0,979	0,989	0,985	1,000	1,000
75	0,5	0,907	0,930	0,924	0,985	0,993
	1	0,934	0,957	0,955	0,996	0,998
	2	0,960	0,978	0,976	0,999	1,000
	3	0,972	0,986	0,984	1,000	1,000
50	0,5	0,895	0,920	0,912	0,984	0,993
	1	0,920	0,949	0,948	0,996	0,999
	2	0,946	0,972	0,976	0,999	1,000
	3	0,960	0,982	0,984	1,000	1,000
25	0,5	0,878	0,905	0,902	0,983	0,993
	1	0,897	0,937	0,945	0,995	0,999
	2	0,921	0,964	0,974	0,999	1,000
	3	0,936	0,976	0,984	1,000	1,000
10	0,5	0,865	0,891	0,889	0,980	0,991
	1	0,875	0,928	0,942	0,995	0,998
	2	0,892	0,957	0,974	0,999	1,000
	3	0,903	0,970	0,985	1,000	1,000
1	0,5	0,853	0,881	0,876	0,978	0,990
	1	0,855	0,931	0,934	0,993	0,996
	2	0,858	0,964	0,972	0,999	1,000
	3	0,861	0,977	0,984	1,000	1,000

ния температуры также является повышение средних ММ и сужение ММР.

Таким образом, изменения способы подачи реагентов, интенсифицируя тепло- и массоперенос, можно существенно и эффективно влиять на основные показатели быстрых полимеризационных процессов, изменяя температурное поле реакции и соответственно молекулярно-массовые характеристики полимерного продукта.

Однако интенсивно влиять на температурное поле реакции можно не только изменения гидродинамические условия протекания процесса. Величина изменения температуры также зависит от глубины протекания процесса, т. е. от количества заполимеризованного мономера или от количества подаваемого катализатора. Рассмотрим подробнее этот вариант, когда катализатор подают в зону реакции малыми порциями в нескольких местах.

**Многоступенчатая подача катализатора в реагирующий турбулентный поток.** Зонная модель реактора представляет собой последовательное соединение нескольких независимых зон реакции, куда приходит реакционная смесь после завершения процесса в предыдущей зоне и куда подается новая порция раствора катализатора или катализатора и мономера (рис. 5). В каждой зоне температура постоянна и определяется тепловым балансом с учетом (или без учета) кипения и теплопередачи через внешнюю стенку.

Такая модель аналогична каскаду реакторов идеального вытеснения, в каждом из которых поддерживается постоянная температура, и соответственно выводы применимы к каскаду последовательно соединенных реакторов идеального вытеснения или смешения с определенными условиями, накладываемыми на температуру в каждом реакторе в соответствии с выбранным вариантом теплового баланса.

Для реализации зонной модели необходимо выполнение условия однородности температурных и концентрационных полей при турбулентном

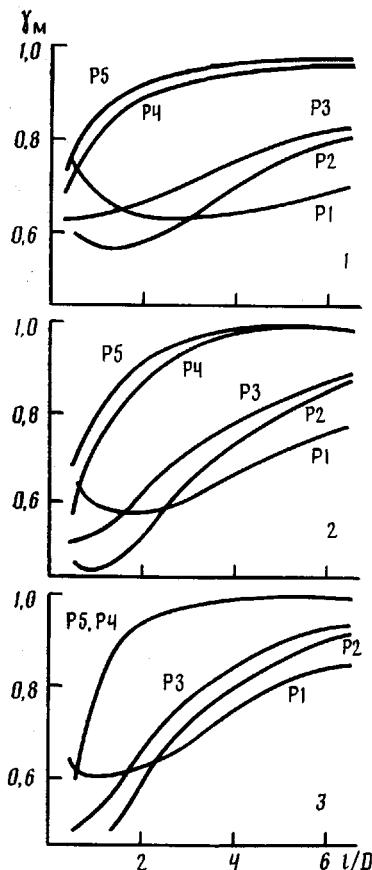


Рис. 3

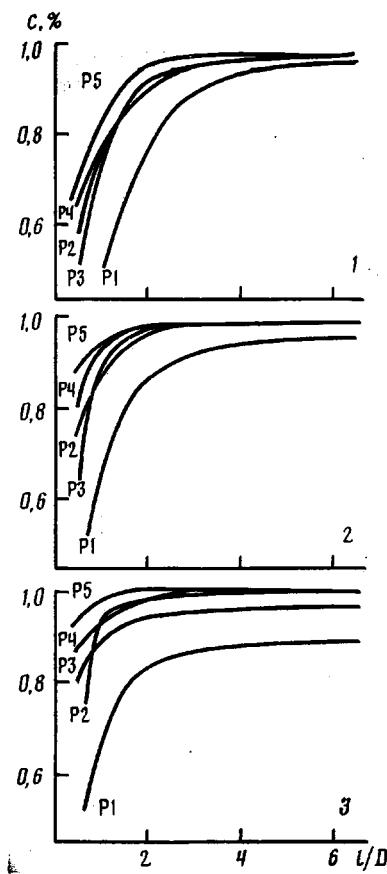


Рис. 4

Рис. 3. Распределение по длине средних по сечению реактора значений коэффициента смешения мономера  $\gamma_m$  в зависимости от способов смешения.  $R=0,08$  (1),  $0,25$  (2) и  $0,5$  м (3)

Рис. 4. Зависимость конверсии мономера  $c$  по длине реакционной зоны ( $l/D$ ) от различных способов смешения. Условия указаны на рис. 1 и 3

течении реагирующего потока с  $R_{kp} \leq \sqrt{D_t/k_r}$  [3], где  $R_{kp}$  — радиус реакционной зоны, ограничивающий сверху протекание процесса в режиме квазиидеального вытеснения,  $D_t$  — коэффициент турбулентной диффузии в зоне реакции,  $k_r$  — эффективная константа скорости гибели активных центров (согласно работе [26],  $k_r=17,5$  с<sup>-1</sup> при 263 К).

Интенсивность выделения тепла в каждой зоне в зависимости от скорости полимеризации, количества реагирующего в зоне мономера невелика, а коэффициенты теплообмена таковы, чтобы было справедливо предположение о постоянстве температуры в каждой зоне реакции, т. е. в зоне реакции образуется полимер с экспоненциальным ММР и ММ, соответствующие температуре, определяемой тепловым балансом. Расчеты показали, что такие условия выполняются при

$$\Delta T_i \simeq \frac{\delta v Q_{жк} \Delta M_i}{\lambda_t} \ll \Delta T_2 = \frac{RT_i^2}{E_n - E_p},$$

где  $\Delta T_i$  — характерный перепад температуры в  $i$ -й зоне реакции;  $vQ_{жк}\Delta M_i$  — скорость выделения тепла, выделяющегося в  $i$ -й зоне;  $v$  — линейная скорость потока;  $Q_{жк}$  — тепловой эффект полимеризации в конденсированной фазе;  $\Delta M_i$  — количество прореагировавшего мономера в  $i$ -й зоне;  $\frac{\lambda_t \Delta T_i}{\delta}$  — скорость «размazyивания» тепла вдоль реактора;  $\lambda_t$  —

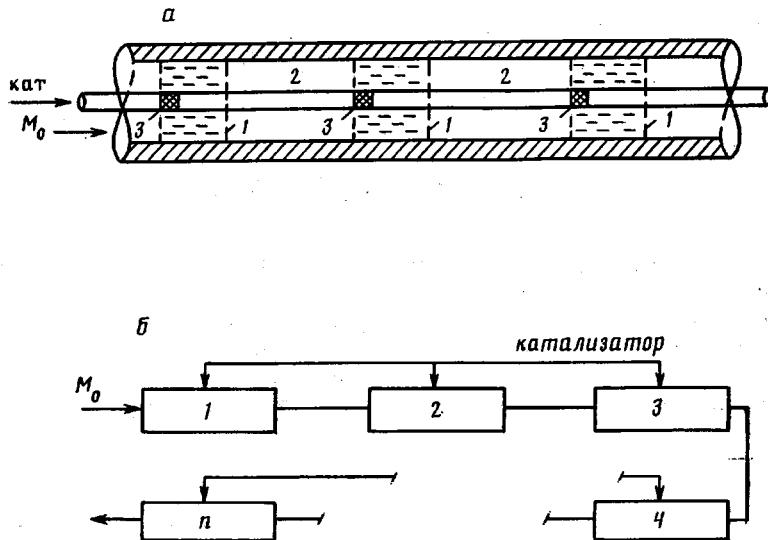


Рис. 5. Схема многоступенчатой подачи катализатора: а – зонная модель, б – каскад реакторов

эффективный коэффициент теплопроводности;  $\delta = v/k_r$  – характерный размер реакционной зоны;  $\Delta T_2$  – характеристический интервал температур для изменения ММ;  $E_a$ ,  $E_p$  – энергия активации реакции передачи и роста цепи;  $T_i$  – средняя температура в  $i$ -й зоне;  $R$  – газовая постоянная.

Реакционные зоны не пересекаются, для чего расстояние между соседними точками ввода катализатора должно соответствовать критерию  $l_i \gg \delta = v/k_r$ , при этом рассматривается вариант адиабатического разогрева реакционной системы.

**Молекулярно-массовые характеристики полимера в условиях отсутствия теплосъема.** В случае, если выделяющееся при полимеризации тепло идет на нагрев реакционной массы и существует однозначная связь между средней температурой в  $i$ -й зоне  $T_i$ , начальной температурой  $T_0$  и количеством мономера, прореагировавшего во всех предыдущих зонах, включая и  $i$ -ю, то

$$T_i = T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k, \quad (1)$$

где  $\alpha = Q_{жж}/C_p$  ( $C_p$  – средняя теплоемкость реакционной массы).

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

$$\bar{\rho}_w^i(j) = \sum_{k=1}^i \Delta M_k \rho_w^k(j) / \sum_{k=1}^i \Delta M_k \quad (2)$$

Здесь  $\rho_w^k(j)$  – весовая функция ММР полимерного продукта образующегося в каждой зоне,  $\bar{\rho}_w^i(j)$  – весовая функция ММР всего полимера после  $i$ -й зоны.

Соответственно выражения для средних степеней полимеризации имеют вид

$$\bar{P}_n^i = \sum_{k=1}^i \Delta M_k / \sum_{k=1}^i \Delta M_k / P_n^k \quad (3a)$$

$$\bar{P}_w^i = \sum_{k=1}^i \Delta M_k P_w^k / \sum_{k=1}^i \Delta M_k \quad (36)$$

$$\bar{P}_z \bar{P}_w \sum_{k=1}^i \Delta M_k = \sum_{k=1}^i P_z^k P_w^k \Delta M_k \quad (3b)$$

Выражения (3) справедливы независимо от того, какое распределение имеет полимер в каждой зоне.

Для дальнейшего анализа не важна вся кинетическая схема и механизм полимеризации, существенно лишь то, что средние ММ и ММР определяются реакцией передачи цепи на мономер. Учитывая, что реакция в каждой зоне идет практически при постоянной температуре, имеем

$$\rho_w^k(j) = \frac{j}{(P_n^k)^2} e^{-j/P_n^k}$$

$$\frac{1}{3} P_z^k = \frac{1}{2} P_w^k = P_n^k = \frac{k_p^0}{k_\alpha^0} e^{\frac{-E_\alpha - E_p}{RT_k}}, \quad (4)$$

где  $k_p^0$ ,  $k_\alpha^0$ ,  $E_p$ ,  $E_\alpha$  — предэкспоненциальные множители и энергии активации стадий роста и передачи цепи.

Таким образом, имеем замкнутую систему уравнений (1)–(4), позволяющую рассчитать ММР и средние ММ для произвольного распределения выходов полимера в каждой зоне ( $\Delta M_i$ ). Для определения связи между выходом полимера в данной конкретной зоне и количеством подаваемого катализатора необходимо более глубокое знание кинетической схемы полимеризации. В частности, используя схему катионной полимеризации изобутилена [20], имеем

$$\Delta M_i = \left( M_0 - \sum_{k=i}^{i-1} \Delta M_k \right) (1 - e^{-k_p/k_r A_i}) \quad (5)$$

$$\sum_{k=1}^i \Delta M_k = M_0 \left[ 1 - \exp \left( - \sum_{k=1}^i \frac{k_p}{k_r} A_k \right) \right],$$

где  $k_p$ ,  $k_r$  — эффективные константы скорости роста и гибели цепи в каждой зоне;  $A_i$  — количество катализатора, подаваемого в  $i$ -ю зону;  $M_0$  — концентрация мономера в исходной смеси. Если  $k_p$  и  $k_r$  не зависят от температуры, что, в частности, характерно для полимеризации изобутилена [26–29], выражение (5) упрощается

$$\sum_{k=1}^i \Delta M_k = M_0 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{k_p}{k_r} \sum_{k=1}^i A_k \right) \right] \quad (6)$$

Уравнения (1)–(5) дают возможность рассчитать ММ и ММР полимера при любом заданном способе подачи катализатора при полимеризации в адиабатических условиях, т. е. при отсутствии теплосъема.

**Молекулярно-массовые характеристики полимера, образующегося в условиях теплосъема за счет кипения реакционной массы.** Во многих случаях, начиная с некоторой температуры, растворитель и(или) мономер начинают кипеть. Кипение происходит в некотором конечном достаточно узком температурном интервале, причем температура кипения сложным образом зависит от количества заполимеризованного мономера, ММ образующегося полимера и т. д. Для строгого учета этой зависимости надо знать изменение теплоты испарения от состава реагирующей среды. В первом приближении можно считать, что кипение идет при постоянной

температурае, тем более, что в ряде процессов теплоты испарения вполне хватает до конца полимеризации (исходная концентрация мономера  $[M]_0=15-25$  вес.% в хлорированном растворителе). Полный анализ теплового баланса рассмотрен в работе [25]. Температура реакции повышается во всех зонах, пока не достигнет  $T_{\text{кип}}$ , а затем процесс идет при практически постоянной температуре до тех пор, пока кипение не прекратится после выкипания всего растворителя и (или) определенной части мономера. При полном переходе кипящей жидкости в пар температура в системе снова начнет сильно возрастать вследствие полимеризации либо жидкого (мономер в системе не кипит), либо газообразного мономера. Тогда вместо уравнения (1) следует записать

$$T_i = \begin{cases} T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k & \text{при } T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k \ll T_{\text{кип}} \\ T_{\text{кип}} & \text{при } T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k > T_{\text{кип}} \\ \text{и } \sum_{k=1}^i \Delta M_k < \Delta M^* & \\ \text{при } T_0 + \alpha \sum_{k=1}^i \Delta M_k > T_{\text{кип}} & \\ T_{\text{кип}} + \alpha \left( \sum_{k=1}^i \Delta M_k - \Delta M^* \right) & \\ \text{и } \sum_{k=1}^i \Delta M_k > \Delta M^* & \end{cases}$$

Здесь  $\Delta M^* = (C_p(T_k - T_0) + \chi_{\text{кип}} S) / Q_{\text{жж}}$  — конверсия мономера, при которой заканчивается процесс кипения, и  $\alpha = \alpha' = Q_{\text{жж}} / C_p$ , если кипит растворитель, и

$$\Delta M = \frac{C_p(T_k - T_0) + \chi_{\text{кип}}^S S + \chi_{\text{кип}}^M M_0}{Q_{\text{жж}} + \chi_{\text{кип}}^M},$$

где  $\alpha' = (Q_{\text{жж}} + \chi_{\text{кип}}^M) / C_p$ , если кипят и растворитель и мономер. Здесь  $S$  и  $M_0$  — количества растворителя и мономера в исходной смеси,  $\chi_{\text{кип}}^S$  и  $\chi_{\text{кип}}^M$  — теплоты испарения растворителя и мономера соответственно.

### ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ММР

В зависимости от конкретного применения полимера требования к ММР различны. К сожалению, часто неизвестно, какое же ММР является оптимальным для данного конкретного применения. Однако ясно, что этот вопрос надо решать конкретно для каждого случая. Одно из применений полимеров на основе изобутилена — загущающие присадки к маслам [30]. В этом случае основное требование, по-видимому, предъявляется к  $P_w$  полимера. Другая область применения — полупродукт для дальнейших превращений по концевым двойным связям [31, 32]. Тогда необходимо, чтобы полимерный продукт имел достаточно узкое ММР.

При проведении процесса полимеризации в режиме адиабатического разогрева основная проблема состоит всегда в повышении средних ММ и сужении ММР, поскольку широкий температурный диапазон и высокие абсолютные значения температуры способствуют получению олигомерных продуктов большой полидисперсности (широкое ММР) [12, 33, 34].

В связи с этим, одной из задач является получение полимеров с максимальными  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_z$  и возможно более узким ММР, т. е. минимальными значениями  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z/\bar{P}_w$ .

Управляющими факторами при полимеризации в трубчатом реакторе в турбулентных потоках в режиме квазиидеального вытеснения являются геометрические размеры реакционной зоны, начальная концентрация мономера, исходная температура раствора мономера (количество вводимого раствора катализатора мало и его температура несущественна), скорость движения реагирующего потока и его турбулизация в месте смешения растворов катализатора и мономера (в активной зоне), суммарная концентрация катализатора или брутто-глубина превращения мономера, температура кипения, зависящая от природы растворителя и давления, соотношения коэффициентов массо- и теплопередачи или устройства, позволяющих создать анизотропный механизм теплопередачи и т. д.

Влияние всех этих факторов на эффективность процесса, его производительность и качество получаемого продукта при однократном вводе катализатора в виде спутного или радиального потоков были рассмотрены ранее [1–11]. Естественно, представляет интерес рассмотреть возможности регулирования ММ и ММР полимера при постадийной подаче катализатора.

**Двухзонный реактор.** Для двухзонной модели реактора уравнение (3а) имеет вид

$$\bar{P}_w = 2 \frac{\Delta M_1}{\Delta M} \frac{k_p^0}{k_{\alpha}^0} e^{-\frac{E_p - E_{\alpha}}{RT_1}} + 2 \frac{\Delta M_2}{\Delta M} \frac{k_p^0}{k_{\alpha}^0} e^{-\frac{E_p - E_{\alpha}}{RT_2}} \quad (7)$$

Здесь и далее  $\Delta M$  — общее количество полимера на выходе из реактора,

а  $P_w^0 = \frac{k_p^0}{k_{\alpha}^0} e^{-\frac{E_p - E_{\alpha}}{T_0}}$  — степень полимеризации полимера, образующегося в изотермических условиях при температуре подачи раствора мономера  $T_0$ .

После преобразования, принимая  $\frac{E_{\alpha} - E_p}{R} = \varepsilon$ , имеем

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\varepsilon}{T_1}\right) &= \exp\left(\frac{\varepsilon}{T_0 + \alpha\Delta M_1}\right) = \exp\left[\frac{\varepsilon}{T_0}\left(1 - \frac{\alpha\Delta M_1}{T_0}\right)\right] = \\ &= \exp\frac{\varepsilon}{T_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon\alpha\Delta M_1}{T_0^2}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнение (8) справедливо при  $\frac{\alpha\Delta M_1}{T_0} \ll 1$ . Это условие всегда выполнется на ранних стадиях процесса, когда  $\Delta M_1$  — невелико ( $\alpha\Delta M_1 \approx 20-40^\circ$  при  $T_0 \approx 200-250^\circ$ ). Именно эта стадия особенно существенна, поскольку образуется наиболее высокомолекулярный продукт. Максимальный перепад температур в зоне реакции не превышает  $100^\circ$ , т. е. максимальные значения  $\alpha\Delta M_1/T_0 = 0,5 < 1$ . Поэтому, несмотря на грубость приближения, качественно, а чаще всего и количественно, полученные выводы оказываются справедливыми.

После преобразования уравнения (7) имеем

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x_2}{x} e^{-x_2}, \quad (9)$$

где  $x = \varepsilon\alpha\Delta M_1/T_0^2$ ,  $x_1 + x_2 = x$ .

Заметим, что параметр  $x$  в конце реакции (на выходе из реактора) всегда  $\gg 1$ . Это не противоречит сделанному предположению, поскольку обычно  $\varepsilon/T \gg 1$ . В дальнейшем будем использовать допущение  $x \gg 1$ . Это, конечно, не касается значений параметра  $x$  на различных промежуточных стадиях.

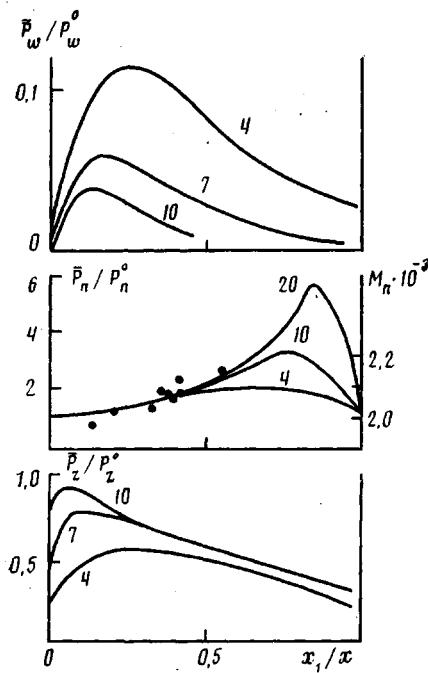


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $\bar{P}_w/P_w^0$ ,  $\bar{P}_n/P_n^0$  и  $\bar{P}_z/P_z^0$  от  $x_1/x$ .  $x=10$ . Цифры у кривых соответствуют значениям  $x$ . Точки — экспериментальные значения  $M_n$

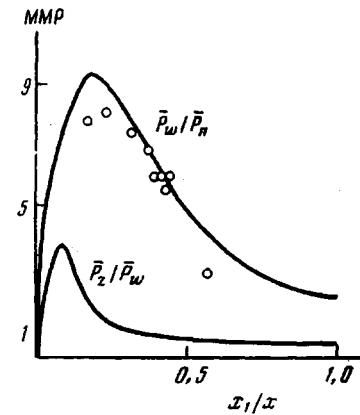


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость ширины MMP от  $x_1/x$ .  $x=10$

Для  $\bar{P}_z$  и  $\bar{P}_n$  имеем

$$\frac{\bar{P}_z \bar{P}_w}{\bar{P}_z^0 \bar{P}_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-2x_1} + \frac{x_2}{x} e^{-2x_2} \quad (10)$$

$$\frac{\bar{P}_n^0}{\bar{P}_n} = \frac{x_1}{x} e^{x_1} + \frac{x_2}{x} e^{x_2} \quad (11)$$

На рис. 6 приведены характерные зависимости  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_z$  от  $x_1/x$  (доли полимера, полученного в первой зоне), а на рис. 7 зависимость ширины MMP ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z/\bar{P}_w$ ) от  $x_1/x$ . Видно, что двухзонный способ подачи катализатора позволяет варьировать два параметра — суммарное количество катализатора (или брутто-выход полимера  $\Delta M$ ) и распределение доз катализатора по двум зонам. Уменьшение суммарного количества катализатора и соответственно  $\Delta M$  или  $x$  всегда приводит к повышению средних ММ и сужению MMP. При этом падает выход полимера и соответственно уменьшается производительность процесса. Для проведения процесса в условиях, близких к изотермическим, должно быть  $x \ll 1$ , что соответствует полимеризации смеси изобутилена с изобутаном в соотношении 1 : 1, тогда  $\Delta M \ll 7\%$  (от изобутилена при  $\epsilon=2000^\circ$  и  $\alpha=600^\circ$ ). Реальные же условия требуют проводить процесс до глубины порядка 70% и выше. В данном случае  $x > 10$ .

Варьируя  $x_1/x$  (рис. 6), можно достичь максимального значения средней ММ. Действительно, уменьшение доли катализатора в первой зоне приводит к понижению температуры  $T_1$  и росту средней ММ полимера, образующегося в первой зоне, при этом во второй зоне ММ полимера остается постоянной при заданном значении  $x=\text{const}$ . Но одновременно уменьшается количество полимера в первой зоне и соответственно падает его вклад в среднюю ММ готового полимерного продукта. Конкуренция указанных факторов приводит к экстремальной зависимости средних ММ от  $x$ . Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рис. 6).

Для нахождения экстремумов следует продифференцировать уравнения (9), (10) и (11) по  $x_1$ . Тогда при  $x \gg 1$  имеем

$$x_1^{\max} \approx \begin{cases} \sqrt{x} e^{-x/2} & \text{для } (\bar{P}_z)_{\max} \\ 1 & \text{для } (\bar{P}_w)_{\max} \\ x - \ln x & \text{для } (\bar{P}_n)_{\max} \end{cases}$$

Или с учетом следующего порядка точности

$$x_1^{\max} \approx \begin{cases} \sqrt{x} e^{-x/2} (1 - \sqrt{x}/2e^{-x/2}) \\ 1 + e^{-(x+1)} \\ x - \ln(1 + x - \ln x) \end{cases}$$

Подставляя  $x_1^{\max}$  в уравнения (7) – (9), имеем

$$\begin{aligned} (\bar{P}_n)_{\max} &\approx P_n^0 e^{-x} \frac{x}{\ln x + 1}, \quad (\bar{P}_w)_{\max} \approx P_w^0 \frac{1}{ex} \\ (\bar{P}_z)_{\max} &\approx P_z^0 \\ \frac{\bar{P}_n}{P_n^0} &\approx e^{-x} \frac{x}{\ln x + 1} \left(1 + \frac{2}{x}\right), \quad \frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{1}{ex} (1 + xe^{-(x+1)}) \\ \frac{\bar{P}_z}{P_z^0} &= 1 - 2\sqrt{x} e^{-x/2} \end{aligned} \tag{12}$$

При постоянном значении суммарного выхода полимера остается один варьируемый параметр ( $x_1/x$ ) и соответственно достигается оптимум лишь для одной характеристики и ММР. Например, достичь наибольшей средней ММ  $\bar{P}_w$  можно при  $x_1 \approx 1$ , при этом, однако, одновременно достигается и максимум  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ .

Если величина  $\bar{P}_w$  нелимитирована, то, увеличивая подачу катализатора в первую зону ( $x_1 > 1$ ), можно сузить ММР за счет некоторого снижения  $\bar{P}_w$ .

Можно добиться и определенного повышения в  $\sim \frac{x}{\ln x + 1}$  раз среднечисленной ММ, подавая катализатор в две стадии ( $x_1 \approx x - \ln x$ ) по сравнению с однократной (разовой) подачей катализатора. ММР при этом оказывается также не слишком широким, но все же шире экспоненциального ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n \approx 2 \ln x$ ),  $\bar{P}_z/\bar{P}_w \approx \frac{3}{2} \left(1 + \frac{\ln x}{x}\right)$ .

**Трехступенчатая подача катализатора.** Трехступенчатый ввод катализатора предоставляет большие возможности регулирования, управления и оптимизации ММР, поскольку возникает еще один независимый управляющий параметр – количество катализатора, подаваемого во вторую зону.

Во-первых, трехзонный реактор позволяет получать более высокие значения средних ММ, если стремиться к получению максимального значения одной из них. Найдем для примера максимум  $\bar{P}_w$ , используя уравнения (11) и (12):

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x_2}{x} e^{-(x_1+x_2)} + \frac{x_3}{x} e^{-x_3} \tag{13}$$

Для нахождения абсолютного максимума выражение (11) дифференцируем по  $x_1$  и  $x_2$  и приравниваем нулю частные производные  $\partial \bar{P}_w / \partial x_1$  и  $\partial \bar{P}_w / \partial x_2$ . Получаем при  $x \gg 1$   $x_1 \approx 1 - \frac{1}{e}$ ,  $x_2 \approx 1$ . Подставляя значения  $x_1$  и  $x_2$  в формулу (13), имеем  $\left(\frac{\bar{P}_w}{P_w^0}\right)_{\max} \approx \frac{1}{ex} e^{1/e} \approx \frac{1.5}{ex}$ , что в  $\sim 1.5$  раза

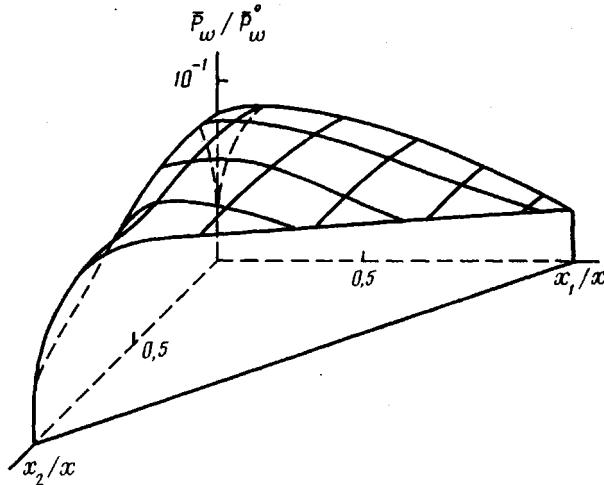


Рис. 8. Поверхность изменения средневесовой степени полимеризации  $\bar{P}_w$  от распределения количества образующегося полимера по зонам

больше, чем возможное максимальное значение  $\bar{P}_w$  при двухступенчатом вводе катализатора.

Аналогичным образом можно найти и выражение для максимального значения среднечисленной ММ, минимизируя по  $x_1$  и  $x_2$  выражение

$$\frac{\bar{P}_n^0}{\bar{P}_n} = \frac{x_1}{x} e^{x_1} + \frac{x_2}{x} e^{(x_1+x_2)} + \frac{x_3}{x} e^x \quad (14)$$

Дифференцируя выражение (14) по  $x_1$  и  $x_2$  и приравнивая нулю частные производные, имеем (при  $x \gg 1$ )

$$\left( \frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0} \right)_{\max} \approx e^{-x} \frac{x}{1 + \ln(1 + \ln x)}$$

Это значение также больше, чем для двухступенчатого реактора. Оно достигается при  $x_1 \approx x - \ln(x - \ln x) - \ln(1 + \ln x)$ ;  $x_2 \approx \ln(x - \ln x)$ ;  $x_3 \approx \ln(1 + \ln x)$ .

Трехступенчатая подача катализатора открывает и другие возможности для оптимизации ММР. Например, можно получить близкие к максимальным значения одновременно двух средних ММ, оптимизируя раздельно  $\bar{P}_w$  по  $x_1$  и  $\bar{P}_n$  по  $x_2$ . Зная расположение максимумов (рис. 1), можно в области максимума  $\bar{P}_w$  в выражении (11) пренебречь двумя последними слагаемыми, а в области максимума  $\bar{P}_n$  — первым слагаемым в выражении (12). После чего, дифференцируя сначала  $\bar{P}_w$  по  $x_1$ , а затем  $\bar{P}_n$  по  $x_2$  при  $x_3 = \text{const}$  и приравнивая нулю соответствующие производные, получаем

$$x_1 \approx 1, \quad x_2 \approx x - 1 - \ln x$$

Подставляя эти значения в уравнения (13) и (14), имеем

$$(\bar{P}_w)_{\max} \approx \frac{\bar{P}_w^0}{ex}, \quad (\bar{P}_n)_{\max} \approx \bar{P}_n^0 e^{-x} \frac{x}{\ln x + 1} \quad (15)$$

Уравнение (15) практически совпадает с уравнением (12), однако, существенно и то, что оба значения и  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$  достигаются одновременно благодаря возможности трех мест подачи катализатора. В общем случае зависимость ММ от  $x_1/x$  и  $x_2/x$  представляет поверхность, приведенную на рис. 8. Зная профиль поверхности изменения ММ от параметра  $x$ , можно выбрать близкие к оптимальным значения концентраций катализатора, подаваемые в каждую из зон, для получения полимера с заданными ММ и ММР.

Таблица 2

Формулы расчета оптимальных параметров ММР при различных вариантах ввода катализаторов в трубчатом адиабатическом реакторе

Параметр	$M_{\max}$	$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0}$	$\frac{\bar{P}_n}{P_n^0}$	$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0}$	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	—	$e^{-x}$	$e^{-x}$	$e^{-x}$	2	$\frac{3}{2}$	$x$	—	—	—
2	$\bar{P}_n$	$\sim xe^{-x} \left(1 - \frac{2 \ln x}{x}\right)$	$\frac{xe^{-x}}{\ln x + 1} \left(1 + \frac{2}{x}\right)$	$\sim xe^{-x} \left(1 - \frac{\ln x}{x}\right)$	$\sim 2(\ln x + 1)$	$\frac{3}{2} \left(1 + \frac{\ln x}{x}\right)$	$x - \ln(1 + \frac{\ln x}{x})$	$\ln(1 + x - \ln x)$	—	—
	$\bar{P}_w$	$\frac{1}{ex} (1 + xe^{-(x+1)})$	$e^{-x} \left(1 + \frac{1}{x}\right)$	$\frac{1}{e} (1 - xe^{-(x-1)})$	$\sim 2 \frac{e^{x-1}}{x}$	$-\frac{3}{2} x$	$\sim (1 + e^{-(x+1)})$	$\sim x - 1$	—	—
	$\bar{P}_z$	$\sim \frac{(e^{-x/2}/\sqrt{x} \cdot (1 - \frac{\sqrt{x}}{2} e^{-x/2}))}{e^{-x} \left(1 - \frac{e^{-x/2}}{\sqrt{x}}\right)}$	$1 - 2\sqrt{x} e^{-x/2}$	$\sim 2 \frac{e^{x/2}}{\sqrt{x}}$	$\sim \frac{3}{2} \sqrt{x} e^{x/2} \left(1 - \frac{\sqrt{x}}{2} e^{-x/2}\right)$	$\sqrt{x} e^{-x/2} \left(1 - \frac{\sqrt{x}}{2} e^{-x/2}\right)$	—	—	—	—
3	$\bar{P}_w, \bar{P}_n$	$\sim \frac{1}{ex}$	$e^{-x} \frac{x}{\ln x + 1}$	$\sim \frac{1}{e}$	$\sim 2 \frac{e^{x-1}}{x^2} \cdot (\ln x + 1)$	$\sim \frac{3}{2} x$	$\sim 1$	$x - \ln(1 + x - \frac{\ln x}{\ln x + 1})$	$\ln(1 + x - \frac{\ln x}{\ln x + 1})$	—
	$\bar{P}_w$	$\sim \frac{1}{ex} e^{1/e}$	$\sim e^{-x}$	$\sim \frac{1}{e} \left(1 + \frac{1}{2e^2}\right)$	$\sim 2 \frac{e^{x-1}}{x} e^{1/e}$	$\sim \frac{3}{2} \frac{x}{e^{1/e}} \approx x$	$1 - \frac{1}{e}$	1	$x - 2 + \frac{1}{e}$	—
	$\bar{P}_n$	$\sim xe^{-x} (1 + \ln x) \cdot (1 - \frac{2 \ln x}{x})$	$\sim \frac{xe^{-x}}{1 + \ln(1 + \ln x)}$	$\sim xe^{-x} \left(1 - \frac{\ln x}{x}\right) \cdot (1 + \ln x)$	$\sim 2 (1 + \ln x) \cdot [1 + \ln(1 + x) \cdot (1 - \frac{2 \ln x}{x})]$	$\sim \frac{3}{2} \left(1 + \frac{\ln x}{x}\right) \frac{x - \ln(x - \frac{\ln x}{1 + \ln x})}{- \ln(1 + \ln x)}$	$\ln(x - \ln x)$	$\ln(1 + \ln x)$	—	—
4	$\bar{P}_z, \bar{P}_w$	$\sim \frac{1}{ex}$	$\frac{xe^{-x}}{1 + \ln x}$	$\sim 1$	$\sim \frac{2e^{x-1}(1 + \ln x)}{x^2}$	$\sim \frac{3}{2ex}$	$\sim \sqrt{x} e^{-x/2}$	$\sim 1$	$x - 1 - \ln(1 + \frac{\ln x}{x + \ln x})$	$\ln(1 + \frac{\ln x}{x + \ln x})$
$\infty$	—	$\frac{1}{x} (1 - e^{-x})$	$\frac{x(1 + e^{-x})}{e^x}$	$\frac{1}{2} (1 + e^x)$	$\frac{2e^x}{x^2} (1 - 2e^{-x})$	$\frac{3}{4x} (1 + 2e^{-x})$	$\ll \sqrt{x} e^{-x/2}$	—	$\ll 1$	$\ll \ln x$

Таблица 3

Численные значения оптимальных параметров ММР при различных вариантах ввода катализатора в трубчатом адиабатическом реакторе ( $x=10$ )

Число зон	$M_{\max}$	$\frac{\bar{P}_n}{P_n^0} \cdot 10^4$	$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0}$	$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0}$	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	—	0,5	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	2	$^{3/2}$	10	—	—	—
2	$\bar{P}_n$	1,5	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	4,5	1,8	7,7	$\sim 2,3$	—	—
	$\bar{P}_w$	0,55	0,035	0,35	$1,4 \cdot 10^3$	15	1	9	—	—
	$\bar{P}_z$	0,5	$0,22 \cdot 10^{-2}$	1	90	$0,7 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	20	—	—
3	$\bar{P}_w, \bar{P}_n$	1,5	0,04	0,35	$0,5 \cdot 10^3$	13	1	6,7	2,3	—
	$\bar{P}_w$	$\sim 0,5$	$\sim 0,042$	$\sim 0,35$	$2,1 \cdot 10^3$	10	0,65	1	—	—
	$\bar{P}_n$	$\sim 2,5$	$\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$	$16,5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 10$	1,8	$\sim 7$	$\sim 2$	$\sim 1$	—
4	$\bar{P}_z, \bar{P}_w, \bar{P}_n$	$\sim 1,5$	$\sim 0,04$	1	$0,5 \cdot 10^3$	$\sim 40$	$2,2 \cdot 10^2$	1	$\sim 6,7$	2,3
$\infty$	—	5,0	0,1	0,5	$0,4 \cdot 10^3$	7,5	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$

Таким образом, оптимизируя средние ММ, можно получить и относительно узкое ММР, например вблизи максимума  $\bar{P}_n$  или когда почти весь катализатор подается в первой зоне. Однократный ввод катализатора дает наиболее узкое, экспоненциальное ММР, но низкие значения средних ММ.

**Многоступенчатая подача.** Использование четырех мест ввода катализатора (четыре зоны реакции) позволяет (при постоянном  $x$ ) еще больше повысить значение средних ММ или оптимизировать ММР одновременно. В качестве примера приведем результаты по определению  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  с целью получения одновременно максимальных значений  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z$ . При условии  $x \gg 1$ , как было показано, максимумы значений  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z$  при двукратном вводе катализатора значительно отстоят друг от друга и можно пренебречь соответствующими слагаемыми в выражениях (За — в) при их оптимизации. Поэтому значения оптимальных параметров  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  фактически совпадают с соответствующими значениями для двухзонного реактора. Совпадают и значения  $(\bar{P}_z)_{\max}$ ,  $(\bar{P}_w)_{\max}$  и  $(\bar{P}_n)_{\max}$  (табл. 2). Разница только в том, что в двухзонном реакторе мы можем осуществить лишь один из вариантов и добиться максимального значения либо  $\bar{P}_w$ , либо  $\bar{P}_n$ , либо  $\bar{P}_z$ , а в четырехзонном реакторе можно достичь таких же значений средних ММ одновременно, если это требуется (табл. 2, 3).

Рассмотрим еще один предельный вариант подачи катализатора (многозонную модель реактора). Пусть зон очень много и в каждую подается очень мало катализатора (случай непрерывной подачи катализатора в весьма длинную реакционную зону) так, чтобы микрозоны реакции не пересекались. Такая модель для принятой кинетической схемы [26, 35, 36] идентична реактору идеального вытеснения или просто периодическому реактору с произвольной подачей катализатора. В этом случае выражение для средних степеней полимеризации имеет вид

$$\bar{P}_w = \frac{1}{\Delta M} \int_0^{\Delta M} P_w dM = \frac{1}{\Delta M} \int_0^{\Delta M} 2 \frac{k_p^0}{k_n^0} \exp\left(-\frac{\epsilon}{T_0 + \alpha \Delta M}\right) dM$$

$$\bar{P}_n = \Delta M \left[ \int_0^{\Delta M} \frac{dM}{P_n} \right]^{-1} = \Delta M \left\{ \int_0^{\Delta M} \frac{k_n^0}{k_p^0} \exp\left(-\frac{\epsilon}{T_0 + \alpha \Delta M}\right) dM \right\}^{-1} \quad (16)$$

$$\bar{P}_z \bar{P}_w \Delta M = \int_0^{\Delta M} P_z P_w dM = \int_0^{\Delta M} 6 \left( \frac{k_p^0}{k_n^0} \right)^2 \exp\left(\frac{2\epsilon}{T_0 + \alpha \Delta M}\right) dM$$

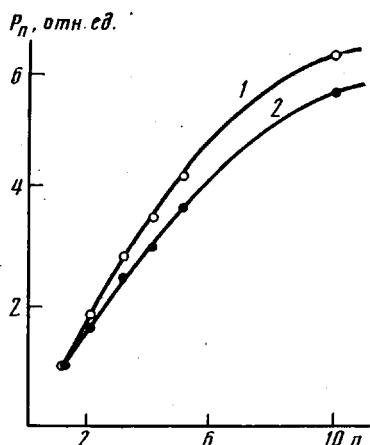


Рис. 9. Зависимость изменения относительной степени полимеризации изобутилена от числа зон подачи катализатора  $n$  в реакторе без теплоотвода. 1 — расчет, 2 — эксперимент.  
 $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n$

При принятом ранее допущении  $\alpha\Delta M/T_0 \ll 1$  имеем

$$\bar{P}_w = P_w^0 \frac{1 - e^{-x}}{x} \approx P_w^0/x \quad (17a)$$

$$\bar{P}_n = P_n^0 \frac{x}{e^x - 1} \approx P_n^0 x e^{-x} \quad (17b)$$

$$\bar{P}_z = \frac{1}{2} P_z^0 \frac{1 - e^{-2x}}{1 - e^{-x}} \approx \frac{1}{2} P_z^0 (1 - e^{-x}) \quad (17c)$$

Или, с учетом следующего порядка точности:

$$\bar{P}_w = \frac{P_w^0}{x} (1 - e^{-x})$$

$$\bar{P}_n = P_n^0 e^{-x} x (1 + e^{-x}) \quad (18)$$

$$\bar{P}_z = \frac{1}{2} P_z^0 (1 + e^{-x})$$

При таком варианте подачи катализатора достигаются абсолютно максимальные значения любого момента распределения. Как оказывается, это не соответствует абсолютно максимальным значениям средних ММ, которые являются отношениями моментов. Так,  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$  при многоступенчатой подаче катализатора выше, но  $\bar{P}_z$  ниже, чем при двухступенчатой подаче катализаторов в реактор. Это же касается отношения  $\bar{P}_z/\bar{P}_w$ . Возникает вопрос, что в этом случае считать за малое количество катализатора в каждой зоне, т. е. сколько катализатора следует давать в каждую зону для того, чтобы были справедливы выведенные соотношения? Особенно ответственными в данном случае являются первые зоны, где формируется наиболее высокомолекулярный продукт. Чем более высокий момент распределения интересует, тем меньше должны быть порции катализатора в начальных зонах. Так, если желательно получить максимальное значение  $\bar{P}_z$ , начальные порции катализатора должны быть такими, чтобы  $x_i < \sqrt{x} e^{-x/2}$ . Затем после достижения величины  $\sum x_i \approx (2-3) \cdot$

$\sqrt{x} e^{-x/2}$  порции катализатора можно увеличить и они должны удовлетворять условию  $x_i \ll 1$ . После того как  $\sum x_i \approx 2-3$ , следует увеличить подачу катализатора до  $x_i \ll \ln x$ . Если не требуется достижения максимальных значений  $\bar{P}_z$ , можно сначала подавать катализатор порциями  $x_i < 1$  (например,  $x_i \approx 0,1$ ) и т. д. На рис. 9 представлена экспериментальная и расчетная зависимости изменения среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от числа зон подачи катализатора при условии  $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n$ . Расчетные данные достаточно точно совпадают с экспериментальными.

Результаты расчетов сведены в табл. 2, а в табл. 3 даны численные значения соответствующих величин для  $x = 10$ .

## МНОГОСТУПЕНЧАТАЯ ПОДАЧА КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ВНУТРЕННЕГО ТЕПЛОСЪЕМА

Кипение растворителя или мономера позволяет существенно смягчить режим полимеризации, добиться более высоких значений средних ММ и узких ММР.

Примем, что в последней из зон достигается температура кипения. Естественно, дальнейшее развитие этой зоны (ее дробление) не имеет смысла, так как реакция идет при постоянной температуре. Однократная подача катализатора в данном случае может приводить к наиболее узкому (экспоненциальному) ММР и самым низким средним ММ.

$$\frac{1}{3} \bar{P}_z = \frac{1}{2} \bar{P}_w = \bar{P}_n = k_n^0 / k_w^0 e^{-\varepsilon/T_k} = P_n^0 e^{-x_k},$$

$$\text{где } x_k = \frac{\varepsilon (T_k - T_0)}{T_0^2}.$$

**Двухступенчатая подача катализатора в условиях внутреннего теплосъема.** Двухступенчатая подача катализатора позволяет повысить средние ММ. Выражение для средних степеней полимеризации в этом случае имеет вид

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-x_k} \quad (19a)$$

$$\frac{P_n^0}{\bar{P}_n} = \frac{x_1}{x} e^{x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-x_k} \quad (19b)$$

$$\frac{\bar{P}_z \bar{P}_w}{P_z^0 P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-2x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-2x_k} \quad (19c)$$

Графики функций  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z$  от  $(x_1/x)$  аналогичны представленным на рис. 2. Подобным образом могут быть найдены значения  $x_1$ , приводящие к максимумам средних ММ. В этом случае справедливы выражения

$$x_1^{\max} \approx \begin{cases} \sqrt{x} e^{-x_k/2} & \text{для } (\bar{P}_z)^{\max} \\ 1 & \text{для } (\bar{P}_w)^{\max} \\ x_k - \ln x_k & \text{для } (\bar{P}_n)^{\max} \end{cases} \quad (20a)$$

$$(20b)$$

$$(20c)$$

или более точные выражения

$$x_1^{\max} \approx \begin{cases} \sqrt{x} e^{-x_k/2} \left( 1 - \frac{\sqrt{x}}{2} e^{-x_k/2} \right) & \text{для } (\bar{P}_z)^{\max} \\ 1 + e^{-(x_k-1)} & \text{для } (\bar{P}_w)^{\max} \\ x_k - \ln(1+x_k - \ln x_k) & \text{для } (\bar{P}_n)^{\max} \end{cases} \quad (21)$$

Подставляя значения в уравнения (17), получим

$$(\bar{P}_w)^{\max} \approx \frac{P_w^0}{ex} \quad (22a)$$

$$(\bar{P}_n)^{\max} \approx P_n^0 e^{-x_k} \quad (22b)$$

$$(\bar{P}_z)^{\max} \approx P_z^0 \quad (22c)$$

или

$$(\bar{P}_w)^{\max} = \frac{P_w^0}{ex} (1 + xe^{-(x_k-1)})$$

$$(\bar{P}_n)^{\max} = P_n^0 e^{-x_k} \frac{x}{x-x_k + \ln x_k} \left( -\frac{1}{x-x_k + \ln x_k} \right)$$

$$(P_z)_{\max} = P_z^0 (1 - 2 \sqrt{x} e^{-x_k/2})$$

Следует отметить, что второй член в скобках показывает порядок точности, с которой приведены оценочные значения соответствующих параметров.

Оказывается, что максимальные значения  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_z$  близки к значениям, получаемым при проведении реакции полимеризации без кипения, а среднечисленная ММ, конечно, намного выше, чем без кипения ( $e^{-x_k}$  вместо  $e^{-x}$ ). Двухступенчатая подача катализатора при кипении растворителя и (или) мономера не дает такого большого выигрыша в  $\bar{P}_n$  по сравнению с одноступенчатой подачей катализатора, как в реакторе без кипения. Наиболее значительный эффект дает кипение с точки зрения сужения ММР.

$$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_{\max} = 2 \frac{e^{(x_k-1)}}{x} \ll 2 \frac{e^{(x-1)}}{x}$$

Это хорошо видно из табл. 4 и 5 при  $x=10$  и 5. Соответственно могут быть достигнуты и еще значительно более узкие ММР, если не стремиться получать полимер с максимальным  $\bar{P}_w$ . Так, при получении полимера с максимальным  $\bar{P}_n$  ширина распределения равна

$$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_{\bar{P}_n^{\max}} \approx 2 \frac{x_k^2(x-x_k+\ln x_k)}{x^2}, \quad (23)$$

при  $(\bar{P}_n)_{\max}$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}_w}{P_w^0} &\approx \frac{x_k^2}{x} e^{-x_k} \left( 1 - \frac{2 \ln x_k}{x_k} + \frac{x-x_k}{x_k^2} \right) \\ \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} &\approx 2 \frac{x_k^2(x-x_k+\ln x_k)}{x^2} \left( 1 - \frac{2 \ln x_k}{x_k} + \frac{x-x_k}{x_k^2} + \frac{1}{x-x_k+\ln x_k} \right), \end{aligned}$$

при  $x-x_k \ll x_k^2 \ll e^{x_k}$ ,  $x-x_k+\ln x_k \gg 1$

$$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0} = x_k e^{-x_k} \left( 1 - \frac{3 \ln x_k}{x_k} + \frac{x-x_k}{x_k^3} \right),$$

при  $x-x_k \ll x_k^3 \ll e^{x_k}$

$$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w} = \frac{3}{2} \frac{x}{x_k} \left( 1 - \frac{\ln x_k}{x_k} - \frac{x-x_k}{x_k^2} \right),$$

что уже может быть весьма близко к ширине экспоненциального ММР (табл. 4).

**Многоступенчатая подача катализатора при внутреннем теплосъеме.** Некоторую дополнительную свободу действия для оптимизации ММР представляет трехзонный реактор с кипением в третьей зоне. Средние ММ в этом случае являются функциями двух переменных параметров ( $x_1/x$  и  $x_2/x$ )

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x_1+x_2}{x} e^{-(x_1+x_2)} + \frac{x-x_1-x_2}{x} e^{-x_k} \quad (24a)$$

$$\frac{P_n^0}{\bar{P}_n} = \frac{x_1}{x} e^{x_1} + \frac{x_1+x_2}{x} e^{x_1+x_2} + \frac{x-x_1-x_2}{x} e^{x_k} \quad (24b)$$

$$\frac{\bar{P}_z \bar{P}_w}{P_z^0 P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-2x_1} + \frac{x_1+x_2}{x} e^{-2(x_2-x_1)} + \frac{x-x_1-x_2}{x} e^{-2x_k} \quad (24b)$$

Важно, что абсолютные значения  $\bar{P}_n$  существенно выше в реакторе с кипением, а распределение уже.

В данном случае максимумы  $\bar{P}_z$  и  $\bar{P}_w$  достигаются практически при тех же сравнительно малых значениях  $x_1$  или  $(x_1+x_2)$ , что и в режиме без кипения (выражение 20а, б). Максимальное значение среднечисленной ММ достигается при  $x_1+x_2 \approx x_k - \ln x_k$ .

Таблица 4

Формулы расчета оптимальных параметров ММР при различных вариантах ввода катализатора в трубчатом адиабатическом реакторе с кипением реакционной массы

$$(x = \frac{\alpha \varepsilon \Delta M}{T_0^2}; \quad \frac{\alpha \Delta M}{T_0} \ll 1; \quad x_K = \frac{\varepsilon (T_K - T_0)}{T_0^2}; \quad e^{x_K} = A \gg 1, \quad x \gg 1; \quad x_K \approx x)$$

число возд	$M_{\max}$	$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0}$	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_w^0}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_z^0}$	$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	—	$1/A$	$1/A$	$1/A$	2	$\frac{3}{2}$	$x$	—	—	—
2	$\bar{P}_n$	$\frac{1}{A} \frac{x}{x - x_K + \ln x_K} \cdot \left( 1 - \frac{2 \ln x}{x_K} + \left( 1 - \frac{x}{x - x_K + \ln x_K} \right) \left( 1 + \frac{x - x_K}{x_K^2} \right) \right)$	$\frac{1}{A} \frac{x_K^2}{x} \left( 1 - \frac{2 \ln x}{x_K} + \left( 1 - \frac{x}{x - x_K + \ln x_K} \right) \left( 1 + \frac{x - x_K}{x_K^2} \right) \right)$	$\frac{x_K}{A} \left( 1 - \frac{3 \ln x_K}{x_K} - \frac{x - x_K}{x_K^3} \right)$	$\frac{3}{2} \frac{x}{x_K}$	$x_K - \ln(1 + x_K - \ln x_K)$	$x - x_K + \ln(1 + x_K - \ln x_K)$	—	—	—
	$\bar{P}_w$	$\sim \frac{1}{A} \left( 1 + \frac{1}{x} \right)$	$\frac{1}{ex} (1 + e^{-(x_K-1)})$	$\sim \frac{1}{e} (1 - xe^{-(x_K-1)})$	$2 \frac{A}{ex}$	$\frac{3}{2x}$	$1 + e^{-(x_K-1)}$	$\sim x - 1$	—	—
	$\bar{P}_z$	$\sim \frac{1}{A} \left( 1 - \frac{e^{-x_K/2}}{\sqrt{Ax}} \right)$	$\frac{1}{\sqrt{xA}} \left( 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{A}} \right)$	$1 - 2\sqrt{x} e^{-x_K/2}$	$2 \sqrt{\frac{A}{x}}$	$\frac{3}{2} \sqrt{Ax}$	$\sqrt{xe^{-x_K/2}} \left( 1 - \frac{\sqrt{x}}{2} e^{-x_K/2} \right)$	$\sim x - \sqrt{xe^{-x_K/2}}$	—	—
3	$\bar{P}_w, \bar{P}_n$	$\frac{1}{A} \frac{x}{x - x_K + \ln x_K}$	$\sim \frac{1}{ex}$	$\sim \frac{1}{e}$	$2 \frac{A(x - x_K + \ln x_K)}{ex^2}$	$\frac{3x}{2}$	$\sim 1$	$x_K - 1 - \ln(1 + x_K - \ln x_K)$	$x - x_K + \ln(x_K + 1 - \ln x_K)$	—
4	$\bar{P}_z, \bar{P}_w, \bar{P}_n$	$\sim \frac{1}{A} \frac{x}{x - x_K + \ln x_K}$	$\sim \frac{1}{ex}$	$\sim 1$	$2 \frac{A(x - x_K + \ln x_K)}{ex^2}$	$\frac{3ex}{2}$	$\sim \sqrt{xe^{-x_K/2}}$	$\sim 1$	$x_K - 1 - \ln(x_K + 1 - \ln x_K)$	$x - x_K + \ln(x_K + 1 - \ln x_K)$
$\infty$	—	$\frac{xe^{-x_K}}{x - x_K + 1} \cdot \left( 1 + \frac{e^{-x_K}}{x - x_K + 1} \right)$	$\frac{1}{x} [1 - (x - x_K + 1) e^{-x_K}]$	$\frac{1}{2} [1 + (x - x_K + 1) e^{-x_K}]$	$2 \frac{x - x_K + 1}{x^2} e^{-x_K}$	$\frac{3x}{4}$	$x_i \leqslant \sqrt{xe^{-x_K/2}}$	—	$x_i \leqslant 1$	—

Таблица 5

Численные значения оптимальных параметров ММР при различных вариантах ввода катализатора в трубчатом адиабатическом реакторе с кипением реакционной массы

Число зон	$M_{\max}$	$\bar{P}_n / P_n^0$	$\bar{P}_w / P_w^0$	$\bar{P}_z / P_z^0$	$\bar{P}_w / \bar{P}_n$	$\bar{P}_z / \bar{P}_w$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	—	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	2	$^{3/2}$	10	—	—	—
2	$\bar{P}_n$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,5	3	3,2	6,8	—	—
	$\bar{P}_w$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	0,035	0,35	10	15	1	9	—	—
	$\bar{P}_z$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,5	7	30	0,25	9,75	—	—
3	$\bar{P}_{w_1} \bar{P}_n$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,035	0,35	5	15	1	2,4	6,6	—
4	$\bar{P}_{w_1} \bar{P}_n$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,035	1	5	40	0,25	1	2,15	6,6
$\infty$	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,5	$\sim 17$	7,5	$10^{-1}$	—	—	—

В таком режиме работы можно, например, одновременно добиться максимальных значений  $\bar{P}_z$  и  $\bar{P}_w$  при  $x_1 = \sqrt{x} e^{-x_k/2}$  и  $x_2 \approx 1$ , или  $-\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_z$  при  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 = x_k - \ln x_k$ . Соответствующие значения максимальных средних ММ близки к получаемым выражениям (21) (табл. 4 и 5). Конечно, в этом случае, как и в режиме полимеризации без кипения, можно при трехступенчатой подаче катализатора добиться абсолютного максимума средних ММ, которые превышают максимальные значения, достигаемые в двухзонном реакторе. Поскольку пределы варьирования среднечисленной ММ невелики, узкие ММР могут быть получены лишь при относительно небольших значениях  $\bar{P}_w$  ( $\bar{P}_z$ ). Однако и в этом случае распределение ММР при кипении растворителя заметно уже, чем у полимера, полученного в режиме без кипения.

В четырехзонном реакторе, как и в режиме без кипения, имеется возможность либо еще повысить максимальные значения средних ММ, либо одновременно достичь высоких значений  $\bar{P}_z$ ,  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$ , если выбрать  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  близкими к расчетным по формуле (19). Соответствующие выражения для средних ММ практически совпадают с уравнениями (21) (табл. 4). Численные примеры для  $x=10$  и 5 даны в табл. 5.

В заключение рассмотрим пример непрерывного ввода катализатора мелкими порциями вплоть до  $T_{\text{кип}}$ , после чего подается весь оставшийся катализатор. Тогда выражения для средних ММ

$$\begin{aligned}\bar{P}_w &\approx \frac{x_k}{x} \bar{P}'_w + \frac{x-x_k}{x} P_w^2 \\ \frac{1}{\bar{P}_n} &= \frac{x_k}{x} \frac{1}{\bar{P}'_n} + \frac{x-x_k}{x} \frac{1}{P_n^2} \\ \bar{P}_z \bar{P}_w x &= x_k \bar{P}'_z \bar{P}'_w + (x-x_k) P_z^2 P_w^2,\end{aligned}\quad (25)$$

где  $\bar{P}'_n$ ,  $\bar{P}'_w$  и  $\bar{P}'_z$  — средние степени полимеризации полимера, полученного во всех зонах до кипения, а  $P_n^2$ ,  $P_w^2$ ,  $P_z^2$  — в зоне кипения.

Выражения для  $\bar{P}'_n$ ,  $\bar{P}'_w$  и  $\bar{P}'_z$  можно найти и при решении задачи без кипения на основании уравнений (17а–в), а для второй зоны

$$\frac{1}{3} P_z^2 = \frac{1}{2} P_w^2 = P_n^2 = P_n^0 e^{-x_k}$$

После соответствующего преобразования имеем

$$\bar{P}_w / P_w^0 \approx \frac{1}{x}$$

$$\frac{\bar{P}_n}{P_n^0} \approx e^{-x_k} \frac{x}{x-x_k+1} \quad (26)$$

$$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0} \approx \frac{1}{2}$$

или, с учетом следующего порядка точности:

$$\frac{\bar{P}_n}{P_n^0} \approx e^{-x_k} \frac{x}{x-x_k+1} \left( 1 + \frac{1}{x-x_k+1} e^{-x_k} \right) \quad (27)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} \approx \frac{1}{x} (1 - (x-x_k+1) e^{-x_k})$$

$$\frac{\bar{P}_z}{P_z^0} \approx \frac{1}{2} (1 + (x-x_k+1) e^{-x_k})$$

При многозонном способе подачи катализатора образуется полимер с достаточно широким распределением и с абсолютно максимальными значениями всех моментов распределения. Абсолютно минимальными значениями всех моментов распределения средних ММ и их отношений обладает полимер, образующийся при однократном вводе катализатора.

Таким образом, оба предельных случая ограничивают снизу и сверху возможные вариации моментов функции ММР.

Для реализации реального процесса с характеристиками, близкими к модельному многозонному процессу, необходимо, как это было показано и для режима без кипения, соблюдать определенные ограничения по размеру порций катализатора. Так, на первой стадии при  $0 < x \leq 2 - 3\sqrt{x} e^{-x_k/2}$  порции катализатора должны быть мелкими:  $x_i \ll \sqrt{x} e^{-x_k/2}$ .

На второй стадии при  $x < 2 - 3$  порции можно увеличить до  $x_i \ll 1$ . На третьей при  $x < x_k$  порции катализатора следует еще увеличить до  $x_i \ll \ln x_k$ , а затем, после достижения  $x_k$ , добавить весь оставшийся катализатор ( $x - x_k$ ). Результаты расчетов суммированы в табл. 2-5.

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕШНЕГО ТЕПЛОСЪЕМА В УСЛОВИЯХ РЕАГИРУЮЩЕГО ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА

Интенсификация тепло- и массообмена при проведении любых химических процессов связана с изменением величины  $D_t$ . Обычно увеличение линейной скорости движения сырья  $v$  при фиксированной длине реакционной зоны  $l$  приводит к уменьшению времени контакта полимеризата с термостатируемой поверхностью, что в свою очередь должно снижать эффективность внешнего термостатирования через стенку. Однако увеличение  $v$  приводит к существенному росту  $D_t$ , определяющему в турбулентном потоке эффективность тепло- и массопереноса. Поэтому увеличение  $D_t$  в условиях внешнего теплосъема вызывает заметное снижение температуры в зоне реакции. Важно и то, что в условиях отсутствия теплосъема ( $\alpha=0$ ) при высоких значениях  $v$  на начальных стадиях процесса ( $l=1$  м,  $t=0,5$  с) температура в реакционной зоне оказывается ниже, чем при малых скоростях движения потока. Таким образом, имеет место «размазывание» реакции по длине реакционной зоны.

Принимая во внимание тот факт, что весьма быстрые полимеризационные процессы характеризуются неравенством времен непосредственно химической реакции  $\tau_p$  и переноса  $\tau_n$  ( $\tau_p < \tau_n$ ), ясно, что увеличение  $D_t$  способствует уменьшению  $\tau_a$ , и оба этих процесса становятся соизмеримыми во времени. Увеличение линейной скорости потока  $v$ , т. е. интенсификация тепло- и массообмена в системе, равносильно «замедлению» непосредственно реакции полимеризации относительно процесса переноса. Поэтому традиционные приемы внешнего отвода тепла, столь мало эффективные в быстрых стандартно технологически оформленных полимеризационных процессах, становятся заметными и начинают играть роль

при высоких значениях как  $v$ , так и  $D_v$ . Можно полагать, что эффект внешнего термостатирования может быть значительно усилен за счет зонной подачи катализатора.

**Зонная модель в условиях внешнего теплосъема.** Для средних ММ и ММР полимера, образующегося в последовательно соединенных квазизотермических, адиабатических (точнее, автотермических) реакторах идеального вытеснения и теплообменниках, справедливы соотношения

$$\rho_w(j) = \frac{1}{\Delta M} \sum_{i=1}^k \rho_w^i(j) \Delta M_i \quad (28)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1}{\Delta M} \sum_{i=1}^k P_w^i \Delta M_i \quad (29)$$

$$\bar{P}_n = \Delta M \left( \sum_{i=1}^k \Delta M_i / P_n^i \right)^{-1} \quad (30)$$

$$\bar{P}_z \bar{P}_w = \frac{1}{\Delta M} \sum_{i=1}^k P_z^i P_w^i \Delta M_i, \quad (31)$$

где  $\rho_w(j)$ ,  $\rho_w^i(j)$  – весовые дифференциальные функции ММР полимера, получаемого во всем реакторе и в  $i$ -й зоне;  $\Delta M$ ,  $\Delta M_i$ ,  $\bar{P}_w$ ,  $P_w^i$ ,  $\bar{P}_n$ ,  $P_n^i$ ,  $\bar{P}_z$ ,  $P_z^i$  – количества полимера, средневесовые, среднечисленные и  $z$  – средние степени полимеризации продукта, полученного в реакторе и в  $i$ -й зоне соответственно.

В отличие от ранее рассмотренной модели, температура в каждой зоне определяется не только тепловым балансом внутри зоны реакции, но и количеством отводимого через стенку тепла. Для изменения температуры реакционной массы в зоне охлаждения при сильном перемешивании по радиусу потока (турбулентное течение) справедливо уравнение

$$\frac{dT}{dl} = - \frac{2\kappa}{RC_p \rho V} (T - \bar{T}) = h(T - \bar{T}) \quad (32)$$

Интегрирование этого уравнения дает для изменения температуры в зоне охлаждения

$$\Delta T(T_{k-1} - \bar{T})(1 - e^{-hl_k}) = \xi(T_{k-1} - \bar{T}), \quad (33)$$

где  $T_{k-1}$  – температура в предыдущей зоне реакции или в начале рассматриваемой зоны охлаждения;  $l_k$  – длина зоны охлаждения;  $\xi = (1 - e^{-hl_k})$  – доля тепла, отводимого в зоне охлаждения от всей тепловой энергии, запасенной системой к началу этой зоны (с учетом как реакции полимеризации, так и охлаждения во всех предыдущих зонах).

Тогда температура в  $i$ -й зоне будет равна

$$T_i = T_0 + \alpha \sum_{i=1}^k \Delta M_i - \sum_{i=2}^k \xi(T_{k-1} - \bar{T}),$$

где  $\alpha = Q_{жк}/C_p$ , а нумерация зон охлаждения и реакции такова, что зона охлаждения находится перед зоной реакции того же индекса. В свою очередь количество полимера, образующегося в  $i$ -й зоне, связано с количеством подаваемого катализатора  $A^*$  в соответствии с выбранной ранее кинетической схемой, следующим соотношением:

$$\Delta M_i = \left( M_0 - \sum_{i=1}^{k-1} \Delta M_i \right) (1 - e^{-(k_p/k_T) A_t^*})$$

или, если соотношение  $k_p/k_r$  не зависит от температуры, то

$$\Delta M_i = M_0 e^{-k_p/k_r} \sum_{i=1}^K A_i^* (1 - e^{-(k_p/k_r) A_i^*})$$

Зная температуру в каждой зоне, можно найти значения средних ММ

$$\frac{1}{3} P_z^i = \frac{1}{2} P_w^i = P_n^i = k_p^0 / k_n^0 e^{\frac{E_n - E_p}{RT_i}} = k_p^0 / k_n^0 e^{e/T_i}, \quad (34)$$

где  $k_p^0, E_p$  – предэкспоненциальные множители и энергии активации реакции передачи цепи.

Подставив выражение (34) в формулы (29)–(31), можно найти  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z$  в выражении (28). Функция ММР в этом случае преобразуется в виде

$$\rho_w(j) = \frac{1}{\Delta M} \sum_{i=1}^K \Delta M_i \frac{j}{(P_n^i)^2} \exp\left(\frac{j}{P_n^i}\right) \quad (35)$$

**Некоторые конкретные варианты.** Примем, что условия теплопередачи таковы, что отводится большая доля запасенного тепла в каждой зоне охлаждения  $hl_k > 2$  (т. е. отводится  $\sim 90\%$  тепла и более).

Фактически это означает, что реакция полимеризации протекает в квазизотермическом режиме при средней температуре реакции, зависящей от количества подаваемого в каждую зону катализатора:  $T_i \approx T_1 = T_0 + \alpha \Delta M$ . Добиться близкого к изотермическому режиму температурного поля можно двумя способами (рис. 10): подавая катализатор так, чтобы  $\Delta M_i = \Delta M$  и отводя практически все тепло в зоне охлаждения (рис. 10, кривая 1), или, соблюдая определенное соотношение между подаваемым количеством катализатора в  $i$ -й зоне и длиной  $i$ -й зоны охлаждения (рис. 10, кривая 2) так, чтобы соблюдалось условие

$$(1 - \xi_i) (T_1 - T_0) + \alpha \Delta M_i = \alpha \Delta M,$$

или

$$\Delta M_i / \Delta M_1 = \varepsilon_i = 1 - e^{-hl_i}.$$

При таком режиме получается полимер с ММР, близким к экспоненциальному, и средней ММ, соответствующей температуре  $T_1$ , заданной величинами порций подаваемого катализатора. Иными словами, чем выше необходима средняя ММ, тем меньше должна быть порция катализатора и больше зона охлаждения. При этом минимальная длина всех зон охлаждения должна соответствовать режиму мелких порций подачи катализатора. В этом случае ( $hl_k \ll 1$ ) поток тепла из реактора в теплоноситель максимальен и

$$l_{\min} = \frac{1}{h} \left( \frac{\alpha \Delta M}{T_1 - T_0} - 1 \right) \quad (36)$$

Количественные оценки возможности проведения полимеризации изобутилена в таком режиме приведены в табл. 6.

Зависимость  $l_{\min}$  от других параметров очевидна и выражается формулой (36). В частности,  $l_{\min}$  растет при увеличении скорости потока и радиуса реакционной зоны.

В случае, близком к реальному, когда теплоотвод недостаточен, невозможно поддерживать постоянную температуру в зоне реакции, так как  $l_{\min}$  значительно превышает реальные возможности конструкции реактора ( $\xi_k = hl_k \ll 1$ ). В этом случае двухступенчатый реактор состоит из трех зон: двух полимеризационных и одной – охлаждения. Тогда для температуры в зонах реакции имеем  $T_1 = T_0 + \alpha \Delta M_1$  и  $T_2 = T_0 + \alpha \Delta M - \alpha \Delta M_1$ .

Выражения для  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_z$  для двухзонного реактора с теплоотводом примут вид

$$\frac{\bar{P}_w}{P_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x-x_1}{r} e^{-x+x_1} \quad (37)$$

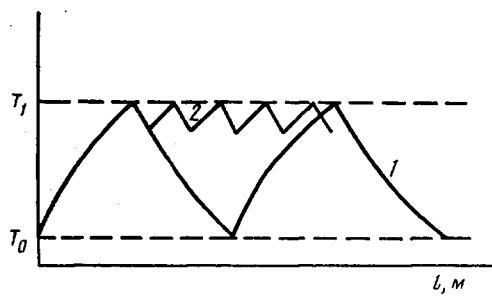


Рис. 10

Рис. 10. Два различных квазизотермических режима работы трубчатого реактора с внешним теплоотводом и многоступенчатой подачей катализатора.  $hL_k \geq 2$  (1) и  $\ll 1$  (2)

Рис. 11. Зависимость максимальной среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от доли отводимого тепла или длины зоны охлаждения  $\xi$

$$\frac{\bar{P}_n^0}{\bar{P}_n} = \frac{x_1}{x} e^{-x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-x-\xi x_1} \quad (38)$$

$$\frac{\bar{P}_z \bar{P}_w}{\bar{P}_z^0 \bar{P}_w^0} = \frac{x_1}{x} e^{-2x_1} + \frac{x-x_1}{x} e^{-2(x-\xi x_1)},$$

где

$$x = \frac{\varepsilon \alpha \Delta M}{T_0^2}, \quad P_w^0 = 2 \frac{k_p^0}{k_n^0} e^{\delta/T_0} = 2 \bar{P}_n^0.$$

Зависимость  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$  от  $x_1/x$  — доли полимера, образующегося в первой зоне, экстремальна и аналогична описанной ранее (рис. 6).

Дифференцируя формулы (37) и (38) по  $x$ , и приравнивая нулю производные, находим значения  $x_1$ , соответствующие максимальным  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$ . Для максимумов  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$  (при  $x \gg 1$ ) существенна лишь первая зона, поэтому, как и без теплоотвода, имеем  $x_1 \approx 1$  и  $(\bar{P})_{\max} \approx P_w^0 / ex$ . В то же время для  $(\bar{P}_n)_{\max}$  имеет значение вторая зона, где теплоотвод играет определенную роль, снижая температуру и увеличивая средние ММ. Поэтому изменяется и выражение для

$$x_1 \approx \frac{x}{1+\xi} - \frac{1}{1+\xi} \ln \frac{1+\xi+x}{1+\xi+\xi^2 x}$$

Таблица 6

Значения минимальной длины зоны охлаждения для получения полимеров изобутилена заданной ММ  
( $\rho=0,7$  г/см<sup>3</sup>;  $x=23$  Дж/см<sup>2</sup>·с·град;  $\Delta M=0,33$  (изобутан-изобутиленовая фракция);  $R=2,5$  см;  $v=50$  см/с)

$T_0, K$	$l_{\min}$	$T, K$	$M_p$	$M_e$
180	17	210	22 000	
	5,5	250	4 700	
	3,0	280	2 000	
	2,0	300	1 250	
	1,3	320	620	
230	24	250	4 700	
	9,0	280	2 000	1800
	6,0	300	1 250	1100
	3,7	320	820	790

Соответственно получаем более высокие, чем без теплоотвода, средние ММ

$$\left(\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0}\right)_{\max} \approx e^{-\frac{x}{1+\xi}} f(\xi, x), \quad f(\xi, x) = \begin{cases} \frac{x}{\ln(1+x)} & \text{при } \xi \rightarrow 0 \\ 1 & \text{при } \xi \rightarrow 1 \end{cases} \quad (39)$$

$$\frac{\bar{P}_n^0}{\bar{P}_n} \approx \left[ \frac{1}{1+\xi} \left( \frac{1+\xi+\xi^2x}{1+\xi+x} \right)^{\frac{1}{1+\xi}} + \frac{\xi}{1+\xi} + \frac{\ln \left( \frac{1+\xi+x}{1+\xi+\xi^2x} \right)}{(1+\xi)x} \right] e^{-\frac{x}{1+\xi}}$$

На рис. 11 в качестве примера приведены графики зависимости  $(\bar{P}_n)_{\max}$  полимера от качества теплоотвода  $\xi$  или длины зоны охлаждения  $(l)$ .  $(\bar{P}_n)_{\max}$  возрастает, при этом ММР сужается ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n \rightarrow 2$ ) и в пределе, при хорошей теплопередаче ( $\xi \rightarrow 1$ ), получаем экспоненциальное распределение. Полимер получается равными порциями в двух зонах, а ММ характерно для полимера, полученного при температуре, равной  $T_0 + \frac{\alpha \Delta M}{2}$ , т. е. значительно более высокой (при  $x \gg 1$ ), чем при проведении

реакции без теплоотвода. Аналогичным образом влияет теплоотвод при трех- и более ступенчатой подаче катализатора.

Таким образом, в условиях формирования режима квазиидеального вытеснения внешний теплосъем становится достаточно эффективным и заметно влияет как на температурное поле реакции, так и на ММ и ММР образующегося полимерного продукта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Быстрые и сверхбыстрые полимеризационные процессы в высокотурбулентных потоках становятся управляемыми и регулируемыми, как по температурным и концентрационным параметрам процесса, так, соответственно, и по характеристикам ММР образующегося продукта в случае включения внутреннего и внешнего теплообмена.

Одной из основных отличительных особенностей быстрых полимеризационных процессов является зависимость качества продукта от массо- и теплопередачи, т. е. организация процесса смешения требует обеспечения переноса активных частиц со скоростью, соизмеримой с собственным химическим процессом ( $\tau_n \approx \tau_p$ ). Выполнение этого условия, зависящего и определяемого рядом параметров (линейной скоростью потока, коэффициентом турбулентной диффузии,  $R_{kp}$  и т. д.), обеспечивает возможность регулирования и управления процессом в условиях минимального градиента температур, т. е. в квазизотермическом режиме.

Интенсификация массообмена заметно увеличивает эффективность внешнего теплосъема, что в свою очередь позволяет снизить температуру реакции и соответственно увеличить средние ММ при одновременном сужении ММР полимера.

Возможность проведения быстрых полимеризационных процессов в условиях, близких к изотермическим, в турбулентном потоке ставит задачу создания и разработки принципиально новой, высокопроизводительной технологии получения полимеров, основанную на проведении процесса в турбулентном потоке или турбулентном вихре, обеспечивающем соизмеримый во времени с химической реакцией тепло- и массоперенос, что реализовано, в частности, в процессах получения полимеров изобутилена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К. С., Берлин А. А., Свищев А. Г., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
2. Берлин А. А., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 145.

3. Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А., Карпасас М. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 461.
4. Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Карпасас М. М., Берлин А. А., Бахитова Р. Х., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1259.
5. Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1428.
6. Берлин А. А., Карпасас М. М., Компаниец В. З., Коноплев А. А., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 365.
7. Берлин А. А., Компаниец В. З., Коноплев А. А., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С., Рябенко Е. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1143.
8. Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А., Ениколопов Н. С. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2. Ч. 2. Алма-Ата, 1984. С. 39.
9. Прочухан Ю. А., Берлин А. А., Минскер К. С., Ениколопов Н. С. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2. Ч. 2. Алма-Ата, 1984. С. 40.
10. Прочухан Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А. // Всесоюз. науч.-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия». М., 1986. С. 118.
11. Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А. // Всесоюз. науч.-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия». М., 1986. С. 110.
12. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопов Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 319 с.
13. Будтов В. П., Кансетов В. В. Тепло- и массоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1988. 256 с.
14. Компаниец В. З., Овсянников А. А., Полак Л. С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М., 1979. 242 с.
15. Компаниец В. З. // Химические реакции в низкотемпературной плазме. М., 1977. С. 6.
16. Компаниец В. З. // Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М., 1979. С. 227.
17. Компаниец В. З., Коноплев А. А., Полак Л. С. // Экспериментальные и теоретические исследования плазмохимических процессов. М., 1984. С. 16.
18. Шец Дж. // Турбулентное течение. Процессы вдува и перемешивания. М., 1984. 247 с.
19. Компаниец В. З., Константинов А. А., Цимбалюк М. Я., Энштейн И. Л. // Химические реакции в низкотемпературной плазме. М., 1977. С. 10.
20. Компаниец В. З., Полак Л. С., Энштейн И. Л. // Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977. С. 135.
21. Олевский В. М., Ручинский В. Р. // Роторно-пленоочные тепло- и массообменные аппараты. М., 1977. 200 с.
22. Барчилон М., Курта Р. // Некоторые детали структуры осесимметричной ограниченной струи с обратным течением. ТОИР. 1964. № 4. С. 173.
23. Берлин А. А., Компаниец В. З., Коноплев А. А., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С., Рябенко Е. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1143.
24. Берлин А. А., Прочухан Ю. А., Туманян Э. А., Минскер К. С., Алексанян Г. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2436.
25. Минскер К. С., Сангалов Ю. А. // Изобутилен и его полимеры. М., 1986. 222 с.
26. Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 466.
27. Kennedy J. P., Shinkawa A., Williams F. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 6. P. 1551.
28. Dorfman L. M., Palma V. M. // Proc. 30th Intern. Meet. Tnais. Amsterdam, 1978. P. 215.
29. Полимерные смеси. Т. 1./Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. 550 с.
30. Гютербог Г. // Полизобутилен и сополимеры полизобутилена. Л., 1962. 363 с.
31. Паушкин Я. М. // Каталитическая полимеризация олефинов в моторном топливе. М., 1955. 376 с.
32. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Ошмян В. Г., Свинухов А. Г., Кириллов А. П., Ениколопов Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 566.
33. Берлин А. А., Вольфсон С. А. // Кинетические методы в синтезе полимеров. М., 1973. 341 с.
34. Кеннеди Дж. // Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор. М., 1978. 430 с.
35. Катионная полимеризация/Под ред. Плеша П. М., 1966. 576 с.
36. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. // Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л., 1976. С. 111.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

**Al. Al. Berlin, Yu. A. Prochukhan, K. S. Minsker,  
N. S. Yenikolopyan**

**OPTIMIZATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS  
IN FAST POLYMERIZATION PROCESSES**

**S u m m a r y**

Features of the macrokinetics effect on MM and MMD of a polymer product formed in the turbulent flow are discussed. The specific phenomena of the influence of the catalyst amount applied into the reaction zone and of the number of reaction zones in conditions of the adiabatic heating of the reaction mixture as well as of various types of heat removal on MM and MMD of a polymer are determined and quantitatively evaluated. The fast polymerization processes require the special methods of investigation and the individual approach to performing of the technological process, a polymer of various MM and MMD can be obtained by the change of the system of the catalyst apply and heat removal. Some particular regimes of oligo- and polymerization are discussed. Unusual behaviour of fast polymerization processes permits to consider them as the special type of polymerizational processes.