

УДК 541(64+127):542.952

© 1991 г. А. Я. Федоров, Г. Е. Литвак

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

Разработана методика моделирования процесса катионной полимеризации изобутилена в трубчатом реакторе с распределенным вводом катализатора. Изучено влияние турбулентности потока, геометрических размеров реактора и времени пребывания реакционной смеси на конверсию мономера. Получены критерии факельного режима полимеризации и полноты использования реакционного пространства.

Быстрые процессы полимеризации характеризуются сильной взаимозависимостью процессов смешения, теплопередачи и собственно химического превращения. Такие реакции протекают, как правило, в условиях значительной пространственной неоднородности и неизотермичности. Вследствие этого их скорости определяются не только средними значениями концентраций и температуры, но и их пульсациями.

Основные принципы моделирования таких процессов были изложены в работе [1]. В работах [2–5] изучалось влияние различных макрокинетических факторов (пульсаций температуры, степени турбулизации потока в реакторе, условий ввода катализатора и мономера в зону реакции) на процесс полимеризации изобутилена. Однако во всех указанных работах процесс полимеризации изобутилена изучался при вводе катализатора и мономера в одну зону реакции, тогда как на практике часто используется распределенный по длине реактора ввод катализатора. В этих условиях макрокинетические закономерности полимеризации существенно отличаются от аналогичных закономерностей процессов с одной зоной реакции.

В настоящей работе изложены методика и результаты моделирования катионной полимеризации изобутилена в трубчатом реакторе с распределенным вводом катализатора.

Математическая модель процесса полимеризации изобутилена. В основу модели полимеризации была положена q – ε модель турбулентности в реакторе [6, 7], дополненная кинетической моделью полимеризации изобутилена [8] и моделью «несмешанности» для химической реакции [9, 10]. Гидродинамическая модель реактора характеризовалась функцией тока ψ , завихренностью ω , кинетической энергией турбулентности q и скоростью диссипации турбулентной энергии ε . Модели теплопередачи и массопередачи были связаны со скоростью химической реакции W и поэтому наряду со средними температурой T и концентрациями C_i характеризовались соответствующими среднеквадратичными пульсациями $(T')^2$, $(C'_i)^2$. В стандартизованной форме [7] указанные модели могут быть записаны в виде уравнений переноса для обобщенной переменной φ

$$a_\varphi \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\varphi \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[b_\varphi \frac{\partial (c_\varphi \varphi)}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial r} \left[b_\varphi \frac{\partial (c_\varphi \varphi)}{\partial r} \right] + d_\varphi = 0, \quad (1)$$

(коэффициенты a_φ , b_φ , c_φ , d_φ приведены в таблице).

Турбулентная вязкость ν_t находилась в соответствии с теорией локально-изотропной турбулентности: $\nu_t = c_\nu q^2 / \varepsilon$.

Выражения для коэффициентов

φ	a_φ	b_φ	c_φ	d_φ
ψ	0	$1/r$	1	$-\omega$
ω/r	r^2	r^3	$v_{\text{эфф}}$	0
q	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_q$	1	$r (\varepsilon - G_q)$
ε	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_\varepsilon$	1	$r (c_1 \varepsilon - c_2 G_q) \varepsilon / q$
C_i	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_C$	1	$-r \bar{W}$
T	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_T$	1	$-r \bar{W} \Delta H / C_p$
$(C'_i)^2$	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_g$	1	$-r (c_3 G_c - c_4 (C'_i)^2 \varepsilon / q)$
$(T')^2$	1	$r v_{\text{эфф}} / \sigma_g$	1	$-r (c_3 G_T - c_4 (T')^2 \varepsilon / q)$

Диссипативные функции, входящие в источниковые члены, определялись следующими выражениями:

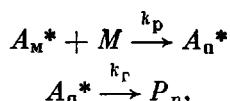
$$G_q = v_t \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{v_r}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right)^2 \right\}$$

$$G_c = v_t \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right)^2 \right], \quad G_T = v_t \left[\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 \right], \quad (2)$$

$$\text{где } v_z = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad v_r = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}.$$

Численные значения используемых констант могут быть взяты, например, из работ [7, 11]. Тепловой эффект реакции ΔH и теплоемкость реакционной смеси C_p были приняты согласно работе [8].

Модель химической реакции в условиях турбулентности основывалась на кинетических закономерностях полимеризации изобутилена [1, 8]. Основными реакциями полимеризации считались реакции роста цепи и гибели активного центра



где A_m^* , A_n^* – соответственно мономерный и полимерный активные центры, M – мономер, P_n – мертвая цепь, k_p и k_r – константы скоростей реакций роста и гибели цепи.

Известно, что энергии активации стадий роста и гибели цепи для реакции полимеризации изобутилена малы, поэтому k_p и k_r принимались независимыми от температуры: $k_p = 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}^{-1}$, $k_r = 10 \text{ с}^{-1}$. В этом случае температура в реакторе не будет влиять на скорость реакции, которая будет целиком определяться средними концентрациями катализатора и мономера и их среднеквадратичными пульсациями. Последнее обстоятельство позволяет использовать для расчета скорости химической реакции в условиях турбулентности сравнительно простую модель «несмешанности» реагентов [9, 10]. Согласно этой модели, константа скорости k_p в турбулентном потоке определяется как истинной кинетической константой, так и уровнем несмешиваемости стадии роста цепи U_p .

Для определения U_p вводятся уровни «несмешанности» мономера и катализатора U_a как доли времени, в течение которых концентрация каждого реагирующего компонента в рассматриваемом объеме равна нулю

$$U_a = 1 - \frac{C_a^2}{C_a^2 + (C'_a)^2}, \quad a = 1, 2 \quad (3)$$

Вводя $\lambda_\alpha = \overline{(C_\alpha')^2}/C_\alpha^2$, уровень «несмешанности» каждого компонента записывался в виде

$$U_\alpha = \frac{\lambda_\alpha - C_\alpha}{\lambda_\alpha + 1}, \quad \alpha=1, 2$$

(эмпирическая константа $C_\alpha = 0,233$).

Тогда уровень «несмешанности» стадии роста цепи определяется зависимостями

$$U_p = \left(1 - \frac{\Delta_{12}}{\pi}\right) \max_\alpha U_\alpha + \frac{\Delta_{12}}{\pi} (U_1 + U_2) \quad (4)$$

$$\Delta_{12} = \arccos \frac{\left(\frac{\partial C_1}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial C_2}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial C_1}{\partial r}\right)\left(\frac{\partial C_2}{\partial r}\right)}{\left[\left(\frac{\partial C_1}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial r}\right)^2\right]\left[\left(\frac{\partial C_2}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_2}{\partial r}\right)^2\right]}.$$

Окончательно средняя скорость реакции полимеризации изобутилена в условиях турбулентности определялась выражением

$$\bar{W} = k_p \frac{(1-U_p)}{(1-U_1)(1-U_2)} C_1 C_2 \quad (5)$$

При моделировании процесса смешения реагирующих потоков, как правило, используется подход, применяемый в газодинамике для описания процессов горения [11]. Этот подход базируется на детальном описании смещающихся потоков на основе уравнений переноса для средних концентраций и их пульсации. В этом случае источниковый член зависит только от химической реакции, а условия ввода реагентов отражаются в граничных условиях. Такой подход является достаточно общим и оказывается справедливым для смешения любых по объему потоков. Однако в случае распределенного ввода одного из реагентов реализации указанного подхода сопряжена со значительными вычислительными трудностями ввиду необходимости детального описания большого количества вводов. Причем геометрические размеры последних, как правило, весьма значительно отличаются от размеров реакционной зоны в реакторе. Тем не менее для химических реакторов возможно значительное упрощение описания процесса смешения реагирующих потоков вследствие существенного различия в объемах смещающихся потоков. Это обусловлено тем, что одним из смещающихся потоков, как правило, является поток катализатора. Так, в рассматриваемом случае полимеризации изобутилена поток катализатора, приходящийся на один ввод, на 2 порядка отличается от потока реакционной смеси. В таких условиях влияние потока катализатора на гидродинамику в реакторе будет пренебрежимо малым.

Поэтому можно отказаться от детального описания каждого ввода катализатора, если записать уравнение переноса для катализатора в виде

$$v_z \frac{\partial C_1}{\partial z} + v_r \frac{\partial C_1}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_t}{\sigma_c} \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_t}{\sigma_c} r \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) - k_r C_1 + \frac{Q_1 C_1^0}{n} \delta(z-z_i) \delta(r), \quad (6)$$

где C_1^0 – входная концентрация катализатора; Q_1 – объемный расход катализатора; z_i , n – координаты и число точек ввода катализатора в реакторе; $\delta(x)$ – дельта-функция.

Конечно-разностная схема. Численное решение системы уравнений процесса полимеризации изобутилена проводилось конечно-разностным способом. Конечно-разностная схема для уравнений переноса (1), (6) строилась на основе монотонной схемы Самарского [12]. На неравно-

мерной сетке указанная схема записывалась в виде

$$\begin{aligned}
 & \delta_r^+ \varphi_{ij} \cdot 0.5 (V_r - |V_r|) \frac{D_{i+\eta_{ij}}}{D_{ij}} + \delta_r^- \varphi_{ij} \cdot 0.5 (V_r + |V_r|) \frac{D_{i-\eta_{ij}}}{D_{ij}} + \\
 & + \delta_z^+ \varphi_{ij} \cdot 0.5 (v_z - |v_z|) \frac{D_{i,j+\eta_z}}{D_{ij}} + \delta_z^- \varphi_{ij} \cdot 0.5 (v_z + |v_z|) \frac{D_{i,j-\eta_z}}{D_{ij}} = \\
 & = \eta_u (D_{i+\eta_{ij}} \delta_r^+ \varphi_{ij} - D_{i-\eta_{ij}} \delta_r^- \varphi_{ij}) \frac{2}{h_i + h_{i-1}} + \\
 & + \eta_v (D_{i,j+\eta_z} \delta_z^+ \varphi_{ij} - D_{i,j-\eta_z} \delta_z^- \varphi_{ij}) \frac{2}{l_j + l_{j-1}} + I_{ij} \\
 \eta_u &= \frac{1}{1 + \frac{|v_r| \cdot h_i}{2D_{ij}}} \quad \eta_v = \frac{1}{1 + \frac{|v_z| \cdot l_j}{2D_{ij}}}, \quad \delta_r^- \varphi_{ij} = \frac{\varphi_{ij} - \varphi_{i-1,j}}{h_{i-1}} \\
 \delta_r^+ \varphi_{ij} &= \frac{\varphi_{i+1,j} - \varphi_{ij}}{h_i}, \quad \delta_z^- = \frac{\varphi_{ij} - \varphi_{i,j-1}}{l_{j-1}} \\
 \delta_z^+ \varphi_{ij} &= \frac{\varphi_{i,j+1} - \varphi_{ij}}{l_j}, \quad V_r = v_r - \frac{D_{ij}}{r}, \quad D_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sigma_\Phi},
 \end{aligned} \tag{7}$$

где h_i, l_j — шаги разностной сетки; I_{ij} — аппроксимация источникового члена.

Решение системы алгебраических уравнений (7) проводилось методом Гаусса — Зейделя с использованием метода нижней релаксации с аппроксимацией граничных условий по методу Грязнова — Полежаева [13]. Для улучшения сходимости итерационной процедуры проводилась линеаризация источниковых членов [14]

$$d(\varphi) = d_e - d_p \varphi_p, \quad d_p \geq 0 \tag{8}$$

Так, источниковый член $d_e = c_1 G_q \varepsilon / q - c_2 \varepsilon^2 / q$ представлялся в виде

$$d_e = c_1 c_v q \frac{G_q}{v_t} + c_2 \frac{\varepsilon_*^2}{q} - 2c_2 \frac{\varepsilon_*}{q} \varepsilon$$

(ε_* — значение ε на предыдущей итерации).

Представление (8) особенно актуально для быстрых химических реакций, когда источниковые члены имеют большие абсолютные значения и их влияние на сходимость итерационного процесса оказывается значительным.

Результаты моделирования. Численное исследование процесса полимеризации проводилось для промышленного реактора длиной $L=5$ м и диаметром $d=10$ см. Реактор работал в адиабатическом режиме, имел 2 ввода шихты и 10 вводов катализатора (AlCl_3). Исходная смесь перед подачей в реактор охлаждалась до $T=200$ К. Расход реакционной смеси варьировался в пределах $Q_2=5-7$ м³/ч (число Рейнольдса $Re \sim 3 \cdot 10^4$), а расход катализатора — $Q_1=200-500$ л/ч. Концентрация мономера в исходной смеси принималась $C_2^0=2$ моль/л, а концентрация катализатора — $C_1^0=0,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Учитывая наличие в реакционной системе большого количества растворителя, изменением реологических свойств реакционной смеси по длине реактора пренебрегали.

Гидродинамическая структура потока в реакторе представлена на рис. 1. Как видно, в реакторе возникают две небольшие рециркуляционные зоны, расположенные в областях ввода мономера. В основной части реактора течение носит монотонный характер. Соответствующие этому течению коэффициенты турбулентной диффузии на оси реактора пред-

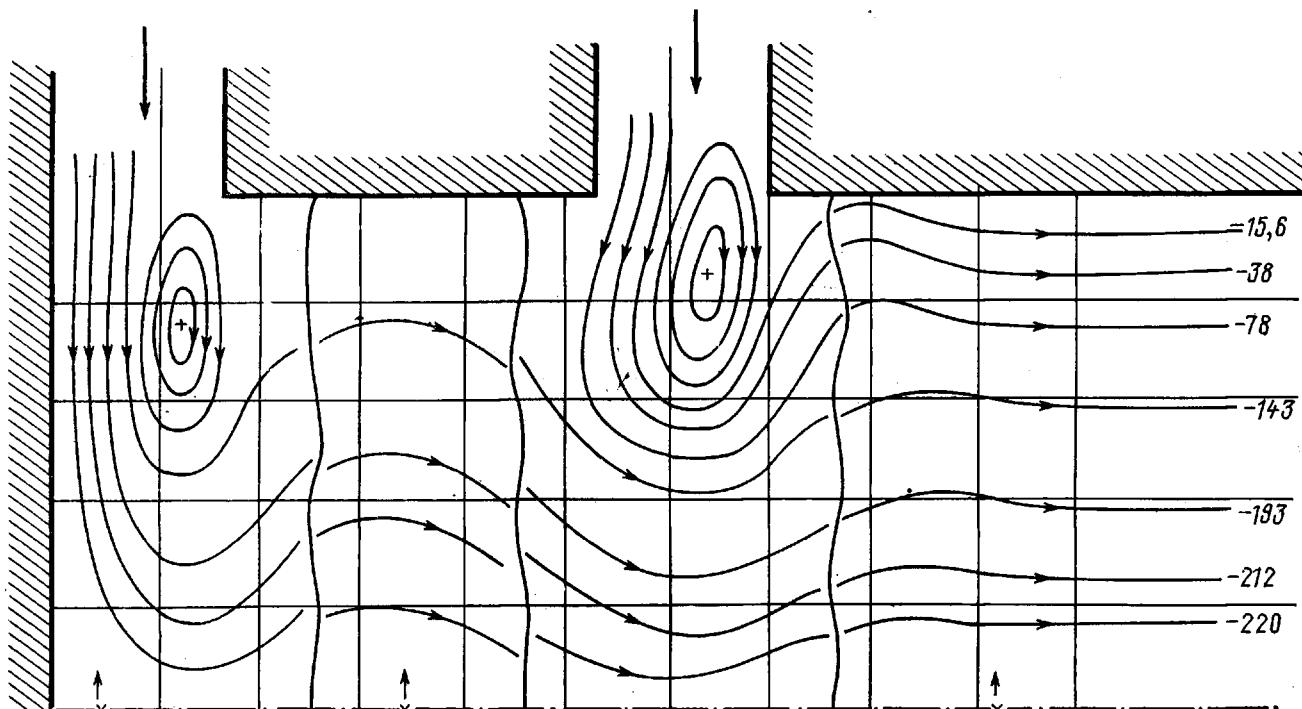


Рис. 1. Распределение линий тока в реакторе; стрелками показаны вводы мономера (вверху) и катализатора (внизу)

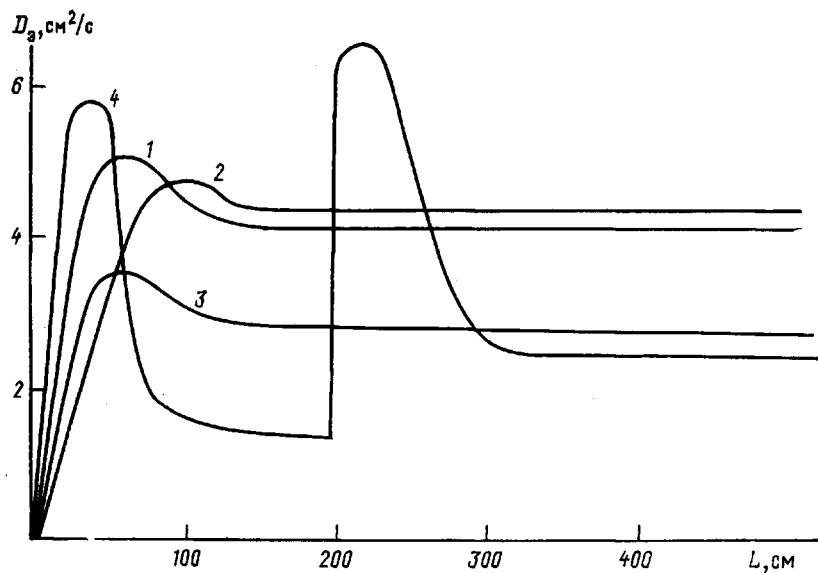


Рис. 2. Распределение коэффициента турбулентной диффузии по длине реактора при одном (1-3) и двух вводах мономера (4): 1 - $Q_2=7 \text{ м}^3/\text{ч}$, $L/d=55$; 2 - $Q_2=5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $L/d=154$; 3, 4 - $Q_2=5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $L/d=55$

ставлены на рис. 2. Характер изменения адекватен гидродинамической картине и соответствует в целом допущению о постоянстве коэффициента турбулентной диффузии по длине реактора, принятому в работе [1]. На рис. 3 показано распределение температуры реакционной смеси на оси реактора по его длине для различных условий полимеризации изобутилена. Температура носит колебательный характер, причем подъем температуры соответствует точке ввода катализатора. Средняя же температура реакционной смеси растет по длине реактора, что соответствует адиабатическим условиям работы реактора.

На рис. 4 показаны зоны реакции полимеризации изобутилена в моделируемом реакторе. Зоны реакции определялись, как и в работе [1], как области реакционного пространства, в которых концентрация катализатора уменьшается на 2 порядка по сравнению с исходной. Полученные результаты свидетельствуют о факельном режиме работы реактора для рассматриваемых технологических и конструктивных параметров. На рис. 5 приведены уровни среднеквадратичных пульсаций катализатора и мономера. Численные результаты свидетельствуют о значительных пульсациях концентрации катализатора во всем объеме реактора, тогда как пульсации концентрации мономера незначительны.

На рис. 6 приведена зависимость конверсии мономера от различных технологических параметров полимеризации и геометрических размеров реактора. Следует заметить, что конверсия мономера возрастает не только с увеличением подачи мономера, но и с изменением геометрических размеров реактора.

В заключение приведем оценки, позволяющие предсказывать режим работы трубчатого реактора без проведения детальных расчетов. Условия факельного режима можно получить из анализа модельного одномерного уравнения переноса для катализатора. Для линейного обрыва цепи пульсации катализатора не влияют на скорость стадии обрыва цепи. Поэтому указанное уравнение, обезразмеренное по длине l , характеризующей расстояние между двумя вводами катализатора, имеет вид

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2C_1}{dx^2} - \frac{k_p l}{v_0} C_1, \quad (9)$$

где v_0 — приведенная скорость реакционной смеси. Отсюда условие фа-

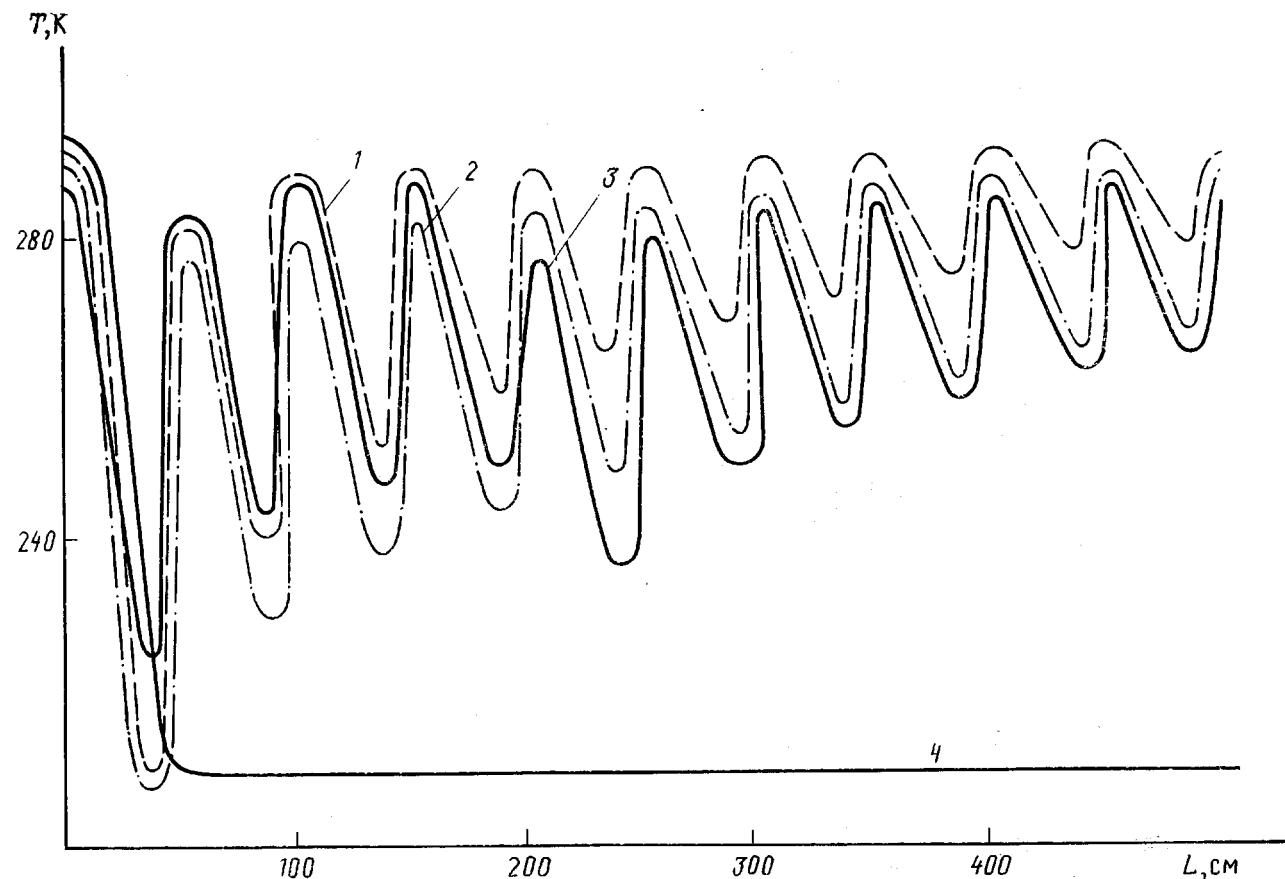


Рис. 3. Распределение температуры реакционной смеси по длине реактора при одном (1, 2) и двух вводах мономера (3, 4): 1 — $Q_1 = 500 \text{ л}/\text{ч}$; 2 — $Q_1 = 200 \text{ л}/\text{ч}$; 3 — $Q_1 = 200 \text{ л}/\text{ч}$; 4 — $Q_1 = 200 \text{ л}/\text{ч}$ (при подаче катализатора в одной точке)

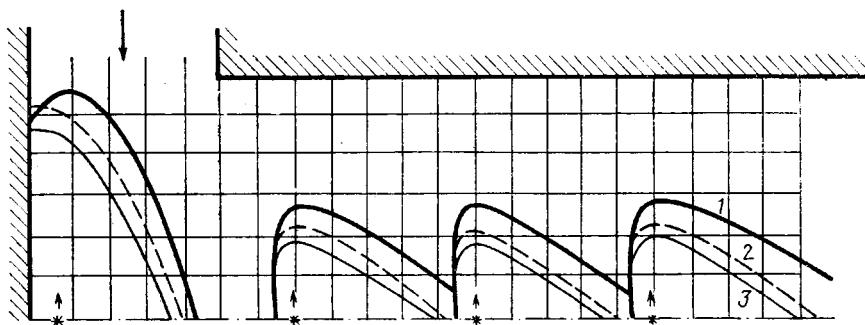


Рис. 4. Зоны реакции полимеризации изобутилена: 1 - $Q_1=500 \text{ л}/\text{ч}$, $Q_2=5 \text{ м}^3/\text{ч}$; 2 - $Q_1=200 \text{ л}/\text{ч}$, $Q_2=7 \text{ м}^3/\text{ч}$; 3 - $Q_1=200 \text{ л}/\text{ч}$, $Q_2=5 \text{ м}^3/\text{ч}$

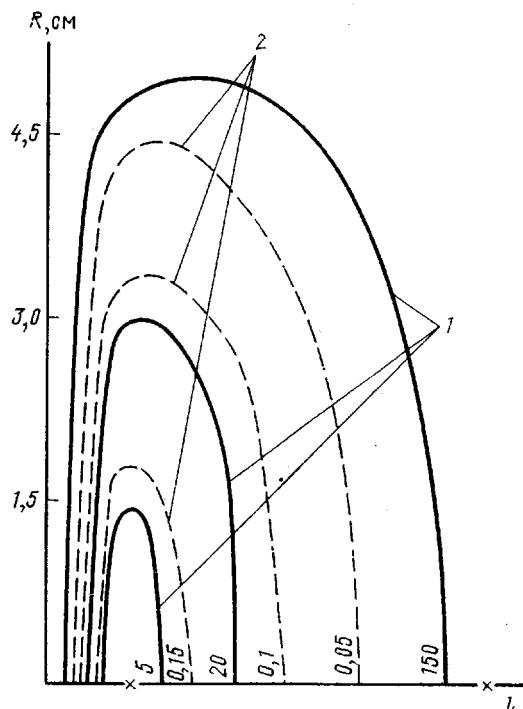


Рис. 5. Уровни относительных среднеквадратичных пульсаций катализатора (1) и мономера (2). $\alpha_i = \sqrt{\overline{(C'_i)^2}}/C_i; i=1, 2$

кельного режима полимеризации принимает вид

$$\frac{k_r l}{v_0} \gg 1 \quad (10)$$

Условие полноты использования сечения реактора можно получить из сравнения характерных времен химической реакции $\tau_{x, p} \sim 1/k_r$ и релаксации диффузационного потока $\tau_p \sim \frac{1}{64} \frac{d^2}{D_{\text{eff}}} \text{ [15]}$. Используя известное выражение для коэффициента эффективной диффузии [16] $D_{\text{eff}} = 0,007 d v_0 / \text{Re}^{1/4}$, указанное условие можно записать в виде

$$\frac{0,44 k_r v_0}{d \text{Re}^{1/4}} \leq 1 \quad (11)$$

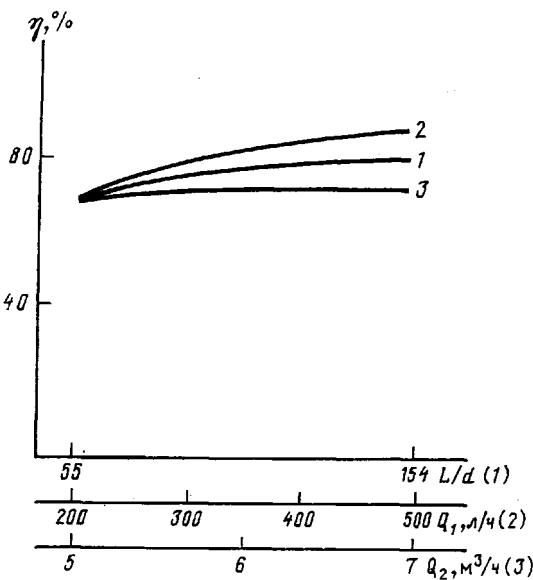


Рис. 6. Зависимость конверсии мономера от геометрических размеров реактора (1), расхода катализатора (2) и исходной смеси (3)

Таким образом, выражения (10) и (11) позволяют оценить степень полноты использования реакционного пространства для процесса полимеризации изобутилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.Л., Минскер К.С., Санголов Ю.А., Ошмян В.Г., Свинухов А.Г., Кириллов А.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 566.
 2. Минскер К.С., Берлин А.Л. А.Л., Свинухов А.Г., Прочухан Ю.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1171.
 3. Берлин А.Л., 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.
 4. Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Берлин А.Л. А.Л., Карпасас М.М., Компаниец В.З., Коноплев А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1428.
 5. Компаниец В.З., Коноплев А.А., Берлин А.Л. А.Л., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Карпасас М.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1129.
 6. Госмен А.Д., Пан В.М., Ранчел А.К. // Численные методы исследования течений вязкой жидкости. М., 1972. С. 323.
 7. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак Л.С. // Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М., 1979. С. 130.
 8. Минскер К.С., Санголов Ю.А. // Изобутилен и его полимеры. М., 1986. С. 84.
 9. Spiegler E., Wolfshtein M., Manheimer-Timnat Y. // Acta astronaut. 1976. V. 3. № 3/4. Р. 265.
 10. Громов В.Г., Ларин О.Б., Левин В.А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 8. С. 1190.
 11. Lin C., Barkelew // AIChE J. 1986. V. 32. № 11. P. 1813.
 12. Самарский А.А. // Теория разностных схем. М., 1977. С. 653.
 13. Полежаев В.И., Грязнов В.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 301.
 14. Наганкар С. // Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М., 1984. С. 43.
 15. Дильтман В.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 66.
 16. Турбулентность / Под ред. Бредшоу П.Б.М., 1980. С. 341.
- Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров

Поступила в редакцию
26.02.91

A. Ya. Fedorov, G. Ye. Litvak

MACROKINETIC REGULARITIES OF POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE IN THE TUBULAR REACTOR

Summary

The technique of simulation of the cationic polymerization of isobutylene in the tubular reactor with the distributed input of a catalyst has been worked out. The effect of the flow turbulence, geometric dimensions of the reactor and duration of the process on conversion was studied. The criteria of the flare regime of polymerization and of completeness of usage of the reaction space were obtained.