

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Холпанов Л.П.*, Поляков Ю.С.**

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка (Россия)

**USPolyResearch, Эшланд, Пенсильвания 17921 (США)

Процессы турбулентного теплообмена при химических превращениях, сопровождаемые тепловыделениями и теплопоглощениями, получили широкое распространение в химической технологии, теплофизике и химической физике [1-3]. Наиболее известными примерами являются процессы горения [2] и быстрые реакции полимеризации [3, 4].

В качестве объекта исследования в работе рассматривается турбулентный конвективный теплообмен во внутренней трубе (реакторе), в которой проходит химическая реакция с выделением (поглощением) тепла. Снаружи этот реактор коаксиально охлаждается (нагревается) турбулентным потоком теплоносителя. На границе раздела реактор-охлаждающая (нагревающая) жидкость применены условия сопряжения – равенство температур и локальных тепловых потоков.

Обозначим зону реактора и зону охладителя (нагревателя) вместе через зону I, которая представляет собой две концентрические трубы, зону реактора – через зону II, зону охладителя (нагревателя) – через зону III.

Классическим примером такой конфигурации является процесс быстрой полимеризации в трубчатом реакторе с отводом тепла через внешнюю стенку [3]. Этот процесс был описан с помощью нестационарной двумерной макрокинетической модели, включающей законы сохранения массы для мономера и катализатора и закон сохранения энергии в зоне реакции [3]. Были получены численные решения для стационарного случая при постоянных (не зависящих от температуры) значениях скоростей реакции и без учета влияния распределения температуры охлаждающей жидкости [3]. Данная постановка задачи не учитывала взаимодействия температурных и концентрационных полей в условиях нелинейного источника, взаимосвязанного с полями.

В работе проведено математическое моделирование нестационарного сопряженного теплообмена с учетом изменения скоростей реакций согласно уравнению Аррениуса на примере процесса быстрой полимеризации.

Рассмотрим процесс быстрой полимеризации изобутилена, где в зоне II содержится смесь из двух компонентов: a (мономер) и b (катализатор – активный центр). Между этими компонентами проходит экзотермическая химическая реакция 2-го порядка по кинетической модели реакции полимеризации, предложенной в работе [3]. В этой зоне распределение температуры подчинено законам конвективной турбулентной теплопередачи с учетом выделения тепла в результате химических реакций.

Одним из способов улучшения характеристик полимеров является отвод тепла из зоны реакции II. Отвод тепла осуществляется в зоне охладителя через тонкую перегородку из материала с бесконечной проводимостью так, чтобы ее сопротивлением можно было пренебречь. Для этого в зону III подается охлаждающая жидкость.

Математическая модель включает законы сохранения для зоны II (зона реактора)

$$\frac{\partial \mathbf{u}_2}{\partial \tau} + (\mathbf{u}_2 \nabla) \mathbf{u}_2 = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nabla (v_{T_2} \nabla \mathbf{u}_2) + \mathbf{F}_2, \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_2 = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} + f_1 \frac{\partial^2 c_a}{\partial \tau^2} + (\mathbf{u}_2 \nabla) c_a = \nabla (D_T \nabla c_a) - k_a c_a c_b \exp \left[-\frac{E_a}{RT_2} \right], \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial \tau} + f_2 \frac{\partial^2 c_b}{\partial \tau^2} + (\mathbf{u}_2 \nabla) c_b = \nabla (D_T \nabla c_b) - k_b c_b \exp \left[-\frac{E_b}{RT_2} \right], \quad (4)$$

$$\rho_2 c_{p2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial \tau} + f_3 \frac{\partial^2 T_2}{\partial \tau^2} + (\mathbf{u}_2 \nabla) T_2 \right) = \nabla (\lambda_{T_2} \nabla T_2) + Q_a k_a c_a c_b \exp \left[-\frac{E_a}{RT_2} \right], \quad (5)$$

и зоны III (зона охлаждения)

$$\frac{\partial \mathbf{u}_3}{\partial \tau} + (\mathbf{u}_3 \nabla) \mathbf{u}_3 = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nabla (v_{T_3} \nabla \mathbf{u}_3) + \mathbf{F}_3, \quad (6)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_3 = 0, \quad (7)$$

$$\rho_3 c_{p3} \left(\frac{\partial T_3}{\partial \tau} + (\mathbf{u}_3 \nabla) T_3 \right) = \nabla (\lambda_{T_3} \nabla T_3). \quad (8)$$

Введем обобщенную функцию $F = \{c_a, c_b, T_2\}$. Тогда согласно условию симметрии

$$\frac{\partial F}{\partial r_2} = 0 \text{ при } r_2 = 0. \quad (9)$$

Условия сопряжения зон II и III записываются в виде

$$T_2 = T_3, \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r_2} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r_3} \text{ при } r_2 = r_3 = R_2. \quad (10)$$

Условия сопряжения (10) выражают равенство температур и локальных тепловых потоков на границе раздела между зонами II и III [1]. Применяя их, можно найти локальное распределение температур в каждой зоне.

Условия отсутствия потока через непроницаемую стенку записываются в виде

$$\frac{\partial c_a}{\partial r_2} = \frac{\partial c_b}{\partial r_2} = 0 \text{ при } r_2 = R_2. \quad (11)$$

На границе зоны III принимаем условие симметрии

$$\frac{\partial T_3}{\partial r_3} = 0 \text{ при } r_3 = R_2 + R_3. \quad (12)$$

Такой выбор граничного условия основан на допущении, что аппарат, в котором происходят быстрые химические реакции, организован в виде совокупности трубчатых элементов, расположенных параллельно.

Используем условие первого рода на входе в реактор

$$c_a = c_{a1}(r_2), \quad c_b = c_{b1}(r_2), \quad T_2 = T_{21}, \quad T_3 = T_{31} \text{ при } x = 0. \quad (13)$$

Условие на выходе записывается в виде

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \text{ при } x = L, \quad (14)$$

где $F = \{c_a, c_b, T_2, T_3\}$.

Следует иметь в виду, что под длиной L понимается эффективная длина теплообмена, которая определяется из расчета при условии, что концентрации

мономера и активного центра выходят на постоянную величину. Она может также характеризовать величину активного участка теплообмена, кратность которого указывает на применение турбулизаторов с целью повышения интенсификации всего реактора.

Используем начальные условия

$$c_a = c_{a0}, c_b = c_{b0}, T_2 = T_{20}, T_3 = T_{30}. \quad (15)$$

Упростим систему уравнений (1)-(8). Предположим, что мономер и катализатор в зоне II и жидкость для охлаждения в зоне III движутся со скоростями u_2, u_3 , соответственно, равными среднерасходным скоростям, т.е. используем приближение Озеена. Также при расчете будем использовать осредненные коэффициенты турбулентного переноса вдали от стенки. Принимаем, что вблизи стенки, на расстоянии 2 - 3 шагов от стенки, коэффициенты турбулентного переноса, согласно теории Ландау-Левича, изменяются по линейному закону. В этом случае основную роль вблизи стенки играет молекулярный перенос вещества и энергии. Поскольку исследования релаксационных, волновых процессов, а также поверхности Монжа, связанной с фазовыми переходами или химическими превращениями, представляют самостоятельный интерес, влиянием этих эффектов в данной работе будем пренебрегать.

С этими приближениями система уравнений (1)-(8) решена методом переменных направлений с конечно-разностными приближениями второго порядка. Причем преобразование уравнения Аррениуса проведено по способу, предложенному в [2], а дифференциальные члены аппроксимированы методом контрольного объема. Решение дискретизированной совместной системы уравнений (5), (8) с учетом условий сопряжения (10) на границе раздела можно получить различными способами. В разработанном алгоритме использовался модифицированный метод прогонки, включающий следующую процедуру: сначала на оси реактора определяются первые прогоночные коэффициенты, затем их "гонят" до второй оси охладителя, где уже определяются значения искомой функции, по которым восстанавливают все температурные поля. При дискретизации производных в граничных условиях были использованы разностные приближения Тейлора со вторым порядком приближения. Нелинейный источниковый член, обусловленный химической реакцией, определяется с использованием его значений с предыдущего шага по времени.

Расчеты были проведены для процесса изобутиленовой полимеризации [3]. Согласно этим работам были выбраны следующие значения расчетных параметров:

$$R_3 = 0.04 \text{ м}; \quad \rho_2 = 635 \text{ кг/м}^3; \quad c_{p2} = 2,17 \times 10^3 \text{ Дж / (К кг)}; \quad Q_a = 5,40 \times 10^4 \text{ Дж/моль}; \quad \rho_3 = 1000 \text{ кг/м}^3; \\ c_{p3} = 4,18 \times 10^3 \text{ Дж / (К кг)}; \quad c_{a0} = 10^3 \text{ моль/м}^3; \quad c_{b0} = 2 \text{ моль/м}^3; \quad T_{20} = T_{21} = 293 \text{ К}, \\ u_2 = 5 \text{ м/с}, \quad \langle D_T \rangle = \langle \lambda_2^* \rangle = 0,025 \text{ м}^2/\text{с}, \quad k_a = 2,95 \times 10^4 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); \quad E_a = 1,26 \times 10^4 \text{ Дж/моль}; \\ k_b = 3,37 \times 10^4 \text{ с}^{-1}; \quad E_b = 1,67 \times 10^4 \text{ Дж/моль}.$$

Известно два способа ввода катализатора и мономера в реактор: совместный ввод реагентов и отдельный. Расчеты проведены для обоих случаев. В работе [3] экспериментально установлено, что процесс полимеризации проходит наиболее эффективно, когда раствор катализатора подается около стенки реактора, а раствор мономера – ближе к центру реактора. Наиболее интересные зависимости получены при отдельном входе для условия, когда катализатор занимает $0.3 R_2$ от стенки реактора, а остальное расстояние, равное $0.7 R_2$, занимает мономер.

На Рис. 1 представлены зависимости осредненных по радиальному сечению концентрации мономера (а) и температуры в зоне реактора (б) и максимального по радиальной координате разброса температуры в зоне реактора (в) от продольной координаты при стационарных условиях. Из этого рисунка следует, что выход концентрации мономера на стационар (рис. 1а) существенно зависит от диаметра реактора, причем, чем меньше диаметр реактора, тем быстрее заканчивается процесс полимеризации. Изменение радиуса реактора в интервале от 0.05 м до 0.1 м существенно не сказывается на зависимостях температуры реактора и однородности распределения температуры по сечению реактора вплоть до длины в 0.1 м, т.е. на том участке реактора, где происходит процесс полимеризации с наиболее интенсивным выделением тепла. Дальше этого расстояния, когда интенсивность выделения тепла реакции уже заметно спала, рост температуры в реакционной зоне и неоднородности температуры по сечению реактора изменяются по закону конвективной теплопередачи. Выше радиуса реактора 0.1 м, основное изменение температуры за счет охлаждающей жидкости происходит в зоне турбулентного пограничного слоя, непосредственно прилегающего к стенке реактора. В то же время, эффект охлаждения на протекание реакции в ядре реактора минимален, что приводит к повышению температуры в зоне II (Рис. 1б).

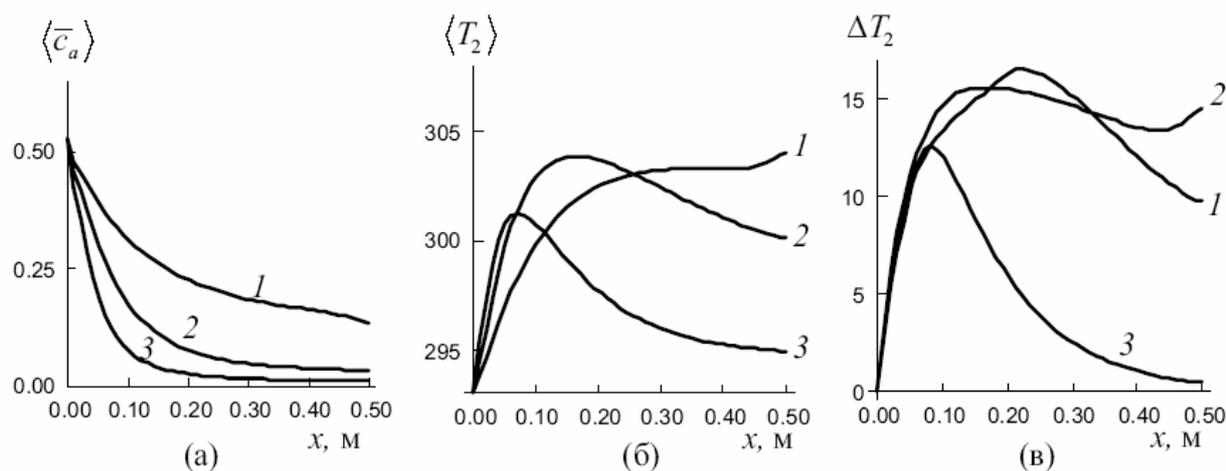


Рис.1 Зависимости осредненных по радиальному сечению концентрации мономера (а) и температуры в зоне реактора (б) и максимального по радиальной координате разброса температуры в зоне реактора (в) от продольной координаты при стационарных условиях ($L = 0.5$ м, $T_{30} = T_{31} = 293$ К, $u_3 = 7.5$ м/с): $R_2 = (1) 0.20$, (2) 0.10, (3) 0.05 м.

Работа частично поддержана РФФИ №05-03-32254

1. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я. Гидродинамика и теплообмен с поверхностью раздела. М.: Наука, 1990.
2. Франк-каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987.
3. Minkser K.S. and Berlin A.A. Fast Polymerization Processes. Amsterdam: Gordon & Breach. 1996.
4. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П. и др. Разработка и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодециновых масел. Черногоровка: ИПХФ РАН, 2004.