

- массообмена с химической реакцией в пористом зерне катализатора.— В кн.: Материалы конф. «Тепломассообмен-VI». Минск: ИТМО, 1980, т. 3.
4. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963.
 5. Обливин А. Н., Купцова В. С. Численное решение задачи тепломассообмена во влажном пористом теле.— ИФЖ, 1976, т. 30, № 3.
 6. Лыков А. В. Тепломассообмен (справочник). М.: Энергия, 1971.
 7. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения. М.: Мир, 1972.
 8. Кутателадзе С. С. Основные формулы термодинамики пузырькового кипения.— В кн.: Теплопередача при кипении и конденсации. Новосибирск: Наука, 1978.
 9. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980.

Поступила 27/XII 1983 г.

УДК 532.517.4 : 541.12 : 536.24

НЕСТАЦИОНАРНОЕ ТЕЧЕНИЕ И ТЕПЛОБМЕН ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ В ДЛИННОМ ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

А. М. Гришин, В. Б. Немировский

(Томск)

Низкотемпературные режимы полимеризации при ламинарном течении реагентов в трубе численно исследовались в двумерной постановке в [1].

Требования высокой производительности и малая вязкость исходного вещества (мономера) приводят к реализации в ряде реакторов турбулентного режима течения. Интенсивное перемешивание при турбулентном течении реагентов дает основание вводить допущение о полном выравнивании параметров реагирующей среды по сечению реактора и использовать для анализа работы реактора одномерную модель «идеального вытеснения», как это сделано в [2] при моделировании полимеризации этилена в трубчатом реакторе высокого давления. Однако в условиях, приводящих к образованию достаточно большого количества полимера, сильное возрастание вязкости реагирующей среды может привести к изменению характера течения и теплообмена. При этом допущения, лежащие в основе модели «идеального вытеснения», могут не выполняться, а анализ работы реактора необходимо проводить в рамках двумерной постановки.

В [3] в двумерной постановке численно исследовалось стационарное турбулентное течение полимеризующейся жидкости. Установлено, что при достаточном содержании полимера в смеси может происходить переход турбулентного течения в ламинарное.

В данной работе, являющейся развитием работы [3], численно исследовано нестационарное высокотемпературное течение полимеризующихся жидкостей при высокой степени превращения мономера в полимер. Показано, что при образовании большой концентрации полимера в реагирующей среде влияние сильного изменения вязкости на гидродинамику и теплообмен приводит к образованию нескольких областей течения по длине реактора, а также к немонотонному изменению скорости течения и температуры в ходе реакции в удаленных от входа сечениях реактора. Установлено, что при небольшой глубине превращения мономера в полимер через определенный промежуток времени формируется стационарное течение, причем время установления убывает с ростом расхода реагирующей жидкости.

1. Постановка задачи. Рассматривается турбулентное течение несжимаемой маловязкой вначале жидкости, в которой проходит термическая или инициированная полимеризация, в длинном трубчатом реакторе с некаталитическими стенками при постоянном расходе жидкости. Жидкость (мономер) с температурой T_n движется под действием перепада давления со скоростью, соответствующей заданному расходу. В начальный момент времени в рубашку реактора мгновенно подается теплоноситель с температурой $T_0 > T_n$, что вызывает прогрев реагирующей жидкости и начало реакции полимеризации (в случае инициированной полимеризации в начальный момент времени подается, кроме того, смесь мономера и инициатора реакции). Термическая полимеризация моделируется итоговой реакцией нулевого или первого порядка, а при инициированной полимеризации рассматривается кинетическая модель полимеризации этилена при высоком давлении, предложенная в [2]. Температура поступающей в трубу жидкости равна T_n , на входе в трубу профиль скорости

однородный. Жидкость считается ньютоновской. Принимается, что плотность реагирующей среды в ходе реакции изменяется незначительно, и ее можно считать постоянной.

При принятых допущениях турбулентное течение полимеризующейся жидкости в длинной трубе в безразмерных переменных описывается в общем случае следующей системой упрощенных уравнений Навье — Стокса:

$$(1.1) \quad \frac{\partial(u\eta)}{\partial\xi} + \frac{\partial(v\eta)}{\partial\eta} = 0;$$

$$(1.2) \quad \frac{\partial u}{\partial\tau} + u \frac{\partial u}{\partial\xi} + v \frac{\partial u}{\partial\eta} = \text{Pr} \left[\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial\eta} \left(\mu_{\Sigma} \eta \frac{\partial u}{\partial\eta} \right) - \frac{\partial\pi}{\partial\xi} \right];$$

$$(1.3) \quad c_p \left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + u \frac{\partial\theta}{\partial\xi} + v \frac{\partial\theta}{\partial\eta} \right) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial\eta} \left(\lambda_{\Sigma} \eta \frac{\partial\theta}{\partial\eta} \right) - \text{Le} \sum_{i=1}^n c_{pi} D_{\Sigma} \frac{\partial c_i}{\partial\eta} \frac{\partial\theta}{\partial\eta} + \delta w_j + \kappa \mu_{\Sigma} \left(\frac{\partial u}{\partial\eta} \right)^2;$$

$$(1.4) \quad \frac{\partial c_i}{\partial\tau} + u \frac{\partial c_i}{\partial\xi} + v \frac{\partial c_i}{\partial\eta} = \text{Le} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial\eta} \left(D_{\Sigma} \eta \frac{\partial c_i}{\partial\eta} \right) - \delta \gamma_i w_i \quad (i = \overline{1, n-1});$$

$$(1.5) \quad \sum_{i=1}^n c_i = 1.$$

Для замыкания системы используется условие постоянства расхода

$$(1.6) \quad Q = \int_0^1 u \eta d\eta = \text{const.}$$

Систему (1.1)—(1.6) необходимо решать с учетом начальных и граничных условий:

$$(1.7) \quad \tau = 0: u = 2Q, \theta = \theta_H, c_j = 1, c_i = 0 \quad (i = \overline{1, n-1}; i \neq j);$$

$$(1.8) \quad \tau > 0, \xi = 0: u = 2Q, \theta = \theta_H, c_i = c_{i0} \quad (i = \overline{1, n-1});$$

$$(1.9) \quad \tau > 0, \xi > 0, \eta = 0: \partial u / \partial \eta = 0, v = 0, \partial \theta / \partial \eta = 0,$$

$$\partial c_i / \partial \eta = 0 \quad (i = \overline{1, n-1});$$

$$(1.10) \quad \tau > 0, \xi > 0, \eta = 1: u = 0, \partial \theta / \partial \eta = -\text{Bi}\theta,$$

$$\partial c_i / \partial \eta = 0 \quad (i = \overline{1, n-1}).$$

Здесь $\tau = t/t_0$, $\xi = x/r_0$, $\eta = r/r_0$, $u = U/u_0$, $v = V/u_0$ — безразмерные время, продольная и поперечная координаты, продольная и поперечная компоненты скорости; r_0 — внутренний радиус трубы; $t_0 = r_0^2 \rho \bar{c}_{pj} / \bar{\lambda}$ — характерное время тепловой релаксации реагирующей среды; $u_0 = r_0/t_0$; c_i — массовые концентрации компонентов; n — число компонентов; $c_p = \sum_{i=1}^n c_i c_{pi}$ — безразмерная теплоемкость смеси; $c_{pi} = \bar{c}_{pi} / \bar{c}_{pj}$; \bar{c}_{pj} — размерная теплоемкость мономера; $\pi = p/p_0$ — безразмерное давление; $p_0 = \mu(T_0, 0) \bar{\lambda} / r_0^2 \rho \bar{c}_{pj}$; $\theta = E_j(T - T_0) / RT_0^2$ — безразмерная температура; R — универсальная газовая постоянная; E_j — эффективная энергия активации полимеризации или энергии активации роста цепи; w_i — безразмерные скорости реакций; w_j — скорость реакции роста цепи, с которой связывается основное тепловыделение; $\rho, \bar{\lambda}$ — размерные плотность и коэффициент теплопроводности реагирующей среды; $\mu_{\Sigma} = \mu_T + \mu$, $\lambda_{\Sigma} = \lambda_T + \lambda$, $D_{\Sigma} = D_T + D$ — безразмерные коэффициенты переноса, рассчитываемые на основании гипотезы полной вязкости; $\mu_T, \lambda_T = \mu_T \text{Pr} / \text{Pr}_T$, $D_T = \mu_T \text{Pr} \text{Le}_T / \text{Pr}_T \text{Le}$ — безразмерные коэффициенты турбулентного переноса; μ, λ, D — безразмерные коэффициенты молекулярной вязкости, теплопроводности и эффективный коэффициент бинарной диффузии.

Безразмерные параметры: $\delta = \frac{r_0 \rho q k_{0j} E_j \exp(-b_3 E_j / RT_0)}{\bar{\lambda} RT_0^2}$ — критерий Франк-Каменецкого; $Pr = \mu(T_0, 0) \bar{c}_{pj} / \bar{\lambda}$ — число Прандтля; $Le = \bar{D}(T_0, 0) \rho \bar{c}_{pj} / \bar{\lambda}$ — число Льюиса — Семенова; $\beta = RT_0 / E_j$; $\gamma_i = \gamma_j \frac{k_{0i}}{k_{0j}} \times \exp\left(\frac{b_3 E_j - E_i}{RT_0}\right)$; $\gamma_j = \frac{\rho \bar{c}_{pj} RT_0^2}{q E_j}$; $\kappa = \frac{\mu(T_0, 0) \bar{\lambda} E_j}{r_0^2 \rho^2 c_p^2 RT_0^2}$; q — тепловой эффект реакции; b_3 — безразмерный параметр, учитывающий влияние давления на скорость реакции; Pr_T , Le_T — турбулентные числа Прандтля и Льюиса — Семенова (в данной работе принято $Pr_T = Le_T = 1$), а индекс j относится к мономеру.

Второе граничное условие (1.10) получено в предположении того, что характерное время тепловой релаксации реагирующей среды много больше времени тепловой релаксации стальной стенки реактора. В этом случае процесс теплопроводности в стенке реактора имеет квазистационарный характер, и уравнение теплопроводности легко интегрируется с учетом условий сопряжения для теплового потока и температуры на внутренней стенке трубы и условия теплообмена по закону Ньютона с теплоносителем на внешней стенке, что приводит ко второму условию (1.10), где $Bi = k_T r_0 / \bar{\lambda}$. Коэффициент теплопередачи k_T учитывает совместное термическое сопротивление стенки и теплоносителя и определяется выражением

$$k_T = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_n r_n} + \frac{\ln r_n / r_0}{\lambda_c}\right) r_0},$$

где r_n , α_n — наружный радиус трубы и коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности; λ_c — теплопроводность стенки.

В большинстве работ, посвященных исследованию турбулентного течения жидкостей с переменными физическими свойствами, для расчета коэффициентов турбулентного переноса обычно используются полуэмпирические модели турбулентности, разработанные для жидкостей с постоянными свойствами. Учет переменных свойств заключается в расчете физических свойств, входящих в коэффициенты турбулентного переноса, при локальных температурах либо при температуре стенки. Сведения по применению известных полуэмпирических моделей для исследования турбулентного течения полимеризующихся жидкостей в литературе отсутствуют. В данной работе коэффициент турбулентной вязкости рассчитывался, как и в [3], по модифицированной формуле Ван-Дриста. При этом для учета переменности свойств коэффициент молекулярной вязкости, входящий в демпфирующий множитель Ван-Дриста, вычислялся при локальных значениях температуры и концентрации полимера. Взаимное влияние турбулентных пульсаций и химической реакции в данной работе не учитывалось ввиду крайней сложности и отсутствия общепринятых результатов по этому вопросу. Предполагалось, что для турбулентных потоков тепла и массы справедливы обычные градиентные представления [4]. Коэффициент молекулярной теплопроводности считался постоянным, а зависимость коэффициента молекулярной вязкости от концентрации полимера и температуры рассчитывалась, как и в [3], по формуле, полученной в [5] на основании обработки экспериментальных данных по течению растворов полимера в мономере и имеющей в безразмерных переменных вид

$$\mu(\theta, c_n) = \exp\left(W c_n - \frac{b_1 + b_2 c_n \theta}{1 + \beta \theta}\right),$$

где $W = A_0 + A_1 / RT_0$; $b_1 = E_0 / E_j$; $b_2 = A_1 / E_j$; A_0 , A_1 , E_0 — эмпирические коэффициенты, определяемые из эксперимента или литературных данных.

В случае термической полимеризации считалось, что смесь состоит из двух компонентов ($n = 2$): мономера и полимера. При иницированной полимеризации принято четыре компонента ($n = 4$): инициатор, мономер, активные радикалы и полимер. В последнем случае вследствие того, что молекулы условно можно разделить на две группы («тяжелые» молекулы радикалов и полимера и «легкие» молекулы инициатора и мономера), при расчете молекулярной диффузии вводилось допущение о бинарности реагирующей среды. Эффективные коэффициенты бинарной диффузии рассчитывались по формуле Уилке и Ченга из [6] для случая малой концентрации растворенного вещества в растворителе.

2. Алгоритм решения и численный анализ модельной задачи. Краевая задача (1.1)–(1.10) решалась численно при помощи итерационно-интерполяционного метода [7].

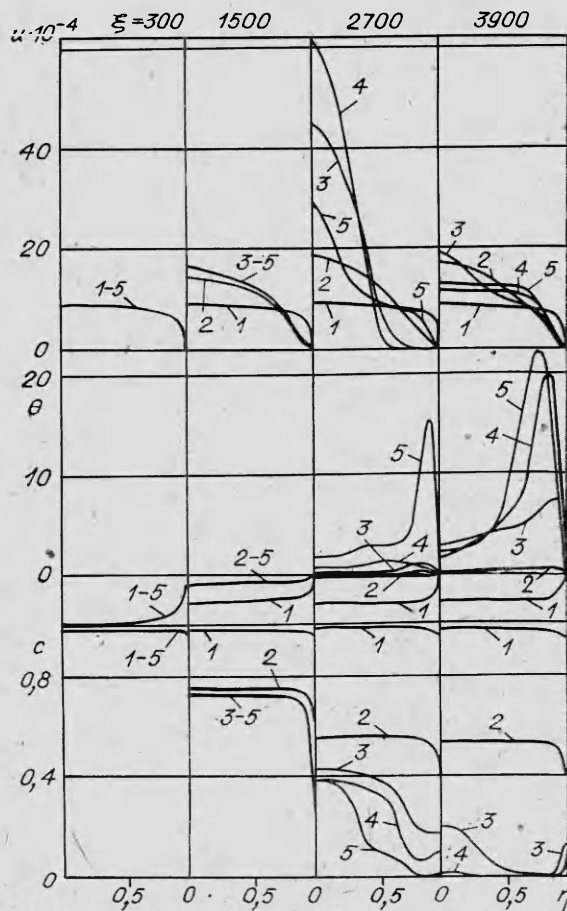
Алгоритм решения задачи подобен алгоритму, описанному в [3], с той только разницей, что использовалась полученная при помощи итерационно-интерполяционного метода разностная схема для решения нестационарных двумерных параболических уравнений.

Предварительно по разработанной программе расчета задачи был просчитан ряд тестовых вариантов, в частности, получен выход на стационарные режимы течения с переходом турбулентного течения в ламинарное, описанные в [3].

Далее была просчитана модельная задача при эффективной кинетике термической полимеризации, соответствующей реакции первого порядка. Отличительной особенностью модельной задачи было то, что задавалась большая величина параметра $\gamma_j = \gamma$, что давало возможность исследовать основные характерные особенности полимеризации, проходящей до высокой степени превращения мономера в полимер.

Кроме того, было принято, что температура стенки равна температуре теплоносителя $T_0(\theta|_{\eta=1} = 0)$, т. е. термическое сопротивление стенки и теплоносителя не учитывалось, что соответствует случаю $Bi \rightarrow \infty$. Таким образом, для температуры на стенке рассматривались условия первого рода.

Основные результаты решения модельной задачи приведены на фиг. 1, где изображены поперечные профили скорости потока, температуры и концентрации мономера в нескольких сечениях трубы в различные моменты времени. Приведенные результаты получены при $\gamma = 0,5$, $\theta_n = -8,8$, $\delta = 171$, $\kappa = 0,132 \cdot 10^{-14}$, $\beta = 0,033$, $W = 20,04$, $b_1 = 0,044$, $b_2 = 0,35$, $b_3 = 1$, $Bi = \infty$ и расходе, соответствующем средней скорости 0,5 м/с (число Рейнольдса на входе в трубу $Re_0 = 105400$). Кривые 1 соответствуют $\tau = 0,0059$; 2 — 0,0193; 3 — 0,0294; 4 — 0,0359; 5 — 0,0696.



Фиг. 1

Из приведенных графиков видно, что на небольшом удалении от входа ($\xi = 300$) процесс быстро выходит на почти стационарный режим. Здесь устанавливается развитое турбулентное течение «холодной» жидкости, практически не содержащей полимера. Несколько дальше от входа ($\xi = 1500$) жидкость прогревается почти до температуры стенок, оставаясь несколько холоднее ее. В результате химического превращения концентрация полимера возрастает. При этом происходит ламинаризация течения вследствие сильного возрастания вязкости реагирующей среды [3]. Для этой области течения текущее число Рейнольдса $Re|_{\xi=1500} = \bar{u}2r_0\rho/\mu_0(T, c_{II})|_{\xi=1500} \approx 700$ (\bar{u} — средняя по сечению скорость потока, $\mu_0(T, c_{II})$ — вязкость среды в центре трубы, вычисленная по температуре и концентрации полимера на оси), т. е. становится значительно меньше критического.

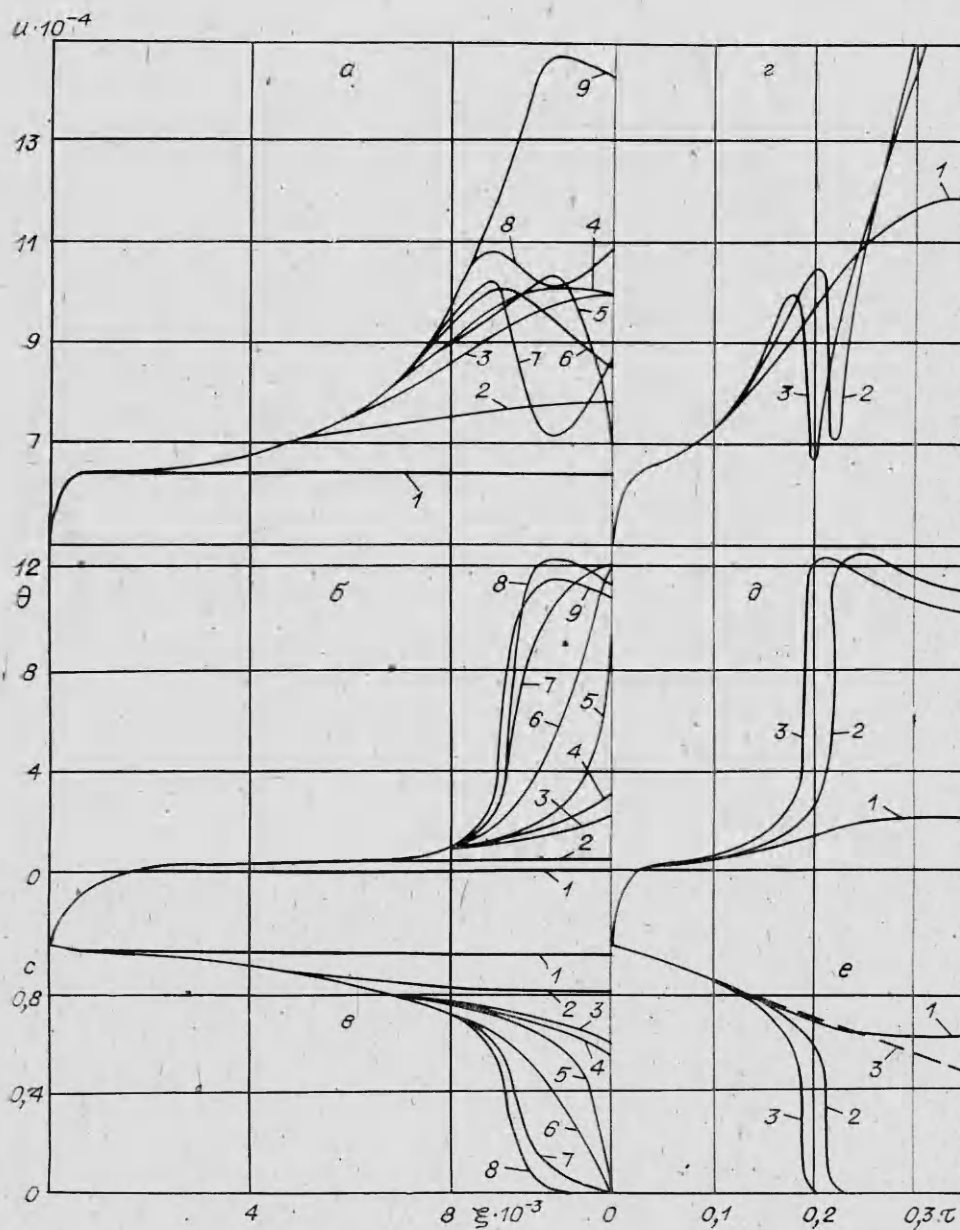
Профиль скорости деформируется от развитого турбулентного до почти параболического с точкой перегиба вблизи стенки. Точка перегиба обусловлена наличием тонкого слоя значительно более вязкой жидкости вблизи стенки (содержащей большое количество полимера) вследствие более высокой, по сравнению с внутренней частью трубы, температуры стенки. Еще дальше от входа ($\xi = 2700$) картина течения во времени развивается сложнее. В ходе ламинаризации течения температура в трубе вследствие дополнительного тепловыделения от реакции становится выше температуры стенки. Здесь концентрация полимера в смеси существенно возрастает, и значительно возрастает вязкость среды. В результате усиливается роль механических источников тепла, интенсивность которых максимальна в области наибольших градиентов скорости. На профиле температуры появляется максимум. В области максимума полимеризация быстро завершается, и вблизи стенки образуется слой очень вязкой малоподвижной жидкости, а в центре трубы вследствие постоянства расхода скорость увеличивается, и образуется струя значительно менее вязкой жидкости. В дальнейшем в слое малоподвижного вязкого полимера механическое тепловыделение приводит к резкому росту температуры вблизи стенки (гидродинамическое зажигание [8]), в результате чего возникает пик температуры, в области которого вязкость полимера падает, а скорость потока возрастает. Профиль скорости вновь деформируется (см. фиг. 1, кривая 5) до сложной формы с двумя точками перегиба.

В еще более удаленных от входа сечениях ($\xi = 3900$), куда попадает смесь, содержащая большую концентрацию полимера, совместное тепловыделение от химической реакции и механических источников тепла приводит к быстрой полимеризации во всем сечении трубы. В области пика температуры вязкость полимерного расплава падает, и сложный профиль скорости с двумя точками перегиба переходит в плоский, внешне напоминающий профиль скорости при турбулентном течении.

Таким образом, сильное влияние химической реакции на гидродинамику и теплообмен приводит к образованию четырех областей течения по длине трубы: область развитого турбулентного течения маловязкой жидкости; область ламинаризованного течения; область ламинарного течения с пристенным малоподвижным слоем и струей менее вязкой жидкости в центре трубы; область течения расплава полимера с квазитурбулентным профилем скорости.

3. Результаты численного решения задачи о термической полимеризации и их анализ. Наряду с модельной задачей были просчитаны варианты течения с эффективной кинетикой термической полимеризации стирола, приведенной в литературе и хорошо аппроксимирующей реальную кинетику [9].

При этом для трубы определенной длины были получены в зависимости от расхода как процесс ламинаризации течения с монотонным выходом на стационарный режим при не слишком высокой степени превращения мономера в полимер, так и нестационарный процесс при большой степени превращения с немонотонным изменением скорости потока и температуры.



Фиг. 2

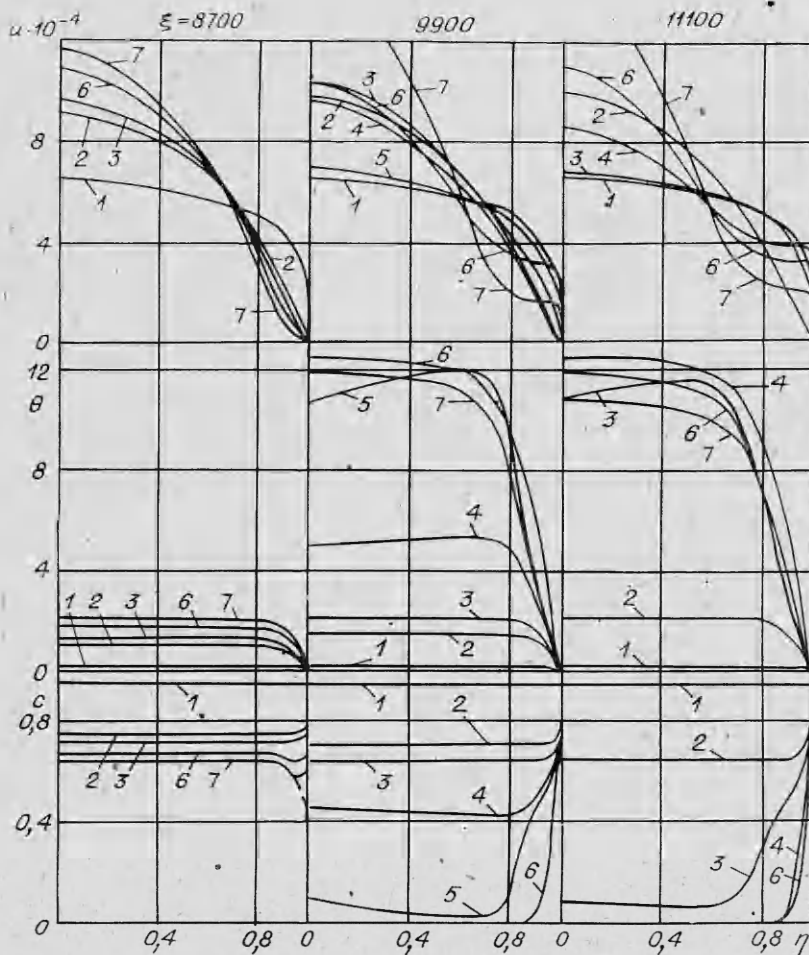
Результаты, соответствующие нестационарному процессу при почти полном превращении мономера в полимер, приведены на фиг. 2, 3 и получены для трубы радиусом $r_0 = 0,01$ м при $T_n = 373$ К ($\theta_n = -2,76$), $T_0 = 423$ К, $\delta = 34,15$, $\kappa = 0,447 \cdot 10^{-14}$, $W = 17,5$, $b_1 = 0,123$, $b_2 = 0,99$, $b_3 = 1$, $\beta = 0,043$, $\gamma = 0,061$, $Bi = \infty$ и расходе, соответствующем средней скорости $0,4$ м/с ($Re_0 = 33600$).

На фиг. 2, а — в изображено соответственно изменение по длине трубы скорости потока u , температуры θ и концентрации c мономера на оси трубы в различные моменты времени (1 — $\tau = 0,0234$; 2 — $0,1184$; 3 — $0,1734$; 4 — $0,1825$; 5 — $0,1925$; 6 — $0,2144$; 7 — $0,2176$; 8 — $0,2475$; 9 — $0,238$), а на фиг. 2, г — е — изменение во времени этих же параметров реагирующей среды в трех удаленных от входа течениях (1 — $\xi = 8700$; 2 — 9900 ; 3 — 11100). Штриховой линией на фиг. 2, е изображено изменение концентрации мономера на стенке трубы в последнем расчетном сечении.

Из анализа фиг. 2 следует, что в последнем расчетном сечении жидкость сначала прогревается до температуры стенки, затем вследствие дополнительного тепловыделения от реакции происходит дальнейший рост температуры и концентрации полимера. В результате возрастает вязкость реагирующей среды, и при определенной концентрации полимера происходит ламинаризация течения, сопровождающаяся увеличением скорости потока в центре трубы и уменьшением ее в пристенной области. В дальнейшем температура в центральной области трубы резко растет вследствие совместного действия химических и механических источников тепла, и в этой области трубы происходит очень быстрая полимеризация до почти полного превращения мономера в полимер. При этом в отличие от приведенного выше примера расчета модельной задачи концентрация мономера в тонком слое вблизи стенки вследствие разницы температур остается значительно большей, чем в центре, и тонкий слой значительно менее вязкой жидкости играет роль смазки, по которой течет расплав вязкого полимера. Вследствие этого здесь возникает течение типа стержневого, скорость потока у стенки увеличивается, а в центре резко падает. Однако концентрация полимера на стенке продолжает, хотя и медленно, возрастать, вязкость смазывающего слоя растет, а скорость течения в нем и вблизи него падает. Вследствие постоянства расхода скорость в центре трубы начинает снова увеличиваться, а температура медленно падает из-за отключения химических и перераспределения механических источников тепла. С некоторым сдвигом по времени подобная картина развивается и в более близких ко входу сечениях. Однако в еще более близких ко входу сечениях трубы, где образуется мало полимера и изменение вязкости среды невелико, скорость, температура и концентрация изменяются монотонно во времени и быстро выходят на практически не изменяющиеся с ростом времени значения. Причем время выхода упомянутых величин на квазистационарные значения тем меньше, чем ближе сечение ко входу в трубу. Таким образом, как показали расчеты, в реакторе большой длины, допускающем протекание полимеризации до полного превращения мономера в полимер, возможно установление квазистационарного режима течения в не слишком удаленных от входа сечениях, однако в целом процесс имеет нестационарный характер, по крайней мере, до тех значений времени, до которых были проведены расчеты.

На фиг. 3 приведены профили скорости потока, температуры и концентрации мономера в трех удаленных от входа сечениях в различные моменты времени ($1 - \tau = 0,0484$; $2 - 0,1734$; $3 - 0,1925$; $4 - 0,2144$; $5 - 0,2176$; $6 - 0,2475$; $7 - 0,2980$). Штриховой линией при $\xi = 8700$ изображен стационарный профиль концентрации мономера. Видно, что в целом картина развития процесса подобна описанной в случае модельной задачи. Основная особенность заключается в наличии смазывающего слоя менее вязкой жидкости вблизи стенки, обусловленного меньшей скоростью полимеризации вблизи стенки по сравнению со скоростью реакции в разогретой химическим и механическим тепловыделением центральной области трубы. Наличием смазывающего слоя объясняется и отсутствие второй точки перегиба на профилях скорости с характерной «полочкой» вблизи стенки. Таким образом, изменение состава среды в ходе полимеризации приводит к сильному изменению вязкости среды при образовании большого количества полимера в реакторе. Влияние этого изменения на гидродинамику течения и тепломассообмен обеспечивает нестационарный в целом характер процесса, немонотонное изменение скорости потока и температуры вдали от входа и сильную неоднородность параметров реагирующей среды по сечению реактора.

4. Результаты математического моделирования инициированной полимеризации и их анализ. Приведенные выше примеры расчета нестационарного течения в полимеризационном реакторе получены при сравнительно небольших расходах с учетом эффективной кинетики термической полимеризации, когда формальные причины, ограничивающие степень превращения мономера в полимер, отсутствуют.



Ф и г. 3

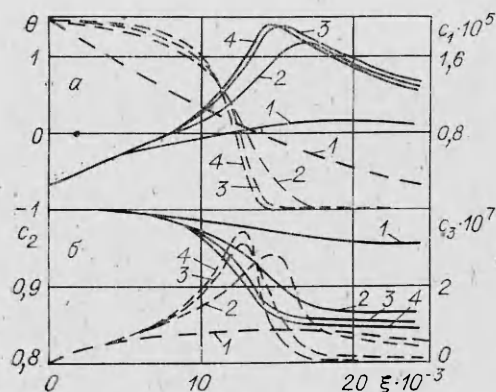
При инициированной радикальной полимеризации количество образующегося в реакторе полимера определяется, в частности, концентрацией инициатора на входе и обычно невелико. Проведение процесса при больших расходах способствует возрастанию интенсивности турбулентного перемешивания и увеличению однородности параметров реагирующей среды по сечению реактора.

Ниже приведен пример расчета радикальной полимеризации этилена в трубчатом реакторе высокого давления. Использовалась кинетическая модель инициированной радикальной полимеризации, предложенная в [2], в качестве инициатора рассматривался кислород.

Результаты расчета представлены на фиг. 4, 5 и получены для реактора с внутренним радиусом $r_0 = 0,02$ м, наружным радиусом трубы $r_n = 0,0475$ м при $T_n = 423$ К ($\theta_n = -0,68$), $T_0 = 473$ К, концентрации инициатора на входе $c_{10} = 1,95 \cdot 10^{-5}$ и расходе, соответствующем средней скорости $12,41$ м/с. Большая толщина стенок реактора высокого давления приводит к необходимости учета термического сопротивления стенок и теплоносителя. Представленные результаты получены при $Bi = 150,4$.

На фиг. 4 изображено изменение по длине реактора температуры θ (сплошные кривые), концентраций инициатора c_1 (штриховые линии), мономера c_2 (сплошные кривые), радикалов c_3 (штриховые линии) на ссн реактора в различные моменты времени (1 — $\tau = 0,1$; 2 — $0,2$; 3 — $0,3$; 4 — стационарные продольные профили при $\tau > 0,5$).

Видно, что реагирующая смесь предварительно прогревается до температуры, при которой начинается интенсивная реакция, а затем происходит дальнейший рост температуры за счет тепловыделения от хими-

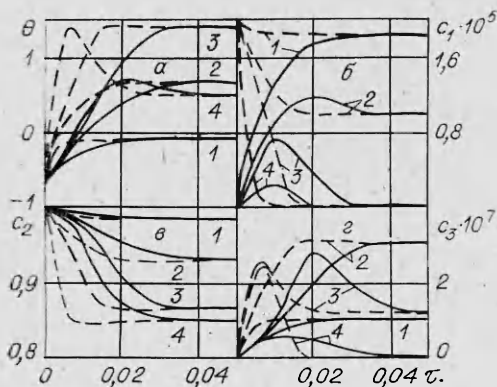


Ф и г. 4

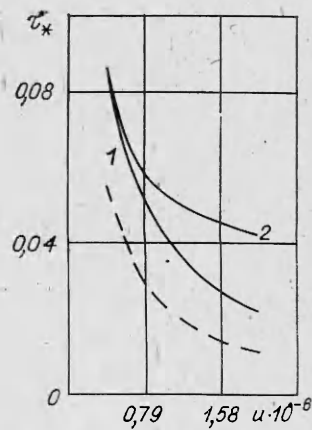
ческой реакции. Причем к моменту прогрева смеси до температуры реакции в наиболее удаленных от входа сечениях реактора находится лишь незначительное количество доставленного потоком и еще не успевшего прореагировать инициатора. Здесь скорость расходования инициатора значительно больше скорости доставки его потоком, реакция быстро завершается и происходит остывание смеси.

Ближе ко входу формируется максимум температуры, и образуется область интенсивного разложения инициатора, образования радикалов и полимеризации мономера (зона реакции). По мере обогащения инициатором области, предшествующей зоне начавшейся реакции, происходит смещение этой зоны в сторону входа и рост максимума температуры. Скорость реакции здесь возрастает, и инициатор успевает полностью разложиться. Когда устанавливается равновесие между скоростью подвода инициатора к зоне реакции и скоростью его расходования в реакции, смещение зоны реакции прекращается и устанавливается стационарное состояние (кривые 4 на фиг. 4).

На фиг. 5, а — г приведены графики изменения температуры и концентраций инициатора, мономера и радикалов на оси реактора с ростом времени для нескольких сечений реактора (сплошные кривые, 1 — $\xi = 7000$; 2 — 12 000; 3 — 14 500; 4 — 24 500), откуда видно, что при принятых условиях процесс полимеризации в реакторе довольно быстро выходит на стационарный режим. Причем стационарное состояние устанавливается позже в наиболее удаленных сечениях реактора, где происходит полное разложение инициатора и реакция практически завершается. Время выхода на стационарный режим в этой области реактора τ_* может быть названо временем запуска реактора. Для сравнения на фиг. 5 приведены штриховые кривые, полученные в тех же сечениях реактора, но при таких начальных условиях, когда в начальный момент времени реактор заполнен не чистым мономером, а смесью мономера с инициатором, имеющей температуру, равную температуре на входе. В этом случае время выхода на стационарный режим значительно меньше, чем при начальных условиях первого типа (1.7). В последних расчетных сечениях, где реакция завершена, концентрация полимера невысока ($\sim 15\%$) и определяет



Ф и г. 5



Ф и г. 6

ся величиной расхода, концентрацией инициатора на входе и температурой теплоносителя. Поперечные профили температуры и концентраций реагентов, которые здесь не приводятся, практически однородны во всех сечениях реактора.

Представляет интерес зависимость времени запуска реактора от величины расхода (или средней скорости потока) и температуры реагентов на входе реактора. Такая зависимость была получена при начальных условиях второго типа, соответствующих штриховым кривым фиг. 5, и приведена на фиг. 6 (кривая 1 — $\theta_n = -0,68$; 2 — $\theta_n = -0,82$). Кривые получены при одной и той же начальной концентрации инициатора, начальная температура совпадала с температурой на входе. По оси абсцисс отложены значения безразмерной средней скорости потока. Время запуска τ_* определялось на расстоянии $\xi = 22\,000$ ($x = 440$ м) от входа в реактор, причем в качестве τ_* принимался такой момент времени, когда дальнейшее изменение температуры и концентрации мономера в этом сечении не превышало 1% по относительной величине. Штриховой линией на фиг. 6 изображена зависимость характерного времени конвекции $\tau_0 = L/\bar{u}$ (L — длина реактора, \bar{u} — средняя скорость потока) от средней скорости. Видно, что с ростом скорости потока значение τ_* быстро уменьшается, причем характер этой зависимости такой же, как и у характерного времени конвекции τ_0 . Уменьшение начальной температуры вызывает возрастание τ_* при больших расходах и почти не изменяет при малых расходах. Это происходит вследствие того, что время выхода на стационарный режим τ_* определяется временем конвективного переноса частицы реагирующей жидкости и временем реакции. При малых расходах время конвективного переноса много больше времени химической реакции и, таким образом, τ_* слабо зависит от времени реакции, которое определяется величиной начальной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бостанджиян С. А., Боярченко В. И. и др. Низкотемпературные режимы полимеризации в проточном реакторе. — ПМТФ, 1979, № 1.
2. Гутин Б. Л., Любецкий С. Г., Поляков З. Н. и др. Математическая модель и анализ работы трубчатого реактора для полимеризации этилена под высоким давлением. — В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1976.
3. Гришин А. М., Немировский В. Б. Ламинаризация турбулентного течения полимеризующейся жидкости в длинных трубах. — ПМТФ, 1983, № 4.
4. Петухов Б. С. Турбулентность в теории теплообмена. — В кн.: Теплообмен-VI. Проблемные докл. VI Всесоюз. конф. по теплообмену. Ч. I. Минск, 1981.
5. Хохлов В. А., Консетов В. В., Козлова Г. И., Балаев Г. А. Исследование и моделирование оптимальных условий полимеризации мономеров в растворе или массе. — В кн.: Моделирование химических процессов и реакторов. Т. 2. Новосибирск, 1971.
6. Рид Р., Шервуд Г. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
7. Гришин А. М., Берцун В. П. Итерационно-интерполяционный метод и теория сплайнов. — ДАН СССР, 1977, т. 214, № 4.
8. Гришин А. М., Немировский В. Б. Режимы течения вязких реагирующих жидкостей в длинных трубах. — ФГВ, 1979, № 3.
9. Технология пластических масс/Под ред. В. В. Коршака. М.: Химия, 1976.

Поступила 20/XII 1983 г.