

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Polanyi. Atomic Reactions. Williams and Norgate. London, 1932.
2. G. Garvin, V. P. Guinn, G. B. Kistiakowsky. Disc. Farad. Soc., 1954, 17, 32.
3. W. Heller. Trans. Farad. Soc., 1937, 33, 1556.
4. R. Svetanovitch. D. Le-Roy, Canad. J. Chem., 1951, 29, 597.
5. T. Smith. J. Chem. Phys., 1951, 22, 1506.
6. J. E. Reed, B. C. Rabinovitch. J. Phys. Chem., 1955, 59, 261.
7. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1974, 215, 4, 908.
8. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1976, 50, 6, 1474.
9. В. А. Кузнецов. Канд. дис. ИХФ АН СССР. Черногловка, 1975.
10. В. А. Кузнецов, О. Е. Каширенинов. ЖФХ, 1977, 51, 12, 3105.
11. В. А. Кузнецов, А. В. Крестинин и др. ЖФХ, 1975, 49, 8, 2097.
12. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 4, 888.
13. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 3, 775.
14. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. А. В. Крестинин. Численный расчет сложного химического процесса в условиях тепло- и массопереноса. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногловка, 1976.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ВЯЗКОСТЬЮ РЕАГЕНТА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

А. А. Бутаков, А. М. Занин

(Черногловка)

При теоретическом рассмотрении процессов полимеризации в трубчатых реакторах обнаружены специфические особенности, обусловленные изменяющейся в ходе химического превращения вязкостью реагента. Например, в [1, 2] численным решением системы уравнений, описывающей процесс полимеризации в трубчатом реакторе, показано, что учет зависимости вязкости реагента от температуры и концентрации приводит к «вытягиванию» в осевом направлении исходного параболического профиля скоростей течения реагента. В [3—4] путем приближенного аналитического рассмотрения подобной задачи показано, что увеличение вязкости в ходе химической реакции может приводить к таким явлениям, как «пробой» и «закупорка» трубчатого реактора.

В данной работе проведено экспериментальное изучение механизма возникновения «пробоя» и «закупорки» трубчатого реактора на примере реакции инициированной полимеризации стирола. Выбор этой реакции для исследований обусловлен тем, что, во-первых, она обладает очень сильной (экспоненциальной [5]) зависимостью вязкости от температуры и глубины превращения (отметим, что это свойство присуще многим промышленно важным реакциям), во-вторых, для этой реакции имеется достаточно большой объем кинетических исследований [6], в-третьих, исходные компоненты легкодоступны и малотоксичны.

В отличие от предыдущих экспериментальных исследований [7—9], направленных на изучение закономерностей протекания экзотермических реакций в трубчатом реакторе спирального типа, в данной работе использовалась принципиально новая конструкция блока

реактора, причем один вариант этой конструкции выполнен из металла, а второй — из стекла.

Рассмотрим конструкцию металлического блока реактора. Собственно реактор представляет собой прямую, горизонтально расположенную трубку из нержавеющей стали с наружным диаметром 0,8 см, внутренним 0,6 см и длиной 385 см. При помощи тонких конусных распорок из асбоцемента трубка укреплена по оси теплообменника.

Теплообменник изготовлен из медной трубы с внутренним диаметром 3 см, толщиной стенок 0,2 см. Поверх электроизолирующей подложки из слюды на трубу намотана электрическая спираль из двойной нихромовой проволоки диаметром 0,1 см. Шаг между витками спирали подобран так, что изменение температуры по длине теплообменника практически отсутствовало. Поверх электрической спирали нанесен слой теплоизоляции (асбест). Стабилизация заданных значений температуры теплообменника с одновременной записью ее значений осуществлялась с помощью термодпары, прикрепленной к внутренней поверхности теплообменника, и электронного регулятора температуры (на базе прибора КСП-4).

Через тонкие отверстия в теплообменнике к поверхности реакционной трубки подведены хромель-алюмелевые термодпары, прокатанные в месте спая до 20 мкм. Спаи термодпары с ближайшими к нему участками термодпарной проволоки плотно прилегал к поверхности реакционной трубки. На входном участке реактора (1 м) расстояние между термодпарами равно 10 см, а на остальной длине реактора расстояние между двумя соседними термодпарами равно 14 см. Сигналы, поступающие от этих термодпар, регистрировались с помощью многоточечных электронных автоматических потенциометров типа ЭПП-09.

Блок реактора, выполненный из стекла, предназначался для визуального изучения гидродинамических особенностей течения реагирующей жидкости с увеличивающейся в ходе реакции вязкостью. Внутренний диаметр реакционной трубки составлял 0,4 см, внешний — 0,8, длина — 160 см.

Реакционная трубка располагалась по оси теплообменника. Кольцевой воздушный зазор между поверхностью реакционной трубки и теплообменником имел толщину 0,6 см. Теплообменник выполнен в виде стеклянной трубы с полыми стенками. Внутри полых стенок теплообменника прокачивался теплоноситель (глицерин) с заданной температурой. Чтобы уменьшить перепад температуры по длине, теплообменник сделан в виде двух отдельных секций. Глицерин в теплообменник подавался из термостатов. В данной конструкции блока реактора предусматривался импульсный ввод в реагирующий поток инертной, контрастно окрашенной жидкости.

Распределение температуры по длине реакционной трубки измерялось с помощью скользящей хромель-алюмелевой термодпары, сигнал от которой записывался на самописце Endim-2200. Реагент (мономер стирола с введенным в него инициатором) подавался в реакционную трубку с помощью дозатора, конструкция которого описана в [10]. Для предотвращения кипения реагента в реакционной трубке создавалось давление 16 атм. Расход реагента в процессе опыта поддерживался постоянным. Для исследований использовался химически чистый мономер стирола (дополнительно очищаемый перед опытом двойной вакуумной перегонкой), а в качестве инициатора реакции использовалась перекись бензоила.

На первый взгляд при измерении температуры реагирующего вещества могут возникать большие ошибки вследствие того, что спаи термодпар помещены не внутри реакционной трубки, а на ее поверхности. Однако благодаря тому, что коэффициент теплоотдачи α от реакционной трубки к теплообменнику мал ($\alpha \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ кал/(град·см²·с))

вследствие воздушного зазора между реакционной трубкой и теплообменником, значение критерия $Bi = \alpha r / \lambda$ также мало ($Bi < 1$). В этом случае температуру в поперечном сечении металлической реакционной трубки можно считать практически постоянной [11]. Для стеклянной трубки измеренное с помощью скользящей термопары распределение температуры по ее длине имеет, по-видимому, лишь качественное соответствие с действительным (в основном в силу плохой теплопроводности стекла).

Перепад температуры по длине металлического теплообменника не превышал 1°C . Максимальное отклонение значений расхода реагента от задаваемой величины составляло не более 3%, погрешность в определении α методом регулярного режима [12] — 20%.

В опытах варьировались температура теплообменника $T_{об}$, скорость движения реагента u_f , концентрация инициатора I_0 . При экспериментальном исследовании тепловых режимов трубчатого реактора, выполненного в виде спирали (змеевика), показано, что в зависимости от значений $T_{об}$, u_f , I_0 возможно существование двух стационарных тепловых режимов протекания реакции инициированной полимеризации стирола: квазиизотермического и квазиadiaбатического [7].

Квазиизотермический тепловой режим характеризуется плавным изменением температуры по длине реактора и небольшими реакционными разогревами, а квазиadiaбатический — резким изменением температуры по длине реактора и очень большими реакционными разогревами. Как показали более поздние исследования, квазиadiaбатический тепловой режим — очень широкое понятие и может включать в себя три стационарных подрежима: самораспространяющийся, промежуточный и самоускоряющийся [13, 14].

Экспериментальные исследования, проведенные в данной работе, показали, что в прямом горизонтальном реакторе при любых значениях $T_{об}$, u_f , I_0 возможен только один стационарный тепловой режим — квазиизотермический. Что касается квазиadiaбатического теплового режима, то он может быть только нестационарным, а именно существовать лишь сравнительно небольшой промежуток времени. Чтобы понять, как это происходит, рассмотрим изменение продольных профилей температуры во времени от начала опыта при достаточно высоких значениях $T_{об}$, I_0 и низких u_f . Как видно из рис. 1, в этом случае процесс можно условно разделить на четыре стадии: 1) стадию прогрева (рис. 1, 1, 2); 2) стадию воспламенения (рис. 1, 4, 6, 7); 3) стадию горения (рис. 1, 3, 4); 4) стадию погасания (рис. 1, 5, 8—12). Необходимо подчеркнуть, что на стадии погасания происходит движение зоны интенсивной химической реакции к выходу из реактора¹.

Многочисленные опыты показали, что во всех случаях, когда параметры $T_{об}$, u_f , I_0 обеспечивают переход реакции из квазиизотермического режима в квазиadiaбатический, дальнейшее изменение продольных профилей температуры происходит подобно изображенному на рис. 2, т. е. всегда возникает стадия погасания, во время которой зона интенсивной химической реакции (горячая точка) выходит из реактора. Стадию горения можно выделять лишь при достаточно больших значениях I_0 , $T_{об}$ и малых u_f . По мере уменьшения I_0 , $T_{об}$ и увеличения u_f происходит «вырождение» этой стадии, т. е. процесс в реакторе начинает протекать в три стадии (прогрева, воспламенения, погасания). На рис. 2 показан процесс «вырождения» стадии горения при увеличении u_f (за начало отсчета времени взят момент, когда величина реакционного разогрева достигла 20°C).

Рассмотрим качественно причину, по которой возникающая в период пуска реактора зона интенсивной химической реакции обязательно вы-

¹ Согласно [15], зона интенсивной химической реакции сосредоточена в окрестности достижения максимальной температуры.

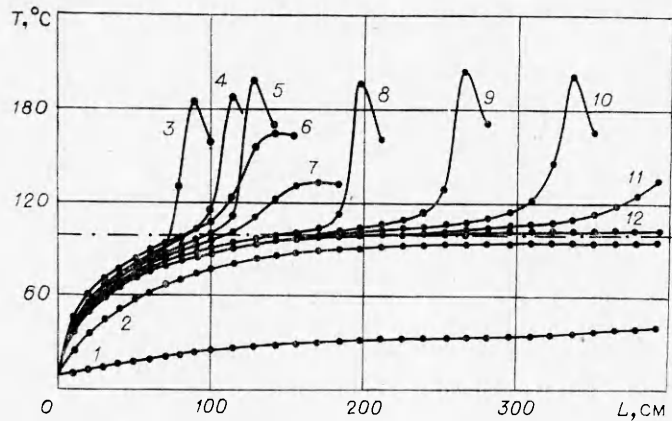


Рис. 1. Изменение распределения температуры по длине реактора во времени; $I_0=4\%$, $T_{06}=100^\circ\text{C}$, $u_f=0,18$ см/с.
 1 — спустя 9 мин после начала опыта; 2 — 19; 3 — 75; 4 — 43; 5 — 125; 6 — 31; 7 — 27; 8 — 180; 9 — 225; 10 — 282; 11 — 337; 12 — 382 мин.

ходит из реактора (как бы не уменьшалась u_f). Предварительно напомним, что по условиям эксперимента реагент в реакционную трубку подается со скоростями, соответствующими ламинарному течению, расход реагента постоянен в течение всего опыта (не зависит от перепада давления по реактору), распределение температуры по радиусу реакционной трубки мало ($Bi < 1$).

Как известно, при ламинарном течении жидкости в трубе распределение скоростей по радиусу этой трубы подчиняется параболическому закону. Соответственно время пребывания вещества у стенок трубки много больше времени пребывания в осевых слоях жидкости.

На стадии воспламенения возникает зона интенсивной химической реакции, в которой глубина превращения может достигать больших значений, причем максимальная ее величина будет в слое вещества, прилегающем к стенке трубки. Следовательно, произойдет относительное увеличение вязкости этого слоя по сравнению с центральными слоями движущейся жидкости. Это приведет к еще большему уменьшению скорости движения вещества в «пристеночном» слое и в конечном итоге к еще большей глубине превращения в нем. Такая взаимосвязанная последовательность приводит к тому, что в том месте реакционной трубки, где скорость реакции достигает больших значений (в окрестности горячей точки) образуется полимерная пленка на ее стенках.

Уменьшение эффективного сечения реакционной трубки приведет к увеличению скорости в «ядре» потока.

На стадии горения (см. рис. 1, 3, 4) скорость горения больше скорости потока, но по мере налипания полимера на стенки реакционной трубки поток будет ускоряться и, когда скорость потока превысит скорость горения, зона интенсивной химической реакции начнет двигаться к выходу из реактора. Скорость

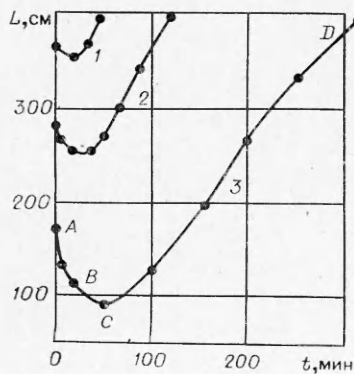


Рис. 2. Изменение местоположения «горячей точки» во времени в зависимости от скорости подачи реагента; $I_0=4\%$, $T_{06}=100^\circ\text{C}$.

AB — стадия воспламенения; BC — горение; CD — погасание. 1 — $u_f=0,5$ см/с; 2 — $u_f=0,36$ см/с; 3 — $u_f=0,18$ см/с.

перемещения зоны интенсивной химической реакции на стадии погасания определяется не только соотношением скорости горения и скорости потока, но и тепловой инерцией стенок реакционной трубки.

Очевидно, что рассмотренный механизм стадии погасания охватывает все три подрежима (самораспространяющийся, промежуточный, самоускоряющийся), объединенные одним термином — квазиadiaбатический тепловой режим. При значениях параметров I_0 , u_f , $T_{об}$, соответствующих любому из них, будет происходить отложение полимера на стенки реактора именно в том месте реактора, где в данный момент находится зона интенсивной химической реакции. Соответственно увеличится скорость в «ядре» потока. Этот процесс уменьшения эффективного сечения будет продолжаться до тех пор, пока поток реагента не ускорится настолько, что за время пребывания вещества в реакторе в этом веществе не успеет развиться реакция (другими словами, до тех пор, пока время пребывания вещества в реакторе не окажется меньше периода индукции теплового взрыва).

Для подтверждения правильности приведенных рассуждений проводились опыты с реакцией инициированной полимеризации стирола в стеклянном реакторе. Уменьшение диаметра капли инертной жидкости подтверждает факт налипания полимера на стенки реакционной трубки и свидетельствует в пользу изложенного механизма стадии погасания.

В заключение отметим, что если опыты проводить не с заданным постоянным расходом реагента, а с заданным перепадом давления по реакционной трубке, то рассмотренный механизм сужения эффективного сечения может приводить к «закупорке» реактора.

Основной вывод, который следует из рассмотренных результатов, можно сформулировать следующим образом: в прямом горизонтальном трубчатом реакторе при ламинарном течении реагентов проводить жидкофазную реакцию с резким увеличением вязкости в квазиadiaбатическом тепловом режиме не удастся — невозможно получить высокую глубину превращения (степень полимеризации) при сравнительно малой длине реактора. Этот вывод может быть неправомерен для таких реакционных трубок, у которых $Bi > 1$. При больших значениях параметра Bi закономерности могут сильно усложниться в силу одновременного влияния радиальных полей температуры и скорости потока на распределение вязкости по радиусу реактора.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову и В. Г. Абрамову за внимание к работе и полезные советы.

*Поступила в редакцию
28/III 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Lynn, J. E. Huff. *AI Ch. EJ.*, 1971, 17, 475.
2. R. Sala, F. Valz-Gris, L. Zanderighi. *Chem. Engng. Sci.*, 1974, 29, 11.
3. Д. А. Ваганов. *ПМТФ*, 1975, 2.
4. Д. А. Ваганов. *ПМТФ*, 1977 1.
5. Н. И. Басов, В. А. Любартович и др. *Механика полимеров*, 1971, 4; 1971, 5.
6. Р. Хувинк, А. Ставерман. *Химия и технология полимеров*. Т. 1. М., «Химия», 1965.
7. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. *Докл. АН СССР*, 1973, 209, 13.
8. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. *Пятая всесоюзная конференция по моделированию химических процессов и реакторов*. Уфа, 1974.
9. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. *ФГВ*, 1975, 11, 5.
10. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. *ФГВ*, 1976, 12, 4.
11. P. Gray, M. Haгрег. *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 581.
12. С. С. Кутателадзе. *Основы теории теплообмена*. Новосибирск, «Наука», 1970.
13. А. Г. Мержанов. *Докл. на V конгрессе CHJSA*. Прага, 1975 (препринт Черно-головак, 1976).
14. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов, К. Г. Шкадинский. *ФГВ*, 1978, 14, 1.
15. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. *ЖФХ*. 1938, 12, 1.