

УДК 532.517.4: 532.517.2: 532.5.011.1: 544.431.7

К. А. Терещенко, Р. Р. Набиев, Н. В. Улитин

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ПОЛЕЙ ТЕМПЕРАТУР И КОНЦЕНТРАЦИЙ
В РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА**

Ключевые слова: бутилкаучук, быстрые жидкофазные процессы, система уравнений Навье-Стокса, сополимеризации.

Предложена математическая модель, описывающая взаимовлияющие процессы химических превращений, конвективного и турбулентного переноса скалярных величин (температура реакционной смеси, масса реагентов) в реакторе синтеза бутилкаучука.

Keywords: butyl rubber, fast liquid-phase processes, Navier - Stokes equation system, copolymerization.

A mathematical model was proposed which describes interdependent chemical transformations, convective and turbulent transfer of scalar quantities (reaction mixture temperature, chemicals weight) in the butyl rubber synthesis reactor.

Введение

Впервые промышленный синтез бутилкаучука (БК) был организован в 1941 г. По существующей тогда технологии БК получали катионной сополимеризацией изобутилена с 1-5 масс.% изопрена под действием $AlCl_3$ в среде метилхлорида при 170-185 К [1]. Эта схема получения БК применяется и в наше время. Основная масса БК идет на производство автомобильных шин, что придает высокую значимость этому материалу.

Процесс получения БК обладает рядом сложностей [1-10]. Вследствие высоких скоростей реакция практически полностью протекает в месте впрыска раствора катализатора в реактор, что наряду с высокой экзотермичностью процесса формирует факельный характер распределения температур в зоне реакции. Такое повышение температуры сказывается на свойствах БК отрицательно. Повышение температуры снижает M_n (среднечисленную молекулярную массу) [2], что приводит к уменьшению разрушающего напряжения при растяжении, то есть ухудшению прочностных свойств БК. Кроме того, увеличивается налипание полимера на стенки реактора. Поэтому практическое применение имеет лишь БК с молекулярной массой по Штаудингеру свыше 30000 г/моль [1].

В целях улучшения физико-механических свойств БК и увеличения времени непрерывной работы реактора требуется, во-первых, увеличивать скорость диспергирования каталитической смеси по объему реактора для гомогенизации поля температур, во-вторых, интенсифицировать процесс отвода тепла из зоны реакции для поддержания температур в реакторе на допустимом уровне.

Для решения поставленных задач необходимо выявить влияние на процесс различных факторов (геометрии аппарата, потоков реагентов), что может быть сделано на основе математического моделирования химической реакции, гидродинамики и теплообмена в реакторе синтеза БК. Очевидно, что при создании этой модели невозможно будет огра-

ничиться идеальными приближениями ввиду сложности и специфики процесса.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось создание фундаментальной математической модели, описывающей взаимовлияющие процессы химической реакции, конвективного и турбулентного переноса скалярных величин (температура реакционной смеси, масса реагентов) в реакторе синтеза БК.

**Математический формализм
и обсуждение результатов**

Кинетика процесса синтеза БК была подробно рассмотрена в статье [2]. Кроме непосредственно самой реакции, на поля концентраций реагентов влияют также процессы переноса вещества, вызванные течением смеси реагентов в реакторе. В некоторых случаях существенную роль также начинают играть турбулентные пульсации, оказывающие на поля скалярных величин гомогенизирующее действие.

Для учета конвективного переноса вещества в случае ламинарного течения жидкости достаточно численно решить замкнутую систему из четырех уравнений (уравнение неразрывности и проекции уравнения сохранения импульса для сплошной среды) и четырех неизвестных (поле давления и поля трех проекций скорости) [11]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \zeta^i} (\rho v_i) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d\rho \bar{v}}{dt} = \rho \bar{F} + \nabla_i \bar{p}^i, \quad (2)$$

где ρ – плотность жидкости; ζ^i – i -тая координата в пространстве; v_i – i -тая компонента скорости; \bar{v} – вектор скорости; \bar{F} – плотность массовой силы; \bar{p}^i – компоненты вектора нормальных напряжений; ∇_i – оператор Гамильтона.

В качестве пояснений следует заметить, что при записи этих формул было использовано соглашение Эйнштейна [11], т.е. при дублировании в од-

ном слагаемом верхнего и нижнего индекса слагаемое обозначает сумму по всем индексам; математическая модель выводилась для случая произвольной криволинейной системы координат.

В случае стационарного течения несжимаемой жидкости уравнение (1) принимает простой вид

$$\frac{\partial v_i}{\partial \zeta^i} = 0.$$

Уравнение (2) записано в векторном виде, определим его проекции в разложении на ковариантный базис

$$\nabla_i \bar{p}^i = \nabla_i p^{ki} \bar{g}_k,$$

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + v^i \frac{\partial \bar{v}}{\partial \zeta^i} = \frac{\partial v^k}{\partial t} \bar{g}_k + v^i \left(\frac{\partial v^k}{\partial \zeta^i} + v^j \Gamma_{ji}^k \right) \bar{g}_k,$$

где \bar{g}_k – ковариантные вектора базиса; v^k – компоненты вектора скорости, записанные через ковариантный базис; Γ_{ji}^k – символы Кристоффеля второго рода (отражают изменение векторов ковариантного базиса при движении вдоль координат криволинейного пространства); $p^{ki} = -\rho g^{ki} + \tau^{ki}$ – компоненты тензора напряжений; g^{ki} – компоненты метрического тензора (в декартовых координатах метрический тензор является единичной матрицей); τ^{ki} – тензор напряжений сдвига.

После подстановки преобразований в (2) в проекциях на оси координат получаем

$$\rho \frac{\partial v^k}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i v^k = \rho F^k + \nabla_i p^{ki}, \quad k = 1, 2, 3.$$

где F^k – компоненты вектора массовой силы.

Для расчета температурного поля в составленную систему требуется добавить уравнение сохранения энергии [11]:

$$\rho \frac{dE}{dt} = \text{div}(\bar{v} \cdot \bar{p}) + \rho \bar{F} \cdot \bar{v} - \text{div} \bar{q}$$

или

$$\rho \frac{dE}{dt} + \rho \nabla_i (v^i E) = \nabla_i (v_k p^{ki}) + \rho F^k v_k - \nabla_i q^i, \quad (3)$$

где $E = U + \frac{1}{2} v_k v^k$ – полная внутренняя энергия тела; U – внутренняя энергия; \bar{q} – тепловой поток; p – давление.

Однако для поставленной задачи более удобной переменной является не энергия, а удельная энтальпия h [11]:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i h = \frac{dp}{dt} - \nabla_i q^i + \tau^{ki} \nabla_i v_k,$$

где $h = U + \frac{p}{\rho}$, $h = C_p T$; q^i – компоненты вектора теплового потока; C_p – изобарная теплоемкость.

В конечном итоге для ламинарного течения несжимаемой жидкости система уравнений примет вид:

$$\frac{\partial v_i}{\partial \zeta^i} = 0,$$

$$\rho \frac{\partial v^k}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i v^k = \rho F^k + \nabla_i p^{ki}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i h = \frac{dp}{dt} - \nabla_i q^i + \tau^{ki} \nabla_i v_k,$$

где в случае линейной зависимости вязкости и теплопроводности

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial \zeta_j} + \frac{\partial v_j}{\partial \zeta_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mu \frac{\partial v_m}{\partial \zeta_m},$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta_i},$$

δ_{ij} – символ Кронекера; μ – вязкость смеси; λ – теплопроводность смеси; Γ_{ji}^k в случае декартовой системы координат равны 0.

В случае наличия турбулентных пульсаций в течении, необходимо воспользоваться одной из моделей турбулентности. В данном случае использовались двухпараметрические модели турбулентности по причине их простоты и высокой точности. Для этого в систему вводятся дополнительно два уравнения: возникновения и переноса кинетической энергии турбулентности (K) и, в зависимости от выбора K - ε или K - ω моделей, уравнения возникновения и переноса скорости затухания кинетической энергии турбулентности (ε) или частоты турбулентных пульсаций, соответственно (ω).

Уравнения K - ω модели турбулентности имеют вид [11]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho K) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho \bar{v}_j K) &= \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{K1}} \right) \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \right] + \\ &+ P_K - \beta_0^* \rho K \omega, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho \bar{v}_j \omega) &= \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{\omega 1}} \right) \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j} \right] + \\ &+ \alpha \frac{\omega}{K} P_K - \beta_0^* \rho \omega^2, \\ \mu_T &= \rho \frac{K}{\omega}, \end{aligned} \quad (5)$$

где μ_T – турбулентный коэффициент вязкости; $\beta_0^* = 0.09$, $\alpha = 5/9$, $\beta_0 = 0.075$, $\sigma_{K1} = 2$, $\sigma_{\omega 1} = 2$ – стандартные параметры [11]; $P_K = -\rho v_i' v_j' \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \zeta_j}$ –

генерация кинетической энергии турбулентности; v_j' – пульсация компоненты вектора скорости; верхней чертой обозначены параметры, осредненные по Рейнольдсу.

Уравнения K - ε модели турбулентности имеют вид [11]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho K) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho \bar{v}_j K) &= \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_K} \right) \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \right] + \\ &+ P_K - \rho \varepsilon, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho\bar{v}_j\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{\omega 1}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_j} \right] + \frac{\varepsilon}{K} (C_{\varepsilon 1} P_K - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon),$$

$$\mu_T = \rho \frac{K}{\omega},$$

где $C_\mu = 0.09$, $\sigma_K = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$, $C_{\varepsilon 1} = 1.44$, $C_{\varepsilon 2} = 1.92$ – стандартные параметры [11].

При совместном решении систем уравнений (4) и (5) или (4) и (6) необходимо в системе (4) вместо значения μ использовать сумму $\mu + \mu_T$.

К- ε и К- ω модели, однако, обладают рядом недостатков: К- ε модель обладает малой точностью вблизи пристеночного течения, К- ω наоборот не точна вблизи ядра потока.

Увеличению точности может способствовать использование комбинированной SST модели Ментера [11]. При помощи соотношения

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\beta_0^* K}$$

в SST модели стандартная К- ε модель записывается относительно переменных К, ω . Таким образом, в ходе решения происходит поиск полей К и ω , но при этом фактически идет решение по уравнениям К- ε модели в ядре потока и К- ω на границе. Объединение моделей происходит с помощью специальных стыковочных функций.

Уравнения комбинированной SST модели Ментера имеют вид [11]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho K) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho\bar{v}_j K) = \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{K3}} \right) \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \right] + P_K - \beta_0^* \rho K \omega,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho\bar{v}_j \omega) = \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{\omega 3}} \right) \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j} \right] + \alpha_3 \frac{\omega}{K} P_K - \beta_3 \rho \omega^2 + (1 - F_1) \frac{2\rho}{\sigma_{\omega 2} \omega} \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j},$$

где

$$\alpha_3 = F_1 \alpha + \alpha_2 (1 - F_1), \quad \beta_3 = F_1 \beta_0 + \beta_2 (1 - F_1),$$

$$\frac{1}{\sigma_{K3}} = F_1 \frac{1}{\sigma_{K1}} + (1 - F_1) \frac{1}{\sigma_K},$$

$$\frac{1}{\sigma_{\omega 3}} = F_1 \frac{1}{\sigma_{\omega 1}} + (1 - F_1) \frac{1}{\sigma_{\omega 2}},$$

F_1 – стыковочная функция ($F_1 = 1$ вблизи поверхности, $F_1 = 0$ в ядре потока);

$$\mu_T = \rho \frac{K}{\max(\omega, SF_2/a_1)},$$

где $a_1 = 0.31$ – стандартный параметр [11];

$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}$ – инвариант тензора скоростей деформации

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial \zeta_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial \zeta_i} \right).$$

Стыковочная функция вычисляется по формулам, определяющим границы пристеночного течения

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4),$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{K}}{\beta_0^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right), \frac{4\rho K}{CD_{K\omega} \sigma_{\omega 2} y^2} \right],$$

$$CD_{K\omega} = \max \left(\frac{2\rho}{\sigma_{\omega 2} \omega} \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j}, 10^{-10} \right),$$

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2),$$

$$\arg_2 = \max \left(\frac{2\sqrt{K}}{\beta_0^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right),$$

где ν – кинематическая вязкость среды, y – расстояние до ближайшей стенки.

Для учета изменения концентраций реагирующих веществ необходимо составить уравнения сохранения массы для каждого компонента смеси [11]:

$$\frac{d\rho\bar{Y}_i}{dt} + \frac{d(\rho\bar{v}_j\bar{Y}_i)}{d\zeta_j} = \left(\rho D_i + \frac{\mu_T}{Sc_T} \right) \frac{\partial^2 \bar{Y}_i}{\partial \zeta_j^2} + S_i$$

где \bar{Y}_i – массовые доли компонентов смеси; Sc_T – турбулентное число Шмидта, которое обычно принимается равным 0.9 [11]; S_i – скорость образования i -го компонента; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента.

Объединяя систему уравнений (4) с уравнениями SST модели турбулентности Ментера, получаем систему уравнений для расчета полей концентраций, температур, и скоростей, учитывая пульсации в реакторе синтеза БК:

$$\frac{\partial v_i^k}{\partial \zeta_j} = 0,$$

$$\rho \frac{\partial v^k}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i v^k = \rho F^k + \nabla_i p^{ki}, \quad k = 1, 2, 3,$$

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho v^i \nabla_i h = \frac{dp}{dt} - \nabla_i q^i + \tau^{ki} \nabla_i v_k + \Delta H,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho K) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho\bar{v}_j K) = \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{K3}} \right) \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \right] + P_K - \beta_0^* \rho K \omega,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial \zeta_j}(\rho\bar{v}_j \omega) = \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{\omega 3}} \right) \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j} \right] + \alpha_3 \frac{\omega}{K} P_K - \beta_3 \rho \omega^2 + (1 - F_1) \frac{2\rho}{\sigma_{\omega 2} \omega} \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j},$$

$$\frac{d\rho\bar{Y}_i}{dt} + \frac{d(\rho\bar{v}_j\bar{Y}_i)}{d\zeta_j} = \left(\rho D_i + \frac{\mu_T}{Sc_T} \right) \frac{\partial^2 \bar{Y}_i}{\partial \zeta_j^2} + S_i$$

$$\alpha_3 = F_1 \alpha + \alpha_2 (1 - F_1),$$

$$\beta_3 = F_1\beta_0 + \beta_2(1-F_1),$$

$$\frac{1}{\sigma_{K3}} = F_1 \frac{1}{\sigma_{K1}} + (1-F_1) \frac{1}{\sigma_K},$$

$$\frac{1}{\sigma_{\omega 3}} = F_1 \frac{1}{\sigma_{\omega 1}} + (1-F_1) \frac{1}{\sigma_{\omega 2}},$$

$$\mu_T = \rho \frac{K}{\max(\omega, SF_2/a_1)},$$

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4),$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{K}}{\beta_0^* \omega y}, \frac{500v}{y^2 \omega} \right), \frac{4\rho K}{CD_{K\omega} \sigma_{\omega 2} y^2} \right],$$

$$CD_{K\omega} = \max \left(\frac{2\rho}{\sigma_{\omega 2} \omega} \frac{\partial K}{\partial \zeta_j} \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_j}, 10^{-10} \right),$$

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2),$$

$$\arg_2 = \max \left(\frac{2\sqrt{K}}{\beta_0^* \omega y}, \frac{500v}{y^2 \omega} \right),$$

где ΔH – выделение теплоты вследствие протекания химической реакции.

Для решения задачи нахождения полей концентрации и температуры в реакторе синтеза БК в общем виде можно провести обезразмеривание величин этой системы с применением теории подобия. При этом обезразмеренные величины и критерии подобия будут равны

$$\zeta = L\tilde{\zeta}, \quad \tilde{v}_i = v_0\tilde{v}_i, \quad \tilde{p} = \frac{\bar{p}}{\rho U_0^2}, \quad \tilde{T} = \frac{C_p}{U_0^2} \bar{T}, \quad \tilde{K} = \frac{K}{U_0^2},$$

$$\tilde{\omega} = \frac{L}{U_0} \omega, \quad Re = \frac{\rho U_0 L}{\mu}, \quad Fr = \frac{gL}{v_0^2}, \quad RePr = \frac{1}{C_p \mu \rho L U_0},$$

$$Da_i = \frac{LM[M]^2 k_i}{\rho U_0}.$$

где Re – критерий Рейнольдса, Fr – критерий Фруда, Pr – критерий Прандтля, Da_i – критерий Дамкелера для i -ой реакции.

Заключение

Таким образом, в работе были выработаны теоретические основы для создания компьютерного алгоритма расчета полей температур и концентраций в реакторе синтеза бутилкаучука. Уравнения этой системы относятся либо к уравнениям эллип-

тического типа в случае стационарной задачи, либо к уравнениям параболического типа в противном случае. Система может быть решена с помощью дискретизации уравнений с последующим решением с помощью стандартных средств вычислительной гидродинамики. Предполагается, что численные эксперименты, проведенные на основе данной модели, позволят определить влияние различных геометрических параметров реактора и технологических параметров процесса синтеза БК на его свойства, что даст возможность оптимизировать данную технологию.

Литература

1. Сангалов Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
2. Улитин Н.В. Кинетика катионной сополимеризации изобутилена с изопреном в неизотермической постановке задачи / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Р.Р. Набиев, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев, Э.Р. Гиззатова, С.И. Спивак // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №19. – С. 193-200.
3. Ибрагимли Д.Ш. Идентификация процесса полимеризации при разработке АСУ ТП производства бутилкаучука / Известия вузов. Нефть и газ. – 1985. – №7. – С. 86-90.
4. Маркина Е.А. Синтез бутилкаучука с использованием модифицированной каталитической системы на основе хлористого алюминия: автореф. дис. канд. хим. наук: 18.03.2010, 21.04.2010 / Маркина. – Казань, 2010. С.19.
5. Yasuyuki Tanaka // Progress in Polymer Science. 1989. V. 14. Iss. 3. P. 339-371.
6. Kennedy J. P. // Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry. 1982. Vol. A18. Iss. 1. P. 129-152.
7. Пат. 192498 Российская Федерация, С 08 F 25/01 Способ получения бутилкаучука / С.И. Салых-заде, Н.Т. Султанов и др. – заявл. 19.07.1965; опубл. 10.11.1967.
8. Пат. 480725 Российская Федерация, С 08 F 3/14 Способ получения полиизобутилена/ Ю.А. Сангалов, Н.В. Газеева и др. – заявл. 08.01.1974; опубл. 02.05.1976.
9. Пат. 579769 Российская Федерация, 6 С 08 F 210/12, 2/38 Способ получения полимеров или сополимеров изобутилена / Н.А. Коноваленко, В.С. Бырихин и др. – заявл. 28.05.1976; опубл. 27.01.1995.
10. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация. Пер. с англ. под ред. П. Плеша. Москва: Мир, 1966. 584 с.
11. Аникеев А. А. Основы вычислительного теплообмена и гидродинамики / А. А. Аникеев, А. М. Молчанов, Д. С. Янышев. - М. : URSS, 2009. - 149 с.

© К. А. Терещенко – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, nucleu@mind@yandex.ru; Р. Р. Набиев – асп. той же кафедры, nabievrafit@mail.ru; Н. В. Улитин – д.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, n.v.ulitin@mail.ru.