

К. А. Терешенко, Р. Р. Набиев, Д. А. Шиян,  
Н. В. Улитин

## ПРИМЕНЕНИЕ CFD-ПОДХОДА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МАКРОКИНЕТИКИ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Ключевые слова:* гидродинамика, контролируемая радикальная полимеризация, математическая модель, полистирол, тепловой баланс, RAFT-полимеризация.

*С использованием CFD-программного комплекса ANSYS FLUENT проведено моделирование макрокинетики процесса радикальной полимеризации стирола (механизм обратимой передачи цепи), протекающего в реакторе смешения. Сравнением экспериментально полученных и рассчитанных в программном комплексе ANSYS FLUENT значений молекулярно-массовых характеристик полистирола показана адекватность разработанной макрокинетической модели.*

*Key words:* hydrodynamics, controlled radical polymerization, mathematical model, polystyrene, heat balance, RAFT-polymerization.

*Simulation of radical polymerization process (reversible mechanism of chain transfer) has been carried out by making use of ANSYS FLUENT software package. The process was running in the volumetric mixing reactor. The adequacy of the developed macrokinetics model was shown by the comparison of experimentally obtained and calculated in the software package ANSYS FLUENT values of polystyrene molecular-weight characteristics.*

### Введение

Промышленный синтез полистирола осуществляется в реакторах смешения. Общеизвестно, что молекулярно-массовые характеристики полимера связаны с условиями процесса его синтеза (начальными концентрациями реагентов, скоростью их подачи, температурой и гидродинамической обстановкой в реакторе и т.д.). Однако экспериментальное определение таких связей требует больших экономических, ресурсных и энергетических затрат. В то же время, развитие компьютерной техники обусловило широкое распространение методов вычислительной гидродинамики, или CFD-подхода (англ. Computational fluid dynamics). Суть CFD-подхода заключается в численном решении основных уравнений гидро/газодинамики потоков, таких как уравнения неразрывности, уравнения сохранения импульса, уравнение сохранения энергии (представляющих собой базовую модель течения среды), в случае необходимости дополненных уравнениями для моделей турбулентности, переноса веществ, химических реакций и т.д. [1].

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию принципиальной возможности реализации в реакторе смешения одного из самых перспективных видов контролируемой радикальной полимеризации, а именно, контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (на примере полимеризации стирола в присутствии дибензилтретиокарбоната). Моделирование процесса радикальной полимеризации стирола (механизм обратимой передачи цепи) в реакторе смешения непрерывного действия было осуществлено в программном комплексе ANSYS FLUENT – одного из лидеров рынка коммерческих CFD программ для решения задач механики жидкостей и газов [2].

### Макрокинетическая модель процесса

ANSYS FLUENT моделирует течение жидкости путем численного решения системы уравнений Навье-Стокса и системы уравнений модели турбулентности (модели турбулентности представлены на выбор) в трехмерной области, созданной в CAD-системе (например, такой как GAMBIT). Для расчета химических реакций в ANSYS FLUENT присутствует редактор реакций. Однако редактор реакций ANSYS FLUENT не обладает возможностью описывать реакции полимеризации. Для этой цели следует пользоваться более универсальным инструментом ANSYS FLUENT – функциями, определяемыми пользователем (UDF).

Исходя из сказанного выше, макрокинетику процесса радикальной полимеризации стирола по механизму обратимой передачи цепи в реакторе смешения моделировали по нижеследующему подходу.

В программном комплексе GAMBIT построили геометрию реактора смешения с четырехлопастной турбинной мешалкой (высота – 0.1 м, диаметр – 0.125 м).

Течение реакционной массы и протекающий в ней химический процесс моделировали по методу конечных объемов [3] путем численного решения системы уравнений Навье-Стокса, состоящей из:

- 1) уравнения неразрывности для всей реакционной массы;
- 2) уравнений неразрывности по каждому компоненту реакционной массы;
- 3) уравнений сохранения импульса вдоль каждой координаты пространства;
- 4) уравнения сохранения энергии.

Эти уравнения имеют следующий общий вид [4]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \Phi) + \text{div}(\rho u \Phi) = \text{div}(\Gamma \text{grad} \Phi) + S,$$

где  $t$  – время;  $\rho$  – плотность;  $u$  – вектор скорости;  $\Phi$  – переменная уравнения;  $\Gamma$  – коэффициент, учитывающий переносные свойства;  $S$  – источниковый член.  $\Phi$ ,  $\Gamma$ ,  $S$  для каждого уравнения указаны в таблице 1.

**Таблица 1 – Величины  $\Phi$ ,  $\Gamma$ ,  $S$**

| Уравнение                                             | $\Phi$ | $\Gamma$                        | $S$                                                                                    |
|-------------------------------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| неразрывности для всей реакционной массы              | 1      | 0                               | 0                                                                                      |
| неразрывности по каждому компоненту реакционной массы | $Y_i$  | $\rho D_i + \frac{\mu_T}{Sc_T}$ | $S_i$                                                                                  |
| сохранения количества движения                        | $u$    | $\mu + \mu_T$                   | $\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho F_i - \frac{\partial p}{\partial x_i}$ |
| сохранения энергии                                    | $h$    | $\lambda / C_p$                 | $\frac{\partial p}{\partial t} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_h$    |

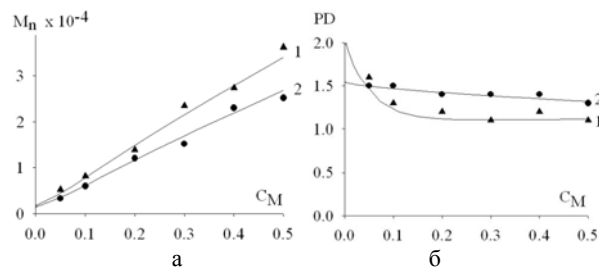
$Y_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента;  $D_i$  – кинематический коэффициент диффузии (в условиях интенсивного перемешивания данной величиной пренебрежали [4]);  $\mu$ ,  $\mu_T$  – вязкость и коэффициент турбулентной вязкости, соответственно;  $Sc_T$  – турбулентное число Шмидта (принимали  $Sc_T = 0.9$  [4]);  $S_i$  – скорость изменения массы  $i$ -го компонента в единице объема (задавалась по уравнениям из работы [5] в виде UDF);  $\tau_{ij}$  – компонент тензора вязких напряжений;  $x_i$  –  $i$ -ая координата;  $F_i$  –  $i$ -ый компонент вектора плотности объемных сил;  $p$  – давление;  $h$  – удельная энтальпия реакционной массы;  $\lambda$ ,  $C_p$  – теплопроводность и теплоемкость реакционной массы, соответственно (задавали как в работе [6]);  $u_i$  –  $i$ -ый компонент вектора скорости;  $S_h$  – источниковый член, отвечающий за изменение температуры реакционной массы вследствие протекания полимеризации (равен произведению скорости полимеризации на энтальпию реакции роста цепей, задавался как UDF).

Для расчета  $\mu_T$  использовали К- $\epsilon$  модель турбулентности [6].

### Вычислительный эксперимент

Путем моделирования макрокинетики процесса контролируемой радикальной полимеризации стирола по изложенному выше подходу определили зависимости молекулярно-массовых характеристик (среднечисловой молекулярной массы  $M_n$ , коэффициента полидисперсности PD) полистирола, синтезируемого в лабораторном реакторе, от конверсии  $C_M$  (зависимости и начальные условия

процесса присутствуют на рис. 1). Как видно из рис. 1, модель с высокой точностью описывает молекулярно-массовые характеристики полистирола, что говорит об адекватности макрокинетической модели.



**Рис. 1 – Изменение среднечисловой молекулярной массы  $M_n$  (а) и коэффициента полидисперсности PD (б) полистирола, синтезируемого по механизму обратимой передачи цепи в реакторе смешения, с конверсией мономера  $C_M$  (точки – эксперимент, линии – расчет);  $[I]_0 = 0.01$  моль/л,  $[RAFT(0,0)]_0 = 0.01$  моль/л; 1 –  $[M]_0 = 8.7$  моль/л, 2 –  $[M]_0 = 6.1$  моль/л;  $[I]_0$ ,  $[M]_0$ ,  $[RAFT(0,0)]_0$  – начальные концентрации 2,2'-азобис(изобутиронитрила), стирола и дибензилтретиокарбоната**

### Заключение

Таким образом, в работе с использованием методов вычислительной гидродинамики была разработана макрокинетическая модель процесса радикальной полимеризации стирола (механизм обратимой передачи цепи, агент передачи цепи – дибензилтретиокарбонат), протекающего в реакторе смешения периодического действия. Тот факт, что разработанная модель в состоянии адекватно описывать молекулярно-массовые характеристики продукта полимеризации, обуславливает возможность применения представленных в работе принципов моделирования полимеризации с использованием CFD-подхода при разработке и оптимизации промышленных процессов контролируемой радикальной полимеризации.

Исследования поддержаны грантом Регионального общественного Фонда содействия отечественной науке в рамках Программы по научно-технической модернизации и повышению квалификации молодых ученых России (2013-2014).

### Литература

1. Н. Versteeg, W. Malasekera, *An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method*. Longman, N.Y., 1995. 257 p.
2. О.В. Батулин, Н.В. Батулин, В.Н. Матвеев, *Расчет течений жидкостей и газов с помощью универсального программного комплекса Fluent*. Издательство Самарского государственного аэрокосмического университета, Самара, 2009. 151 с.
3. К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, Р.Р.Набиев, *Вестник Казанского национального исследовательского технологического университета*, 16, 21, 150-156 (2013).

4. R.H. Pletcher, J.C. Tannehill, D. Anderson, *Computational fluid mechanics and heat transfer*, CRC Press, FL, 2013. 753 p.
5. Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р.Набиев, *Вестник Казанского национального исследовательского технологического университета*, **15**, 22, 80-83 (2012).

6. B.A. Finlayson, *Introduction to chemical engineering computing*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2006. 340 p.

---

© **К. А. Терещенко** – к.х.н., ассистент каф. ТППКМ КНИТУ; **Р. Р. Набиев** – к.х.н., ассистент каф. ИПМ КНИТУ; **Д. А. Шиян** – магистрант каф. ТППКМ КНИТУ; **Н. В. Улитин** – д.х.н., профессор каф. ТППКМ КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru.

© **K. A. Tereshchenko** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU; **R. R. Nabiev**– Candidate of Chemical Sciences, Assistant of Department of Information Science and Applied Mathematics, KNRTU; **D. A. Shiyan** – Master's degree student of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU; **N. V. Ulitin** – Doctor of Chemical Sciences, Professor of Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU, ov\_stoyanov@mail.ru.