

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 температуры 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 ограничиться 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]: (1) (2) где ρ - плотность жидкости; i - тая

координата в пространстве; – i -тая компонента скорости; – вектор скорости; – плотность массовой силы; – компоненты вектора нормальных напряжений; – оператор Гамильтона. В качестве пояснений следует заметить, что при записи этих формул было использовано соглашение Эйнштейна [11], т.е. при дублировании в одном 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 Уравнение (2) записано в векторном виде, определим его проекции в разложении на ковариантный базис где – ковариантные вектора базиса; – компоненты вектора скорости, записанные через ковариантный базис; – символы Кристоффеля второго рода (отражают изменение векторов ковариантного базиса при движении вдоль координат криволинейного пространства); – компоненты тензора напряжений; – компоненты метрического тензора (в декартовых координатах метрический тензор является единичной матрицей); – тензор напряжений сдвига. После подстановки преобразований в (2) в проекциях на оси координат получаем где – компоненты вектора массовой силы. Для расчета температурного поля в составленную систему требуется добавить уравнение сохранения энергии [11]: или (3) где – полная внутренняя энергия тела; – внутренняя энергия; – тепловой поток; – давление. Однако для поставленной задачи более удобной переменной является не энергия, а удельная энтальпия h [11]: где ; – компоненты вектора теплового потока; – изобарная теплоемкость. В конечном итоге для ламинарного течения несжимаемой жидкости система уравнений примет вид: (4) где в случае линейной зависимости вязкости и теплопроводности – символ Кронекера; – вязкость смеси; – теплопроводность смеси; 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 или моделей, уравнения возникновения и переноса скорости затухания кинетической энергии турбулентности (ϵ) или частоты турбулентных пульсаций, соответственно (ω). Уравнения модели турбулентности имеют вид [11]: (5) где – турбулентный коэффициент вязкости; ν_t, ν, ν_{eff} – стандартные параметры [11]; – генерация кинетической энергии турбулентности; – пульсация компоненты вектора скорости; верхней чертой обозначены параметры, осредненные по Рейнольдсу. Уравнения модели турбулентности имеют вид [11]: (6) где ν_t, ν, ν_{eff} – стандартные параметры [11]. При совместном решении систем уравнений (4) и (5) или (4) и (6) необходимо в системе (4) вместо значения использовать сумму $\nu_t + \nu$ и модели,

однако, обладают рядом недостатков: модель обладает малой точностью вблизи пристеночного течения, наоборот не точна вблизи ядра потока. Увеличению точности может способствовать использование комбинированной SST модели Ментера [11]. При помощи соотношения в SST модели стандартная модель записывается относительно переменных $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\nu}_w$. Таким образом, в ходе решения происходит поиск полей $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\nu}_w$, но при этом фактически идет решение по уравнениям модели в ядре потока и на границе. Объединение моделей происходит с помощью специальных стыковочных функций. Уравнения комбинированной SST модели Ментера имеют вид [11]: где $\tilde{\nu}_w$ – стыковочная функция (вблизи поверхности, в ядре потока); где $\tilde{\nu}$ – стандартный параметр [11]; $\tilde{\nu}_w$ – инвариант тензора скоростей деформации. Стыковочная функция вычисляется по формулам, определяющим границы пристеночного течения где ν – кинематическая вязкость среды, y_w – расстояние до ближайшей стенки. Для учета изменения концентраций реагирующих веществ необходимо составить уравнения сохранения массы для каждого компонента смеси [11]: где ρ_i – массовые доли компонентов смеси; Sc_i – турбулентное число Шмидта, которое обычно принимается равным [11]; U_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, учитывающую турбулентные пульсации в реакторе синтеза БК: где \dot{Q} – 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 $\tilde{\nu}_w$, $\tilde{\nu}$, $\tilde{\nu}_w$, где Re – критерий Рейнольдса, Fr – критерий Фруда, Pr – критерий Прандтля, Da – критерий Дамкёлера 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 эллиптического 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.