

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]: где - время; - плотность; - вектор скорости; - переменная уравнения; - коэффициент, учитывающий переносные свойства; - источниковый член. , , для каждого уравнения указаны в таблице 1. Таблица 1 - Величины, Уравнение неразрывности для всей реакционной массы 1 0 0 неразрывности по каждому компоненту реакционной массы сохранения количества движения сохранения энергии - массовая доля I-го компонента; - кинематический коэффициент диффузии (в условиях интенсивного перемешивания данной величиной пренебрегали [4]); - вязкость и коэффициент турбулентной вязкости, соответственно; - турбулентное число Шмидта (принимали = 0.9 [4]); - скорость изменения массы I-го компонента в единице объема (задавалась по уравнениям из работы [5] в виде UDF); - компонент тензора вязких напряжений; - i-ая координата; - i-ый компонент вектора плотности объемных сил; - давление; - удельная энтальпия реакционной массы; , - теплопроводность и теплоемкость реакционной массы, соответственно (задавали как в работе [6]); - i-ый компонент вектора скорости; - 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 использовали K-ε 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 CM (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.

а б 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 CM (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(изобутиро-нитрила), 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.