

УПРАВЛЕНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, АВТОМАТИЗАЦИЯ

CONTROL, MODELING, AUTOMATION

Научная статья
УДК 66.023:62
<https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-2-7-16>
EDN VJORUT

Математическое моделирование процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой

*Андрей Леонидович Истомин, Максим Викторович Кривов,
Алена Игоревна Истомина, Елена Александровна Головкова*✉

*Ангарский государственный технический университет,
Ангарск, Россия, temnikova_ea@bk.ru*✉

Аннотация. Для определения зависимостей между входными переменными, технологическим режимом и выходными переменными процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой, а также анализа влияния конструктивных параметров реактора на эффективность требуется построение математической модели реактора полимеризации. Для решения этих задач предложена детерминированная математическая модель, полученная на основе анализа физико-химических закономерностей процесса полимеризации этилена. Приведены принципиальная схема полимеризации этилена с указанием потоков веществ и энергии, описание процесса, механизм химической кинетики полимеризации этилена, система допущений, упрощающих построение математической модели, уравнения математической модели реактора полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой. Автоклавный реактор полимеризации этилена представлен как каскад аппаратов идеального смешения для описания каждой из зон реактора. Скорости химических реакций иницирования, роста и обрыва цепи выражены в соответствии с законом действующих масс. Математическая модель в окончательном виде представляет собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений для описания каждой из зон реактора. Приведены исходные числовые значения переменных и параметров для моделирования процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе. Показаны результаты численных экспериментов, а также исследовано влияние различных факторов на выходные переменные процесса полимеризации этилена. Предложенная математическая модель может быть использована для оптимизации технологического режима процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой, а также для анализа влияния конструктивных параметров реактора на эффективность его работы.

Ключевые слова: полиэтилен, автоклавный реактор, математическая модель, реакция полимеризации, этилен, инициатор, температура в зоне реакции

Для цитирования: *Истомин А. Л., Кривов М. В., Истомина А. И., Головкова Е. А.* Математическое моделирование процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика. 2023. № 2. С. 7–16. <https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-2-7-16>. EDN VJORUT.

Original article

Mathematical modeling ethylene polymerization process in autoclave reactor with stirrer

Andrey L. Istomin, Maxim V. Krivov,
Alyona I. Istomina, Elena A. Golovkova✉

Angarsk State Technical University,
Angarsk, Russia, temnikova_ea@bk.ru✉

Abstract. Building a mathematical model of the polymerization reactor is necessary to determine the dependencies between the input variables, the technological mode and the output variables of the ethylene polymerization process in an autoclave reactor with a stirrer, as well as to analyze the effect of the reactor design parameters on efficiency. A deterministic mathematical model developed on the basis of analysis of the physico-chemical regularities of the ethylene polymerization process is proposed to solve these problems. There is shown a schematic diagram of ethylene polymerization indicating the flows of substances and energy, a description of the process, the mechanism of chemical kinetics of ethylene polymerization, a system of assumptions simplifying the construction of a mathematical model, equations of a mathematical model of an ethylene polymerization reactor in an autoclave reactor with a stirrer. The autoclave ethylene polymerization reactor is presented as a cascade of ideal mixing apparatus to describe each of the reactor zones. The rates of chemical reactions of initiation, growth and chain breakage are expressed in accordance with the law of acting masses. The mathematical model in its final form is a system of ordinary differential equations for describing each of the reactor zones. The initial numerical values of variables and parameters for modeling ethylene polymerization in the autoclave reactor are given. The results of numerical experiments are shown, and the influence of various factors on the output variables of the ethylene polymerization process is investigated. The proposed mathematical model can be used to optimize the technological regime of the ethylene polymerization process in an autoclave reactor with a stirrer, as well as to analyze the influence of the design parameters of the reactor on its efficiency.

Keywords: polyethylene, autoclave reactor, mathematical model, polymerization reaction, ethylene, initiator, temperature in the reaction zone

For citation: Istomin A. L., Krivov M. V., Istomina A. I., Golovkova E. A. Mathematical modeling ethylene polymerization process in autoclave reactor with stirrer. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Management, computer science and informatics*. 2023;2:7-16. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-2-7-16>. EDN BJORUT.

Описание процесса

Технологический процесс полимеризации этилена осуществляется в автоклавном реакторе с мешалкой. Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с встроенным электроприводом мешалки. Объем реакционной зоны реактора составляет 0,25 м³. Реактор снабжен рубашкой, в которую подается охлаждающий воздух. Визуально реактор делится на 4 зоны. В каждую зону можно подавать различное количество этилена и инициатора, поддерживая в них разную температуру и достигая разного среднего времени пребывания. Так, при давлении 150 МПа в первой зоне поддерживается температура 180 °С, образующийся при этом полимер имеет высокую молекулярную массу. В четвертой зоне устанавливается температура 280 °С и образуется полимер с низкой молекулярной массой. Смесь этих двух продуктов дает материал с нужными свойствами [1]. Схема полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой представлена на рис. 1.

Этилен, компримированный до давления 150 МПа, поступает в реактор одновременно в двух местах ввода.

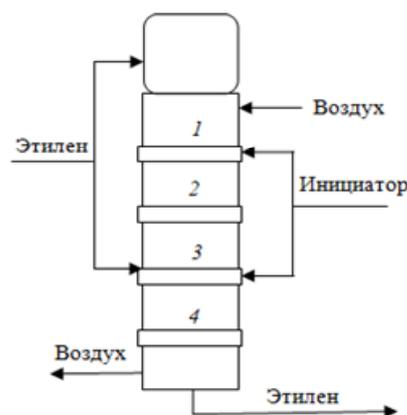


Рис. 1. Схема реактора полимеризации этилена:
1-4 – зоны автоклавного реактора

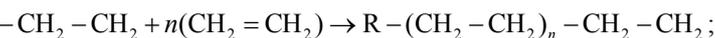
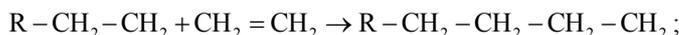
Fig. 1. Layout of the ethylene polymerization reactor:
1-4 – zones of the autoclave reactor

Первая половина этилена подается в 1-ю зону через корпус электродвигателя для его охлаждения, вторая половина – в зону 3 для создания и поддержания соответствующего температурного режима. Одновременно с этиленом в реактор вводится инициатор для инициирования реакции полимеризации этилена. Для подачи инициатора предусмотрено 2 ввода по высоте реактора – в зону 1 (верхний ввод) и зону 3 (нижний ввод).

Температура в реакторе регулируется изменением расхода инициатора в зависимости от применяемого инициатора и выпускаемой марки полиэтилена.

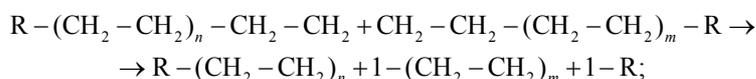
Выходящая из реактора реакционная смесь, состоящая из этилена и полиэтилена, поступает в холодильный.

В реакторе осуществляется процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем соединения большого числа молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера).

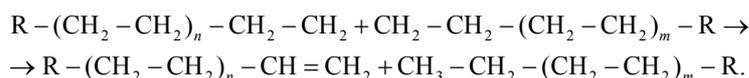


в) обрыв цепи, характеризующийся прекращением роста молекулы (взаимодействие растущих радикалов с образованием неактивных молекул

полиэтилена рекомбинацией или диспропорционированием):

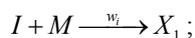


– диспропорционированием:

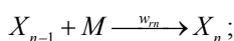
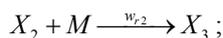
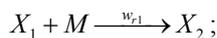


Если обозначить мономер (этилен) M , инициатор I , радикал (активную молекулу) X , а полимер P , то реакцию полимеризации этилена можно представить:

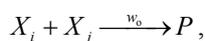
– как инициирование:



– рост цепи:



– обрыв цепи:



Для обеспечения работы реактора, в зависимости от марки выпускаемого полиэтилена, в реактор могут подаваться различные типы инициаторов:

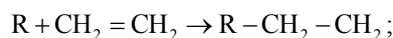
– пероксид трет-бутила, эффективный в диапазоне 240–280 °С;

– трет-бутил пероксибензоат, эффективный в диапазоне 220–270 °С.

В целях обеспечения широкого спектра температур, необходимых для проведения реакции полимеризации, в реактор могут подаваться смеси инициаторов.

Процесс образования молекулы полимера состоит из следующих стадий:

а) инициирование для образования первичного свободного радикала:



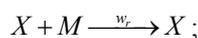
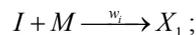
б) рост цепи, заключающийся в последовательном присоединении к радикалу молекул мономера:

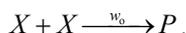
– рекомбинацией:

где стоящий при X индекс определяет степень полимеризации (длину цепи), а w_i , w_{ri} , w_0 – скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Система допущений

При образовании полимера, мольная масса которого велика, с достаточно хорошим приближением можно принять, что скорости реакций роста радикала, имеющего i -ю степень полимеризации w_{ri} , не зависят от степени полимеризации, т. е. $w_{ri} = w_r$ при любом i [2]. Это позволяет ввести суммарную концентрацию всех активных молекул как $C_X = \sum C_{X_i}$ и упростить схему реакций полимеризации этилена следующим образом:





Через X обозначены все радикалы, независимо от числа молекул мономера, входящих в состав радикалов, т. е. от степени полимеризации.

Так как количество молекул этилена, участвующих при иницировании в реакции с первичным радикалом, очень мало по сравнению с числом молекул этилена, участвующих в росте цепи (инициатор вводится в количестве до 1 % от массы этиле-

на), примем допущение о том, что этилен расходуется только на полимеризацию [2].

В предположении об идеальности перемешивания и постоянном давлении автоклавный реактор полимеризации можно рассматривать как каскад 4-х аппаратов идеального смешения для описания каждой из 4-х зон реактора. Схема потоков в зонах реактора показана на рис. 2.

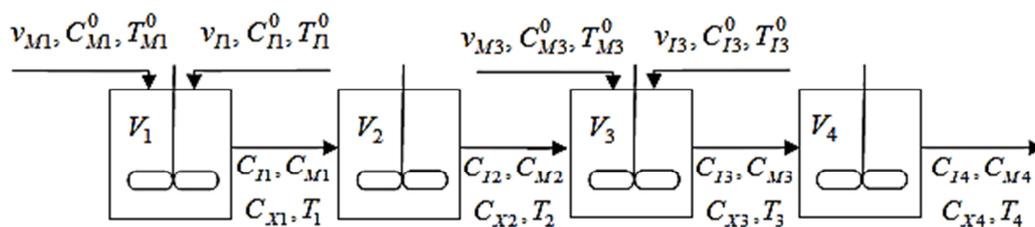


Рис. 2. Схема потоков в зонах реактора: v_{M1}, v_{I1}, v_{M3} и v_{I3} – объемные расходы этилена и инициатора в 1-ю и 3-ю зоны реактора соответственно, м³/с; C_{M1}, C_{M3}, C_{I1} и C_{I3} – концентрации этилена и инициатора на входе 1-й и 3-й зоны, кг/м³; C_{Ii}, C_{Mi}, C_{Xi} – концентрации инициатора, этилена и активных молекул на выходе i -й зоны реактора, $i = \overline{1, 4}$, кг/м³; $T_{M1}, T_{M3}, T_{I1}, T_{I3}$ – температура этилена и инициатора на входе 1-й и 3-й зоны, °C; $T_1^0, T_3^0, T_i^0, i = \overline{1, 4}$ – температура входных и выходных потоков зон реактора, °C; $V_i, i = \overline{1, 4}$ – реакционный объем i -й зоны реактора, м³

Fig. 2. Diagram in reactor zones: v_{M1}, v_{I1}, v_{M3} and v_{I3} – volumetric rates of ethylene and initiator into the 1st and 3rd zones of the reactor, respectively, m³/s; C_{M1}, C_{M3}, C_{I1} and C_{I3} – concentrations of ethylene and initiator at the inlet of the 1st and 3rd zones, kg/m³; C_{Ii}, C_{Mi}, C_{Xi} – concentrations of the initiator, ethylene, and active molecules at the outlet of the i -th zone of the reactor, $i = \overline{1, 4}$, kg/m³; $T_{M1}, T_{M3}, T_{I1}, T_{I3}$ – temperature of ethylene and initiator at the entrance of the 1st and 3rd zones, °C; $T_1^0, T_3^0, T_i^0, i = \overline{1, 4}$ – temperature of the inlet and outlet flows of the reactor zones, °C; $V_i, i = \overline{1, 4}$ – reaction volume of the i -zone of the reactor, m³

На схеме не указан охлаждающий поток через поверхность рубашки. Вследствие небольшого объема реакционной зоны примем допущение, что температура охлаждающего воздуха в рубашке одинакова во всем объеме.

Будем считать теплофизические свойства потоков (удельные теплоемкости, плотности и т. п.) постоянными, не зависящими от состава потоков.

Математическое описание реактора

По закону действующих масс скорость химической реакции иницирования w_i можно представить как

$$w_i = k_i e^{\frac{-E_i}{RT}} C_M C_I,$$

где k_i – константа скорости иницирования; E_i – энергия активации реакции иницирования; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура Кельвина; C_M – концентрация этилена; C_I – концентрация инициатора.

Скорость химической реакции роста цепи w_r выражается уравнением

$$w_r = k_r e^{\frac{-E_r}{RT}} C_M C_X, \quad (1)$$

где k_r – константа скорости роста цепи; E_r – энергия активации реакции роста цепи; C_X – концентрация активных молекул.

Скорость химической реакции для обрыва цепи w_0 запишем как

$$w_0 = k_0 e^{\frac{-E_0}{RT}} C_X^2,$$

где k_0 – константа скорости обрыва цепи; E_0 – энергия активации реакции обрыва цепи.

Так как реактор проточный и на его входы подаются этилен и инициатор, то уравнения материального и теплового баланса по этим веществам

$$\frac{dC_{I1}}{dt} = \frac{v_{I1}C_I^0 - (v_{M1} + v_{I1})C_{I1}}{V_1} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1}C_{I1}.$$

Уравнение материального баланса по этилену для 1-й зоны реактора с учетом того, что этилен

$$\frac{dC_{M1}}{dt} = \frac{v_{M1}C_M^0 - (v_{M1} + v_{I1})C_{M1}}{V_1} - k_r e^{\frac{-E_r}{RT_1}} C_{M1}C_{X1}.$$

Уравнение материального баланса по радикалу выглядит следующим образом:

$$\frac{dC_{X1}}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{I1})(C_{X1}^0 - C_{X1})}{V_1} + k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1}C_{I1} - k_0 e^{\frac{-E_0}{RT_1}} C_{X1}^2. \quad (2)$$

Примем допущение, что нет накопления радикалов в объеме реактора $dC_{X1}/dt = 0$, т. е. все образующиеся радикалы расходуются на реакцию полимеризации (условие квазистационарности [2]), и поскольку нет радикалов во входных и выходном потоке, уравнение (2) примет вид

$$k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1}C_{I1} - k_0 e^{\frac{-E_0}{RT_1}} C_{X1}^2 = 0,$$

или

$$k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1}C_{I1} = k_0 e^{\frac{-E_0}{RT_1}} C_{X1}^2.$$

Отсюда можно выразить концентрацию радикалов

$$C_{X1} = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} / k_0 e^{\frac{-E_0}{RT_1}} \right)^{\frac{1}{2}} C_{M1}^{\frac{1}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}}.$$

$$\frac{dC_{M1}}{dt} = \frac{v_{M1}C_M^0 - (v_{M1} + v_{I1})C_{M1}}{V_1} - \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_r}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}}.$$

Уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{v_{M1}T_{M1}^0 + v_{I1}T_{I1}^0 - (v_{M1} + v_{I1})T_1}{V_1} + \frac{k_t F}{\rho c_p V} (T_v - T_1) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_r}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}},$$

где k_t – коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·°С); F – поверхность теплообмена, м²; ρ – плотность потока, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость потока Дж/(кг·°С); T_v – температура воздуха; Q – тепловой эффект реакции полимеризации, Дж/моль.

можно представить в виде модели идеального смешения для непрерывного реактора.

Так, уравнение материального баланса по инициатору для 1-й зоны реактора можно представить в виде

расходуется только на реакцию полимеризации, можно представить в виде уравнения

Тогда уравнение скорости химической реакции роста цепи (1) можно выразить уравнением

$$w_r = \left(k_i / k_0 \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_r}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где выражение $\left(k_i / k_0 \right)^{\frac{1}{2}} k_r$ есть константа скорости полимеризации k_p , а E_p – суммарная энергия активации процесса полимеризации, которая находится как

$$E_p = E_r + \frac{1}{2} E_i - \frac{1}{2} E_0.$$

С учетом выражения скорости реакции (3) материальный баланс по этилену примет вид

Окончательно математическая модель 1-й зоны реактора представляет собой систему из трех обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_{I1}}{dt} = \frac{v_{I1}C_I^0 - (v_{M1} + v_{I1})C_{I1}}{V_1} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1} C_{I1}; \\ \frac{dC_{M1}}{dt} = \frac{v_{M1}C_M^0 - (v_{M1} + v_{I1})C_{M1}}{V_1} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}}; \\ \frac{dT_1}{dt} = \frac{v_{M1}T_{M1}^0 + v_{I1}T_{I1}^0 - (v_{M1} + v_{I1})T_1}{V_1} + \frac{k_r F}{\rho c_p V} (T_v - T_1) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (4)$$

с начальными условиями

$$C_{I1}(0) = C_{I1}(t=0); C_{M1}(0) = C_{M1}(t=0); T_1(0) = T_1(t=0) \quad (5)$$

и одного конечного уравнения

$$C_{X1} = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} / k_o e^{\frac{-E_o}{RT_1}} \right)^{\frac{1}{2}} C_{M1}^{\frac{1}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Аналогично записываются уравнения для остальных зон реактора:

– 2-я зона:

$$\begin{cases} \frac{dC_{I2}}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{I1})(C_{I1} - C_{I2})}{V_2} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_2}} C_{M2} C_{I2}; \\ \frac{dC_{M2}}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{I1})(C_{M1} - C_{M2})}{V_2} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_2}} C_{M2}^{\frac{3}{2}} C_{I2}^{\frac{1}{2}}; \\ \frac{dT_2}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{I1})(T_1 - T_2)}{V_2} + \frac{k_r F}{\rho c_p V} (T_v - T_2) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_2}} C_{M2}^{\frac{3}{2}} C_{I2}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (7)$$

с начальными условиями

$$C_{I2}(0) = C_{I2}(t=0); C_{M2}(0) = C_{M2}(t=0); T_2(0) = T_2(t=0); \quad (8)$$

$$C_{X2} = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT_2}} / k_o e^{\frac{-E_o}{RT_2}} \right)^{\frac{1}{2}} C_{M2}^{\frac{1}{2}} C_{I2}^{\frac{1}{2}}; \quad (9)$$

– 3-я зона:

$$\begin{cases} \frac{dC_{I3}}{dt} = \frac{v_{I3}C_I^0 + (v_{M1} + v_{I1})C_{I2} - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})C_{I3}}{V_3} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_3}} C_{M3} C_{I3}; \\ \frac{dC_{M3}}{dt} = \frac{v_{M3}C_{M3}^0 + (v_{M1} + v_{I1})C_{M2} - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})C_{M3}}{V_3} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_3}} C_{M3}^{\frac{3}{2}} C_{I3}^{\frac{1}{2}}; \\ \frac{dT_3}{dt} = \frac{v_{M3}T_{M3}^0 + v_{I3}T_{I3}^0 + (v_{M1} + v_{I1})T_2 - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})T_3}{V_3} + \\ + \frac{k_r F}{\rho c_p V} (T_v - T_3) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_3}} C_{M3}^{\frac{3}{2}} C_{I3}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (10)$$

с начальными условиями

$$C_{I3}(0) = C_{I3}(t=0); C_{M3}(0) = C_{M3}(t=0); T_3(0) = T_3(t=0); \quad (11)$$

$$C_{X3} = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT_3}} / k_o e^{\frac{-E_o}{RT_3}} \right)^{\frac{1}{2}} C_{M3}^{\frac{1}{2}} C_{I3}^{\frac{1}{2}}; \quad (12)$$

– 4-я зона:

$$\begin{cases} \frac{dC_{I4}}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(C_{I3} - C_{I4})}{V_4} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_4}} C_{M4} C_{I4}; \\ \frac{dC_{M4}}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(C_{M3} - C_{M4})}{V_4} - \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_4}} C_{M4}^{\frac{3}{2}} C_{I4}^{\frac{1}{2}}; \\ \frac{dT_4}{dt} = \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(T_3 - T_4)}{V_4} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T_4) + \\ + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_4}} C_{M4}^{\frac{3}{2}} C_{I4}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (13)$$

с начальными условиями

$$C_{I4}(0) = C_{I4}(t=0); C_{M4}(0) = C_{M4}(t=0); T_4(0) = T_4(t=0); \quad (14)$$

$$C_{X4} = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT_4}} / k_o e^{\frac{-E_o}{RT_4}} \right)^{\frac{1}{2}} C_{M4}^{\frac{1}{2}} C_{I4}^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Математическая модель реактора полимеризации (4)–(15) содержит начальные условия (5), (8), (11) и (14), которые неизвестны и могут быть определены из решения уравнений модели статики. При расчете статического режима производные дифференциальных уравнений в модели приравняются к нулю и математическое описание переходит в систему конечных уравнений следующего вида:

– 1-я зона:

$$\begin{cases} \frac{v_{I1} C_I^0 - (v_{M1} + v_{I1}) C_{I1}}{V_1} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_1}} C_{M1} C_{I1} = 0; \\ \frac{v_{M1} C_M^0 - (v_{M1} + v_{I1}) C_{M1}}{V_1} - \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}} = 0; \\ \frac{(v_{M1} + v_{I1})(T^0 - T_1)}{V_1} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T_1) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_1}} C_{M1}^{\frac{3}{2}} C_{I1}^{\frac{1}{2}} = 0; \end{cases} \quad (16)$$

– 2-я зона:

$$\begin{cases} \frac{(v_{M1} + v_{I1})(C_{I1} - C_{I2})}{V_2} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_2}} C_{M2} C_{I2} = 0; \\ \frac{(v_{M1} + v_{I1})(C_{M1} - C_{M2})}{V_2} - \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_2}} C_{M2}^{\frac{3}{2}} C_{I2}^{\frac{1}{2}} = 0; \\ \frac{(v_{M1} + v_{I1})(T_1 - T_2)}{V_2} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T_2) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_2}} C_{M2}^{\frac{3}{2}} C_{I2}^{\frac{1}{2}} = 0; \end{cases} \quad (17)$$

– 3-я зона:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{v_{I3}C_{I3}^0 + (v_{M1} + v_{I1})C_{I2} - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})C_{I3} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_3}} C_{M3} C_{I3} = 0; \\ \frac{v_{M3}C_{M3}^0 + (v_{M1} + v_{I1})C_{M2} - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})C_{M3} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_3}} C_{M3}^{\frac{3}{2}} C_{I3}^{\frac{1}{2}} = 0; \\ \frac{(v_{M3} + v_{I3})T^0 + (v_{M1} + v_{M3})T_2 - (v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})T_3 + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T_3) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_3}} C_{M3}^{\frac{3}{2}} C_{I3}^{\frac{1}{2}} = 0; \end{array} \right. \quad (18)$$

– 4-я зона:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(C_{I3} - C_{I4})}{V_4} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT_4}} C_{M4} C_{I4} = 0; \\ \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(C_{M3} - C_{M4})}{V_4} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_4}} C_{M4}^{\frac{3}{2}} C_{I4}^{\frac{1}{2}} = 0; \\ \frac{(v_{M1} + v_{M3} + v_{I1} + v_{I3})(T_3 - T_4) + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T_4) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E_p}{RT_4}} C_{M4}^{\frac{3}{2}} C_{I4}^{\frac{1}{2}} = 0. \end{array} \right. \quad (19)$$

Получение решения уравнений модели не вызывает серьезных трудностей и может быть реализовано с помощью широко известных численных методов. Так, для решения системы нелинейных алгебраических уравнений (16)–(19) использовался метод Ньютона – Рафсона, а для решения систем

дифференциальных уравнений (4), (7), (10), (13) метод Рунге – Кутты 4-го порядка.

В таблице приведены числовые данные при моделировании процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой.

Значения технологических переменных, констант и параметров, используемых в расчетах

Values of technological variables, constants and parameters used in the calculations

Переменная	Значение	Переменная	Значение
Объемные расходы этилена, м ³ /с	0,0037	Константа инициирования, м ³ /кг·с	2 · 10 ¹⁶
Концентрации этилена, кг/м ³	445	Константа роста цепи, м ³ /кг·с	1 000
Объемные расходы инициатора, м ³ /с	5,12 · 10 ⁻⁴	Константа обрыва цепи, м ³ /кг·с	1
Концентрация инициатора, кг/м ³	1,2	Энергия активации роста цепи, Дж/моль	45 000
Температура этилена, К	310	Энергия активации инициирования, Дж/моль	180 000
Температура инициатора, К	293	Энергия активации обрыва цепи, Дж/моль	18 000
Объем зон реактора, м ³	0,06	Универсальная постоянная, Дж/моль·К	8,31
Коэффициент теплопередачи, Дж/(м ² ·с·°С)	5	Тепловой эффект полимеризации, Дж/моль	96 000
Поверхность теплообмена, м ²	15	Плотность потока, кг/м ³	400
Температура воздуха, К	293	Удельная теплоемкость потока, Дж/кг·°С	2 000

Были проведены численные эксперименты с помощью полученной модели, исследовано влияние различных факторов на выходные перемен-

ные процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе. На рис. 3 приведены отдельные результаты моделирования исследуемого процесса.

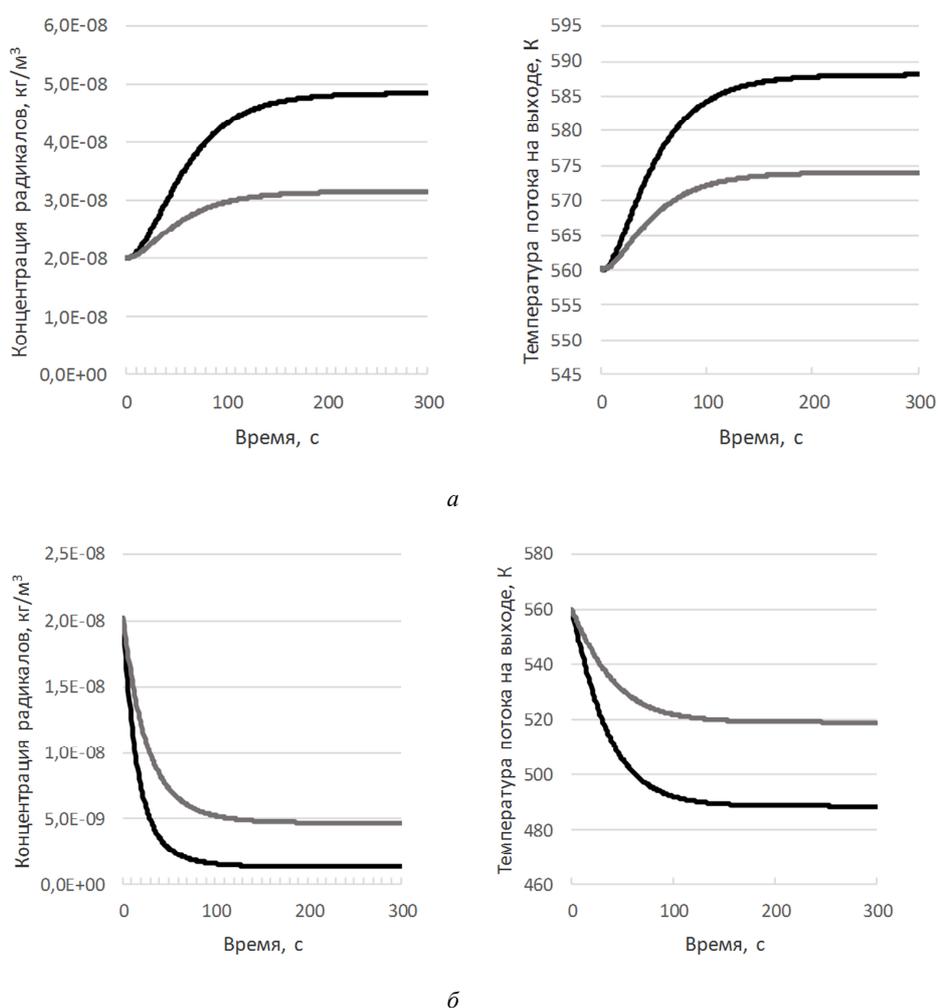


Рис. 3. Результаты моделирования реактора полимеризации при различных значениях входных переменных:
 а – изменение концентрации радикалов и температуры с увеличением расхода инициатора (— на 5 % от номинального значения; — на 10 % от номинального значения);
 б – изменение концентрации радикалов и температуры с увеличением расхода этилена (— на 5 % от номинального значения; — на 10 % от номинального значения)

Fig. 3. Simulation results of polymerization reactor at different values of input variables:
 а – change of the radical concentration and temperature with increasing initiator flow rate (— by 5% of the nominal value; — by 10% of the nominal value);
 б – change of the radical concentration and temperature with increasing ethylene flow rate (— by 5% of the nominal value; — by 10% of the nominal value)

Установлено, что с повышением расхода инициатора увеличивается концентрация активных молекул, растет скорость полимеризации. Так, например, увеличение расхода инициатора на 10 % от номинального значения ведет к росту температуры во всех зонах реакции в среднем на 30 °С (см. рис. 3, а). Увеличение же расхода этилена на входе в реактор снижает температуру в зоне реакции и замедляет процесс полимеризации. Например, увеличение расхода этилена на 10 % от номинального значения ведет к снижению температуры на 70 °С (см. рис. 3, б).

Заключение

Исследовано влияние входной температуры, концентраций этилена и инициатора на входе в реактор. Так, повышение температуры этилена на входе увеличивает скорость реакции образования активных молекул, повышается температура в зоне реакции. Также на температуру в реакторе оказывает сильное влияние концентрация этилена на входе в реактор. С повышением концентрации этилена растет температура в реакторе.

Полученная математическая модель может быть использована для нахождения оптимального

технологического режима процесса полимеризации этилена, а также для анализа влияния кон-

структивных параметров автоклавного реактора на эффективность его работы.

Список источников

1. Технология полимерных материалов / под ред. В. К. Крыжановского. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 536 с.

2. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 200 с.

References

1. *Tekhnologiya polimernykh materialov* [Technology of polymeric materials]. Pod redaktsiei V. K. Kryzhanovskogo. Saint-Petersburg, TsOP «Professii» Publ., 2011. 536 p.

2. Vol'ter B. V., Sal'nikov I. E. *Ustoichivost' rezhimov raboty khimicheskikh reaktorov* [Stability of operating modes of chemical reactors]. Moscow, Khimiia Publ., 1981. 200 p.

Статья поступила в редакцию 07.03.2023; одобрена после рецензирования 31.03.2023; принята к публикации 13.04.2023
The article is submitted 07.03.2023; approved after reviewing 31.03.2023; accepted for publication 13.04.2023

Информация об авторах / Information about the authors

Андрей Леонидович Истомин – доктор технических наук; профессор кафедры вычислительных машин и комплексов; Ангарский государственный технический университет; a.l.istomin@mail.ru

Andrey L. Istomin – Doctor of Technical Sciences; Professor of the Department of Computing Machines and Complexes; Angarsk State Technical University; a.l.istomin@mail.ru

Максим Викторович Кривов – кандидат технических наук, доцент; заведующий кафедрой вычислительных машин и комплексов; Ангарский государственный технический университет; vmk@angtu.ru

Maxim V. Krivov – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Head of the Department of Computing Machines and Complexes; Angarsk State Technical University; vmk@angtu.ru

Алена Игоревна Истомина – кандидат технических наук; доцент кафедры технологии электрохимических производств; Ангарский государственный технический университет; a.l.istomin@mail.ru

Alyona I. Istomina – Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Electrochemical Production Technology; Angarsk State Technical University; a.l.istomin@mail.ru

Елена Александровна Головкова – кандидат технических наук; доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники; Ангарский государственный технический университет; temnikova_ea@bk.ru

Elena A. Golovkova – Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Industrial Electronics and Information and Measuring Techniques; Angarsk State Technical University; temnikova_ea@bk.ru

