

Научная статья
УДК 519.87, 51-74, 66.02
<https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-4-17-25>
EDN JODRKW

Исследование устойчивости химического реактора полимеризации этилена

А. Л. Истомин^{1✉}, *А. А. Ступина*², *М. В. Кривов*³, *А. А. Истомина*⁴, *Е. А. Головкова*⁵

^{1, 3-5}Ангарский государственный технический университет,
Ангарск, Россия, a.l.istomin@mail.ru ✉

²Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

Аннотация. Химический реактор является основным и наиболее сложным объектом в управлении технологическим процессом полимеризации. При проектировании химических реакторов необходимо подбирать конструктивные и режимные параметры, которые смогут обеспечить единственное или наиболее устойчивое состояние при заданных характеристиках процесса. Для исследования устойчивости процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой требуются построение математической модели на основе анализа физико-химических закономерностей процесса и поиск необходимых условий стационарного состояния для реактора. Предложено решение на основе детерминированной математической модели полимеризации этилена. Приведены описание процесса образования молекулы полимера, включающего в себя стадии инициирования, роста и обрыва цепи; механизм химической кинетики полимеризации этилена; система допущений для упрощения построения математической модели. Математическая модель реактора полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой представляет собой систему дифференциальных уравнений. При расчете статического режима реактора математическое описание содержит систему нелинейных алгебраических уравнений, решение которых реализуется с помощью численных методов. Отмечено, что химические реакторы могут иметь не одно, а несколько стационарных состояний при одних и тех же значениях переменных и параметров. Зная координаты стационарных состояний химического процесса, можно выбрать то из них, которое более предпочтительно с точки зрения производительности или качества производимой продукции. В результате моделирования подтверждено наличие единственного решения при найденных условиях, обеспечивающих устойчивое стационарное состояние химического реактора полимеризации этилена.

Ключевые слова: автоклавный реактор, математическая модель реактора, полимеризация этилена, устойчивость химического реактора, мономер, инициатор, стационарное состояние

Для цитирования: *Истомин А. Л., Ступина А. А., Кривов М. В., Истомина А. А., Головкова Е. А.* Исследование устойчивости химического реактора полимеризации этилена // *Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика.* 2023. № 4. С. 17–25. <https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-4-17-25>. EDN JODRKW.

Original article

Chemical reactor stability research of ethylene polymerization

A. L. Istomin^{1✉}, *A. A. Stupina*², *M. V. Krivov*³, *A. A. Istomina*⁴, *E. A. Golovkova*⁵

^{1, 3-5}Angarsk State Technical University,
Angarsk, Russia, a.l.istomin@mail.ru ✉

²Siberian Federal University,
Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The chemical reactor is the main and most complex object in the management of the technological process of polymerization. When designing chemical reactors, it is necessary to select design and operating parameters that will be able to provide the only or most stable state with the specified process characteristics. To study the stability of the ethylene polymerization process in an autoclave reactor with a stirrer, it is necessary to build a mathematical

model based on the analysis of the physico-chemical laws of the process and search for the necessary steady-state conditions for the reactor. A solution based on a deterministic mathematical model of ethylene polymerization is proposed. The description of the process of polymer molecule formation, which includes the stages of initiation, growth and chain breakage; the mechanism of chemical kinetics of ethylene polymerization; a system of assumptions to simplify the construction of a mathematical model. The mathematical model of an ethylene polymerization reactor in an autoclave reactor with a stirrer is a system of differential equations. When calculating the static reactor mode, the mathematical description contains a system of nonlinear algebraic equations, the solution of which is implemented using numerical methods. It is noted that chemical reactors can have not one, but several stationary states at the same values of variables and parameters. Knowing the coordinates of the stationary states of the chemical process, you can choose the one that is more preferable from the point of view of productivity or the quality of the products produced. As a result of the simulation, the existence of a single solution under the conditions found that ensure a stable stationary state of the chemical ethylene polymerization reactor is confirmed.

Keywords: autoclave reactor, mathematical model of reactor, ethylene polymerization, stability of chemical reactor, monomer, initiator, stationary state

For citation: Istomin A. L., Stupina A. A., Krivov M. V., Istomina A. A., Golovkova E. A. Chemical reactor stability research of ethylene polymerization. *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Management, computer science and informatics*. 2023;4:17-25. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/2072-9502-2023-4-17-25>. EDN JODRKW.

Описание процесса полимеризации

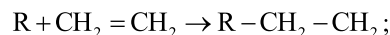
Процесс полимеризации этилена осуществляется в автоклавном реакторе с перемешивающим устройством. Реактор снабжен рубашкой, в которую подается охлаждающий воздух. Этилен поступает в реактор одновременно с инициатором для инициирования реакции полимеризации этилена.

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

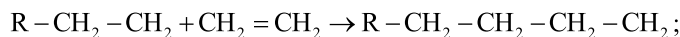
В реакторе осуществляется процесс образова-

ния высокомолекулярного вещества (полимера) путем взаимного соединения большого числа молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера), включающего следующие стадии [1]:

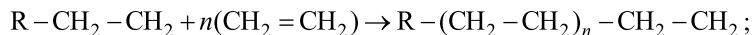
1) инициирование – образование первичного свободного радикала:



2) рост цепи – последовательное присоединение к радикалу молекул мономера с сохранением свободной валентности на конце растущей молекулы:

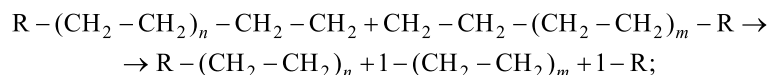


.....

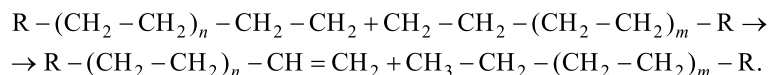


3) обрыв цепи – прекращение роста молекулы (взаимодействие двух растущих радикалов с образованием одной или двух неактивных молекул по-

лиэтилена рекомбинацией или диспропорционированием):
– рекомбинацией:

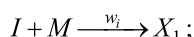


– диспропорционированием:

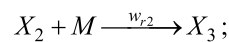
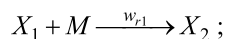


Если через M обозначить мономер (этилен), инициатор через I , радикал (активную молекулу) через X , а полимер через P , то схематически реакцию полимеризации можно изобразить:

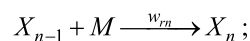
– как инициирование:



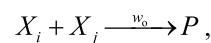
– рост цепи:



.....



– обрыв цепи:

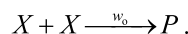
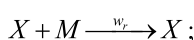
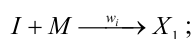


где индекс, стоящий при X , определяет степень полимеризации (т. е. длину цепи), а w_i , w_{ri} , w_o –

скорости реакций иницирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Система допущений

При образовании полимеров, молярные массы которых велики, с 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 [1]. Это позволяет ввести суммарную концентрацию всех радикалов $C_X = \sum C_{Xi}$ и упростить схему реакций полимеризации следующим образом:



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

Так как число молекул мономера, участвующих при иницировании в реакции с первичным радикалом, очень мало по сравнению с числом молекул мономера, участвующих в росте цепи (инициатор вводится в количестве до 1 % от массы мономера), примем допущение о том, что мономер расходуется только на полимеризацию [1].

В предположении об идеальности перемешивания и постоянном давлении автоклавный реактор полимеризации можно представить как аппарат идеального смешения. Схема потоков в реакторе полимеризации показана на рис. 1.

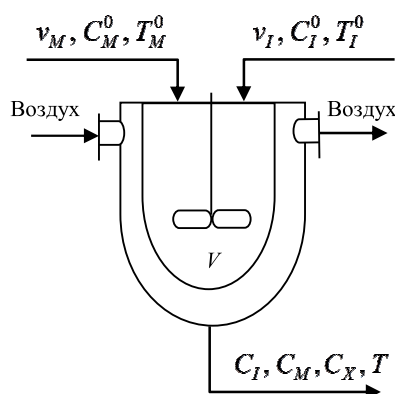


Рис. 1. Схема потоков в реакторе: v_M, v_I – объемные расходы мономера и инициатора соответственно, $\text{м}^3/\text{с}$; C_M^0, C_I^0 – массовые концентрации мономера и инициатора на входе реактора, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_I, C_M, C_X – массовые концентрации инициатора, мономера и активных молекул на выходе реактора; T_M^0, T_I^0, T_i – температура входных и выходного потоков реактора, $^\circ\text{C}$; V – реакционный объем, м^3

Fig. 1. Flow diagram in the reactor: v_M, v_I – volume flow rates of the monomer and initiator, respectively, m^3/s ; C_M^0, C_I^0 – mass concentrations of the monomer and initiator at the reactor inlet, kg/m^3 ; C_I, C_M, C_X – mass concentrations of the initiator, monomer and active molecules at the reactor outlet; T_M^0, T_I^0, T_i – temperature of the inlet and outlet flows of the reactor, $^\circ\text{C}$; V – reaction volume, m^3

Нагрев перед пуском и охлаждение реактора в процессе полимеризации этилена осуществляется воздухом через поверхность рубашки. Вследствие небольшого объема реактора примем допущение, что температура охлаждающего воздуха в рубашке одинакова во всем объеме.

Теплофизические свойства потоков (тепловой эффект реакции, удельные теплоемкости, плотности и т. п.) будем считать 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 – температура.

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.

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 мономер и инициатор, то уравнения материального и теплового баланса по этим веществам можно представить в виде модели идеального смешения для непрерывного реактора.

Так, уравнение материального баланса по инициатору можно представить в виде

$$\frac{dC_X}{dt} = \frac{(v_M + v_I)(C_X^0 - C_X)}{V} + k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} C_M C_I - k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} C_X^2, \quad (2)$$

где C_X^0 – концентрация радикалов (активных молекул) на входе в реактор.

Примем допущение, что нет накопления радикалов в объеме реактора ($dC_X/dt = 0$), т. е. все образующиеся радикалы расходуются на реакцию полимеризации (условие квазистационарности [2–4]), и поскольку нет радикалов во входных и выходном потоке, уравнение (2) примет вид

$$k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} C_M C_I - k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} C_X^2 = 0$$

или

$$k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} C_M C_I = k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} C_X^2.$$

Отсюда можно выразить концентрацию радикалов

$$C_X = \left(k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} / k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}} C_M^{\frac{1}{2}} C_I^{\frac{1}{2}}.$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I)T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}},$$

где k_i – коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·°C); F – поверхность теплообмена, м²; ρ – плотность потока, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость потока, Дж/(кг·°C); T_v – температура воздуха в рубашке

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{v_I C_I^0 - (v_M + v_I)C_I}{V} - k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} C_M C_I,$$

где t – время.

Уравнение материального баланса по мономеру с учетом того, что мономер расходуется только на реакцию полимеризации, можно представить в виде уравнения

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} - k_r e^{-\frac{E_r}{RT}} C_M C_X.$$

Уравнение материального баланса по радикалу выглядит следующим образом:

Тогда уравнение скорости химической реакции роста цепи (1) можно представить как

$$w_r = \left(k_i / k_0 \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

В уравнении (3) выражение $(k_i / k_0)^{\frac{1}{2}} k_r$ есть константа скорости полимеризации k , а E – суммарная энергия активации процесса полимеризации, которая находится как

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

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

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} - \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}}.$$

Уравнение теплового баланса будет иметь вид

реактора; Q – тепловой эффект реакции полимеризации, Дж/моль.

В итоге математическая модель реактора представляет систему из трех обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC_I}{dt} = \frac{v_I C_I^0 - (v_M + v_I)C_I}{V} - k_i e^{-\frac{E_i}{RT}} C_M C_I; \\ \frac{dC_M}{dt} = \frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} - \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}}; \\ \frac{dT}{dt} = \frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I)T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_0} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (4)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} C_I(0) = C_I(t=0); C_M(0) = C_M(t=0); \\ T(0) = T(t=0) \end{aligned} \quad (5)$$

и одного конечного уравнения

$$C_X = \left(k_i e^{\frac{-E_i}{RT}} / k_o e^{\frac{-E_o}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}} C_M^{\frac{1}{2}} C_I^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{v_I C_I^0 - (v_M + v_I) C_I}{V} - k_i e^{\frac{-E_i}{RT}} C_M C_I = 0; \\ \frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I) C_M}{V} - \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} = 0; \\ \frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I) T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Получение решения уравнений модели не вызывает каких-либо трудностей и может быть реализовано с помощью известных численных методов. Так, для решения системы нелинейных алгебраических уравнений (7) использовался метод Ньютона – Рафсона, а для решения систем дифференциальных уравнений (4) – метод Рунге – Кутты 4-го порядка.

Устойчивость химического реактора полимеризации

Химические реакторы могут иметь не одно, а несколько стационарных состояний при одних и тех же значениях переменных и параметров. Под стационарным состоянием понимается как установившийся режим динамической системы (статика), так и режим термодинамического равновесия, ко-

гда все макропроцессы прекращены и система находится в режиме равновесия [5–7]. В обоих случаях выходные переменные – концентрации компонентов и температуры потоков – не меняются во времени.

Основным фактором, влияющим на устойчивость реактора полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой, является температура. Так, в химическом реакторе для экзотермического процесса необходимо обеспечить нужное отведение тепла, т. е. выделяемое в процессе реакции тепло должно быть равно отводимому теплу.

На рис. 2 приведены графики выделяемого Q_v и отводимого Q_o тепла (экспоненциальная зависимость и прямые параллельные линии соответственно).

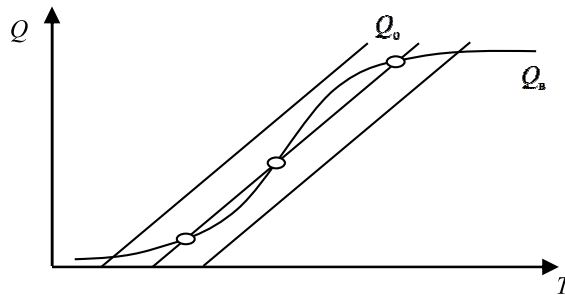


Рис. 2. Количество выделяемого и отводимого тепла при проведении экзотермической реакции

Fig. 2. The amount of heat released and removed during an exothermic reaction

На рисунке видно, что отводимое тепло Q_o связано с температурой линейной зависимостью. Действительно, в выражении для отводимого тепла $Q_o = k_i F (T_v - T) / V$ конструктивные параметры k_i , F ,

V и входная переменная T_v постоянны. Выделяемое же тепло Q_v , которое находится как $Q_v = k_r e^{\frac{-E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} / \rho c_p$, зависит от температуры T нелинейно.

В общем случае возможны:
 – отсутствие решения (линии Q_v и Q_o не пересекаются);
 – единственное решение (одна точка пересечения);
 – два или три решения (две или три точки пересечения).

Расчетная множественность стационарных состояний лишь означает, что реальный процесс «выберет» одно из них, наиболее устойчивое.

При проектировании реактора подбирают такие конструктивные и режимные параметры, которые обеспечивают единственное или наиболее устойчивое состояние при заданных характеристиках процесса. Найдем условия, обеспечивающие устойчивое стационарное состояние для реактора полимеризации этилена.

Определим вначале, является ли стационарное состояние непрерывной произвольной функции $f(x)$, удовлетворяющей условию $f(x) = 0$, единственным. При наличии, по крайней мере, двух решений $f(x_1) = 0$ и $f(x_2) = 0$ в области $[x_1, x_2]$ должна быть промежуточная точка x , при которой $df/dx = 0$. Если удастся доказать, что в исследуе-

мой области $df/dx \neq 0$, это будет означать отсутствие или единственность решения [6].

Для объекта, описываемого системой уравнений (7), или в общем виде

$$f_j(x, y_1, y_2, \dots, y_p) = 0, \quad j = 1, \dots, p$$

применить это условие затруднительно, поэтому применяются приемы, позволяющие перейти к функции одной переменной.

Из системы уравнений (7) видно, что с реакцией полимеризации этилена связаны концентрации инициатора, мономера и температуры. Выразим из второго уравнения системы (7) концентрацию инициатора C_i , получим

$$C_i = \frac{[(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2 k_o e^{\frac{2E}{RT}}}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2}.$$

Подставим полученное выражение во второе уравнение системы (7) вместо C_i :

$$\frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} - \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} \left[\frac{[(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2 k_o e^{\frac{2E}{RT}}}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.$$

Теперь скорость реакции полимеризации этилена зависит только от концентрации мономера и тем-

пературы и выражается уравнением

$$w_r = \left(\frac{k_i}{k_o}\right)^{\frac{1}{2}} k_r e^{\frac{-E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} \left[\frac{[(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2 k_o e^{\frac{2E}{RT}}}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Представим второе и третье уравнения системы (7) в следующем виде:

$$\frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} - w_r = 0; \quad (8)$$

$$\frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I)T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} w_r = 0. \quad (9)$$

Выразим w_r из уравнения (8) и подставим в уравнение (9):

$$\frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I)T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} \frac{v_M C_M^0 - (v_M + v_I)C_M}{V} = 0.$$

Выразим из него концентрацию мономера C_M :

$$C_M = \frac{(v_M T_M^0 + v_I T_I^0) \rho c_p + k_i F T_v + v_M C_M^0 Q \rho}{Q \rho (v_M + v_I)} + \frac{(v_M + v_I) \rho c_p + k_i F}{Q \rho (v_M + v_I)} T,$$

тогда

$$\frac{dC_M}{dT} = \frac{(v_M + v_I) \rho c_p + k_i F}{Q \rho (v_M + v_I)}.$$

Таким образом, $dC_M/dT \neq 0$ при $v_M > 0$ и $v_I > 0$. Запишем уравнение теплового баланса (9) в виде

$$\Phi(T) = \frac{v_M T_M^0 + v_I T_I^0 - (v_M + v_I)T}{V} + \frac{k_i F}{\rho c_p V} (T_v - T) + \frac{Q}{\rho c_p} w_r = 0.$$

Продифференцируем Φ по T :

$$\frac{d\Phi(T)}{dT} = \frac{-(v_M + v_I)}{V} - \frac{k_i F}{\rho c_p V} + \frac{Q}{\rho c_p} \frac{dw_r}{dT}. \quad (10)$$

Продифференцируем w_r по T :

$$\frac{dw_r}{dT} = \frac{C_M^{\frac{3}{2}} E k_r e^{\frac{-E}{RT}} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{RT^2} - \frac{E k_o e \frac{E}{RT} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^{\frac{3}{2}} RT^2 V^2 k_i k_r \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

и подставим полученное выражение в (10). Если

$$\frac{(v_M + v_I)\rho c_p}{QV} + \frac{k_i F}{Q\rho c_p V} = \frac{C_M^{\frac{3}{2}} E k_r e^{\frac{-E}{RT}} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{RT^2} - \frac{E k_o e \frac{E}{RT} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^{\frac{3}{2}} RT^2 V^2 k_i k_r \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}},$$

то $d\Phi/dT = 0$, и система имеет несколько стационарных состояний. Если же

$$\frac{(v_M + v_I)\rho c_p}{QV} + \frac{k_i F}{Q\rho c_p V} > \frac{C_M^{\frac{3}{2}} E k_r e^{\frac{-E}{RT}} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}}{RT^2} - \frac{E k_o e \frac{E}{RT} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^{\frac{3}{2}} RT^2 V^2 k_i k_r \left(\frac{k_o e \frac{2E}{RT} [(v_M + v_I)C_M - v_M C_M^0]^2}{C_M^3 V^2 k_i k_r^2} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (11)$$

то возможно только одно стационарное состояние.

Найденное условие позволяет обеспечить устойчивое стационарное состояние реактора, выбирая соответствующим образом конструктивные параметры k_t , F , V и входные переменные v_M , v_I , C_M^0 .

В таблице приведены числовые данные при моделировании процесса полимеризации этилена в автоклавном реакторе с мешалкой (кинетические константы взяты из работы [5]).

Значения входных переменных и констант реактора и модели

Values of input variables and constants of the reactor and model

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Объемный расход мономера, м ³ /с	0,0037	Константа инициирования, м ³ /кг·с	$2 \cdot 10^{16}$
Концентрация мономера, кг/м ³	445	Константа роста цепи, м ³ /кг·с	1 000
Объемный расход инициатора, м ³ /с	$5,12 \cdot 10^{-4}$	Константа обрыва цепи, м ³ /кг·с	1
Концентрация инициатора, кг/м ³	1,2	Энергия активации инициирования, Дж/моль	45 000
Температура мономера, К	310	Энергия активации роста цепи, Дж/моль	180 000
Температура инициатора, К	293	Энергия активации обрыва цепи, Дж/моль	18 000
Объем реактора, м ³	0,25	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

Согласно расчетам исследуемый реактор имеет единственное стационарное состояние в соответствии с условием (11). Моделирование подтвердило единственность решения при различных начальных приближениях выходных переменных: $C_I = 6,77 \cdot 10^{-4}$ кг/м³, $C_M = 381$ кг/м³, $C_X = 2,41 \cdot 10^{-8}$ кг/м³, $T = 509$ К.

Заключение

Для химических реакторов процесса полимери-

зации этилена возможно несколько стационарных состояний при одних и тех же значениях переменных и параметров. Зная координаты стационарных состояний химического процесса, можно выбрать то из них, которое обеспечит устойчивое стационарное состояние реактора с точки зрения производительности или качества производимой продукции.

Список источников

1. Технология полимерных материалов / под ред. В. К. Крыжановского. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 536 с.
2. Климов И. Г. Радикальная полимеризация этилена в трубчатых и автоклавных реакторах // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2010. Т. 317, № 3. С. 174–177.
3. Софиев А. Э., Янкина И. А. Применение математического моделирования для построения алгоритмов пуска и противоаварийной защиты химических реакторов // Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та. 2011. Т. 17, № 1. С. 17–23.

4. Вафина Л. Р. Построение модели реактора полимеризации этилена для получения полиэтилена высокого давления // Science Time. 2016. № 2 (26). С. 101–104.
5. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 200 с.
6. Жоров Ю. М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978. 376 с.
7. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов / под ред. Н. С. Гурфейна. Л.: Химия, 1976. 256 с.

References

1. *Tekhnologiya polimernykh materialov* [Technology of polymer materials]. Pod redaktsiei V. K. Kryzhanovskogo. Saint-Petersburg, TsOP «Professii» Publ., 2011. 536 p.
2. Klimov I. G. Radikal'naiia polimerizatsiia etilena v trubchatykh i avtoklavnykh reaktorakh [Radical polymerization of ethylene in tubular and autoclave reactors]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 174-177.
3. Sofiev A. E., Yankina I. A. Primenenie matematicheskogo modelirovaniia dlia postroeniia algoritmov puskai protivoavariinoi zashchity khimicheskikh reaktorov [Application of mathematical modeling to build algorithms for starting and emergency protection of chemical reactors]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2011, vol. 17, no. 1, pp. 17-23.

4. Vafina L. R. Postroenie modeli reaktora polimerizatsiie tilena dlia polucheniia polietilena vysokogo davleniia [Construction of a model of an ethylene polymerization reactor for the production of high-pressure polyethylene]. *Science Time*, 2016, no. 2 (26), pp. 101-104.
5. Vol'ter B. V., Sal'nikov I. E. *Ustoichivost' rezhimov raboty khimicheskikh reaktorov* [Chemical reactors operating modes stability]. Moscow, Khimiia Publ., 1981. 200 p.
6. Zhorov Iu. M. *Modelirovanie fiziko-khimicheskikh protsessov neftepererabotki i neftekhimii* [Modeling of physico-chemical processes of oil refining and petrochemistry]. Moscow, Khimiia Publ., 1978. 376 p.
7. Perlmutter D. *Ustoichivost' himicheskikh reaktorov* [Chemical reactors stability]. Pod redaktsiei N. S. Gurfeina. Leningrad, Khimiia Publ., 1976. 256 p.

Статья поступила в редакцию 01.04.2023; одобрена после рецензирования 24.08.2023; принята к публикации 18.10.2023
 The article was submitted 01.04.2023; approved after reviewing 24.08.2023; accepted for publication 18.10.2023

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

Алена Александровна Ступина – доктор технических наук, профессор; профессор кафедры цифровых технологий управления; Сибирский федеральный университет; h677hm@gmail.com

Alena A. Stupina – Doctor of Technical Sciences, Professor; Professor of the Department of Digital Management Technologies; Siberian Federal University; h677hm@gmail.com

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

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

Алена Андреевна Истомина – кандидат технических наук; доцент кафедры технологии электрохимических производств; Ангарский государственный технический университет; alenaist@ya.ru

Alyona A. Istomina – Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Electrochemical Production Technology; Angarsk State Technical University; alenaist@ya.ru

Елена Александровна Головкова – кандидат технических наук; доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительных систем; 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 Systems; Angarsk State Technical University; temnikova_ea@bk.ru

