

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
ТЕРМОНЕЙТРАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

А. Г. Мержанов, Л. П. Смирнов

Протекание химической реакции в периодическом реакторе без перемешивания (модель Франк-Каменецкого) описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, решение которой может быть получено только путем численного интегрирования [1]. В работе [1] приводятся результаты анализа макрокинетических особенностей протекания слабоэкзотермических полимеризационных процессов в подобном реакторе, полученные с помощью ЭВМ. В настоящей статье излагается приближенное аналитическое решение задачи в предположении термонеutrальности химической реакции и дается обобщение этого решения на случай малых тепловых эффектов.

Рассмотрение задачи о макрокинетических закономерностях термонеutralной химической реакции представляет определенный практический интерес, поскольку ряд полимеризационных процессов (в частности, вулканизация наполненных резин) протекает с небольшими тепловыми эффектами [2, 3].

Решение задачи в приближении термонеutrальности процесса. Если тепловой эффект реакции равен нулю, то анализ ее макрокинетических особенностей сводится к решению системы следующих уравнений, описывающих отдельные процессы, протекающие в реакторе:

уравнение теплопроводности

$$\partial T / \partial t = \kappa (n/x \cdot \partial T / \partial x + \partial^2 T / \partial x^2), \quad (1)$$

уравнение кинетики химической реакции

$$\partial \eta / \partial t = k_0 \exp(-E/RT) \cdot f(\eta) \quad (2)$$

при

$$a_1 \leq x \leq a_2, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq t \leq \infty,$$

начальные условия:

$$T(x, 0) = T_n, \quad \eta(x, 0) = 0; \quad (3)$$

граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } x = a_1 \quad & -\lambda \cdot \partial T / \partial x = \alpha_1 (T_0 - T), \\ \text{при } x = a_2 \quad & -\lambda \cdot \partial T / \partial x = \alpha_2 (T - T_0). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь T — температура, η — глубина превращения, x — координата, t — время, κ — коэффициент теплопроводности, n — коэффициент формы тела, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, $f(\eta)$ — кинетический закон реакции, T_n — начальная температура тела, T_0 — температура окружающей среды, λ — коэффициент теп-

лопроводности тела, α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи на границах тела a_1 и a_2 соответственно.

В такой постановке тепловая задача решается независимо от кинетической. Решая уравнение (1) обычными методами теории теплопроводности, получим распределение $T(x, t)$. Подставляя $T(x, t)$ в уравнение (2) и интегрируя, находим $\eta(x, t)$. Для удобства решения введем безразмерные переменные

$$\vartheta = (T_0 - T)/(T_0 - T_n), \quad \xi = x/a_2, \quad \tau' = xt/a_2^2$$

и параметры

$$\Omega = \frac{a_2^2 k_0 \exp(-E/RT_0)}{\kappa}; \quad \theta_0 = \frac{E}{RT_0^2}(T_n - T_0); \quad \sigma = (T_0 - T_n)/T_0; \quad Bi = \alpha a_2/\lambda; \\ m = a_1/a_2.$$

Основной параметр Ω представляет собой отношение двух масштабов времени: прогрева и реакции. Параметры θ_0 и σ характеризуют температурный напор окружающей среды; критерии Bi — условия теплообмена реактора с окружающей средой. Параметр m определяется геометрией реактора.

Система уравнений (1), (2) в безразмерном виде записывается следующим образом:

$$q\vartheta/q\tau' = n/\xi \cdot \partial\vartheta/\partial\xi + \partial^2\vartheta/\partial\xi^2, \quad (5)$$

$$\partial\eta/\partial\tau' = \Omega \exp(\theta_0\vartheta/1 - \sigma\vartheta)f(\eta) \quad (6)$$

$$\text{при } m \leq \xi \leq 1, \quad 0 \leq \vartheta \leq 1, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \tau' < \infty;$$

начальные условия:

$$\eta(\xi, 0) = 0; \quad \vartheta(\xi, 0) = 1; \quad (7)$$

граничные условия:

$$\xi = m, \quad \partial\vartheta/\partial\xi = Bi_1\vartheta; \quad \xi = 1, \quad \partial\vartheta/\partial\xi = -Bi_2\vartheta. \quad (8)$$

Проведем в уравнении (6) упрощение экспоненциального члена, аналогичное преобразованию Франк-Каменецкого [4]: поскольку $\sigma \ll 1$, а $0 \leq \vartheta \leq 1$, будем рассматривать предельный случай, когда $\sigma = 0$. При этом кинетическое уравнение (6) примет следующий вид:

$$\partial\eta/\partial\tau' = \Omega \exp(\theta_0\vartheta) \cdot f(\eta). \quad (9)$$

Решение уравнения (5) с начальными (7) и граничными (8) условиями записывается в виде бесконечной суммы ряда [5]. При регулярном режиме теплопроводности решение уравнения (5) можно записать

$$\vartheta = \psi \exp(-\mu_1\tau'), \quad (10)$$

где μ_1 — первое собственное значение однородного уравнения теплопроводности ($\mu_1 > 0$),

$$\nabla^2\psi + \mu\psi = 0, \quad (11)$$

удовлетворяющее граничным условиям:

$$\text{при } \xi = m \quad \psi' = Bi_1\psi, \quad \text{при } \xi = 1 \quad \psi' = -Bi_2\psi. \quad (12)$$

Так как время установления регулярного режима мало по сравнению с временем прогрева [6], то можно принять выражение (10) за решение уравнения (5). Из уравнения (10) следует, что

$$d\vartheta/d\tau = -\mu_1\vartheta. \quad (13)$$

Подставив (13) в уравнение (9), получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными

$$d\eta/f(\eta) = -\Omega/\mu_1 \cdot \exp(\theta_0\theta) \cdot d\theta/\theta. \quad (14)$$

Интегрируя уравнение (14), находим

$$F(\eta) = \Omega/\mu_1 \cdot [\mathcal{E}i(\theta_0) - \mathcal{E}i(\theta_0\theta)], \quad (15)$$

где

$$F(\eta) \equiv \int_0^\eta \frac{d\eta}{f(\eta)} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}i(-y) = \int_{-\infty}^{-y} e^z \frac{dz}{z}.$$

Выражение (15) совместно с уравнением (10) есть решение задачи. Интересно отметить, что глубина превращения в регулярном режиме, как это видно из уравнения (15), есть однозначная функция температуры и при постоянной температуре не зависит от координаты.

Аналитическое решение уравнения (5) при начальных и граничных условиях (7), (8) дано в работе [5]. Ниже приведены зависимости $\theta(\xi, \tau')$ в регулярном режиме теплопроводности для ряда практически важных случаев:

1) $n=0$, пластина, $-1 \leq \xi \leq 1$; границы поддерживаются при температуре $\theta=0$:

$$\theta = 4/\pi \cdot \cos(\pi/2 \cdot \xi) \exp(-\pi^2/4 \cdot \tau');$$

2) $n=0$, пластина, $-1 \leq \xi \leq 1$; теплообмен на границах с окружающей средой, имеющей температуру $\theta=0$ ($Bi_1 = Bi_2 = Bi$):

$$\theta = 2Bi \cos(\sqrt{\mu_1} \xi) \sec \sqrt{\mu_1}/Bi (Bi+1) + \mu_1 \cdot \exp(-\mu_1 \tau'),$$

где μ_1 — первый корень трансцендентного уравнения $\sqrt{\mu_1} \operatorname{tg} \sqrt{\mu_1} = Bi$;

3) $n=1$, бесконечный цилиндр, $0 \leq \xi \leq 1$; температура поверхности $\theta=0$:

$$\theta = 1,6021 I_0(2,4048\xi) \exp(-5,78306\tau'),$$

где I_0 — Бесселева функция первого рода нулевого порядка;

4) $n=1$, бесконечный цилиндр, $0 \leq \xi \leq 1$; теплообмен на поверхности с окружающей средой, имеющей температуру $\theta=0$:

$$\theta = 2Bi I_0(\sqrt{\mu_1} \xi) / (Bi^2 + \mu_1) I_0(\sqrt{\mu_1}) \cdot \exp(-\mu_1 \tau'),$$

где μ_1 — первый корень трансцендентного уравнения

$$\sqrt{\mu_1} I_1(\sqrt{\mu_1}) = Bi I_0(\sqrt{\mu_1}),$$

здесь I_1 — Бесселева функция первого рода первого порядка;

5) $n=1$, полый бесконечный цилиндр, $m \leq \xi \leq 1$; теплообмен на поверхности с окружающей средой, имеющей температуру $\theta=0$:

$$\theta = \pi C(\xi, \sqrt{\mu_1}) / D(\sqrt{\mu_1}) \cdot [Bi_2 I_0(\sqrt{\mu_1}) - \sqrt{\mu_1} I_1(\sqrt{\mu_1})] \times \\ \times \{Bi_1 [\sqrt{\mu_1} I_1(\sqrt{\mu_1}) - Bi_2 I_0(\sqrt{\mu_1})] + Bi_2 [\sqrt{\mu_1} I_1(m\sqrt{\mu_1}) + Bi_1 I_0(m\sqrt{\mu_1})]\}, \quad (16)$$

$$C(\xi, \sqrt{\mu_1}) = I_0(\xi \sqrt{\mu_1}) [\sqrt{\mu_1} N_1(m\sqrt{\mu_1}) + Bi_1 N_0(m\sqrt{\mu_1})] - \\ - N_0(\xi \sqrt{\mu_1}) [\sqrt{\mu_1} I_1(m\sqrt{\mu_1}) + Bi_2 I_0(m\sqrt{\mu_1})], \quad (17)$$

$$D(\sqrt{\mu_1}) = (\mu_1 + \text{Bi}_2^2) [\sqrt{\mu_1} I_1(m\sqrt{\mu_1}) + \text{Bi}_1 I_0(m\sqrt{\mu_1})]^2 - (\mu_1 + \text{Bi}_1^2) [\sqrt{\mu_1} I_1(\sqrt{\mu_1}) - \text{Bi}_2 I_0(\sqrt{\mu_1})]^2, \quad (18)$$

где μ_1 — первый корень трансцендентного уравнения

$$[\mu_1 I_1(m\sqrt{\mu_1}) + \text{Bi}_1 I_0(m\sqrt{\mu_1})] [\sqrt{\mu_1} N_1(\sqrt{\mu_1}) - \text{Bi}_2 N_0(\sqrt{\mu_1})] = [\mu_1 N_1(m\sqrt{\mu_1}) + \text{Bi}_1 N_0(m\sqrt{\mu_1})] [\sqrt{\mu_1} I_1(\sqrt{\mu_1}) - \text{Bi}_2 I_0(\sqrt{\mu_1})]. \quad (19)$$

Здесь N_0 и N_1 — Бесселевы функции второго рода нулевого и первого порядка соответственно.

В табл. 1 приведены значения величин μ_1 и ψ , найденные при решении уравнений (16)–(19). На рис. 1 показано сравнение распределений глубины превращения η по сечению реактора, полученных путем численного интегрирования системы уравнений (5), (6) (сплошные линии), с нестационарными профилями η , найденными при решении уравнений (10) и (15) (точки). Как видно, допущение о регулярном режиме теплопроводности и преобразование экспоненты по Франк-Каменецкому не вносят существенной погрешности в результаты решения.

Таблица 1

Значения μ_1 и $\psi(\xi)$ при $n=1$

Параметры	Bi_2							$\text{Bi}_1; m$
	2	5	10	20	50	100	∞	
μ_1	2,60	3,95	4,76	5,24	5,56	5,66	5,77	0; 0
$\psi(0)$	1,318	1,478	1,538	1,568	1,587	1,593	1,600	
ψ_1	2,74	4,35	5,32	5,96	6,25	6,43	6,80	0; 0,2
$\psi(0,2)$	1,260	1,395	1,441	1,463	1,478	1,483	1,488	
μ_1	3,37	5,66	7,26	8,36	8,84	9,13	9,80	0; 0,4
$\psi(0,4)$	1,190	1,308	1,348	1,368	1,381	1,384	1,388	
μ_1	4,91	9,09	12,40	15,10	17,10	17,92	18,65	0; 0,6
$\psi(0,6)$	1,130	1,223	1,253	1,269	1,278	1,282	1,284	
μ_1	9,78	20,40	32,15	46,0	55,9	61,5	65,5	0; 0,8
$\psi(0,8)$	1,063	1,127	1,161	1,174	1,181	1,183	1,187	
μ_1	—	9,11	11,10	12,53	13,47	—	—	100; 0,2
$\psi(1)$	—	0,541	0,338	0,170	0,071	—	—	
$\psi(0,6)$	—	1,20	1,25	1,26	1,26	—	—	
μ_1	—	11,74	14,43	16,70	18,70	—	—	100; 0,3
$\psi(1)$	—	0,590	0,405	0,220	0,079	—	—	
$\psi(0,65)$	—	1,18	1,24	1,26	1,26	—	—	
μ_1	—	15,30	19,15	22,11	24,40	—	—	100; 0,4
$\psi(1)$	—	0,680	0,442	0,256	0,093	—	—	
$\psi(0,7)$	—	1,17	1,23	1,26	1,26	—	—	
μ_1	—	20,60	26,39	31,00	34,60	—	—	100; 0,5
$\psi(1)$	—	0,707	0,518	0,303	0,130	—	—	
$\psi(0,75)$	—	1,16	1,23	1,26	1,26	—	—	

Сопоставление результатов приближенного аналитического расчета времени завершения реакции¹ τ'_k по уравнениям (10) и (15) с результатами точного решения, полученного путем численного интегрирования системы уравнений (5), (6) с помощью ЭВМ, приведено в табл. 2.

Обобщение решения задачи в приближении термонеutrальности реакции на случай малых тепловых эффектов. Полученное приближенное решение задачи для термонеutralного процесса, как показывают расчеты, можно обобщить на случай небольших значений теплового эффекта путем введения эквивалентной начальной температуры

$$T'_H = T_H + Q/cp,$$

что соответствует мгновенному выделению теплоты реакции в начале процесса. В этом случае вместо параметра θ_0 следует ввести в рассмотрение

$$\theta'_0 = E/RT_0^2(T'_H - T_0) = \theta_0 + \gamma^{-1},$$

где $\gamma = cpRT_0^2/QE$ — безразмерный параметр, характеризующий экзотермичность химического процесса [1].

Результаты сравнения приближенных расчетов, проведенных с поправкой на начальную температуру, с точным решением, рассмотренным в работе [1], приведены в табл. 3. Как видно из этих данных, при $\gamma^{-1} < |\theta_0|/3$ расхождение в определении τ не превышает 11%. При этом приближенный расчет дает завышенные значения времен окончания процесса. Такая точность вполне удовлетворительна для практических расчетов.

Анализ распределения степени превращения. Рассмотренная выше макрокинетическая теория позволяет провести анализ нестационарного поля степени превращения $\eta(\xi, \tau')$ в случае процессов с нулевым или малым значением теплового эффекта, не прибегая к ЭВМ.

На рис. 2 представлена полученная при реше-

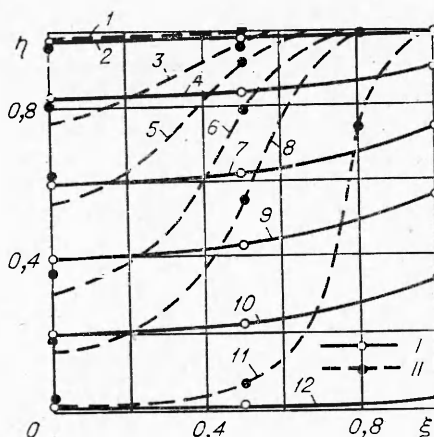


Рис. 1. Распределение $\eta(\xi, \tau')$ при $f(\eta) = 1 - \eta$, $\theta = -4$ и $\Omega = 1,556$ (I) и $\Omega = 46,7$ (II).

τ' равно: 1 — 0,557, 2 — 6,10, 3 — 0,479, 4 — 3,94, 5 — 0,445, 6 — 0,412, 7 — 3,23, 8 — 0,378, 9 — 2,80, 10 — 2,22, 11 — 0,266, 12 — 1,65.

Таблица 2

Сопоставление результатов расчета ($n=1$, $m=0$, $Bi_2 \rightarrow \infty$) τ'_k для термонеutralной реакции

Ω	θ_0	$\tau'_{k, \text{анал.}}$	$\tau'_{k, \text{числ. инт.}}$	$\Delta\tau'_k, \%$	$f(\eta)$
1,56	-4	3,37	3,40	-0,8	1 - η
3,11	-4	1,89	1,91	-0,8	
6,23	-4	1,16	1,17	-0,9	
12,45	-4	0,779	0,785	-0,8	
18,68	-4	0,643	0,649	-1,0	
1,56	-4	5,98	6,02	-0,7	(1-η)(η+0,015)
3,11	-4	3,19	3,22	-1,0	
12,45	-4	1,18	1,19	-0,8	
18,68	-4	0,875	0,879	-0,5	
46,70	-4	0,566	0,577	-1,9	
6,23	-2	1,700	1,812	-6,2	
18,68	-2	0,765	0,763	+0,2	
46,70	-2	0,456	0,452	+0,9	
46,70	-1	0,372	0,341	+8,3	
6,23	-2	16,23	16,23	0	

¹ За время полного завершения реакции τ'_k принимали время достижения во всех точках реактора глубины превращения $\eta_k = 0,99$.

Таблица 3

Сопоставление результатов расчета τ'_k и h_{\max} для слабоэкзотермических реакций

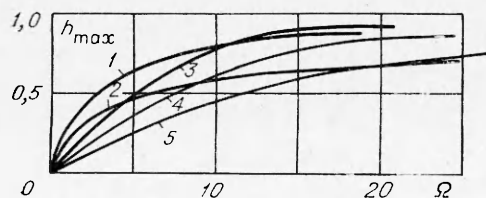
Ω	m	$\bar{\theta}_0$	θ'_0	τ'_k			$\Delta\tau'_k, \%$		h_{\max}		$f(\eta)$
				числ. интегрирование	аналит. (*)	аналит. (**)	аналит. (*)	аналит. (**)	числ. интегрирование	аналит. (**)	
104,6	0,2	-3,5	-2,39	0,262	0,341	0,291	30,1	11,0	0,992	0,993	$(1-\eta)(\eta+0,02)$
104,6	0,3	-3,5	-2,39	0,236	0,305	0,262	29,0	10,9	0,990	0,991	
104,6	0,5	-3,5	-2,39	0,179	0,223	0,196	24,3	9,3	0,974	0,977	
104,6	0,2	-3,5	-2,39	0,203	0,275	0,225	35,5	10,8	0,913	0,948	$1-\eta$
104,6	0,3	-3,5	-2,39	0,184	0,245	0,202	32,9	9,6	0,911	0,942	
104,6	0,4	-3,5	-2,39	0,156	0,210	0,173	33,0	9,7	0,906	0,936	
104,6	0,5	-3,5	-2,39	0,133	0,173	0,147	30,0	10,0	0,896	0,912	
13,6	0	-4	-3,05	7,54	7,71	7,62	2,3	1,1	0,742	0,783	$(1-\eta)^2$
27,4	0	-4	-3,05	3,91	4,05	4,02	3,7	3,3			
109,0	0	-4	-3,05	1,224	1,309	1,279	7,0	4,5			
163,5	0	-4	-3,05	0,926	0,996	0,972	7,5	5,0			
163,5	0	-2	-1,57	0,844	0,911	0,865	7,9	2,5			
163,5	0	-2	-1,05	0,763	0,911	0,823	19,4	7,8			

* Без учета теплового эффекта реакции.

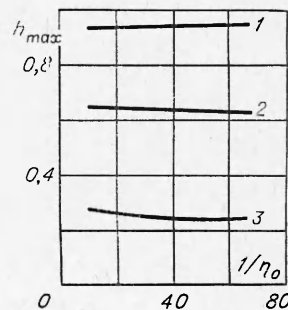
** С поправкой на тепловой эффект реакции.

нии уравнений (10) — (12) и (15) зависимость максимальной степени неоднородности распределения степени превращения h_{\max} [1] от безразмерного параметра Ω при идеальном теплообмене бесконечного цилиндра с окружающей средой для мономолекулярной, бимолекулярной и автокаталитической реакций. Отличительная особенность зависимости $h_{\max}(\Omega)$ во всех рассмотренных случаях состоит в непрерывности перехода от значений h_{\max} , близких к нулю, которые соответствуют равномерному по объему реактора протеканию процесса (см. рис. 1), к большим значениям h_{\max} , достигающим единицы и соответствующим распространению отчетливо выраженного фронта степени превращения η . Таким образом, фронтальное распространение термонейтральной или слабоэкзотермической химической реакции обусловлено, в первую очередь, неравномерностью температурного поля в процессе прогрева тела, характеризуемой параметром θ_0 . Для мономолекулярной и бимолекулярной реакций характерны более крутой ход зависимости $h_{\max}(\Omega)$ в начале и меньшая величина предельного значения максимальной степени неоднородности h_{\max}^* , чем для автокаталитической реакции.

Как видно из рис. 2, величина h_{\max}^* и крутизна кривой $h_{\max}(\Omega)$ увеличиваются по

Рис. 2. Зависимость $h_{\max}(\Omega)$ при $Bi_1=0$, $Bi_2 \rightarrow \infty$, $n=1$, $m=0$.

1 — $f(\eta)=1-\eta$, $\theta_0=-4$; 2 — $f(\eta)=(1-\eta)^2$, $\theta_0=-4$; 3 — $f(\eta)=(1-\eta)(\eta+0,015)$, $\theta_0=-4$; 4 — $f(\eta)=(1-\eta)(\eta+0,015)$, $\theta_0=-2$; 5 — $f(\eta)=(1-\eta)(\eta+0,015)$, $\theta_0=-1$.

Рис. 3. Зависимость $h_{\max}(\eta_0)$ при $Bi_1=0$, $Bi_2 \rightarrow \infty$, $n=1$, $m=0$.

Ω равно: 1 — 23, 2 — 6,9, 3 — 2,3.

мере роста $|\theta_0|$. В пределах изменения η_0 от 0,015 до 0,1 зависимость $h_{\max}(\eta_0)$ при постоянном значении параметра Ω довольно слабая (рис. 3).

Расчеты показывают, что для систем с малым значением теплового эффекта определение h_{\max} с удовлетворительной точностью может быть проведено при введении эквивалентной начальной температуры T_n' (см. табл. 3).

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
3/II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 5.
2. Ф. Ф. Кошелев, Н. С. Климов. Общая технология резины. М., «Высшая школа», 1958.
3. А. Н. Пономарев, В. А. Тарасенко. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, 18, 1, 34.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. H. S. Carslaw, J. S. Jaeger. Conduction of heat in solids. Oxford Univ. Press. 1948.
6. Г. М. Кондратьев. Тепловые измерения. М., «Машгиз», 1957.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов

Настоящая работа посвящена изложению результатов экспериментального исследования полимеризационных процессов в неизотермических условиях, протекающих в периодическом реакторе без перемешивания, и сопоставлению этих результатов с выводами развитой ранее теории [1, 2].

В качестве объектов исследования были выбраны система на основе полиэфиракрилата МГФ-9 (I) и система на основе метилметакрилата (II). Реакция полимеризации этих соединений инициировалась перекисью бензоила, вводимой в количестве 1% от веса мономера. Поскольку достаточно точное определение глубины превращения η и ее пространственно-временных распределений по реактору представляет сложную экспериментальную задачу, сопоставление результатов экспериментального изучения макрокинетики химических реакций с выводами теории проводилось путем сравнения нестационарных температурных профилей, а также величины максимальной температуры в центре реактора и времени ее достижения. Это в значительной степени определило выбор в качестве объектов исследования реакционных систем с заметной экзотермичностью, так как в противном случае пространственно-временное распределение температур определяется в первую очередь не кинетикой химической реакции, а теплофизическими свойствами реагирующей системы.

Реакции полимеризации и вулканизации — важные промышленные процессы [3, 4]; их отличительная особенность заключается в существенном увеличении вязкости реакционной среды в ходе химического пре-