

УДК 004.942

**М. Красник (Dr.-Ing.)<sup>1</sup>, К. Кунде (Dipl.-Ing.)<sup>2</sup>,  
М. Мангольд (Dr.-Ing. habil.)<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Донецкий национальный технический университет, <sup>2</sup>Университет им. Отто-фон-Герике, Магдебург, Германия, <sup>3</sup>Институт динамики сложных технических систем общества им. Макса Планка, Магдебург, Германия  
mkrasnyk@gmail.com

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ (LDPE)**

В данной статье рассматривается моделирование трубчатого проточного реактора для производства полиэтилена низкой плотности и анализ формирования слоя, насыщенного полимером, который образуется вблизи стенки трубчатого реактора LDPE. Детальное моделирование однофазной модели реактора с помощью методов вычислительной гидродинамики показывает сосуществование двух устойчивых состояний в реакторе: в одном случае в реакторе возле стенки образуется слой, насыщенный полимером, а в другом случае, для такой же рабочей точки, подобный слой не возникает.

**Ключевые слова:** полиэтилен низкой плотности, LDPE, полимеризация, вычислительная гидродинамика, бистабильность.

### ***Введение***

Полиэтилен низкой плотности (LDPE) является одним из наиболее широко используемых термопластов. В большинстве случаев этот вид полиэтилена производится под высоким давлением в трубчатых реакторах диаметром до 10 см и длиной несколько тысяч метров. Одной из проблем во время эксплуатации подобных реакторов является формирование вязкого, насыщенного полимером слоя возле стенки, который приводит к загрязнению реактора [1,7,10]. Во время длительной эксплуатации реактора увеличивающийся слой полимера на стенках препятствует теплопереносу и ухудшает работу системы охлаждения и, вследствие этого, для поддержания рабочего режима должен периодически удаляться из реактора. На практике очистка реактора осуществляется на основе эмпирических правил. Например, механически, путем открытия выходного клапана создается низкое давление и при большой разности входного и выходного давлений слой полимера «выдувается» из реактора («reactor bumping»), или термически, с помощью увеличения температуры стенки, что приводит к уменьшению вязкости полимера и последующему

конвективному удалению его из реактора. Подобные эмпирические методы часто применяются на практике, но у них есть существенные недостатки, например, при механическом способе очистки происходит расконсервация реактора и впоследствии, для того что бы привести реактор в рабочий режим, необходимо провести серию сложных и энергозатратных процедур. Во втором случае, повышение температуры в реакторе может привести к возникновению неустойчивости и выходу реактора из рабочего режима. Поэтому для эффективного управления работой реактора, необходимо более глубокое понимание процессов формирования слоя полимерного загрязнения реактора, основанное на математическом моделировании, и так же является желательным создание системы управления процессом полимеризации с обратной связью для предотвращения формирования подобного слоя.

В этой работе предложена двухмерная модель трубчатого реактора для реакции полимеризации этилена, которая позволяет показать формирование полимерного слоя около стенки реактора. Модель представляет собой подробную систему уравнений Навье-Стокса с учетом сжимаемости, однофазные компонентные материальные балансы для соответствующих реагентов и баланс энергии. Также для учета различных режимов работы реактора, ламинарного и турбулентного, использовалась  $k-\omega$  SST модель турбулентности [8], которая позволяет описать одновременно ламинарный и турбулентный режимы течения жидкости в реакторе.

Разработанная модель показывает возможность сосуществования двух стационарных состояний для одинаковых наборов входных параметров, одно состояние со слоем у стенки реактора, который насыщен полимером, и второе состояние с равномерно распределенным полимером по объему реактора. Насколько известно авторам, о моделировании подобного эффекта не сообщалось в предыдущих работах о нелинейных эффектах в трубчатых реакторах высокого давления для полимеризации этилена, опубликованных другими авторами, как Кипариссидес и соавт. [6], Цай и Фокс [9], Хефеле и соавт. [3,4], Дисли и Кинле [2].

### ***Детальная модель реактора LDPE***

Геометрическая область моделирования представляет собой двумерное сечение осесимметричного цилиндра с диаметром 4 см и длиной 32 м. Левое отверстие трубчатого реактора является входом с постоянной скоростью потока 10 м/с и постоянными входными концентрациями реагентов и температурой 480 К, правое отверстие является выходом с фиксированным давлением 3000 атмосфер. Стенки реактора моделируются граничными условиями без скольжения потока, которые присоединены к системе охлаждения.

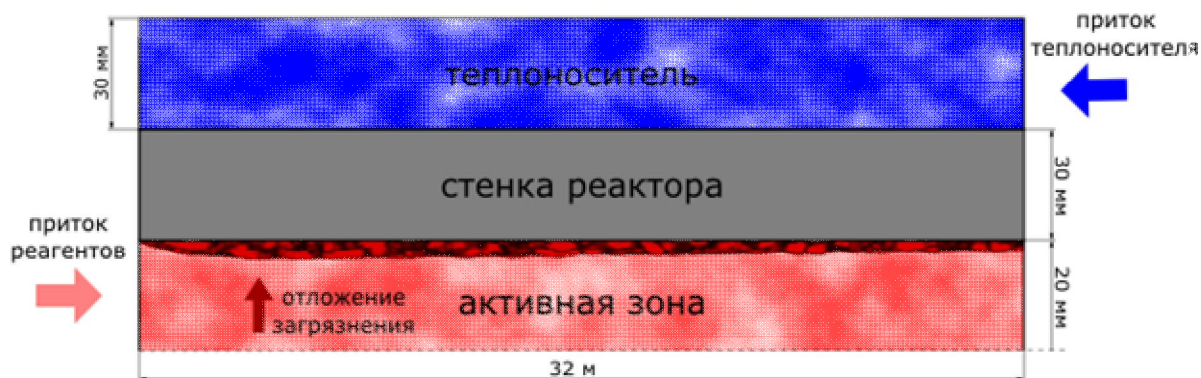


Рисунок 1 - Поперечный разрез трубчатого реактора (в работе рассматривается только модель для активной зоны реактора)

Эмпирические выражения для плотности, удельной теплоемкости, теплопроводности и вязкости смеси этилен-полиэтилен взяты из [1]. Плотность мономера  $\rho_{\text{mono}}$ , полимера  $\rho_{\text{poly}}$  и смеси  $\rho$  записывается, как

$$\rho_{\text{mono}} = (3203.35 - 601.2 \cdot \log_{10}(p/10^6) - 1267.75 \cdot \log_{10}(T) + 335.8 \cdot \log_{10}(p/10^6) \cdot \log_{10}(T)),$$

$$\rho_{\text{poly}} = (9.61 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-7} \cdot T - 5.2 \cdot 10^{-7} \cdot (p/10^6))^{-1},$$

$$\rho^{-1} = \rho_{\text{mono}}^{-1} \cdot w_{\text{mono}} + \rho_{\text{poly}}^{-1} \cdot (1 - w_{\text{mono}}),$$

где  $T$  — температура,  $p$  — давление и  $w_{\text{mono}}$  — массовая доля мономера в реакторе.

Удельная теплоемкость мономера  $c_{p,\text{mono}}$ , полимера  $c_{p,\text{poly}}$  и смеси  $c_p$ :

$$c_{p,\text{mono}} = (1695.7 + 2.22 \cdot T - 0.189 \cdot (p/10^6)),$$

$$c_{p,\text{poly}} = (1172 + 3.35 \cdot T),$$

$$c_p = c_{p,\text{mono}} \cdot w_{\text{mono}} + c_{p,\text{poly}} \cdot (1 - w_{\text{mono}}).$$

Теплопроводность мономера  $\lambda_{\text{mono}}$ , полимера  $\lambda_{\text{poly}}$  и смеси  $\lambda$ :

$$\lambda_{\text{mono}} = \left( 6.28 \cdot 10^{-2} + \frac{16.28}{T} + 4.19 \cdot 10^{-4} (p/10^6) \right),$$

$$\lambda_{\text{poly}} = \left( 0.274 + \frac{10.47}{T} + 2.91 \cdot 10^{-4} (p/10^6) \right),$$

$$\lambda = w_{\text{mono}} \lambda_{\text{mono}} + (1 - w_{\text{mono}}) \cdot \lambda_{\text{poly}} - 0.72 \cdot (\lambda_{\text{poly}} - \lambda_{\text{mono}}) \cdot w_{\text{mono}} \cdot (1 - w_{\text{mono}}).$$

Вязкость мономера  $\mu_{\text{mono}}$ , полимера  $\mu_{\text{poly}}$  и смеси  $\mu$ :

$$\mu_{\text{mono}} = \left( 1.025 \cdot 10^{-4} - 1.39 \cdot 10^{-5} (T - 347)^{0.3} + 4.68 \cdot 10^{-7} (p/10^6)^{0.8} \right),$$

$$\mu_{\text{poly}} = 10^{(0.277 + \frac{2015}{T} + 3.33 \cdot 10^{-13} (p/10^6))},$$

$$\mu = \mu_{\text{mono}}^{w_{\text{mono}}} \cdot \mu_{\text{poly}}^{1-w_{\text{mono}}}.$$

Уравнения балансов в сжимаемой среде для усреднённых по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса с  $k$ - $\omega$  SST моделью турбулентности [8] можно записать как систему уравнений, состоящую из закона сохранения массы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}$$

и закона сохранения импульса для сжимаемой сплошной среды

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + (\rho \mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + (\mu + \mu_t) \cdot \left( \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right),$$

где  $\mathbf{v}$  — векторное поле скоростей,  $\mu_t$  — турбулентная вязкость, которая определяется  $k$ - $\omega$  SST моделью турбулентности [8]. Данная модель турбулентности задает уравнения баланса для кинетической энергии турбулентности  $k$ :

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j k)}{\partial x_j} = \mathcal{P} - \beta^* \rho \omega k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (\mu + \sigma_k \mu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right],$$

и частоты диссипации  $\omega$  турбулентной кинетической энергии:

$$\frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j \omega)}{\partial x_j} = \frac{\gamma}{\nu_t} \mathcal{P} - \beta \rho \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (\mu + \sigma_\omega \mu_t) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F_1) \frac{\rho \sigma_{\omega 2}}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}.$$

Параметры турбулентности и функции производства и диссипации турбулентности в уравнениях модели не отличаются от опубликованных в [8].

Турбулентная вязкость для данной модели определяется выражением

$$\mu_t = \frac{\rho k}{\omega}.$$

Граничные условия: на входе задается скорость потока  $v_z = 10$  м/с,  $k = 0.375$ ,  $\omega = 2236$  и нулевой градиент для давления. На выходе задается давление  $p = 3000$  атмосфер, нулевые градиенты для  $v$ ,  $k$ ,  $\omega$ . На стенках активной зоны — условие прилипания для скорости, пристеночные функции для  $k$ ,  $\omega$  и  $\nu_t$ , условие непроницаемости для  $p$ .

Кинетика реакций основана на упрощенной схеме получения полимера низкой плотности при высоком давлении [4] и содержит реакции распада инициатора на радикалы, иницирования реакции полимеризации радикалом и модификатором, роста цепи полимера, обрыва цепи полимера рекомбинацией и диспропорцией, реакции мертвого полимера с модификатором. Частичные балансы масс записаны для массовых долей инициатора  $\omega_R$ , радикала инициатора  $\omega_{R\bullet}$ , модификатора  $\omega_X$ , радикала модификатора  $\omega_{X\bullet}$  и мономера  $\omega_M$ . Для живых и мертвых полимеров частные балансы масс записаны для первых двух моментов распределений по длине цепи полимера, которые определяют как массовые доли полимеров  $\omega_L$  и  $\omega_D$ , так и молярные  $x_L$  и  $x_D$ .

Диффузионные потоки моделируются с помощью уравнения Фика с постоянными коэффициентами диффузии. Турбулентность в уравнениях тепло- и массопереноса вводится с помощью аналогии Рейнольдса для турбулентных потоков массы и энергии. С учетом этого, для частичных балансов масс окончательные уравнения записываются как:

$$\frac{\partial \rho \omega_{R_2}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{R_2} \omega_{R_2}) = M_{R_2} \left[ -k_d \frac{\rho \omega_{R_2}}{M_{R_2}} \right],$$

$$\frac{\partial \rho \omega_{R\bullet}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{R\bullet} \omega_{R\bullet}) = M_{R\bullet} \left[ 2k_d \frac{\rho \omega_{R_2}}{M_{R_2}} - k_1 \frac{\rho \omega_{R\bullet}}{M_{R\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} \right],$$

$$\frac{\partial \rho \omega_M}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_M \omega_M) = M_M \left[ -k_1 \frac{\rho \omega_{R\bullet}}{M_{R\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} - k_p \frac{\rho \omega_M}{M_M} \rho x_L - k_{pX} \frac{\rho \omega_M}{M_M} \frac{\rho \omega_{X\bullet}}{M_{X\bullet}} \right],$$

$$\frac{\partial \rho \omega_X}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_X \omega_X) = M_X \left[ -k_{trX} \frac{\rho \omega_X}{M_X} \rho x_L \right],$$

$$\frac{\partial \rho \omega_{X\bullet}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{X\bullet} \omega_{X\bullet}) = M_{X\bullet} \left[ k_{trX} \frac{\rho \omega_X}{M_X} \rho x_L - k_{pX} \frac{\rho \omega_{X\bullet}}{M_{X\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} \right],$$

$$\frac{\partial \rho \omega_L}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{\omega_L} \omega_L) = M_{L,1} k_1 \frac{\rho \omega_{R\bullet}}{M_{R\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} + M_{L,1} k_{pX} \frac{\rho \omega_M}{M_M} \frac{\rho \omega_{X\bullet}}{M_{X\bullet}} + k_p \frac{\rho \omega_M}{M_M} M_M \rho x_L - k_{tc} \rho \omega_L \rho x_L - k_{td} \rho \omega_L \rho x_L - k_{trX} \rho \omega_L \frac{\rho \omega_X}{M_X},$$

$$\frac{\partial \rho x_L}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{x_L} x_L) = k_1 \frac{\rho \omega_{R\bullet}}{M_{R\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} + k_{pX} \frac{\rho \omega_M}{M_M} \frac{\rho \omega_{X\bullet}}{M_{X\bullet}} - k_{tc} (\rho x_L)^2 - k_{td} (\rho x_L)^2 - k_{trX} \rho x_L \frac{\rho \omega_X}{M_X},$$

$$\frac{\partial \rho \omega_D}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{\omega_D} \omega_D) = k_{tc} \rho \omega_L \rho x_L + k_{td} \rho \omega_L \rho x_L + k_{trX} \rho \omega_L \frac{\rho \omega_X}{M_X},$$

$$\frac{\partial \rho x_D}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_{x_D} x_D) = \frac{1}{2} k_{tc} (\rho x_L)^2 + k_{td} \rho x_L \rho x_L + k_{trX} \rho x_L \frac{\rho \omega_X}{M_X}.$$

Скорости химических реакций  $k_d$ ,  $k_l$ ,  $k_p$ ,  $k_{pX}$ ,  $k_{trX}$ ,  $k_{tc}$  и  $k_{td}$  определяются законом Аррениуса. Значения пред-экспоненциальных множителей и энергии активации можно найти в [2].

Уравнение для температуры записывается из закона сохранения энергии:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho \mathbf{v} \cdot C_p \nabla T + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \frac{dp}{dt} + (-\Delta_R h) \cdot \left[ k_1 \frac{\rho \omega_{R\bullet}}{M_{R\bullet}} \frac{\rho \omega_M}{M_M} + k_p \frac{\rho \omega_M}{M_M} \rho x_L + k_{tc} \rho x_L \rho x_L + k_{td} \rho x_L \rho x_L \right],$$

где  $(-\Delta_R h) = 89580$  Дж/моль — энтальпия реакций роста и обрыва цепи, которая принимается равной для всех реакций. Система охлаждения моделируется с помощью постоянной температуры теплоносителя и постоянного коэффициента конвективного теплопереноса.

### **Численный анализ реактора LDPE**

Численный анализ детальной модели был выполнен в свободно-распространяемой системе конечных объемов пространственного моделирования механики сплошных сред OpenFOAM [5]. Целью анализа является определение условий в однофазной модели, при которых образуется слой насыщенный полимером вблизи стенки реактора. На рисунке 2 приведены типичные профили для массовой доли мертвого полимера  $\omega_D$  и температуры  $T$  для стационарных решений, которые соответствуют одинаковым наборам параметров модели. Решения в левой части соответствуют режиму работы реактора с ненасыщенным полимером у стенки. Переменные в правой части соответствуют режиму с насыщенным полимером у стенки, что видно по образованию устойчивой точки в реакторе с высокой температурой  $T \approx 650$  К, которая на 100

градусов выше, чем в остальной области реактора. В таком режиме уменьшается турбулентный перенос тепла у стенки реактора, что приводит к ухудшению работы системы охлаждения и последующего увеличения температуры в реакторе.

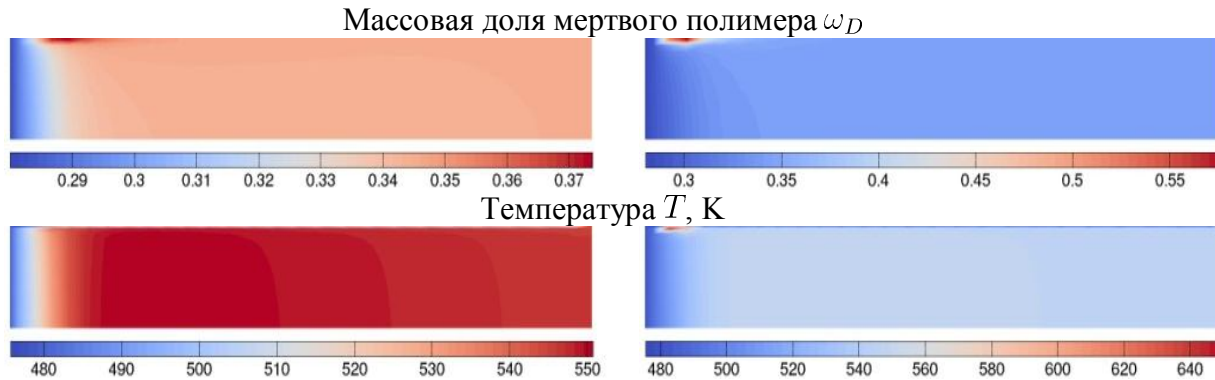


Рисунок 2 - Стационарные решения для режима с ненасыщенным полимером у стенки (слева) и для режима с насыщенным полимером у стенки (справа) с массовой долей инициатора во входном потоке

$$\omega_R|_{z=0} = 1.5 \times 10^{-4}.$$

### **Результаты нелинейного анализа реактора LDPE**

Зависимость устойчивых стационарных решений от различных параметров модели могут быть получены при помощи динамического моделирования и нахождения псевдо-стационарных решений. В таком методе бифуркационный параметр медленно меняется последовательно во времени в сторону увеличения или уменьшения с определенным шагом по параметру. Для нахождения псевдо-стационарных решений модель решается до определенного момента времени, при котором исчезают переходные процессы (в данном исследовании  $t_{\text{end}} = 200$  секунд) и модель переходит в стационарный режим. Также, в качестве начального условия для следующего значения параметра  $\omega_R|_{z=0}$  используется предыдущее установившееся состояние.

Такой вид анализа был применен к детальной модели реактора LDPE. Массовая доля инициатора  $\omega_R|_{z=0}$  во входном потоке была использована в качестве бифуркационного параметра. Результаты анализа представлены на рисунке 3, на котором видно сосуществование двух стационарных состояний.

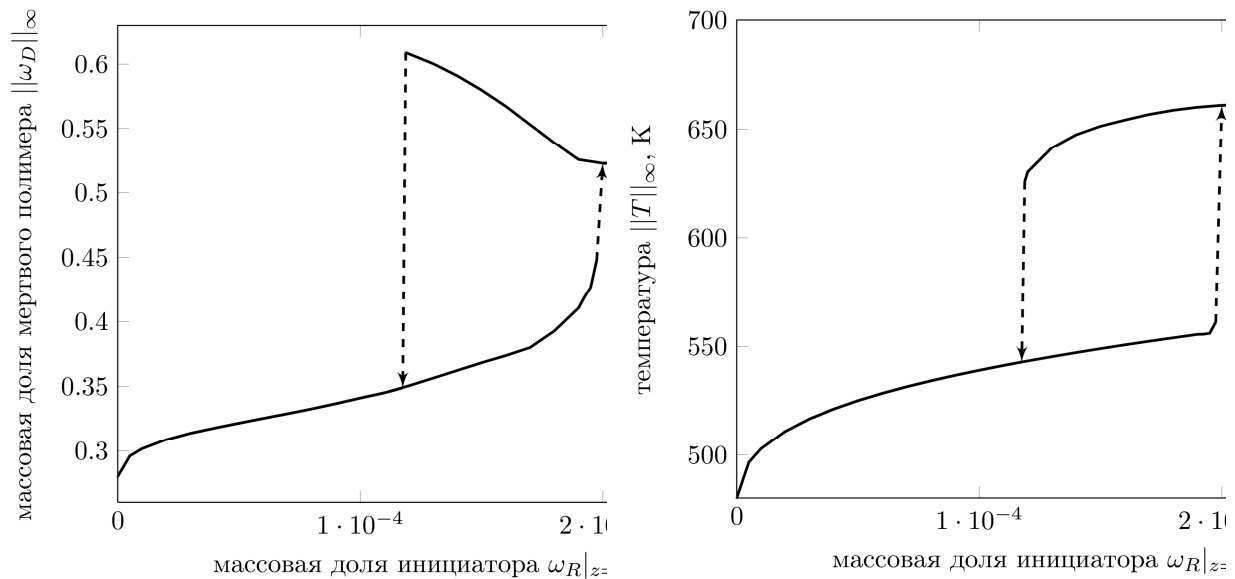


Рисунок 3 - Нормы решений стационарных состояний с массовой долей инициатора  $\omega_R|_{z=0}$  во входном потоке в качестве бифуркационного параметра.

### Выводы

В данной работе была рассмотрена детальная модель проточного трубчатого реактора, в котором протекает реакция радикальной полимеризации. В результате моделирования и численного решения были получены результаты, которые раскрывают возможный механизм образования вязкой полимерной пленки. Данный эффект в модели основан на комбинации молекулярной и турбулентной диффузий в уравнениях частных молекулярных балансов. Одновременное увеличение молекулярной и уменьшение турбулентной вязкостей приводит к образованию слоя, насыщенного полимером, в котором массовая доля мертвого полимера больше на 25%, чем в основном потоке. Также увеличение массовой доли полимера приводит к ухудшению теплообмена с теплоносителем, что видно по увеличению максимальной температуры в области слоя полимера на 100 градусов.

Данная работа является попыткой определить основные эффекты, которые могут приводить к образованию полимерной пленки. В результате моделирования было обнаружено, что одним из таких эффектов является диффузионный перенос массы, а именно, комбинация молекулярной и турбулентной диффузий. В дальнейшем предполагается более детальное моделирование диффузионных потоков, например, на основе соотношения Стефана-Максвелла для однофазной среды.



## **Благодарности**

Авторы работы благодарят научное общество им. Макса Планка за предоставленную финансовую помощь в проведении исследований.

## **Список литературы**

1. Buchelli A. Modeling fouling effects in LDPE tubular polymerization reactors / A. Buchelli, M.L. Call, A.L. Brown // *Industrial & Engineering Chemistry Research* — 2005. — 44. — 1474-1501.
2. Disli I. A systematic evaluation of different modeling strategies for an LDPE production plant / I. Disli, A. Kienle // *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*. — 2011. — in press.
3. Nonlinear behaviour of a low-density polyethylene tubular reactor-separator-recycle system / M. Häfele, I. Disli-Uslu, A. Kienle, V. Krishna, S. Pushpavanam, C.-U. Schmidt // *Proceedings of ESCAPE15*. — 2005. — 1423-1428.
4. Häfele M. Modeling and analysis of a plant for the production of low density polyethylene / M. Häfele, A. Kienle, M. Boll, C.-U. Schmidt // *Computers & Chemical Engineering*. — 2006. — 31. — 51-65.
5. Jasak H. Error Analysis and Estimation in the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows / H. Jasak. — London: PhD thesis, Imperial College, 1996.
6. Kiparissides C. Mathematical modeling, optimization, and quality control of high-pressure ethylene polymerization reactors / C. Kiparissides, G. Verros, J. Macgregor // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. — 1993. — 33. — 437-527.
7. Mähling F.-O. CFD-analysis of heat transfers and initiator mixing performance in LDPE high pressure tubular reactors / F.-O. Mähling, A. Daiß, N. Kolhapure, R.O. Fox // In: S. Pierucci (ed), *Proceedings of ESCAPE10*. — 2000. — 427-432.
8. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications / F.R. Menter // *AIAA Journal*. — 1994. — 1598-1605.
9. Tsai K. PDF modeling of turbulent-mixing effects on initiator efficiency in a tubular LDPE reactor / K. Tsai, R.O. Fox // *AIChE Journal*. — 1996. — 42. — 2926-2940.
10. Zhou W. Modeling LDPE tubular and autoclave reactors / W. Zhou, E. Marshall, L. Oshinowo // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2001. — 40. — 5533-5542.

*Надійшла до редакції 11.09.2011.*

*Рецензент: канд. техн. наук, доц. Зеленева И.Я.*

**М. Красник<sup>1</sup>, К. Кунде<sup>2</sup>, М. Мангольд<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Донецький національний технічний університет, Донецьк, Україна, <sup>2</sup>Університет ім. Отто фон Геріке, Магдебург, Німеччина, <sup>3</sup>Інститут динаміки складних технічних систем товариства ім Макса Планка, Магдебург, Німеччина

**Моделювання і нелінійний аналіз реактора для виробництва поліетилену низької щільності.** У даній статті розглядається моделювання трубчастого проточного реактора для виробництва поліетилену низької щільності та аналіз формування шару, насиченого полімером, який утворюється у районі стінки реактора. Детальне моделювання однофазної моделі реактора за допомогою методів обчислювальної гідродинаміки показує співіснування двох стійких станів.

**Ключові слова:** поліетилен низької щільності, LDPE, полімеризація, обчислювальна гідродинаміка, бістабільність.

**М. Krasnyk<sup>1</sup>, С. Kunde<sup>2</sup>, М. Mangold<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Donetsk National Technical University, <sup>2</sup>Otto von Guericke University, Magdeburg, Germany, <sup>3</sup>Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg, Germany

**Simulation and Nonlinear Analysis of an LDPE Tubular Reactor.** The formation of polymer rich layers close to the wall of a LDPE tubular reactor is studied. A CFD simulation of a detailed single-phase reactor model reveals the coexistence of two steady states, a polymer-lean one and a polymer-rich one. A bifurcation analysis of a strongly simplified version of the reactor model indicates that diffusion effects may be responsible for the bistability.

**Keywords:** LDPE, polymerization, reactor fouling, CFD simulation, bifurcation analysis.