

А. А. БУТАКОВ, Э. И. МАКСИМОВ

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 IX 1972)

Для осуществления непрерывных химических процессов применяют в основном два типа реакторов: реактор вытеснения и реактор смешения. Для многих процессов реактор вытеснения конструктивно выполнен в виде «труба в трубе». Как правило, по внутренней трубе движутся реагенты, а по наружной — теплоноситель. Подобные реакторы называют трубчатыми. Несмотря на широкое промышленное применение трубчатых реакторов, уровень изученности процессов, происходящих в них, еще недостаточно высок. В литературе отсутствуют какие-либо сведения об экспериментальных исследованиях на лабораторных трубчатых реакторах. Физическое моделирование реактора требует кроме геометрического подобия также соблюдения теплового, гидродинамического и диффузионного подобий. Причем одновременное выполнение всех этих условий невозможно<sup>(1, 2)</sup>. Поэтому изучение процессов на лабораторных трубчатых реакторах сопряжено с большими экспериментальными трудностями.

В настоящей работе использовали лабораторный трубчатый реактор, сконструированный таким образом, что теплопередача от стенок реактора на теплообменник (термостатируемую цилиндрическую оболочку) осуществлялась через воздушный промежуток. Толщина воздушного промежутка выбрана такой, чтобы коэффициент теплоотдачи из единицы объема совпадал по порядку величины с коэффициентом теплоотдачи для натуральных реакторов. Это позволило, несмотря на малые размеры лабораторного реактора, соблюсти теплокинетическое подобие.

Реактор выполнен в виде змеевика из нержавеющей трубки, внутренний диаметр которой равен 4 мм. По всей длине реактора на равных расстояниях друг от друга прикреплены термомпары (13 штук). Показания термомпар записывались автоматическим электронным потенциометром. Змеевик реактора был помещен внутри термостатируемой цилиндрической оболочки (теплообменника). Перепад температуры по длине оболочки не превышал 1°С. Коэффициент теплоотдачи от реактора к теплообменнику измеряли экспериментально по темпу нагревания инертной жидкости и был одинаков по всей длине реактора ( $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-4}$  кал/см<sup>2</sup>·град·сек). Реагент в реактор подавался дозатором, обеспечивающим, во-первых, постоянный расход, во-вторых, предварительный регулируемый нагрев реагента до 100°, в-третьих, большой диапазон скоростей ламинарного течения реагента в реакторе. Перепад давления измеряли по показаниям манометров на входе и выходе реактора. Установка позволяла исследовать как стационарные, так и нестационарные процессы в трубчатом реакторе.

В качестве модельной реакции, для исследования макрокинетических особенностей процессов в трубчатом реакторе была выбрана реакция радикальной полимеризации стирола, так как для нее имеется большой объем кинетических исследований. Использовали химически чистый стирол, предварительно очищенный от ингибитора перегонкой. В качестве инициатора брали перекись бензоила. Для предотвращения кипения стирола в реакторе создавали давление в 16 атм. В процессе опытов меняли температуру

оболочки, концентрацию инициатора и скорость движения реагента. Соответствующие экспериментальные результаты приведены на рис. 1–3. Как видно из этих рисунков, при изменении любого из параметров  $T_{об}$ ,  $I_0$ ,  $V$

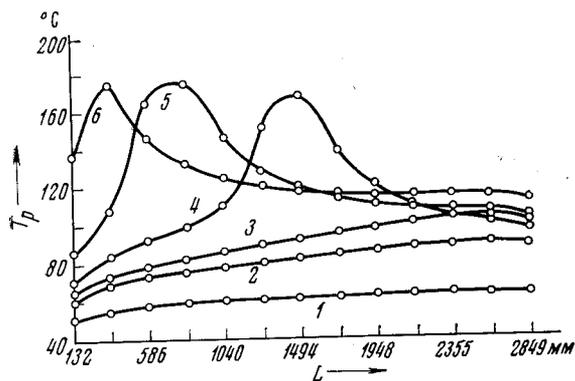


Рис. 1. Стационарное распределение температуры в реакторе  $T_p$  по его длине  $L$  (профили температуры) при различных температурах оболочки  $T_{об}$ . 1 —  $62^\circ\text{C}$ , 2 —  $78^\circ$ , 3 —  $84^\circ$ , 4 —  $92^\circ$ , 5 —  $102,5^\circ$ , 6 —  $112^\circ\text{C}$ . ( $I_0 = 4\%$ ,  $V = 0,28$  см/сек)

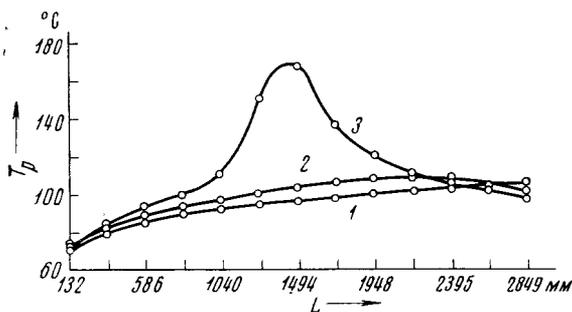


Рис. 2. Профили температуры при различных начальных концентрациях инициатора  $I_0$ : 1 —  $1\%$ , 2 —  $2\%$ , 3 —  $4\%$  ( $T_{об} = 92^\circ$ ,  $V = 0,28$  см/сек)

возможны два режима протекания реакции: режим с плавным нарастанием температуры и небольшим разогревом и режим с большим разогревом, в котором реакция носит самоускоряющийся «взрывной» характер. (Здесь и ниже используется терминология, принятая в теории теплового взрыва).

При концентрации инициатора  $>1$  вес. % переход из режима с плавным нарастанием температуры к «взрывному» (назовем его прямым переходом) при увеличении температуры оболочки происходит резко, скачком. Обратный переход (т. е. при понижении температуры оболочки) также резко выражен, но температура, при которой он происходит, ниже температуры прямого перехода (рис. 4). Это различие в температурах «воспламенения» и «потухания» тем сильнее, чем больше начальная концентрация инициатора. При малых концентрациях инициатора ( $\leq 1\%$ ) переход из одного режима в другой более плавный и гистерезиса нет.

Кривые, изображенные на рис. 1–4, получены при установившемся стационарном распределении температуры по длине реактора.

Экспериментальное изучение нестационарных процессов перехода из одного режима в другой показало, что установление профиля температуры для взрывного режима реакции имеет сложный вид. Плавное, медленное увеличение температуры оболочки (на  $1^\circ$  за 10 мин.) вызывает неравномерное движение максимума температурного профиля навстречу потоку. «Потухание» взрывной реакции при снижении температуры оболочки имеет следующий вид. Вначале температура в реакторе плавно понижается без изменения геометрии профиля и местоположения максимума. После достижения оболочки температуры «потухания», максимум температурного профиля начинает сдвигаться по направлению потока и «выходит» из реактора. Причем с момента начала движения максимума к выходу из реактора, температурный профиль изменяется, принимая более сложную форму.

Для модели идеального вытеснения в трубчатом реакторе теоретически было показано существование двух режимов (<sup>3, 4</sup>). Режим, при котором разогрев в результате реакции не превышает порядка величины характеристического интервала, был назван квазиизотермическим, а режим, характеризуемый резким нарастанием температуры, максимальное значение кото-

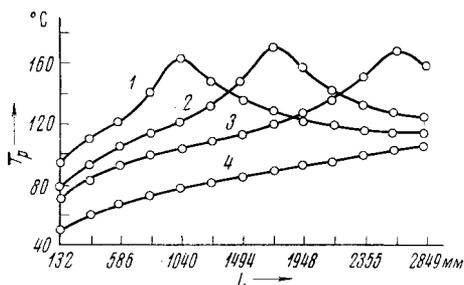


Рис. 3

Рис. 3. Профили температуры для различных скоростей движения реагента  $V$ : 1 — 0,28 см/сек, 2 — 0,43, 3 — 0,58, 4 — 1,13 см/сек

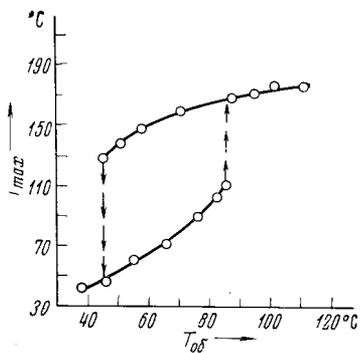


Рис. 4

Рис. 4. Изменение максимальной температуры в реакторе  $T_{\max}$  в зависимости от температуры оболочки  $T_{\text{об}}$  ( $V = 0,28$  см/сек,  $I_0 = 4\%$ )

рой ограничивается «выгоранием» инициатора — квазиadiaбатическим. Как показывает опыт, деление режимов на квазиизотермический и квазиadiaбатический правомерно и переход из первого режима во второй описывается с хорошей точностью.

В предлагаемой табл. 1 проведено сравнение значений критических температур перехода из квазиизотермического режима в квазиadiaбатический ( $I_0$  — начальная концентрация инициатора,  $T_T$  — теоретическая и  $T_{\text{э}}$  — экспериментальная температуры перехода).

Следует отметить, что температурный гистерезис в трубчатом реакторе получен экспериментально впервые. На наш взгляд, природа температурного гистерезиса может быть объяснена как химической памятью реактора, так и продольным переносом. В работе (5) теоретически, а в работе (6) экспериментально было показано существование гистерезиса при реакции на каталитической поверхности. В теоретической работе (7) показана возможность существования температурного гистерезиса в реакторах автоклавного типа (идеального смешения).

Авторы выражают благодарность В. Г. Абрамову за внимание к работе и ценные советы.

Филиал Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Моск. обл.

Поступило  
20 IX 1972

Таблица 1

№ опыта	$I_0, \%$	$T_T, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{э}}, ^\circ\text{K}$
1	1	366	370
2	2	369	367
3	4	361	360

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Слинко, Сборн. Всесоюз. конф. по химическим реакторам, Новосибирск, 1965, стр. 7. <sup>2</sup> А. А. Безденежных, Математические модели химических реакторов, Киев, 1970. <sup>3</sup> Э. И. Максимов, ДАН, 191, № 5, 1091 (1971). <sup>4</sup> А. Г. Мержанов, Э. И. Максимов и др., Макрокинетическое исследование полимеризации этилена при высоком давлении. Информационный отчет, М., 1970. <sup>5</sup> Д. А. Франк-Камецкий, ЖТФ, 9, 1457 (1939). <sup>6</sup> Н. Я. Бубен, Сборник работ по физической химии, М., 1947. <sup>7</sup> Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 11, 493, 501 (1941).