

УДК 66.045.678

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО АППАРАТУРНОГО
ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

М.Ж.Кошкинбаева, А.О.Оспанова
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Подбор реактора для конкретного химического процесса, его расчет, оптимизация конструкции и условий проведения - задача очень сложная, требующая глубоких знаний в различных областях физики и химии. Применение идеальных моделей химических реакторов, конечно, значительно упрощает расчеты, однако, требует внимательного подхода, поскольку необходимо следить за соблюдением условий идеальности в каждом конкретном случае. Особые трудности возникают при проведении реакций в сильно вязких средах, где значительно ухудшаются условия массо- и теплообмена. Особенно это касается реакторов полимеризации, где полимеризующаяся масса является достаточно вязкой средой.

Решению задачи исследования влияния на молекулярную массу конечного полимера различных вариантов аппаратурного оформления технологического процесса посвящена данная работа. Для описания процессов полимеризации в химических реакторах различных способов аппаратурного оформления разработаны эффективные математические модели.

Синтез таких широко применяемых в практике материалов, как полистирол, поливинилацетат и др., протекает по механизму радикальной полимеризации с достаточно большим тепловым эффектом (12–24 ккал/моль).

Определение оптимальных конструкций аппаратов для ведения процессов полимеризации, оптимальных условий для ведения процессов является конечной целью исследований и разработки математических моделей процессов. Эти задачи решаются как при проектировании новых производств, так и при интенсификации действующих. Методы оптимизации химических реакторов стали развиваться одновременно с исследованиями по их математическому моделированию. Для решения поставленной задачи были изучены и проработаны работы по оптимизации химических реакторов, проводимые под руководством Г.К.Борескова и М.Г.Слинько в Институте катализа СО АН СССР [1-2], работы по оптимизации химико-технологических процессов [3-5]. В развитии работ по оптимизации химико-технологических процессов имеется тенденция учета все большего числа варьируемых параметров, влияющих на процесс, например, учет числа аппаратов в схеме и управляющих параметров в моделях отдельных аппаратов.

Процессы полимеризации, как правило, осуществляются в каскаде реакторов с перемешивающими устройствами. Аппаратурно-технологическая схема непрерывного технологического процесса полимеризации стирола в массе с последующим удалением незаполимеризованного мономера и растворителя проста, надежна, гибка, универсальна и может быть полностью автоматизирована. Однако при этом могут быть разные варианты аппаратурного оформления: каскад из нескольких последовательно соединенных реакторов с мешалками (обычно двух или трех), каскад из параллельно соединенных реакторов и реактора колонного типа [6]. Предлагаются также схемы оформления в виде двух последовательно соединенных реакторов и шнекового реактора [7].

Процесс полимеризации в каскаде из двух реакторов идеального перемешивания и реактора колонного типа описывается следующим образом:

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 + k_0 \tau_1 f(C_1) \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right), C_0 = 0; \\ C_2 &= C_1 + k_0 \tau_2 f(C_2) \exp\left(\frac{E}{RT_2}\right); \\ M_1 &= \frac{a}{C_1} \sum_{n=1}^i (C_n - C_{n-1}) \exp\left(\frac{b}{T_n}\right); \\ \frac{dC}{d\tau} &= k_0 f(C) \exp\left(\frac{E}{RT(C)}\right); \end{aligned} \quad (1)$$

где M_i , C_i , T_i – молекулярная масса, конверсия и температура в аппаратах, соответственно.

Расчетная формула для вычисления молекулярной массы полимера представляется суммой молекулярных масс полимера, полученного в различных аппаратах:

$$M_{\text{расч. n}} = \frac{1}{C_n} \sum_{i=1}^n M_i \Delta C_i, \quad (2)$$

где M_n , C_n – молекулярная масса и конверсия на выходе из каскада реакторов; M_i , ΔC_i – молекулярная масса и приращение конверсии в i -том реакторе.

Справедливость выведенных зависимостей и их применимость для практических целей подтверждается сопоставлением расчетных и экспериментальных значений молекулярных весов полистирольной фракции ряда опытных партий, полученных в каскаде реакторов (таблица 1). С использованием математического пакета MATLAB рассчитаны технологические режимы для получения полимеров с максимальной молекулярной массой.

Таблица 1 – Параметры процесса полимеризации и значения молекулярных весов полимера

Номер опыта	1 реактор				2 реактор				Колонна			
	$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$M_{\text{экс}} \cdot 10^3$	$M_{\text{расч}} \cdot 10^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$M_{\text{экс}} \cdot 10^3$	$M_{\text{расч}} \cdot 10^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$M_{\text{экс}} \cdot 10^3$	$M_{\text{расч}} \cdot 10^3$
1	120	39,4	280	274	150	69,0	224	222	180	87,4	190	187
2	120	42,0	270	280	150	60,0	232	242	180	93,5	188	177
3	120	34,4	272	264	150	72,5	220	214	180	92,5	184	181
4	120	43,2	274	282	150	72,5	225	232	180	88,0	210	201
5	130	71,0	-	270	-	-	-	-	150	74	256	264

Из полученных данных видно, что процесс формирования молекулярной массы полимера происходит в первом реакторе, т.е. форполимеризаторе, в колонне происходит значительное снижение молекулярной массы. Следовательно, для расчета процессов полимеризации следует принимать во внимание данные с первого и второго реакторов, т.к. колонна не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности процесса и свойства конечного продукта.

Для расчета оптимальных температурных режимов в каскаде реакторов используется система уравнений (1).

В качестве критерия принимается суммарное время пребывания:

$$I = \sum_{i=1}^n \tau_i \rightarrow \min \quad (3)$$

На оптимизируемые параметры налагаются некоторые естественные с физической точки зрения ограничения. Например, температура полимеризации нигде не должна выходить за установленные пределы, т.е. естественные условия ведения процесса и не должна убывать:

$$T_{\min} \leq T_i \leq T_{\max}; \quad T_1 > T_2 > T_3 \quad (4)$$

Значения конверсии не должны убывать по ходу реакции:

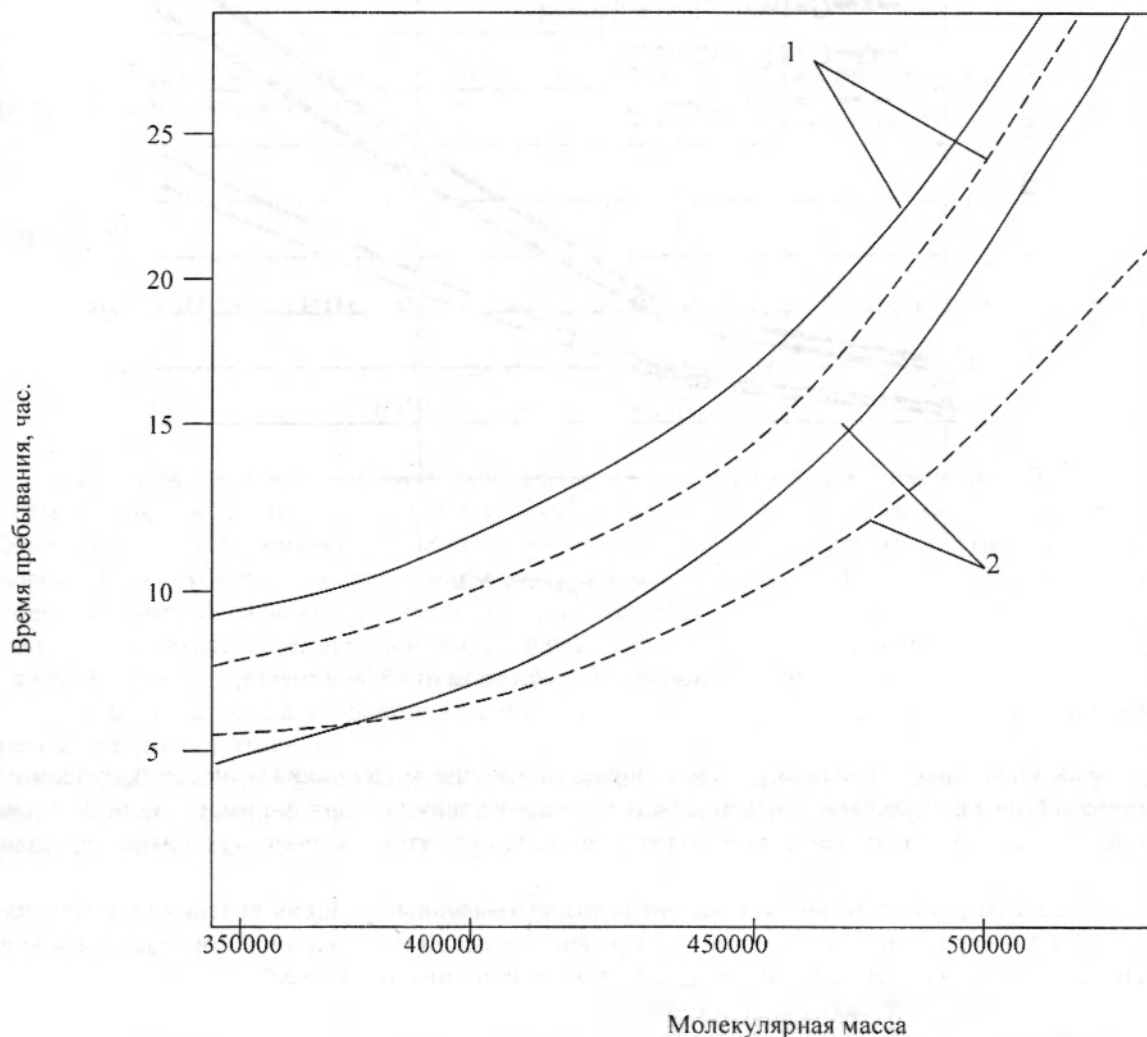
$$0 < C_1 < C_2 < C_3 \quad (5)$$

Молекулярная масса не должна повышаться по мере прохождения реакционной массы через каскад реакторов:

$$M_1 > M_2 > M_3 \quad (6)$$

Для решения задачи использован градиентный метод с использованием программы поиска минимума функций нескольких переменных.

В работе исследованы режимные параметры и свойства конечного продукта при последовательном соединении и параллельном соединении реакторов в каскаде. Результаты расчета представлены на рисунке 1.



1 – параллельное соединение реакторов; 2 – последовательное соединение реакторов

Рисунок 1- Зависимость качества полимера от времени пребывания при различном аппаратурном оформлении процесса

Графики технологических режимов работы системы реакторов полимеризации показывают, что работа системы с последовательным соединением реакторов представляется более эффективной, т.к. максимальная молекулярная масса полимера достигается в первом реакторе.

Далее представлены результаты расчетов зависимостей времени пребывания полимеризующей массы в реакторе от молекулярной массы полистирола, от объема реактора V для получения полимера с удельным весом $УВ = 1070 \text{ кг/м}^3$ и $УВ = 670 \text{ кг/м}^3$ при различных значениях расхода исходного сырья стирола $G = 900 \text{ кг/час}$ и $G = 1000 \text{ кг/час}$. Исследованы данные полимеризации в реакторах различных объемов $V = 3,5 \text{ м}^3$, $V = 5 \text{ м}^3$, $V = 10 \text{ м}^3$, $V = 16 \text{ м}^3$.

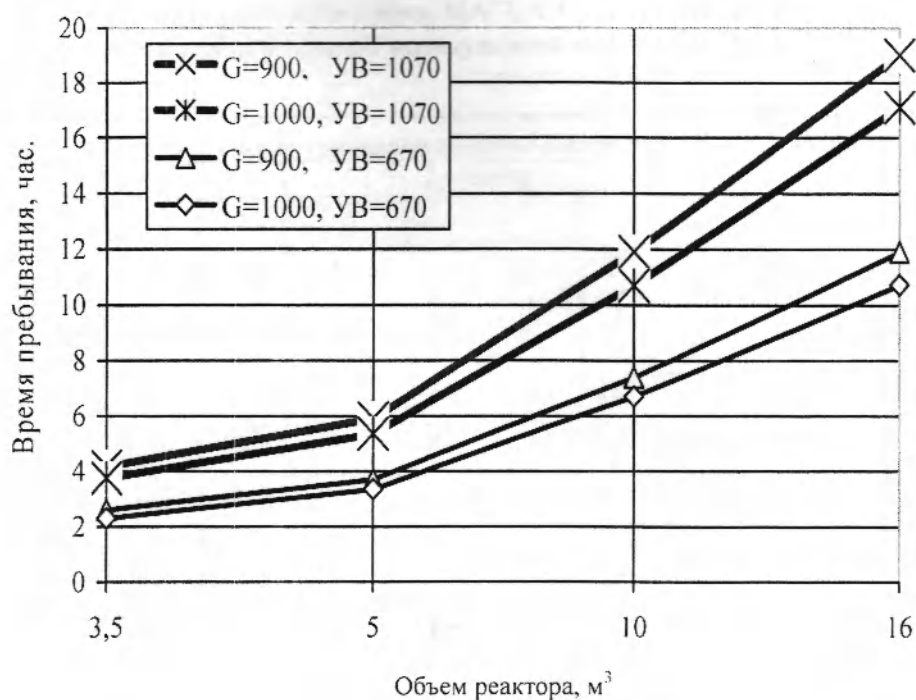


Рисунок 2 - Зависимость времени пребывания от объема реактора

Как показывают исследованные данные, чем выше молекулярная масса получаемого полимера и больше объем реактора, тем большее время требуется для полимеризации. Использование крупнотоннажных реакторов может значительно снизить качество получаемого полимера.

Алгоритм расчета позволяет рассчитывать оптимальные условия ведения процесса для получения полимера с любой заданной молекулярной массой при заданной конверсии и может быть использован для оптимизации любого полимеризационного процесса.

При выполнении работы использованы имеющиеся экспериментальные методы, в частности, термогравиметрические, калориметрические, методы химического, хроматографического и спектрального анализа. При разработке математических моделей и создании алгоритмов для их анализа использован большой опыт математического моделирования и оптимизации различных процессов, а также программные пакеты MATLAB.

Литература

- 1 Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов /пер. с англ.- М., 1969.
- 2 Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов /пер. с польск.- М., 1972.
- 3 Расчет химико-технологических процессов / под ред. И.П.Мухленова.- Л., 1976.
- 4 Общая химическая технология. Ч.1. Теоретические основы химической технологии, 4 изд.- М., 1984.- С.77-119.
- 5 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Ч.1, 2 изд. - М., 1990.-С.63-169.
- 6 Вольфсон С.А. Основы создания технологических процессов получения полимеров. - М.: Химия, 1987. - 64с.
- 7 Гачечиладзе М.В. МВР промышленного блочного полистирола и полистирола по схеме шнековой полимеризации // Пластмассы. -1999, - №12. - С.40-41.

Қорытынды

Бұл жұмыс, технологиялық үрдістерді аппараттық рәсімдеудегі нәтижелік полимердің түрлі варианттарына молекулалық массаның әсерін зерттеу есебінің шешіміне арналған.

Summary

The given is devoted to the decision of the research problem of influence on molecular weight of final polymer of various variants of hardware registration of technological process.