

УДК 541.64 : 547.538.141

**РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМОИНИЦИИРУЕМОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРА С ЗАДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ**

*P. Г. Глейзер, Г. И. Файдель, И. А. Ханукаева,
Ф. А. Шатхан*

Задача оптимизации режима термоинициируемой полимеризации стирола в каскаде химических реакторов непрерывного действия рассмотрена как поиск с помощью ЦВМ группы технологических и конструктивных параметров, обеспечивающих достижение за минимальное суммарное время наперед заданной конечной конверсии мономера для получения полистирола заданного молекулярного веса.

Для интенсификации процесса полимеризации стирола в массе обычно стремятся повысить температуру реакции, поскольку при этом достигается не только увеличение скорости полимеризации, но и понижение вязкости реакционной системы, что облегчает условия проведения процесса. Однако повышение температуры приводит одновременно к уменьшению молекулярного веса и ухудшению ряда свойств полимера. Поэтому оптимальный режим должен обеспечивать минимальную продолжительность процесса при условии получения полимера с заданным молекулярным весом.

Расчет непрерывного графика изменения температуры, который дает решение указанной задачи при проведении реакции по периодическому способу, приведен в [1]. В настоящей работе рассмотрена задача оптимизации режима термоинициируемой полимеризации стирола в каскаде химических реакторов непрерывного действия, решаемая с помощью ЦВМ.

Исходные кинетические данные. Уравнение для скорости термоинициируемой полимеризации стирола в массе до глубоких степеней конверсии (до 95–98%) удобно записать в виде

$$w(T, x) = w_0(T) \cdot f(x), \quad (1)$$

где $w_0(T)$ – начальная скорость полимеризации, определяемая при малой (2–3%-ной) конверсии мономера и зависящая от температуры по закону Аррениуса

$$w_0(T) = k_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

а $f(x)$ – эмпирическая кривая, построенная по экспериментальным данным (рис. 1) и показывающая, как убывает скорость полимеризации с возрастанием конверсии x по отношению к начальной скорости полимеризации при той же температуре.

Относительно молекулярного веса блочного полистирола (ПС), измеряемого в ходе реакции, было известно [1, 2], что он почти не изменяется с увеличением конверсии мономера, но сильно зависит от температуры полимеризации. Для проверки этого факта при полимеризации до глубоких степеней конверсии и при различных значениях температуры были проведены опыты по термоинициируемой полимеризации стирола в массе.

Использовали стирол, предварительно перегнанный в вакууме и очищенный от газов замораживанием, оттаиванием и вакуумированием. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах под вакуумом. Ампулы помещали в терmostат, где в течение опыта поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 0,5^\circ$. Опыт проводили до глубокой конверсии мономера при постоянной температуре ($120, 130$ и 150°) и при ступенчатом повышении температуры (сначала 130° , затем 150°). Конверсию стирола определяли по коэффициенту рефракции и по сухому остатку.

Средневязкостный молекулярный вес рассчитывали по формуле: $M_n = 1,438 \lg [\eta] + 5,588$. Характеристическую вязкость определяли в растворе в толуоле при 25° по трем точкам при последовательном разбавлении исходного раствора.

Как видно из рис. 2, молекулярный вес ПС, образующегося на всех стадиях полимеризации до полной конверсии мономера, оставался практически постоянным. Зависимость его от температуры хорошо аппроксимируется уравнением

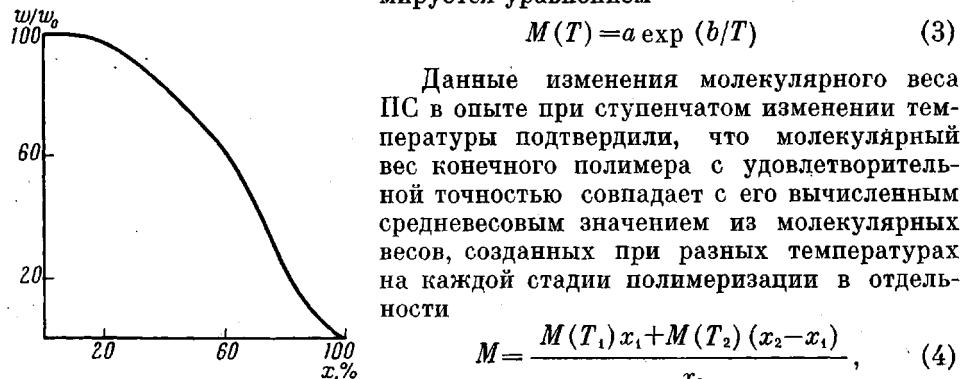


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации, отнесенной к начальной, от конверсии x

где x_1 — конверсия стирола на первой стадии полимеризации при постоянной температуре T_1 ; x_2 — суммарная конверсия, достигнутая к концу второй стадии полимеризации при температуре T_2 ; $M(T_1)$, $M(T_2)$ — молекулярные веса, вычисленные по формуле (3).

Значения скорости полимеризации, наблюдавшиеся в опытах и аппроксимированные уравнением (1) и эмпирической кривой на рис. 1, хорошо совпали с данными [3]. По экспериментальным данным были получены значения коэффициентов для уравнения (2) $k_0 = 1,63 \cdot 10^{12} \%/\text{час}$, $E/R = -10216^\circ \text{К}$ и для уравнения (3): $a = 208,89$; $b = 3031^\circ \text{К}$.

Модель процесса полимеризации в каскаде реакторов и постановка задачи оптимизации. Оптимизируемая технологическая схема производства блочного ПС включала в себя три последовательно соединенных химических реактора непрерывного действия. Сначала полимеризацию проводили в двух реакторах с мешалкой, а затем — в полимеризационном аппарате колонного типа. Относительно этих реакторов принимали следующую идеализацию. По характеру гидродинамического режима реакторы с мешалками рассматривали как аппараты идеального смешения, а полимеризационную колонну — как аппарат идеального вытеснения. По условиям теплообмена первые два реактора считали изотермическими, а третий реактор — адиабатическим. Эффекты продольной диффузии и теплопередачи в аппарате колонного типа не учитывали. В данной технологической схеме рассматривали максимально возможное число свободно изменяемых параметров, к которым относили режимно-технологические и конструктивные параметры реакторов. Во-первых, считали, что достаточно хорошие условия отвода тепла из изотермических реакторов позволяют поддерживать в них любую заданную температуру T_1 , T_2 . Во-вторых, допускали возможность свободного выбора объемов всех трех реакторов, а, следовательно, и времени пребывания в них реакционной смеси τ_1 , τ_2 , τ_3 . В соответствии с этими допущениями значения конверсий мономера x_1 , x_2 , x_3 и молекулярного веса ПС M_1 , M_2 , M_3 на выходе из соответствующих реакторов в стационарном режиме определяли следующими уравнениями:

$$x_1 = w(T_1, x_1) \tau_1 \quad (5)$$

$$x_2 = w(T_2, x_2) \tau_2 + x_1 \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dt} = w(T(x), x), \quad x_2 \leq x \leq x_3, \quad 0 \leq t \leq \tau_3 \quad (7)$$

$$M_1 = M(T_1) \quad (8)$$

$$M_2 = \frac{M(T_1)x_1 + M(T_2)(x_2 - x_1)}{x_2} \quad (9)$$

$$M_3 = \frac{M_2 x_2 + \int_{x_2}^{x_3} M(T(x)) dx}{x_3}, \quad (10)$$

где T_1, T_2 – значения температуры в изотермических реакторах 1 и 2, $T(x)$ – функция адиабатического повышения температуры в реакторе 3. Уравнения (9) и (10) записаны в предположении об аддитивном сложении молекулярных весов в конечном полимере по формуле (4).

Для вычисления адиабатического разогрева полимеризующейся массы в реакторе колонного типа использовали уравнение теплового баланса

$$C_p(T(x) - T_2) = q(x - x_2), \quad (11)$$

где x и $T(x)$ – значения конверсии и температуры в произвольном сечении реактора, $x_2 \leq x \leq x_3$, $T_2 \leq T(x) \leq T_3$; q – тепловой эффект реакции, C_p – средняя теплоемкость реакционной системы в рассматриваемом интервале температур (100–230°).

Входную температуру для адиабатического реактора принимали равной выходной температуре T_2 предыдущего реактора.

Записывая уравнения (5), (6) для вычисления конверсии мономера в реакторах идеального смешения, мы исходили из того, что время пребывания полимеризующейся массы в этих реакторах несоизмеримо велико по сравнению со временем роста полимерной цепи и поэтому эффект протока не влияет на баланс между элементарными реакциями и величину брутто-скорости полимеризации. Степень сегрегации частиц не учитывали.

В системе уравнений (5)–(11) предполагали заранее неизвестными и подлежащими оптимизации следующие переменные: значения времени пребывания в каждом реакторе τ_1, τ_2, τ_3 , значения промежуточных конверсий и молекулярных весов x_1, x_2, M_1, M_2 и значения температуры T_1, T_2 .

Все перечисленные переменные должны были быть определены из условия достижения за минимально возможное суммарное время

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (12)$$

заданной конечной конверсии мономера x_3 и получении при этом ПС заданного конечного молекулярного веса M_3 . При этом на оптимизируемые параметры налагали некоторые естественные с физической точки зрения ограничения: температура полимеризации нигде не должна выходить за установленные пределы (T_{\min}, T_{\max}), а значения конверсии не должны убывать по ходу реакции

$$0 < x_1 < x_2 < x_3 \quad (13)$$

Кроме того, предполагали, что температура не будет убывать, а молекулярный вес не будет повышаться по мере прохождения реакционной массы через каскад реакторов

$$M_1 > M_2 > M_3, \quad T_1 < T_2 < T_3 \quad (14)$$

Это предположение вытекает из результатов работы [1], и оно было сделано для облегчения процедуры решения данной задачи на ЦВМ.

Решение задачи оптимизации и обсуждение результатов. В математической постановке рассматриваемая задача оптимизации сводится к минимизации критерия (12), как функции нескольких переменных, заданной в неявном виде системой уравнений (5)–(11) и неравенств (13) и (14). В вычислительном отношении удобнее было в качестве независимых варьируемых переменных рассматривать искомые оптимальные значения температуры в изотермических реакторах T_1, T_2 и значение выходной температуры адиабатического реактора T_3 . Все остальные неизвестные оптими-

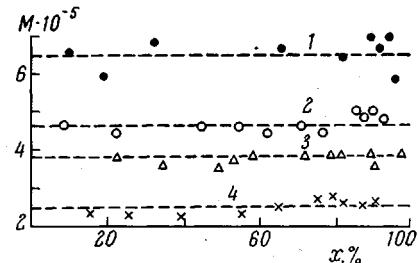


Рис. 2. Изменение молекулярного веса с конверсией x при 100 (данные [2]) (1), 120 (2), 130 (3) и 150° (4)

зируемые параметры — промежуточные конверсии x_1 , x_2 , молекулярные веса M_1 , M_2 и времена пребывания τ_1 , τ_2 , τ_3 — будут тогда определяться из системы уравнений (5) — (11) при условии, что заранее заданы требуемые значения конечной конверсии x_3 и молекулярного веса M_3 . Сначала

из выражения (11) определяется $x_2 = x_3 - \frac{C_p}{q}(T_3 - T_2)$, а затем из уравнения (7) находится

$$\tau_3 = \int_{x_2}^{x_3} \frac{dx}{w(T(x)x)}, \quad \text{а из соотношения (10) } M_2 =$$

$$M_3 x_3 - \int_{x_2}^{x_3} M(T(x)) dx = \frac{x_3}{x_2}, \quad \text{причем значения } T(x) \text{ на каждом шаге}$$

интегрирования определяются из выражения (11). После этого находятся конверсия x_1 из (9) и времена пребывания τ_2 и τ_1 из уравнений (6) и

Рис. 3. Оптимальный температурный режим полимеризации до 95%-ной конверсии в каскаде трех реакторов для получения блочного ПС с $M = 4 \cdot 10^5$: (а) 4,5; (б) и (в):

1, 2 — изотермические реакторы идеального смешения, 3 — аддитивный реактор идеального вытеснения

Рис. 4. Оптимальные режимы полимеризации в каскаде трех реакторов для получения блочного ПС с $M = 4 \cdot 10^5$ при различных конечных конверсиях

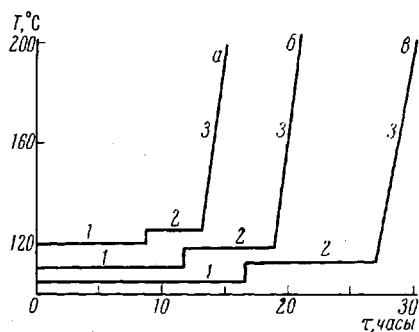


Рис. 3

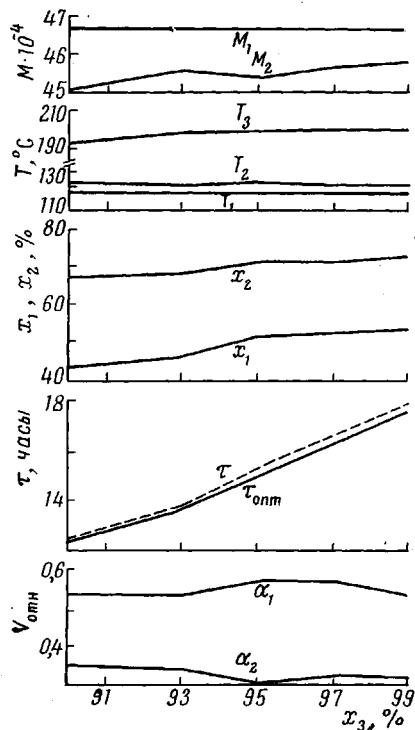


Рис. 4

(5). Таким образом, задача сводится к минимизации функции трех переменных $\tau(T_1, T_2, T_3)$ в области допустимых значений, определяемой неравенствами (13) и (14).

Решение задачи осуществляли на вычислительной машине БЭСМ-4. Для данной задачи была составлена рабочая программа на языке Алгол-60. Минимизацию функции $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = \tau(T_1, T_2, T_3)$ осуществляли градиентным методом с использованием программы формального поиска минимума функции многих переменных.

По указанной программе были рассчитаны оптимальные режимы термоинициируемой полимеризации стирола в массе в каскаде из трех реакторов при различных желаемых значениях конечной конверсии мономера и молекулярного веса полимера. Как видно из рис. 3, при переходе

к выпуску ПС с большим молекулярным весом оптимальные значения температуры во всех трех реакторах несколько понижаются, при этом заметно увеличивается суммарное время пребывания. Из рис. 4 видно, как влияет изменение конечной конверсии мономера на оптимальные режимы при выпуске ПС заданного постоянного молекулярного веса. Изменение конверсии стирола от 91 до 99% мало изменяет значения оптимальной температуры в реакторах, промежуточных конверсий мономера и молекулярных весов, но значительно увеличивает суммарное время пребывания. На рис. 4 приведены также полученные в расчетах оптимальные значения относительных времен пребывания в двух изотермических реакторах (т. е. их относительных объемов) $\alpha_1 = \tau_1/\tau = V_1/V$, $\alpha_2 = \tau_2/\tau = V_2/V$, где V_1 , V_2 — объем каждого реактора, V — суммарный реакционный объем каскада реакторов.

Рассчитанное для случая $\alpha_1 = \alpha_2$ суммарное время пребывания (рис. 4, пунктир) оказалось близким к оптимальному, что позволяет рекомендовать использовать изотермические реакторы одинаковых объемов с относительным временем пребывания $\alpha = 0,43$.

Разработанная программа оптимизации позволяет рассчитывать оптимальные условия проведения процесса в рассматриваемом каскаде химических реакторов для получения ПС с любым заданным молекулярным весом при заданной конверсии мономера. Время расчета одного варианта оптимального режима (соответствующего заданным значениям x_3 и M_3) составляет ~ 15 мин. Программа может быть также использована для оптимизации любого полимеризационного процесса, скорость протекания которого описывается уравнением вида (1) (т. е. представлена в виде произведения двух функций, первая из которых зависит от температуры, а вторая — от концентрации мономера), а молекулярный вес образующегося полимера зависит только от температуры, при которой проводят полимеризацию.

Центральный научно-исследовательский
институт комплексной автоматизации
Кусковский химический завод

Поступила в редакцию
16 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Шатхан, И. М. Гильман, Высокомолек. соед., 8, 503, 1966.
2. W. Graessley, W. C. Uy, A. Gandhi, Industr. and Engng Chem. Fundamentals, 8, 696, 1969.
3. R. H. Boundy, R. F. Boyer, Styrene, N. Y., 1952, p. 216.