

مقایسه عملکرد دو فرایند صنعتی برای تولید گریدهای مختلف پلی استایرن

تاریخ دریافت مقاله: ۸۸/۱۲/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۶/۲۰

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم
شماره ۶۹
صفحه ۳۲-۱۷ ۱۳۹۱

محسن قرقانی، حسین عابدینی و محمود پروازی^{۱*}

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

m.parvazinia@ippi.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی دو فرایند صنعتی تولید پلی استایرن به روش توده‌ای به منظور مقایسه عملکرد این فرایندها انجام شده است. در فرایند صنعتی اول، پیش پلیمریزاسیون در دو راکتور پیوسته همزن‌دار به طور موازی انجام می‌شود و سپس در یک راکتور لوله‌ای ادامه می‌یابد. راکتور لوله‌ای توسط ژاکت‌های بیرونی و لوله‌های داخلی به شش ناحیه دمایی مساوی تقسیم شده است. فرایند دوم نیز شامل یک راکتور پیوسته همزن‌دار خود سرد کننده برای پیش پلیمریزاسیون و یک راکتور لوله‌ای برای تکمیل پلیمریزاسیون است. در این فرایند نیز راکتور لوله‌ای توسط ژاکت‌های کنترل کننده دما به سه بخش تقسیم می‌شود. سینتیک و فرضیات به کار برده شده در مدل‌سازی این فرایندها یکسان است. مدل‌های ارائه شده برای هر فرایند، قادر به پیش‌بینی متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی، شاخص پراکندگی، درجه تبدیل منومر و دما برای محصول خروجی از راکتورهای پیوسته همزن‌دار و لوله‌ای هستند. به منظور حداکثر کردن درجه تبدیل، حداقل کردن شاخص پراکندگی و رساندن متوسط عددی وزن مولکولی به یک مقدار تجاری، بهینه‌سازی به کمک روش الگوریتم ژنتیک بر روی دمای راکتورها در هر فرایند انجام شد. نتایج شبیه‌سازی و بهینه‌سازی نشان می‌دهد

که فرایند اول با تغییر شرایط عملیاتی دمایی تنها قادر به تولید پلیمری با وزن مولکولی بالا و توزیع وزن مولکولی پهن است، در حالی که فرایند دوم قادر به تولید گریدهای متفاوتی از پلی استایرن است.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی، بهینه‌سازی، پلی استایرن، راکتور پیوسته همزن‌دار، راکتور لوله‌ای، مقایسه عملکرد

مقدمه

از میان راکتورهایی که در فرایندهای تولید پلی استایرن شفاف به روش توده‌ای به کار می‌روند، راکتورهای همزن‌دار خود سرد کننده^۱، راکتورهای لوله‌ای با کویل‌های خنک کننده داخلی و راکتورهای جریان قالبی^۲ یا PFR بسیار متداول هستند [۱].

اگرچه به کارگیری راکتورهای لوله‌ای به علت سادگی و هزینه پایین‌تر به نظر مناسب‌تر است، ولی استفاده از این راکتورها نیز با مشکلات زیادی از قبیل گرمای زیاد تولید شده در واکنش، ویسکوزیته بالا و جریان آرام

1. Auto Refrigerated Stirred Tanks

2. Plug Flow Reactor

با اختلاط برگشتی جزئی است. به عبارت دیگر راکتور PFR اختلاط شعاعی خوبی دارد، ولی اختلاط برگشتی در جهت جریان به میزان ناچیزی روی می‌دهد. یک راکتور PFR در حالت ایده‌آل تقریباً یک راکتور با جریان قالبی یا جریان پیستونی^۱ خواهد بود [۸]. پلیمریزاسیون توده‌ای استاتین، همیشه با تولید گرمای زیاد و ویسکوزیته بالا همراه است. تفاوت طراحی فرایندهای تولید به روش دفع گرما، درجه اختلاط محوری راکتورها و تعداد راکتورهای موجود در هر فرایند بستگی دارد. انتخاب انواع راکتورهای پلیمریزاسیون به کیفیت و کمیت پلیمر مورد نظر وابسته است. یک راکتور پیوسته یا ناپیوسته جوشان تنها امکان تولید یک محصول را دارد، در حالی که راکتورهای چند مرحله‌ای می‌توانند برای تولید محصولات متعددی به کار روند. بیشتر شرکت‌های تولید کننده پلی‌استاتین، هنوز بر استفاده از دو یا چند راکتور در خط تولید تکیه دارند تا بتوانند انعطاف‌پذیری تولید خود را حفظ کنند [۸].

یک راکتور پیوسته همزن‌دار یا یک راکتور PFR یا یک حلقه راکتور اختلاط ساکن^۵ SMR معمولاً به عنوان پیش پلیمریزه کننده برای تولید پلی‌استاتین به کار می‌رود. طراحی راکتورهای اختتام دهنده به منظور انتخاب یک تکنولوژی مناسب برای تولید پیوسته به روش توده‌ای بسیار حساس است. نمونه‌ای از راکتورهایی که برای تکمیل پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند، به همراه شرکت‌هایی که از این فرایندها استفاده می‌کنند، در مراجع بیان شده است [۸ و ۹].

راکتورهای پلیمریزاسیون نمونه‌ای از فرایندهای شیمیایی غیر خطی با چندین مشخصه ویژه هستند که مدل‌سازی و کنترل این فرایندها را مشکل می‌کند. برای تغییر ویسکوزیته سیستم‌های پلیمریزاسیون توده‌ای که باعث تغییر زیادی در میزان وابستگی پارامترهای وابسته به درجه تبدیل واکنش می‌شود [۲]، در زمینه مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتورهای پلیمریزاسیون استاتین مقالات متعددی به چاپ رسیده است که در بیشتر این پژوهش‌ها، عملکرد راکتورها به

رو به رو است. به نظر می‌رسد استفاده از راکتورهای پیوسته همزن‌دار برای واکنش‌های پلیمریزاسیون یک گزینه مناسب باشد. با این وجود روش‌های سنتی خنک‌سازی، بازده کمی برای این سیستم‌ها دارند. از میان روش‌های دفع حرارت، می‌توان به ژاکت خارجی در اطراف راکتور یا لوله‌های ماریچخ داخلی اشاره کرد. در این موارد، سطح انتقال حرارت توسط هندسه راکتور محدود می‌شود. کارایی ضعیف این روش‌ها قابل چشم‌پوشی نیست، چون گرمای ناشی از حرارت آزاد شده در واکنش‌های گرم‌زا، یکی از مشکلات اصلی در فرایندهای پلیمریزاسیون صنعتی است. یک پیشنهاد مناسب به جای استفاده از روش‌های سنتی، به کارگیری یک چگالنده^۱ متصل به راکتور است، که خود به عنوان یک مکانیسم مؤثر برای دفع حرارت از راکتور شناخته می‌شود. چنین سیستم‌هایی را اصطلاحاً راکتورهای خود سرد کننده^۲ می‌نامند. در این سیستم‌ها، گرما توسط تبخیر فاز مایع که یک تغییر فاز گرماگیر است و نسبت به انتقال حرارت هدایتی و جا به جایی سریع‌تر می‌باشد، دفع می‌شود [۲]. پایداری دینامیکی این سیستم‌ها بسیار عالی است، مشروط به این که بخار بدون محدودیت به درون چگالنده جریان یابد و چگالنده هم ظرفیت کافی را داشته باشد. از این روش زمانی استفاده می‌شود که خطرگریز دمایی با شیوه‌های معمول سردسازی وجود داشته باشد. گریز دمایی در مواقعی که واکنش‌های گرم‌زای پی در پی با انرژی اکتیواسیون بالا وجود داشته باشد، رخ می‌دهد که واکنش‌های پلیمریزاسیون نیز از این دسته هستند [۳].

در زمینه مدل‌سازی، شبیه‌سازی و کنترل راکتورهای خود سردکننده با واکنش‌های گرم‌زا که واکنش‌های پلیمریزاسیون را نیز شامل می‌شوند، بیشترین مطالعات صورت گرفته به تحقیقات Luyben, Henderson و Cornejo, Vasco de Toledo و همکارانش و Waschler و همکارانش مربوط می‌شود [۲-۷].

راکتورهای پلیمریزاسیون پیوسته استاتین به روش توده‌ای عموماً به دو گروه تقسیم می‌شوند. راکتورهای با اختلاط برگشتی^۳ و راکتورهای PFR. یک راکتور پیوسته همزن‌دار، یک نمونه کامل از راکتورهای با اختلاط برگشتی است، در حالی که یک راکتور PFR با جریان برگشتی یک راکتور

1. Condenser
2. Autorefrigerated reactors
3. Back-Mixed
4. Piston-Flow
5. Static Mixing reactor

حفظ متوسط وزن مولکولی وزنی (Mw) زمان هر مرحله تولید را نیز کاهش داد [۱۶].

در این مقاله دو فرایند صنعتی در ظرفیت‌های ارائه شده توسط شرکت‌های سازنده، بدون تغییر یا بهبودی در طراحی آنها و همچنین بدون اضافه کردن آغازگر یا عامل انتقال به زنجیر، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی شده است در ادامه انعطاف‌پذیری دو فرایند برای تولید گریدهای مختلف پلی‌استایرن با تغییر شرایط عملیاتی دمایی، از طریق آنالیز حساسیت و بهینه‌سازی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

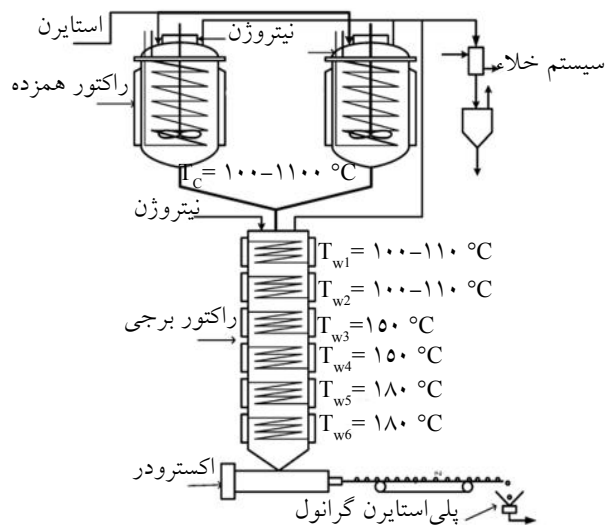
شرح دو فرایند

فرایند اول: این فرایند (شکل ۱) توسط شرکت I.G.Farben A.G. توسعه داده شد که یکی از قدیمی‌ترین و متداول‌ترین فرایندهای صنعتی به کار گرفته شده در پلیمریزاسیون حرارتی استایرن است. این تکنولوژی همچنین برای تولید پلی‌استایرن با مقاومت ضربه بالا مورد استفاده قرار گرفته است [۹ و ۱۷]. در این فرایند پلیمریزاسیون در دو راکتور پیوسته هم‌زن‌دار به صورت موازی انجام می‌شود و سپس در یک راکتور لوله‌ای ادامه می‌یابد. راکتور لوله‌ای توسط ژاکت‌های بیرونی و لوله‌های داخلی به شش ناحیه دمایی مساوی تقسیم شده است. هر راکتور پیوسته هم‌زن‌دار، حجم V_c دارد و دمای آنها در مقدار T_c ثابت نگهداشته شده است. خروجی هر دو راکتور به هم پیوسته و خوراک راکتور لوله‌ای را تشکیل می‌دهد. محصول خروجی از آخرین بخش که تا حدود 200°C گرم شده است، خوراک اکسترودرهای جدا کننده گازهای فرار می‌شود تا منومرهای عمل نکرده جدا شوند [۹ و ۱۷].

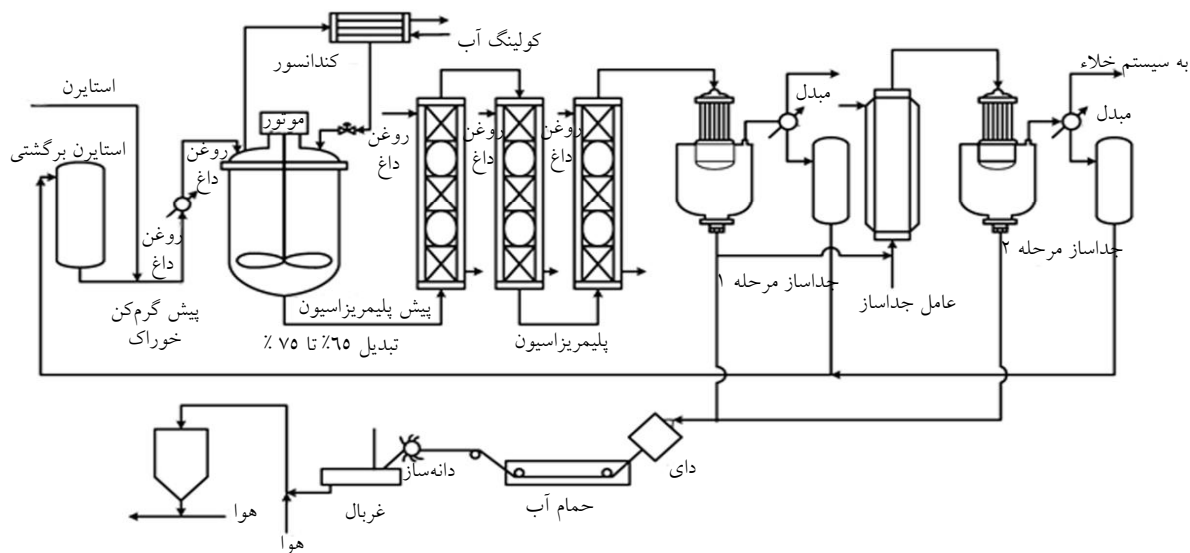
فرایند دوم: شکل ۲ فرایند صنعتی دیگری از پلیمریزاسیون توده‌ای پیوسته استایرن را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. این فرایند ارزش افزوده بیشتری در مقایسه با فرایندهایی دارد که از راکتورهای پیوسته هم‌زن‌دار متداول بهره می‌گیرند. این فرایند توسط Chen برای تولید پلی‌استایرن شفاف با ظرفیت 5682 kg/h طراحی شده است. فرایندهایی نظیر NSCC/UOP^۱ برگرفته از همین فرایند هستند [۱].

صورت جداگانه بررسی شده و در برخی هم عملکرد دو یا چند راکتور در یک فرایند بررسی شده است [۱۰-۱۵]. Almeida و همکارانش یک مدل ریاضی برای پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد استایرن به منظور پیش‌بینی رفتار یک فرایند پیوسته در حالت‌های پایا و ناپایا ارائه کردند. این محققین دو راکتور خود سردکننده را که به صورت سری در یک واحد صنعتی پلیمریزاسیون محلولی استایرن قرار داشتند، مدل کردند. مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های واحد صنعتی در مقادیر درصد تبدیل، متوسط وزن مولکولی، شاخص پراکندگی PDI، شاخص جریان مذاب MFI و خواص حرارتی برای گریدهای مختلف نشان داد که مدل به خوبی قادر به پیش‌بینی هر کدام از این خواص می‌باشد [۱۰]. Makwana و همکارانش مدل‌سازی و شبیه‌سازی پلیمریزاسیون توده‌ای استایرن را برای دو راکتور لوله‌ای که به صورت سری عمل می‌کردند، انجام دادند. نتایج مدل به خوبی با داده‌های صنعتی در شرایط عملیاتی مختلف مطابقت می‌کرد [۱۱]. Yoon پلیمریزاسیون محلولی رادیکال آزاد استایرن در یک فرایند دو مرحله‌ای را مورد مطالعه قرار داد و این فرایند آزمایشگاهی را در حالت ناپایا شبیه‌سازی کرد که هم‌خوانی خوبی بین مدل و داده‌های آزمایشگاهی به دست آورد. همچنین او نتیجه گرفت که اضافه کردن راکتور پیش پلیمریزاسیون تقریباً اثری روی عملکرد راکتور لوله‌ای ندارد [۱۲]. Costa و همکارانش یک مدل ریاضی برای پلیمریزاسیون استایرن در یک راکتور لوله‌ای برای شرایط پایا ارائه کردند و از مدل به دست آمده برای بهینه‌سازی شرایط پایای این راکتور استفاده نمودند [۱۳]. از دیگر مقالاتی که در زمینه شبیه‌سازی پلیمریزاسیون استایرن در راکتورهای لوله‌ای به چاپ رسیده می‌توان به کارهای Nogueira و همکارانش در سال ۲۰۰۴ و Yoon و Choi در سال ۱۹۹۶ اشاره کرد [۱۴ و ۱۵].

در زمینه بهینه‌سازی، Gao و همکارانش فرایندهای متداول بهینه‌سازی پلیمریزاسیون استایرن را از مجلات مختلف جمع‌آوری نمودند و ضمن توضیح سینتیک پلیمریزاسیون استایرن با آغازگر تک عاملی و دو عاملی بیان کردند که به کمک ترکیب یک پروفیل دمایی مناسب و انتخاب آغازگر تک عاملی یا دو عاملی می‌توان ضمن



شکل ۱- فرایند پیوسته برج [۱۷]



شکل ۲- فرایند تولید پیوسته پلی استایرن شفاف به روش پلیمریزاسیون توده‌ای [۱]

راکتور پیوسته همزن‌دار خود سردکننده با سیستم انتقال حرارت بیرونی (کندانسور) و بهره‌گیری از فرایند جوشش (تبخیر و میعان) امکان رسیدن به درصد تبدیل تا ۷۰٪ وجود دارد. در فرایند اول طول راکتور لوله‌ای در مقایسه با راکتور لوله‌ای فرایند دوم خیلی کوتاه‌تر است و برعکس شعاع آن بزرگتر است. همین عوامل باعث می‌شود تا حرارت حاصل از پلیمریزاسیون به خوبی در راکتور دفع نشود.

مدل‌سازی

مکانیسم سینتیکی پلیمریزاسیون حرارتی به کار رفته برای هر دو فرایند، در جدول ۲ ارائه شده که مشابه با مکانیسم به کار رفته توسط Hui و Hamielec می‌باشد [۱۸].

در این فرایند مونومر در یک راکتور پیوسته همزن‌دار خود سردکننده در دمای ثابت T_c پیش پلیمریزه می‌شود و فرایند پلیمریزاسیون در یک راکتور لوله‌ای ادامه می‌یابد که در این فرایند نیز راکتور لوله‌ای توسط ژاکت‌های کنترل‌کننده دما به سه بخش تقسیم می‌شود [۱].

جزئیات مربوط به راکتورهای هر یک از فرایندها در جدول ۱ آورده شده است.

تفاوت این دو فرایند در این است که در فرایند اول از راکتور همزده پیوسته معمولی با سیستم انتقال حرارت (کویل و ژاکت) استفاده شده است که به دلیل مشکلات انتقال حرارت امکان رسیدن به میزان تبدیل بالای ۳۵٪ عملی نیست [۱۷]. ولی در فرایند دوم به دلیل استفاده از

پایا را یک تقریب ضعیف می‌سازد [۱۷]. راکتور لوله‌ای در هر فرایند یک راکتور جریان قالبی (PFR) فرض می‌شود. با توجه به مکانیسم بیان شده و توضیحات فوق، معادلات موازنه جرم و ممان‌های رادیکال‌های زنده و پلیمر مرده برای راکتور پیوسته هم‌زن دار در دمای ثابت T_c به صورت هشت معادله جبری غیر خطی به دست می‌آید [۱۷].

$$M = M_0 - \frac{V_c}{Q^2} k_p M \lambda_0 \quad (۱)$$

$$R_1 = \frac{V_c}{Q^2} \left[\frac{2k_i M^3}{Q} - k_p R_1 M - k_t R_1 \lambda_0 + k_{fm} M (\lambda_0 - R_1) \right] \quad (۲)$$

$$\lambda_0 = \frac{V_c}{Q^2} \left[\frac{2k_i M^3}{Q} - k_t \lambda_0^2 \right] \quad (۳)$$

$$\lambda_1 = \frac{V_c}{Q^2} \left[\frac{2k_i M^3}{Q} + k_p M \lambda_0 + k_{fm} M \lambda_0 - (k_t \lambda_0 \lambda_1 - k_{fm} M \lambda_1) \right] \quad (۴)$$

$$\lambda_2 = \frac{V_c}{Q^2} \left[\frac{2k_i M^3}{Q} + 2k_p \lambda_1 M + k_p \lambda_0 M + k_{fm} M \lambda_0 - (k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{fm} M \lambda_2) \right] \quad (۵)$$

$$\mu_0 = \frac{V_c}{Q^2} \left[\frac{k_t}{2} \lambda_0^2 + k_{fm} M (\lambda_0 - R_1) \right] \quad (۶)$$

$$\mu_1 = \frac{V_c}{Q^2} \left[k_t \lambda_1 \lambda_0 + k_{fm} M (\lambda_1 - R_1) \right] \quad (۷)$$

$$\mu_2 = \frac{V_c}{Q^2} \left[k_t (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fm} M (\lambda_2 - R_1) \right] \quad (۸)$$

$$Q = W_M \left[\frac{M}{\rho_M} + \frac{(M_0 - M)}{\rho_P} \right] \quad (۹)$$

جدول ۱- جزئیات مربوط به راکتورها در هر فرایند [۱ و ۱۷]

پارامتر	فرایند اول	فرایند دوم
M_0 (mol.s ⁻¹)	۰/۰۵۹۳	۱۴/۵۹۵۷
V_c (m ³)	۱/۳۷۰	۲۱/۲۳
L_T (m)	۶	۷۳/۱۴
r (m)	۰/۳۷۵	۰/۱۲۷

نتایج آزمایشگاهی این محققین نشان داده است که پلیمریزاسیون استایرن به روش رادیکالی آزاد باعث تسریع سرعت پلیمریزاسیون طی واکنش می‌شود و این به معنی وجود اثر ژل است. این پدیده همچنین توسط Husian و Hamielec در سال ۱۹۷۸ نیز مورد بررسی قرار گرفت که روابط آن در جدول ۳ آورده شده است [۱۸ و ۱۹].

موازنه جرم و معادلات ممان مربوط به راکتورهای پیوسته هم‌زن دار و لوله‌ای برای هر دو فرایند مشابه است. شبیه‌سازی بدون در نظر گرفتن فرض حالت شبه پایا (Quasi-Steady-State) انجام می‌شود، زیرا در پلیمریزاسیون استایرن اثر ژل بسیار مهم است. زنجیره‌های شروع‌کننده که در ژل قرار گرفته‌اند در پلیمریزاسیون بی‌تأثیر هستند و این عامل باز دارنده اختتام، موجب تجمع رادیکال‌ها در مخلوط واکنش می‌شود که همین مسأله فرض حالت شبه

جدول ۲- مکانیسم پلیمریزاسیون حرارتی استایرن [۱۹]

واکنش	مرحله پلیمریزاسیون
(۱) $S + S \xrightleftharpoons{k_1} AH$ (۲) $S + S \xrightleftharpoons{k_2} Ph\dot{C}HCH_2 CH_2\dot{C}HPh$ (۳) $Ph\dot{C}HCH_2 CH_2\dot{C}HPh \xrightarrow{k_{cyc}} 1,2_diphenyl_cyclobutanes$ (۴) $S + AH \xrightarrow{k_i} Ph\dot{C}HCH_3(\dot{M}) + (\dot{A})$ (۵) $S + AH \xrightarrow{k_c} Trimer$ (۶) $\dot{A} \xrightarrow{Aromatization} (\dot{A})$ (۷) $\dot{A} + S \xrightarrow{k_A} R_1$ (۸) $\dot{M} + S \xrightarrow{k_B} R_1$	شروع
(۹) $R_r + S \xrightarrow{k_p} R_{r+1}$	انتشار
(۱۰) $R_r + R_s \xrightarrow{k_t} P_{r+s}$ (۱۱) $R_r + S \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1$	اختتام

جدول ۳- مقادیر استفاده شده برای مدل سازی

پارامترها و روابط مورد استفاده در مدل سازی	مرجع
$\rho_M = 924 - 0.918(T - 273.1)$, kg/m ³	۱۷
$\rho_p = 1084.8 - 0.605(T - 273.1)$, kg/m ³	۱۷
$k_p = 1.051 \times 10^4 \exp\left(-\frac{3557}{T}\right)$, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	۱۷
$k_p = 1.051 \times 10^4 \exp\left(-\frac{3557}{T}\right)$, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	۱۷
$k_{fm} = k_{fm0} - Bk_p x$; $k_{fm0} = 2.31 \times 10^3 \exp\left(-\frac{6377}{T}\right)$, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	۱۷
$B = 1.013 \times 10^{-3} \log_{10}\left(\frac{473.12 - T}{202.5}\right)$ for $T < 473K$; $B = -\frac{0.01E_1}{1+2E_1}$; $E_1 = 0.9755 \exp\left[-12180\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{473}\right)\right]$ for $T \geq 473K$;	۱
$k_t = k_{t0} \exp[-2(A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3)]$, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	۱۷
$k_{t0} = 1.225 \times 10^6 \exp\left(-\frac{844}{T}\right)$, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	۱۷
$A_1 = 2.57 - 5.05 \times 10^{-3} T$; $A_2 = 9.56 - 1.76 \times 10^{-2} T$; $A_3 = -3.03 + 7.85 \times 10^{-3} T$	۱۷
$W_M = 0.10414$, kg/mol; $c_p = 1.884 \times 10^3$, Jkg ⁻¹ K ⁻¹ ; $\Delta H = -6.7 \times 10^5$, J/kg	۱
$Re = \frac{\rho u_0 (2R)}{\mu}$; $Pr = \frac{c_p \mu}{k}$	۱
$\mu = \exp\{-13.04 + 2013/T + Mw^{0.18} [3.915x - 5.437x^2 + (0.623 + 1386/T)x^3]\}$	۱
$(UL)_{c,ref} = 47.88$, W m ⁻¹ K ⁻¹ ; $T_{c,ref} = 354$, K; $x_{c,ref} = 0.3317$; $M_{w,c,ref} = 1.083 \times 10^6$, kg/kmol	۱۷
$k_s = 4.187 \times 10^{-2} [2.72 - 2.8 \times 10^{-3} (T - 423) + 1.6 \times (T - 423)^2]$, W m ⁻¹ K ⁻¹	۱
$k_{ps} = 4.187 \times 10^{-2} [2.93 + 5.17 \times 10^{-3} (T - 353)]$, W m ⁻¹ K ⁻¹	۱
$k = k_s (1-x) + k_{ps} x$, m W ⁻¹ K ⁻¹	۱

۱- از انتقال جرم و حرارت نفوذی صرف نظر شده است.

۲- سرعت های زاویه ای و شعاعی ناچیز فرض شده اند.

۳- از تغییرات سرعت در جهت طولی صرف نظر شده است.

$$\frac{dM}{dz} = -\frac{Ac}{Q^2} k_p M \lambda_0 \quad (11)$$

$$\frac{dR_1}{dz} = \frac{Ac}{Q^2} \left[\frac{2k_i M^3}{Q} - k_p R_1 M - k_t R_1 \lambda_0 + k_{fm} M (\lambda_0 - R_1) \right] \quad (12)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dz} = \frac{Ac}{Q^2} \left\{ \frac{2k_i [M]^3}{Q} - k_t [\lambda_0]^2 \right\} \quad (13)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dz} = \frac{Ac}{Q^2} \left\{ \frac{2k_i M^3}{Q} + 2k_p \lambda_1 M + k_p \lambda_0 M + k_{fm} M \lambda_0 - (k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{fm} M \lambda_2) \right\} \quad (14)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dz} = \frac{Ac}{Q^2} \left\{ \frac{2k_i M^3}{Q} + 2k_p \lambda_1 M + k_p \lambda_0 M + k_{fm} M \lambda_0 - (k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{fm} M \lambda_2) \right\} \quad (15)$$

$$\frac{d\mu_0}{dz} = \frac{Ac}{Q^2} \left\{ \frac{k_t}{2} \lambda_0^2 + k_{fm} M (\lambda_0 - R_1) \right\} \quad (16)$$

$$x = 1 - \frac{M}{M_0} \quad (10)$$

معادلات ۹ و ۱۰ نیز از معادلات لازم برای شبیه سازی هستند. از حل هم زمان معادلات جبری بالا، مقادیر R_1 و Q ($k=1,2,3$) μ_k, λ_k محاسبه می شود.

با نوشتن موازنه جرم و معادلات ممان های رادیکال های زنده و پلیمر مرده برای راکتور لوله ای در هر فرایند نیز هشت معادله دیفرانسیلی معمولی به دست می آید. برای به دست آوردن معادلات راکتور لوله ای، باید موازنه جرم در مختصات استوانه ای نوشته شود. مطالعات و تحقیقات Wallis و همکارانش نشان داد که حذف ترم نفوذ شعاعی منومر و آغازگر، اثر ناچیزی بر نتایج مدل دارد و می توان از آن صرف نظر کرد [۲۰]. این معادلات با در نظر داشتن فرضیات زیر به دست می آیند [۱۷].

از پارامترهای مجهول (M, R_1, λ_k, μ_k و $Q(k=1,2,3)$ و X) در ابتدای راکتور لوله‌ای همان مقادیر محاسبه شده در راکتور پیوسته همزن‌دار است و مقادیر آنها نیز مشخص می‌باشد، هر معادله دیفرانسیلی یک مسأله مقدار اولیه را تشکیل می‌دهد. از حل هم‌زمان این معادلات دیفرانسیلی با معادلات متوسط وزنی و عددی جمعی وزن‌های مولکولی روابط زیر به دست می‌آید [۱۷].

$$M_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \times W_M \quad (24)$$

$$M_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \times W_M \quad (25)$$

بنابراین به کمک داده‌های جدول ۳، می‌توان درجه تبدیل واکنش، دمای راکتور، متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی را برای محصول خروجی از راکتورهای پیوسته همزن‌دار و در مقاطع طولی مختلف از راکتورهای لوله‌ای محاسبه نمود.

بهینه‌سازی فرایندها

واکنش پلیمریزاسیون استایرن موجب می‌شود که ویسکوزیته مخلوط واکنش به شدت با درجه تبدیل افزایش یابد. این عامل، اختلاط را برای مخلوط واکنش مشکل می‌کند و مانع از پخش مؤثر گرما می‌شود. چنین حالتی در درصد تبدیل بالاتر از ۳۵٪ برای راکتور پیوسته همزن دار با سیستم سرمایشی ژاکت و لوله‌های خنک کننده داخلی اتفاق می‌افتد. کمینه مقدار درصد تبدیل برای اینکه به کارگیری راکتور همزن‌دار با سیستم سرمایشی ژاکت و کوئل مقرون به صرفه باشد، ۳۰٪ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین درصد تبدیل در راکتور همزن دار به بازه ۳۰ تا ۳۵٪ محدود می‌شود [۱۷]. برای آنکه این شرط در بهینه‌سازی لحاظ شود، ابتدا بررسی می‌شود که به ازای چه دماهایی درصد تبدیل‌های ذکر شده به دست می‌آید، سپس از همین دماها به عنوان قیدهای حد بالا و حد پایین در بهینه‌سازی استفاده می‌گردد. در فرایند دوم، چون از یک راکتور همزن دار خود سرد کننده استفاده شده، امکان پلیمریزاسیون تا درجه تبدیل بالاتری نسبت به راکتورهای همزن دار معمولی وجود دارد. زیرا در راکتورهای خود سرد کننده به جای استفاده از ژاکت سرد کننده یا لوله‌های

$$\frac{d\mu_1}{dz} = \frac{A_c}{Q^2} \{k_t \lambda_1 \lambda_0 + k_{fm} M (\lambda_1 - R_1)\} \quad (17)$$

$$\frac{d\mu_2}{dz} = \frac{A_c}{Q^2} \{k_t (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fm} M (\lambda_2 - R_1)\} \quad (18)$$

اما علاوه بر موازنه جرم و معادلات ممان، موازنه انرژی هم برای راکتور لوله‌ای لازم است. تا اینجا کلیه معادلات بیان شده برای هر دو فرایند یکسان بود، در حالی که معادلات حاصل از موازنه انرژی برای راکتورهای لوله‌ای برای دو فرایند متفاوت است. تفاوت این معادلات در نحوه محاسبه ضریب انتقال حرارت است. برای فرایند اول Bhat و همکارانش به کمک داده‌های صنعتی موجود از همین فرایند، ضریب انتقال حرارت کلی را برحسب واحد طول راکتور لوله‌ای (UL) به دست آوردند که نحوه محاسبه آن به طور کامل گزارش شده است [۱۷].

$$\frac{(UL)}{(UL)_{c,ref}} = \left(\frac{x_{c,ref}}{x}\right)^{0.893} \left(\frac{M_{W,c,ref}}{M_W}\right)^{0.19\beta} \cdot \exp\left\{218.5 \left[\frac{\exp(2.4x_{c,ref})}{T_{c,ref}} - \frac{\exp(2.4x)}{T}\right]\right\} \quad (19)$$

$$\beta=1 \quad \text{if } M_W \leq 40,000/x$$

$$\beta=3.4 \quad \text{if } M_W > 40,000/x$$

از موازنه انرژی در حالت پایا برای یک راکتور لوله‌ای رابطه زیر حاصل می‌شود [۱۷]:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{A_c}{Q \rho_0 C_v} \left[-\frac{\Delta H k_p \lambda_0 M}{Q^2} - \frac{U}{\pi r^2 L} (T - T_{wi}) \right] \quad (20)$$

در معادله بالا به جای مقدار $\frac{U}{L}$ مقدار (UL)، یعنی ضریب انتقال حرارت کلی برحسب واحد طول راکتور را قرار می‌دهیم تا رابطه نهایی به صورت زیر درآید [۱۷]:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{A_c}{Q \rho_0 C_v} \left[-\frac{\Delta H k_p \lambda_0 M}{Q^2} - \frac{(UL)}{\pi r^2} (T - T_{wi}) \right] \quad (21)$$

و در فرایند دوم ضریب انتقال حرارت توسط رابطه زیر تخمین زده می‌شود [۱۳].

$$Nu = \frac{h(2R)}{k} = 2.6(RePr)^{0.35} \quad (22)$$

$$h = \frac{k(2R)}{2.6(RePr)^{0.35}} \quad \text{یا}$$

بنابراین معادله توزیع دما برای راکتور لوله‌ای در فرایند دوم طبق رابطه زیر بیان می‌شود [۱۳].

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{A_c}{Q \rho_0 C_v} \left[-\frac{\Delta H k_p \lambda_0 M}{Q^2} - \frac{2h}{R} (T - T_{wi}) \right] \quad (23)$$

با اضافه کردن معادله ۲۱ و ۲۳ به معادلات دیفرانسیلی ۱۱ تا ۱۸ در هر فرایند برای راکتورهای لوله‌ای ۹ معادله دیفرانسیلی به دست می‌آید. از آنجایی که مقدار هر کدام

هدف، لازم به توضیح است که این توابع در حالت‌های دوم تا چهارم به گونه‌ای تعریف می‌شود که دمای بهینه را برای تولید سه گرید متداول پلی استایرن (گرید با مقاومت حرارتی بالا (high heat)، گرید با جریان یابی متوسط (medium flow) و گرید جریان یابی آسان (easy flow) مشخص کند. مشخصات این گریدها در جدول ۵ ارائه شده است. البته باید توجه داشت که برای حالت‌های دوم تا چهارم، از یک تابع هدف استفاده می‌شود و فقط مقدار مطلوب برای متوسط عددی وزن مولکولی در آنها متفاوت است.

حالت اول- در این حالت تابع هدف به گونه‌ای تعریف می‌شود که مقدار درجه تبدیل حداکثر و مقدار شاخص پراکندگی توزیع جرم مولکولی حداقل شود.

$$Y = w_1(1 - x_f) + w_2 \left(\frac{PDI_f}{5} \right)^2 \quad (26)$$

حالت دوم- این بار تابع هدف طوری تعریف می‌شود که ضمن حداکثر شدن درجه تبدیل نهایی و حداقل شدن شاخص پراکندگی، مقدار متوسط عددی وزن مولکولی نیز به مقدار ۱۳۰۰۰۰ نزدیک شود.

$$Y = w_1(1 - x_f) + w_2 \left(1 - \frac{130000}{M_{nf}} \right)^2 + w_3 \left(\frac{PDI_f}{5} \right)^2 \quad (27)$$

حالت سوم- در این حالت تابع هدف مشابه حالت قبل است، با این تفاوت که در اینجا مقدار متوسط عددی وزن مولکولی به مقدار ۹۲۰۰۰ نزدیک می‌شود.

$$Y = w_1(1 - x_f) + w_2 \left(1 - \frac{92000}{M_{nf}} \right)^2 + w_3 \left(\frac{PDI_f}{5} \right)^2 \quad (28)$$

ماریچ داخلی، از سردسازی با تبخیر استفاده می‌شود. در این تکنیک دفع گرما، گرمای واکنش توسط تبخیر فاز مایع که یک تغییر فاز گرماگیر است و نسبت به انتقال حرارت هدایتی و جابجایی سریع‌تر روی می‌دهد، دفع می‌شود از این روش زمانی استفاده می‌شود که خطر گریز دمایی با شیوه‌های معمول سردسازی وجود داشته باشد. یکی از مهم‌ترین مزایای راکتورهای خودسرد کننده، این است که سطح انتقال حرارت توسط اندازه راکتور محدود نمی‌شود، زیرا مبدل حرارتی در اندازه‌های مختلف قابل طراحی است. حدود بالا و پایین دمای راکتور در دو فرآیند مذکور که در بهینه‌سازی استفاده شده، در جدول ۴ آورده شده است. در این مقاله از روش الگوریتم ژنتیک^۱ برای بهینه‌سازی استفاده شده است. برای بهینه‌کردن دمای راکتور پیوسته همزن‌دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای در هر فرآیند، توابع هدفی تعریف می‌کنیم که پارامترهای مورد نظر ما را حداکثر یا حداقل کند. بسته به اینکه کدامیک از مشخصه‌های محصول اهمیت داشته باشد، می‌توان توابع هدف متفاوتی تعریف کرد. همچنین می‌توان تابع هدف را به گونه‌ای تعریف نمود که به طور هم‌زمان، چند پارامتر را حداکثر یا حداقل کرده و یا اینکه پارامتری را به مقدار مشخصی نزدیک کند. به همین منظور چندین تابع هدف تعریف می‌شود تا بهینه‌سازی در حالت‌های مختلف بر روی هر کدام از فرایندها انجام شود. قبل از تعریف توابع

جدول ۴- حدود بالا و پایین دمای راکتورها که در بهینه‌سازی استفاده شده است

							دمای راکتورها (K)	
۴۳۸	۴۳۸	۴۰۸	۴۰۸	۳۷۶	۳۷۰	۳۵۲/۵۱	حد پایین دما	فرایند اول
۴۶۳	۴۶۳	۴۳۸	۴۳۸	۳۷۶	۳۸۰	۳۵۵/۲۴	حد بالای دما	
-	-	-	۴۱۳	۴۱۳	۴۱۳	۴۱۳	حد پایین دما	فرایند دوم
-	-	-	۴۵۳	۴۵۳	۴۵۳	۴۳۱	حد بالای دما	

جدول ۵- مشخصات گریدهای متداول تجاری [۱]

PDI	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	نوع گرید تجاری
۲/۳۱	۱۳۰۰۰۰	۳۰۰۰۰۰	گرید با مقاومت حرارتی بالا (high heat)
۲/۴۵	۹۲۰۰۰	۲۲۵۰۰۰	گرید جریان یابی متوسط (medium flow)
۲/۹۵	۷۴۰۰۰	۲۱۸۰۰۰	گرید جریان یابی آسان (easy flow)

وزنی وزن مولکولی، درجه تبدیل و شاخص پراکندگی به خوبی با نتایج شبیه‌سازی وی مطابقت داشت. در این کار برای شبیه‌سازی هر دو فرایند از روش ممان‌های جمعی استفاده شده که با شبیه‌سازی Bhat مشابه است، ولی در فرایند دوم، Chen شبیه‌سازی را به کمک روش ممان‌های لحظه‌ای انجام داده که نسبت به روش ممان‌های جمعی معادلات کمتر و به تبع آن دقت کمتری دارد. به همین دلیل اندکی اختلاف بین نتایج شبیه‌سازی این کار و نتایج وی وجود دارد (جدول ۶).

از آنجایی‌که در پلیمریزاسیون حرارتی، دما نقش مهمی در خواص محصول نهایی دارد، در اینجا به کمک مدل‌های به دست آمده برای هر فرایند در حالت پایا، اثر دما بر خواص محصول تولید شده مورد بررسی قرار می‌گیرد. در هر فرایند، با تغییر دما در راکتورهای پیوسته هم‌زن‌دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، امکان تغییر خواص پلیمر تولید شده وجود دارد. در فرایند اول به کمک مدل، خواص پلیمر تولید شده به ازای تغییرات دمای راکتور پیوسته هم‌زن‌دار و دمای شش ناحیه دمایی راکتور لوله‌ای مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۷ ارائه شده است. با بررسی این نتایج مشخص می‌شود که با وجود تغییرات دمایی زیاد از ۳۷۸ تا ۴۵۳ K، درجه تبدیل منومر از ۰/۹۹۲۹ به ۰/۹۹۵۷ و متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی به ترتیب از ۱۸۵۶۰۰ kg/kmol به ۶۱۶۷۰۰ kg/kmol و ۱۸۷۶۰۰ kg/kmol به ۶۱۴۷۰۰ kg/kmol افزایش یافته و تغییرات خواص بسیار اندک است. همچنین تغییر شاخص پراکندگی وزن مولکولی از ۳/۲۲۸ تا ۳/۳۱۱ می‌باشد. برای فرایند دوم نیز به صورت مشابه، تغییرات خواص پلیمر تولیدی با تغییرات دما در راکتور پیوسته هم‌زن‌دار خود سردکننده و سه ناحیه دمایی راکتور لوله‌ای بررسی شد که نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی در جدول ۸ ارائه شده است. با بررسی این نتایج مشخص می‌شود که با تغییرات دمایی از ۴۲۳ تا ۴۵۳ K، درجه تبدیل منومر از ۰/۸۹۰ تا ۰/۹۳۷۵، متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی به ترتیب از ۷۸۸۰۰ kg/kmol تا ۱۱۳۶۰۰ kg/kmol و از ۲۲۷۵۰۰ kg/kmol تا ۲۴۶۴۰۰ kg/kmol و شاخص پراکندگی از ۲/۱۵۵ تا ۳/۰۶ تغییر می‌کند.

حالت چهارم- در این حالت نیز تابع هدف مشابه حالت‌های دوم و سوم است، با این تفاوت که این تابع شرایط را طوری بهینه می‌کند که متوسط عددی وزن مولکولی به مقدار ۷۴۰۰۰ نزدیک شود.

$$Y = w_1(1 - x_f) + w_2 \left(1 - \frac{74000}{M_{nf}}\right)^2 + w_3 \left(\frac{PDI_f}{5}\right)^2 \quad (29)$$

w_1 ، w_2 و w_3 وزن استفاده شده در توابع هدف بهینه‌سازی هستند که با هم برابر بوده و مقدار آنها برابر $\frac{1}{3}$ است. نتایج حاصل از این بهینه‌سازی برای هر فرایند مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

مقایسه نتایج حاصل از آنالیز حساسیت برای دو فرایند

هرچند راکتورهای مورد استفاده در هر دو فرایند به نظر مشابه می‌آیند، اما تفاوت ساختاری راکتورها عملکرد فرایندها را متفاوت می‌کند. در فرایند اول از راکتور پیوسته هم‌زن دار معمولی و در فرایند دوم از راکتور خود سرد کننده استفاده شده است. نسبت طول به قطر راکتور لوله‌ای در فرایند اول نسبت به فرایند دوم خیلی کمتر است. با مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی می‌توان اثر هر کدام از این تفاوت‌ها را بر روی محصول نهایی مورد بررسی قرار داد. در این کار انعطاف‌پذیری دو فرایند ذکر شده برای تولید گریدهای مختلف پلی استایرن با تغییر شرایط عملیاتی در محدوده ظرفیت ارائه شده توسط شرکت‌های تحت لیسانس، مورد بررسی قرار می‌گیرد. به همین منظور در ادامه، آنالیز حساسیت از طریق شبیه‌سازی و بهینه‌سازی برای هر دو فرایند انجام می‌شود.

نتایج شبیه‌سازی برای فرایند اول که در جدول ۶ ارائه شده، هم‌خوانی خوبی با نتایج شبیه‌سازی ارائه شده توسط Bhat و همکارانش در مقادیر متوسط وزن مولکولی عددی، درجه تبدیل و شاخص پراکندگی وزن مولکولی نشان داد. همچنین نتایج به دست آمده از این شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی موجود از این فرایند نیز مطابقت داشت (جدول ۷) [۱۷]. همان گونه که قبلاً ذکر شد، فرایند دوم توسط Chen طراحی و مدل‌سازی شده است که برای این فرایند نیز نتایج شبیه‌سازی در مقادیر متوسط عددی و

جدول ۶- مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج سایر محققین

فرایند دوم			فرایند اول			بخش های فرآیند
درصد خطای نسبی	نتایج شبیه سازی در این پروژه	نتایج شبیه سازی Chen	درصد خطای نسبی	نتایج شبیه سازی در این پروژه	نتایج شبیه سازی Bhat	
-	۴۳۳	۴۲۳	-	۳۵۴	۳۵۴	$T_c(K)$
-	۴۳۳	۴۳۳	-	۳۷۸	۳۷۸	$T_{w1}(K)$
-	۴۳۳	۴۳۳	-	۳۷۸	۳۷۸	$T_{w2}(K)$
-	۴۳۳	۴۳۳	-	۴۲۳	۴۲۳	$T_{w3}(K)$
-	-	-	-	۴۲۳	۴۲۳	$T_{w4}(K)$
-	-	-	-	۴۵۳	۴۵۳	$T_{w5}(K)$
-	-	-	-	۴۵۳	۴۵۳	$T_{w6}(K)$
خواص محصول						
۱/۴۳	۰/۶۹۸۱	۰/۷۰۸۲	۰	۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	X_c
۰/۱۱	۰/۸۹۶۱	۰/۸۹۶۰	۰	۰/۹۹۴۸	۰/۹۹۴۸	X_f
۲/۲۳	۰/۱۵۷	۲/۱۱	۰	۳/۲۹۵	۳/۲۹۵	PDI_f
۳/۱۵	۱/۱۳۶	۱/۱۷۳	۰	۱/۸۷۰	۱/۸۷۰	$Mn_f 10^{-5}$
۰/۹۳	۲/۴۵	۲/۴۷۳	-	۶/۱۵۷	-	$Mw_f 10^{-5}$

جدول ۷- نتایج حاصل از شبیه سازی فرایند اول برای دماهای متفاوت راکتورها

Run7	Run6	Run5	Run4	Run3	Run2	Run1	شبیه سازی پایه	مقادیر صنعتی	بخش های فرآیند
۳۵۴	۳۵۴	۳۵۴	۳۵۴	۳۵۴	۳۵۴	۳۵۰	۳۵۴	۳۵۵-۳۵۳	$T_c(K)$
۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۸۳-۳۷۳	$T_{w1}(K)$
۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۷۸	۳۸۳-۳۷۳	$T_{w2}(K)$
۴۵۳	۴۲۳	۳۷۸	۴۲۳	۳۷۸	۳۷۸	۴۲۳	۴۲۳	۴۲۳	$T_{w3}(K)$
۴۵۳	۴۲۳	۴۵۳	۴۲۳	۴۲۳	۳۷۸	۴۲۳	۴۲۳	۴۲۳	$T_{w4}(K)$
۴۵۳	۴۲۳	۴۵۳	۴۳۳	۴۲۳	۳۷۸	۴۵۳	۴۵۳	۴۵۳	$T_{w5}(K)$
۴۵۳	۴۲۳	۴۵۳	۴۳۳	۴۲۳	۳۷۸	۴۵۳	۴۵۳	۴۵۳	$T_{w6}(K)$
خواص محصول									
۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	۰/۳۳۱۷	۰/۲۵۲۳	۰/۳۳۱۷	-	X_c
۰/۹۹۵۷	۰/۹۹۵۳	۰/۹۹۴۵	۰/۹۹۴۶	۰/۹۹۳۷	۰/۹۹۲۹	۰/۹۹۴۹	۰/۹۹۴۸	-	X_f
۳/۳۰۳	۳/۲۹۹	۳/۲۹۳	۳/۲۹۴	۳/۲۸۷	۳/۲۲۸	۳/۳۱۱	۳/۲۹۵	-	PDI_f
۱/۸۶۳	۱/۸۶۶	۱/۸۷۱	۱/۸۷	۱/۸۷۴	۱/۸۷۶	۱/۸۵۶	۱/۸۷۰	۸۷۰/۱	$Mn_f 10^{-5}$
۶/۱۵۲	۶/۱۵۵	۶/۱۶۰	۶/۱۵۹	۶/۱۶۴	۶/۱۶۸	۶/۱۴۷	۶/۱۵۷	-	$Mw_f 10^{-5}$
۴۶۶/۸	۴۶۶/۸	۴۶۶/۸	۴۶۶/۸	۴۶۶/۷۹	۴۶۶/۷۹	۴۶۶/۵۷	۴۶۶/۷۹	-	$T_{max}(K)$

تغییر زیادی ایجاد کرد.

در فرایند اول، پروفیل دما در راکتور لوله‌ای دارای یک نقطه بیشینه بوده که مطابق جدول ۷، این بیشینه دما در طول راکتور لوله‌ای (T_{max}) با تغییر دمای راکتورهای پیوسته همزن دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای تغییر محسوسی نمی‌کند. این مسأله نشان می‌دهد که در این راکتور با وجود شش ناحیه سرمایشی، گریز دمایی اتفاق می‌افتد. به همین دلیل در این فرایند امکان تولید محصولات مختلف نیست، زیرا نمی‌توان پروفیل دما در راکتور لوله‌ای را کنترل نمود. در فرایند دوم با تغییر دمای راکتور پیوسته همزن دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، پروفیل دما و دمای بیشینه تغییر کرده و به دنبال آن خواص محصول نیز تغییر می‌کند.

مقایسه عملکرد دو فرایند در شرایط بهینه

در قسمت بهینه‌سازی برای تولید گریدهای معینی از پلی‌استایرن، چهار تابع هدف مختلف تعریف شد و دماهای بهینه برای راکتورها در هر فرایند به دست آمد. اکنون به کمک مدل‌های ارائه شده برای هر فرایند عملکرد هر فرایند در شرایط بهینه مورد بررسی قرار می‌گیرد که نتایج آن در جدول ۹ آورده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، در حالت اول بهینه‌سازی می‌توان گفت که اهداف مورد نظر تا حدود زیادی برای هر کدام از فرایندها برآورده شده است.

همان گونه که از توضیحات و داده‌های جداول ۷ و ۸ مشخص است، در فرایند اول با تغییر دما در راکتور پیوسته همزن دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، خواص پلیمر به میزان کمی تغییر می‌کند، در حالی که در فرایند دوم تغییرات خواص پلیمر با تغییر دمای راکتور پیوسته همزن دار خود سردکننده و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای به مراتب بیشتر است. این مسأله به این معناست که در فرایند اول، امکان تولید محصولات متنوع وجود ندارد، در حالی که فرایند دوم چنین قابلیت را دارد. دلیل این امر را می‌توان به انتقال حرارت از راکتور لوله‌ای در هر فرایند مربوط دانست. در فرایند اول، طول راکتور لوله‌ای کوتاه و شعاع آن زیاد است و امکان تبادل سریع گرمای حاصل از واکنش وجود ندارد. ولی در فرایند دوم به دلیل طول زیادتر راکتور لوله‌ای و سطح انتقال حرارت بیشتر، تبادل گرما به شکل مؤثرتری صورت می‌گیرد. همچنین در فرایند اول چون راکتور پیوسته همزن دار دارای سیستم سرمایشی غیر مستقیم از طریق ژاکت و کویل‌های سرد کننده^۱ است، درجه تبدیل نباید از ۳۵٪ تجاوز نماید، زیرا امکان کنترل دمای آن وجود ندارد. بنابراین ادامه پلیمریزاسیون که حدود ۶۵٪ تا ۷۰٪ درصد است، در راکتور لوله‌ای با طول کم و شعاع زیاد اتفاق می‌افتد. در این راکتور علی‌رغم شش ناحیه سرمایشی، نمی‌توان در پروفیل دمای داخلی راکتور

جدول ۸- نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایند دوم برای دماهای متفاوت راکتورها

Run7	Run6	Run5	Run4	Run3	Run2	Run1	شبه‌سازی پایه	بخش‌های فرآیند
۴۲۳	۴۲۳	۴۲۳	۴۲۳	۴۲۳	۴۲۸	۴۱۸	۴۲۳	T_c (K)
۴۲۳	۴۲۳	۴۵۳	۴۴۳	۴۳۳	۴۳۳	۴۳۳	۴۳۳	T_{w1} (K)
۴۴۳	۴۳۳	۴۵۳	۴۴۳	۴۳۳	۴۴۳	۴۴۳	۴۴۳	T_{w2} (K)
۴۵۳	۴۵۳	۴۵۳	۴۴۳	۴۳۳	۴۵۳	۴۵۳	۴۵۳	T_{w3} (K)
خواص محصول								
۰/۶۹۸۱	۰/۶۹۸۱	۰/۶۹۸۱	۰/۶۹۸۱	۰/۶۹۸۱	۰/۷۳۵۰	۰/۶۴۹۴	۰/۶۹۸۱	X_c
۰/۹۰۱۲	۰/۸۹	۰/۹۳۷۵	۰/۹۲۰۱	۰/۸۹۶۱	۰/۹۰۱۳	۰/۹۳۲۴	۰/۹۱۳۲	X_f
۲/۳۶۸	۲/۲۲	۲/۸۶	۲/۵۷۸	۲/۱۵۷	۲/۱۵۵	۳/۰۶	۲/۴۸۶	PDI_f
۱/۰۲۲	۱/۱۱	۰/۷۹۵	۰/۹۰۷	۱/۱۳۶	۱/۰۶۳	۰/۷۸۸	۰/۹۵۵	$Mn_f 10^{-5}$
۲/۴۲۱	۲/۴۶۴	۲/۲۷۵	۲/۳۴۱	۲/۴۵	۲/۲۹۱	۲/۴۱۳	۲/۳۷۶	$Mw_f 10^{-5}$
۴۸۱/۲	۴۷۶/۵	۴۹۳/۶	۴۸۱/۵	۴۶۸/۵	۴۷۴/۴	۴۹۶/۲	۴۸۳/۱	T_{max} (K)

که نسبت به فرایند دوم بیشتر می‌باشد. مشکل جداسازی منومر واکنش نداده نیز در فرایند دوم به کمک مخازن تبخیر ناگهانی برطرف شده و جداسازی منومر واکنش نداده و ترکیبات فرار از طریق ایجاد یک افت فشار ناگهانی انجام می‌گیرد.

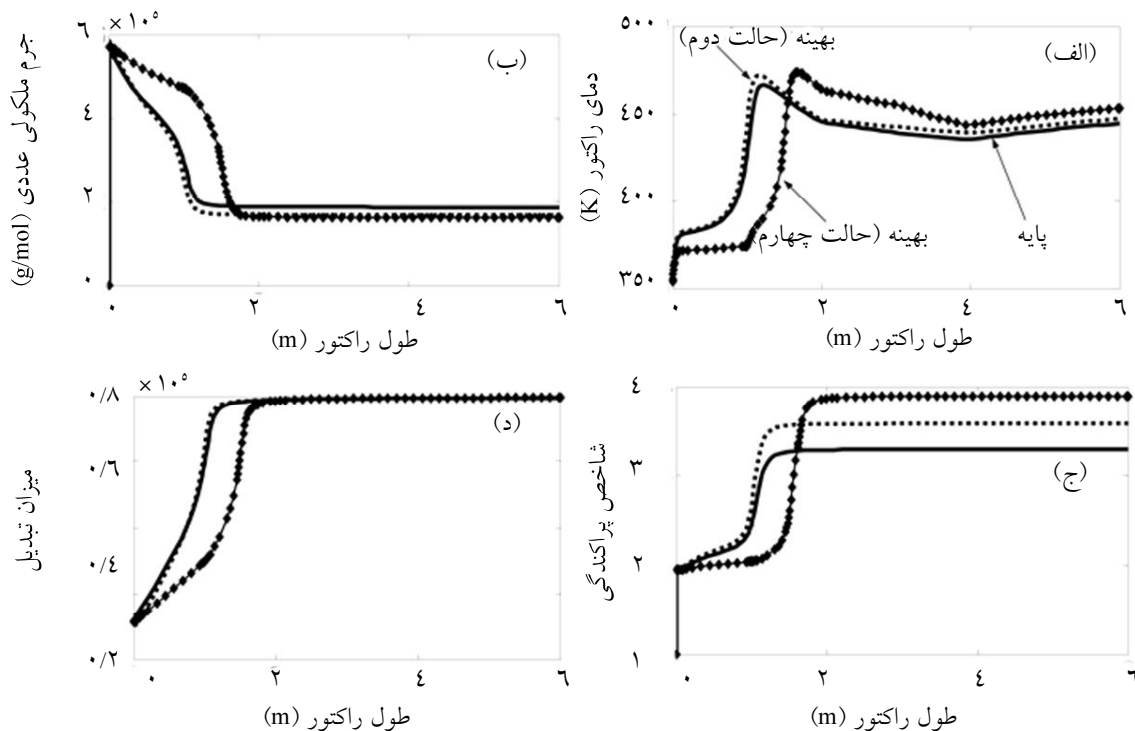
مقدار شاخص پراکندگی داده شده در جدول ۵ مقدار مطلوب مورد نظر است [۱]، ولی در عمل در راکتورهای ناپیوسته و یا فرایند اول که به درستی طراحی نشده، رسیدن به این مقادیر ممکن نیست و مقادیر شاخص پراکندگی عملاً بالاتر است. در فرایند شماره ۲ به این مقادیر از شاخص پراکندگی می‌توان دست یافت.

به منظور مشاهده تغییرات دما و درجه تبدیل در طول راکتورهای لوله‌ای در هر فرایند، نمودار هر یک از این پارامترها بر حسب طول راکتورها رسم شده است. شکل‌های ۳ الف تا د به ترتیب تغییرات دمای راکتور لوله‌ای (T)، متوسط عددی وزن مولکولی (Mn)، شاخص پراکندگی (PDI) و درجه تبدیل نهایی منومر (X) را در طول راکتور لوله‌ای فرایند اول نشان می‌دهد.

برای فرایند دوم، توزیع وزن مولکولی باریک‌تری با درجه تبدیل پایین به دست می‌آید. از آنجا که در این حالت قیدی برای متوسط وزن مولکولی در نظر گرفته نشده، نمی‌توان قضاوت درستی از عملکرد راکتورها داشت، ولی در حالت‌های دوم، سوم و چهارم با مقایسه نتایج می‌توان دریافت که فرایند اول توانایی تولید پلیمر با جرم مولکولی پایین را ندارد و تنها می‌تواند پلیمرهایی با متوسط عددی وزن مولکولی حدود 165000 kg/kmol و بالاتر از آن را تولید کند. همچنین در این فرایند توزیع وزن مولکولی همچنان پهن است و شاخص پراکندگی تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد. در حالی که در فرایند دوم نتایج حاصل از بهینه‌سازی به خوبی با اهداف بیان شده در هر حالت مطابقت دارد. همان طور که در جدول ۹ نیز دیده می‌شود، در هر کدام از حالت‌های بهینه‌سازی، ضمن کاهش شاخص پراکندگی و افزایش درجه تبدیل، متوسط عددی وزن مولکولی نیز به ارقام مورد نظر نزدیک شده است. می‌توان چنین عنوان کرد که در این فرایند با تغییر دمای راکتورها امکان تولید سه‌گريد تجاری پلی استایرن وجود دارد. مزیت فرایند اول در میزان درجه تبدیل منومر است

جدول ۹- نتایج بهینه‌سازی دمای راکتورها برای هر فرایند در چهار حالت مختلف

فرایند دوم				فرایند اول				بخش‌های فرآیند
حالت سوم	حالت دوم	حالت اول	حالت چهارم	حالت سوم	حالت دوم	حالت اول		
۴۲۲/۴۹	۴۲۸/۱۰	۴۲۳/۲۶	۴۳۰/۸۹	۳۵۳/۱۸	۳۵۲/۵۲	۳۵۲/۵۲	۳۵۴/۹۴	T_c (K)
۴۵۲/۸۷	۴۴۹/۴۴	۴۱۶/۰۸	۴۵۲/۱۲	۳۷۰/۰۱	۳۷۹/۲۶	۳۷۹/۲۵	۳۷۳/۱۶	T_{w1} (K)
۴۵۱/۸۴	۴۴۹/۹۲	۴۱۹/۰۰	۴۳۸/۳۲	۳۷۹/۶۲	۳۸۱/۲۶	۳۷۹/۷۳	۳۷۶/۰۰	T_{w2} (K)
۴۵۱/۸۲	۴۵۰/۱۴	۴۲۴/۰۵	۴۳۵/۹۶	۴۳۶/۰۷	۴۳۴/۷۷	۴۳۱/۹۱	۴۱۲/۹۹	T_{w3} (K)
—	—	—	—	۴۱۵/۸۹	۴۲۴/۸۷	۴۲۹/۸۱	۴۲۲/۲۹	T_{w4} (K)
—	—	—	—	۴۶۱/۵۱	۴۵۰/۳۹	۴۵۲/۴۸	۴۳۸/۰۰	T_{w5} (K)
—	—	—	—	۴۶۰/۷۰	۴۵۸/۰۵	۴۵۶/۳۲	۴۳۹/۵۸	T_{w6} (K)
خواص محصول								
۰/۶۹۲۴	۰/۷۳۵۶	۰/۶۹۹۰	۰/۷۵۳۶	۰/۳۱۴۰	۰/۳۰۰۲	۰/۳۰۲۳	۰/۳۵۳۱	X_c
۰/۹۳۸۲	۰/۹۲۰۲	۰/۸۴۸۶	۰/۹۰۷۲	۰/۹۹۵۵	۰/۹۹۵۲	۰/۹۹۵۳	۰/۹۹۴۰	X_f
۲/۹۱	۲/۳۸۷	۲/۰۱۹	۲/۰۷۳	۳/۵۷۲	۳/۶۲۶	۳/۵۸۲	۲/۹۶۵	PDI_f
۰/۷۸۵۹	۰/۹۲۷۲	۱/۲۸۲	۱/۰۶۱	۱/۶۹۱	۱/۶۶۲	۱/۶۸۴	۲/۱۹۴	$Mn_f 10^{-5}$
۲/۲۸۷	۲/۲۱۴	۲/۵۷۹	۲/۱۹۹	۶/۰۳۹	۶/۰۲۸	۶/۰۳۴	۶/۵۰۶	$Mw_f 10^{-5}$



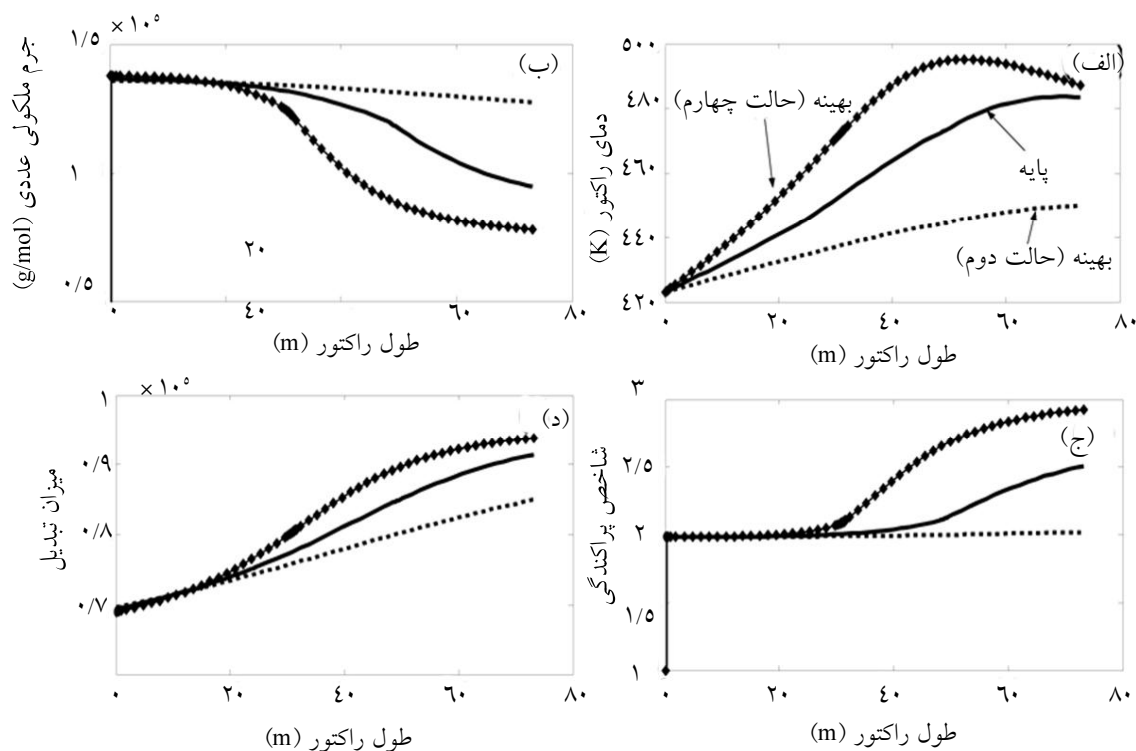
شکل ۳- نمودارهای تغییرات خواص محصول در طول راکتور لوله‌ای در فرایند اول

در میان خواص محصول، تنها شاخص پراکندگی (شکل ۳-ج) تغییر می‌کند که آن هم در جهت مطلوب نیست. ولی برای فرایند دوم با تغییر دمای راکتور خود سرد کننده و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، منحنی‌های دما در طول راکتور لوله‌ای تغییر می‌کند (شکل ۴-الف) و به دنبال آن درجه تبدیل و دیگر خواص پلیمر نیز تغییر می‌کند که در شکل‌های ۴-ب تا ۴-د به خوبی دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آنالیز حساسیت و بهینه‌سازی نشان داد که در فرایند اول با تغییر دمای راکتور پیوسته همزن‌دار و دمای ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، تغییر چندانی در محصول به وجود نمی‌آید. اما در فرایند دوم با تغییر دمای راکتور پیوسته همزن‌دار خود سرد کننده و دمای سه ژاکت راکتور لوله‌ای، هر کدام از خواص محصول نظیر متوسط وزن مولکولی و شاخص پراکندگی تغییر قابل ملاحظه‌ای می‌کند. در فرایند اول طول راکتور لوله‌ای در مقایسه با راکتور لوله‌ای فرایند دوم خیلی کوتاه‌تر است و بر عکس شعاع آن بیشتر است.

شکل‌های ۴ الف تا د نیز به ترتیب تغییرات دمای راکتور لوله‌ای (T)، متوسط عددی وزن مولکولی (Mn)، شاخص پراکندگی (PDI) و درجه تبدیل نهایی منومر (X) را در طول راکتور لوله‌ای فرایند دوم نشان می‌دهد. هر کدام از این شکل‌ها شامل سه نمودار است که مربوط به دماهای شبیه‌سازی حالت مبنا و دماهای مربوط به حالت‌های دوم و چهارم بهینه‌سازی هستند. این نمودارها نیز تحلیل‌های بیان شده در بخش قبلی را تأیید می‌کنند. در نمودارهای دمایی مربوط به راکتور لوله‌ای فرایند اول (شکل ۳-الف) دما همواره به یک مقدار بیشینه می‌رسد و با تغییرات دما در هر ناحیه دمایی از راکتور لوله‌ای، تنها نقطه ماکزیمم کمی در طول راکتور جا به جا می‌شود. این مطلب نشان می‌دهد که با تغییر دمای راکتور پیوسته همزن‌دار و ناحیه‌های دمایی راکتور لوله‌ای، تغییر چندانی در منحنی دمای راکتور ایجاد نمی‌شود. یعنی در عمل این راکتور دچار گریز دمایی شده است. به دلیل عدم تغییر پروفایل دما، فرایند اول قادر به تولید محصولات متنوع نیست. نمودارهای مربوط به متوسط عددی وزن مولکولی و درجه تبدیل نیز (شکل‌های ۳-ب و ۳-د) برای این فرایند تغییر محسوسی نشان نمی‌دهند.



شکل ۴- نمودارهای تغییرات خواص محصول در طول راکتور لوله‌ای در فرایند دوم

علائم و نشانه‌ها

- A : رادیکال استیریل (Styryl)
 $A1, A2, A3$: ضرایب اثر ژل
 A_c : مساحت سطح مقطع راکتور لوله‌ای (m^2)
 AH : ترکیب افزایشی Diels-Alder
 C_p : ظرفیت حرارتی مخلوط واکنش ($J kg^{-1} K^{-1}$)
 h : ضریب انتقال حرارت داخلی راکتور لوله‌ای ($Wm^{-2} K^{-1}$)
 ΔH : گرمای واکنش (J/kg یا $J/kg\text{-mole}$)
 K : ثابت رسانایی گرمایی مخلوط واکنش ($Wm^{-1}K^{-1}$)
 k_{fm0} : ثابت انتقال به زنجیر در درجه تبدیل صفر استایرن ($m^3 mol^{-1}s^{-1}$)
 k_{fm} : ثابت انتقال به زنجیر واقعی ($m^3 mol^{-1}s^{-1}$)
 k_i : ثابت سرعت واکنش برای مرحله شروع ($m^6 mol^{-2}s^{-1}$)
 k_p : ثابت سرعت واکنش برای مرحله انتشار ($m^3 mol^{-1}s^{-1}$)
 k_s : ثابت رسانایی گرمایی استایرن ($Wm^{-1}K^{-1}$)
 k_{ps} : ثابت رسانایی گرمایی پلی استایرن ($Wm^{-1}K^{-1}$)
 k_{t0} : ثابت سرعت اختتام در درجه تبدیل صفر استایرن ($m^3 mol^{-1}s^{-1}$)
 k_t : ثابت سرعت واقعی اختتام ($m^3 mol^{-1}s^{-1}$)

همین عوامل باعث می‌شود تا حرارت حاصل از پلیمریزاسیون به خوبی دفع نشود. همان گونه که در قسمت‌های قبلی هم اشاره شد، در فرایند اول امکان پلیمریزاسیون بیشتر از ۳۵٪ در راکتور پیوسته همزن‌دار وجود ندارد. محدودیت راکتور پیوسته همزن‌دار نیز عامل دیگری است که باعث می‌شود بخش زیادی از پلیمریزاسیون در راکتور لوله‌ای انجام گیرد و به دنبال آن حرارت بیشتری در راکتور لوله‌ای آزاد شود. در فرایند دوم امکان پلیمریزاسیون تا درجه تبدیل بالاتر (تا حدود ۷۰٪) در راکتور پیش پلیمریزه کننده وجود دارد و از طرفی طول زیاد راکتور لوله‌ای امکان انتقال حرارت موثر را فراهم می‌کند. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که با تغییر شرایط دمایی در فرایند اول، تنها امکان تولید پلی استایرن با جرم مولکولی بالا (بالاتر از $160000 kg/kmol$) و توزیع جرم مولکولی پهن امکان‌پذیر است. در حالی که فرایند دوم قابلیت تولید سه گرید تجاری متداول پلی استایرن را دارد. بنابراین به لحاظ تجاری فرایند دوم ارجح است.

T_w : دمای دیواره راکتور لوله‌ای (K)	L_T : طول راکتور لوله‌ای (m)
U : ضریب انتقال حرارت کلی در راکتور لوله‌ای برای فرایند برج ($Wm^{-2}K^{-1}$)	M : دبی مولی استایرن در خروجی راکتور همزده و در هر نقطه از طول راکتور لوله‌ای (mol/s)
V_c : حجمی از راکتور پیوسته همزن دار که مایع اشغال کرده (m^3)	Mn : متوسط عددی وزن مولکولی پلی استایرن ($kg/kmol$)
W_M : وزن مولکولی استایرن (kg/mol)	Mnf : متوسط عددی وزن مولکولی پلی استایرن در خروجی راکتور لوله‌ای ($kg/kmol$)
w_f : پارامتر وزن استفاده شده در تابع هدف بهینه‌سازی	M_0 : دبی مولی استایرن به راکتور پیوسته همزن‌دار (mol/s)
x : درجه تبدیل منومر	Mw : متوسط وزنی وزن مولکولی پلی استایرن ($kg/kmol$)
x_c : درجه تبدیل منومر در خروجی راکتور همزن‌دار	Nu : عدد ناسلت
x_f : درجه تبدیل منومر در خروجی راکتور لوله‌ای	PDI : شاخص پراکندگی توزیع جرم مولکولی پلیمر
Y_f : تابع هدف بهینه‌سازی	PDI_f : شاخص پراکندگی توزیع جرم مولکولی پلیمر در خروجی راکتور لوله‌ای
z : فاصله از ابتدای راکتور لوله‌ای در راستای محور راکتور	Pr : عدد پرانتل
β : پارامتر وابسته به ویسکوزیته	Q : دبی حجمی مخلوط واکنش در خروجی راکتور پیوسته همزن‌دار و در هر نقطه از طول راکتور لوله‌ای (m^3/s)
λ_k : k -امین ممان رادیکال‌ها در خروجی راکتور همزده و در هر نقطه‌ای از طول راکتور لوله‌ای	r : شعاع درونی راکتور لوله‌ای (m)
μ : ویسکوزیته مخلوط واکنش (Pa.s)	R_p : رادیکال پلیمری شامل r واحد منومری
μ_k : k -امین ممان پلیمرها در خروجی راکتور همزده و در هر نقطه‌ای از طول راکتور لوله‌ای	R_e : عدد رینولدز
ρ_m : دانسیته استایرن در خروجی راکتور همزده و در هر نقطه‌ای از طول راکتور لوله‌ای (kg/m^3)	S : منومر استایرن
ρ_p : دانسیته پلی استایرن در خروجی راکتور همزده و در هر نقطه‌ای از طول راکتور لوله‌ای (kg/m^3)	t : زمان (s)
	T : دمای مخلوط واکنش (دمای عملیاتی راکتور) (K)
	T_c : دمای راکتور پیوسته همزن دار در هر دو فرایند (K)

مراجع

- [1] Chen C.C., "A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene", Journal of Polymer Plastics Technology Engineering, Vol. 33, pp. 55-58, 1994.
- [2] Vasco de Toledo E.C., Martini C.R.F., Maciel M.R.W. and Filho R.M., "Process intensification for high operational performance target: Autorefrigerated CSTR polymerization reactor", Computers and Chemical Engineering, Vol. 29, pp.1447-1455, 2005.
- [3] Luyben W.L., "Temperature Control of Autorefrigerated Reactors", Journal of Process Control, Vol. 9, pp. 301-312, 1999.
- [4] Henderson L.S. and Cornejo R.A., "Temperature control of continuous, bulk styrene polymerization reactors and the influence of viscosity: An analytical study", Ind. Chem. Res., Vol. 28, pp.1644-1653, 1989.
- [5] Vasco de Toledo E.C., Martini R.F., and Filho M.R., "Development of High Performance Operational Strategies

- for *Polymerization Reactor*", *Computers Chemical Engineering*, Vol. 24, pp. 481–486, 2000.
- [6] Vasco de Toledo E.C. and et al., "*Influence of Non-Condensable Gases on the Dynamic Behaviour of an Auto-Refrigerated CSTR Polymerization Reactor*", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 84, pp. 469-479, 2006.
- [7] Waschler R., Pushpavanam S. and Kienle A., "*Multiple Steady States in Two-phase Reactors under Boiling Conditions*", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 2203–2214, 2003.
- [8] Chen C.C., "*Continuous Production of Solid Polystyrene in Back-Mixed and Linear-Flow Reactors*", *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, No. 2, pp. 441-464, 2000.
- [9] Svec P. et al., *Styrene-based Plastics and Their Modification*, Ellis Horwood, New York, 1989.
- [10] Almeida A.S., Wada K. and Secchi A.R., "*Simulation of Styrene Polymerization Reactors: Kinetic and Thermodynamic Modeling*", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, pp. 337- 349, 2008.
- [11] Makwana Y., Moudgalya K.M., and Khakhar D.V., "*Modeling of Industrial Styrene Polymerization Reactors*", *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 37 , No. 6, pp. 1073-1081, 1997.
- [12] Jung Yoon W., "*Polymerization of Styrene in a Continuous Filled Tubular Reactor*", *Journal of Chem. Eng.*, Vol. 13, pp. 88-96, 1996.
- [13] Costa, E.F., Lage, P.L.C. and Biscaia, E.C., "*On the Numerical Solution and Optimization of Styrene Polymerization in Tubular Reactors*", *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 27 , pp. 1591-/1604 , 2003.
- [14] Nogueira A. L., et al. "*Continuous Polymerization in Tubular Reactors with Prepolymerization: Analysis Using Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks*", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 871–882, 2004.
- [15] Yoon W.J. and Choi K.Y., "*Polymerization of Styrene in a Continuous Filled Tubular Reactor*", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, pp. 65-77, 1996
- [16] Gao J., Hungenberg K.D. and Penlidis A., "*Process Modelling and Optimization of Styrene Polymerization*", *Macromol Symp*, Vol. 206, pp. 509-522, 2004.
- [17] Bhat S.A., Sharma R., Gupta S.K., "*Simulation and Optimization of the Continuous Tower Process for Styrene Polymerization*", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, pp. 775–788 ,2004.
- [18] Hui A.W. and Hamielec A.E., "*Thermal polymerisation of styrene at high conversions and temperatures; An experimental study*", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 16, pp. 749-769, 1972.
- [19] Husain A., and Hamielec A.E., "*Thermal Polymerisation of Styrene*", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 22, pp. 1207-1223, 1978.
- [20] Wallis J.P.A., Ritter R.A. and Andre H., "*Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor*", *AIChE J*, Vol. 21, No. 4, pp. 686-698, 1975.