



شبیه‌سازی فرآیند پیوسته صنعتی تولید پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه

حسین عابدینی^{1*}، مهرآسا زارع²

¹ پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ایران

² دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شمال، تهران، ایران

دریافت: 94/5/5 پذیرش: 95/1/29

چکیده

در این مقاله، فرآیند صنعتی بالک برای تولید پیوسته پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) شامل هفت راکتور هم‌زده سری به صورت پایا و دینامیکی مدل و شبیه‌سازی شده است. نتایج مدل پایا با داده‌های واقعی به دست آمده از واحدهای صنعتی تطبیق داده شده است. نتایج شبیه‌سازی به اندازه کافی با داده‌های صنعتی تطبیق دارد. با شبیه‌سازی دینامیکی تغییرات زمانی میزان تبدیل، توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل، غلظت استایرن، غلظت آغازگر، غلظت اصلاح کننده، غلظت ممانعت کننده و غلظت پلی‌بوتادین واکنش نداده مورد بررسی قرار گرفت. اثر تغییرات شرایط عملیاتی مختلف نظیر دمای راکتورها بر روی دینامیک خواص خروجی راکتورها نظیر میزان تبدیل، پیوندزنی پلیمرهای حاصل، متوسط عددی و وزنی پلیمرهای حاصل و ... مطالعه گردید. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد بر اثر افزایش دما میزان تبدیل افزایش و متوسط جرم مولکولی کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه، مدل سازی، کوپلیمریزاسیون.

مقدمه

پلی‌استایرن یکی از قدیمی‌ترین پلیمرهای گرمانرم تولید شده تجاری است که از آن سه محصول مهم: کریستال پلی‌استایرن (GPPS)، پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) و دانه‌های قابل انبساط تولید می‌شود [1].

HIPS یک پلی‌استایرن گرمانرم اصلاح شده الاستومر است. HIPS در اکثر صنایع به دلیل ساخت آسان و هزینه کم آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. صنایع عمده شامل بسته‌بندی و ظروف یک بار مصرف، وسایل برقی و مصرف کننده الکتریکی، سرگرمی و اسباب‌بازی، محصولات ساختمانی و اثاث منزل می‌شوند. بزرگ-

*h.abedini@ippi.ac.ir

ترین کاربرد HIPS در بسته‌بندی است. این سیستم دوفازی، حاوی یک فاز لاستیکی و یک فاز پیوسته پلی-استایرن، یک سیستم پلیمری را فراهم می‌کند که یک پلیمر تجاری مهم است که هزاران کاربرد دارد [2]. محصولات HIPS داری استحکام ضربه‌ای خوب و صلابت بالایی می‌باشند [3].

امروزه، HIPS عموماً به وسیله فرآیند محلول یا فرآیند توده‌ای پیوسته تولید می‌شود. فرآیندهای تجاری تولید صنعتی شامل مراحل آماده‌سازی، پیش پلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون اصلی و خالص‌سازی می‌باشند. در طول آماده‌سازی، لاستیک، که در یک فرم گونی ذخیره می‌شود، با دستگاه خرد می‌شود و در استایرن حاوی یک رقیق کننده (اتیل بنزن یا تولوئن) حل می‌شود تا یک محلول 2 تا 12% را حاصل شود. سایر واکنش دهنده‌ها و افزودنی‌های پلیمر نیز می‌توانند به محلول لاستیک اضافه شوند. بعنوان نمونه یک عامل انتقال زنجیر را نیز می‌توان به محلول خوراک بر اساس وزن و توزیع مولکولی مطلوب اضافه کرد. این محلول به مرحله پیش پلیمریزاسیون پس از عبور از پیش گرم‌کننده‌ها وارد می‌شود. در مخزن‌های پیش پلیمریزاسیون، محلول لاستیک 20 تا 30% پلیمریزه می‌شود [1]. سپس پلیمریزاسیون در راکتورهای پیوسته بعدی تا 90% تکمیل می‌گردد. در حالی که پیش پلیمریزاسیون در دماهای 100 تا 150 °C انجام می‌شود، پلیمریزاسیون اصلی در دماهای حدود 180 °C انجام می‌گیرد. تنها هدف اصلی آن افزایش تبدیل و بنابراین بهبود بهره‌وری اقتصادی فرآیندها می‌باشد. پلیمر نهایی پس از آن به یک مخزن فرارزدایی پمپ می‌شوند تا استایرن واکنش نداده و حلال را بازیابی نمایند [1].

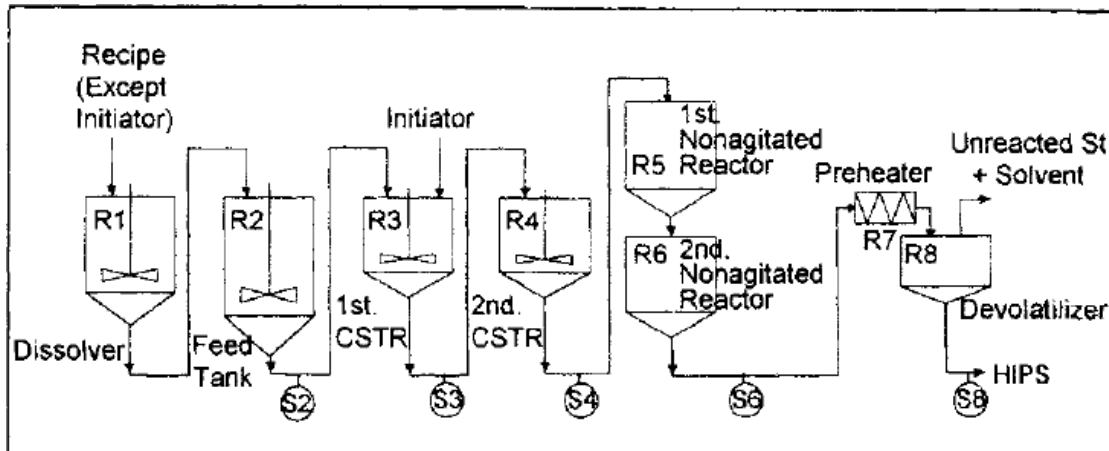
مدل‌سازی ریاضی فرایند صنعتی پیوسته تولید پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه توسط Estonz و همکاران انجام شده است و نتایج در حالت پایا با داده‌های تجربی برای دو گرید متفاوت مقایسه شده است [4]. پلیمریزاسیون توده‌ای استایرن در حضور پلی‌بوتادین به طور تئوری و تجربی آزمایشگاهی توسط Estonz و Meira در دمای 60 درجه سانتی‌گراد مطالعه شده است [5]. در کار دیگری توسط Estonz و همکاران و با در نظر گرفتن تجزیه حرارتی مدل کامل‌تری برای پیش بینی خواص پلیمر ارائه گردید [6]. همچنین این محققین در ادامه با تحقیقاتی تئوری و تجربی آزمایشگاهی، مدلی برای پیش بینی خواص HIPS تولیدی با استفاده از آغازگرهای دوعاملی ارائه نمودند [7]. Luciani و همکاران به صورت تئوری و به کمک شبیه‌سازی، کاهش زمان گذرا در تغییرگرید در یک فرایند پیوسته تولید پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه را بررسی نمودند [8]. Meira و همکاران در یک تحقیق به صورت کلی کارهای انجام شده در خصوص مدل‌سازی و کنترل فرایند تولید HIPS را مرور نموده اند [9]. کارهای مشابه دیگری نیز اخیراً توسط محققین در خصوص مدل‌سازی کوپلیمریزاسیون استایرن و مونومرهای دیگری نظیر اکریلونیتریل یا متیل متاکریلات در حضور پلی‌بوتادین ارائه شده است [10، 11].

در مقاله حاضر، فرایند صنعتی پیوسته تولید پلی‌استایرن مقاوم در برابر ضربه که توسط Estonz و همکاران [4] ارائه شده است به صورت پایا و دینامیکی شبیه‌سازی شده است و در حالت پایا نتایج با کار این محققین و داده‌های تجربی مقایسه شده است و در نهایت اثر شرایط عملیاتی بر خواص محصول خروجی از هر یک از راکتورها به صورت دینامیکی بررسی شده است که در کار محققین قبلی به آن کمتر پرداخته شده است.

مدل سازی پایای فرایند تولید پلی استایرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS)

فرآیند تولید HIPS مورد نظر شامل هفت مخزن همزده سری می باشد که شماتیک آن در شکل (1) نشان داده شده است. در این فرایند ابتدا پلی بوتادین در استایرن حل شده و سپس با افزایش آغازگر پلیمریزاسیون شروع شده و در هفت راکتور تکمیل می گردد. برای شبیه سازی همه ی مخازن راکتور همزده (CSTR) ایده آل فرض شده است. همچنین فرض شده که دما در هر راکتور ثابت و اثر آن روی پلیمریزاسیون با استفاده از معادله آرنیوس در همه ضرایب در نظر گرفته شده است. همچنین اثر ژل به طور غیرمستقیم با کاهش سرعت اختتام با افزایش نسبت حجمی پلیمر در نظر گرفته شده است [4].

در این مدل سازی دو مرحله حل در حالت پایا داریم. مرحله اول به دست آوردن متغیرهای موضعی اصلی، مانند درجه تبدیل، غلظت شروع کننده، منومر و اتصالات دوگانه بوتادین و مرحله دوم به دست آوردن خواص پلی استایرن، پلی بوتادین و میزان پیوند زنی کوپلیمرها را می توان به طور مستقل به دست آورد.



شکل 1. فرآیند تولید صنعتی HIPS [4]

در این مقاله محاسبات برای دو گرید PS4000 و PS4320 انجام شده است. تفاوت دو گرید در خوراک های ورودی به راکتور اول و دما و حجم هر راکتور است. جزئیات مربوط به واکنش ها، شرایط عملیاتی و ثوابت سینتیکی در جداول 1 تا 3 آمده است [4].

جدول ۱. سینتیک واکنش های تولید HIPS [۴]

Initiation	Transfer to the PB or the copo	Tramination by combination
$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I\cdot$	$S_n + P \xrightarrow{k_{fg}} S_n + P_0\cdot$	$S_n\cdot + S_m\cdot \xrightarrow{k_{tc}} S_{n+m}$
$I\cdot + St \xrightarrow{k_{f1}} S_i$	$P_n\cdot + P \xrightarrow{k_{fg}} P + P_0\cdot$	$P_m\cdot + S_n\cdot \xrightarrow{k_{tc}} p$
$I\cdot + P \xrightarrow{k_{f2}} P_0\cdot$	Transport to the modifier (X)	$P_m\cdot + P_n\cdot \xrightarrow{k_{tc}} p$
Thermal Initiation	$X + S_n\cdot \xrightarrow{k_{fx}} S_n + S_i$	$P_0\cdot + P_n\cdot \xrightarrow{k_{tccc}} p$
$3St \xrightarrow{k_{i0}} 2S_i$	$X + P_n\cdot \xrightarrow{k_{fx}} P + S_i$	$P_0\cdot + S_n\cdot \xrightarrow{k_{tccc}} p$
Propagation	$X + P_0\cdot \xrightarrow{k_{fxx}} P + S_i$	$P_0\cdot + P_n\cdot \xrightarrow{k_{tcc}} p$
$S_n\cdot + St \xrightarrow{k_p} S_{n+1}$	Transfer to the inhibitor (Z)	
$P_0\cdot + St \xrightarrow{k_{p0}} P_1\cdot$	$Z + S_n\cdot \xrightarrow{k_{fz}} S_n + Z\cdot$	
$P_n\cdot + St \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	$Z + P_n\cdot \xrightarrow{k_{fz}} P + Z\cdot$	
Transfer to the monomer	$Z + P_0\cdot \xrightarrow{k_{fzz}} P + Z\cdot$	
$S_n\cdot + St \xrightarrow{k_{fm}} S_n + S_i$		
$P_n\cdot + St \xrightarrow{k_{fm}} P + S_i$		
$P_0\cdot + St \xrightarrow{k_{fmm}} P + S_i$		

جدول ۲. شرایط خوراک و راکتورها برای دو گرید PS400 و PS4320 [۴]

راکتور ۱	Ps 4000	Ps 4320
جریان خوراک ورودی q_{in}^0	$2.11 \times 10^{-3} m^3/s$	$2.08 \times 10^{-3} m^3/s$
چگالی جریان خوراک	$870 kg/m^3$	$870 kg/m^3$
غلظت مولی استایرن $[St]_{in}^0$	$7,709 mol/m^3$	$7,495 mol/m^3$
واحدهای تکراری بوتادین در پلی بوتادین $[B^*]_{in}^0$	$934 mol/m^3$	$1,116 mol/m^3$
اصلاح کننده (ترت - دودسیل مرکاپنین) $[X]_{in}^0$	$0 mol/m^3$	$1.84 mol/m^3$
محدود کننده (۴-ترت-بوتیل کاتکول) $[Z]_{in}^0$	$0.079 mol/m^3$	$0.079 mol/m^3$
مخلوط آنتی اکسیدان	$3.293 mol/m^3$	$1.813 mol/m^3$
حلال (تیل بنزن)	$880 mol/m^3$	$880 mol/m^3$



راکتور ۳

q_1 جریان خوراک ورودی آغازگر	$1.9 \times 10^{-6} m^3/s$	$2.2 \times 10^{-6} m^3/s$
$[I_2]_{in}^0$ غلظت مولار آغازگر	$981 mol/m^3$	$981 mol/m^3$

راکتور	شرایط واکنش		شرایط واکنش	
	V[m ³]	T[°C]	V[m ³]	T[°C]
R ₁ (dissolver)	55.7	69	64	59
R ₂ (feed tank)	79.1	65	83.2	67
R ₃ (1st CSTR)	18.5	126	17.7	122
R ₄ (2nd CSTR)	18.5	120	18.5	125
R ₅ (1st nonagitated reactor)	22.9	141	22.9	141
R ₆ (2nd nonagitated reactor)	5.50	168	5.7	168
R ₇ (preheater)	0.484	238	0.484	238

ادامه جدول ۲. شرایط خوراک و راکتورها برای دو گرید PS400 و PS4320 [۴]

جدول ۳. ثابت های سینتیک مورد استفاده [۴]

k_d	[l/(mol.s)]	$9.1 \times 10^{13} e^{-29,508/RT}$
$k_{tc} = k_{tcc}$ $= k_{tccc}$	[l/(mol.s)]	1.7 $\times 10^9 e^{-(1,667.3/RT) - 2(C_1 \psi + C_2 \psi^2 + C_3 \psi^3)*}$
$k_p = k_{i1}^{**}$ $= k_{p0}^{**}$	[l/(mol.s)]	$1.0 \times 10^7 e^{-7,067/RT}$
$k_{fx} = k_{fxx}$	[l/(mol.s)]	$6 \times 10^6 e^{-6,640/RT}$
$k_{fz} = k_{fzz}$	[l/(mol.s)]	$5.9 \times 10^{16} e^{-21,960/RT}$
k_{i0}	[l ² /(mol.s) ²]	$1.1 \times 10^5 e^{-27,340/RT}$
$k_{fm} = k_{fmm}$	[l/(mol.s)]	$6.6 \times 10^7 e^{-14,400/RT}$
F	[S ⁻¹]	0.57
k_{fg}	[l/(mol.s)]	$2.3 \times 10^9 e^{-18,000/RT}$
k_{i2}	[l/(mol.s)]	$2.0 \times 10^6 e^{-7,067/RT}$

$c_1 = 2.57 - 0.00505$; $c_2 = 9.56 - 0.0176 T$;
 $c_3 = -3.03 + 0.00785 T$;
 ψ = polymer volume fraction

معادلات حاکم بر سیستم به صورت زیر است:

$$\frac{d}{dt} \{[I_2]V\} = q_I [I_2]_{in}^0 - q[I_2] \quad \text{for reactor } R_3 \quad (1)$$

$$R_3 \frac{d}{dt} \{[I_2]V\} = q_{in} [I_2]_{in}^0 - q[I_2] - k_2 [I_2]V \quad \text{for reactor } R_4 - R_7 \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \{[St]V\} = q_{in} [St]_{in} - q[St] - R_p V \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} \{[X]V\} = q_{in} [X]_{in} - q[X] - \{k_{fx}([S^0] + [P^0]) + k_{fxx}[P_0^0][X]V\} \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \{[Z]V\} = q_{in} [Z]_{in} - q[Z] - \{k_{fz}([S^0] + [P^0]) + k_{fzz}[P_0^0][Z]V\} \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} \{[I^0]V\} = q_{in} [I^0]_{in} - q[I^0] + \{2fk_d[I_2] - (k_{i1}[St] + k_{i2}[B^*])[I^0]V\} \cong 0 \quad (6)$$

$$x = \frac{q_{in}^0 [St]_{in}^0 - q[St]}{q_{in}^0 [St]_{in}^0} \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt} \{C_{ps}(n)V\} = q_f C_{ps}(n_f) - q C_{ps}(n) + [R_p V \varphi (\tau - \gamma \tau_1) + \frac{R_p V \varphi^2 \beta}{2} \alpha n] \alpha M_{St} n e^{-\alpha n} \quad (8)$$

$n=1,2,3,\dots$

$$\frac{d}{dt} \{C_{PB}(b)V\} = q_{in} C_{PB}(b)_{in} - q C_{PB}(b) - \{R_p V (1 - \varphi) \left(\tau - \gamma \tau_1 + \beta \varphi + \frac{\gamma \tau_1 \varphi}{1 - \varphi} \right) + R_p V (1 - \varphi) \times [B^* (1 - \varphi) + 2\gamma \tau_1] + \frac{R_p^2 \gamma^2 V k_{tcc}}{(k_p [St])^2} \} \frac{b C_{PB}(b)}{[B^*]} \quad (9)$$

$$E_{St} = \frac{x q_{in}^0 [St]_{in}^0 - \sum_n G_{PS}(n)}{x q_{in}^0 [St]_{in}^0} \quad (10)$$

$$E_{PB} = \frac{\sum_b G_{PB}^0(b)_{in} - \sum_b G_{PB}(b)}{\sum_b G_{PB}^0(b)_{in}} \quad (11)$$

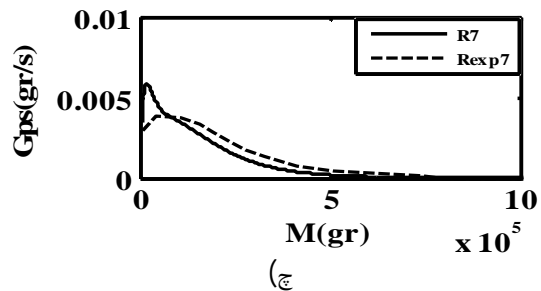
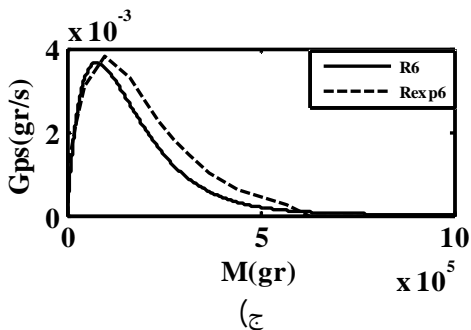
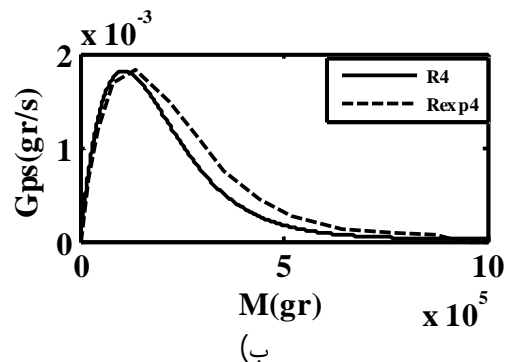
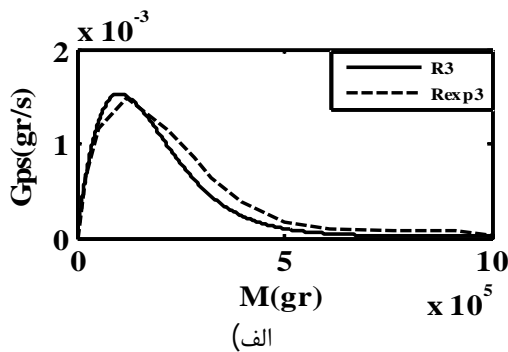
نتایج شبیه‌سازی پایا

در ابتدا معادلات 1 تا 6 را به طور هم‌زمان در حالت پایا حل گردیده و درصد تبدیل (x%) برای هر دو گرید در PS4000 و PS4320 در (جدول شماره 4) گزارش شده است. در مرحله دوم معادلات 7 تا 10 در حالت پایا را به طور هم‌زمان حل شده و در نتیجه میزان بازدهی پیوندزنی استایرن (Est) و پراکندگی جرم ملکولی برای هر دو گرید PS4000 و PS4320 در (جدول شماره 4) آورده شده است.

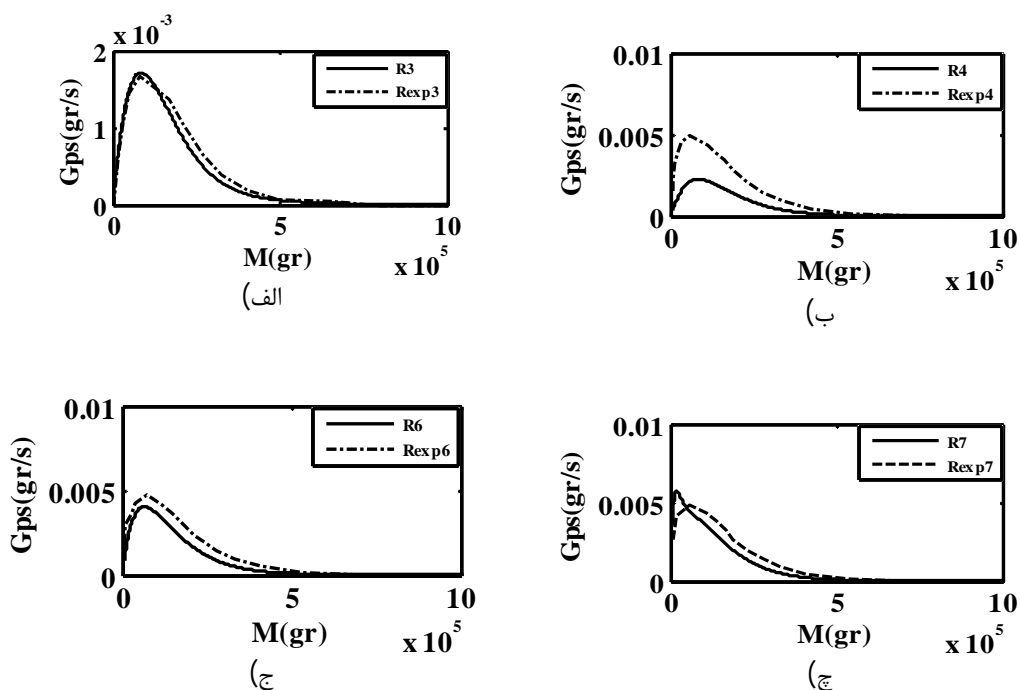
جدول ۴. بررسی نتایج شبیه ساز برای گرید PS4000 و PS4320 و مقایسه با داده های تجربی

PS4000 گرید	راکتور 1	راکتور 2	راکتور 3	راکتور 4	راکتور 5	راکتور 6	راکتور 7
مدل (x%)	1/08	2/157	25/85	32/9	47/46	57/016	69/56
تجربی (x%)		1/8	27	40		62	
مدل Est	1/58	1/59	5/78	6/54	7/85	9/66	12/88
تجربی Est			5/3	6/9		8	
مدل PDIs	1/93	1/94	2/5	2/38	2/31	2/47	3/82
تجربی PDIs			2/28	2/28		2/76	
PS4320 گرید	راکتور 1	راکتور 2	راکتور 3	راکتور 4	راکتور 5	راکتور 6	راکتور 7
مدل (x%)	0/5	1/8	24/3	33/6	47/8	59/2	70/32
تجربی (x%)		1/8	26	43		69	
مدل Est	0/46	0/28	5/95	6/37	8	16/8	18/8
تجربی Est			6/7	6/9		8/1	
مدل PDIs	1/99	1/99	2/08	2/05	2/05	2/18	3/14
تجربی PDIs			2/27	2/2		2/2	

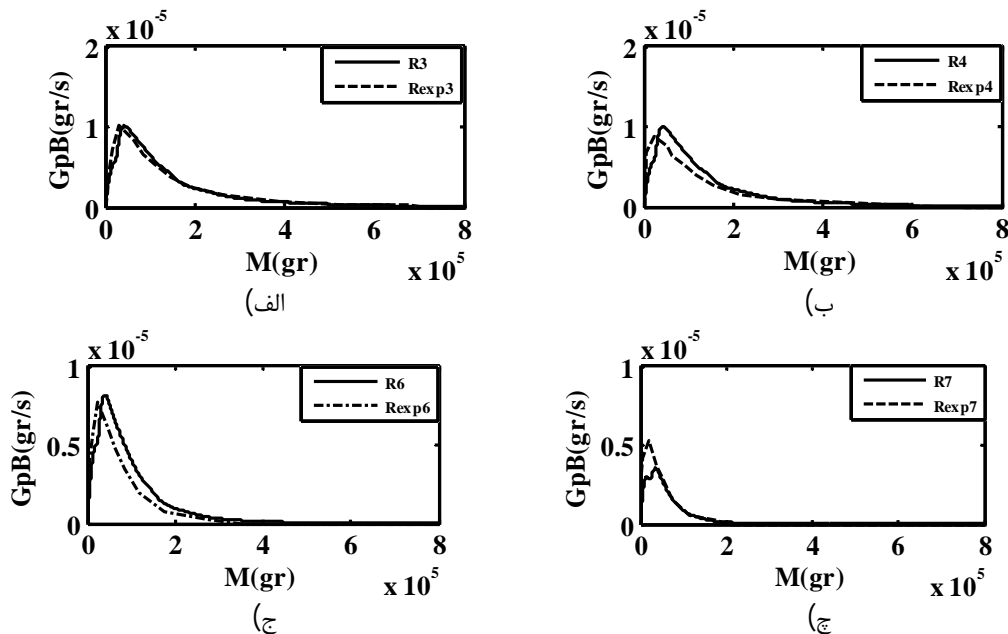
تغییرات توزیع جرم مولکولی پلی استایرن تولیدی برای راکتورهای ۳، ۴، ۶ و ۷ در شکل های شماره ۲ و ۳ و تغییرات توزیع جرم مولکولی پلی بوتادین تولیدی برای همان راکتورهای در شکل های شماره ۴ و ۵ نشان داده شده است. در جدول ۴ و شکل های ۲ تا ۵ نتایج حاصل از شبیه ساز با داده های تجربی دیگر محققین [4] مقایسه گردیده است. نتایج نشان می دهد که تطابق نسبتا خوبی بین داده های مدل و داده های تجربی وجود دارد.



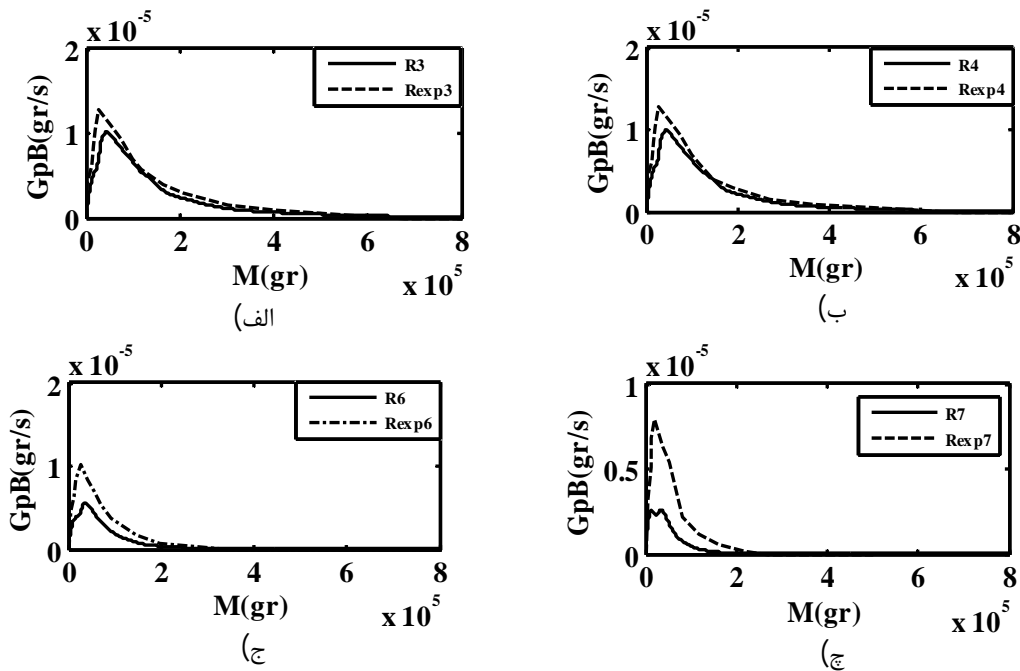
شکل ۲. پیش بینی توزیع جرم مولکولی پلیمرهای حاصل شده پلی استایرن در حالت پایا برای گرید PS4000 در راکتورهای ۳ و ۴ و ۶ و ۷ و مقایسه با داده های تجربی.



شکل 3. پیش‌بینی توزیع جرم مولکولی پلیمرهای حاصل شده پلی‌استایرن در حالت پایا برای گرید PS4300 در راکتورهای 3 و 4 و 6 و 7 و مقایسه با داده‌های تجربی.



شکل 4. پیش‌بینی توزیع جرم مولکولی پلیمرهای حاصل شده پلی‌بوتادین در حالت پایا برای گرید PS4000 در راکتورهای 3 و 4 و 6 و 7 و مقایسه با داده‌های تجربی.



شکل 5. پیش بینی توزیع جرم مولکولی پلیمرهای حاصل شده پلی بوتادین در حالت پایا برای گرید PS4300 در راکتورهای 3 و 4 و 6 و 7 و مقایسه با داده‌های تجربی.

مدل سازی دینامیکی تولید پلی استایرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS)

در این بخش، معادلات ریاضی 1 تا 9 را به صورت دینامیکی حل کرده و اثر تغییرات شرایط عملیاتی را روی خروجی هر 7 راکتور از جمله: درصد تبدیل، میزان پیوند زنی پلی استایرن و پلی بوتادین، توزیع وزن مولکولی پلی استایرن و پلی بوتادین، متوسط عددی و وزنی مولکولی پلی استایرن و پلی بوتادین، غلظت استایرن، غلظت اصلاح کننده، غلظت ممانعت کننده، غلظت آغازگر و غلظت بوتادین واکنش نداده، به دست آمده است. معادلات دینامیکی 1 تا 9 را که شامل 1944 معادله دیفرانسیل معمولی می باشد به کمک حل کننده ode15s در نرم افزار مطلب حل شده است. از شرایط پایا گرید PS4000 که در جدول 2 آمده است طبق جدول شماره 5، تغییر اثر دما در زمان های مختلف بر عملکرد راکتورها بررسی نموده ایم. شبیه ساز قابلیت پیش بینی تغییرات دینامیکی میزان تبدیل، میزان پیوند زنی و توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل شده، متوسط عددی و وزنی مولکولی پلی استایرن و پلی بوتادین، غلظت استایرن، غلظت آغازگر، غلظت اصلاح کننده، غلظت ممانعت کننده و غلظت پلی بوتادین حل نشده در همه راکتورها را دارا می باشد.

جدول 5. تغییرات دمایی اعمال شده برای بررسی رفتار دینامیکی راکتورها

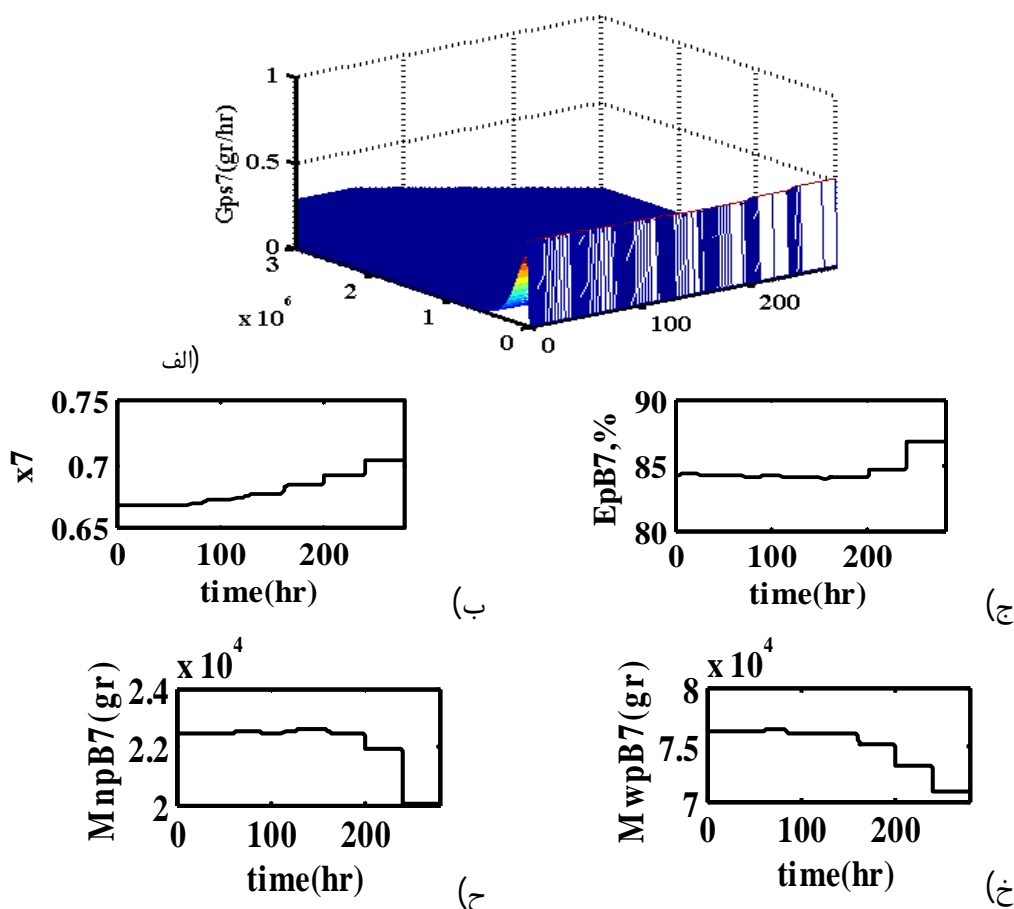
میزان تغییر دما	زمان تغییر دما
دمای راکتور اول از 69°C به 74°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=2 hr
دمای راکتور دوم از 65°C به 70°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=40 hr
دمای راکتور سوم از 126°C به 131°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=80 hr
دمای راکتور چهارم از 120°C به 125°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=120 hr
دمای راکتور پنجم از 141°C به 146°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=160 hr
دمای راکتور ششم از 168°C به 173°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=200 hr
دمای راکتور هفتم از 238°C به 243°C در عرض 1 ساعت به صورت خطی افزایش پیدا نموده است.	t=240 hr

در شکل (6) رفتار دینامیکی راکتور نهایی (هفتم) بر اثر تغییرات دمایی اعمال شده جدول 5 نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود با افزایش 5 درجه ای دمای راکتورها در فاصله های زمانی 40 ساعت، میزان تبدیل و درجه پیوند زنی بوتادین افزایش می یابد و جرم ملکولی پلیمرهای حاصل کمی کاهش می یابد. اثر افزایش دماهای راکتورهای اولیه بر میزان تبدیل راکتور نهایی در مقایسه با افزایش دمای خود راکتور نهایی کمتر است. با توجه به تغییرات دمایی اعمال شده در راکتورهای 1 و 2 اثر قابل ملاحظه ای بر میزان تبدیل راکتورهای 3، 4، 5، 6 و 7 ندارد زیرا در راکتورهای 1 و 2 هنوز آغازگر (I_{20}) حضور ندارد. همان طور که ملاحظه می شود افزایش دمایی پنج درجه ای همه ی راکتورها سبب شده است که میزان درصد تبدیل در راکتور نهایی (7) از 66/8% به 70/5% افزایش یابد.

نتیجه گیری

فرآیند تولید HIPS شامل هفت مخزن همزده سری می باشد. در این فرایند ابتدا پلی بوتادین در استایرن حل شده و سپس با افزایش آغازگر پلیمریزاسیون شروع شده و در هفت راکتور تکمیل می گردد. برای شبیه سازی همه ی مخازن راکتور همزده ایده آل فرض شده است. در این مقاله راکتورها را به دو صورت استاتیکی (پایا) و دینامیکی (ناپایا) مدل و شبیه سازی شده است. در شرایط پایا معادلات را در دو مرحله با دستور Fsolve نرم افزار متلب برای هر دو گرید PS4000 و PS4320 حل می گردد. در مرحله اول حل، دبی حجمی q، غلظت استایرن مصرفی St، غلظت بوتادین واکنش نداده B^* ، غلظت اصلاح کننده X، غلظت ممانعت کننده Z، غلظت گونه های رادیکالی I^0 ، S^0 ، P^0 ، P_0^0

و درجه تبدیل x برای هر دو گرید PS4000 و PS4320 در هر هفت راکتور به دست می آید. درصد تبدیل را با داده‌های تجربی موجود در مقاله [4] مورد مقایسه قرار گرفته است. در مرحله دوم، توزیع جرم مولکولی پلی استایرن Gps، جرم مولکولی پلی بوتادین GpB، پیوندزنی کوپلیمر استایرن Est، پیوندزنی کوپلیمر پلی بوتادین EpB به دست آمده و نمودارهای تغییرات توزیع جرم مولکولی پلی استایرن و نمودارهای تغییرات توزیع جرم مولکولی پلی بوتادین GpB با داده‌های تجربی موجود در مقاله [4] مورد مقایسه قرار گرفته است.



شکل 6. بررسی رفتار دینامیکی راکتور هفتم بر اثر تغییرات دمایی اعمال شده در جدول (2) تغییرات توزیع وزن مولکولی پلی استایرن با زمان، (ب) تغییرات درصد تبدیل با زمان، (ج) تغییرات میزان قابلیت پیوند زنی پلی بوتادین با زمان، (د) متوسط عددی وزن مولکولی پلی بوتادین با زمان، (ه) متوسط وزنی وزن مولکولی پلی بوتادین با زمان.

در شرایط دینامیکی، 1944 معادله دیفرانسیل معمولی را به کمک حل کننده ode15s در نرم افزار متلب حل شده است. از شرایط اولیه گرید PS4000 استفاده شده است. تغییر اثر دما، تغییر شروع کننده، تغییر

میزان دبی حجمی، تغییر شرایط گرید، در زمان‌های مختلف بر عملکرد راکتورها را بررسی نموده‌ایم. شبیه‌ساز قابلیت پیش‌بینی تغییرات دینامیکی میزان تبدیل x ، میزان پیوندزنی (EpB و Est)، توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل شده Gps و GpB، جرم مولکولی پلی‌استایرن Mnps و Mwps، جرم مولکولی پلی‌بوتادین MnpB و MwpB، غلظت استایرن، غلظت آغازگر، غلظت اصلاح‌کننده، غلظت ممانعت‌کننده و غلظت پلی‌بوتادین حل‌نشده در همه راکتورها را دارا می‌باشد. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد بر اثر افزایش دما میزان تبدیل افزایش و متوسط جرم مولکولی کاهش می‌یابد. اثر افزایش دما در راکتورهای اولیه (1 و 2) روی متوسط وزن مولکولی پلی‌استایرن (Mnps, Mwps) دیگر راکتورها اندکی افزایشی بوده زیرا در راکتورهای 1 و 2 دما ابتدا که افزایش می‌یابد (به دلیل افزایش درصد تبدیل) دبی حجمی خروجی از راکتورهای 1 و 2 کاهش یافته و در نتیجه متوسط جرم مولکولی در راکتورهای بعدی اندکی افزایش می‌یابد. از راکتورهای 3 به بعد، به علت اینکه دمای خود راکتورها را افزایش دادیم به دلیل افزایش سرعت واکنش اختتام، متوسط وزن مولکولی PS کاهش می‌یابد. با افزایش آغازگر میزان درجه تبدیل افزایش و متوسط عددی جرم مولکولی پلی‌بوتادین کاهش می‌یابد. با افزایش دبی حجمی استایرن، متوسط عددی جرم مولکولی پلی‌بوتادین اندکی افزایش می‌یابد. همچنین نتایج شبیه‌سازی دینامیکی نشان داد که برای تغییر شرایط عملیاتی از یک گرید به گرید دیگر بایستی تغییرات به صورت مرحله‌ای صورت گیرد برای مثال ابتدا بایستی مقدار دبی مواد اولیه و سطح مایع در راکتورها به صورت آرام در مدت یک ساعت تغییر نماید و سپس تغییرات مربوط به دمای راکتورها اعمال گردد.

علائم اختصاری

b = کل واحدهای تکراری Bd، کم‌اهمیت‌تر

$G_j(M)$ = (WMWD) توزیع وزن مولکولی

k_d = سرعت ثابت تجزیه آغازگر

k_{fg} = ثابت سرعت انتقال زنجیر لاستیک ($L/mol.s$)

k_{f2}, k_{pm} = ثابت سرعت انتقال زنجیر به مونومر ($L/mol.s$)

k_{fxx}, k_{fx} = ثابت سرعت انتقال زنجیر به پیراینده ($L/mol.s$)

k_{fzz}, k_{fz} = ثابت سرعت انتقال زنجیر به بازدارنده ($L/mol.s$)

k_{i0} = ثابت سرعت مونومر آغازین حرارتی ($L^2/mol.s$)

k_{i1}, k_{i2}, k_{p0} = ثابت سرعت آغازین ($L/mol.s$)

k_p = ثابت سرعت انتشار ($L/mol.s$)

$k_{tc}, k_{tcc}, k_{tccc}$ = ثابت سرعت انتهایی نو ترکیبی ($L/mol.s$)

PB = باقی مانده یا مولکول کوپلیمر با (تعداد زیاد) واحدهای Bd غیرپیوندی.

P° = رادیکال Bd عمومی



$s = t$ زمان،

$X =$ اصلاح کننده

$V =$ حجم

$q_i =$ دبی شروع کننده

$q, q_{in} =$ شدت جریان داخلی و خارجی

منابع

1. Maul J., Frushour B. G., Kontoff J. R., Eichenauer H., Ott K. H., "Polystyrene and Styrene Copolymers", in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
2. Marcos A.C & Eugene R.M, "Process economics program" polystyrene, SRI Consulting Menlo Park, California 94025, Report No .39D, December 2001.
3. Martin, M. F., Viola J. P., Wuensch J. R., "Preparation, Properties and Applications of High-Impact Polystyrene", in: Modern Styrenic Polymers Polystyrenes and Styrenic Copolymers, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Chichester, chap. 12, 2003.
4. Estenoz D.A., Meira G.R., Gomez N., Oliva H.M., "Mathematical Model of a Continuous Industrial High-Impact Polystyrene Process" AIChE J., Vol. 44, 427-441, 1998.
5. Estenoz, D. A., and Meira G. R., "Grafting of Styrene onto Polybutadiene: Calculation of the Macrostructure," Journal of Applied Polymer Science, 50, 1081-1098, 1993.
6. Estenoz, D. Valdez A., E., Oliva H. M., and Meira G. R., "Bulk Polymerization of Styrene in Presence of Polybutadiene: Calculation of Molecular Macrostructure" Journal of Applied Polymer Science, 59, 861-885, 1996a.
7. Estenoz, D. Valdez A., E., Oliva H. M., and Meira G. R., "Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene. The Use of Bifunctional Initiators" Journal of Applied Polymer Science, 62, 917-939, 1996b.
8. Luciani, C. V., Estenoz D.A., Meira G.R., Oliva H. M., "Reduction of Transients between Steady States in the Continuous production of High-Impact Polystyrene" Ind. Eng. Chem. Res., 44, 8354-8367, 2005.
9. Meira G.R., Luciani, C. V., Estenoz D.A., "Continuous Bulk Process for the Production of High-Impact Polystyrene: Recent Developments in Modeling and Control", Macromol. React. Eng., 1, 25-39, 2007.
10. Elizarraras, D., Morales G., Leon R. D., C. V., Estenoz D.A. "A Mathematical Model of the Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Polystyrene-block-Polybutadiene", Macromol. Theory Simul., 17, 180-197, 2008.
11. Gutierrez C.G., Estenoz D.A., Gugliotta L. M., Vega J. R., Meira G.R., "Solution and Quasi-Bulk Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of Polybutadiene: Mathematical Model", Journal of Applied Polymer Science, 117, 899-919, 2010.