

УДК 519.8 (075)

Профессор В.Ф. Лебедев, доцент С.В. Подкопаева,
доцент Е.А. Хромых

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем.
тел. (473) 255-387-75

E-mail: helen_hrom@mail.ru

Professor V.F. Lebedev, associate Professor S.V. Podkopaeva,
associate Professor E.A. Khromykh

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of information and control
systems products. phone (473) 255-38-75

E-mail: helen_hrom@mail.ru

Распределение шихты по реакторам каскада в производстве низкомолекулярных сополимеров бутадиена со стиролом

Distribution of the mixture through the reactors cascade in the production of low molecular copolymers of butadiene with styrene

Реферат. При полимеризации бутадиена со стиролом основным фактором, ограничивающим производительность каскада реакторов, является теплосъем. При этом время пребывания мономеров в реакторе значительно превышает время, которое на основании кинетических закономерностей необходимо для завершения процесса. С целью увеличения производительности осуществляется распределение шихты по реакторам каскада. Необходимо распределить поток шихты по реакторам каскада таким образом, чтобы образующийся полимер имел одинаковую вязкость на выходе из каждого реактора. Разработан алгоритм распределения шихты по реакторам каскада с учетом параметров синтеза (температуры в реакторе, приведенной скорости подачи шихты, соотношения модификатора и инициатора в комплексе), количества реакторов и заданной динамической вязкости. В соответствии с разработанным алгоритмом проведен расчет скоростей подачи шихты в каждый реактор каскада. Показано, что расход шихты в каждый полимеризатор зависит от общей производительности установки и от количества реакторов в каскаде. Представленный алгоритм распределения исходной шихты по реакторам каскада позволяет обеспечить максимальную производительность установки и заданное качество получаемого полимера. С целью определения степени превращения мономеров и температурного режима протекания процесса полимеризации при рассчитанной скорости подачи шихты в первый полимеризатор каскада осуществлен расчет основных технологических параметров процесса полимеризации в режиме реального времени с использованием математической модели. Анализ результатов моделирования показывает, что в течение первого часа концентрация мономеров не превышает 0,085 моль/л, что соответствует степени превращения мономера 99 %, при этом температура в реакторе соответствует оптимальному режиму – от 65 до 85 °С.

Summary. In the polymerization of butadiene with styrene heat removal is the main factor limiting the output of the cascade reactor. Thus the residence time of the monomers in the reactor exceeds significantly the time necessary to complete the process on the basis of kinetic regularities. To increase the output of the mixture the distribution in the reactor cascade is made. It is necessary to distribute the flow of mixture through the reactor of the cascade to have the resulting polymer of the same viscosity at the outlet of each reactor. The algorithm of distribution of the mixture in the reactor cascade with regard to the synthesis parameters (temperature in the reactor and the feed rate of the mixture, the ratio of the modifier and the initiator in the complex), the number of reactors and a determined dynamic viscosity is developed. In accordance with the developed algorithm the calculation of the velocity of the mixture feed in each reactor of the cascade is made. It is shown that the flow of mixture in each polymerization unit depends on the overall output of the installation and the number of reactors in the cascade. The algorithm for the distribution of the initial mixture in the reactor cascade is developed to provide maximum output of the installation and set the quality of the obtained polymer. To determine the degree of conversion of monomers and temperature conditions of the process of polymerization under the calculated speed of the feed mixture in the first polymerization cascade the basic technological parameters of the polymerization process in real time mode, the calculation using a mathematical model is made. The analysis of the simulation results shows that during the first hour, the concentration of monomers does not exceed of 0.085 mol/l, which corresponds to the degree of conversion of monomer to 99 %, while the temperature in the reactor corresponds to the optimal mode - from 65 to 85 °C.

Ключевые слова: полимеризация, математическое моделирование, стирол, бутадиен, технологический режим, шихта

Keywords: polymerization, mathematical modeling, styrene, butadiene, technological mode, mixture

© Лебедев В.Ф., Подкопаева С.В., Хромых Е.А., 2014

Процесс полимеризации бутадиена со стиролом протекает в каскаде полимеризаторов. Основным фактором, ограничивающим производительность каскада, является теплосъем, который осуществляется хладагентом, подаваемым в рубашки охлаждения полимеризаторов. Как правило, при этом время пребывания мономеров в реакторе в 3-4 раза превышает время, которое на основании кинетических закономерностей [3] необходимо для завершения процесса.

С целью увеличения производительности установки осуществляется «дробная» подача шихты во все полимеризаторы каскада. Высокая скорость процесса обеспечивает практически 100%-ную конверсию мономеров на выходе из каждого полимеризатора.

С использованием методов математической статистики найдена зависимость между показателем качества (динамическая вязкость) и параметрами синтеза для заданных интервалов изменения исследуемых технологических параметров [2] вида:

$$\eta_{дин} = A - B \frac{[ROK]}{[LiBu]} - C \cdot T + D \cdot V_{пр}, \quad (1)$$

где A, B, C, D - коэффициенты; T - температура в реакторе, $^{\circ}\text{K}$; $V_{пр}$ - приведенная скорость подачи шихты; $[ROK]/[LiBu]$ - соотношение модификатора и инициатора в комплексе.

Эта зависимость позволяет осуществить выбор параметров процесса для получения полимера с заданной динамической вязкостью. Достоверность установленной зависимости подтверждена при выпуске опытных партий в условиях опытного завода [1].

Для получения полимера заданного качества в условиях «дробной» подачи шихты необходимо распределить поток шихты по реакторам каскада таким образом, чтобы образующийся полимер имел одинаковую вязкость на выходе из каждого реактора.

Из зависимости (1) получим:

$$V_{пр i} = \frac{\eta_{дин} - A + B \frac{[ROK]}{[LiBu]} + C \cdot T_i}{D}, \quad (2)$$

где T_i - температура в i -ом полимеризаторе, $V_{пр i}$ - приведенная скорость подачи шихты в i -тый полимеризатор.

Необходимо определить режим «дробной» подачи шихты в реакторы каскада с ис-

пользованием следующих технологических критериев:

- производительность установки;
- расход дорогостоящего катализатора;
- качество получаемого каучука;

Для решения поставленной задачи выполним вывод расчетных соотношений в общем виде.

Пусть P - производительность установки полимеризации, кг/час; G_1 - скорость подачи шихты в первый полимеризатор, л/мин; G_2 - скорость подачи шихты в второй полимеризатор, л/мин; G_3 - скорость подачи шихты в третий полимеризатор, л/мин; G_n - скорость подачи шихты в n -ый полимеризатор, л/мин; N - скорость подачи инициатора в первый полимеризатор, моль/мин.

В связи с дополнительной подачей шихты в полимеризаторы каскада, начиная со второго, концентрация инициатора в полимеризаторах непостоянна и определяется из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{N}{\beta G_1}, \\ N_2 &= \frac{N}{\beta(G_1 + G_2)}, \\ &\dots \\ N_n &= \frac{N}{\beta(G_1 + G_2 + \dots + G_n)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $N_{1, 2, \dots, n}$ - концентрация инициатора в i -том полимеризаторе, моль/л; β - коэффициент, учитывающий изменение плотности полимеризата.

Приведенной скоростью полимеризации называется отношение скорости подачи мономера, поступающего в полимеризатор (моль/л), к количеству инициатора в полимеризаторе (моль).

По определению приведенной скорости:

$$\begin{aligned} V_{пр1} &= \frac{\alpha G_1}{N_1 V_{пол}}; \\ V_{пр2} &= \frac{\alpha G_2}{N_2 V_{пол}}; \\ &\dots \\ V_{прn} &= \frac{\alpha G_n}{N_n V_{пол}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где α - коэффициент для перевода л/мин в моль/мин; $V_{пол}$ - объем полимеризатора, л.

Подставляя в зависимости (4) вместо $N_1, N_2, \dots, N_n$ их значения из формул (3), получим:

$$\begin{aligned}
 V_{np1} &= \frac{\alpha \beta G_1^2}{NV_{нол}}, \\
 V_{np2} &= \frac{\alpha \beta G_2 (G_1 + G_2)}{NV_{нол}}, \\
 &\dots \\
 V_{npn} &= \frac{\alpha \beta G_n (G_1 + G_2 + \dots + G_n)}{NV_{нол}}
 \end{aligned} \quad (5)$$

Из формул (5) выразим:

$$\begin{aligned}
 NV_{нол} &= \frac{\alpha \beta G_1^2}{V_{np1}} = \\
 &= \frac{\alpha \beta G_2 (G_1 + G_2)}{V_{np2}} = \dots = \\
 &= \frac{\alpha \beta G_n (G_1 + G_2 + \dots + G_n)}{V_{npn}}
 \end{aligned} \quad (6)$$

Обозначим:

$$m_1 = G_2/G_1;$$

$$m_2 = G_3/G_1;$$

...

$$m_{n-1} = G_n/G_1,$$

тогда из (6) получим:

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{aligned}
 \frac{V_{np2}}{V_{np1}} &= \frac{G_2 \cdot (G_1 + G_2)}{G_1^2} = \\
 &= \frac{G_2}{G_1} + \left(\frac{G_2}{G_1} \right)^2 = \\
 &= m_1 + m_1^2 \\
 \frac{V_{np3}}{V_{np1}} &= \frac{G_3 \cdot (G_1 + G_2 + G_3)}{G_1^2} = \\
 &= \frac{G_3}{G_1} + \frac{G_2}{G_1} \cdot \frac{G_3}{G_1} + \left(\frac{G_3}{G_1} \right)^2 = \\
 &= m_2 + m_1 m_2 + m_2^2 \\
 &\dots \\
 \frac{V_{npn}}{V_{np1}} &= \frac{G_n \cdot (G_1 + G_2 + \dots + G_n)}{G_1^2} = \\
 &= \frac{G_n}{G_1} + \frac{G_2}{G_1} \cdot \frac{G_n}{G_1} + \dots + \left(\frac{G_n}{G_1} \right)^2 = \\
 &= m_{n-1} + m_1 m_{n-1} + \dots + m_{n-1}^2
 \end{aligned} \right. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Из системы уравнений (7) выразим:

$$\left\{ \begin{aligned}
 m_1 &= \sqrt{\frac{V_{np2}}{V_{np1}} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \\
 m_2 &= \sqrt{\frac{V_{np3}}{V_{np1}} + \frac{(1+m_1)^2}{4}} - \frac{1+m_1}{2} \\
 &\dots \\
 m_{n-1} &= \sqrt{\frac{V_{npn}}{V_{np1}} + \frac{(1+m_1+m_2+\dots+m_{n-2})^2}{4}} - \\
 &\quad - \frac{1+m_1+m_2+\dots+m_{n-2}}{2}
 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

Общая производительность определяется из формулы:

$$P = \gamma (G_1 + G_2 + \dots + G_n), \quad (9)$$

где γ - коэффициент для перевода кг/час в л/мин.

Разделим левую и правую часть уравнения (9) последовательно на $G_1, G_2, \dots, G_n$, после преобразований получим:

$$\left\{ \begin{aligned}
 G_1 &= \frac{P}{\gamma (1 + m_1 + m_2 + \dots + m_{n-1})} \\
 G_2 &= \frac{P m_1}{\gamma (1 + m_1 + m_2 + \dots + m_{n-1})} \\
 &\dots \\
 G_n &= \frac{P m_{n-1}}{\gamma (1 + m_1 + m_2 + \dots + m_{n-1})}
 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

Рассчитав приведенные скорости подачи шихты в каждый полимеризатор в соответствии с параметрами процесса, количеством полимеризаторов и заданной динамической вязкостью по формуле (7), определяем $m_1, m_2, \dots, m_n$ по формулам (8) и по формулам (10) рассчитываем $G_1, G_2, \dots, G_n$.

Как следует из уравнений (10), расход шихты в каждый полимеризатор зависит от общей производительности установки и от количества реакторов в каскаде.

Представленный алгоритм распределения исходной шихты по реакторам каскада позволяет обеспечить максимальную производительность установки и заданное качество получаемого полимера.

Приведен расчет скоростей подачи шихты в три полимеризатора каскада согласно уравнениям (1-10).

Производительность установки равна 800 кг/ч. Исходные данные: расход модификатора 28 кг/ч, расход инициатора 19,2 кг/ч, концентрация модификатора в растворе 0,046 моль/л, концентрация инициатора в растворе 0,17 моль/л, плотность раствора модификатора 0,8 кг/л, плотность раствора инициатора 0,8 кг/л, динамическая вязкость 8 спз, коэффициенты зависимости (1) – $A=0,44$, $B=0,69$, $C=0,046$, $D=0,0088$. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1
Распределение шихты по реакторам каскада

№ реактора	Температура в реакторе, °С	Расход шихты в реактор, кг/ч	Расход шихты в реактор, л/мин
1	70	377,556	5,034
2	75	236,842	3,158
3	80	185,602	2,475

С целью определения степени превращения мономеров и температурного режима протекания процесса полимеризации при рассчитанной скорости подачи шихты в 1-ый полимеризатор каскада осуществлен расчет основных технологических параметров процесса полимеризации в режиме реального времени с использованием математической модели (11).

Математическая модель [3] имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= \frac{МП}{V_m} - K_p \cdot M - \frac{G_{ш}}{V_m} \cdot M, \\ \frac{dP}{d\tau} &= K_p \cdot M - \frac{G_{ш}}{V_m} \cdot P, \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{1,2 \cdot T_{\text{э}} \cdot V_m \cdot \left(K_p \cdot M - \frac{G_{ш}}{V_m} \cdot P \right)}{V_m \cdot d_{ш} \cdot c_{ш}} - \\ &- A1 \cdot \frac{G_{ш} \cdot d_{ш} \cdot c_{ш} \cdot (T - T_{ш})}{V_m \cdot d_{ш} \cdot c_{ш}} - \\ &- B1 \cdot \frac{K_F \cdot F_{cm} \cdot (T - T_{хл})}{V_m \cdot d_{ш} \cdot c_{ш}}, \\ \frac{dV_m}{d\tau} &= A \cdot G_{ш}, \\ K_p &= \left(\frac{C_{кат}}{V_m} \right)^{1/2} \cdot K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, F_{cm} = \frac{2V_m}{r} + S_{дна}, \end{aligned} \right. \quad (11)$$

$$МП = d_{ш} \cdot G_{ш} \cdot 1000 \cdot \left(\frac{MD_{cm}}{M_{cm}} + \frac{MD_{бум}}{M_{бум}} \right),$$

где M – концентрация мономера, моль/л; P – концентрация полимера в системе, моль/л; T – температура реакционной массы, К; V_m – текущий объем реактора, л; $МП$ – скорость подачи мономера, моль/мин; K_p – константа скорости роста цепи, 1/мин; K_0 – предэкспоненциальный множитель, л^{1/2}/(моль^{1/2}·мин); E – энергии активации стадии роста цепей, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); $G_{ш}$ – объемная подача мономера, л/мин; $d_{ш}$ – плотность шихты (смеси мономеров), кг/л; MD_{cm} , $MD_{бум}$ – массовые доли мономеров (стирола и бутадиена) в шихте; M_{cm} , $M_{бум}$ – молекулярные массы стирола и бутадиена; $C_{кат}$ – текущее количество катализатора (инициатора) на стадии роста полимерных цепей, моль; $T_{ш}$ – температура подаваемой шихты, К; $T_{хл}$ – средняя температура хладагента, К; $c_{ш}$ – удельная теплоемкость шихты, кДж/(К·кг); K_F – коэффициент теплопередачи, кДж/(м²·мин·К); F_{cm} – переменная площадь поверхности теплообмена, м²; r – радиус цилиндрической части реактора, дм; $S_{дна}$ – площадь поверхности дна реактора, м²; A – коэффициент, учитывающий изменение плотности реакционной массы при образовании полимера; $A1$ – коэффициент, учитывающий наличие охлаждения реакционной массы вследствие подачи в реактор холодной шихты; $B1$ – коэффициент, учитывающий наличие охлаждения реакционной массы вследствие подачи хладагента в рубашку; τ – время, мин.

Начальные условия:

$$\begin{aligned} M(0) &= m_0; \\ P(0) &= p_0; \\ T(0) &= T_0; \\ V_m(0) &= v_0. \end{aligned}$$

Результаты расчета для первого реактора каскада представлены на рисунках 1-4.

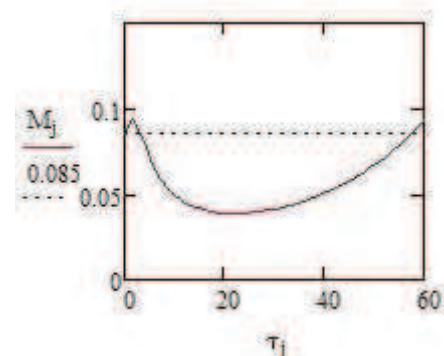


Рисунок 1. Зависимость концентрации мономера M (моль/л) от времени τ (мин) (j – текущий такт квантования по времени)

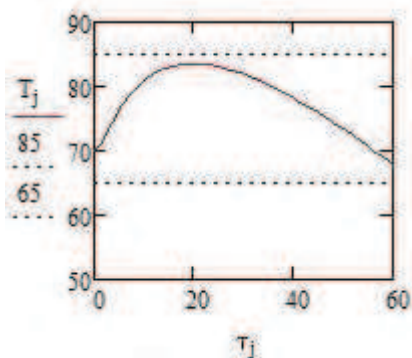


Рисунок 2. Зависимость температуры реакционной смеси T (°C) от времени τ (мин) (j – текущий такт квантования по времени)

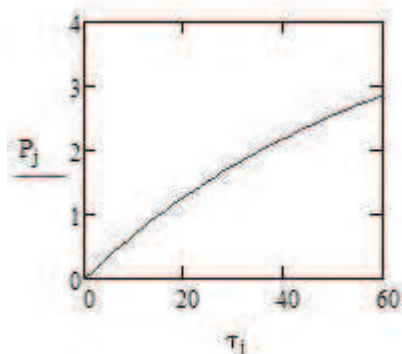


Рисунок 3. Зависимость концентрации полимера P (моль/л) от времени τ (мин) (j – текущий такт квантования по времени)

ЛИТЕРАТУРА

1 Лебедев В.Ф., Подкопаева С.В., Гайворонская И.П. Модернизация АСУ процессом полимеризации в производстве низкомолекулярных каучуков в Воронежском филиале «НИИСК» // Вестник ВГТА. 2009. № 2. С. 36-39.

2 Подкопаева С.В., Гайворонская И.П. Автоматизированная система управления процессом полимеризации в производстве низкомолекулярных каучуков // Производство и использование эластомеров. 2005. № 3. С. 3-4.

3 Битюков В.К. Математическое моделирование объектов управления в химической промышленности (теория и практика). [и др.]. Воронеж: ВГУИТ, 2011. 196 с.

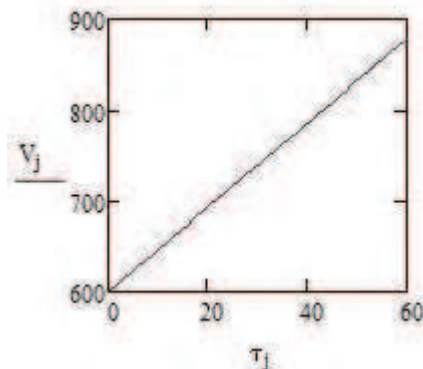


Рисунок 4. Зависимость объема реакционной смеси V (л) от времени τ (мин) (j – текущий такт квантования по времени)

Анализ результатов показывает, что в течение первого часа концентрация мономеров не превышает 0,085 моль/л, что соответствует степени превращения мономера 99 %, при этом температура в реакторе соответствует оптимальному режиму – от 65 °C до 85 °C.

REFERENCES

1 Lebedev V.F., Podkopaeva S.V., Gaivoronskaia I.P. Modernization of automated control systems for the polymerization process in the production of low molecular weight rubber in the Voronezh branch "NIISK". Vestnik VGTA. [Bulletin of VSTA], 2009, no. 2, pp. 36-39. (In Russ.).

2 Podkopaeva S.V., Gaivoronskaia I.P. Automated control system for the polymerization process in the production of low molecular weight rubbers. Proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. [The production and use of elastomers], 2005, no. 3, pp. 3-4. (In Russ.).

3 Bitiukov V.K. Matematicheskoe modelirovanie ob'ektov upravleniia v khimicheskoi promyshlennosti [Mathematical modeling of the control objects in the chemical industry]. Voronezh, 2011. - 196 p. (In Russ.).