

УДК 517.711.3

Доцент И.А. Хаустов

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем.
тел. (473) 255-38-75

E-mail: haustov_ia@mail.ru

Associate Professor I.A. Khaustov

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of information and control systems. phone (473) 255-37-51

E-mail: haustov_ia@mail.ru

Управление процессом деструкции полимеров в растворе на основе дробной загрузки инициатора

The polymers solution degradation control on the basis of initiator fractional loading

Реферат. В статье рассматривается метод управления процессом термоокислительной деструкции на основе дробной загрузки инициатора. Преимущество проведения управляемой деструкции при дробной загрузке инициатора заключается в том, что в условиях промышленного производства обеспечить непрерывную дозировку инициатора с высокой точностью достаточно сложно. Из-за высокой чувствительности кинетики деструкции к концентрации инициатора небольшие отклонения, вызванные погрешностью дозаторов, могут существенно изменить кинетику процесса деструкции. С точки зрения технологии проведения процесса реализация дробного дозирования инициатора более удобна. Показано, что при проведении управляемой деструкции при одинаковых начальных условиях реакции удастся существенно сократить время проведения процесса до заданной степени деструкции. Время реакции уменьшается более чем в 1,5 раза. Проведение управляемой деструкции позволяет осуществлять прогнозируемую деструкцию по линейному закону в зависимости от времени. Линейность кинетики обеспечивается как при непрерывной загрузке инициатора, так и при дробной. При этом дробная загрузка должна производиться через одинаковые промежутки времени. Управляющим параметром в обоих режимах управления является время реакции, линейно связанное с заданной степенью деструкции. В этом случае появляется возможность осуществлять программное управление, при этом требуется знать только исходное качество полимера – его начальную среднечисленную молекулярную массу. В работе получены расчетные зависимости, позволяющие оценить величину разовой загрузки инициатора в зависимости от периода дробной дозировки инициатора. Приводятся приближенные линейные зависимости расчета кинетики процесса деструкции, как в случае непрерывной загрузки инициатора, так и при дробной.

Summary. The technological process of thermal oxidative degradation on the basis of initiator fractional loading is considered. The advantage of controlled degradation at the initiator fractional loading in order to provide continuous dosing of the initiator with high accuracy is difficult in industrial environments. Slight deviations caused by dispensers error, can significantly change the kinetics of degradation, due to high sensitivity of the initiator concentration. From the point of view of the technology realization the process of fractional dosing initiator is more convenient. It is shown that carrying out the controlled degradation under identical initial conditions reaction, we manage to reduce significantly the time of the process to the desired degree of degradation. The reaction time is reduced to more than 1.5 times. Carrying out a controlled degradation allows implement the projected degradation by linear law depending on time. Kinetics linearity is provided at a continuous loading of initiator and as well as a fraction loading. In this case the fractional loading should be done at regular intervals of time. The reaction time is control parameter in both control regimes which is linearly connected with to the given degree of degradation. In this case, the opportunity to control software arises, herewith we need know only the initial quality of the polymer, i.e. its initial number average molecular weight. The calculated dependences, which allow estimate a single loading initiator value, depending on the period of the fractional dosages of initiator are obtained. An approximate calculation linear dependence of the degradation process kinetics in the case of initiator continuous loading and under fractional loading are shown.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция полимеров, система управления.

Keywords: thermal oxidative degradation of polymers, control system.

Одним из перспективных методов получения низкомолекулярных полимеров с регулируемой молекулярной массой является термоокислительная деструкция. Такие полимеры находят применение в народном хозяйстве для изготовления адгезионных составов, антикор-

розионных покрытий, полимерно-битумных композиций, строительных герметиков и др.

Процесс термоокислительной деструкции полимеров в растворе проводится в реакторе по периодической технологии.

© Хаустов И.А., 2014

Реакторы периодического действия малопродуктивны, но, в тоже время просты по конструкции, требуют небольшого вспомогательного оборудования, поэтому они особенно удобны для проведения опытных работ по изучению химической кинетики. В промышленности же они обычно используются в малотоннажных производствах и для переработки относительно дорогостоящих химических продуктов. Общим свойством процессов полимеризации и деструкции полимеров в растворе, проводимых по периодической схеме с точки зрения технологии производства является их нестационарность. Эти процессы описываются схожими по своей структуре системами дифференциальных уравнений, позволяющими установить взаимосвязь между управляемыми параметрами и возможными управляющими воздействиями.

Важной технологической задачей для периодических процессов полимеризации или деструкции является обеспечение желаемых конечных показателей качества полимера, например, концентраций выходных продуктов, средних молекулярных масс, индекса расплава, характеристической вязкости полимера, степени деструкции полимера и др. [1-4].

Для некоторых процессов полимеризации, например, при получении термоэластопластов, основной задачей управления, как и во время деструкции является получение полимера с заданной среднечисленной молекулярной массой M_n . При этом задача регулирования полидисперсности K_p получаемых продуктов практически не ставится, поскольку в первом случае узость молекулярно-массового распределения (ММР) достигается за счет применения высокоэффективной иницирующей системы и проведения полимеризации по механизму анионной полимеризации [5]. Во втором случае ММР неуклонно стремится к виду распределения Флори, а коэффициент полидисперсности – к значению 2 [6, 7].

Методы управления реакторами периодического действия в основном основаны на изменении температуры реакции или варьировании концентраций подаваемых катализатора и мономера [4]. Так, например, в [8] описано регулирование температуры в ходе экзотермической реакции в реакторе периодического действия. Управление реакторами осуществляется за счёт подбора оптимальных температурных профилей в силу выбранного критерия качества, а затем с использованием стандартных алгоритмов управления с обратной связью осуществляется поддержка вы-

бранного режима. Распространённым способом управления температурой в периодических реакторах является применение регулятора с переменной структурой [9, 10]. В работе [11] для управления температурой процесса использовался адаптивный алгоритм. В [12] управление рассчитывалось по математической модели процесса с оценкой количества теплоты, образующегося в реакторе в произвольный момент времени. Основанный на математической модели процесса алгоритм управления нагревом реакционной массы и дальнейшей стабилизации температуры и возможность его использования для управления экзотермическим реактором периодического действия обсуждались в [8, 13, 14].

На значения показателей качества готового продукта оказывает влияние такой управляющий параметр как время реакции. В [4] предложен алгоритм управления для решения оптимальной задачи с целью поддержания заданного режима, минимизирующего время реакции.

Также на динамику протекания процессов существенное влияние оказывает выбор начальной температуры полимеризации или деструкции [15], что даёт возможность подбором начальной температуры определять дальнейшую динамику периодических процессов.

Процессы деструкции, начиная с середины 20-го века, достаточно широко исследованы [16-19]. Особенное внимание уделяется проблеме разрушения полимеров под воздействием окружающей среды (термическое, фотохимическое, химическое, радиационное и др.). В данном случае процесс разрушения полимеров интерпретируется как негативный фактор, который требуется устранить или минимизировать и задача управления такими процессами не ставилась. В этой связи, в литературе практически не приводятся результаты исследований в области создания технологии проведения управляемой деструкции полимеров.

Рассматривая процесс деструкции полимеров в растворе, следует отметить, что в рамках настоящей работы показана целесообразность управления процессом, основанная на выборе времени деструкции. При этом технологические параметры (температура процесса деструкции, концентрация полимера в растворе (объемная доля), интенсивность барботирования реакционной смеси атмосферным воздухом, концентрация инициатора), влияющие на рассматриваемый процесс, должны быть стабилизированы. Стабилизация концентрации инициатора реакции достигается за счет его дробной загрузки в реактор.

В целях эффективного управления процессами деструкции полимеров в растворе в работе [20] рассмотрена стабилизация концентрации инициатора методом непрерывной подачи инициатора в реакционную массу. В этом случае, как показывают расчетные данные, процесс деструкции можно приближенно описать линейной зависимостью от времени.

Для стабилизации концентрации инициатора предлагается обеспечивать непрерывную загрузку инициатора, используя следующую зависимость:

$$G_I(t) = k_2 I_0 V_0 M_I, \quad (1)$$

где k_2 – константа скорости образования деструктора, мин^{-1} ; I_0 – начальная концентрация инициатора, моль/л ; V_0 – объем реакционной массы, л ; M_I – молярная масса инициатора, кг/моль .

Кинетика процесса деструкции приближенно описывается линейной зависимостью:

$$P(t) = P_0 + 4k_2 I_0 t, \quad (2)$$

где $P_0, P(t)$ – начальная и текущая концентрация полимера, моль/л .

Однако в условиях промышленного производства обеспечить непрерывную дозировку инициатора с высокой точностью достаточно сложно. Необходимо отметить, что из-за высокой чувствительности кинетики деструкции к концентрации инициатора небольшие отклонения, вызванные погрешностью дозаторов, могут существенно изменить кинетику процесса деструкции. Например, для реакционной массы объемом 1 тонна с исходными начальными концентрациями компонентов реакции необходимо обеспечить дозировку инициатора со скоростью 7–50 г/мин.

Гораздо более удобна с точки зрения технологии проведения процесса реализация дробного дозирования инициатора. Дозирование осуществляется через равные промежутки времени одинаковыми порциями.

Величина дозировки рассчитывается по формуле:

$$V_d = I_0 V_0 M_I (1 - e^{-k_2 t_d}), \quad (3)$$

где t_d – период дробной дозировки инициатора, мин .

На рисунке 1 представлено сравнение расчетной кинетики деструкции при непрерывной подаче инициатора и дробной при температуре реакционной массы 70°C .

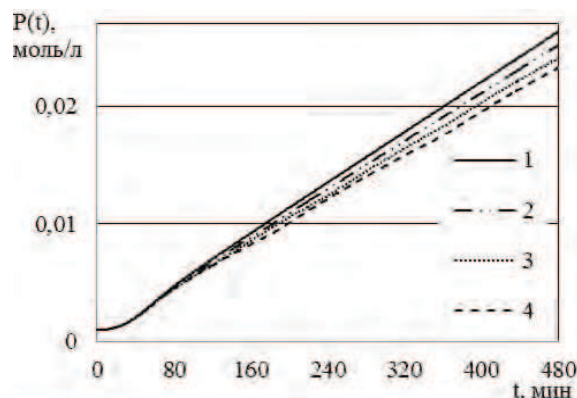


Рисунок 1. Сравнение кинетики деструкции при непрерывной дробной загрузке инициатора

Кривая 1 – график изменения концентрации полимера при непрерывной подаче инициатора. 2 – дробность подачи инициатора 1 час, кривая 3 – 2 часа, кривая 4 – 3 часа.

Как видно из рисунка 1, при дробной дозировке также сохраняется линейная форма кинетики реакции деструкции. Кроме этого, отклонение значений концентрации полимера при непрерывной и дробной дозировке инициатора незначительное. Отношение концентраций полимера Pk_d/Pk_n при исходных начальных дозировках представлено в таблице 1 (позиция 1). Pk_n и Pk_d – концентрации полимера после проведения процесса деструкции с непрерывной подачей инициатора и дробной, соответственно, моль/л .

Рисунок 2 показывает, что зависимость отношения Pk_d/Pk_n от периода дробной подачи инициатора можно описать линейной зависимостью вида:

$$Pk_d/Pk_n(t_d) = b_0 + b_1 t_d. \quad (4)$$

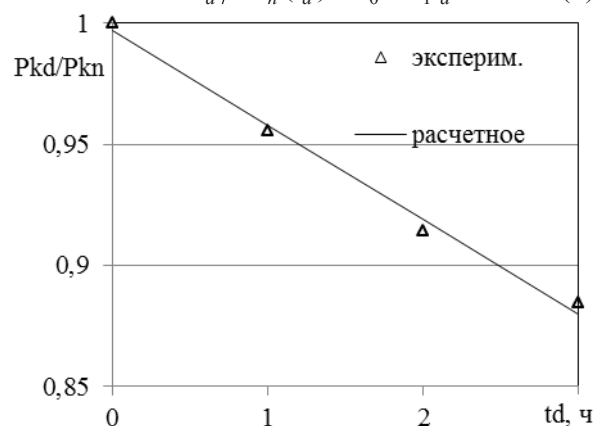


Рисунок 2. Зависимость отношения Pk_d/Pk_n от периода дробной подачи

Для оценки влияния исходной дозировки инициатора и начальной концентрации полимера были проведены численные эксперименты. Начальные концентрации инициатора и поли-

мера уменьшали и увеличивали в 2 раза. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Результаты исследования показывают, что влиянием начальных концентраций инициатора и полимера на величину отклонения конечных кон-

центраций полимера при непрерывной и дробной загрузке инициатора можно пренебречь.

Влияние температуры реакционной массы на величину отношения Pk_d/Pk_n показано в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Отношение концентраций полимера Pk_d/Pk_n при исходных начальных дозировках

№	Условия численного эксперимента	Pk_d/Pk_n			Коэффициенты (4)	
		$t_d = 1$ ч.	$t_d = 2$ ч.	$t_d = 3$ ч.	b_0	b_1
1.	I_0, P_0	0,956	0,914	0,885	0,997	-0,039
2.	$2I_0, P_0$	0,955	0,914	0,883	0,997	-0,039
3.	$0,5I_0, P_0$	0,957	0,917	0,886	0,997	-0,037
4.	$I_0, 2P_0$	0,957	0,917	0,889	0,997	-0,037
5.	$I_0, 0,5P_0$	0,957	0,913	0,883	0,997	-0,035

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры реакционной массы на величину отношения Pk_d/Pk_n

№	Условия численного эксперимента	Pk_d/Pk_n			Коэффициенты (4)	
		$t_d = 1$ ч.	$t_d = 2$ ч.	$t_d = 3$ ч.	b_0	b_1
1.	$T = 70^\circ\text{C}, I_0, P_0$	0,956	0,914	0,885	0,997	-0,039
2.	$T = 60^\circ\text{C}, I_0, P_0$	0,984	0,969	0,957	0,99	-0,015
3.	$T = 50^\circ\text{C}, I_0, P_0$	0,993	0,987	0,982	1	-0,006

Как видно из таблицы 2, с уменьшением температуры реакции значение Pk_d/Pk_n также уменьшается. Очевидно, что температура практически не влияет на b_0 , а изменение b_1 аппроксимируется линейной зависимостью:

$$b_1(T) = c_0 + c_1 T, \quad (5)$$

где c_0, c_1 – эмпирические коэффициенты.

С учетом выше полученных зависимостей (4)-(5) кинетическое уравнение деструкции в зависимости от условий дробной подачи инициатора в зону реакции и температуры реакционной массы аппроксимируется выражением:

$$P(t) = (P_0 + 4k_2 I_0 t) (1 + c_0 t_d + c_1 T t_d). \quad (6)$$

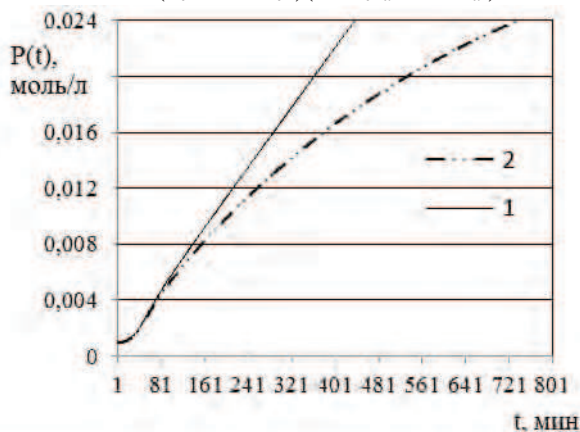


Рисунок 3. Сравнение кинетики неуправляемой деструкции (разовая дозировка инициатора) и кинетика деструкции при дробной загрузке

Кривая 1 – характеризует кинетику деструкции в условиях дробной подачи инициатора, кривая 2 – характеризует кинетику неуправляемой деструкции (применяется разовая дозировка инициатора).

На рисунке 3 проиллюстрировано сравнение кинетики деструкции полимера при температуре 70°C при условии дробной подачи инициатора и без дополнительной дозировки. Дробная загрузка инициатора осуществляется каждые 2 ч.

Преимущество проведения управляемой деструкции при дробной загрузке инициатора (или непрерывной) заключается в том, что при одинаковых начальных условиях проведения реакции удастся существенно сократить время проведения процесса до заданной степени деструкции. Как видно из рисунка 3, время реакции уменьшается более чем в 1,5 раза. Кроме того, проведение управляемой деструкции позволяет осуществлять прогнозируемую деструкцию по линейному закону в зависимости от времени. То есть управляющим параметром является время реакции, линейно связанное с заданной степенью деструкции. В этом случае появляется возможность осуществлять программное управление, при этом требуется знать только исходное качество полимера – его начальную среднечисленную молекулярную массу, которая связана с начальной мольной концентрацией полимера по формуле $P_0 = f_0/M_n \cdot f_0$ – массовая концентрация полимера, кг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1 Хариш И.Е. Синергетический метод синтеза систем управления химическими реакторами периодического действия [Электронный ресурс] // Известия ЮФУ. Технические науки. Тематический выпуск 94. Режим доступа: <http://izv-tn.tti.sfedu.ru/wp-content/uploads/2011/6/9.pdf>.

2 Пат. № 2042690, RU, C08F297/04 Способ управления периодическим процессом полимеризации термоэластопластов / Дорофеев В.И. и др. Опубл. 27.08.1995, Бюлл. № 24.

3 Пат. № 2084459, RU, C08F2/06, 297/04. Способ управления периодическим процессом полимеризации термоэластопластов / Дорофеев В.И. и др. Опубл. 20.07.1997, Бюлл. №20.

4 Байзенбергер Дж. А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. 688 с.

5 Моисеев В.В. Термоэластопласты. М.: Химия, 1985. 184 с.

6 Browarzik D., Koch A. Application of continuous kinetics to polymer degradation // J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. № 11. P. 1633.

7 Каминский В.А., Кузнецов А.А. О кинетике деструкции полимеров по закону случая // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 4. С. 453-457.

8 Cott B.J., Macchieto S. Temperature Control of Exothermic Batch Reactor Using Generic Model Control // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 8. P. 1177-1184.

9 Shinsky F.G., Weinstein J.L. Dual-Mode Control System for a Batch Exothermic Reactor // Twentieth Annual ISA Conference, Los Angeles: CA, 1965.

10 Liptak B.G. Controlling and Optimizing Chemical Reactors // Chem. Eng. 1986. №1. P. 69-81.

11 Gluett W.R., Shah S.L., Fisher D.G. Adaptive Control of a Batch Reactor // Chem. Eng. Comm. 1985. V. 38. P. 67-78.

12 Jutan A., Uppal A. Combined Feedforward-Feedback Servo Control Scheme for an Exothermic Batch Reactor // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984. V. 23. P. 597-602.

13 Kershenbraun L.S., Kittisupakorn P. The Use of a Partially Simulated Exothermic (Parsex) Reactor for Experimental Testing of Control Algorithms // Trans IchemE. 1994. V. 72. Part A. P. 55-63.

14 Marroquin G., Luyben W.L. Practical Control Studies of Batch Reactors Using Realistic Mathematical Models // Chem. Eng. Sci. 1973. V. 28. P. 993-1003.

15 Битюков В.К. Оптимизация процесса синтеза термоэластопластов с использованием методик определения начальной температуры полимеризации // Вестник ВГТА. 2010. № 2(44). С. 64-68.

16 Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколюпан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.

17 Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.

18 Simha R. Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers // J. Appl. Phys. 1941. V. 12. № 7. P. 569.

19 Tobolsky A. The kinetics of random degradation of polymer: a resume // J. Polym. Sci. 1957. V.26. P. 247.

20 Битюков В.К. Системный анализ процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе как объекта управления // Вестник ВГУИТ. 2014. № 3. С. 61-66.

REFERENCES

1 Harish I. E. The synergetic method of the synthesis of control systems over chemical batch reactors. *Izvestiya IuFU. Tekhnicheskie nauki. Tematicheskii vypusk 94*. [Proceedings of the SFU. Technical sciences. Special Issue 94]. Available at: <http://izv-tn.tti.sfedu.ru/wp-content/uploads/2011/6/9.pdf>. (In Russ.).

2 Dorofeev V.I. et al. Sposob upravleniia periodicheskimi protsessom polimerizatsii termoelelastoplastov [A method of a batch thermoplastic elastomers polymerization process controlling]. Patent RF, no. 2042690, 1995.

3 Dorofeev V.I. et al. Sposob upravleniia periodicheskimi protsessom polimerizatsii termoelelastoplastov [A method of a batch thermoplastic elastomers polymerization process controlling]. Patent RF, no. 2084459, 1997.

4 Baizenberger Dzh. A., Sebastian D. Kh. Inzhenernye problemy sinteza polimerov [Principles of Polymerization Engineering]. Moscow, Khimiia, 1988. 688 p. (In Russ.).

5 Moiseev V.V. Termoelastoplasty [Thermoplastic elastomers]. Moscow, Khimiia, 1985. 184 p. (In Russ.).

6 Browarzik D., Koch A. Application of continuous kinetics to polymer degradation. J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem., 1996, vol. 33, no. 11, p. 1633.

7 Kaminskii V.A., Kuznetsov A.A. Kinetics of polymers degradation by law case. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. [Theoretical bases of chemical technology], 2012, vol. 46, no. 4, pp. 453-457. (In Russ.).

8 Cott B.J., Macchieto S. Temperature Control of Exothermic Batch Reactor Using Generic Model Control. Ind. Eng. Chem. Res., 1989, vol. 28, no. 8, pp. 1177-1184.

9 Shinsky F.G., Weinstin J.L. Dual-Mode Control System for a Batch Exothermic Reactor. Twentieth Annual ISA Conference, Los Angeles, 1965.

10 Liptak B.G. Controlling and Optimizing Chemical Reactors. Chem. Eng., 1986, no. 1, pp. 69-81.

11 Gluett W.R., Shah S.L., Fisher D.G. Adaptive Control of a Batch Reactor. Chem. Eng. Comm., 1985, vol. 38, pp. 67-78.

12 Jutan A., Uppal A. Combined Feedforward-Feedback Servo Control Scheme for an Exothermic Batch Reactor. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1984, vol. 23, pp. 597-602.

13 Kershenbraun L.S., Kittisupakorn P. The Use of a Partially Simulated Exothermic (Parsex) Reactor for Experimental Testing of Control Algorithms. Trans IChemE., 1994, vol. 72, part A, pp. 55-63.

14 Marroquin G., Luyben W.L. Practical Control Studies of Batch Reactors Using Realistic Mathematical Models. Chem. Eng. Sci., 1973, vol. 28, pp. 993-1003.

15 Bitiukov V. K., Tikhomirov S.G., Khaustov I.A. et al. Using the methods of determining

of polymerization initial temperature for thermoplastic elastomers synthesis. Vestnik VGTA. [Bulletin of VSTA], 2010, no. 2, pp. 61-68. (In Russ.).

16 Berlin A.A., Volfson S.A., Enikolopian N.S. Kinetika polimerizatsionnykh protsessov [The kinetics of polymerization processes]. Moscow, Khimiia, 1978. 320 p. (In Russ.).

17 Bryk M.T. Destruktsiia napolnennykh polimerov [Degradation of filled polymers]. Moscow, Khimiia, 1989. 192 p. (In Russ.).

18 Simha R. Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers. J. Appl. Phys., 1941, vol. 12, no. 7, pp. 569.

19 Tobolsky A. The kinetics of random degradation of polymer: a resume. J. Polym. Sci., 1957, vol. 26, pp. 247.

20 Bitiukov V. K., Khaustov I.A., Khvostov A.A. et al. System analysis process of the thermal oxidative degradation of polymers in solution as a control. Vestnik VGUIT. [Bulletin of VSUET], 2014, no. 3, pp. 61-66. (In Russ.).