

2. METODE PROPUSE PENTRU RESTRÂNGEREA ETEROGENITĂȚII CHIMICE

Copolimerizarea a doi sau mai mulți monomeri reprezintă o metodă importantă pentru crearea de materiale polimerice cu proprietăți impuse. Ea deschide noi căi pentru diversificarea proprietăților polimerilor și crează inginerilor chimiști o multitudine de probleme privind proiectarea și operarea reactoarelor.

Mulți copolimeri sunt produși în cantități mici, astfel că se impune procedeul discontinuu de fabricare. Dinamica reactorului discontinuu poate conduce, chiar la obținerea de conversii mari, la un copolimer care se dovedește a fi cu proprietăți uniforme. Se cunoaște tendința de modificare a compoziției copolimerilor ca urmare a faptului că cei doi monomeri (sau în cazul amestecurilor multicomponente toți monomerii) nu adăunează la lanțul polimeric în creștere cu aceeași viteză. Astfel, unul dintre monomeri se consumă în mod preferențial din substrat (amestecul de reacție) și, în consecință, copolimerul format devine din ce în ce mai sărac în acel monomer, situație asemănătoare cu cazul distilării simple discontinue. Una dintre metodele de evitare a acestui neajuns este de a transforma operarea discontinuă în una semicontinuă prin introducerea continuă a unui debit din componentul cu reactivitate mai mare, pentru a echilibra compoziția substratului. Această metodă poate induce dificultăți în amestecarea reactorului, mai ales în cazul în care viscozitatea mediului de polimerizare devine foarte mare.

2.1 Controlul compoziției copolimerilor printr-o politică de variere a temperaturii

Ray și Gall [22] au propus alternativa controlului temperaturii, scoțând în evidență că, atunci când energiile de activare ale celor patru reacții de propagare au anumite valori relative, există posibilitatea unor politici de operare prin varierea temperaturii în timp, evitând transformarea în proces semicontinuu. Ei au delimitat condițiile necesare pentru energiile de activare.

Într-o lucrare ulterioară, Tirrell și Gromley [23] au cercetat posibilitățile de control al temperaturii reactorului pentru polimerizarea radicalică și au calculat politicile

de temperatură pentru controlul sistemului stiren – acrilonitril. S-au încercat politici de schimbare continuă a profilului de temperatură și unele de variere discretă a temperaturii, adică folosirea unui număr limitat de nivele constante de temperatură, timpul de menținere al fiecărui nivel fiind determinat prin metode de optimizare. Explorarea acestor politici discrete a avut ca obiectiv simplificarea acestor moduri de operare și a implementării acestora.

2.1.1 Condiții de fezabilitate pentru controlul temperaturii

Ray și Gall au pornit de la ecuația de compoziție a copolimerului scrisă în formele (1.52):

$$y_A = \frac{r_1 \cdot x_A^2 + x_A(1 - x_A)}{r_1 \cdot x_A^2 + r_2(1 - x_A)^2 + 2 \cdot x_A \cdot (1 - x_A)}$$

sau (1.41):

$$y_A = \frac{r_1 \cdot [A]^2 + [A] \cdot [B]}{r_1 \cdot [A]^2 + 2 \cdot [A] \cdot [B] + r_2 [B]^2}$$

$$\text{în care } y_A = \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\left(\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} \right)} \quad .$$

În obținerea acestei ecuații s-a plecat de la ipotezele simplificatoare expuse deja care s-au dovedit rezonabile în majoritatea cazurilor, importante fiind ipoteza de staționaritate a concentrației de radicali și faptul că numai ultima unitate afectează reactivitatea radicalului în creștere. Astfel, y_A reprezintă fracția molară de monomer A adăugată copolimerului binar iar x_A este fracția molară de monomer A din amestecul de monomeri nereacționat. După cum s-a arătat, r_1 și r_2 sunt reactivitățile relative ale celor doi monomeri exprimate prin relația $r_i = k_{ii}/k_{ij}$, în care k_{ij} reprezintă constanta reacției în care la un lanț polimeric terminat cu o unitate structurală i se atașază un monomer j . Astfel, reactivitățile relative sunt exprimate în funcție de cele patru constante ale reacțiilor de propagare.

În general, într-un reactor discontinuu atât y_A cât și x_A sunt variabile în timp. Obiectivul ideal al fiecărei politici de optimizare este să mențină constantă compoziția

instantanee a copolimerului la o valoare dorită y_A^* . S-a constatat că dacă se presupune o valoare constantă pentru $y_A = y_A^*$, ecuația de compoziție poate fi rescrisă sub forma [23]:

$$r_1 = a_1 \cdot r_2 + a_2 \quad (2.1)$$

$$\text{unde } a_1 = \left(\frac{y_A^*}{1 - y_A^*} \right) \cdot \left(\frac{1 - x_A}{x_A} \right)^2 \text{ iar } a_2 = - \left(\frac{1 - 2 \cdot y_A^*}{1 - y_A^*} \right) \cdot \left(\frac{1 - x_A}{x_A} \right)$$

Dacă constantele de viteză depind exponențial de temperatură atunci și reactivitățile relative depind de temperatură astfel:

$$r_1 = r_{10} \cdot \exp \left[\left(\frac{-\Delta E_1}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.2)$$

$$r_2 = r_{20} \cdot \exp \left[\left(\frac{-\Delta E_2}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.3)$$

în care $\Delta E_i = E_{ii} - E_{ij}$ ($i, j = 1, 2$) iar T_0 o temperatură de referință.

Eliminând temperatura din ecuațiile (2.2) și (2.3) se obține:

$$r_1 = s \cdot r_2^n \quad (2.4)$$

cu $s = r_{10}/r_{20}^n$ și $n = \Delta E_1/\Delta E_2$.

Dacă există o soluție constantă y_A^* pentru sistemul de ecuații format din (2.1) și (2.4) atunci este posibil controlul compoziției prin varierea temperaturii. Pentru a obține o soluție reală pozitivă la sistemul de ecuații sunt necesare anumite condiții. Astfel, dacă se notează cu $b = a_2/s$ și $a = a_1/s$:

pentru $n < 0$ sunt valabile toate valorile lui a și b

$$\text{pentru } s \leq n < 1 \quad b \leq a^{\frac{n}{n-1}} \cdot \left(\frac{1-n}{\frac{n}{n-1}} \right) \quad (2.5)$$

$$\text{pentru } n \geq 1 \quad b \geq a^{\frac{n}{n-1}} \cdot \left(\frac{1-n}{\frac{n}{n-1}} \right) \quad (2.6)$$

2.1.2 Calculul politicii optime de temperatură

Schema de calcul pornește de la ecuația derivată obținută de Walling [24] pentru viteza de modificare a compoziției molare în copolimerizarea radicalică sub forma:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{[(r_1 + r_2 - 2) \cdot x_A^3 + (3 - 2 \cdot r_2 - r_1) \cdot x_A^2 + (r_2 - 1) \cdot x_A] \cdot v_i^{1/2}}{\{c_1 \cdot c_2 \cdot [(d_1 - 2\Phi + d_2) \cdot x_A^2 + 2 \cdot (\Phi - d_2) \cdot x_A + d_2]\}^{1/2}} \quad (2.7)$$

unde v_i este viteza reacției de inițiere, iar c_1 , c_2 , d_1 , d_2 , și Φ sunt parametrii ai reacțiilor de propagare și terminare.

Ecuția poate fi rescrisă sub forma:

$$x_A = \frac{[1 - 2 \cdot y_A^* (1 - r_2)] + \left\{ [2 \cdot y_A^* (1 - r_2)^2] - 4 \cdot y_A^{*2} \cdot r_2 \cdot (r_1 + r_2 - 2) \right\}^{1/2}}{2 \cdot [y_A^* (r_1 + r_2 - 2) - r_1 + 1]} \quad (2.8)$$

Ecuțiile (2.7) și (2.8) sunt de forma:

$$\frac{dx_A}{dt} = U(T, t) \text{ și } x_A = V(T, t) \quad (2.9)$$

Deoarece funcțiile U și V sunt continue și diferențiabile se poate considera că:

$$\frac{dx_A}{dT} = \frac{\partial V}{\partial T} \text{ iar } \frac{\partial x_A}{\partial t} \bigg/ \frac{\partial x_A}{\partial T} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.10)$$

$$\text{și } \frac{dT}{dt} = U(T, t) \cdot [V'(T, t)]^{-1} \quad (2.11)$$

unde $V' = \partial V / \partial T$

Aceasta este ecuația diferențială care trebuie rezolvată pentru a obține politica optimă de temperatură.

Cu ajutorul ecuației (1.52) s-au calculat curbele de compoziție la diferite temperaturi pentru sistemul stiren – acrilonitril cercetat (Fig. 2.1).

Politica de temperatură optimă poate fi vizualizată ca fiind dreapta orizontală trasată la nivelul compoziției y_A^* dorite. S-au luat în considerare mai multe valori pentru y_A^* , concentrația inițiatorului, I_0 , și temperatura inițială, T_0 . Se poate vedea că politicile de creștere a temperaturii pot fi luate în considerație atunci când x_{A0} se găsește sub

compoziția azeotropică iar atunci când x_{A0} este mai mare decât compoziția azeotropică politica de conducere a procesului se manifestă în sensul scăderii temperaturii.

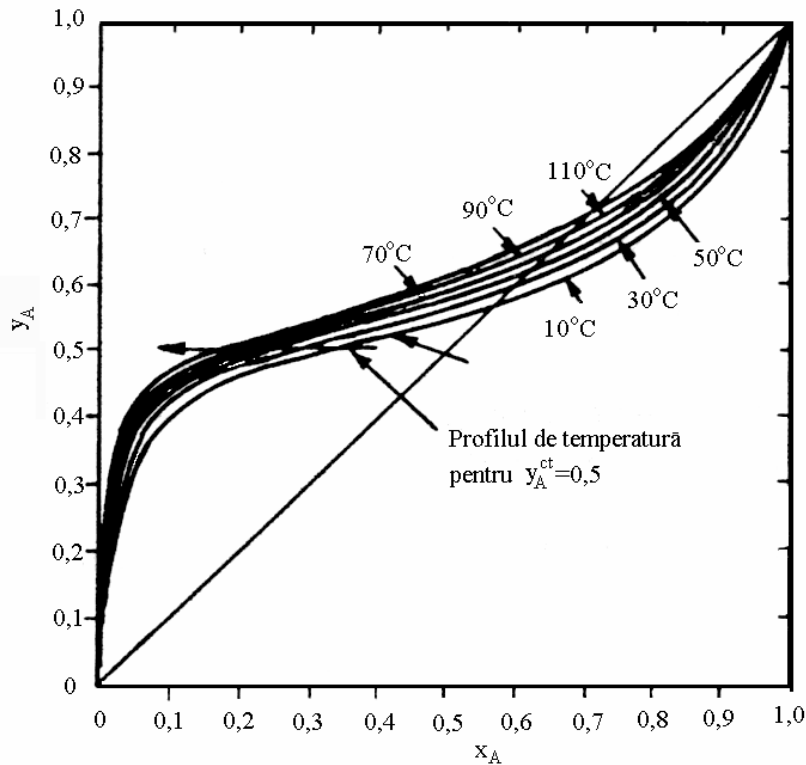
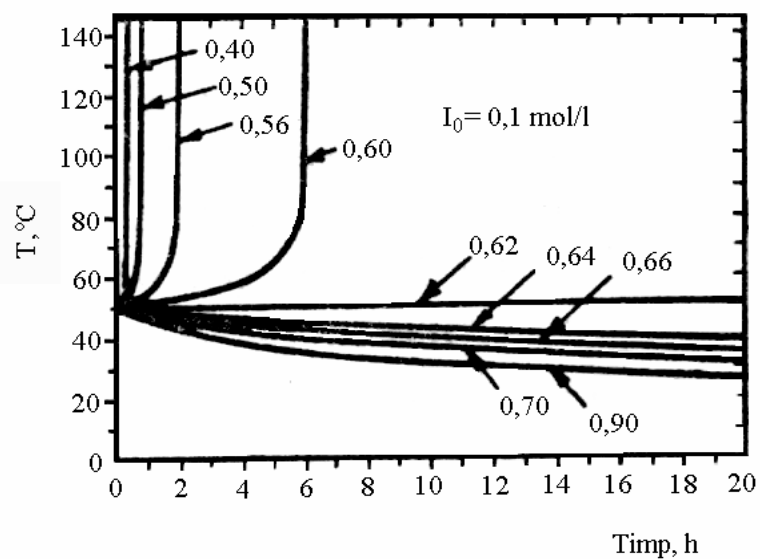


Fig. 2.1 Compoziția copolimerului în funcție de compoziția substratului pentru sistemul stiren – acrilonitril, la diverse temperaturi; [23]

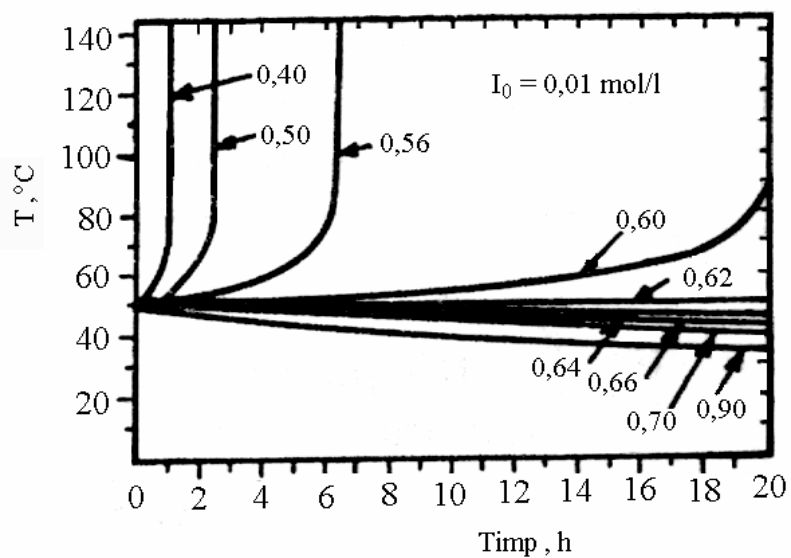
politica optimă de temperatură este dictată de orizontala $y_A = y_A^*$, care intersectează curbele de compoziție.

Efectul creșterii temperaturii inițiale sau a concentrației de inițiator este în general o accelerare a procesului indiferent de valoarea y_A^* aleasă. Pentru politicile de creștere a temperaturii efectul este mai pronunțat datorită vitezei de polimerizare crescute la temperaturi înalte. Politicile de descreștere a temperaturii conduc întotdeauna la variații de temperatură mai lente și de asemenea produc mai puțin polimer în unitatea de timp.

Procedeul este relativ greoi și conduce la conversii limitate deoarece, de regulă, temperatura nu poate fi variată în limite foarte largi.



a.



b.

Fig. 2.2 Variația optimă a temperaturii în timp, pentru a menține compoziții y_A constante [23]; valorile pentru y_A^{ct} sunt indicate procentual pe curbe: a. $I_0 = 0,1 \text{ mol/l}$
b. $I_0 = 0,01 \text{ mol/l}$

2.1.3 Politici discrete

În calcularea profilelor de temperatură discrete în timp nu se mai poate specifica pentru fiecare moment obiectivul y_A^* . Prin urmare nu poate fi evitat un anumit grad de deviere de la optim. Deoarece sistemul considerat este discret numai în timp - nu este un proces în trepte sau care se desfășoară în mai multe unități – poate fi aplicat principiul maximului. Astfel maximizarea Hamiltonianului în funcție de variabila de control este necesară și suficientă pentru a determina optimul funcției obiectiv.

În ceea ce privește alegerea funcției obiectiv, este de dorit să se mențină compoziția instantanee a copolimerului $y_A(t)$ cât mai aproape posibil de compoziția impusă y_A^* folosind N nivele constante de temperatură, și variind atât temperatura, T_n , cât și durata, t_n , fiecărei trepte. Desigur aceasta nu coincide cu aducerea compoziției cumulate în final cât mai aproape de y_A^* . Acest rezultat poate fi obținut prin alegerea unei asemenea compoziții inițiale y_{A0} , diferită de y_A^* încât $y_A(t)$ să conducă spre un punct în care deviațiile pozitive de la valoarea lui y_A^* să fie contrabalansate de deviațiile negative. Nu acesta este rezultatul dorit deoarece este obținut astfel un amestec heterogen de molecule de polimer care poate avea proprietăți nedorite ca produs final. Trebuie reamintit că adevărata măsură a performanțelor reactorului este dată de calitățile produsului și nu de mărimi abstracte cum ar fi y_A . Totuși, minimizarea devierilor compoziției instantanee conduce la un produs superior.

S-au propus mai multe funcții obiectiv [23]. Într-o primă variantă, s-ar putea considera:

$$(\min)O_1 = \sum_{n=1}^N \int_0^t [y_A^* - y_A(t)]^2 dt \quad (2.12)$$

Această funcție ia în considerare numai compoziția. Este de dorit însă să se minimizeze cantitatea de polimer care nu are compoziția egală cu y_A^* . Astfel, diferența $[y_A^* - y_A(t)]$ ar trebui ponderată cu numărul de molecule care corespund acestei diferențe. O funcție îmbunătățită ar putea fi:

$$(\min)O_2 = \sum_{n=1}^N \int_0^t [y_A^* - y_A(t)]^2 \cdot v_{\text{cop}}(t) dt \quad (2.13)$$

unde v_{cop} reprezintă viteza copolimerizării în funcție de consumul monomerilor.

Poate fi aleasă pentru expresia vitezei de copolimerizare relația lui Walling [24]. Această funcție are proprietatea ponderală dorită dar, în orice schemă de calcul conduce la un rezultat nedorit: lipsa reacției, tradusă prin durată nulă a fiecărui nivel. Dacă nu se produce nici un copolimer, nu se poate produce nici o deviație de la compoziția dorită. Astfel, elementul final care trebuie adăugat este specificarea cantității de copolimer care se dorește a fi produs. Opțional, se poate specifica conversia finală a reacției. Totuși aceasta face mult mai dificilă problema deoarece ultimul vector de control de stare nu poate fi folosit independent pentru a atinge optimul ci trebuie să respecte și restricția impusă.

S-a ajuns prin urmare la următoarea formă a funcției obiectiv:

$$(\max)O = \sum_{n=1}^N \frac{\int_0^t \left[\lambda - (y_A^* - y_A(t))^2 \right] \cdot v_{\text{cop}}(t)}{[A]_0 + [B]_0} dt \quad (2.14)$$

Parametrul λ este un parametru de ponderare al vitezei de consum a monomerilor împărțită la concentrația inițială totală a monomerilor, deci de ponderare a conversiei. Rezultă că, în acest caz, folosirea lui λ este echivalentă cu fixarea unei conversii finale. În acest caz, λ apare ca multiplicator Lagrange pentru conversia finală. Avantajul ecuației alese constă în simplitate și dificultatea redusă a calculului. Dezavantajul constă în faptul că nu poate fi determinată conversia finală ce va fi obținută pentru o anumită valoare a parametrului λ .

Ecuația (2.14) poate fi rescrisă sub forma:

$$(\max)O = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\int_0^{t_n} [y_A^* - y_A(t)]^2 \cdot v_{\text{cop}}(t) \cdot dt}{[A]_0 + [B]_0} \right\} + \lambda \cdot \left(1 - \frac{[A]_N + [B]_N}{[A]_0 + [B]_0} \right) \quad (2.15)$$

Ultimul termen depinde numai de vectorul de stare finală. Pentru a aplica principiul maximului se formulează Hamiltonianul pentru nivelul n , curent :

$$H^n = J^n \cdot (x^{n-1}, u^n) + z^n \cdot f^n \cdot (x^{n-1}, u^n) \quad (2.16)$$

în care x^n reprezintă vectorul variabilelor de stare ($[A]_n$, $[B]_n$, $[I]_n$) pentru nivelul n , u^n este vectorul variabilelor de control (T_n , t_n) pentru nivelul n iar z^n este vectorul variabilelor $\left(\frac{\partial H^{n-1}}{\partial x^n}\right)$. Funcția f^n este definită de următorul set de ecuații:

$$x^n = f^n(x^{n-1}, u^n) \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.17)$$

cu condițiile inițiale: $x^0 = x^{0*}$

Ecuația (2.17) reprezintă forma integrată a ecuațiilor diferențiale pentru fiecare component al vectorului de stare, pentru un interval izoterm dat. În sfârșit, $J^n(x^{n-1}, u^n)$ reprezintă funcțiile:

$$J^n = \frac{- \int_{0[x^{n-1}, u^n]}^{t_n} [y_A^* - y_A(t)]^2 \cdot v_{cop}(t) \cdot dt}{[A]_0 + [B]_0} \quad (2.18)$$

în care notația pentru limita inferioară, $0[x^{n-1}, u^n]$ reprezintă condițiile inițiale pentru nivelul n . Vectorul pentru ultimul nivel este dat de:

$$z^N = \frac{\partial G}{\partial x^N} \quad (2.19)$$

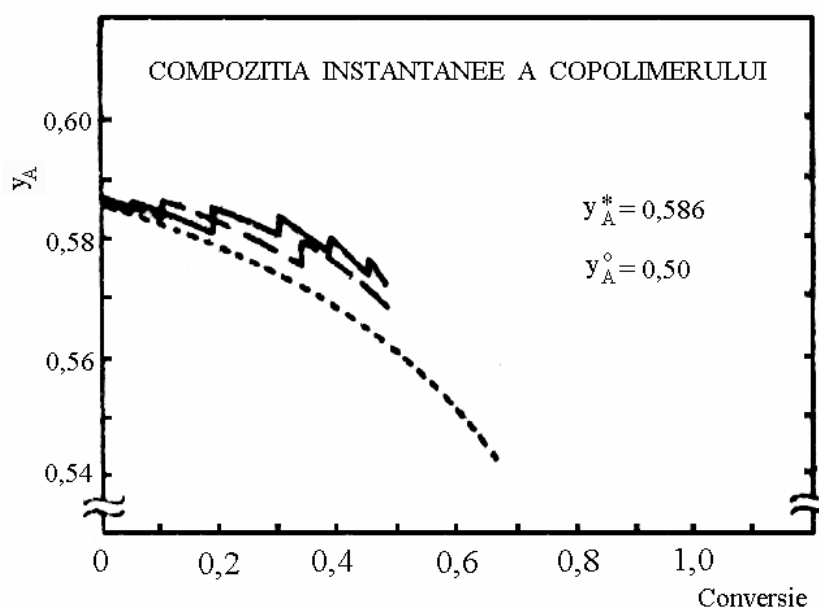
$$\text{unde } G(x^N) = \lambda \cdot \left[1 - \frac{[A]_N + [B]_N}{[A]_0 + [B]_0} \right]$$

Condiția de optim este:

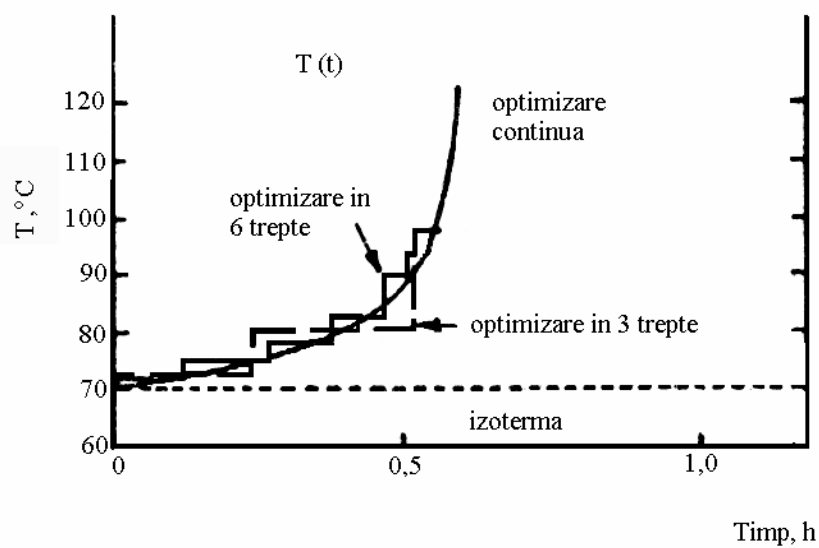
$$\frac{\partial H^n}{\partial u^n} = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.20)$$

Pentru orice valori date x^{0*} , y_A^* , N și λ , soluționarea acestui sistem de ecuații conduce la temperaturile optime T_n , constante în intervalul de timp t_n .

În ceea ce privește rezultatele obținute trebuie subliniate anumite aspecte. În primul rând, politica optimă pentru orice set de condiții nu este în mod necesar cea care minimizează suprafața dintre ea și curba variației continue de temperatură $T(t)$. Performanțele sunt îmbunătățite trecând la un număr mai mare de nivele izoterme dar îmbunătățirea performanțelor nu este spectaculoasă. Reactorul de copolimerizare este foarte sensibil la devierile de la traiectoria optimă, mult mai mult decât în cazul altor probleme de optimizare.



a.



b.

Fig. 2.3 Comparație între traiectoriile continue și discrete de temperatură optimă pentru o politică de creștere a temperaturii ($\lambda = 0,00035$) [23]

În mod cert atunci când sunt posibile, politicile de creștere a temperaturii sunt de preferat deoarece nu numai că reduc diferența dintre compoziția obținută și cea dorită dar

măresc și conversia în unitatea de timp. Un alt factor demn de interes este efectul temperaturii asupra distribuției de mase moleculare.

S-a căutat posibilitatea controlului prin temperatură a compoziției copolimerului rezultat într-un reactor discontinuu. S-au stabilit condițiile care trebuie îndeplinite pentru aplicarea acestei metode de control. Pornind de la faptul că reactivitățile relative într-un sistem de copolimerizare depind de temperatură și de la condiția care trebuie satisfăcută, ca $r_1 \cdot r_2 < 0$, este evident că există, în principiu, și o altă politică de conducere optimală, în afara celor discutate. Aceasta este o politică optimală izotermă, în care temperatura constantă de reacție este aleasă în așa fel încât concentrația y_A^* dorită devine compoziția azeotropă pentru compoziția specificată a amestecului de monomeri.

Totuși, acest tip de control permite o flexibilitate extrem de mică a sistemului în comparație cu politicile continue, deoarece pentru un interval larg de temperaturi se obțin numai schimbări minime ale compoziției azeotrope.

2.2 Controlul procesului de copolimerizare prin programe de optimizare

2.2.1 Optimizarea proceselor discontinue

Reactorul discontinuu este folosit pe scară largă în principal în fabricarea substanțelor speciale, unde valoarea mare a produșilor face ca să se prepare numai cantități mici, în timpul unor campanii de durată limitată. Potențialul de utilizare al reactorului discontinuu este remarcabil, și rămâne cel mai util dispozitiv modular în fabricarea unui mare număr de produși chimici și polimeri. Flexibilitatea și polivalența reactoarelor discontinue sunt caracteristici care le fac interesante din punct de vedere comercial. De mai mulți ani, studiile pe reactoarele discontinue ating probleme din ce în ce mai diverse privind optimizarea operării lor.

Primul tip de optimizare cere stabilirea unui model care să permită cunoașterea transformării. Acest model este apoi integrat unui program de optimizare sau unui sistem de comandă mai complex. Tehnicile de optimizare s-au perfecționat în cursul anilor. Se pot aminti teoria maximului a lui Pontryagin [25], algoritmi de programare quadratică succesivă (Biegler [26]) sau gradientul redus generalizat [27].

Acest tip de model poate fi utilizat și pentru estimarea parametrilor de reacție ca în cazul copolimerizării în emulsie a acetatului de vinil cu acrilat de butil (Dimitratos și colaboratorii [28]).

Metoda tradițională a specialiștilor în polimerizare este abordarea analitică detaliată care descrie evoluția fiecărei macromolecule în mediul de reacție. Această descriere presupune cunoscute procesele elementare ale polimerizării. Acest mod de abordare prezintă inconvenientul de a lucra cu un număr mult prea mare de date deoarece numărul de ecuații este prea mare pentru a fi corect exploatat. Această multitudine de informații este în final pierdută deoarece este necesară o mediere a proprietăților ca momente ale distribuției maselor moleculare. Rezolvarea acestor ecuații complexe necesită aproximări care se pot dovedi câteodată periculoase.

Un al doilea tip este reprezentat de așa numitele modele “black box”. Cele mai cunoscute tipuri de astfel de modele sunt programările de experimente. Aceste tehnici au fost larg utilizate în domenii variate pentru a pune în evidență influența factorilor presupuși independenți asupra unui criteriu considerat. După executarea experimentelor se stabilește un model ai cărui parametri sunt estimați cu ajutorul testelor statistice. Acest model permite calculul factorilor care optimizează criteriul considerat. Neajunsul esențial al acestei metode este caracterul ei rigid. Reconsiderarea unui factor sau modificarea limitelor de studiu pot distruge planul de experimente. De asemenea, numărul experimentelor necesare este foarte mare. Pentru n factori studiați cel mai complet program de experiențe cuprinde 2^n experimente. Totuși, aceste neajunsuri pot fi reduse datorită perfecționării procedurilor. Pe lângă aceste programe de experimente, au mai fost propuse și alte metode statistice, cum ar fi controlul statistic al procedeelor. De asemenea, pentru conducerea proceselor pot fi folosite rețelele neurale.

Al treilea tip de modele este “modelarea de tendință”. Numeroase lucrări de optimizare a reactorului discontinuu presupuneau cunoscut modelul transformării chimice care avea loc. Din păcate, este vorba despre reacții numeroase și complexe ceea ce implică un timp foarte mare de prelucrare a datelor. Prin urmare, s-a căutat o modelare mai puțin detaliată, cu reliefaarea doar a tendințelor transformării chimice. Avantajul acestui mod de abordare rezidă în numărul limitat de date experimentale necesar. Modelarea propusă conține două părți, un model stoichiometric și un model

cinetic. Ea este inclusă într-o schemă generală, denumită conduită auto – adaptivă, pentru găsirea condițiilor de operare care să optimizeze un anumit criteriu.

Modelul de tendință permite descrierea evoluției globale a polimerului fără să se ajungă la o descriere detaliată a evoluției fiecărei molecule. Modelul permite o formulare directă a ecuațiilor ținând cont de evoluția momentelor distribuției de mase moleculare ca și de cea a speciilor chimice prezente în mediul de reacție. Acest model, ale cărui ecuații sunt mult mai simplu de rezolvat decât cele ale modelului de cunoaștere totală, poate fi utilizat într-o modelare mai generală a reactorului de polimerizare ținând cont, de exemplu, de efectele termice sau de macroamestecare.

Acest model a fost aplicat cu succes la copolimerizarea stirenului cu acetat de vinil [29] și la polimerizarea etilenei la presiune înaltă într-un reactor pilot [30].

2.2.2 Modelul stoichiometric [31]

Acest model se bazează pe bilanțul de materiale al experimentelor realizate. Datele experimentale sunt următoarele: compoziția inițială în reactor, concentrația finală a principalilor compuși, timpul de reacție, profilele de temperatură în funcție de timp. Pentru o transformare chimică cu N_j componenți pentru care s-au făcut N_L experimente se consideră $m_0(j,i)$ și $m_f(j,i)$ cantitățile inițiale și finale de component j în experimentul i . Se consideră că transformarea este reprezentată de N_R reacții, $v(i,j)$ este coeficientul stoichiometric al compusului j în reacția i iar $\eta(i,1)$ reprezintă gradul de înaintare al reacției i în încercarea 1 . Rezultă relația :

$$m_f(j,1) = m_0(j,1) + m_0^T(1) \sum_{i=1}^{N_R} v(i,j) \cdot \eta(i,1) \quad (2.21)$$

în care:

$$m_0^T(1) = \sum_{j=1}^{N_j} m_0(j,1) \quad (2.22)$$

Considerând conversia compusului j în încercarea 1 :

$$C(j,1) = \frac{m_f(j,1) - m_0(j,1)}{m_0^T(1)} \quad (2.23)$$

aceasta devine:

$$m_f(j,1) = \frac{m_0(j,1) + m_0^T(1) \cdot \sum_{i=1}^{N_R} v(i,j) \cdot \eta(i,1) - m_0(j,1)}{m_0^T(1)} = \sum_{i=1}^{N_R} v(i,j) \cdot \eta(i,1) \quad (2.24)$$

Soluționarea propusă este iterativă, deoarece ecuațiile de bilanț sunt calculate una după alta printr-o tehnică de optimizare vizând micșorarea diferenței dintre matricea calculată și cea experimentală. Ea necesită realizarea unui număr minim de încercări, în funcție de numărul compușilor N_j .

Dacă o singură ecuație de bilanț este suficientă, explorarea se oprește. În caz contrar, este luat în considerare calculul unei a doua reacții, dacă se dispune de suficiente date. Aceste calcule nu reiau în discuție calculele anterioare. Se continuă calculul până când diferența între valorile calculate și cele experimentale devine mai mică decât cea impusă. N_R reprezintă numărul de reacții pentru care s-au făcut calcule. Dat fiind că în schemele stoichiometrice coeficienții au valori întregi, pentru rotunjirea lor s-a utilizat o tehnică pusă la punct de Marchal – Brassely [32]. Această tehnică de stabilire a modelelor stoichiometrice a fost folosită de Cawton și Knaebel [33] pentru simularea copolimerizării acrilonitrilului cu stiren și de Uhlemann și colab. [34] pentru expoxidarea furfuroului.

2.2.3 Modelul cinetic

Modelul cinetic trebuie ales în așa fel încât să reprezinte un compromis între exactitatea reprezentării reacțiilor și simplitatea modelului matematic obținut. Pentru fiecare reacție se consideră o formă a legii cinetice și expresia numerică a constantelor de viteză. Modelul ales reprezintă mai mult un instrument, permițând optimizarea rapidă a transformării studiate. Ecuațiile care dau debitele de generare a speciilor chimice și momentele distribuției de mase moleculare au fost adaptate schemei cinetice a copolimerizării binare.

Schema cinetică utilizată este cea clasică evocată de Flory [35] și cuprinde următoarele etape:

- amorsarea reacției,
- propagarea,
- transferurile cu monomerul, agentul de transfer și o macromoleculă,
- terminarea prin combinare și disproporționare.

Pornind de la schema cinetică propusă și aplicând principiul staționarității concentrației de radicali se poate calcula viteza de generare pentru diferite specii chimice. De asemenea s-a introdus termenul Q_k , atribuit unui moment de ordinul k dar având dimensiunile unei concentrații. Cu alte cuvinte Q_k este concentrația momentului de ordin k considerată ca un pseudoconstituent și se obține din produsul dintre concentrația molară totală de macromolecule, P , și momentele de ordinul 0,1,2 sau 3. Pentru procesele liniare s-a folosit expresia momentelor de distribuție date de Schultz – Flory [35]:

$$\mu_k = k! l^k \quad (2.25)$$

în care l reprezintă lungimea medie a lanțului cinetic, definită ca raportul dintre viteza de creștere a macromoleculei și viteza de terminare a lanțului polimeric.

Viteza de generare a momentelor Q_k permite calculul gradelor de polimerizare și al maselor moleculare medii numerice, gravimetrice. Pentru simplificare s-a notat cu M concentrația totală de monomeri și cu R concentrația totală de radicali. S-a ajuns la următoarea formulă pentru viteza de generare a macromoleculelor:

$$v_P = k_{fTR} \cdot [R] \cdot [T] + k_{fM} \cdot [R] \cdot [M] + (1 + \beta) \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.26)$$

unde k_{fTR} reprezintă constantele de transfer cu agentul de transfer, k_{fM} reprezintă constantele de transfer de lanț la monomer iar β este fracția reacțiilor de disproporționare din etapa globală de terminare. Se consideră că această fracție este independentă de natura radicalilor.

Făcând următoarele notații:

$$v_k = \frac{Q_{k+1}}{Q_1} \quad (2.27)$$

$$l = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{pij} \cdot [R_i] \cdot [M_j]}{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_{fM} \cdot [R] \cdot [M] + k_{fP} \cdot [R] \cdot [Q_1] + k_{fTR} \cdot [R] \cdot [T]} \quad 2.28$$

se obțin expresiile pentru vitezele de generare ale momentelor Q_1 , Q_2 și Q_3 :

$$v_{Q_1} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{pij} \cdot [R_i] \cdot [M_j] \quad (2.29)$$

$$v_{Q_2} = 2 \cdot l^2 \cdot (3 - \beta) \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_{fTR} \cdot [R] \cdot [T] + k_{fM} \cdot [R] \cdot [M] + k_{fP} \cdot [R] \cdot [Q_1] + 2 \cdot k_{fP} \cdot [R] \cdot [Q_2] \cdot l \quad (2.30)$$

$$v_{Q_3} = 6 \cdot l^3 \left((4 - 2 \cdot \beta) \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_{TR} \cdot [R] \cdot [T] + k_{IM} \cdot [R] \cdot [M] + k_{IP} \cdot [R] \cdot [Q_1] \right) + 6 \cdot k_{IP} \cdot [R] \cdot [Q_2] \cdot l^2 + 3 \cdot k_{IP} \cdot [R] \cdot [Q_3] \cdot l \quad (2.31)$$

2.2.4 Ecuațiile modelului pentru un reactor semi - continuu

Cunoașterea vitezei de generare a diferitelor specii chimice și a primelor momente ale distribuției maselor moleculare permite determinarea compoziției substratului și a maselor medii numerice și gravimetrice pentru configurația de reactor utilizată. Bilanțul de materiale nu a fost cuplat cu un bilanț termic al reactorului. Considerând un compus j , cu concentrația molară c_j se poate scrie bilanțul de materiale pentru un volum V al reactorului, volum considerat ca fiind perfect amestecat:

$$F_j + v_j \cdot V = \frac{d(c_j \cdot V)}{dt} \quad (2.32)$$

unde F_j este debitul molar de compus j care intră în reactor iar v_j reprezintă viteza de generare a lui j .

Variația volumului în timp este datorată nu numai debitului de alimentare ci și dilatării chimice. Pentru o polimerizare în masă termenul de dilatare chimică, de fapt de contracție, poate fi semnificativ dar, în studiul de față el a fost neglijat. Debitul de alimentare, F , fiind constant, ecuația (2.32) poate fi scrisă și sub forma:

$$F_j + v_j \cdot V = V \cdot \frac{d(c_j)}{dt} + F \cdot c_j \quad (2.33)$$

În ecuația de mai sus j poate reprezenta atât componenții reali (inițiator, agent de transfer, monomeri sau polimerul) cât și pseudo-componenții, respectiv momentele Q_1 , Q_2 și Q_3 . În total deci, un sistem de opt ecuații diferențiale de rezolvat.

Constantele cinetice utilizate în modelul de copolimerizare sunt funcție atât de temperatură cât și de viscozitatea mediului de reacție care evoluează mai mult sau mai puțin în decursul reacției. În special constantele de terminare și de propagare pot să descrească puternic creând efectul de gel și de vitrificare. Pentru simplificarea modelului nici acest fapt nu a fost luat în considerare. În decursul experimentelor unele constante de viteză au fost ajustate în funcție de evoluțiile experimentale.

2.2.5 Calculul condițiilor de operare care optimizează un criteriu tehnico – economic

După efectuarea unui număr minim de încercări arbitrare care să permită propunerea unor modele stoichiometrice și cinetice, se pot calcula condițiile de operare care vor optimiza un criteriu tehnico – economic. Variabilele de operare luate în considerare sunt compoziția inițială în reactor, timpul de reacție, temperatura și modul de adăugare al unuia din monomeri. S-a plecat de la studiul lui Marchal – Brassely [32] al cărui atu principal, în afara flexibilității și simplității sale, este modul de stabilire a profilelor optime de temperatură sau a debitului de alimentare. Perioadele de reacție sau de alimentare sunt segmentate într-un număr crescând de intervale și, pentru fiecare segment, profilul de temperatură este reprezentat printr-un segment de dreaptă. S-a demonstrat că un număr de trei sau patru intervale este suficient pentru atingerea optimului iar profilele sunt posibil de realizat din punct de vedere tehnic.

Se realizează experimentul ale cărui condiții de operare au fost calculate astfel. Dacă predicția criteriului este verificată experimental iar valoarea aceasta este satisfăcătoare pentru utilizator, se poate opri experimentul. Dacă nu, acest caz este adăugat încercărilor inițiale. Se pot calcula noi modele permițând o nouă optimizare. Această metodă este o metodă auto – adaptivă. Dacă modelele nu sunt considerate satisfăcătoare și nu conduc la o îmbunătățire a controlului, ele pot fi excluse din seria de experimente.

Disponând de un model care poate descrie structura copolimerului se pot propune corelări între această structură și proprietățile sale fizice. Principalii factori vizați sunt primele momente ale distribuției de mase moleculare, masa moleculară medie numerică și indicele de polidispersie. Acești factori se regăsesc în anumite proprietăți de utilizare ale copolimerului cum ar fi viscozitatea dinamică sau rezistența la forfecare (SSI).

S-au propus ecuații inițiale pentru indicii m și SSI care să sublinieze dependența lor de condițiile de operare:

$$m = 2743,9 \cdot \overline{M_n}^{-0,66} \cdot D^{1,49} \cdot x_A^{-0,13} \cdot [P]^{-0,46} \quad (2.34)$$

$$SSI = 8,84 \cdot 10^{-100} \cdot \overline{M_n}^{20,13} \cdot D^{-9,97} \cdot x_A^{1,28} \cdot [P]^{13,67} \quad (2.35)$$

în care $\overline{M}_n$ este masa moleculară medie numerică, D indicele de polidispersie, x_A reprezintă fracția molară a monomerului A iar $[P]$ concentrația totală de polimeri.

Numărul de factori este o mărime importantă pentru că determină numărul minim de experiențe necesar.

După multiple prelucrări s-a ajuns la următoarea formă a criteriului care trebuie minimizat:

$$J = 0,1 \cdot \frac{t_p}{21000} + 0,45 \cdot \left(\frac{m}{3.4} + \frac{SSI}{10} \right) \quad (2.36)$$

în care t_p reprezintă timpul de polimerizare (în secunde) necesar pentru obținerea unei conversii a monomerilor de 98%, m este indicele legii lui Walther, caracteristică a variației viscozității cu temperatura iar SSI reprezintă rezistența la forfecare.

S-au stabilit parametrii de operare care pot fi optimizați pentru a minimiza criteriul J:

- masa monomerilor;
- compoziția inițială a amestecului de reacție;

Alți parametrii sunt determinanți în desfășurarea experienței:

- temperatura agentului termic;
- durata perioadei de alimentare;
- durata perioadei de diluție;
- fracția masică a solventului adăugat la diluție;
- masa inițiatorului;
- fracția masică a inițiatorului la prima și la cea de-a doua adăugare;
- masa totală a agentului de transfer.

Aplicarea practică a strategiei este tributară programului de optimizare utilizat. Din păcate, această metodă nu poate oferi o abordare globală ci trebuie refăcute toate etapele amintite pentru fiecare caz în parte, necesitând un număr mare de experimente și numeroase calcule. De asemenea, metoda campaniilor de optimizare depinde de rigurozitatea încercărilor experimentale.

2.3 Obținerea de copolimeri cu compoziție uniformă în reactoare continue cu amestecare

Un alt tip de abordare pentru obținerea copolimerilor cu compoziție uniformă se referă la operarea cascadelor de reactoare continue cu amestecare. Se cunoaște că

un reactor cu amestecare perfectă produce polimeri cu o distribuție mai îngustă a proprietăților statistice. Controlul precis al condițiilor de polimerizare este important pentru calitatea polimerului produs, după reacție purificarea fiind foarte dificil de realizat iar uneori imposibilă. Când reacția este realizată în rectoare discontinue are loc o variație a concentrației de monomeri în timp, rezultând o lărgire a distribuției de compoziție a copolimerului.

Ecuția de compoziție a copolimerului arată că, în afara cazului în care copolimerul este azeotrop, compoziția produsului se va modifica o dată cu creșterea conversiei într-un reactor discontinuu dar va rămâne constantă într-un reactor continuu cu amestecare. După cum a mai fost arătat au fost propuse mai multe metode pentru obținerea unor compoziții constante în reactoare semicontinue. Una din metode constă în utilizarea unor modele cinetice dependente de timp care permit obținerea unui profil conversie – timp, bazat pe experimente făcute pentru fiecare caz, iar monomerii sunt alimentați în reactor astfel încât să se mențină o compoziție constantă a substratului. Alte metode utilizează, pentru monitorizarea înaintării reacției, măsurători on-line care stau la baza unor algoritmi de control feed-back. În sfârșit, unii autori au obținut profile optime temperatură – conversie, bazate pe variația constantelor de copolimerizare, r_1 și r_2 cu temperatura, în vederea obținerii de copolimeri cu compoziție constantă chiar în condițiile variației compoziției substratului.

Într-un reactor continuu cu amestecare, se poate considera compoziția monomerilor aceeași în tot volumul reactorului și invariabilă în timp. Astfel, copolimerul format va avea compoziție constantă. Dacă apar zone neamestecate sau o segregare a curgerii, ele pot lărgi întrucâtva distribuția compoziției copolimerului dar influența lor este neglijabilă. Recasens și colab. [36] au propus o metodă de analiză și operare a reactoarelor cu amestecare pentru copolimerizare.

Ipotezele utilizate sunt următoarele:

- operare în regim staționar;
- compozițiile monomerilor și copolimerului sunt uniforme în tot reactorul;
- sunt cunoscute fie vitezele relative de copolimerizare, fie ecuația de copolimerizare pentru cazul respectiv;
- conversia într-un anumit reactor situat într-o serie de reactoare se bazează pe monomerul nereacțivat care intră în reactor;

- când se specifică conversia necesară într-un reactor, timpul de staționare necesar va fi obținut din date experimentale sau pe baza unor relații cinetice.

Ecuția diferențială de compoziție a copolimerilor binari (1.52) va fi scrisă utilizând fracții masice:

$$y = \frac{(r_1 \cdot M_1 - M_2) \cdot x^2 + M_1 \cdot x}{[M_1(r_2 - 1) + M_2(r_1 - 1)] \cdot x^2 + [M_1(1 - 2 \cdot r_2) + M_2] \cdot x + r_2 \cdot M_1} \quad (2.39)$$

în care x este fracția masică a monomerului activ din amestec, y este fracția sa masică în copolimer, M_1 și M_2 sunt masele molare ale celor doi monomeri iar r_1 și r_2 sunt vitezele relative de polimerizare.

2.3.1 Analiză grafică a unui reactor cu amestecare [36]

Ambii monomeri sunt alimentați în reactor pentru a se obține un copolimer de compoziție y (fracție masică a monomerului mai activ în copolimer) în timp ce debitul de amestec de monomeri care iese din reactor are compoziția x , în corelație cu y .

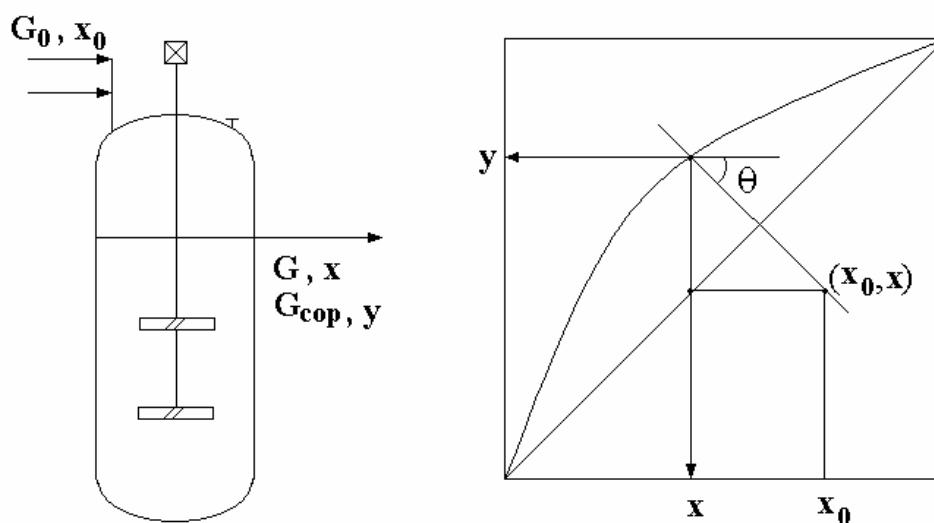


Fig. 2.4 Variabilele într-un reactor continuu cu amestecare [36]

De aceea punctul de coordonate (x,y) este așezat pe curba de compoziție a copolimerului calculată pentru perechea respectivă de monomeri.

Conversia globală masică poate fi definită ca:

$$Z = \frac{G_0 - G}{G_0} = \frac{G_{\text{cop}}}{G_0} \quad (2.40)$$

în care G_{cop} reprezintă debitul de copolimer.

Legătura dintre conversia globală și conversia fiecărui monomer poate fi obținută din relațiile:

$$Z \cdot G_0 = Z_A \cdot G_{A0} + Z_B \cdot G_{B0} \quad (2.41)$$

$$Z = x_0 \cdot Z_A + (1 - x_0) \cdot Z_B \quad (2.42)$$

$$Z_A = \frac{G_{A0} - G_A}{G_{A0}} = \frac{x_0 - (1 - Z) \cdot x}{x_0} \quad (2.43)$$

$$Z_B = \frac{G_{B0} - G_B}{G_{B0}} = \frac{(1 - x_0) - (1 - Z) \cdot (1 - x)}{1 - x_0} \quad (2.44)$$

$$Z = \frac{x - (1 - Z_A) \cdot x_0}{x} = \frac{(1 - x) - (1 - Z_B)(1 - x_0)}{1 - x} \quad (2.45)$$

Bilanțul de materiale pentru monomerul A:

$$G_0 \cdot x_0 - G \cdot x = G_{\text{cop}} \cdot y \quad (2.46)$$

pentru $G = G_0 \cdot (1 - Z)$ și $G_{\text{cop}} = G_0 \cdot Z$ se poate scrie

$$x_0 - (1 - Z) \cdot x = Z \cdot y \quad \text{sau} \quad -\frac{1}{Z} = \frac{y - x}{x - x_0} \quad (2.49)$$

Ecuația obținută reprezintă o linie care unește punctul reprezentând compoziția alimentării și curba de compoziție a copolimerului. În cazul ipotetic când conversia este completă $Z = 1$, și $\theta = 45^\circ$ rezultă că $y = x_0$, ceea ce înseamnă că dacă debitul alimentat reacționează integral compoziția copolimerului devine egală cu cea din alimentare. Pentru cazul extrem al conversiei nule, $Z = 0$ și $\theta = 90^\circ$, prin urmare $x = x_0$. Indiferent de conversie, compoziția copolimerului va fi în echilibru cu compoziția amestecului de monomeri existent în reactor, echilibru dat de ecuația de compoziție.

Metoda grafică descrisă poate fi utilizată pentru :

- aflarea compoziției necesare în alimentare pentru o conversie și compoziție a copolimerului date;
- aflarea compoziției copolimerului rezultat la o anumită conversie pentru o alimentare de compoziție dată;
- aflarea conversiei necesare dacă la o anumită compoziție a alimentării se dorește obținerea unui copolimer de compoziție impusă.

2.3.2 Reactoare în serie

Considerând n reactoare în serie, funcționând în regim staționar, conversia în fiecare reactor este definită în funcție de monomerii nereacționați intrați în reactorul respectiv. Conversia globală bazată pe alimentarea din primul reactor este:

$$Z = \frac{G_0 - G_n}{G_0} = 1 - \frac{G_n}{G_0} \quad (2.48)$$

Având în vedere faptul că $G_n = G_0(1 - Z_1) \cdot (1 - Z_2) \dots (1 - Z_n)$ ecuația precedentă devine:

$$Z = 1 - (1 - Z_1) \cdot (1 - Z_2) \dots (1 - Z_n) \quad (2.49)$$

în care conversiile în reactoare pot fi diferite.

Pentru reactorul n , bilanțul de materiale poate fi scris:

$$G_{n-1} \cdot x_{n-1} - G_n \cdot x = G_{n-1} \cdot Z_n \cdot y_n \text{ sau } -\frac{1}{Z_n} = \frac{y_n - x_n}{x_n - x_{n-1}} \quad (2.50)$$

ecuație care poate fi scrisă pentru condițiile particulare din fiecare reactor, și care reprezintă o dreaptă trecând prin punctele (x_n, y_n) și (x_{n-1}, x_n) având panta $\left(-\frac{1}{Z_n}\right)$.

Astfel, dacă se cunosc conversiile parțiale pentru fiecare reactor se poate realiza o construcție grafică similară cu cea pentru un singur reactor cu diferența că, pentru un reactor i din serie, concentrația din alimentare este egală cu concentrația x_{i-1} a debitului care părăsește reactorul anterior.

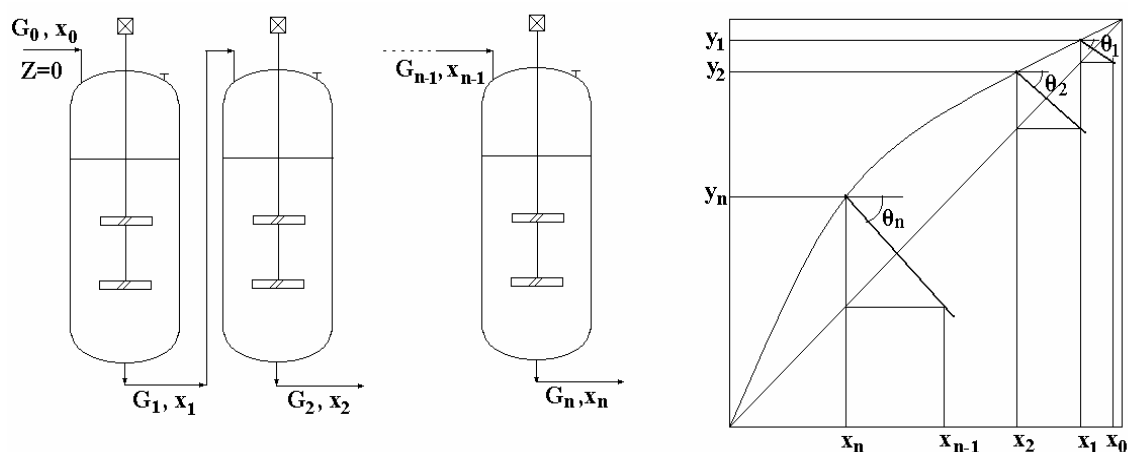


Fig. 2.5 Serie de reactoare R [36]

Având în vedere că polimerul format nu este separat de monomer, debitul de ieșire va fi un amestec de copolimeri având compoziții diferite, în rapoarte diferite, deci compoziție neuniformă, depinzând de cât de mult copolimer se formează în fiecare reactor.

Fracția copolimerului având compoziția uniformă y_i este

$$W(y_i) = \frac{\Delta G_{\text{cop}_i}}{G_{\text{cop}}} = \frac{(1 - Z_1) \cdot (1 - Z_1) \dots (1 - Z_{i-1}) \cdot Z_i}{Z} \quad (2.51)$$

în care ΔG_{cop_i} reprezintă creșterea cantității de polimer cu compoziție y_i format în reactorul i iar G_{cop} reprezintă cantitatea totală de copolimer produsă la capătul seriei.

Procedul de calcul prezentat permite analiza grafică a unui reactor cu amestecare în regim staționar, bazată doar pe cunoașterea ecuației de compoziție a copolimerului. Vitezele de reacție depind de metoda de copolimerizare utilizată și sunt dificil de cuantificat într-o expresie cinetică, chiar și pentru homopolimerizări simple în soluție, în cazul conversiilor ridicate utilizate industrial. De aceea utilizarea unui model matematic este de multe ori extrem de dificilă, necesitînd un aparat matematic complex care presupune multe ipoteze simplificatoare. Ca un avantaj al metodei propuse se poate menționa simplitatea, ecuația de compoziție a copolimerului la o temperatură constantă furnizînd direct compoziția copolimerului.

În plus, pentru aplicarea metodei trebuie avut în vedere gradul de îndepărtare de la idealitate al amestecării în reactor, care depinde de metoda de copolimerizare utilizată.