



Vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjának modellezése egyszerűsített populáció-mérleg modellel

Bárkányi Á., Németh S., Lakatos G.B.

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vinil-klorid két-fázisú szuszpenziós polimerizációját vizsgáljuk egy egyszerűsített populációs mérleg felhasználásával, amelyben a primer szemcsék aggregációja elhanyagolható mértékű. A polimerizáció két fázisban megy végbe, az egyik fázis a monomer-gazdag, a másik a polimer-gazdag fázis. A célunk olyan modell kialakítása, amely megfelelő megközelítést nyújt a reaktorban kialakuló elsődleges szemcseméret-eloszlás meghatározására. A polimer végtermékek morfológiáját, mechanikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja az elsődleges szemcseméret-eloszlás. Így ha ezt a tulajdonságot sikerül megfelelően meghatározni, akkor nagyon fontos lépést teszünk a termék minőség megfelelő kialakításának irányába. Az elsődleges szemcseméret-eloszlást befolyásoló tényezők a primer szemcsék keletkezési és növekedési sebesség. Ezeket a folyamatokat nagymértékben befolyásolja a kevertetés intenzitása, a reaktor hőmérséklete, az elektrolit koncentrációja, valamint az alkalmazott stabilizátorok koncentrációja.

(Kulcsszavak: vinil-klorid polimerizáció, szemcse modell, populációs mérleg)

ABSTRACT

Modeling of suspension polymerization of vinyl chloride with a simplified population balance equation

Á. Bárkányi, S. Németh, B.G. Lakatos

University of Pannonia, Faculty of Engineering, Institute of Chemical Engineering and Process Engineering
Department of Process Engineering, H-8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Suspension polymerization of vinyl chloride is investigated using a simplified population balance equation, in which aggregation of primary particle is negligible. Polymerization proceeds in two phase: the first one is the monomer-rich phase and the other one is the polymer-rich phase. A mathematical model that provides a suitable method for determining the primary particle size distribution in the reactor is developed. The morphological and mechanical properties of the polymer grades are highly influenced by the primary particle size distribution. So, if we can determine this property appropriately, we will take a very important step toward of appropriate production of tailor made grades. The primary particle size distribution is determined by the nucleation and growth of primary particles. These processes are largely influenced by agitation, the reactor temperature, electrolyte as well as the concentrations of applied stabilizers.

(Keywords: polymerization of vinyl chloride, grain model, populations balance)

BEVEZETÉS

A folyamatiparban egyre nagyobb igény mutatkozik olyan matematikai modellek megalkotására, amelyek megfelelő képet nyújtanak a végtermék minőségéről és tulajdonságairól, a gyártási paraméterek ismeretében. A modell alapján tervezhetővé válna a gyártási folyamat, valamint a kívánt minőség elérése érdekében a reaktort a megfelelő módon lehetne üzemeltetni. Ehhez hozzátartozik az optimális hőmérséklet, nyomás meghatározása, valamint a kevertetés intenzitásának megállapítása.

A műanyaggyártás egyik legfontosabb alapanyaga a polivinil-klorid. A vinil-klorid monomer (VCM) szuszpenziós polimerizációja két fázisban játszódik le: monomerben dús, valamint polimerben dús fázis. Így a modell tartalmazza a két különböző fázisban lejátszódó polimerizációs folyamatok, valamint a két fázis közötti komponens transzfer leírását. (Smallwood, 1985; Saeki and Emura, 2002)

A szakirodalomban (Alexopoulos and Kiparissides, 2007) a következő öt szakaszt feltételezik a fizikai-kinetikai mechanizmusnak (1. ábra), ami leírja a szemcsék nukleációját, stabilizációját, növekedését és a primer PVC szemcsék aggregációját.

1. ábra

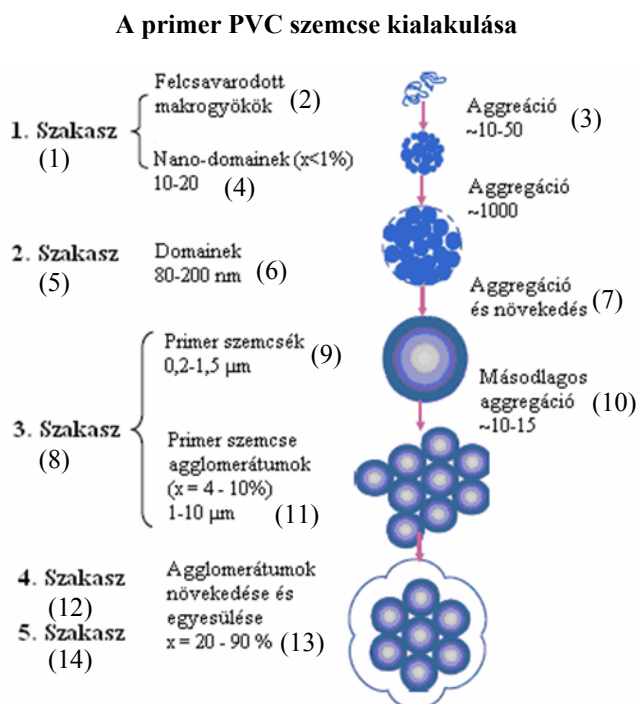


Figure 1: Evolution of primary PVC particles

Stage 1(1), Coiled Macroradicals(2), Aggregation(3), Nano-Domains(4), Stage 2(5), Domains(6), Aggregation and Growth(7), Stage 3(8), Primary Particles(9), Secondary Aggregation(10), Primary Particle Agglomerates(11), Stage 4(12), Growth and Fusion of Agglomerates(13), Stage 5(14)

A polimerizáció első szakaszában (VCM konverzió: $0 < X < 0,01\%$) az iniciátor molekulák termikus bomlása révén szabad gyökök jönnek létre, melyek nagyon gyorsan reakcióba lépnek a monomerekkel polimer láncokat hozva létre, amely polimer láncok, ha elérnek egy bizonyos hosszúságot, azonnal kiválnak a monomer fázisból.

A folyamat második szakaszában (VCM konverzió: $0,01 < X < 1\%$) a PVC domainek alakulnak ki, melyeket más néven primer szemcse nukleineknek nevezünk. A domainek korlátozott stabilitása miatt nagyon gyorsan koagulálnak primer szemcse nukleinekké.

A harmadik és negyedik szakaszban (VCM konverzió: $1 < X < 75\%$) a primer szemcsék növekedése és aggregációja zajlik. A primer szemcsék polimerizáció és egyesülés útján növekednek. Mindkét folyamat folytonos csökkenést eredményez a szemcse porozításban. Alacsony monomer konverzió esetén a polimerizálódó cseppek korlátozott koaleszcenciája multi-celluláris szemcsékhez vezet. Magasabb monomer konverzió esetén a koaleszcencia mértéke jelentősen csökken. Másfelől a polimerizálódó monomer cseppekben a primer szemcsék folyamatosan nőnek mindaddig, míg el nem tűnik a különálló monomer fázis.

Végül az ötödik szakaszban (VCM konverzió: $70-75 < X < 90-95\%$) a polimerizáció csak a polimer fázisban folytatódik. A végső vinil-klorid konverziónál az egyedülálló primer szemcsék mérete $1-1,5 \mu\text{m}$, miközben a primer szemcse aggregátumoké $3-10 \mu\text{m}$. (Alexopoulos and Kiparissides, 2007)

Jelen munka célja egy olyan modell bemutatása, amely alkalmas a primer szemcseméret-eloszlás megfelelő pontosságú leírására.

A MODELL BEMUTATÁSA

A primer szemcseméret eloszlás (PPSD) nagyon fontos tulajdonság, mivel nagymértékben befolyásolja a végső PVC szemcse porozitását. A PPSD dinamikus kialakulását sok változóval befolyásolhatjuk, ezek közé tartozik pl. a polimerizáció hőmérséklete, a közeg ionerőssége, a másodlagos stabilizátor fajtája és koncentrációja. Annak ellenére, hogy a PPSD-nak milyen fontos szerepe van a PVC szemcse morfológiájának kialakulásában, csak nagyon kevés modell foglalkozik a primer szemcsék dinamikus keletkezésével a paraméterek függvényében. (Kiparissides, 1990)

Általánosságban elmondható, hogy egy makro szemcsés folyamat szemcseméret-eloszlásának dinamikus kialakulásához egy populáció mérleg-egyenlet megoldásán keresztül juthatunk. A primer szemcsék populációját a darabszám-sűrűség függvénnyel írhatjuk le, $n(v,t)$, amellyel az $n(v,t)dv$, megadja a (v -től $v+dv$ -ig) terjedő térfogatú polimer szemcsék számát egy monomer csepp egységnyi térfogatában a t időpontban. Ebben a dinamikus rendszerben a szemcse méretét befolyásoló folyamatok: nukleáció, aggregáció és a növekedés.

Ebben a cikkben csak a részecske nukleációval és a szemcsenövekedéssel foglalkozunk, így a PSD alakulását a következő egyenlettel adhatjuk meg:

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial(G(v,t)n(v,t))}{\partial v} = S_0(t), \quad (1)$$

ahol $G(v,t)$ a szemcse növekedés sebessége a polimerben dús fázisban lejátszódó polimerizáció következtében, $S_0(t)$ a v_0 térfogatú primer szemcsék keletkezésének a sebessége, a monomerben dús fázisban. A fenti egyenlet kezdeti és perem feltételei: $n(v,0)=0$, $t=0$ -nál, és $n(0,t)=0$, $t=0$ -nál.

Ahhoz, hogy az egyenletet meg tudjuk oldani, meg kell határoznunk $G(v,t)$ -t és $S_0(t)$ -t.

Ahogy azt már korábban említettük, a monomer-gazdag fázisban lejátszódó polimerizáció eredményeként alakulnak ki a PVC domainek. Kiparissides-nek (1990)

megfelelően a primer szemcsék keletkezésének és növekedésének sebességét a következő egyenletekkel adhatjuk meg:

$$S_0(t) = \frac{R_{pm}M_w}{\rho_p(1-\varphi_m)v_0}, \quad (2)$$

$$G(v,t) = \frac{M_w R_{pp}}{\rho_m X} v, \quad (3)$$

ahol X a monomer konverzió, φ_m a monomer térfogat hányada a polimer-gazdag fázisban, M_w a VCM molekula tömege, ρ_m és ρ_p a megfelelő monomer és polimer sűrűség, R_{pm} és R_{pp} jelöli az aktuális polimerizációs fokot a monomer- és polimer-gazdag fázisban. Látható, hogy a növekedési fok lineárisan függ a szemcse térfogatától, és R_{pp} -től minden idő pillanatban.

A monomer- és polimer-gazdag fázisban a polimerizációs fokot egy kinetikai modell (Xie et al., 1991; Talamini et al., 1998, Endo, 2002) alapján becsülhetjük.

Ebben a munkában egy egyszerűsített kinetikai modellt (Abdel-Alim and Hamielec, 1972) használtunk fel:

$$R_{pp} = k_p [M][I]^{1/2} P \frac{(1-X_f)X}{X_f(1-X)}, \quad (4)$$

$$R_{pm} = k_d [M][I]^{1/2} \frac{(1-BX_f)(X_f-X)}{X_f X_f(1-X)}, \quad (5)$$

ahol k_d az iniciátor bomlási sebességi állandója, $[M]$ a monomer koncentráció, $[I]$ az iniciátor koncentráció, és X_f az a VCM konverzió, amelynél eltűnik a különálló monomer fázis.

Végül a monomer konverzió változásának fokát a következő differenciál egyenlettel adhatjuk meg:

$$\frac{dX}{dt} = k_p \sqrt{2fk_d/k_t} (1-X-AX+PA X)[I_0]^{1/2} \times \exp(-k_d t/2) / \sqrt{1-BX}, \quad (6)$$

ahol k_p , k_d , és k_t a monomer fázis növekedésének, az iniciátor bomlásának és a letörési reakció sebességi állandói.

A hőmérséklettől függő paraméterek:

$$A = (1-X_f)/X_f, \quad (7)$$

$$B = (\rho_p - \rho_m)/\rho_m, \quad (8)$$

$$P = (\sqrt{2fk_d/k_t})_p / (\sqrt{2fk_d/k_t})_m \approx 27 - 0,14(T - 273). \quad (9)$$

A fent bemutatott populáció mérleg-egyenletet egyszerűsítve a következő egyenletet oldottuk meg.

$$\frac{dX}{dt} = f(I, M, X), \quad (10)$$

azaz a monomer konverzió izoterm esetben az iniciátor koncentrációtól, a monomer koncentrációtól függ. A polimer góccok keletkezésének sebessége:

$$S_0(t) = \frac{R_{pm}M_w}{\rho_p(1-\varphi_m)v_0} \quad (11)$$

míg az időegység alatt képződött polimer góccok térfogata:

$$V_0 = v_0 S_0. \quad (12)$$

A monomer és polimer tömeg között a konverzió teremt kapcsolatot:

$$m_p = m_m^0 X. \quad (13)$$

A polimer térfogat időbeli változását az alábbi módon számítottuk:

$$\frac{dm_p}{dt} = m_m^0 \frac{dX}{dt} \quad (14)$$

azaz

$$\frac{dV_p \rho_p}{dt} = m_m^0 \frac{dX}{dt}. \quad (15)$$

Mivel a hőmérséklet állandó, így a polimer sűrűsége is állandó az időben, tehát kiemelhetjük a differenciál operátor mögül és oszthatunk vele. Ezért

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{dm_m^0}{\rho_p} \frac{dX}{dt}. \quad (16)$$

Más részről a polimer térfogat változik attól, hogy a rendszerben polimer góccok keletkeznek, és attól, hogy a keletkezett góccok növekednek:

$$\frac{dV_p}{dt} = v_0 S_0 + \underbrace{\left(\frac{m_m^0}{\rho_p} \frac{dX}{dt} - v_0 S_0 \right)}_A \quad (17)$$

Mivel az adott feltételek mellett, ti. az aggregáció elhanyagolása esetén az egyes szemcsék térfogata és életkora között kölesönösen egyértelmű kapcsolat van, ezért az életkor szerinti darabszám sűrűségfüggvény időbeli fejlődését a

$$\frac{\partial n(t, \tau)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{d\tau}{dt} n(t, \tau) \right) = S_0(t) \delta(\tau = 0) \quad (18)$$

mérlegegyenlet írja le, ahol τ a szemcse életkora, és természetesen

$$\frac{d\tau}{dt} = 1. \quad (19)$$

Így, ha azt feltételezzük, hogy a növekedés mértéke nem függ a polimer szemcsék méretétől:

$$\Delta V(t) = \frac{A}{\sum_{\tau \geq 0} n(t, \tau)} \Delta t, \quad (20)$$

ahol az A kifejezés a (17) egyenlettel adott forma.

EREDMÉNY ÉS ÉRTÉKELÉS

A számítást a PVC polimerizációra jellemző 50 °C-on, és 70 %-os konverzió mellett végeztük el. $I_0=0,0001 \text{ kmol/m}^3$, $m_m^0=1000 \text{ kg}$. Gyakorlati tapasztalat, hogy 70 %-os konverzió felett már teljesen eltűnik a monomer fázis, és csak térfogat kitöltés zajlik a

rendszerben, ezért nem volt értelme a vizsgálatokat tovább futtatni. Az iniciátor mennyiségét azért választottuk ennyire, mert ez az a nagyságrend, aminél megfelelően zajlott le a reakció.

Az 2. ábrán az adott korú polimer szemcsék számát ábrázoltuk a kor függvényében. Látható, hogy minél "öregebb" egy szemcse annál több található belőle a rendszerben. A polimerizáció kezdeti szakaszában sok iniciátor molekula van a rendszerben, így akkor a szemcsék keletkezése a meghatározó folyamat. Később, amikor csökken az iniciátor koncentrációja egyre csökken a keletkezés sebessége, és a növekedés válik meghatározóvá. Egy idő után már egyáltalán nem keletkezik szemcse, csak a meglévők növekednek.

A 3. ábrán az adott korú polimer szemcsék térfogata látható. A modell megalkotása során azt feltételeztük, hogy a térfogat-növekedés mértéke nem függ a polimer szemcsék méretétől, ezért minél több időt tölt a szemcse a rendszerben annál nagyobb lesz a térfogata. Természetesen itt is szerepet játszik az iniciátor mennyisége.

Az adott korú szemcsék összterfogata hasonló lefutást mutat, mint a 3. ábrán látható diagram, ez az előző két diagram szorzata (4. ábra).

Az adott korú polimer szemcsék átmérőjénél is látható, hogy a növekedési feltételezés alapján, amelyik szemcse a legtávolabbi tartózkodik a rendszerben annak a legnagyobb az átmérője (5. ábra).

Természetesen ezek az eredmények egy kezdeti modell eredményei, amely még nem veszi figyelembe a polimer szemcsék aggregációját.

2. ábra

Adott korú primer szemcsék száma (50 °C, X=70 %)

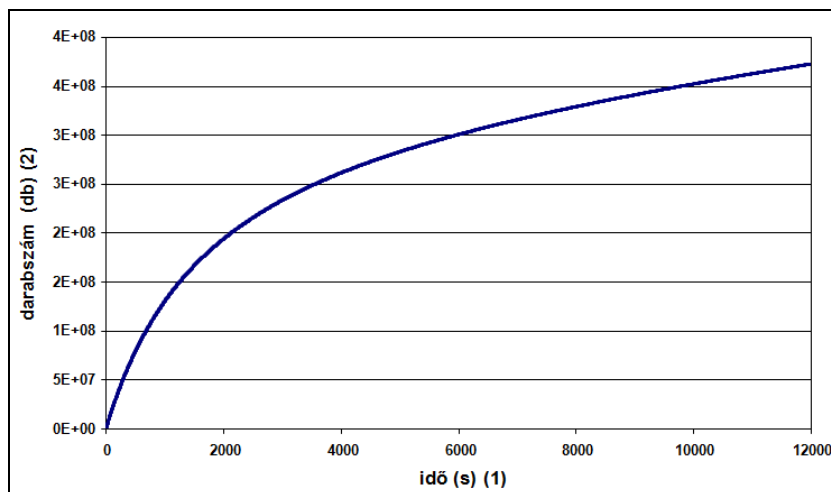


Figure 2: Number of primary particles of given age (50 °C, X=70 %)

Time (s)(1), Number of pieces (pc)(2)

3. ábra

Adott korú primer szemcsék térfogata (50 °C, X=70 %)

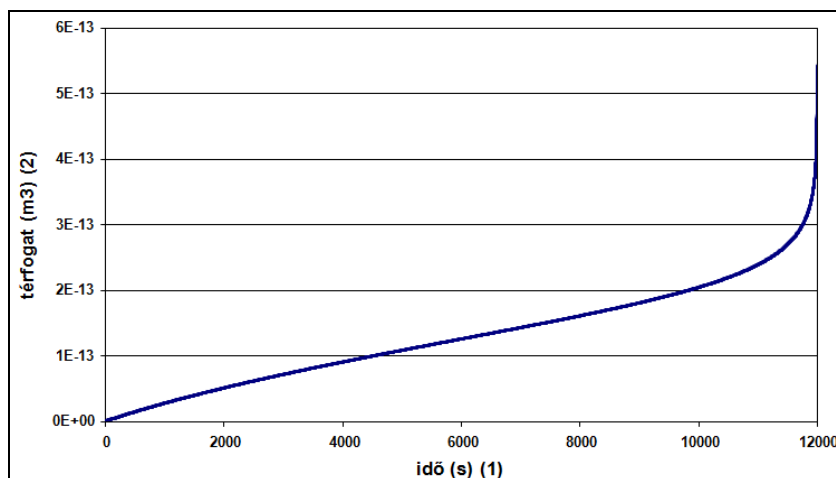


Figure 3: Volume of primary particles of given age (50 °C, X=70 %)

Time (s)(1), Volume (m³)(2)

4. ábra

Adott korú primer szemcsék össztérfogata (50 °C, X=70 %)

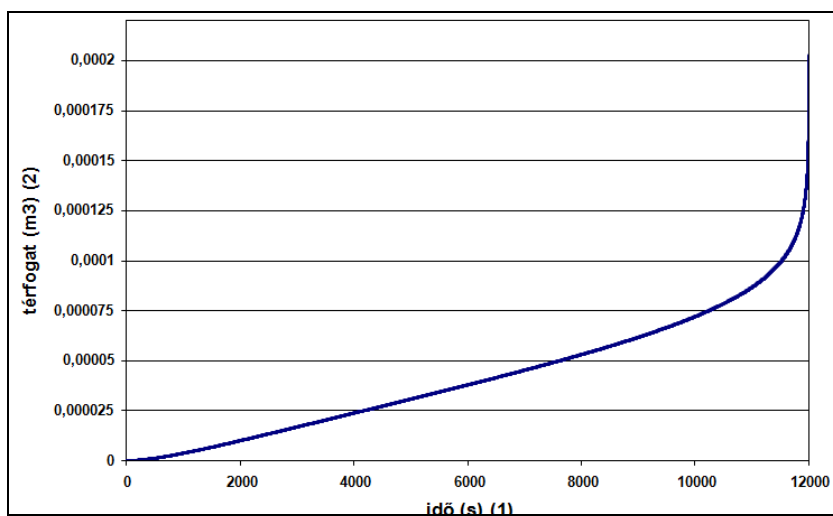


Figure 4: Total capacity of primary particles of given age (50 °C, X=70 %)

Time (s)(1), Volume (m³)(2)

5. ábra

Adott korú primer szemcsék átmérője (50 °C, X=70 %)

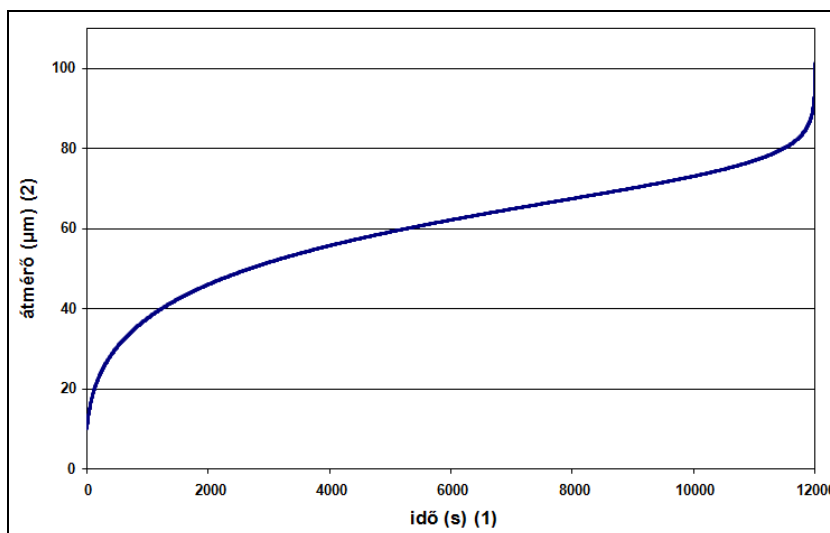


Figure 5: Diameter of primary particles of given age (50 °C, X=70 %)

Time (s)(1), Diameter (μm)(2)

KÖVETKEZTETÉSEK

Az eddigi eredmények megfelelnek az ismereteinknek, és biztatóak, ezért fontosnak tartjuk a modellt további kidolgozását. Még sok munka van, hiszen azon túl, hogy a szemcsék aggregációját is bele kell építeni a modellbe, vizsgálni kell a kevertetés hatását, a különböző stabilizáló szerek hatását, a reaktor konfigurációjának hatását.

Azonban az iparnak nagy segítségére volna, ha sikerülne megfelelő modellt alkotni a vinil-klorid polimerizáció során kialakuló primer szemcseméret eloszlás vizsgálatára, amely lehetővé tenné a rendszer megfelelő működésének tervezését.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez a munka az OTKA támogatásával a K77955 számú kutatási projekt keretében készült.

Az alkalmazott jelölések jelentése, és mértékegységei

D	a szemcse átmérője, m
f	faktor
G	térfogat egységben lévő növekedési fok, m^3/s
I_0	az iniciátor kezdeti koncentrációja, $kmol/m^3$
k_d	az iniciátor bomlási sebességi állandója, $1/s$
k_p	a monomer fázis növekedésének sebességi állandója, $1/s$
k_t	a letörési reakció sebességi állandója, $1/s$
m	tömeg, kg
M	a monomer koncentrációja, $kmol/m^3$
n	darabszám, db
$\overline{n_i}$	a számsűrűség függvény átlag értéke az i -edik elemben, m^{-6}
ne	az elemek száma
N_i	részecskeszám sűrűség az i -edik elemben, m^{-3}
q	geometriai diszkretizáló paraméter
r	a szemcse sugara, m
R_{pm}	polimerizáció fok a monomer-gazdag fázisban, $mol/s/m^3$
R_{pp}	polimerizáció fok a polimer-gazdag fázisban, $mol/s/m^3$
S_0	nukleáció fok, $db/m^3/s$
t	idő, s
T	hőmérséklet, K
u	térfogat, m^3
v	térfogat, m^3
v_0	az alap PVC góccok térfogata, m^3
V	térfogat, m^3
V_0	a képződött polimer magok térfogata, m^3
X	konverzió
X_f	kritikus konverzió, amelynél a monomer fázis eltűnik
<i>Görög betűk:</i>	
β	aggregáció fok, m^3/s
β_{ij}	az aggregáció fok értéke az i -edik és j -edik szemcse között, m^3/s
δ	Dirack delta függvény
ρ	sűrűség, kg/m^3
φ_m	monomer térfogat hányada a polimer-gazdag fázisban
τ	kor, s
<i>Alsó indexek:</i>	
m	monomer
p	polimer
0	kezdeti érték

IRODALOM

- Ahmed H. Abdel-Alim and A. E. Hamelec (1972). Bulk Polymerization of Vinyl Chloride, Journal of applied polymer Science 16. 783-799. p.
- Alexopoulos, A.H. and Kiparissides, C. (2007). On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution, Chemical Engineering Science 62. 3970-3983. p.

- Endo, K., 2002 Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). Progress in Polymer science 27. 2021-2054. p.
- Kiparissides, C., (1990). Prediction of the primary particle size distribution in vinyl chloride polymerization. In: Macromolecular Chemistry Macromolecular Symposium, 35/36. 171-192. p.
- Kiparissides, C. (1996). Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions, Chemical Engineering Science 51. 1637-1659. p.
- Saeki, Y., Emura T., (2002). Thechnical progresses for PVC production. Progress in Polymer Science 27. 2055-2131. p.
- Smallwood, P.V., (1985). Vinyl chloride polymers polymerization. In: Marc, H. (Ed.), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley, New York. 295. p.
- Talamini, G., Visentini, A., Kerr, J., (1998). Bulk and susension polymerization of vinyl chloride: the two-phase model. Polymer 39. 10. 1879-1891. p.
- Xie, T.Y., Hamielec, A.E., Wood, P.E., Woods, D.R., (1991). Suspension, bulk, and emulsion polymerization of vinyl chloride mechanism, kinetics, and reactor modelling. Journal of Vinyl Technology 13. 1. 2-25. p.

Levelezési cím (*Corresponding author*):

Bárkányi Ágnes

Pannon Egyetem, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék

8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

University of Pannonia, Department of Process Engineering

H-8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Tel.: +36-88-624-447, Fax: +36-88-624-171

e-mail: barkanyia@fmt.uni-pannon.hu