



A monomer kezdeti cseppméret-eloszlásának hatása a polimer termékek átlagos molekulatömegére

Bárkányi Á., Németh S., Lakatos G.B.

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

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjának vizsgálatával foglalkozunk. Ilyen polimerizáció esetén a szerves monomer fázist diszpergáltatják a folytonos vizes fázisban. Ahhoz, hogy a diszperz állapot fennmaradjon intenzív kevertetést alkalmaznak és felületaktív anyagokat (stabilizátorokat) adagolnak a reaktorba. Ebben a munkában bemutatjuk, hogy a monomer és a monomerben oldódó egyéb komponensek, mint pl. az iniciátor kezdeti diszpergáltatása milyen fontos szerepet játszik a polimerizáció lejátszódásában. A vizsgálathoz létrehoztunk egy szimulációs programot, melyben azt feltételeztük, hogy kezdetben azonos méretű cseppek vannak a rendszerben, majd a kevertetés hatására ezek a cseppek agglomerálódnak és töredeznek. Térfogatuk változik, azonban a darabszámuk állandó marad. Korábbi munkáinkban a polimerizáció modellezésénél a kezdeti monomer cseppek mérete azonos volt, ebben a munkában egy véletlenszerűen kialakított kezdeti cseppméret-eloszlást határoztunk meg a monomer cseppekre. Az eredmények azt mutatják, hogy jelentős átlagos molekulatömegbeli változások tapasztalhatók attól függően, hogy milyen a kezdeti cseppméret-eloszlás.

(Kulcsszavak: vinil-klorid polimerizáció, populáció-mérleg modell, momentum módszer, mikrokeveredés, cseppméret-eloszlás)

ABSTRACT

Effect of the initial drop size distribution of monomer on the average molecular weight of polymer products

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.

In the paper suspension polymerization is investigated. In a typical suspension polymerization system the water-insoluble monomer is dispersed in the continuous aqueous phase by combining the intensive stirring with the use of a small amount of stabilizers. The process was studied by simulation using a computer program in MatLab environment. It was assumed that droplets of the same size break-up and coalesce continuously in the turbulent flow field generated by intensive stirring of the suspension. The volumes of droplets have been changed but their numbers were kept constant. The results of simulation revealed that the dispersion of monomer and of the soluble components in the polymerization process plays rather important role. When the process is started with an initial drop size distribution of monomer significant difference in the average molecular weight is observed compared with the initially mono-sized droplets.

(Keywords: polymerization of vinyl chloride, population balance equation, momentum method, micromixing, drop size distribution)

BEVEZETÉS

A szuszpenziós polimerizáció a polivinil-klorid egyik legfontosabb előállítási típusa. A tipikus szuszpenziós polimerizációs rendszerekben egy vagy több vízben oldhatatlan monomert és a szerves fázisban oldódó iniciátort diszpergáltatják a folytonos vizes fázisba (Yuan *et al.*, 1991). Először a monomert diszpergáltatják intenzív kevertetéssel és stabilizátorok alkalmazásával, majd az így kialakult rendszerhez adják hozzá a monomerben oldódó iniciátort.

A polimerizációs folyamatok a diszpergált monomer cseppekben játszódnak le. Vinil-klorid szuszpenziós polimerizációja során a monomer cseppekben lejátszódó reakciók révén kialakul a szilárd polimer szemcse, ami kiválik a rendszerből és diszperz szilárd fázist eredményez.

Az egyik legfontosabb feladat a folyamat kezdetén, hogy a monomert megfelelően eloszlassák a folytonos vizes fázisban. Nagyon fontos, hogy ismereteink legyenek a kialakuló cseppméret-eloszlásról, mert ez befolyással van a kialakuló polimer termék minőségére. Így a végtermék minőségét nem csak a polimerizáció körülményei, hanem a monomer cseppek keveredésének mértéke is befolyásolja (Ni *et al.*, 1998).

Vinil-klorid polimerizációját általában szakaszos tank reaktorban végzik, ennek több oka is van, mint például az üzemeltetési paraméterek flexibilitása, könnyű karbantarthatóság és tisztítás, könnyű váltás a termékek között, könnyebb a hőmérsékletet kézben tartani (Yuan *et al.*, 1991). Kevert közegben mind a cseppek mérete, mind a diszperz fázis cseppméret-eloszlása nagymértékben a cseppek koaleszcenciájától és töredezésétől függ, ami függ a stabilizátor, iniciátor és a folytonos fázis fajtájától, összetételétől valamint koncentrációjától. Ezen kívül természetesen a reaktor tervezési paramétereitől, a keverő típusától és a kevertetés intenzitásától, valamint az üzemeltetési paraméterektől, mint a hőmérséklet, nyomás, a diszperz fázis aránya a folytonos fázishoz képest (Ni *et al.*, 1998).

Egy kevert reaktorban a cseppek nyíró hatásnak, turbulenciának és nyomásnak vannak kitéve a határfelületükön. Ezek a hatások deformálják a cseppeket, például, ha a dinamikus erők meghaladják a határfelületi erők nagyságát, akkor a csepp töredezni fog, ami kisebb cseppeket eredményez. Azonban ezekkel a folyamatokkal egy időben ezek a cseppek a kevertetés hatására ütköznek is egymással. Ha az ütközés hatására a két csepp olyan hosszú ideig tapad össze, hogy a két határfelület felhasad, akkor a két csepp összeolvad. Egy bizonyos idő elteltével ezek a folyamatok dinamikus egyensúlyba kerülnek, és a végső csepp méretet és cseppméret-eloszlást a kevertetés intenzitása és a folyadékkegely fizikai tulajdonságai fogják meghatározni.

A kialakult monomer cseppek töredezése és összeapadása folyamatos a teljes folyamat során, és ezeknek a folyamatoknak egyértelmű hatása van a kialakuló termék szemcseméret-eloszlására (Hashim and Brooks, 2004; Kotoulas and Kiparissides, 2006).

Több publikáció foglalkozik a vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjának modellezésével. Az olyan makroszemcsés-diszperz rendszereket, mint amilyen a polimerizáció során is kialakul nagyon nehéz megfelelően leírni. Ezek a rendszerek nem-lineáris és nem-egyensúlyi rendszerek, sőt komplex több-léptékű rendszerek. Az ilyen rendszerek leírására és modellezésére populáció-mérleg modelleket alkalmaznak (Ahmed *et al.*, 1972; Alexopoulos *et al.*, 2007; Endo, 2002; Kiparissides, 1990; Saeki *et al.*, 2002; Smallwood, 1985; Talamini *et al.*, 1998; Lakatos *et al.*, 2006; Lakatos, 2008).

A populációmérleg-modellek megoldása nagyon számításgényes feladat, hiszen ezek a modellek minden egyes szemcse tulajdonságát leírják és számolják, azonban a gyakorlatban legtöbbször nincs szükség az egyes elemek ismeretére, csak a teljes rendszer tulajdonságaira

vagyunk kíváncsiak. Ilyen esetekben megfelelő megoldást nyújt az úgynevezett momentum módszer, ami jóval kisebb számításigényű, de segítségével a rendszer átlagtulajdonságai számíthatók, mint például az átlagos molekulatömeg (Tavare, 1995).

Az olyan összetett mechanizmusú és kinetikájú folyamatok, mint amilyen a szuszpenziós polimerizáció is, nagyon érzékenyek az úgynevezett mikrokeveredésre. Ez az a keveredési szint, amelyen a cseppek közötti anyagátadás megy végbe. A mikrokeveredés leírásához szintén összetett integro-differenciálegyenlet megoldásán keresztül jutunk, aminek numerikus megoldása nagyon bonyolult és számítás igényes. Ezen probléma megoldására megfelelő megoldást nyújt a Monte Carlo módszer, ami egy sztochasztikus megoldó módszer. A módszer alapja véletlenszám generálás, ami elég nagy elemszám és elég nagyszámú ütközés esetén jól közelítheti a valóságot.

Ezen munka célja, hogy bemutassa, hogy milyen hatása van a monomer cseppek kezdeti eloszlásának a kialakuló polimer átlagos molekulatömegére. Ehhez különböző fordulatszámokra jellemző cseppméret-eloszlást generálunk és összehasonlítjuk a kialakuló tömegátlagos molekulatömegeket.

A MODELL ÉS A SZIMULÁTOR BEMUTATÁSA

Ahogy már korábban kifejtettük vinil-klorid szuszpenziós polimerizációja során a vízben oldhatatlan monomert diszpergáltatják a folytonos vizes fázisban, majd a kialakult monomer cseppekben oldják az iniciátort, és ebben a diszperz rendszerben kezdődik a polimerizáció. A polivinil-klorid oldhatatlan a saját monomerjében, így azonnal kiválik a rendszerből. Ez alapján a szakirodalom három fő szakaszt különít el a polimerizáció folyamán (Xie *et al.*, 1991; De Roo *et al.*, 2005). Minden egyes szakaszt a reaktorban jelenlévő fázisok száma alapján határozzák meg.

Az első szakaszban a polimerizáció a monomerben zajlik, ezt monomerben gazdag fázisnak nevezik. Mivel a polimer oldhatatlan a monomerben, szinte azonnal kiválik a képződött polimer, és egy polimerben gazdag fázist alkot. Legtöbbször ez a fázis is tartalmaz kis mennyiségben monomert, ami bezáródott a polimer láncba. Ez a szakasz körülbelül 0,1%-os monomer konverzióig tar.

A második szakaszban a polimerizáció, mind a monomerben gazdag fázisban, mind a polimerben gazdag fázisban zajlik. A monomerben gazdag fázisban képződő polimer molekulák a polimerben gazdag fázisba kerülnek, és stabilizálódik egy körülbelül 30 térfogat %-os monomer arány a fázisban. Ennek a folyamatnak köszönhetően a monomerben gazdag fázis folyamatosan csökken, míg a polimerben gazdag fázis folyamatosan növekszik.

Az úgynevezett kritikus monomer konverzió elérésével, ami körülbelül 65%, a monomerben gazdag fázis teljesen eltűnik, és ezzel elkezdődik a harmadik szakasz. A polimerizáció ezután már csak a polimerben gazdag fázisban folytatódik, körülbelül 90%-os monomer konverzióig.

Munkánk során kialakítottuk a vinil-klorid polimerizációjának leírására alkalmas részletes matematikai modellt. A modell paramétereit, a kinetikai adatokat szakirodalom alapján határoztuk meg (De Roo *et al.*, 2005). Részletes anyag, térfogat és momentum mérleget írtunk fel a lejátszódó reakciókra. Az 1. táblázatban összefoglalt reakciókat vettük figyelembe a modellezés és számítás során.

A reaktorban két fő folyamat zajlik egymás mellett, egymást befolyásolva. A polimerizációs reakció mellett figyelembe kell venni a mikrokeveredés hatását is. A monomer cseppek, mint ahogy már korábban volt róla szó, egymással folyamatosan ütköznek, és a cseppek koaleszcenciája és töredezése megy végbe.

1. táblázat

A modellben figyelembe vett vinil-klorid polimerizációs reakciók

Iniciátor termikus bomlása (1):	$I \xrightarrow{k_d} 2I^*$		
Láncinicializálás (2):	$I^* + M \xrightarrow{k_d} R_1$		
Növekedés (3):	$R_1 + M \xrightarrow{k_p} R_2$	$R_2 + M \xrightarrow{k_p} R_3$	
Lánc átadás (4):	$R_1 + M \xrightarrow{k_{tM}} R_1 + P_1$	$R_2 + M \xrightarrow{k_{tM}} R_2 + P_2$	
Letörés (5):	$R_i \xrightarrow{k_t} P_i$	$R_i + R_j \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$	$R_i + R_j \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$

Table 1: Vinyl chloride polymerization reaction used in model

Decomposition of the initiator(1), Chain initiation(2), Propagation(3), Chain transfer(4), Termination(5)

Ezen folyamatok kombinációjaként alakul ki a komplex több-léptékű rendszer. Mikroszinten, a cseppek szintjén zajlik a polimerizáció, és a cseppek közötti anyagcsere. A mezoszint teremt kapcsolatot a mikro- és makroszint között, a makroszinten keletkező örvények a mezoszinten keresztül jutnak a mikroszintre, ahol a cseppek ütközését idézik elő. A makroszintre feltételeztük, hogy a reaktor tökéletesen kevert. Így a szimuláció során a mikroszintű folyamatokat vesszük figyelembe, azok hatását vizsgáljuk a teljes rendszerre.

A populáció mérleg modellt a cseppek ütközésére a következő alakban adhatjuk meg (Lakatos, 2010):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(v, \mathbf{c}, t)}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{c}} \cdot \left[\frac{d\mathbf{c}}{dt} n(v, \mathbf{c}, t) \right] = & -n(v, \mathbf{c}, t) \alpha_b(v) + \int_v^{\nu_m} \beta_b(v, \nu) \alpha_b(\nu) n(v, \mathbf{c}, t) d\nu \\
 & - S_{eff} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\nu_m} \beta_a(v, \nu) \delta \left(\mathbf{c}'' - \frac{\mathbf{c} + \mathbf{c}'}{2} \right) n(v, \mathbf{c}, t) n(\nu, \mathbf{c}', t) d\nu d\mathbf{c}' \\
 & + S_{eff} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\nu} \beta_a(v - \nu, \nu) \delta \left(\mathbf{c} - \frac{\mathbf{c}' + \mathbf{c}''}{2} \right) n(v - \nu, \mathbf{c}', t) n(\nu, \mathbf{c}'', t) d\nu d\mathbf{c}' d\mathbf{c}'' + \mathbf{M}_i^K [n(v, \mathbf{c}, t)]
 \end{aligned} \quad (1)$$

ahol

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_i^K [n(v, \mathbf{c}, t)] = & - \frac{(1 - S_{eff})}{\mu_0(t)} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\nu_m} \beta_a(v, \nu) \prod_{k=1}^{K=K} \frac{2^K}{\omega_k} \delta_{c_k'} \left[\left(\frac{2(c_k' - c_k)}{\omega_k} + c_k \right) - c_k \right] \times \\
 & \times F_{\omega}(d\omega) n(v, \mathbf{c}', t) n(\nu, \mathbf{c}'', t) d\nu d\mathbf{c}' d\mathbf{c}'' + \frac{(1 - S_{eff})}{\mu_0(t)} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\mathbf{c}_m} \int_0^{\nu_m} \beta_a(v, \nu) \times \\
 & \times \prod_{k=1}^{K=K} \frac{2^K}{\omega_k} \delta_{c_k} \left[\left(\frac{2(c_k - c_k')}{\omega_k} + c_k' \right) - c_k'' \right] F_{\omega}(d\omega) n(v, \mathbf{c}', t) n(\nu, \mathbf{c}'', t) d\nu d\mathbf{c}' d\mathbf{c}''
 \end{aligned} \quad (2)$$

Az (1)-es egyenlet bal oldalának első tagja a darabszám sűrűség függvény időbeli megváltozását írja le, a második tag adja meg a darabszám sűrűség megváltozását a cseppekben lejátszódó polimerizációs reakciók révén. A jobb oldal első két tagja írja le a cseppek széteséséből származó megváltozást, míg a 3. és 4. tag az összepadásukból adódó megváltozást írja le. Az utolsó tag írja le a cseppek között ütközés révén létrejövő anyagátadást. Ebben az esetben nincs összetapadás, csak ütközés. Az utolsó tagot a (2)-es egyenlettel adhatjuk meg, ahol az első tag írja le a c koncentrációjú és v térfogatú cseppek számának csökkenését, míg a második tag a c koncentrációjú és v térfogatú cseppek számának növekedését adja meg.

Belátható, hogy a fent bemutatott populációmérleg-egyenlet megoldása nagyon összetett és számítás igényes. Ennek a problémának a megoldására alkalmazható egy úgynevezett sztochasztikus megoldó módszer, a Monte Carlo módszer. Ennek az a lényege, hogy a folyamat során véletlen elemeket és véletlen kiegyenlítődést generálunk, így elég nagy elemszám és elég nagyszámú ütközés esetén jól megközelíti a megoldás a valóságot.

Ahhoz, hogy az átlagos molekulatömeget számolni tudjuk, ami megmutatja a végtermék minőségét, szükséges számolni a növekvő- és lezárt lánc nulladik, első és második momentumait. A növekvő lánc nulladik momentuma adja meg a polimer gyökök koncentrációját a rendszerben, az első momentum a monomer koncentrációját adja meg a polimer gyökökben. A lezárt lánc nulladik momentuma a polimer láncok koncentrációját adja a rendszerben, az első momentum a monomer koncentrációját adja meg a polimer láncokban. A második momentumoknak fizikai értelme már nincsen, azonban a polimer tulajdonság meghatározásához számításuk szükséges.

Az általunk kialakított szimulátor két fő részből épül fel. Az első rész, amikor a monomer konverzió kisebb, mint a kritikus konverzió, azaz kisebb, mint 65%. Ekkor a monomer koncentrációját állandónak tekintjük. Ezt azért tehetjük meg, mert a polimer azonnal kiválik a monomer cseppben, így a csökkenő monomer mennyiség és csökkenő monomer térfogat közel azonos koncentrációt eredményez. Ebben a részben az ütköző elemek között anyagcsere zajlik le, ezzel véve figyelembe a mikrokeveredés hatását. A második részében vesszük figyelembe azt az esetet, amikor a monomer konverzió már meghaladja a kritikus konverziót. Ebben az esetben a monomer koncentrációja folyamatosan csökken, ugyanis a csepp határfelületén egy szilárd polymerréteg alakul ki, ami megakadályozza a további térfogatváltozást és anyagcserét. Tehát, ha olyan elem ütközik, amiben a konverzió már meghaladta a kritikus konverziót, akkor nem jön létre a két elem között anyagcsere.

A szimuláció során alkalmazott egyenleteket a 2. táblázat tartalmazza. A táblázat második oszlopa, csak azokat az egyenleteket tartalmazza, ami eltér az első oszlopbeli egyenletektől.

A vizsgálatok során azt feltételeztük, hogy a reaktor makroszinten tökéletesen kevert. A számításokat abból az állapotból indítottuk, amikor a monomercseppeknek már kialakult a kezdetleges cseppméret eloszlása, tehát különböző méretű cseppek vannak a rendszerben. Az iniciátort véletlenszerűen osztottuk el a monomercseppekben, meghatározva egy maximális iniciátor koncentrációt, ami megengedett a cseppben. A szimulációk során a véletlenszám generálásnál minden esetben egyenletes eloszlást használtunk. Ez a módszer biztosítja, hogy adott lépésben bármelyik elembe kerülhet az iniciátor. Azt feltételeztük, hogy a reaktor fel van melegítve a reakció hőmérsékletére, és izoterm állapotban van a teljes folyamat alatt. Így hő mérleggel még nem számoltunk. Az 1. ábrán látható a kialakított szimulátor elvi vázlata.

Első lépésként definiáljuk a kezdeti monomercsepp-eloszlást, ami megadja a kezdeti populációt. Ehhez egy kisegítő programot használtunk, ami először generál egy ezelemű halmazt megadott mérettartományban, majd ütközések lejátszódása után ebből a

1. ábra

A polimerizációs folyamat szimulátorának algoritmus

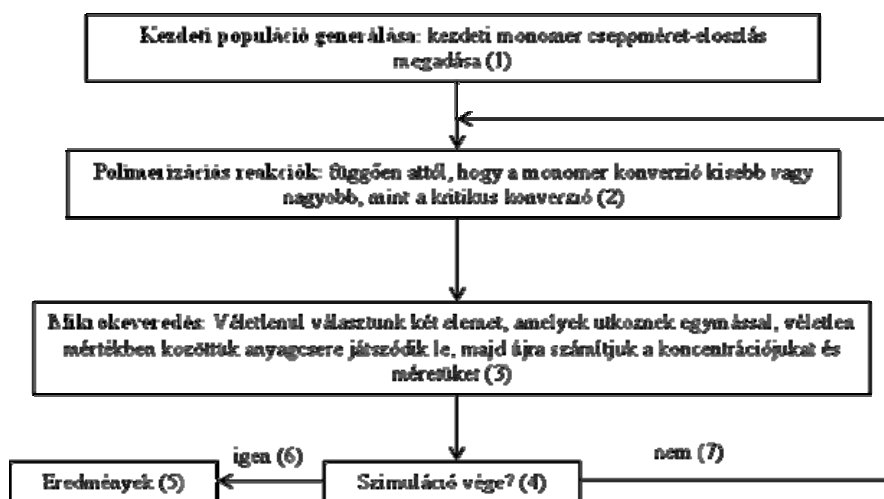


Figure 1: Algorithm of simulation of suspension polymerization process

Generation of initial population: initial drop size distribution of monomer(1), Polymerization reactions: depending on whether conversion is higher or smaller than critical conversion(2), Micromixing: randomly select of two drops, that collide and coalesce with each other; randomly distribute their concentration and calculate their new concentration and size(3), End of simulation?(4), Results(5), Yes(6), No(7)

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES

Azzal, hogy az iniciátor elosztása a kialakult monomer cseppekben véletlenszerű, több olyan paraméter is van, ami változtatható, és hatással van a folyamatra. Megadható, hogy maximálisan mekkora iniciátor koncentráció lehet az egyes cseppekben, hogy egy elosztás alkalmával mennyi iniciátort helyezzen el a program egy cseppbe. Ezek a paraméterek befolyásolják azt, hogy kezdetben mennyi monomer csepp fog iniciátort tartalmazni.

Ebben a munkában azonban nem az iniciátor elosztásának hatásának vizsgálata volt a célunk, hanem a kezdeti cseppméreteloszlás hatásának vizsgálata. Ezért a fent említett paraméterek hatását nem is vizsgáltuk, azokat adott értéken tartottuk, és csak a kisegítő program által generált eloszlásokat változtattuk. Ezt a programban megadható cseppméret tartomány változtatásával értük el.

Előzetes számításokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy mekkora az a cseppméret tartomány, ami vinil-klorid szuszpenziós polimerizációja során az intenzív kevertetés hatására kialakul. Ehhez elsősorban irodalmi adatokat használtunk fel. (Zerfa and Brooks, 1996; Zerfa and Brooks, 1998)

Az irodalmakban lévő adatok labor reaktorra és labor körülményekre vonatkoztak, ami azt jelenti, hogy nagyobb keverő fordulatszámra voltak mérési adatok, mint ami az iparban jellemzően előfordul. A mérési adatok azonban lineáris tendenciát követtek,

ezért számításokat végeztünk kisebb keverő fordulatszámra. Az így kapott eredmények alátámasztották az elképzelést, miszerint körülbelül 100 μm nagyságú cseppek alakulnak ki egy ipari reaktorban.

A 3. táblázatban a különböző kezdeti cseppméret eloszlások láthatók. D jelöli az átlagos csepp méretet, mértékegysége μm . A cseppméret eloszlást a keverő fordulatszáma nagymértékben befolyásolja, ezért az irodalumnak megfelelően a különböző fordulatszámokhoz tartozó eloszlásokat használtuk fel a polimerizációs szimulátornál, és vizsgáltuk a tömegátlagos molekulatömeg alakulását.

A polimerizációs szimulátor futtatása után a momentumok segítségével kiszámoltuk a tömegátlagos molekulatömeget, és ezt ábrázoltuk az idő függvényében. A 2. ábra az iniciátor beadagolása utáni 1000 másodpercet mutatja. Az ábrán M_w a tömegátlagos molekulatömeg, és t az idő.

Bár úgy tűnik, hogy nem olyan nagy az eltérés az egyes esetek között, azonban, ha figyelembe vesszük azt, hogy a tömegátlagos molekulatömeg összefüggésben van a végtermék mechanikai és egyéb tulajdonságaival, akkor ez az eltérés is jelentős lehet. Az egyik olyan mutatószám, ami összefüggést teremt a tömegátlagos molekulatömeg és a termék felhasználási tulajdonságai között az úgynevezett Fikentscher féle K-érték (Titow, 1984; Kollár, 2010). Ez az az érték, ami alapján a PVC por termékeket osztályozzák, minősítik. A publikációkban talált diagramok alapján kiszámoltuk a K-értékeket. Természetesen ezt az értéket nagyon sok minden befolyásolja, egyik ilyen fő befolyásoló tényező a hőmérséklet, ezért a számítások csak közelítő adatokat eredményeznek. Azonban így is azt tapasztaltuk, hogy a legkisebb és legnagyobb átlagos molekulatömegű termékek K-értékei alapján közöttük tulajdonságbeli eltérés van. Ez azt jelenti, hogy nem mindegy az, hogy kezdetben milyen méretű monomer cseppek vannak a rendszerben, milyen kezdeti feltételekkel indul a polimerizáció.

Jelentős eltérés látható a diszperzitás-index (D_n) alakulásában is, attól függően, hogy mekkora a keverő fordulatszáma. A D_n értéke mindig egynél nagyobb, de minél egységesebbek, egyforma hosszúak a láncok, annál jobban közelít értéke az egyhez. Lépcsős polimerizációnál ez az érték közel 2. A 3. ábra mutatja az egyes fordulatszámokhoz tartozó diszperzitás-index értékeket. Látható, hogy a folyamat elején nagyon jelentős eltérés van az értéke között, ami az idő előrehaladtával csökken, azonban a végső értékekben is tapasztalható eltérés.

A különbség egyik oka az, hogy mivel az iniciátor elosztását nem változtattuk, vagyis minden egyes lépésben ugyanakkora nagyságrendnyi iniciátort oszt a szimulátor az egyes cseppekbe, ezért attól függően, hogy mekkora a cseppméret, kezdetben különböző mennyiségű cseppbe kerül iniciátor. Minél kisebb a cseppméret, annál kevesebb csepp tartalmaz kezdetben iniciátort, azonban ezekben a cseppekben az iniciátor koncentráció nagyobb (4. ábra). Az ábrán N jelöli a fordulatszámot.

Ez azt eredményezi, hogy az amúgy is kevés monomert tartalmazó kis cseppekben, amelyekbe került iniciátor, a polimerizáció lezajlik és a monomer konverzió gyorsan eléri azt a kritikus konverziót, amely felett már szilárd polimer szemcsék alakulnak ki, és ezután már nem képes anyagátadásra. A leírtak szemléltetésére a 4. táblázat ad lehetőséget.

Az ábrákon látható, hogy azokban a cseppekben, amelyekben már kezdetben is van iniciátor, már 1000 másodperc elteltével eléri a monomer konverzió a kritikus konverziót. Ez alatt az idő alatt látható, hogy csak kevés cseppnek sikerült átadni iniciátort, ezért azokban az elemekben, amiben van iniciátor ott lezajlott a polimerizáció, azonban sok elemben csak kis mértékben zajlott le. Ez eredményezi a kisebb tömegátlagos molekulatömeget. Ebben az esetben, mint ahogy az ábrán is látható, a szimuláció végén is még az iniciátor koncentráció elég magas, tehát sok iniciátor marad a szemcsékbe zárva.

3. táblázat

Különböző kezdeti monomer cseppméret-eloszlások

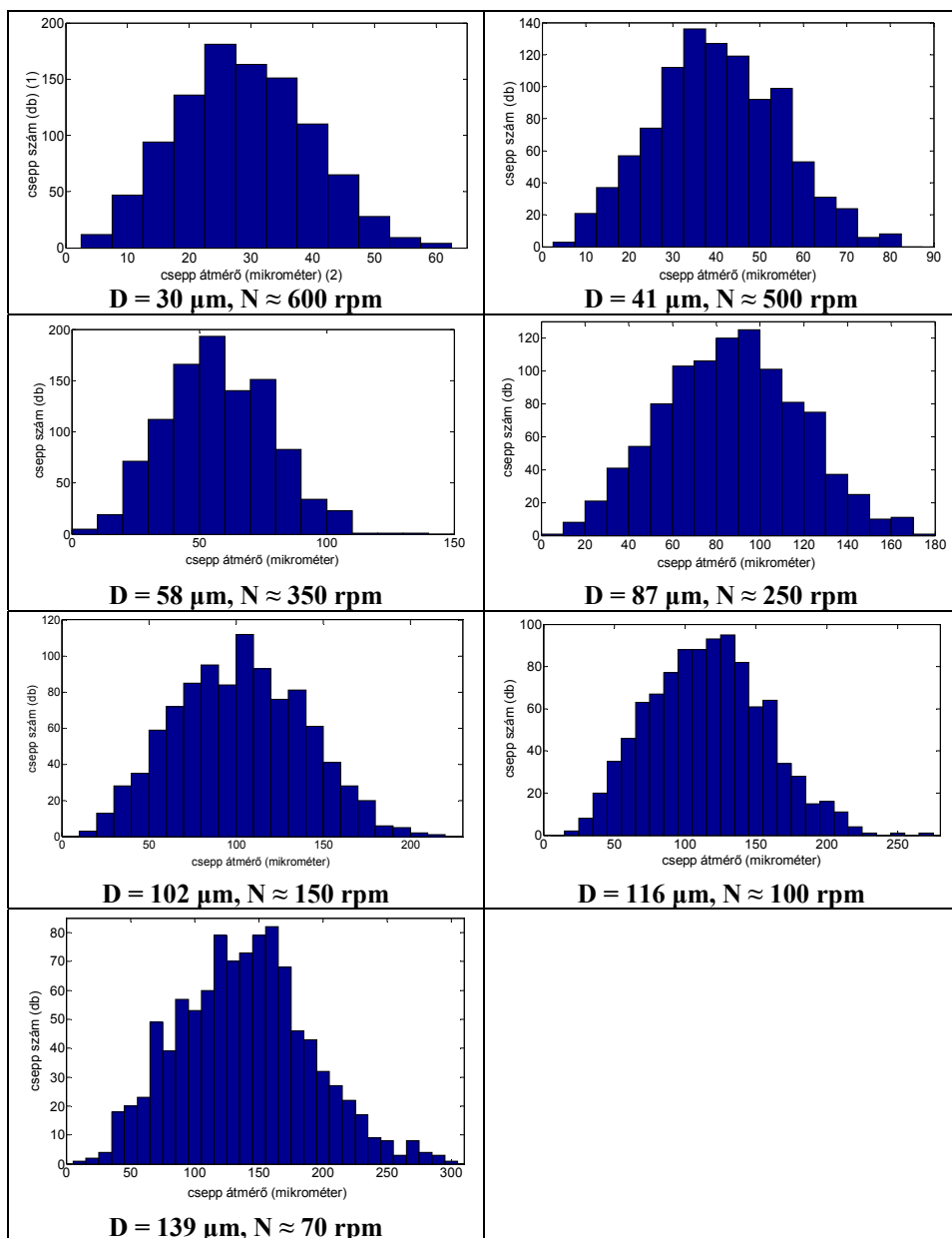


Table 3: Different initial monomer drop size distribution

Drop number(1), Drop diameter (μm)(2)

2. ábra

A tömegátlagos molekulatömeg alakulása különböző kezdeti cseppméret-eloszlások esetén

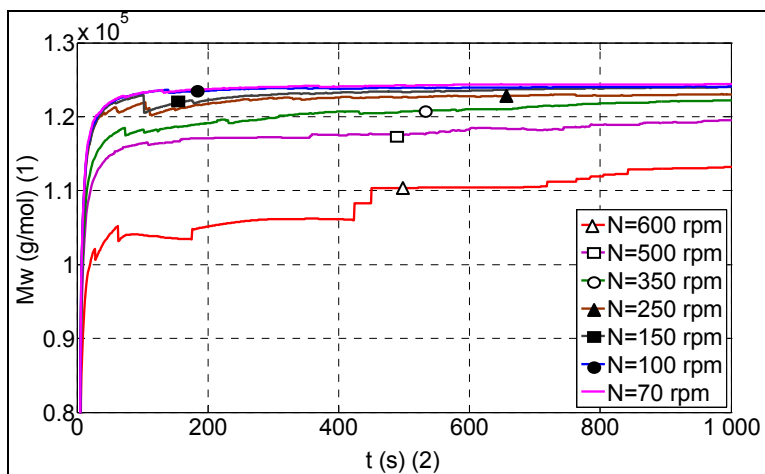


Figure 2: The change of the weight average molecular weight in case of different initial drop size distribution

Weight average molecular weight (g/mol)(1), Time (s)(2)

3. ábra

A fordulatszám hatása a diszperzitás-index időbeli változására

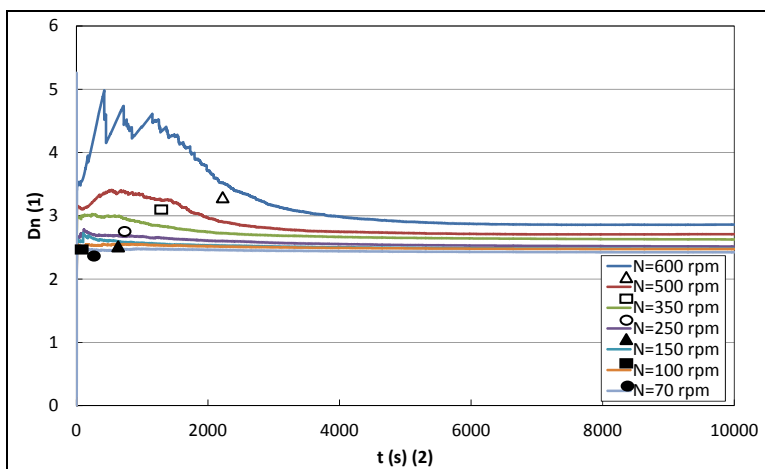


Figure 3: The effect of agitator speed on the evolution in time of dispersity index

Dispersity index(1), Time (s)(2)

4. ábra

A kezdetben iniciátort tartalmazó cseppek számának változása a fordulatszámmal

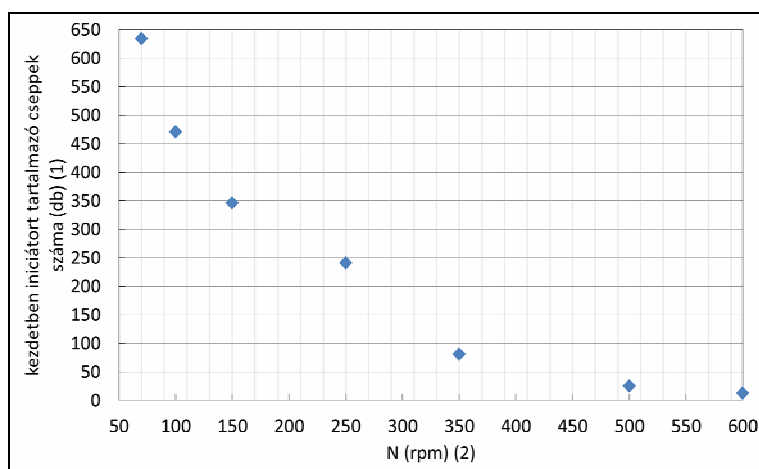
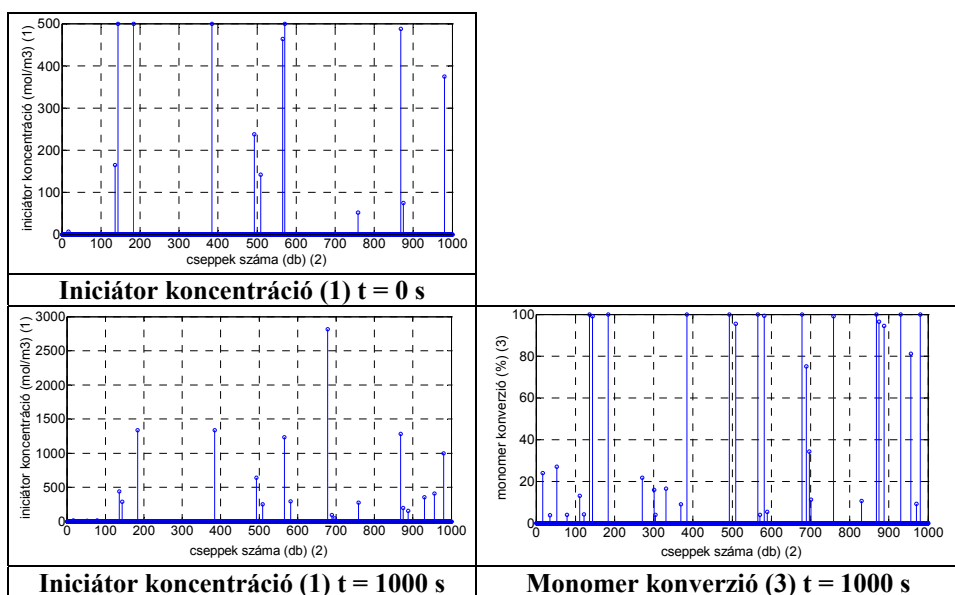


Figure 4: The change of the drop number which initial contain initiator with agitator speed

Drop number which initial contain initiator(1), Agitator speed (rpm)(2)

4. táblázat

Az iniciátor koncentráció és a monomer konverzió alakulása
600 rpm fordulatszám esetén



Folytatás a következő oldalon (Continued on next page)

Folytatás az előző oldalról (Continued from previous page)

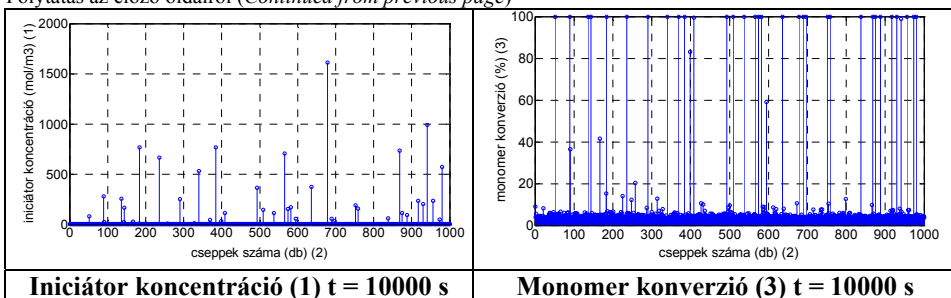


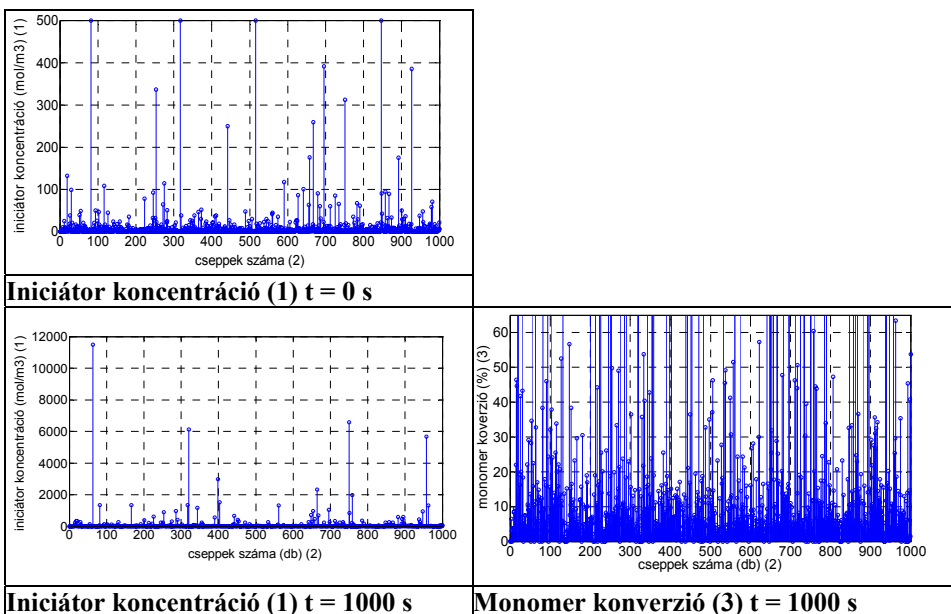
Table 4: Evolution of initiator concentration and monomer conversion in case of 600 rpm agitator speed

Initiator concentration (mol/m^3)(1), Drop number(2), Monomer conversion (%) (3)

Ezzel szemben, ha nagyobb kezdeti cseppméretek vannak, akkor több elem tartalmaz iniciátort, bár az egyes elemekben az iniciátor kezdeti koncentrációja kisebb. Az iniciátorhoz képest nagyságrendekkel több monomer van a cseppekben, ezért átlagosan hosszabb idő telik el a kritikus monomer konverzió eléréséig, így a cseppek sokáig képesek egymással anyagtranszportra, ami hosszabb és nagyobb molekulatömegű polimer láncok kialakulását eredményezi. Ez látható az 5. táblázatban.

5. táblázat

**Az iniciátor koncentráció és a monomer konverzió alakulása
70 rpm fordulatszám esetén**



Folytatás a következő oldalon (Continued on next page)

Folytatás az előző oldalról (Continued from previous page)

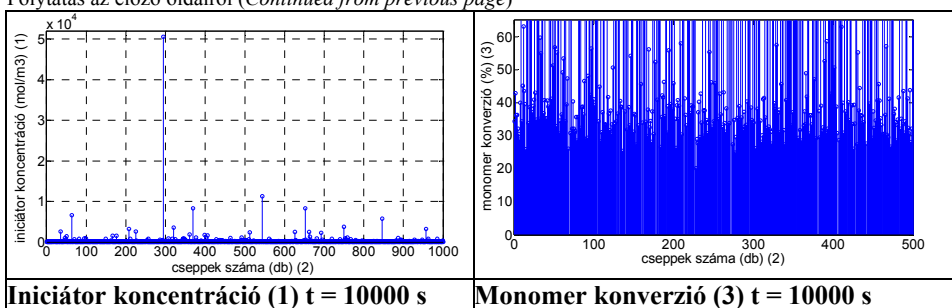


Table 5: Evolution of initiator concentration and monomer conversion in case of 70 rpm agitator speed

Initiator concentration (mol/m^3)(1), Drop number(2), Monomer conversion (%) (3)

Az ábrákon az látható, hogy már kezdetben több csepp tartalmaz iniciátort, bár ezekben az iniciátor koncentráció kisebb. Ennek köszönhetően sok elemben megkezdődhet a polimerizáció és a folyamat előrehaladtával is még sok elem van, amelyek még nem érték el a kritikus konverziót, tehát több ideig zajlik a polimerizáció és az anyagátadás lehetőségének köszönhetően egyre több elemben indulhat meg a polimerizáció.

Az eredmények alapján elmondható, hogy adott szimulációs paraméterek mellett az egyenletesebb lánc hossz kialakításának a kisebb fordulatszám kedvez, azonban további vizsgálatokat igényel az iniciátor elosztásának és a keverő fordulatszámának együttes vizsgálata, hogy teljes képet kapjunk a polimerizáció során lejátszódó folyamatokra gyakorolt hatásukról.

KÖVETKEZTETÉSEK

Ebben a munkánkban bemutattuk, hogy milyen szerepet játszik a szuszpenziós polimerizáció lejátszódásában és a termék minőségében a kezdeti monomer cseppméret-eloszlás. A végtermék tulajdonságai szempontjából nem mindegy, hogy kezdetben milyen méretű monomer cseppeket alakítunk ki a reaktorban, hiszen ettől függően, különböző felhasználási tulajdonságokkal rendelkező polimer terméket kapunk. Szakirodalmi adatokra támaszkodva, különböző keverő fordulatszámokra jellemző cseppméret-eloszlásokat generáltunk, és ezekkel a kezdeti eloszlásokkal indítottuk a polimerizációs szimulátort. Az eredmények bemutatták, hogy fontos szerepet játszik a kezdeti diszpergáltatása a monomer fázisnak. Számításokat végeztünk a felhasználásra jellemző K-érték meghatározására, és ez alapján minőségbeli eltérést tapasztaltunk az egyes termékek között.

További kutatási lehetőséget rejt magában az, hogy nem vizsgáltuk az iniciátor elosztásának paramétereinek változtatását, azaz egyenletesebb iniciátor eloszlást kell biztosítani a különböző cseppméret-eloszlások esetén. Ezen kívül valószínűleg a különböző cseppméret-eloszlással rendelkező rendszerekben a cseppek más-más valószínűséggel ütköznek egymással, ami minden bizonnyal befolyásolja a polimer végtermék tulajdonságait. Mivel a felhasználás minőségét nagymértékben befolyásolja a polimerizáció hőmérséklete, ezért a modell kibővítése hőmérleggel elengedhetetlen a továbbiakban, hiszen a reakciók erősen exotermek.

A későbbiekben szeretnénk valós ipari adatokkal a kialakított modell és szimulátor validálásának lehetőségét megteremteni.

JELÖLÉSJEGYZÉK

$\mathbf{c}$	koncentráció vektor
c_i	iniciátor koncentrációja, mol/m ³
c_M	monomer koncentrációja, mol/m ³
D	szemcse átmérője, μm
$F_{\omega k}$	ω_k eloszlás függvénye
f	faktor
I	iniciátor
I^*	aktív iniciátor gyök
k_d	iniciátor bomlási sebességi állandója, 1/s
k_p	növekedési sebességi állandója, m ³ /(mol·sec)
k_t	letörési reakció sebességi állandója, m ³ /(mol·sec)
k_{tM}	láncátadási állandó, m ³ /(mol·sec)
k^{th}	koaleszcenciában résztvevő komponensek
M	monomer
$M_i^K [n(v, c, t)]$	operátor, diffúziós anyagátadás két csepp között
M_w	monomer moláris tömege, g/mol
N	fordulatszám
n_M	monomer anyagmennyisége, mol
$n(v, c, t)$	populáció sűrűség függvény
$n(v, c, t)dvdc$	populáció darabszáma a $(v, v+dv)$ intervallumban, a $(c, c+dc)$ koncentráció tartományban, t időben
P_i	az i hosszúságú lezárt láncok
R_i	az i hosszúságú növekvő láncok
S_{col}	cseppek koaleszcenciájának frekvenciája
S_{eff}	cseppek koaleszcenciájának effektív koefficiense
t	idő, s
V	monomer térfogat, m ³
V_0	monomer cseppek kezdeti térfogata, m ³
V	csepp térfogata, m ³
V_{pol}	polimer szemcsék térfogata, m ³
X	konverzió
X_f	kritikus konverzió, amelynél a monomer fázis eltűnik
<i>Görög jelek:</i>	
α_b	függvény
β_a	cseppek összetapadásának korlátozó függvénye
β_b	függvény
δ	Dirack delta függvény
ρ_{mon}	monomer sűrűség, g/m ³
ρ_{pol}	polimer sűrűség, g/m ³
v_0	növekvő lánc nulladik momentuma
v_1	növekvő lánc első momentuma
v_2	növekvő lánc második momentuma
μ_0	lezárt lánc nulladik momentuma
μ_1	lezárt lánc első momentuma
μ_2	lezárt lánc második momentuma
ω_k	véletlen változó

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez a munka az OTKA támogatásával a K77955 számú kutatási projekt keretében készült. Ugyanakkor köszönetet mondunk a TAMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 (Élhetőbb környezet, egészségesebb ember - Bioinnováció és zöldtechnológiák kutatása a Pannon Egyetemen, MK/2) projekt anyagi támogatásáért.

IRODALOM

- Abdel-Alim, Ahmed H., Hamielec, A.E. (1972): Bulk Polymerization of Vinyl Chloride. In: Journal of applied polymer Science 16. 783-799. p.
- Alexopoulos, A.H., 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. In: Chemical Engineering Science 62. 3970-3983. p.
- De Roo T., Wieme J., Heynderickx, G.J., Marin, G.B. (2005): Estimation of intrinsic rate coefficients in vinyl chloride suspension polymerization. In: Polymer 46. 8340-8354 p.
- Endo, K. (2002): Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). In: Progress in Polymer science 27. 2021-2054. p.
- Hashim S., Brooks B.W. (2004): Mixing of stabilised drops in suspension polymerisation. In: Chemical Engineering Science, 59. 2321-2331. p.
- Kotoulas C., Kiparissides C. (2006): A generalized balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors. In: Chemical Engineering Science, 61. 332-346. p.
- Kiparissides, C. (1990): Prediction of the primary particle size distribution in vinyl chloride polymerization. In: Macromolecular Chemistry Macromolecular Symposium, vol. 35/36. 171-192. p.
- Kollár, M. (2010): PVC-alapú polimer keverékek előállítása és vizsgálata, Doktori (Ph.D) értekezés.
- Lakatos, B.G. (2008): Population balance model for mixing in continuous flow systems. In: Chemical Engineering Science, 63. 2. 404-423. p. IF: 1.629.
- Lakatos, B.G. (2010): Moment method for multidimensional population balance models. Proc. 4th International Conference on Population Balance Modelling, 885-903. p.
- Lakatos, B.G., Mihálykó, Cs., Blickle, T. (2006): Modelling of interactive populations of disperse systems. In: Chemical Engineering Science, 61. 54-62. p. IF: 1.629.
- Ni, X., Zhang, Y., Mustafa, I. (1998): An investigation of droplet size and size distribution in methylmethacrylate suspensions in a batch oscillatory-baffled reactor. In: Chemical Engineering Science, 53. 16. 2903-2919. p.
- Saeki, Y., Emura, T. (2002): The technical progresses for PVC production. In: Progress in Polymer Science 27. 2055-2131.
- 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 suspension polymerization of vinyl chloride: the two-phase model. In: Polymer 39. 10. 1879-1891. p.
- Tavare N.S., (1995): Industrial crystallization Process Simulation Analysis and Design. Plenum Press : New York.
- Titow, W.V. (1984): PVC Technology. Elsevier Applied Science Publishers : New York.
- Yuan, H.G., Kalfas, G., Ray, W.H. (1991) Suspension Polymerization, JMS-Rev. Macromol. In: Chem. Phys., C31(283), 215-299. 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. In: Journal of Vinyl Technology 13. 1. 2-25. p.
- Zerfa, M., Brooks, B.W. (1996): Vinyl chloride dispersion with relation to suspension polymerisation. In: Chemical Engineering Science 51. 14. 3591-3611. p.
- Zerfa, M., Brooks, B.W. (1998): Experimental investigation of PVA adsorption at the vinyl chloride/water interface in monomer suspensions. In: Colloids and Surfaces 132. 267-273.

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