

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

**Β. Τουλουπίδης^{1,2}, Β. Κανελλόπουλος², Π. Πλαδής², Α. Κράλλης³
και Κ. Κυπαρισσίδης^{1,2}**

1. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ,

2. Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής
Αναπτυξης,

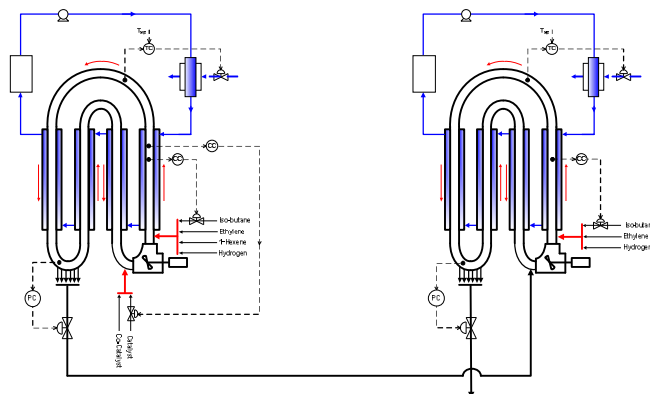
3. PolymerS ΕΠΕ, www.polymersimulation.com

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη αναπτύσσεται ένα ολοκληρωμένο δυναμικό μαθηματικό μοντέλο για την πρόβλεψη του ρυθμού πολυμερισμού, των μοριακών ιδιοτήτων αλλά και των τελικών ρεολογικών ιδιοτήτων του παραγόμενου πολυμερούς σε μια συστοιχία βιομηχανικών καταλυτικών αντιδραστήρων ανακύκλωσης υγρής φάσης για τον συμπολυμερισμό αιθυλενίου-1-εξενίου. Ο αντιδραστήρας ανακύκλωσης υγρής φάσης προσομοιώνεται ως ένας μη ιδανικός αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης. Ολικά ισοζύγια μάζας και ενέργειας αναπτύσσονται με σκοπό την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων όλων των μοριακών ειδών και των θερμοκρασιακών προφίλ σε κάθε αντιδραστήρα της σειράς. Οι κατανεμημένες μοριακές ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς καθορίζονται με τη χρήση ενός γενικευμένου κινητικού σχήματος παρουσία καταλυτών Ziegler-Natta πολλαπλών ενεργών κέντρων και περιγράφονται μέσω της στατιστικής μεθόδου των ροπών. Η θερμοδυναμική ανάλυση επιτυγχάνεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης Sanchez-Lacombe. Επιπλέον, στο μαθηματικό μοντέλο είναι ενσωματωμένο το πλήρες σύστημα ρύθμισης του βιομηχανικού αντιδραστήρα (ρύθμιση πίεσης, συγκέντρωσης στερεών, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης αιθυλενίου). Η επιτυχής εφαρμογή του παρόντος μοντέλου σε βιομηχανικά δεδομένα επιβεβαιώνει την ικανότητά του για την πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς μιάς μονάδας πολυμερισμού βιομηχανικής κλίμακας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής έρευνα για αποδοτικότερες διεργασίες πολυμερισμού οδήγησε, κατά τη δεκαετία του '60, την εταιρία Phillips Petroleum στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των αντιδραστήρων ανακύκλωσης υγρής φάσης. Με βάση την τεχνολογία αυτή μπορεί να παραχθούν υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, ισοτακτικό πολυπροπυλένιο καθώς και τα συμπολυμερή τους με ανώτερες ολεφίνες. Έως σήμερα, η τεχνολογία των αντιδραστήρων ανακύκλωσης υγρής φάσης παραμένει η περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία για την παραγωγή γραμμικού αιθυλενίου υψηλής πυκνότητας [1,2].



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής δύο αντιδραστήρων ανακύκλωσης υγρής φάσης σε σειρά.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι αντιδραστήρες ανακύκλωσης υγρής φάσης συνοψίζονται στον απλό σχεδιασμό και λειτουργία τους, τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και τις πολύ καλές συνθήκες ανάμειξης.

Η υπό μελέτη βιομηχανική διεργασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Αποτελείται από δύο αντιδραστήρες ανακύκλωσης σε σειρά οι οποίοι τροφοδοτούνται συνεχώς με μονομερές (αιθυλένιο) ή/και συνμονομερές (1-εξένιο), καταλύτη, συγκαταλύτη, διαλύτη (ισο-βουτάνιο) και το μέσο μεταφοράς (υδρογόνο). Σε κάθε αντιδραστήρα συνυπάρχουν δύο φάσεις: η υγρή φάση που περιλαμβάνει το διαλύτη, τα μονομερή και το μέσο μεταφοράς και η πολυμερική φάση που αποτελείται από το παραγόμενο πολυμερές και από τις προσροφημένες σε αυτό ποσότητες μονομερούς, συνμονομερούς, διαλύτη και μέσου μεταφοράς. Το παραγόμενο πολυμερές από τον πρώτο αντιδραστήρα τροφοδοτείται εκ νέου στον δεύτερο για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Οι αντιδραστήρες λειτουργούν πλήρως σε υγρή φάση ενώ μία φυγοκεντρική αντλία αναγκάζει το αντιδρόν μείγμα σε συνεχή ανακύκλωση. Το πολυμερές, μετά την έξοδο από τον δεύτερο αντιδραστήρα και πριν τη διαδικασία πελλετοποίησής του, τροφοδοτείται σε ένα διαχωριστή για να απαλλαγεί από τις προσροφόμενες ποσότητες μονομερών και διαλύτη. Σημειώνεται ότι η διεργασία μπορεί να λειτουργεί και με έναν αντιδραστήρα αλλά η περιγραφόμενη διάταξη δύο αντιδραστήρων σε σειρά παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής πολυμερούς με ελεγχόμενη ευρεία κατανομή μοριακού βάρους, και κατά συνέπεια με ελεγχόμενες τελικές ιδιότητες.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Η προσομοίωση κάθε αντιδραστήρα ανακύκλωσης επιτυγχάνεται μέσω ενός μοντέλου μη-ιδανικού αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάδευσης (non-ideal CSTR) ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης του προϊόντος ελέγχεται άμεσα από τη διατήρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα [3,4]. Η μη ιδανικότητα του αντιδραστήρα έγγυται τόσο στο γεγονός ότι η έξοδος του αντιδραστήρα είναι ασυνεχής (μία σταθερή ποσότητα αντιδρόντος μείγματος εγκαταλείπει τον αντιδραστήρα κάθε φορά που η πίεση υπερβαίνει τη μέγιστη επιτρεπτή) όσο και στο ότι η σύσταση του ρεύματος εξόδου διαφέρει από αυτή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα εξαιτίας του τρόπου απομάκρυνσης του προϊόντος.

Ο υπολογισμός της δυναμικής εξέλιξης της συγκέντρωσης όλων των μοριακών ειδών που αποτελούν το αντιδρόν μίγμα καθώς επίσης και ο υπολογισμός της θερμοκρασιακής εξέλιξης του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται μέσω της κατάστρωσης ολικών δυναμικών ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Ο υπολογισμός των ρυθμών παραγωγής/κατανάλωσης όλων των μοριακών ειδών καθώς επίσης και ο υπολογισμός των μοριακών ιδιοτήτων, επιτυγχάνεται μέσα από ένα κινητικό σχήμα πολλαπλών καταλυτικών ενεργών κέντρων Ziegler-Natta. Στο κινητικό μοντέλο λαμβάνονται υπόψη όλες οι απαραίτητες αντιδράσεις (αντιδράσεις ενεργοποίησης, εκκίνησης, διάδοσης, μεταφοράς αλυσίδας και τερματισμού) ώστε να εξασφαλίζονται ακριβείς προβλέψεις των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των μοριακών ειδών που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (Πίνακας 1).

Οι μέσες μοριακές ιδιότητες (μέσο κατά αριθμό και κατά βάρος μοριακό βάρος) καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς υπολογίζονται με τη στατιστική μέθοδο των ροπών.

Μέσο αριθμητικό μοριακό βάρος:

$$M_n = (\xi_1 / \xi_0) \overline{MW} = \left(\frac{\sum_{k=1}^{N_s} \xi_1^k}{\sum_{k=1}^{N_s} \xi_0^k} \right) \overline{MW} \quad (1)$$

Μέσο μαζικό μοριακό βάρος:

$$M_w = (\xi_2 / \xi_1) \overline{MW} = \left(\frac{\sum_{k=1}^{N_s} \xi_2^k}{\sum_{k=1}^{N_s} \xi_1^k} \right) \overline{MW} \quad (2)$$

Όπου το \overline{MW} είναι το μέσο μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας στην αλυσίδα του πολυμερούς και ορίζεται από τη σχέση:

$$\overline{MW} = \sum_{i=1}^{N_s} \Phi_i MW_i \quad (3)$$

Για την πρόβλεψη της κατανομής του πολυμερούς που παράγεται στα 'k' ενεργά καταλυτικά κέντρα χρησιμοποιείται η κατανομή Schultz-Flory:

$$W^k(x) = \frac{y^k (xy^k)^{z^k} e^{-xy^k}}{e^{\ln[\Gamma(z^k+1)]}} \quad ; k=1,2,\dots,N_s \quad (4)$$

Για τον καθορισμό του ελάχιστου αριθμού των διαφορετικών ειδών καταλυτικών κέντρων που απαιτούνται για την προσομοίωση της KMB καθώς επίσης για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών, αναπτύσσεται μία διαδικασία αποσυνέλιξης των πειραματικά μετρούμενων KMB του παραγόμενου πολυμερούς στον βιομηχανικό αντιδραστήρα.

Πίνακας 1. Κινητικός μηχανισμός συμπολυμερισμού αιθυλενίου-1-εξενίου με καταλύτη Ziegler-Natta.

Ενεργοποίηση με συγκαταλύτη	$S_p + A \xrightarrow{K_{ad}^k} P_0^k + B$
Εκκίνηση	$P_0^k + M_i \xrightarrow{K_{oi}^k} P_{1,i}^k$
Διάδοση	$P_{n,i}^k + M_j \xrightarrow{K_{pij}^k} P_{n+1,j}^k$
Μεταφορά αλυσίδας με υδρογόνο	$P_{n,i}^k + H_2 \xrightarrow{K_{hi}^k} P_0^k + D_n^k$
Αυθόρμητη μεταφορά αλυσίδας	$P_{n,i}^k \xrightarrow{K_{spi}^k} P_0^k + D_n^k$
Τερματισμός	$P_{n,i}^k \xrightarrow{K_{dip}^k} C_D^k + D_n^k$
	$P_0^k \xrightarrow{K_{dse}^k} C_D^k$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe (S-L EOS) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών συστάσεων ισορροπίας όλων των μοριακών ειδών (π.χ. μονομερές, συνμονομερές, διαλύτης, πολυαιθυλένιο, κ.α.) και της πίεσης σε κάθε αντιδραστήρα. Οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης S-L υπολογίζονται είτε από μεθόδους μοριακής προσομοίωσης είτε από πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.

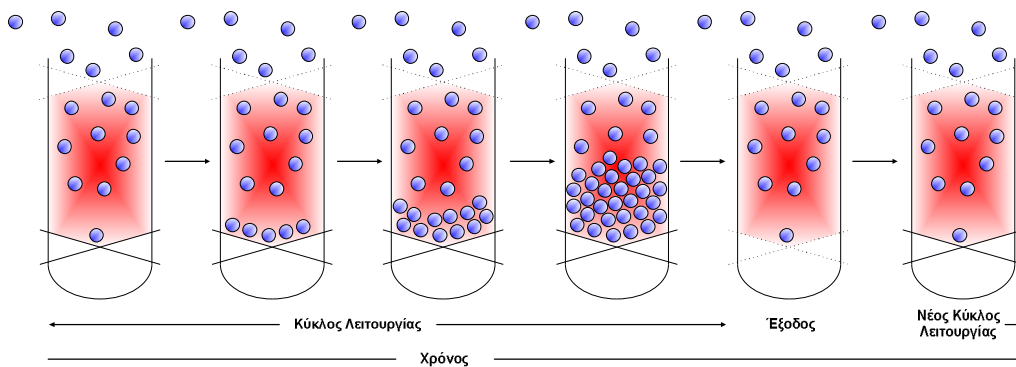
Σημειώνεται ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας λαμβάνεται επίσης υπόψιν, καθώς η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στο άμορφο και όχι στο κρυσταλλικό τμήμα του πολυμερούς.

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σύμφωνα με τους Zacca and Ray (1993), ένας αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης μπορεί να προσομοιάσει τη λειτουργία του αντιδραστήρα ανακύκλωσης για υψηλές τιμές του λόγου ανακύκλωσης.

Με βάση την παραπάνω προσέγγιση μπορεί να εξαχθεί το δυναμικό ισοζύγιο μάζας για όλα τα μοριακά είδη όπως επίσης και για τις 'ζωντανές' και 'νεκρές' ροπές:

$$V_j \frac{dC_{i,j}}{dt} = F_{out,i,j-1} + F_{in,i,j} - F_{out,i,j} + V_j f_{i,j} \quad ; j=1,\dots,N_R \quad (5)$$



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος εξόδου προϊόντος του αντιδραστήρα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η έξοδος του κάθε αντιδραστήρα είναι απευθείας ‘συνδεδεμένη’ με την μέγιστη επιτρεπτή πίεση στον αντιδραστήρα. Έτσι, κάθε φορά που η πίεση του αντιδραστήρα ξεπερνά αυτό το όριο ένας συγκεκριμένος όγκος αντιδρώντος μείγματος εγκαταλείπει τον αντιδραστήρα μειώνοντας αντίστοιχα την πίεση. Η σύσταση του μείγματος εξόδου από τον αντιδραστήρα διαφέρει από τη σύσταση του μίγματος στον αντιδραστήρα και ο υπολογισμός της επιτυγχάνεται μέσω της προσομοίωσης του συστήματος απομάκρυνσης προϊόντος της πραγματικής διεργασίας. Η σχηματική αναπαράσταση του συστήματος εξόδου του προϊόντος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Τα δοχεία εξόδου είναι πληρωμένα με το αντιδρόν μείγμα. Στα δοχεία δίνεται ο απαραίτητος χρόνος για την κατακάθιση των στερεών (εμπλουτισμός της παροχής εξόδου σε στερεά) έως τη στιγμή που η πίεση του αντιδραστήρα θα υπερβεί την μέγιστη επιτρεπτή οπότε θα λάβει χώρα απομάκρυνση υλικού ίσου όγκου με αυτή του δοχείου από τον αντιδραστήρα. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, η διεργασία απομάκρυνσης προϊόντος επηρεάζει άμεσα τις συγκεντρώσεις στον αντιδραστήρα αλλά και τη συνολική λειτουργία του.

Το ισοζύγιο ενέργειας για τον κάθε αντιδραστήρα λαμβάνει τη μορφή:

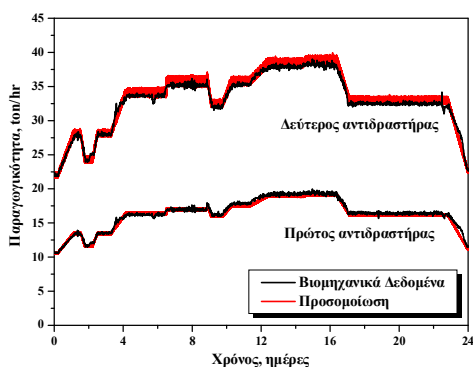
$$V_{R,j} \rho_{R,j} C_{PR,j} \frac{dT_{R,j}}{dt} = \sum_{i=1}^N q_{in,i,j} \rho_{i,j} C_{Pi,j} (T_{in,i,j} - T_{ref}) + (-\Delta H_r) \Gamma_{Mj} - q_{out,j} \rho_{R,j} C_{PR,j} (T_{R,j} - T_{ref}) - q_{c,j} \rho_{c,j} C_{Pc,j} (T_{c,j}(L_j) - T_{c,in,j}) - U_{e,j} A_{e,j} (T_{R,j} - T_e) + P_{pwr,j} \quad (6)$$

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα συστήματα ρύθμισης της σειράς των αντιδραστήρων συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο προσομοίωσης (σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας, ολικών στερεών σε κάθε αντιδραστήρα και σύστασης αιθυλενίου).

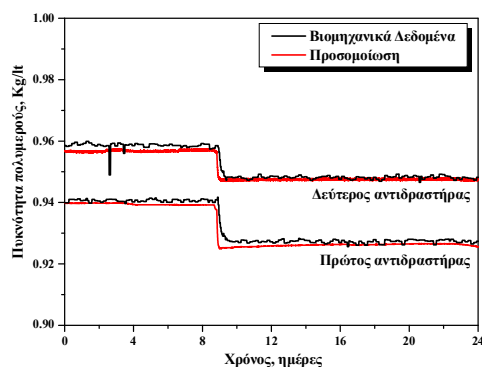
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να εξακριβωθεί η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας (πχ. Παροχές εισόδου και σύσταση μίγματος εισόδου, θερμοκρασία αντιδραστήρα, πίεση λειτουργίας κ.α.) στη δυναμική εξέλιξη των μοριακών ιδιοτήτων (M_n , M_w , KMB), του ρυθμού πολυμερισμού, των τελικών ρεολογικών ιδιοτήτων του παραγόμενου πολυμερούς όπως επίσης και άλλων σημαντικών παραμέτρων λειτουργίας (πυκνότητες γρήρης και πολυμερικής φάσης, σύσταση εξόδου κ.α.) σε ένα βιομηχανικό αντιδραστήρα ανακύκλωσης πολυμερισμού υγρής φάσης.

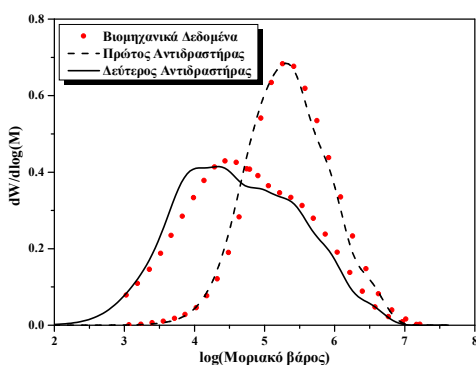
Στα Σχήματα 3-6 παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα από τη λειτουργία του αντιδραστήρα για χρονικό διάστημα 24 ημερών. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η δυναμική εξέλιξη της παραγωγικότητας των αντιδραστήρων όπως προβλέπεται από το μοντέλο και η σύγκρισή της με τα βιομηχανικά δεδομένα. Στο Σχήμα 4 γίνεται η σύγκριση της προβλεπόμενης πυκνότητας του παραγόμενου πολυμερούς με την πειραματικά μετρούμενη, στην έξοδο των δύο αντιδραστήρων. Στο Σχήμα 5 γίνεται η σύγκριση της πρόβλεψης της τελικής κατανομής μοριακού βάρους (KMB) με την πειραματικά μετρούμενη ενώ στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η δυναμική εξέλιξη της KMB κατά τις πρώτες 15 ώρες λειτουργίας του αντιδραστήρα.



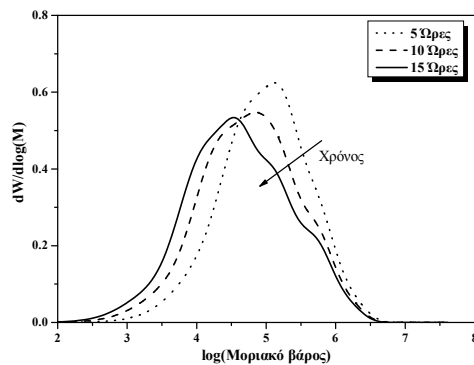
Σχήμα 3. Δυναμική εξέλιξη της παραγωγικότητας.



Σχήμα 4. Δυναμική εξέλιξη της πυκνότητας του παραγόμενου πολυμερούς.



Σχήμα 5. Κατανομή μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυμερούς.



Σχήμα 6. Δυναμική εξέλιξη της κατανομής μοριακού βάρους κατά τις πρώτες 15 ώρες λειτουργίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης βιομηχανικού αντιδραστήρα ανακύκλωσης πολυμερισμού υγρής φάσης βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα της συνεργαζόμενης βιομηχανίας πολυμερών επιβεβαιώνοντας την ικανότητά του ως εργαλείο περιγραφής της δυναμικής λειτουργίας του αντιδραστήρα αλλά και πρόβλεψης των τελικών ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Fontes, C. H. and Mendes M. J., Polymer 46:2922 (2005).
- [2]. Ferrero, M. A., and Chiovetta M. G., Polym. Plast. Technol. Eng. 29:263 (1990).
- [3]. Zacca, J. J. and Ray, H. W., Chem. Eng. Sci. 48:22:3743 (1993).
- [4]. Reginato, A. S., Zacca, J. J. and Secchi, A. R., AIChE Journal 49:10:2642 (2003).