



گرماسنجی واکنش در راکتورهای تولید رزین‌های پایه آبی به روش پلیمریزاسیون امولسیون

سیاوش پاکدامن^۱، فرشاد فرشی تبریزی^{۲*}، محمدمهدی فدایی^۲، ملیحه پیشوایی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۳۵-۹۸۷

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۳۵-۹۸۷

۳- کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۳۵-۹۸۷

۴- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشکده صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۹/۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۱۱/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۱۲/۲۸

چکیده

امروزه با توجه به اهمیت ملاحظات زیست‌محیطی، تولید رزین‌های پایه آبی با روش پلیمریزاسیون امولسیونی مورد توجه قرار گرفته است. گرماسنجی واکنش، ابزار توانمندی برای پایش، کنترل و بررسی سینتیک این واکنش‌هاست. گرماسنجی این توانایی را دارد که با اطلاعات بسیار کم و ساده از فرآیند مانند داده‌های دمایی، مقادیر گرمای واکنش و میزان تبدیل (که اندازه‌گیری مستقیم آن‌ها مشکل است) را با سرعت و دقت بالا برآورد کند. موضوع مهم در این روش، یافتن مدل ریاضی مناسب از فرآیند و شناسایی دقیق پارامترهای آن به منظور دستیابی به پاسخ‌هایی با دقت و صحت بالاست. از آنجایی که این مدل‌ها از عبارات متفاوت و پیچیده‌ای تشکیل می‌شوند، مشخص کردن اهمیت هر کدام از عبارات به منظور دستیابی به مدلی که دقت مطلوبی داشته باشد، بسیار مهم است. در این مقاله در ابتدا گرماسنجی، انواع و کاربردهای آن معرفی شده است. سپس بر اساس موازنه انرژی مدلی برای گرماسنجی واکنش در راکتور آزمایشگاهی پلیمریزاسیون به دست آمد و عوامل مؤثر در هر عبارت آن مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به شرایط آزمایشی، ساده‌سازی شده است. در پایان این مدل در تولید پلی‌بوتیل آکریلات در یک راکتور پلیمریزاسیون امولسیونی ناپیوسته به کار گرفته شد و صحت عملکرد مدل، با استفاده از نتایج آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: گرماسنجی واکنش، پلیمریزاسیون امولسیونی، رزین پایه آبی، پایش فرآیند، پلی‌بوتیل آکریلات.

Reaction Calorimetry in the Production of Water Base Resins by Emulsion Polymerization Process

S. Pakdaman¹, F. Farshchi Tabrizi^{2*}, M. M. Fadaee¹, M. Pishvaei²

¹ Chemical Engineering Department, University of Sistan and Baluchestan, P.O.Box: 98135-987, Zahedan, Iran

² Resin and Additives Department, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Nowadays production of water- base resins by emulsion polymerization method is more interested because of the importance of environmental considerations. Reaction calorimetry is a powerful means for the monitoring, process control and research for the reactions kinetic. Calorimetry is able to estimate the heat of reaction and conversion using a few on-line information from the process (e.g. temperature data). Finding a useful mathematical model of process and accurate identification of its parameters is an important issue in this technique to achieve the accurate robust results. Since this models have various and complicated terms, it is important to specify the importance of each term in order to reach the simple model that had an acceptable performance. In this work, calorimetry and its applications are introduced at first, and then a reaction calorimetric model is produced for laboratory reactor of polymerization based on energy balance. Finally, this model is applied in production of poly butyl acrylate in an emulsion polymerization reactor and model accuracy is verified by the experimental data. J. Color Sci. Tech. 2(2009), 199-212. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keywords: Reaction calorimetry, Emulsion polymerization, Water base resin, Process monitoring, Poly butyl acrylate.

۱- مقدمه

ملاحظات زیست‌محیطی باعث شده است که محققان برای تولید رزین‌های پایه آبی، اهمیت بیشتری به روش پلیمریزاسیون امولسیون دهند. به دلیل اینکه در این روش از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، پلیمریزاسیون امولسیونی علاوه بر این که آلوده‌سازی پایینی دارد، از نظر اقتصادی نیز روش ارزانی محسوب می‌شود. از طرف دیگر قابلیت تولید ذراتی یکنواخت با ابعاد نانو (بین ۲۵ تا ۱۰۰ نانومتر [۱]) و امکان استفاده مستقیم محصول بدون جداسازی حلال در برخی از کاربردها، مزیت نسبی آن نسبت به سایر روش‌ها محسوب می‌شود. این فرآیند بسیار پیچیده و حساس است و کنترل و پایش لحظه به لحظه آن برای دستیابی به محصول یکنواخت و مطلوب، ضروری است. برای رسیدن به این منظور حس‌گرهای سخت‌افزاری و روش‌های بر خط و برون خط متفاوتی برای پایش لحظه‌ای این‌گونه فرآیندها مورد استفاده قرار گرفتند. از روش‌های برون خط می‌توان به روش‌های کروماتوگرافی گازی و رزناس مغناطیسی هسته اشاره کرد. وزن‌سنجی، مادون قرمز و استفاده از امواج فراصوت از روش‌های برخط پر کاربرد هستند. مشکل اصلی بیشتر این روش‌ها، نیاز به سیستم‌ها و دستگاه‌هایی پرهزینه با فرآیند نصب و نگهداری پیچیده و حساس به شرایط فرآیند است. مشکل دیگر، نیاز این روش‌ها به گرفتن نمونه از راکتور در طول واکنش است که این موضوع ایراداتی را سبب می‌شود که در زمان نمونه‌گیری باعث ایجاد اشکال و خطا در اندازه‌گیری خواهد شد. همچنین فرآیند نمونه‌گیری و آماده‌سازی در این روش‌ها معمولاً طولانی است. این اشکالات باعث شدند تا محققان به دنبال روش‌های ساده‌تر، سریع‌تر و کم هزینه‌تری برای پایش فرآیند باشند. گرماسنجی واکنش ابزاری توانمند و مناسب برای رسیدن به این هدف است.

اولین مقالات درباره گرماسنجی در قرن هجدهم میلادی به چاپ رسید بنابراین شاید بتوان آن را یکی از قدیمی‌ترین فناوری‌های علمی به شمار آورد [۲]. این روش بر پایه محاسبه جریان گرما بنا شده است و با توجه به اینکه حس‌گرهای مورد نیاز این روش (مانند حس‌گرهای دما و اندازه‌گیری جریان) به خوبی شناخته شده است و به آسانی در صنعت به کار می‌رود. بنابراین گرماسنجی، روش قدرتمندی در فرآیندهای آزمایشگاهی است که در شرایط نزدیک به شرایط صنعتی انجام می‌شوند و این توانایی را دارد که در محدوده وسیعی از تغییرات دما و شرایط واکنش، مورد استفاده قرار گیرد [۳].

در طول سال‌ها، روش‌های متعدد گرماسنجی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گرماسنجی واکنش، یکی از این انواع است که با موفقیت در فرآیندهای ناپیوسته^۱ و نیمه پیوسته^۲، مورد استفاده قرار گرفته است.

گرماسنجی واکنش، استفاده از موازنه انرژی حول راکتور به منظور اندازه‌گیری مقدار انرژی مصرف یا تولید شده طی واکنش است، که تحت شرایط خاصی که اجازه اندازه‌گیری تمام متغیرهای مؤثر در فرآیند را می‌دهد، انجام شده باشد [۲].

در شرایط آزمایشگاهی گرماسنجی واکنش را می‌توان به سه گروه عمده تقسیم کرد:

- گرماسنجی آدیاباتیک: در این روش، راکتور با ژاکت و محیط، گرمایی تبادل نمی‌کند و کل حرارت تولید شده توسط واکنش، در آن انباشته می‌شود. این روش برای واکنش‌هایی مناسب است که سینتیک و مشخصات آن به خوبی شناخته شده باشند (شکل ۱- الف).

- گرماسنجی ایزوپربولیک^۳: در این روش، دمای ژاکت با استفاده از شدت جریان بالا یا حمام مایع گرم، ثابت نگاه داشته می‌شود ولی دمای راکتور کنترل نمی‌شود. در این روش، اگر تفاوت دما بین ورودی و خروجی ژاکت کم باشد، مقدار ضریب انتقال حرارت باید دقیقاً معلوم باشد (شکل ۱- ب).

- گرماسنجی همدم: در این حالت، با کنترل دمای ژاکت، دمای راکتور ثابت نگاه داشته می‌شود. اگر تفاوت دمای بین ورودی و خروجی ژاکت به اندازه کافی زیاد باشد، نیازی به دانستن ضریب انتقال حرارت نیست و انرژی مبادله شده بین ژاکت و راکتور با استفاده از دبی جریان ژاکت و دمای ورودی و خروجی، به دست می‌آید (شکل ۱- ج) [۴].

راکتورها در شرایط واقعی، در حالی که بین گرماسنجی همدم و ایزوپربولیک فعالیت می‌کنند. معمولاً شرایط مطلوب، حالت همدم است چون بیشتر واکنش‌ها در شرایط دمایی خاصی، بهتر انجام می‌شوند.

روش‌های گرماسنجی که در راکتورهای واقعی انجام می‌شوند را می‌توان به دو دسته طبقه‌بندی نمود:

- گرماسنجی جریان گرمایی: در این حالت، فرض می‌شود دمای ژاکت وابسته به دمای راکتور است و دینامیک مختص خود ندارد. بنابراین معادله دیفرانسیلی دمای راکتور، برای گرماسنجی کافی است. این روش زمانی موفق است که مقدار و نحوه تغییرات ضریب و سطح انتقال حرارت پیش از آزمایش، کاملاً مشخص و معین شده باشد.

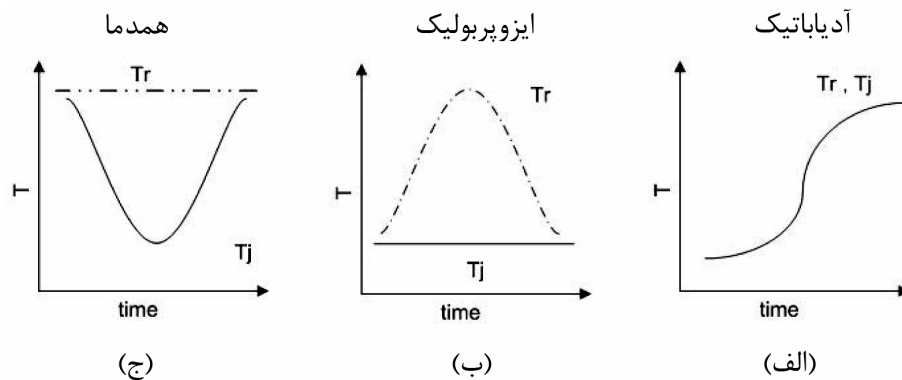
- گرماسنجی موازنه گرمایی: در این حالت از معادلات موازنه انرژی اطراف راکتور و ژاکت به صورت هم‌زمان استفاده می‌شود. بنابراین، همه دماها باید اندازه‌گیری شوند. مزیت این روش این است که ضریب و سطح انتقال حرارت در این روش محاسبه خواهند شد [۴]. در جدول ۱ مقایسه‌ای بین این دو روش گرماسنجی انجام

1- Batch
2- Semi-batch

3- Isoperibolic

بر معادلات گرماسنجی نشان می‌دهند. لذا، گرماسنجی، می‌تواند روشی مناسب برای یافتن عوامل سینتیکی یا ترمودینامیکی فرآیند باشد. از گرماسنجی واکنش در محاسبه گرمای جذب، شناسایی واکنش‌های کاتالیزوری و بهبود عملکرد فرآیند نیز استفاده شده است [۲]. در واکنش‌های گرمازا، باید میزان گرمای تولید شده مطالعه شود و همچنین اثرات این افزایش دما بر فرآیند و مقدار گرمایی که باید توسط ژاکت منتقل شود تا فرآیند در شرایط ایمن فعالیت کند، نیز باید مورد بررسی قرار گیرد. گرماسنجی واکنش ابزاری مناسب و مفیدی در این زمینه است [۲].

شده است. در راکتورهای کوچک که معمولاً دینامیک ژاکت قابل اندازه‌گیری نیست، از گرماسنجی جریان گرمایی استفاده می‌شود. اما در راکتورهای صنعتی، از هر دو نوع گرماسنجی می‌توان استفاده کرد. البته در شرایطی که ضریب انتقال حرارت قابل اندازه‌گیری نباشد، باید از گرماسنجی موازنه گرمایی استفاده کرد. گرماسنجی به صورت مستقیم با ترمودینامیک و سینتیک رابطه دارد. ترمودینامیک اثر خود را به صورت آنتالپی و گرمای نهان تغییر فاز و سینتیک اثر خود را به صورت نرخ جذب یا آزادسازی حرارت،



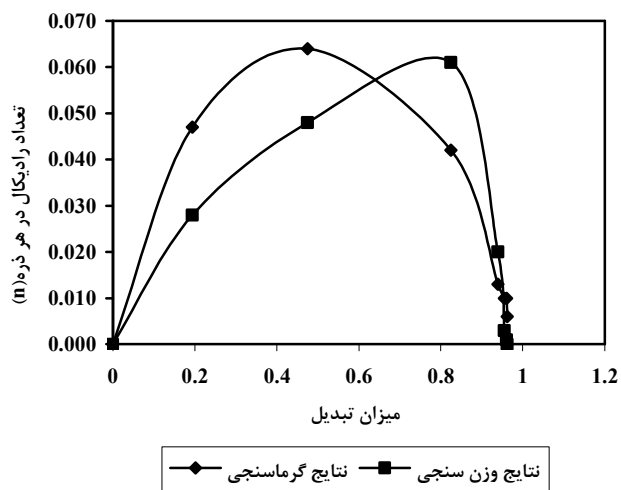
شکل ۱: نحوه تغییرات دمای راکتور و ژاکت در فرایندهای گرماسنجی [۴].

جدول ۱: مقایسه گرماسنجی جریان گرمایی و موازنه گرمایی [۲].

موضوع مقایسه	جریان گرمایی	موازنه گرمایی
خواص سیال درون ژاکت	مستقل	ظرفیت گرمایی ویژه سیال و تغییرات جرم درون ژاکت مورد نیاز است
مشخصات انتقال حرارت راکتور	ضریب کلی انتقال حرارت و سطح انتقال حرارت مورد نیاز است	مستقل
کالیبراسیون	نیاز به محاسبه ضریب کلی انتقال حرارت و ظرفیت گرمایی ویژه مواد داخل راکتور دارد	نیاز به محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه مواد داخل راکتور دارد
ایمنی فرآیندی	با توجه به ظرفیت بالای خنک‌سازی، ایمنی بالاتری دارد	با توجه به ظرفیت پایین خنک‌سازی، ایمنی پایین‌تری دارد

طراحی رویت‌گرهای حالت استفاده شده است. در این تحقیقات، معمولاً از مدل نهایی گرماسنجی استفاده شده و عبارات و عوامل مختلف، مدل یا مورد بررسی قرار نگرفته‌اند و یا به صورت محدود و گذرا به آنها پرداخته شده‌است. همچنین، آزمایش‌های انجام شده در این کارها، معمولاً با کمک تجهیزات پیچیده و پرهزینه کنترلی انجام شده است [۱۷-۱۳].

در این تحقیق، مدل گرماسنجی راکتور پلیمریزاسیون، بر پایه موازنه انرژی نوشته شده است و عبارات آن جداگانه و به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این قسمت، عوامل مؤثر در هر عبارت مشخص شد و برای رسیدن به مدلی ساده و کارآمد، اهمیت هر کدام از آن‌ها بررسی شد و تلاش شد تا عوامل پیچیده با فرضیات و تقریب‌هایی حذف یا ساده شوند. همچنین تلاش شد که مدل بهینه به گونه‌ای تنظیم شود که با امکانات ساده آزمایشگاهی، قابل استفاده باشد. در بخش دیگر، برای ساده‌تر شدن مدل، اهمیت عبارت اتلاف انرژی در نتایج، برای راکتور آزمایش مورد بررسی گرفت، تا در صورت امکان از مدل حذف شود. همچنین فرض ثابت بودن ضریب کلی انتقال حرارت که تغییر آن در طول واکنش چالش بزرگی در کاربرد گرماسنجی در راکتور پلیمریزاسیون است، در درصد مناسبی از مومنومر استفاده شد.



شکل ۲: مقایسه نتایج داده‌های وزن‌سنجی و گرماسنجی در محاسبه متوسط تعداد رادیکال‌ها در هر ذره (\bar{n}) در تولید پلی بوتیل اکریلات [۵].

امروزه گرماسنجی واکنش کاربرد بسیار مؤثری در پایش فرآیندهای پلیمریزاسیون یافته است. در گذشته جهت شناخت خواص نانو ذرات پلیمری و پارامترهای سینتیکی فرآیند از اطلاعات وزن سنجی استفاده می‌شد. به این منظور، در زمان‌های مختلف تعدادی نمونه از راکتور گرفته شده و با استفاده از آنها میزان تبدیل در لحظات مختلف به دست می‌آید و سپس با کمک معادله $R_p = m_0(dx/dt)$ ، عواملی مانند متوسط تعداد رادیکال‌ها در هر ذره محاسبه می‌شد. در حالی که با توجه به تغییرات سریع واکنش‌های پلیمری با زمان و محدودیت تعداد داده‌های وزن‌سنجی، استفاده از تقریب $(dx/dt) \cong (\Delta x/\Delta t)$ خطای زیادی در نتایج ایجاد می‌کند. استفاده از گرماسنجی واکنش این مزیت را دارد که R_p را در بازه‌های کوچک زمانی به عنوان مثال هر ده ثانیه، محاسبه نموده و این خطا را به حداقل می‌رساند. در شکل ۲ نتایج حاصل از داده‌های وزن‌سنجی و گرماسنجی در محاسبه متوسط تعداد رادیکال‌ها در هر ذره در تولید پلی‌بوتیل اکریلات مقایسه شده‌اند [۵].

همچنین با استفاده از گرماسنجی واکنش در طراحی ابزارهای برخط مانند رویت‌گرهای حالت^۱، موجب پیشرفت‌های مؤثری در زمینه کنترل بهینه فرآیند و تولید محصول با خواص مطلوب و پیشگیری از بروز شرایط خطر شده است [۸-۶]. آگاهی از مقادیر میزان تبدیل به صورت لحظه‌ای که با این روش حاصل می‌شود، علاوه بر اینکه کاربر را از شرایط درون راکتور آگاه ساخته و او را از صحت یا بروز اشکال در فرآیند مطلع می‌سازد، می‌تواند به عنوان معیاری برای اعمال تغییرات مورد نیاز فرآیند به کار رود. به عنوان مثال، در فرآیند تولید پلیمر به روش هسته-پوسته، مومنومر دوم زمانی باید به راکتور اضافه شود که میزان تبدیل مومنومر اول به حد مطلوبی رسیده باشد. از طرفی، به علت وجود عوامل مؤثر فراوان بر فرآیندهای پلیمریزاسیون، نمی‌توان از یک الگوی کلی و ثابت - مثلاً زمان خاص از شروع فرآیند - برای اطمینان از رسیدن فرآیند به نقطه مورد نظر استفاده کرد. در نتیجه اطلاعات حاصل از رویت‌گرها به کاربر کمک می‌کند تا بتواند محصولی مناسب و مطابق خواست مشتری تولید کند [۹].

در سال‌های اخیر مطالعات متنوعی در زمینه گرماسنجی انجام شده‌است. در تحقیقی گرماسنجی واکنش تشریح و مدلی برای راکتور ناپیوسته معرفی شده است [۲]. همچنین این روش در یک راکتور ناپیوسته اعمال و در یک فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون‌ی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰، ۱۱]. در تحقیقات دیگری نیز روش گرماسنجی نوسان گرمایی که را در راکتورهای کوچک انجام شدند بیشینه حجم راکتور که این روش در آن قابل استفاده می‌باشد را به دست آوردند [۳، ۴]. همچنین این روش در راکتورهایی که سیال ژاکت آنها فوق بحرانی است، نیز استفاده شده‌اند [۱۲]. از نتایج این روش برای کنترل فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون‌ی و به عنوان پایه‌ای برای

1- State observers

می‌توان از دینامیک آن صرف نظر کرد [۱۸]. بنابراین، معادله ۴ حذف و از گرماسنجی جریان گرمایی استفاده خواهد شد. معمولاً هدف از حل معادله موازنه انرژی در واکنش‌های پلیمریزاسیون، یافتن گرمای تولید شده در طول واکنش است. گرمای واکنش با معادله زیر با نرخ تولید پلیمر رابطه دارد:

$$Q_R = V \cdot R_p (-\Delta H_p) \quad (5)$$

در این معادله، V حجم مواد داخل راکتور، R_p نرخ واکنش و $-\Delta H_p$ آنتالپی پلیمریزاسیون هستند. همچنین می‌توان با استفاده از معادله ۶ به رابطه‌ای بین گرمای واکنش و عوامل سینتیکی دست یافت [۷].

$$R_p = \bar{K}_p \left[M^P \right] \frac{\bar{n} N_p}{N_A} V \quad (6)$$

\bar{K}_p ثابت موثر واکنش، $[M^P]$ غلظت مونومر در ذره، \bar{n} متوسط تعداد رادیکال‌ها در هر ذره، N_p تعداد ذره در هر سانتیمتر مکعب، V حجم مواد داخل راکتور و N_A عدد آووگادرو هستند.

1- Particle

موازنه کلی انرژی برای راکتور شکل ۳ به صورت معادله ۱ و برای ژاکت به صورت معادله ۲ می‌باشد:

$$\text{اتلاف انرژی} - \text{تبادل انرژی} + \text{انرژی ورودی} + \text{تولید انرژی} = \text{انباشت انرژی} \quad (1)$$

$$\text{اتلاف انرژی} - \text{تبادل انرژی} + \text{انرژی خروجی} - \text{انرژی ورودی} = \text{انباشت انرژی} \quad (2)$$

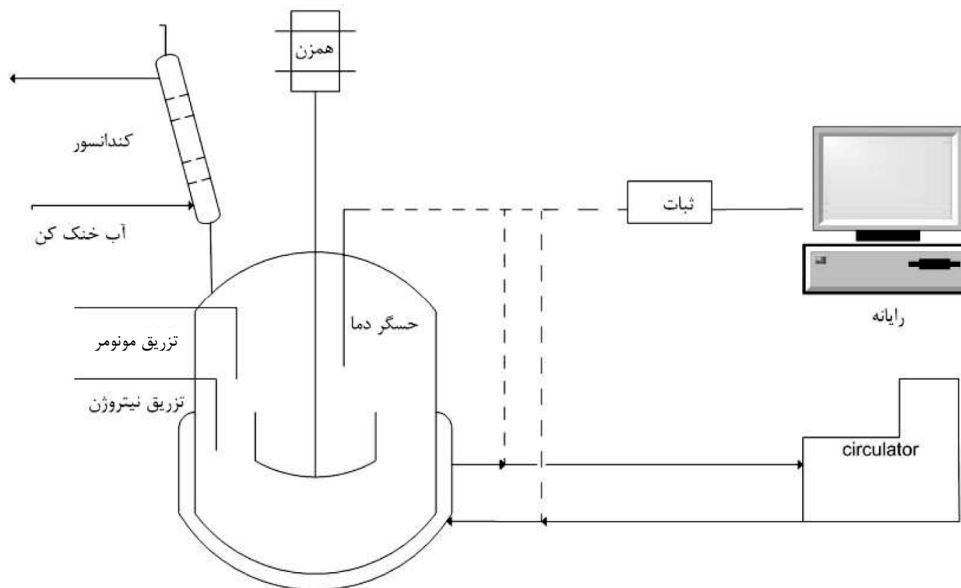
این دو معادله را می‌توان به صورت معادلات ۳ و ۴ نشان داد:

$$Q_{acc} = Q_R + Q_{input} + Q_{exchange} - Q_{loss} \quad (3)$$

$$Q_{acc} = W_c C_{pw} (T_{jin} - T_{jout}) + Q_{exchange} - Q_{lossj} \quad (4)$$

در این معادله C_{pw} ظرفیت حرارتی ویژه مواد داخل راکتور و ژاکت و W_c شدت جریان مواد ورودی و خروجی از ژاکت هستند. Q_R نیز نشان گر گرمای ناشی از واکنش، Q_{input} انرژی است که توسط مونومر تزریق شده، به راکتور وارد می‌شود، $Q_{exchange}$ گرمایی است که راکتور و ژاکت با یکدیگر تبادل می‌کنند و Q_{loss} و Q_{lossj} انرژی است که در طول واکنش تلف می‌شود.

در صورتی که دبی جریان ورودی به ژاکت به اندازه‌ای باشد که دمای جریان‌های ورودی و خروجی ژاکت تفاوت زیادی نداشته باشند،



شکل ۳: نمایی از یک راکتور پلیمریزاسیون.

لاتکس است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

$$\rho = \frac{N_m MW_m + N_p MW_m + V_{w0} \rho_w}{(N_m MW_m) / \rho_m + (N_p MW_m) / \rho_p + V_{w0}} \quad (11)$$

در معادله بالا، N_m و N_p تعداد مول‌های مونومر و پلیمر، MW_m جرم مولکولی مونومر، V_{w0} حجم آب، ρ_w ، ρ_m ، ρ_p نیز چگالی آب، مونومر و پلیمر هستند. انرژی کل مبادله شده، حاصل جمع توان همزن و گرمای مبادله شده با ژاکت خواهد بود:

$$Q_{exchange} = Q_{e1} + Q_{e2} \quad (12)$$

توان تولیدی همزن بین ۰.۵ تا ۶.۴ وات به ازای کیلوگرم مواد واکنش دهنده گزارش شده است [۱۸، ۲۰] که در مقایسه با گرمای مبادله شده با ژاکت بسیار کوچک و قابل صرف نظر است بنابراین برای سادگی، انرژی تبادل شده را برابر با انرژی مبادله شده راکتور و ژاکت در نظر گرفته می‌شود:

$$Q_{exchange} = Q_{e1} = U \cdot A (T_r - T_j) \quad (13)$$

در معادله ۹ دو عامل A سطح انتقال حرارت و U ضریب کلی انتقال حرارت وجود دارد که باید محاسبه شوند. منظور از سطح انتقال حرارت، سطح خیس شده یا به عبارت دیگر، سطحی است که مواد داخل راکتور با ژاکت در تماس قرار دارند. این سطح از دو بخش تشکیل شده است. سطح دیواره راکتور که مقدار آن به مقدار مواد موجود در راکتور وابسته است و سطح زیرین راکتور که مقدار آن همیشه ثابت است. با داشتن حجم مواد داخل راکتور و قطر آن و صرف نظر از تغییرات سطح ناشی از گردابی شدن احتمالی جریان داخل راکتور، سطح اول (A_1) به دست می‌آید:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} h \rightarrow h = \frac{4}{\pi d^2} V \quad (14)$$

$$A_1 = \pi d h = \frac{4}{d} V$$

برای سطح دوم (A_2) نیز خواهیم داشت:

$$A_2 = \frac{\pi d^2}{4} \quad (15)$$

بنابراین، سطح کلی انتقال حرارت به صورت زیر خواهد بود:

برای محاسبه مستقیم میزان تبدیل مونومر از گرمای واکنش از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۹]:

$$X = \frac{\int_{t_0}^t (dm_m/dt) dt}{m_{m_0}} = \frac{\int_{t_0}^t (R_p(t) \cdot V) dt}{m_{m_0}} \quad (7)$$

در این معادله، وزن کل مونومر موجود در راکتور در هر لحظه است. با جاگذاری معادله ۵ در معادله بالا، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$X = \frac{\int_{t_0}^t (Q_R(t) / (-\Delta H_p)) dt}{m_{m_0}} = \frac{\int_{t_0}^t Q_R(t) dt}{m_{m_0} (-\Delta H_p)}$$

$$= \frac{\int_{t_0}^t Q_R(t) dt}{Q_{tot}} \quad (7-f)$$

در صورت استفاده از دو یا چند مونومر در واکنش، با کمک معادله زیر می‌توان، میزان تبدیل کلی مونومرها را به دست آورد:

$$X = \frac{\int_{t_0}^t Q_R(t) dt}{\sum_i m_{m_0(i)} (-\Delta H_{p(i)})} \quad (7-b)$$

Q_{tot} مقدار کل گرمایی است که در صورت تبدیل کل مونومرهای موجود در راکتور، تولید می‌شود:

$$Q_{tot} = m_{m_0} (-\Delta H_p) \quad (8)$$

راکتور در طول واکنش با ژاکت انرژی مبادله می‌کند. این انرژی با ضریب کلی و سطح انتقال حرارت بین راکتور و ژاکت و تفاوت دمایی راکتور و ژاکت متناسب است. بنابراین، خواهیم داشت:

$$Q_{e1} = U \cdot A (T_r - T_j) \quad (9)$$

منبع دیگر ورود انرژی به راکتور، توان حاصل از همزدن مواد داخل راکتور توسط همزن است. این توان با معادله زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

$$Q_{e2} = K \rho N^3 d^5 \quad (10)$$

K یک ضریب ثابت، N دور همزن، d قطر پره همزن و ρ نیز چگالی

با توجه به ثابت بودن پارامترهای عملیاتی راکتور، ضریب کلی انتقال حرارت به گرانشی مواد داخل راکتور و پدیده گرفتگی وابسته است. گرانشی مواد داخل راکتور به غلظت مواد داخل راکتور و شکل ذرات پلیمر وابسته است. با پیشرفت واکنش و تولید پلیمر، درصد جامد افزایش یافته و در نتیجه گرانشی آن افزایش می‌یابد و همچنین مخلوط کردن آنها نیز سخت‌تر می‌شود. این افزایش باعث کاهش U خواهد شد. پدیده گرفتگی نیز بر مقدار U تاثیر منفی دارد و آن را کاهش می‌دهد. این پدیده در شرایطی که احتمال رسوبگذاری ذرات پلیمر روی دیواره وجود داشته باشد، رخ می‌دهد. غلظت‌های بالای لاتکس و ناهمواری دیواره راکتور از دلایل اصلی رسوبگذاری هستند. با توجه به پیچیدگی بررسی رفتار این پدیده، می‌توان برای برخی از حالات خاص مانند راکتورهای شیشه‌ای آزمایشگاهی که دیواره داخلی آنها هموار است و درصد نهایی جامد کم باشد، از اثر گرفتگی بر ضریب کلی انتقال حرارت نسبت به اثر گرانشی صرف نظر کرد [۱۷، ۲۰].

روش‌های برخط یا برون خط مختلفی برای محاسبه تغییرات U پیشنهاد شده است که بسته به نوع و کاربرد اطلاعات مورد نیاز، می‌توان از آنها استفاده کرد. از روش‌های برخط می‌توان به رویت‌گرهای حالت که مقادیر را به صورت لحظه‌ای با دقت و سرعت بالا برآورد می‌کنند، اشاره کرد. مزیت این روش نسبت به روش‌های برون خط در این است که به خاطر ارتباط همزمان با فرآیند، می‌تواند هر گونه تغییر در آن (مانند رخ دادن گرفتگی) را در محاسبات U وارد کند و مقادیر دقیق‌تر و نزدیک‌تری به واقعیت ارائه دهد. البته این امر باعث افزایش محاسبات نسبت به دیگر حالات خواهد شد [۲۰]. در برخی حالات با توجه به شرایط واکنش، احتمال وقوع پدیده‌های مزاحم (مانند گرفتگی)، درصد مونومر در راکتور و ابعاد فرآیند می‌توان از روش‌های ساده‌تر برون خط استفاده کرد. استفاده از U ثابت در طول واکنش، استفاده از مقدار متوسط ضریب انتقال حرارت با کمک مقادیر اندازه‌گیری شده آن در ابتدا و انتهای واکنش، استفاده از تقریب خطی U و استفاده از مدلی که U را به عنوان تابعی از یکی از متغیرهای فرآیند معرفی می‌کند، برخی از مهمترین این روش‌ها می‌باشند [۱۲].

به عنوان مثال، می‌توان از مدلی که بیانگر رابطه U با یکی از متغیرهای قابل اندازه‌گیری فرآیند باشد، جهت یافتن مقدار U استفاده کرد. این متغیر می‌تواند میزان تبدیل مونومر یا جز حجمی پلیمر در لاتکس باشد. در تحقیقی، از چند جمله‌ای زیر استفاده شده است [۲۱]:

$$U = U_0 + \alpha_1 \phi_p + \alpha_2 \phi_p^2 + \alpha_3 \phi_p^3 \quad (19)$$

که در آن، ϕ_p جز حجمی پلیمر در لاتکس و α_n ضرایب ثابتی هستند

$$A = A_1 + A_2 = \frac{4}{d} V + \frac{\pi d^2}{4} \quad (16)$$

در معادلات بالا، d قطر راکتور و V حجم مواد داخل راکتور است. سطح انتقال حرارت در صورت نمونه‌گیری از راکتور، تغییر می‌کند که باید در محاسبات مد نظر قرار گیرد.

رابطه U با توجه به مدار گرمایی شکل ۴ به شکل معادله ۱۷ می‌باشد:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{(h_j)} + \frac{s}{(k_w)} + \frac{1}{(h_r)} + F \quad (17)$$

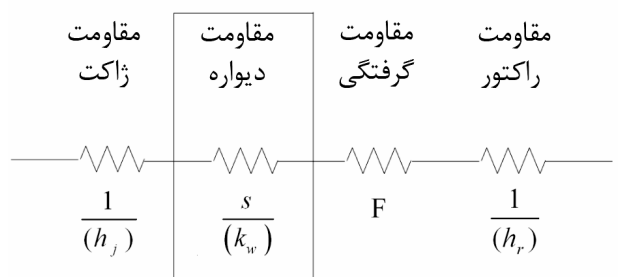
که h_j و h_r به ترتیب ضریب انتقال حرارت در قسمت ژاکت و راکتور و k_w ضریب هدایت گرمایی و s ضخامت دیواره راکتور و F نمایانگر مقاومت به وجود آمده در اثر پدیده گرفتگی^۱ است [۱۱].

می‌توان مقاومت حرارتی راکتور را با کمک تحلیل ابعادی، به صورت تابعی از مشخصات راکتور و لاتکس بیان کرد [۱۲]:

$$\frac{1}{U} = \text{const.} \left(\frac{\eta}{\rho^2 c_p k^2} \right)^{1/3} \left(\frac{d^3}{N^2 d_s^2} \right)^{1/3} + \frac{s}{(k_w)} + \frac{1}{(h_r)} + F \quad (18)$$

η گرانشی، ρ چگالی، c_p ظرفیت گرمایی حجمی ویژه و k ضریب هدایت گرمایی لاتکس است. d_s قطر و N دور همزن است.

در طول واکنش، عبارت اول معادله به دلیل تغییر عوامل موجود در آن مانند گرانشی، تغییر می‌کند. ولی عبارت‌های دوم و سوم در این مدت ثابت می‌مانند. بنابراین، این فرض منطقی است که تغییرات ضریب کلی انتقال حرارت فقط به شرایط داخلی راکتور وابسته باشد.



شکل ۴: مدار حرارتی فرآیند.

1- Fouling

حرارت و A_a سطحی از راکتور است که در تماس مستقیم با محیط قرار دارد.

در آزمایشاتی که در این تحقیق انجام شده است، دمای راکتور در طول واکنش‌های پلیمریزاسیون امولسیون بین ۶۰ تا ۸۰ °C قرار دارد. با توجه به دمای جوش آب و مونومرها که عموماً کمتر از ۱۰۰ °C هستند (به عنوان مثال دمای جوش بوتیل اکریلات ۸۰ °C است) بنابراین، مقداری از مواد موجود در راکتور در طول واکنش تبخیر شده و سپس در چگالنده مایع می‌شوند. حرارتی که توسط چگالنده از این بخارها گرفته می‌شود، را می‌توان با داشتن جرم مونومر و آب تبخیر شده، به دست آورد.

$$Q_{loss.cond.} = m_{vm} \cdot \lambda_m + m_{vw} \cdot \lambda_w \quad (24)$$

m_{vi} مقدار مونومر و آب تبخیر شده و λ_i گرمای نهان تبخیر آنهاست. جرم مونومر و آب تبخیر شده در طی واکنش، تابعی از میزان تبدیل، دمای راکتور و مقدار اولیه آن است. یافتن مقادیر جرمی در معادله بالا بسیار مشکل است. بنابراین از معادله انتقال حرارت در چگالنده استفاده می‌شود:

$$Q_{loss.cond.} = h_2 A_c (T_v - T_{water}) \quad (25)$$

در اینجا T_v دمای بخار است که تقریباً با دمای راکتور برابر است، T_{water} دمای آب چگالنده است که در صورتی که حجم آن بالا باشد، دمای آن در طول واکنش ثابت و برابر دمای محیط خواهد بود، A_c سطح انتقال حرارت در چگالنده و h ضریب انتقال حرارت است. همچنین، معادله بالا را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Q_{loss.cond.} = h_2 A_c (T_r - T_{amb}) \quad (26)$$

معادله نهایی حرارت تلف شده به صورت زیر خواهد بود:

$$Q_{loss} = Q_{loss.conv.} + Q_{loss.cond.} = h_1 A_a (T_r - T_{amb}) + h_2 A_c (T_r - T_{amb}) \quad (27)$$

محاسبات یافتن هر کدام از چهار عامل سطح و ضرایب انتقال حرارت، بسیار پیچیده و مشکل خواهد بود و از طرف دیگر، زمان محاسبات را به شدت افزایش خواهد داد. برای سهولت کار پارامتر K_{loss} را به صورت زیر تعریف می‌کنند:

$$K_{loss} = h_1 A_a + h_2 A_c \quad (28)$$

بنابراین، معادله ۲۷ به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$Q_{loss} = K_{loss} (T_r - T_{amb}) \quad (29)$$

که با انجام آزمایش کالیبراسیون در غلظت‌های مختلف لاتکس، محاسبه می‌شوند.

برای یافتن مقدار اولیه و نهایی ضریب انتقال حرارت، از کالیبراسیون استفاده می‌شود. بدین منظور، راکتور عایق‌بندی حرارتی شده و با مواد لازم جهت انجام واکنش به غیر از آغازگر، و یا لاتکس نهایی که واکنش در آن به پایان رسیده است، پر می‌شود. در این حالت، معادله ۳ به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$Q_{exchange} = \sum m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt} \quad (20)$$

و با جایگذاری معادله ۱۳ در آن، معادله زیر حاصل می‌شود:

$$U = \left(\sum m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt} \right) / A (T_r - T_j) \quad (21)$$

آزمایش کالیبراسیون به این صورت انجام می‌شود که دمای ژاکت تغییر داده می‌شود و تغییرات دمای راکتور ثبت می‌شود. سپس با استفاده از روش‌های شناسایی، مقدار بهینه عامل مورد نظر محاسبه می‌شود. در این تحقیق از جعبه ابزار شناسایی نرم‌افزار MATLAB برای این منظور استفاده شده است.

منظور از دمای ژاکت (T_j) در معادله ۹، مقدار متوسطی از دماهای ورودی و خروجی از ژاکت است. با توجه به اینکه در گرماسنجی جریان گرمایی، دبی سیال ژاکت را به گونه‌ای در نظر می‌گیرند که تفاوت دمای بین ورودی و خروجی ژاکت ناچیز باشد، می‌توان از متوسط لگاریتمی این دو به عنوان T_j استفاده کرد [۲۰]:

$$T_{jln} = (T_{jin} - T_{jout}) / \ln(T_{jin} / T_{jout}) \quad (22)$$

در طول زمان واکنش، مقداری از انرژی موجود در راکتور هدر می‌رود که می‌بایست در معادله موازنه انرژی مورد محاسبه قرار گیرد تا نتایج این معادله، با واقعیت انطباق داشته باشد. این انرژی به صورت همرفت با محیط از طریق قسمت‌هایی از راکتور که در تماس با ژاکت نیستند (مانند سر راکتور)، هدایت از طریق میله‌های همزن، تزریق نیتروژن و ترموکوپل، میعان بخارهای خروجی از راکتور در چگالنده و تشعشع تلف می‌شود. در میان منابع اتلاف انرژی که در بالا قید شده است، می‌توان از عبارتهای هدایت و تشعشع، نسبت به عبارتهای همرفت و میعان صرف‌نظر کرد. انرژی تلف شده همرفتی با معادله زیر قابل محاسبه است:

$$Q_{loss.conv.} = h_1 A_a (T_r - T_{amb}) \quad (23)$$

در این معادله، T_r دمای راکتور، T_{amb} دمای محیط، h_1 ضریب انتقال

ناچیز است، لذا اهمیت این عبارت نسبت به عبارات دیگر پایین‌تر خواهد بود [۱۲]. بنابراین می‌توان از فرضیاتی برای ساده‌تر کردن این عبارت استفاده کرد. از آنجا که در آزمایشات انجام شده وزن و ظرفیت گرمایی ویژه قسمت داخلی راکتور و وسایل فلزی موجود در آن نسبت به واکنش دهنده‌ها بسیار کمتر است، عبارت $m_{r,i}C_{pr,i}$ کوچک‌تر از عبارت $m_{ins,j}C_{p,ins,j}$ خواهد شد. بنابراین، برای سادگی محاسبات از عبارت مربوط به آنها صرف نظر می‌شود. همان‌طور که در نتایج تجربی مشاهده خواهد شد، این فرضیات با توجه به اندازه کوچک راکتور، خطای قابل توجهی در محاسبات ایجاد نمی‌کند. با همین استدلال، می‌توان از وزن آغازگر و امولسیفایر نیز در عبارت $m_{r,i}C_{pr,i}$ صرف نظر کرد. معادله (۳۱) در نهایت، به شکل زیر خواهد بود:

$$Q_{acc} = \frac{d((m_w C_{pw} + m_m C_{pm} + m_p C_{pp}) T_r)}{dt} \quad (32)$$

که m_i وزن و C_{pi} ظرفیت گرمایی ویژه آب، مونومر و پلیمر موجود در راکتور در هر لحظه است.

معمولاً ظرفیت گرمایی ویژه مونومر و پلیمر نزدیک به یکدیگرند، به عنوان مثال ظرفیت گرمایی ویژه بوتیل‌اکریلات در 25°C ، $1,923 \text{ J/gK}$ و ظرفیت گرمایی ویژه پلی‌بوتیل‌اکریلات در همان دما، $1,925 \text{ J/gK}$ است. از طرف دیگر، مجموع جرم مونومر و پلیمر نیز در طول واکنش ثابت است، بنابراین می‌توان به جای $m_m C_{pm} + m_p C_{pp}$ از $m_m C_{pm}$ استفاده کرد.

در آزمایش‌هایی که در این تحقیق انجام شده است، جهت انجام آزمایش‌های وزن‌سنجی به منظور تطبیق نتایج مدل با مقادیر واقعی میزان تبدیل، در زمان واکنش چند نمونه از راکتور گرفته شده است. با توجه به حجم کم نمونه‌ها نسبت به حجم مواد داخل راکتور، در صورت کم بودن تعداد نمونه‌ها، می‌توان عبارت $(m_w C_{pw} + m_m C_{pm})$ را ثابت و مستقل از زمان در نظر گرفت.

در حین فرآیند نیمه‌پیوسته و در اثر ورود مونومر به راکتور، مقداری انرژی بین مونومر ورودی و مواد داخل راکتور مبادله می‌شود تا دمای مخلوط به حالت تعادل برسد. در صورتی که مونومر ورودی گرمتر از مواد داخل راکتور باشد مقدار این عبارت مثبت و در غیر این صورت، منفی می‌باشد. این انرژی ورودی (Q_{input}) به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$Q_{input} = F C_{pm} (T_r - T_m) \quad (33)$$

F دبی مونومر ورودی، C_{pm} ظرفیت گرمایی ویژه مونومر، T_r دمای راکتور و T_m دمای مونومر ورودی به راکتور است. در نهایت، معادله نهایی گرماسنجی برای راکتور شکل ۳ به صورت

همان‌طور که مشاهده می‌شود، عبارت‌های اتلاف گرما به یک عامل تبدیل شده‌اند. یافتن مقدار این عامل به صورت نظری بسیار مشکل است. اما می‌توان با انجام کالیبراسیون با روشی مشابه ضریب کلی انتقال حرارت، مقدار اولیه K_{loss} را به دست آورد. البته در صورتی که تغییرات دمای راکتور در طول واکنش و جرم مونومر نسبت به جرم کل مواد موجود در راکتور کم باشد، می‌توان از تغییرات K_{loss} با زمان صرف نظر کرد و آن را ثابت در نظر گرفت. روش‌های دیگری نیز در مقالات مختلف در این باره ارائه شده است، به عنوان مثال، در تحقیقی از معادله $Q_{loss} = \alpha(T_r - T_{amb})^\beta$ برای محاسبه گرمای تلف‌شده استفاده شده است [۱۸]. در تحقیق دیگری گرمای تلف شده به عنوان تابعی از میزان تبدیل در نظر گرفته شده است [۱۷]:

$$Q_{loss} = B + CX(t) \quad (30)$$

معادلات ۲۹ و ۳۰ در صورتی یکسان هستند که دمای راکتور فقط تابع میزان تبدیل مونومر باشد، اما از آنجایی که تغییرات دما در راکتور فقط تابع تبدیل نیست (به عنوان مثال اثر ژل می‌تواند باعث افزایش دما شود) بنابراین، معادله ۳۰ معادله دقیق‌تری از ۲۹ است. اما استفاده از معادله ۳۰ نیازمند داشتن مقادیر واقعی میزان تبدیل است که کار را مشکل می‌کند. محققان با قرار دادن کنترل‌کننده‌های دما بر بدنه و سر راکتور و تأثیر دادن آنها در معادلات، عبارت اتلاف انرژی را حذف کردند [۱۲].

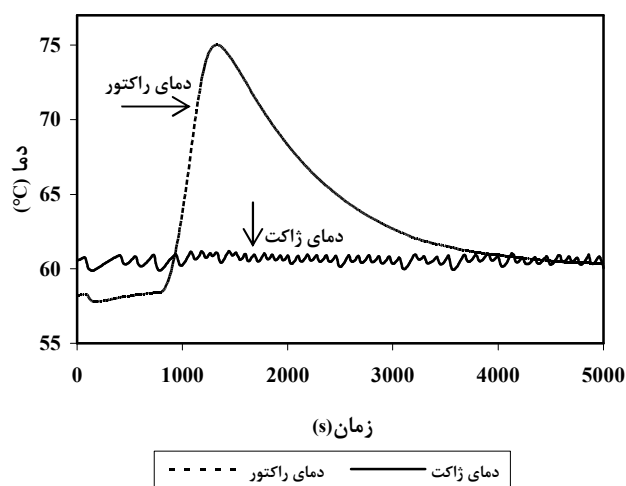
همان‌گونه که در معادله ۵ دیده می‌شود مقدار گرمای آزاد شده در واکنش با افزایش حجم راکتور، افزایش می‌یابد در حالی که گرمای تلف شده نه تنها کسر کوچکی از گرمای واکنش می‌باشد، بلکه با بزرگ شدن حجم راکتور، سطح اتلاف گرما و سایر منابع اتلاف، نسبت به حجم بزرگ نمی‌شوند. بنابراین، اثر گرمای تلف شده نسبت به اثر گرمای واکنش در راکتورهای بزرگ صنعتی، بسیار کوچک‌تر از راکتورهای آزمایشگاهی خواهد بود، به طوری که در راکتورهای صنعتی گرمای تلف شده نسبت به گرمای واکنش با دقت خوبی، قابل اغماض می‌باشد.

انباشت انرژی، تغییرات انرژی ذخیره شده در مواد و وسایل موجود در حجمی است که موازنه انرژی برای آن تعریف شده است. بنا بر این تعریف، شکل کلی انباشت انرژی به صورت زیر خواهد بود:

$$Q_{acc} = \frac{d(\sum(m_{r,i}C_{pr,i} + m_{ins,j}C_{p,ins,j}) T_r)}{dt} \quad (31)$$

$m_{r,i}$ وزن و $C_{pr,i}$ ظرفیت گرمایی ویژه هر کدام از مواد واکنش‌دهنده موجود در راکتور، $m_{ins,j}$ وزن و $C_{p,ins,j}$ ظرفیت گرمایی ویژه هر کدام از وسایل داخل راکتور مانند ترموکوپل و همزن است. از آنجایی که در گرماسنجی جریان گرمایی، تغییرات دمای راکتور

زیر خواهد بود:



شکل ۵: نحوه تغییرات دمای راکتور و ژاکت در طول آزمایش.

شکل ۵ نحوه تغییرات دمای راکتور و دمای متوسط ژاکت را نشان می‌دهد.

همان طور که مشاهده می‌شود، دمای ژاکت در طول واکنش ثابت نگه داشته شده و هیچگونه تلاشی جهت کنترل دمای راکتور انجام نشده است. واکنش پلیمریزاسیون بوتیل اکریلات به شدت گرمازا است و مقدار زیادی از این گرما در فاصله کوتاهی آزاد می‌شود. مقدار این گرما به حدی است که حتی در این آزمایش که درصد جامد آن ۱۷ درصد است، دمای راکتور تا ۷۵ °C افزایش می‌یابد. واکنش زمانی آغاز می‌شود که دمای راکتور شروع به افزایش می‌کند. در این آزمایش، این اتفاق ۸۳۰ ثانیه پس از افزودن آغازگر به راکتور، رخ می‌دهد.

۳- نتایج تجربی و بحث

۳-۱- تعیین ضریب کلی انتقال حرارت

بر اساس روش کالیبراسیون که قبلاً به آن اشاره شد، راکتور با لاتکس نهایی پر شد و دمای ژاکت توسط سیرکولاتور از ۳۵ تا ۶۰ °C تغییر داده شد و تغییرات دمای راکتور ثبت شد. مقدار UA با استفاده از معادله ۲۱ و نرم‌افزار MATLAB، $14.1 (W/°C)$ به دست آمد. به منظور اطمینان از صحیح بودن این مقدار، معادله ۲۱ به شکل معادله ۳۵ باز آرایشی شد و با استفاده مجدد از داده‌های کالیبراسیون و مقدار انتخاب شده ضریب کلی انتقال حرارت، دمای راکتور توسط مدل پیش‌بینی شد.

$$T_{r_{k+1}} = \frac{(UA\Delta t / \sum m_r C_{pr}) T_{j_{k+1}} + T_{r_k}}{1 + (UA\Delta t / \sum m_r C_{pr})} \quad (35)$$

$$Q_R = (m_w C_{pw} + m_m C_{pm}) \frac{dT_r}{dt} + F C_{pm} (T_r - T_m) + UA (T_r - T_j) + K_{loss} (T_r - T_{amb}) \quad (34)$$

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

آزمایش‌های پلیمریزاسیون امولسیون در راکتور فلزی ۵ لیتری مشابه شکل ۳ به صورت ناپیوسته با آب مقطر با هدایت بسیار پایین (حدود $6 \mu S/cm$)، مونومر بوتیل اکریلات (BuA)، سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیفایر و پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر، انجام شده است. مواد شیمیایی استفاده شده از محصولات شرکت مرک آلمان بودند. برای شستشو و آماده سازی وسایل و راکتور، پیش و بعد از آزمایش از استون صنعتی استفاده شد.

راکتور به یک ثابت داده مجهز است که داده ها را در بازه زمانی ۱۰ ثانیه ثبت می‌کند. برای دست یابی به مقادیر واقعی میزان تبدیل، در طول واکنش از راکتور نمونه‌گیری می‌شود. میزان تبدیل مونومر با انجام وزن‌سنجی روی این نمونه‌ها محاسبه خواهد شد.

۲-۲- روش کار

مشخصات یک آزمایش نمونه در جدول ۲ و مقادیر عوامل مهندسی فرآیند در جدول ۳ آمده است.

جدول ۲: مقادیر مواد اولیه.

وزن ماده (g)	ظرفیت گرمایی ویژه (J/g K)
آب	۴,۲
بوتیل اکریلات	۱,۹۲۳
KPS	-
SDS	-

جدول ۳: عوامل آزمایش.

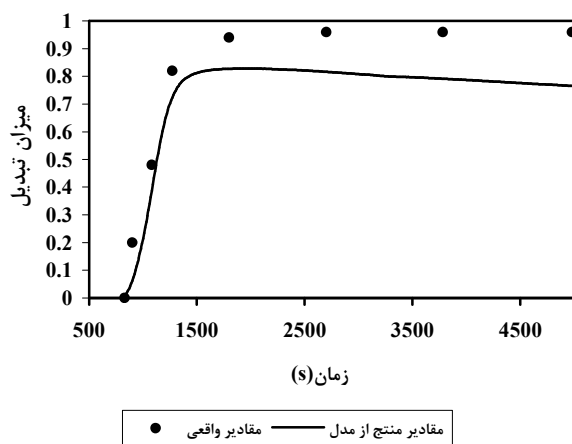
دمای شروع واکنش (°C)	۵۷
دور همزن در دقیقه	۲۰۰
قطر راکتور (cm)	۱۴,۶
آنتالپی پلیمریزاسیون (J/g)	۶۰۹,۴
جامد نهایی (/)	۱۷

اتلاف گرما نیز نخواهد بود. قبل از این کار، ابتدا باید امکان‌پذیری این موضوع و تاثیر این عبارت بر نتایج مدل را بررسی کرد. برای بررسی اهمیت این عبارت در نتایج مدل، محاسبات با حذف این عبارت انجام شد. میزان تبدیل با فرض عدم وجود اتلاف گرما و با استفاده از معادله (۳۴) که با توجه به شرایط آزمایش به صورت معادله (۳۶) درآمد و همچنین با استفاده از معادلات (۷،۸)، محاسبه شد. نتایج محاسبات میزان تبدیل به همراه مقادیر واقعی میزان تبدیل که از وزن‌سنجی نمونه‌های گرفته شده از راکتور به دست آمد در شکل ۷ و مقادیر گرمای واکنش پیش‌بینی شده در شکل ۸ ارائه شده است.

$$Q_R = (m_w C_{pw} + m_m C_{pm}) \frac{dT_r}{dt} - UA(T_r - T_j) \quad (36)$$

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، میزان تبدیل تقریباً بعد از ثانیه ۱۵۰۰، که سرعت واکنش و میزان گرمای تولیدی کاهش می‌یابد، سیر نزولی دارد و از مقادیر واقعی فاصله می‌گیرد. دلیل این شیب منفی در شکل ۸ قابل مشاهده است. با توجه به بخشی که در شکل ۸ بزرگ‌نمایی شده است، مدل به علت حذف این عبارت، مقادیر منفی برای گرمای تولید شده توسط واکنش گزارش می‌کند. این نتایج به معنای بازگشت واکنش خواهد بود که در واقعیت غیرممکن است.

با توجه به این نتایج می‌توان گفت که عبارت گرمای تلف‌شده به خصوص در قسمت پایانی واکنش که شدت گرمای تولید شده در واکنش کاهش می‌یابد، اثر مهمی در نتایج دارد و حذف آن از این مدل امکان‌پذیر نیست.



شکل ۷: میزان تبدیل محاسبه شده توسط مدل با فرض صفر بودن اتلاف گرما در مقابل مقادیر واقعی.

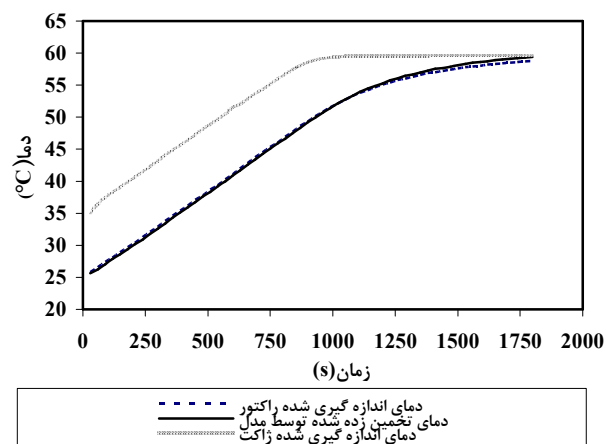
در شکل ۶ تغییرات دمای ژاکت و راکتور در طی کالیبراسیون و مقدار پیش‌بینی شده دمای راکتور توسط معادله (۳۵) نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود، مدل با مقدار UA انتخاب شده، پیش‌بینی خوبی از دمای راکتور دارد و در نتیجه مقدار انتخاب شده برای ضریب کلی انتقال گرما، صحیح است. همان طور که قبلاً گفته شد، در لاتکس‌های رقیق که درصد پلیمر در آنها پایین است، می‌توان از تغییرات گرانشی صرف نظر کرد و بنابراین U را در طول واکنش ثابت در نظر گرفت. با توجه به مقدار کم مونومر در آزمایش (تقریباً ۱۷ درصد از کل مواد موجود در راکتور)، فرض ثابت بودن UA در طول واکنش منطقی است. بدیهی است که هرچه درصد مونومر بالاتر باشد، صحت این فرض پایین‌تر می‌آید.

۲-۲- تعیین ضریب اتلاف گرما

با استفاده از ضریب کلی انتقال حرارت محاسبه شده، و روشی مشابه آنچه در بخش نتایج تجربی آمد، مقدار ضریب اتلاف گرما (K_{loss})، $0.4 (W/^\circ C)$ به دست آمد. همان طور که گفته شد، ضریب اتلاف گرما نیز با زمان تغییر می‌کند. با توجه به رقیق بودن لاتکس و برای سادگی کار، ابتدا این ضریب ثابت در نظر گرفته می‌شود، در صورت ناهمخوانی زیاد نتایج مدل و داده‌های تجربی، می‌بایست از روش‌هایی که در بخش تجربی قید شده است استفاده کرد.

۳-۲- بررسی اهمیت عبارت اتلاف گرما

اگر بتوان عبارت اتلاف حرارت را از مدل حذف کرد، مدل ساده‌تر و محاسبات آن کاهش می‌یابد. همچنین نیازی به محاسبه ضریب



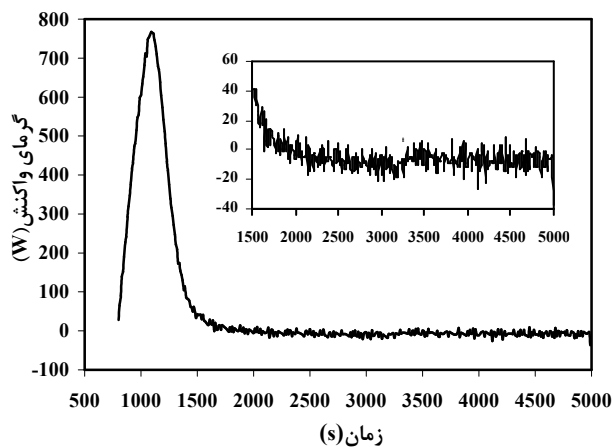
شکل ۶: دمای ژاکت، دمای واقعی راکتور و دمای پیش‌بینی شده توسط مدل با مقدار UA انتخاب شده.

محاسبات میزان تبدیل نیز با ضریب اتلاف گرمای ۰,۴ که در بخش (۳-۲) به دست آمد، انجام شد. نتایج به دست آمده برای میزان تبدیل و گرمای واکنش در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، خطای مدل نسبت به حالت قبل بسیار کاهش یافته است و نتایج آن، همخوانی خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به طور کلی، مدل گرماسنجی به دست آمده، کارکرد مناسبی در این فرآیند دارد و می‌توان از مقادیر گزارش شده توسط این مدل برای مقاصد سینتیکی و پایش فرآیند استفاده کرد.

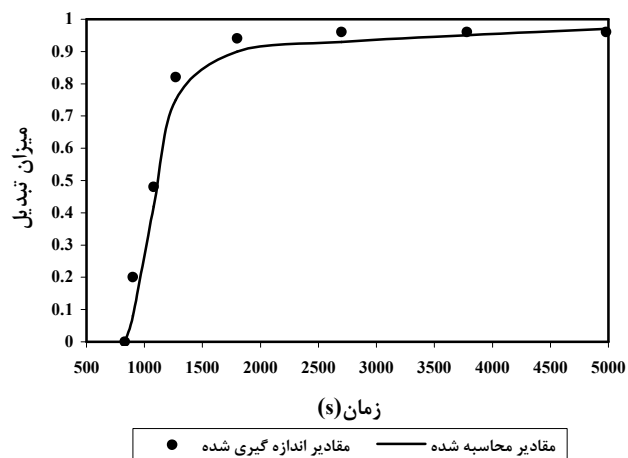
همچنین می‌توان به این نکته اشاره کرد که خطای ناشی از اعمال فرضیات ساده ساز در نتایج مدل، بسیار کم و قابل چشم‌پوشی است. بنابراین فرضیات مهمی مانند ثابت ماندن ضریب کلی انتقال حرارت و ضریب اتلاف گرما را می‌توان در این محدوده درصد جامد استفاده کرد.

۴- نتیجه‌گیری

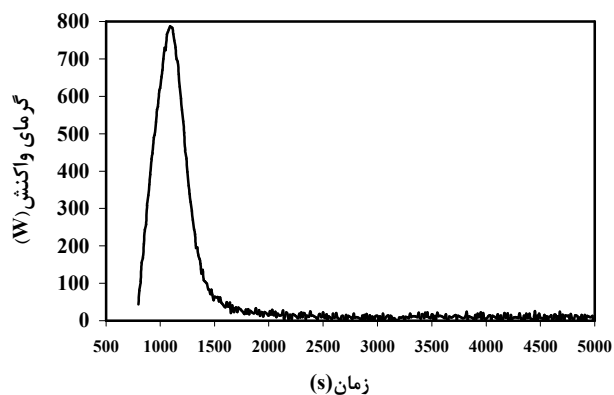
در این مقاله، گرماسنجی واکنش برای راکتور آزمایشگاهی تولید رزین پایه آبی در فرآیندهای پلیمریزاسیون امولسیون مورد بحث و بررسی قرار گرفت، مدل بهینه گرماسنجی برای آن به دست آمد و روش‌های مختلف شناسایی مقادیر پارامترهای آن معرفی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از انجام آزمایشات پلیمریزاسیون، مشخص شد که مدل ارائه شده، نتایج مطلوبی برای راکتور ناپیوسته نشان می‌دهد. از این روش می‌توان به عنوان جایگزینی مناسب برای دیگر روش‌های سخت‌افزاری پرهزینه، زمان‌بر و پیچیده برخط و برون-خط اندازه‌گیری میزان تبدیل در راکتور استفاده کرد. همچنین، اهمیت عبارت اتلاف انرژی بررسی شد و نتایج نشان داد که این عبارت به خصوص در اواخر واکنش که سرعت و در نتیجه گرمای واکنش تولید شده کاهش می‌یابد، نسبت به دیگر عبارات دارای ارزش هم‌ترازی است و صرف نظر کردن از آن در محاسبات مربوط به راکتور آزمایشگاهی موجب ایجاد خطای غیرقابل چشم‌پوشی در نتایج می‌شود. به علاوه، فرض ثابت بودن ضرایب انتقال حرارت و اتلاف گرما مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده، این فرض در شرایطی که درصد مونومر پایین باشد، خطای محسوسی در نتایج ایجاد نمی‌کند. این امر به دلیل تغییرات کم خواص فیزیکی لاتکس در زمان واکنش است. تغییرات دمایی فرآیند در این حالت در محدوده‌ای است که اثر محسوسی بر شرایط فرآیند ندارد. در آزمایش‌هایی که درصد مونومر در آن‌ها بالا است و یا زمانی که اطلاعات دقیق‌تری از گرماسنجی مورد نیاز باشد، با توجه به سرعت و دقت مورد نظر، باید از روش‌های برخط یا برون‌خط جهت برآورد مقدار این ضرایب در هر لحظه استفاده کرد.



شکل ۸: مقادیر گرمای واکنش که توسط مدل با فرض صفر بودن اتلاف گرما برآورد شده است.



شکل ۹: میزان تبدیل محاسبه شده توسط مدل با در نظر گرفتن انرژی تلف شده در مقابل مقادیر واقعی به دست آمده از وزن‌سنجی.



شکل ۱۰: مقادیر گرمای واکنش که توسط مدل پیش‌بینی شده است.

علائم و نشانه‌های استفاده شده

N_p	تعداد ذره در هر متر مکعب	A	سطح انتقال گرما بین راکتور و ژاکت (m^2)
N_A	عدد آووگادرو	A_a	سطح راکتور که مستقیماً با محیط در تماس است (m^2)
\dot{Q}_{acc}	نرخ تجمع حرارت (W)	A_c	سطح انتقال گرمای خنک‌کننده (m^2)
\dot{Q}_R	نرخ گرمای واکنش (W)	$C_{pr,i}$	گرمای ویژه مواد موجود در راکتور (J/ kg K)
\dot{Q}_{input}	نرخ گرمای وارد شده به راکتور (W)	$C_{p,ins,j}$	گرمای ویژه وسایل نصب شده در راکتور (J/ kg K)
\dot{Q}_{output}	نرخ گرمای خارج شده از راکتور (W)	C_{pm}	ظرفیت گرمایی ویژه مونومر (J/ kg K)
$\dot{Q}_{exchange}$	نرخ گرمای تبادل شده بین راکتور و ژاکت (W)	C_{pw}	ظرفیت گرمایی ویژه آب (J/ kg K)
\dot{Q}_{loss}	نرخ گرمای تلف شده (W)	C_{pp}	ظرفیت گرمایی ویژه پلیمر (J/ kg K)
$\dot{Q}_{loss,cond.}$	نرخ گرمای تلف شده در کندانسور (W)	c_v	ظرفیت گرمایی ویژه حجمی (J/ kg K)
$\dot{Q}_{loss,conv.}$	نرخ گرمای تلف شده از بدنه راکتور به صورت جابجایی (W)	d_s	قطر هم‌زن (m)
Q_{tot}	گرمای کل تولید شده در ازای تبدیل همه مونومرهای موجود در راکتور (j)	d	قطر راکتور (m)
R	واکنش	F	مقاومت Fouling ($m^2 K/W$)
R_p	سرعت انجام واکنش پلیمریزاسیون ($mol/s m^3$)	\dot{F}	نرخ ورود مونومر به راکتور (kg/s)
s	ضخامت دیواره راکتور (m)	h_r	ضریب انتقال حرارت داخل راکتور ($W/m^2 K$)
T_j	دمای متوسط ژاکت ($^{\circ}C$)	h_1	ضریب انتقال گرمای محیط (kg/s)
$T_{j in}$	دمای ورودی ژاکت ($^{\circ}C$)	h_2	ضریب انتقال گرمای مواد داخل راکتور (kg/s)
$T_{j out}$	دمای خروجی ژاکت ($^{\circ}C$)	\bar{K}_p	ثابت موثر نرخ واکنش
T_{amb}	دمای محیط ($^{\circ}C$)	k	هدایت گرمایی مواد داخل راکتور ($W/m K$)
T_r	دمای راکتور ($^{\circ}C$)	k_w	هدایت گرمایی دیواره راکتور ($W/m K$)
T_m	دمای مونومر وارد شده به راکتور ($^{\circ}C$)	K_{loss}	ضریب اتلاف گرما ($W/m^2 K$)
U	ضریب کلی انتقال حرارت بین راکتور و ژاکت ($W/m^2 K$)	m_{m_0}	جرم مونومر اولیه (kg)
α_n	ضریب ثابت در معادله ۱۹	m_m	جرم مونومر (kg)
ΔH_p	آنتالپی پلیمریزاسیون (J/kg)	$m_{r,i}$	جرم مواد موجود در راکتور (kg)
ρ_p	چگالی پلیمر (kg/m^3)	$m_{ins,j}$	جرم وسایل نصب شده در راکتور (kg)
ρ_w	چگالی آب (kg/m^3)	\dot{m}_{vm}	نرخ تبخیر مونومر (kg/s)
ρ_m	چگالی مونومر (kg/m^3)	\dot{m}_{vw}	نرخ تبخیر آب (kg/s)
λ_m	گرمای نهان تبخیر مونومر (J/kg)	m_w	جرم آب موجود در راکتور (kg)
λ_w	گرمای نهان تبخیر مونومر (J/kg)	m_p	جرم پلیمر موجود در راکتور (kg)
ϕ_p	جز حجمی پلیمر در لاتکس	MW_m	جرم مولکولی مونومر
		$[M^P]$	غلظت مونومر در ذره (m/m^3)
		\bar{n}	تعداد متوسط رادیکال در هر ذره

۵- مراجع

1. T. Seuchiro, H. Tomio, d K. Takako, Process for producing water- base dispersion, US Patents 5489645, (1996).
2. R. N. Landau, Expanding the role of reaction calorimetry, *Thermochim. Acta.* 289(1996), 101-126.
3. J.-P. E. Grolier, F. Dan, The use of advanced calorimetric techniques in polymer synthesis and characterization, *Thermochim. Acta.* 450(2006), 47-55.
4. R. Gesthuisen, S. Kramer, G. Niggemann, J. R. Leiza, J. M. Asua, Determining the best reaction calorimetry technique: Theoretical development, Computers and Chemical Engineering, 29(2005), 349-365.
5. F. Farshchi Tabrizi, Kinetic evolution of emulsion polymerization of butyl acrylate, International conference of chemical engineering, Kish island, Iran, (2008).
6. N. Sheibat-Othman and S. Othman, Control of an emulsion polymerization reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006), 206-211.
7. S. E. Othman, G. Févotte, T. F. McKenna, Biobjective control of emulsion polymerizations: Control polymer composition and the concentration monomer in the polymer particles. *Chem. Eng. J.* 98(2004), 69-79.
8. J.-S. Chang, K.-Y. Chen, An integrated strategy for early detection of hazardous states in chemical reactors. *Chem. Eng. J.* 98(2004), 199-211.
9. I. W. Cheong, J. H. Kim, Investigation of seeded emulsion polymerization using a calorimetric method: Effects of the surface charge density on polymerization rate and average number of radicals per particle. *Colloid. Surface. A: Physiochem. Eng. Aspects.* 153(1999), 137-142.
10. M. Lahti, A. Avela, J. Seppala, Polymerization calorimeter. Part 1. Modelling and characterization. *Thermochim. Acta.* 262(1995), 13-31.
11. M. Lahti, A. Avela, J. Seppala, Polymerization calorimeter. Part 2. Practical use and application in polymerizations, *Thermochim. Acta.* 262(1995), 33-43.
12. C. A. Mantelis, T. Meyer, Optimization of reaction calorimetry with supercritical fluids: A complete term-by-term analysis of the heat flow equation. *J. Supercrit. Fluid.* 45(2008), 121-131.
13. F. B. Freire, T. F. McKenna, S. Othman, R. Giudici, A new approach to the joined estimation of the heat generated by a semicontinuous emulsion polymerization and the overall heat exchange parameter. *Brazilian J. Chem. Eng.* 21(2004), 293-305.
14. C. Ampelli, D. D. Bella, G. Maschio and A. Russo, Calorimetric study of the inhibition of runaway reactions during methylmethacrylate polymerization processes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries.* 19(2006), 419-424.
15. D. J. Lamb, C. M. Fellows, B. R. Morrison, R. G. Gilbert, A critical evaluation of reaction calorimetry for the study of emulsion polymerization systems: Thermodynamic and kinetic aspects. *Polymer.* 46(2005), 285-294.
16. S. Fan, E. Alpay, Calorimetric estimation for a batch-loop emulsion polymerisation reactor. *Chem. Eng. Sci.* 59(2004), 2811-2815.
17. G. Févotte, I. Barudis, J. Guillot, An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes. *Thermochim. Acta.* 289(1996), 223-242.
18. J. Zeaiter, V. G. Gomes, J.A. Romagnoli, G. W. Barton, Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements, *Chem. Eng. J.* 89(2002), 37-45.
19. M. Esposito, C. Sayer, R. A. F. Machad, P. H. H. Araujo, Application of calorimetry technique to estimate conversion of polymerization reactions in a standard lab-scale reactor, *Macromol. Symp.* 245-246(2006), 390-397.
20. S. BenAmor, D. Colombie, T. McKenna, Online reaction calorimetry. Applications to the monitoring of emulsion polymerization without samples or models of the heat-transfer coefficient. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002), 4233-4241.
21. S. Fan, S. P. Gretton-Watson, J. H. G. Steinke, E. Alpay, Polymerisation of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: Modelling and experimental studies, *Chem. Eng. Sci.* 58(2003), 2479-2490.