

The Effect of Non-Newtonian Behavior of Fluid on the Tubular Reactor Performance and Studying Different Variables in Relation to the Degree of Conversion

Keivan Shayesteh*, Mohamad Taghi Rostami, and Ali Daneshgar

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mohaghegh Ardabili,
P.O. Box: 179, Ardabili, Iran

Received: 28 July 2014, accepted: 15 September 2014

ABSTRACT

In tubular reactors, there are different parameters which can affect the degree of conversion. The type of fluid motion and velocity profile of substances in the reactor are of most central measures. Different rheological models can be employed to study the behavior of fluids; power law model is one of the most commonly used models. In this study, the rheological behavior of polymerization reaction of methyl methacrylate was examined. Due to the similarity function of tubular and batch reactors, the number of test tubes are used to prepare the solution. After preparation of the reactor solution, the n value of power law model was estimated within the span of 0.3492 to 0.9889 by curve fitting. Employing these rheological data, a reactor has been designed. Moreover, the effects of parameters such as reaction temperature, initiator wt%, the concentration of monomer and reactor's radius on the degree of conversion have been studied. The obtained results in the research indicate a direct proportionality of conversion with the reaction temperature, initiator wt% and the concentration of monomer and also an inverse proportionality of conversion with reactor's radius. Finally, the amount of conversion was obtained equal to 56.47% and according to its laboratory proportion which was 55.88% we have reached the conclusion that the modeling duly undertaken is applicable and valid.

Keywords:

modeling,
tubular reactor,
methyl methacrylate,
laminar flow,
degree of conversion

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: k.shayesteh@uma.ac.ir

اثر رفتار غیرنیوتنی سیال بر عملکرد راکتور لوله‌ای و بررسی اثر متغیرهای مختلف بر درصد تبدیل

کیوان شایسته*، محمدتقی رستمی، علی دانشگر

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۷۹

دریافت: ۹۳/۵/۶، پذیرش: ۹۳/۶/۲۴

چکیده

در راکتور لوله‌ای پارامترهای مختلفی بر درصد تبدیل، اثرگذارند. از مهم‌ترین این عوامل، الگوی حرکت سیال و توزیع سرعت مواد درون راکتور است. مدل‌های رئولوژیکی مختلفی برای بیان رفتار سیال مطرح‌اند که مدل توانی یکی از کارآمدترین این مدل‌هاست. در پژوهش حاضر، رفتار رئولوژیکی واکنش پلیمرشدن متیل متاکریلات بررسی شد. با توجه به شباهت عملکرد راکتور لوله‌ای و ناپیوسته، عملکرد راکتور ناپیوسته درون لوله آزمایش مطالعه شد. با انجام برآزش منحنی جریان، مقدار پارامتر n مدل توانی در بازه $۰/۳۴۹۲$ تا $۰/۹۸۸۹$ معین شد. مدل‌سازی راکتور با استفاده از اطلاعات رئولوژیکی سیال درون آن انجام شد. اثر پارامترهایی از قبیل دمای واکنش، درصد وزنی آغازگر، غلظت مونومر و شعاع راکتور روی درصد تبدیل، بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، درصد تبدیل با دمای واکنش، درصد وزنی آغازگر و غلظت مونومر، نسبت مستقیم و با اندازه شعاع راکتور نسبت عکس دارد. در نهایت، درصد تبدیل در این مدل‌سازی برابر $۵۶/۴۷\%$ حاصل شد که با توجه به نزدیکی این مقدار به مقدار تجربی ($۵۵/۸۸\%$) می‌توان گفت، مدل‌سازی به‌خوبی پیشرفت واکنش را در راکتور پیشگویی می‌کند.

واژه‌های کلیدی

مدل‌سازی،
راکتور لوله‌ای،
متیل متاکریلات،
جریان آرام،
درصد تبدیل

مقدمه

در صنایع شیمیایی برای فرایندهای با مقیاس بزرگ معمولاً از راکتورهای لوله‌ای استفاده می‌شود، زیرا نگهداری سامانه این نوع راکتورها به علت نداشتن بخش‌های متحرک آسان است. همچنین، این راکتورها معمولاً در واکنش‌های درجه n بیشترین درصد تبدیل مواد اولیه در واحد حجم راکتور را در مقایسه با سایر راکتورهای سامانه جاری دارند [۱]. در طراحی راکتور لوله‌ای، دستیابی به مقدار درصد تبدیل بیشتر با صرف هزینه و وقت کمتر، مهم‌ترین هدف است. غیرنیوتنی بودن محلول درون راکتور و الگوهای مختلف جریان آن مثل قالبی، مخلوط‌شونده و آرام بر مقدار درصد تبدیل اثر می‌گذارد.

ولی سؤال اینجاست، آیا اثر الگوهای مختلف جریان بر درصد تبدیل در برابر هزینه صرف شده به اندازه‌ای است که الگوی جریان تغییر داده شود. به‌عنوان مثال، برای تبدیل جریان آرام به قالبی می‌توان از همزن‌های ایستا استفاده کرد، به طوری که استفاده و نگهداری از این همزن‌ها مستلزم صرف هزینه است. حال اگر با وجود این هزینه‌ها، درصد تبدیل راکتور چندان بهبود نیابد، این کار از نظر اقتصادی به صرفه نیست. بنابراین، مقایسه جریان مخلوط‌شونده با قالبی و آرام در راکتور منجر به کسب اطلاعات مفیدی درباره اصول طراحی آن می‌شود.

از جمله مهم‌ترین واکنش‌هایی که در راکتورهای لوله‌ای انجام می‌شود، واکنش‌های پلیمرشدن هستند. در این واکنش‌ها، مونومر با غلظتی مشخص وارد راکتور شده و پس از زمان اقامت معین، به حالت محلول از پلیمر و باقی مانده مونومر از راکتور خارج می‌شوند. از مهم‌ترین این واکنش‌ها، پلیمرشدن متیل متاکریلات است که منجر به محصول پلی‌متیل متاکریلات می‌شود که از پرکاربردترین پلیمرها در صنعت است [۲].

درواقع، مقدار پیشرفت واکنش در راکتورهای لوله‌ای وابسته به زمان اقامت مواد درون راکتور است. هر چه مقدار زمان اقامت مواد در راکتور بیشتر باشد، مقدار درصد تبدیل مواد بیشتر است. این عملکرد راکتور لوله‌ای در انجام واکنش، مانند عملکرد راکتور ناپیوسته است. به عبارت دیگر، مقدار درصد تبدیل برای هر دو راکتور لوله‌ای و ناپیوسته بر اساس زمان اقامت مواد واکنش‌دهنده در راکتور محاسبه می‌شود. با توجه به این نکته، می‌توان برای بررسی تجربی راکتور لوله‌ای مدنظر، راکتور ناپیوسته به روش تجربی بررسی شود. دینامیک سیال و نحوه اختلاط مواد در راکتور لوله‌ای تفاوت‌هایی با راکتور ناپیوسته دارد که این تفاوت‌ها در واقع همان الگوهای حرکت سیال در راکتور لوله‌ای هستند.

معیارها و پارامترهای مختلفی وجود دارند که در راکتورهای لوله‌ای

روی مقدار درصد تبدیل، اثرگذارند. از جمله این معیارها می‌توان به دمای واکنش، غلظت مواد اولیه، طول و شعاع راکتور اشاره کرد [۳]. از مهم‌ترین این معیارها که به‌طور قابل‌توجهی روی درصد تبدیل راکتور اثر می‌گذارد، نوع حرکت سیال و توزیع سرعت مواد در داخل راکتور است [۴]. برای بررسی توزیع سرعت و رفتار سیالات غیرنیوتنی، می‌توان از مدل‌های رئولوژیکی متفاوتی استفاده کرد که از مهم‌ترین و پرکاربردترین این مدل‌ها، مدل توانی است. از جمله مهم‌ترین و اثرگذارترین پارامترهایی که درباره توزیع سرعت مدل توانی، دیده می‌شود، پارامتر n است که تغییر این پارامتر در جریان آرام منجر به تغییر توزیع سرعت و در نتیجه به‌دست آمدن محصول با درصد‌های تبدیل مختلف می‌شود [۵].

در گذشته، پژوهش‌های زیادی در زمینه بررسی تجربی پلیمرشدن متیل متاکریلات و مدل‌سازی راکتورهای لوله‌ای آنها انجام شده است [۱۳-۶]. با بررسی این مقاله‌ها مشاهده شد، در این پژوهش‌ها یا جریان داخل راکتور را قالبی یا اگر هم مدل توانی برای محاسبه توزیع سرعت استفاده شده باشد، پارامترهای n و k در طول راکتور ثابت در نظر گرفته شد. از آنجا که فرض‌های موجود در کارهای پیشین دارای کمبود و کاستی در مدل‌سازی هستند، پس بررسی و محاسبه توزیع سرعت محلول، به کمک مدل‌های رئولوژیکی با پارامترهای مختلف و به‌دست آوردن این توزیع در طول‌های مختلف راکتور اهمیت ویژه‌ای دارد. این کار می‌تواند باعث افزایش دقت در مدل‌سازی شود.

در این پژوهش، با بررسی رفتار رئولوژیکی سیال داخل راکتور، پارامتر n مدل توانی، در طول راکتور معین شد. سپس با استفاده از این مقادیر، توزیع سرعت در طول راکتور به‌دست آمد. با حل عددی معادله دیفرانسیل جزئی حاصل از موازنه جرم، درصد تبدیل مونومر در جهت شعاعی و محوری معین شد. در ادامه، اثر پارامترهایی نظیر دمای واکنش، درصد وزنی آغازگر، غلظت مونومر یا حلال استفاده شده و شعاع راکتور روی درصد تبدیل مونومر بررسی شد. همچنین، عملکرد راکتور با در نظر گرفتن سه الگوی جریان قالبی، مخلوط‌شونده و آرام با یکدیگر مقایسه شد. در انتها، با مقایسه درصد تبدیل حاصل از مدل‌سازی و تجربی، دقت مدل‌سازی بررسی شد.

تجربی

مواد

با توجه به فرضیه‌ها و شرایط عملیاتی که در جدول ۱ آمده، راکتور لوله‌ای (شکل ۱) که در آن پلیمرشدن متیل متاکریلات انجام می‌شود،

جدول ۱- فرض‌ها و شرایط عملیاتی راکتور مدنظر.

مقدار	مشخصه
۵/۴	طول راکتور، L (m)
۰/۰۱۶	شعاع داخلی راکتور، R (m)
۵۰	مونومر ورودی به مخلوطکن، MMA (mL)
۶۰	حلال ورودی به مخلوطکن، زایلن (mL)
۰/۲۲۲۲	آغازگر ورودی به راکتور، BPO (g)
۴/۱۵۴۵۵	غلظت ورودی مونومر، C_{m0} (mol/L)
$۰/۴۰۲ \times ۱۰^{-۶}$	سرعت جریان ورودی خوراک، Q (m^3/s)
۱۸۰	زمان اقامت مواد در راکتور، t (min)
۷۰	دمای انجام واکنش، T ($^{\circ}C$)
۱	فشار، P (atm)
۵×۱۰^{-۴}	سرعت متوسط، $\bar{u}_z = \frac{L}{t}$ (m/s)

فرض شده است که دمای انجام واکنش به کمک آب جاری در پوشش راکتور ثابت و نیز جریان محلول از داخل راکتور به حالت آرام، پایا و متقارن محوری است.

در نظر گرفته شده است. همچنین، مشخصات و کاربردهای مواد استفاده شده در جدول ۲ آمده است [۱۰،۱۲،۱۴].

دستگاه‌ها و روش‌ها

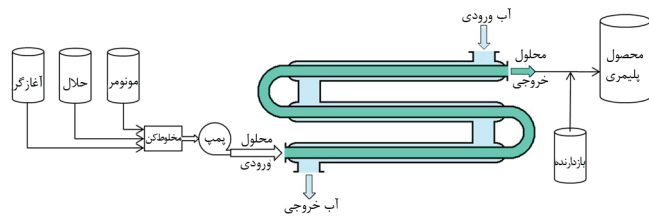
روند آزمایشگاهی به‌دست آوردن مقدار درصد تبدیل

حمام آب گرم با دمای ثابت $70^{\circ}C$ و ۹ لوله آزمایش تهیه و در هر یک مونومر، حلال و آغازگر ریخته شد. به‌طوری که غلظت مونومر و درصد وزنی آغازگر نسبت به مونومر در هر لوله، به ترتیب برابر $4/15455 \text{ mol/L}$ و $0/48\%$ بود. سپس، در بازه‌های زمانی 20 min هر لوله آزمایش از حمام آب گرم خارج و بازدارنده به آن تزریق شد. پس از 3 h آخرین لوله آزمایش از حمام آب خارج شد. در ادامه، محلول موجود در هر لوله آزمایش به دو بخش تقسیم شد. یکی برای بررسی رئولوژیکی و دیگری برای تعیین مقدار درصد تبدیل، که به

جدول ۲- مشخصات مواد اولیه* استفاده شده [۱۰،۱۲،۱۴]

مشخصات		خلوص (%)	کاربرد	فرمول شیمیایی	ماده اولیه
وزن مولی (g/mol)	چگالی (g/cm^3)				
۱۰۰/۱۲	۰/۹۱۵	۹۹	مونومر	$CH_3(CH_2)CCO_2CH_3$	متیل متاکریلات
۱۰۶/۱۶	۰/۸۸۶	۹۷	حلال	$C_6H_4(CH_3)_2$	زایلن
۲۴۲/۲۳	۱/۳۳	۹۸	آغازگر	$[C_6H_5C(O)]_2O_2$	بنزوئیل پراکسید
۱۱۰/۱۱	۱/۳	۹۶	بازدارنده	$C_6H_4(OH)_2$	هیدروکینون

* همه مواد استفاده شده در این پژوهش، از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.



شکل ۱- راکتور لوله‌ای.

روش زیر مشخص شده است:

ابتدا شیشه ساعت خالی و سپس شیشه ساعت به همراه نمونه آماده شده وزن شد. پس از آن، شیشه ساعت مدنظر، مدتی در گرم‌خانه آزمایشگاهی قرار گرفت. سپس با وزن کردن نهایی شیشه ساعت، مقدار درصد تبدیل نمونه مدنظر به‌دست آمد. نتایج و داده‌های تجربی در جدول ۳ آمده است. شایان ذکر است، برای بررسی تکرارپذیری آزمایش‌ها، تمام آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شد. با مقایسه نتایج به‌دست آمده، داده‌ها در جدول ۳ تنظیم شده است. به‌عنوان مثال، برای نمونه ۹ مقدار تبدیل برای سه مرتبه آزمون برابر $55/73$ و $55/86$ و $56/05$ به‌دست آمد که با محاسبه میانگین این مقادیر، مقدار $55/88$ به‌دست آمده است. همچنین، خطای موجود برای این داده‌ها به‌طور تقریبی برابر $0/57\%$ تخمین زده شده است.

بررسی رئولوژیکی محلول داخل راکتور

برای بررسی رئولوژیکی محلول داخل راکتور، از رئومتر Physica MCR 301 استفاده شد. در این پژوهش، منحنی جریان برای بازه گسترده سرعت برش از $0/1 \text{ s}^{-1}$ تا 100 s^{-1} در نظر گرفته شد. گفتنی است، تغییر فاز در رئومتر اتفاق نیفتاده و نیز اندازه‌گیری‌های منحنی جریان سه مرتبه انجام شده است. شکل ۲ رفتار گرانروی به‌دست آمده از رئومتر را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۳ نشان‌دهنده منحنی جریان برای نمونه‌های مختلف است.

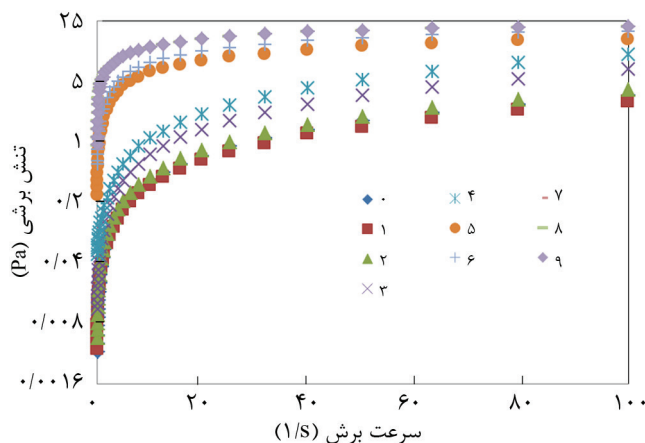
جدول ۳- نتایج تجربی برای به‌دست آوردن درصد تبدیل.

مقدار تبدیل (%)	وزن شیشه ساعت پس از تبخیر (g)	وزن شیشه ساعت با محلول اولیه (g)	وزن شیشه ساعت خالی (g)	طول (m)	زمان اقامت (min)	نمونه
۰	-	-	-	۰	۰	۰
۵/۸۹	۶۷/۹۶	۷۲/۶۰	۶۷/۸۳	۰/۶	۲۰	۱
۱۲/۹۲	۴۳/۳۶	۴۷/۲۹	۴۳/۱۱	۱/۲	۴۰	۲
۲۱/۴۹	۴۷/۱۷	۵۰/۲۵	۴۶/۸۳	۱/۸	۶۰	۳
۳۱/۱۱	۲۹/۴۹	۳۲/۸۸	۲۸/۹۲	۲/۴	۸۰	۴
۴۲/۷۲	۲۸/۸۱	۳۱/۵۳	۲۸/۱۴	۳	۱۰۰	۵
۵۰/۵۵	۳۳/۸۵	۳۶/۳۴	۳۳/۰۹	۳/۶	۱۲۰	۶
۵۵/۰۵	۴۱/۹۶	۴۳/۹۵	۴۱/۲۸	۴/۲	۱۴۰	۷
۵۵/۵۰	۳۸/۱۳	۳۹/۷۸	۳۷/۵۶	۴/۸	۱۶۰	۸
۵۵/۸۸	۳۹/۶۱	۴۱/۵۷	۳۸/۹۲	۵/۴	۱۸۰	۹

آمده است. در این طرح، I نشان‌دهنده آغازگر، I' رادیکال آزاد اولیه، P_n رادیکال آزاد (پلیمر زنده) در طول مولکول n، D_n پلیمر مرده در طول مولکول n، M مونومر، S حلال، Z بازدارنده و f_z نمایانگر بازدارنده بوده که به رادیکال آزاد ختم شده است. گفتنی است، ممان صفرم پلیمر زنده را می‌توان از معادله (۱) محاسبه کرد [۱۱]:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2fk_d C_i}{k_{t0}}} \quad (1)$$

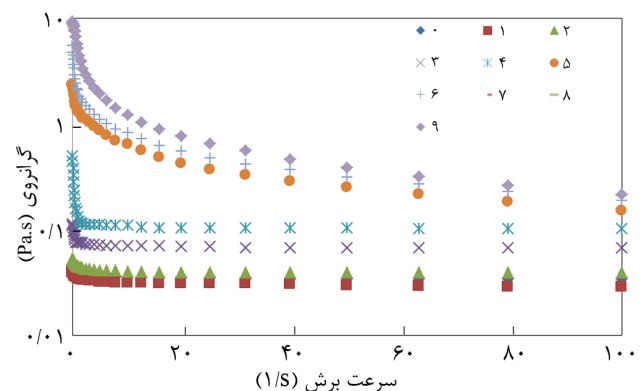
در این معادله، f نشان‌دهنده ضریب اثربخشی آغازگر، k_d ثابت تخریب آغازگر، C_i غلظت آغازگر در محلول واکنش و k_{t0} ثابت اختتام است. ضریب اثربخشی آغازگر (f) نشان‌دهنده کسری از رادیکال‌های آزاد ابتدایی است که در پلیمر شدن آغازی شرکت دارند.



شکل ۳- مقایسه منحنی جریان نمونه‌های مختلف.

سینتیک و سرعت واکنش

در پژوهش حاضر، برای بررسی پلیمر شدن متیل متاکریلات از سازوکار رادیکال آزاد استفاده شده است [۱۵، ۱۶]. پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومر متیل متاکریلات اثر ژل بسیار قوی دارد که در پایان ناحیه تبدیل کم (از حدود ۲۰٪) ظاهر می‌شود. در ناحیه تبدیل میانه (۲۰٪ تا ۶۰٪) اثر ژل کنترل‌کننده رفتار سامانه است [۱۷]. در پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات در ناحیه تبدیل زیاد (بیش از ۶۰٪) پدیده دیگری با نام اثر شیشه‌ای سبب کاهش شدید ثابت سرعت مرحله انتشار و توقف واکنش‌های پلیمر شدن می‌شود. این موضوع، به دلیل رسیدن دمای انتقال شیشه‌ای محلول به دمای واکنش و جامد شدن محیط واکنش است. در مواردی، پیش از تبدیل کامل مونومر به پلیمر، محیط جامد می‌شود که در این حالت وجود حلال موضوع حیاتی برای ادامه روند حرکتی محلول داخل راکتور است [۱۸]. واکنش‌های موجود در سازوکار رادیکال آزاد پلیمر شدن متیل متاکریلات، در طرح ۱



شکل ۲- رفتار گرانیوی نمونه‌های مختلف.

موازنه جرم

حجم محلول پلیمری ثابت است ($\varepsilon=0$). بنابراین، می‌توان زمان اقامت محلول را برای راکتورهای مختلف با حجم یکسان، برابر در نظر گرفت، یعنی $\bar{t} = \tau_p = \tau_m$.

الگوی جریان قالبی

برای این حالت، موازنه جرم به شکل معادله (۴) نوشته می‌شود [۲۲]:

$$u_z \frac{dC_m}{dz} = r_m \quad (4)$$

با جاگذاری معادله سرعت واکنش در معادله (۴)، معادله (۵) به دست می‌آید:

$$u_z \frac{dC_m}{dz} = -(8.35836 \times 10^{-5}) C_m \quad (5)$$

با انتگرال‌گیری و ساده‌سازی معادله (۵)، معادله (۶) به دست می‌آید:

$$C_m = C_{m0} \exp\left\{-\frac{8.35836 \times 10^{-5}}{u_z} L\right\} \quad (6)$$

همان‌طور که پیش‌تر هم گفته شد، می‌توان نسبت فاصله به سرعت را برابر زمان اقامت قرارداد ($\bar{t} = \frac{L}{u_z}$)، پس معادله (۶) به معادله (۷) تغییر می‌کند:

$$C_m = C_{m0} \exp\left[-(8.35836 \times 10^{-5}) \tau_p\right] \quad (7)$$

در نهایت، با جاگذاری مقادیر زمان اقامت و غلظت ورودی مونومر، غلظت خروجی مونومر از راکتور به ترتیب زیر به دست می‌آید:

$$C_m = 4.15455 \exp\left[-(8.35836 \times 10^{-5}) 10800\right] = 1.68455 \text{ mol/L}$$

بنابراین، درصد تبدیل برای حالت قالبی به روش زیر به دست می‌آید [۲۳]:

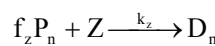
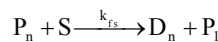
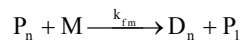
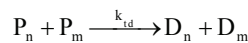
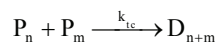
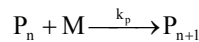
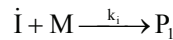
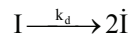
جدول ۵- معادله‌های اثر ژل و اثر شیشه‌ای.

$$k_p = k_{p0} / (1 + k_{p0} \lambda_0 / Bk_{op})$$

$$B = \exp\left(\frac{2.303(1 - \phi_p)}{0.168 - 8.21 \times 10^{-6}(T - 387)^2 + 0.03(1 - \phi_p)}\right)$$

$$k_{op} = 3.023 \times 10^{13} \exp(-1.17 \times 10^5 / RT)$$

واکنش‌های شروع



واکنش‌های شروع

واکنش انتشار

واکنش‌های اختتام

به روش ترکیب

به روش تسهیم نامناسب

واکنش‌های انتقال

به مونومر

به حلال

واکنش بازدارنده

طرح ۱- سازوکار رادیکال آزاد پلیمرشدن متیل متاکریلات.

در پلیمرشدن متیل متاکریلات، این اثر از اثر نفوذ در سرعت انتشار مهم‌تر و حساس‌تر است. در پژوهش حاضر، از آغازگر بنزوئیل پراکسید استفاده شد که مقدار اثربخشی آن ۱ است [۱۹]. براساس سازوکار گفته شده، سینتیک و سرعت واکنش به کمک معادله (۲) بیان می‌شود [۸]:

$$r_m = -(k_p + k_{fm}) C_m \lambda_0 \quad (2)$$

ثابت‌های موجود در معادله‌های سرعت واکنش در جدول ۴ و معادله‌های شدت اثر ژل و شیشه‌ای در جدول ۵ آمده است [۲۰، ۲۱]. به‌طوری که در معادله‌های جدول ۵، ϕ_p نمایانگر کسر حجمی پلیمر است. در نهایت، با محاسبه ثابت‌های موجود در معادله سرعت واکنش و جاگذاری آنها در آن، این معادله به شکل معادله (۳) به دست می‌آید:

$$r_m = (8.35836 \times 10^{-5}) C_m \text{ mol/L.s} \quad (3)$$

جدول ۴- ثابت‌های سینتیک و سرعت واکنش‌ها [۱۶-۱۴].

$$k_d = 1.58 \times 10^{15} \exp(-1.2874 \times 10^5 / RT)$$

$$k_{p0} = 7 \times 10^6 \exp(-2.633 \times 10^4 / RT)$$

$$k_{t0} = 1.76 \times 10^9 \exp(-1.704 \times 10^4 / RT)$$

$$k_{fm} = 4.661 \times 10^9 \exp(-7.447 \times 10^4 / RT)$$

$$R = 8.314$$

پیروی می‌کند.

در این حالت، موازنه جرم به شکل معادله (۱۰) نوشته می‌شود [۲۴]:

$$D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial z^2} \right) - u_z(r) \frac{\partial C_x}{\partial z} = -r_x \quad (10)$$

با ضرب کردن جمله t/R^2 در معادله (۱۰)، معادله (۱۱) به دست می‌آید:

$$\frac{D \bar{t}}{R^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial z^2} \right) - \frac{\bar{t}}{R^2} u_z(r) \frac{\partial C_x}{\partial z} = -r_x \frac{\bar{t}}{R^2} \quad (11)$$

در این معادله، D نمایانگر ضریب پراکندگی یا پخش محوری است. برای سیالات نیوتنی مثل آب در حالتی که جریان آرام است، این ضریب برابر با همان ضریب نفوذ مولکولی و تقریباً $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ است. ولی برای سیالات غیرنیوتنی، مثل سیالات شبه‌پلاستیک، مقدار آن از $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ بزرگ‌تر است [۲۵]. کارهای مختلفی برای اندازه‌گیری این ضریب برای محلول‌های پلیمری در یک لوله با جریان آرام انجام شده [۲۶-۲۸]، به طوری که بازه تغییرات آن از $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ تا $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ در نظر گرفته شده است. برای مدل مدنظر در پژوهش حاضر، این ضریب بین $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ تا $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ است که در نهایت برابر $1/532 \times 10^{-9}$ تخمین زده شده است [۲۹]. برای جمله Dt/R^2 نیز آزمون‌هایی انجام شده و نتایج زیر به دست آمده است [۳۰]:

۱- اگر $Dt/R^2 < 3 \times 10^{-3}$ باشد، آنگاه می‌توان از جمله نفوذ در جهت شعاع صرف نظر کرد.

۲- اگر $Dt/R^2 > 3 \times 10^{-3}$ باشد، آنگاه نمی‌توان از جمله نفوذ در جهت شعاع صرف نظر کرد.

از آنجا که در راکتور مدنظر، $\frac{Dt}{R^2} = \frac{1/532 \times 10^{-9} (10.800)}{(0.16)^2} = 0.10646 > 3 \times 10^{-3}$ است، پس نمی‌توان از نفوذ شعاعی چشم‌پوشی کرد. در این حالت با بی‌بعد کردن معادله در جهت شعاع و طول لوله به کمک تغییر متغیرهای $\bar{r} = \frac{r}{R}$ و $\bar{z} = \frac{z}{L}$ می‌توان با ساده‌سازی از جمله نفوذ در جهت محور چشم‌پوشی کرد.

برای این کار، معادله (۱۱) به شکل معادله (۱۲) نوشته می‌شود:

$$\frac{D}{R^2} \left(\frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial C_m}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial \bar{r}^2} + \left(\frac{R}{L} \right)^2 \frac{\partial^2 C_m}{\partial \bar{z}^2} \right) - \frac{u_z(\bar{r})}{R^2} \frac{\partial C_m}{\partial \bar{z}} = -r_m \quad (12)$$

با توجه به اینکه نسبت $(R/L)^2$ بسیار کوچک است $\left(\left(\frac{R}{L} \right)^2 = \left(\frac{0.16}{5.4} \right)^2 = 8.7 \times 10^{-6} \right)$ ، می‌توان معادله (۱۲) را به شکل معادله (۱۳) ساده کرد:

$$X_p = \frac{C_{m0} - C_m}{C_{m0}} \times 100 = \frac{4.15455 - 1.68455}{4.15455} \times 100 = 59.45$$

با همین روند می‌توان غلظت و درصد تبدیل را برای هر مقطع (طول‌های مختلف راکتور) به دست آورد.

الگوی جریان مخلوط‌شونده

رابطه بین غلظت، سرعت واکنش و زمان اقامت برای راکتور مخلوط‌شونده در حجم ثابت به شکل معادله (۸) است [۲۳]:

$$\tau_m = \frac{C_{m0} - C_m}{-r_m} \quad (8)$$

با جاگذاری معادله سرعت واکنش در معادله (۸)، معادله (۹) به دست می‌آید:

$$\tau_m = \frac{C_{m0} - C_m}{(8.35836 \times 10^{-5}) C_m} \quad (9)$$

در نهایت، با جاگذاری مقادیر زمان اقامت و غلظت ورودی مونومر، غلظت خروجی مونومر از راکتور به ترتیب زیر به دست می‌آید:

$$10800 = \frac{4.15455 - C_m}{(8.35836 \times 10^{-5}) C_m} \rightarrow C_m = 2.18349 \text{ mol/L}$$

بنابراین، مقدار تبدیل برای حالت مخلوط‌شونده برابر ۴۷/۴۴٪ به دست می‌آید. با همین روند می‌توان غلظت و درصد تبدیل را برای هر مقطع (طول‌های مختلف راکتور) به دست آورد.

الگوی جریان آرام

در این حالت، معادله موازنه جرم با استفاده از فرضیه‌های زیر انجام می‌شود:

- جریان دوبعدی و متقارن محوری است.
- شرایط واکنش و جریان به حالت پایاست.
- شرط عدم لغزش محلول در دیواره راکتور موجود است.
- واکنش گرمازا است، ولی به کمک آب جاری در پوشش راکتور، دمای داخلی راکتور ثابت می‌ماند.
- مونومر از قانون نفوذ فیک پیروی می‌کند و پلیمر نفوذ نمی‌کند.
- سرعت شعاعی صفر است.
- گرانیوی محلول تابع دما، غلظت، وزن مولکولی و سرعت برش است.
- محلول داخل راکتور غیرنیوتنی است و از مدل رئولوژیکی توانی

$$1.532 \times 10^{-9} \left(\frac{1}{(i-1)\Delta r} \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta r} + \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta r)^2} \right) - \bar{u} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{(i-1)\Delta r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta z} - (8.35836 \times 10^{-5}) C_{i,j} = 0 \quad (19)$$

گفتنی است، شماره‌های i و j هر دو از عدد ۱ شروع شدند. مشاهده می‌شود، با استفاده از این روش، معادله دیفرانسیل موجود از موازنه جرم، به معادله‌ای جبری تبدیل شده که به آن معادله تفاضلی گفته می‌شود. در نهایت برای کل راکتور، یک دستگاه معادله‌های جبری به دست می‌آید که برای حل این دستگاه از نرم‌افزار MATLAB R2012a استفاده شد. مشاهده می‌شود، در هر مقطع راکتور برای هر گره، یک غلظت مشخص به دست آمده است. بنابراین، در حالت کلی برای به دست آوردن غلظت مونومر در هر طول باید یک غلظت متوسط در نظر گرفت [۲۷]:

$$\bar{C}_m(z) = \frac{1}{\bar{u}A} \int_0^R C_m(r,z) u_z(r) 2\pi r dr \quad (20)$$

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از مدل سازی

نتایج به دست آمده از مدل سازی و برنامه نویسی به کمک شکل‌ها نشان داده شده‌اند. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نشان‌دهنده توزیع محوری درصد تبدیل در حالت قالبی و مخلوط‌شونده هستند. همچنین، توزیع شعاعی و محوری درصد تبدیل برای حالت جریان آرام به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است.

تعیین نوع و توزیع سرعت محلول داخل راکتور

همان‌طور که از شکل ۲ مشخص است، با افزایش سرعت برش، گرانروی همه نمونه‌ها به طور نمایی کاهش می‌یابد. در این حالت مشخص می‌شود، محلول پلی‌متیل متاکریلات داخل راکتور به شکل شبه پلاستیک است. افزون بر این مشاهده می‌شود، با افزایش درصد تبدیل در طول راکتور، گرانروی محلول به طور نمایی افزایش می‌یابد. برای تعیین توزیع سرعت محلول داخل راکتور، می‌توان از مدل‌های رئولوژیکی استفاده کرد. در حالت کلی، تعیین معادله توزیع سرعت با استفاده از مدل توانی امکان‌پذیر و آسان‌تر از سایر مدل‌هاست. نحوه کار برای مدل توانی به این روش است که می‌توان با انتگرال‌گیری و

$$\frac{D}{R^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} \right) - \frac{u_z(r)}{R^2} \frac{\partial C_m}{\partial z} = -r_m \quad (13)$$

در نهایت با برگرداندن متغیرهای قبلی، معادله موازنه جرم را می‌توان به شکل معادله (۱۴) نوشت:

$$D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} \right) - u_z(r) \frac{\partial C_m}{\partial z} = -r_m \quad (14)$$

شرایط مرزی استفاده شده برای حل این معادله دیفرانسیل عبارت‌اند از:
- راکتور به شکل متقارن محوری است.
- غلظت مونومر در دیواره صفر است، چون زمان اقامت محلول در دیواره بسیار زیاد و زمان واکنش بی‌نهایت است که باعث می‌شود، همه مونومر موجود به پلیمر تبدیل شود.
- غلظت در ابتدای راکتور برابر با غلظت ورودی است.
به عبارت دیگر:

$$B.C.1) @ r = 0, \frac{\partial C_m}{\partial r} = 0 \quad (15)$$

$$B.C.2) @ r = R = 0.016, C_m = C_{m,w} = 0 \quad (16)$$

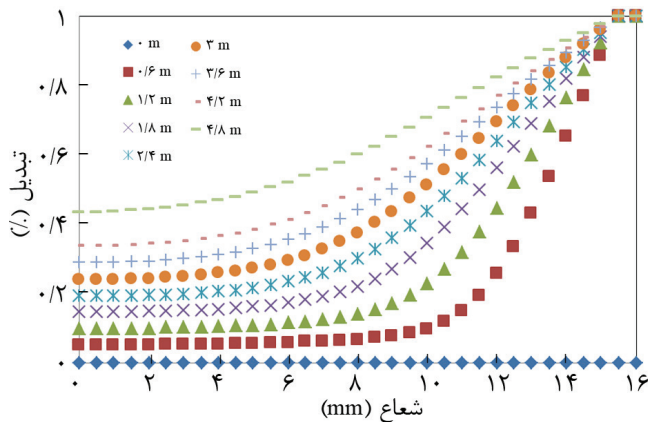
$$B.C.3) @ z = 0, C_m = C_{m0} = 4.15455 \text{ mol/L} \quad (17)$$

حل معادله موازنه جرم حالت جریان آرام و تعیین توزیع غلظت

برای حل معادله دیفرانسیل جزئی مدنظر از روش عددی تفاضل‌های محدود استفاده شده است. برای این کار، ابتدا باید فضای محاسباتی را شبکه‌بندی کرد. بنابراین، با توجه به جهت‌های موجود که در اینجا دو جهت شعاعی و محوری هستند، گام‌های $\Delta_r = 0.0005$ و $\Delta_z = 0.01$ و شماره‌های i و j انتخاب شدند. در واقع، طول راکتور به 540 بخش و شعاع آن به 32 بخش تقسیم شده است. با جاگذاری معادله سرعت واکنش، معادله توزیع سرعت و ضریب D در معادله (۱۴)، معادله (۱۸) به دست می‌آید:

$$1.532 \times 10^{-9} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} \right) - \bar{u} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \frac{\partial C_m}{\partial z} = (8.35836 \times 10^{-5}) C_m \quad (18)$$

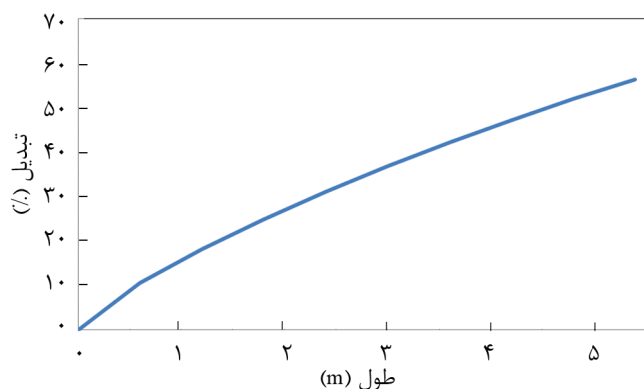
سپس، با استفاده از تقریب مشتق‌ها (تفاضل مرکزی برای شعاع و تفاضل پس‌رو برای محور) و استفاده از روش ضمنی، گسسته‌سازی معادله انجام می‌شود:



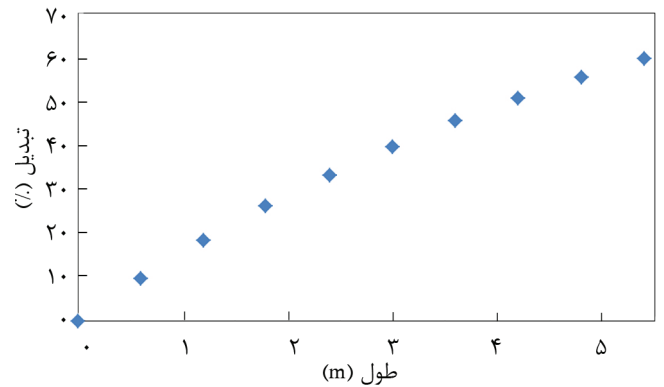
شکل ۶- تغییرات شعاعی درصد تبدیل در حالت جریان آرام برای طول‌های مختلف راکتور.

است. این موضوع بدین معناست که رفتار محلول در ورودی راکتور شبه‌نیوتنی است. بنابراین، می‌توان معادله توزیع سرعت در ورودی را سهمی‌شکل در نظر گرفت. برای نمونه‌های بعدی و با افزایش درصد تبدیل (پیشرفت در طول راکتور)، پارامتر n در حال کاهش است. این بدان معنی است که با حرکت در طول راکتور، رفتار محلول پلی‌متیل متاکریلات غیرنیوتنی‌تر می‌شود.

از طرفی، برای سیالات غیرنیوتنی در جریان آرام در لوله، هر چه پارامتر n مدل توانی به صفر نزدیک‌تر باشد، رفتار جریان به حالت قالبی نزدیک‌تر است [۳۱]. بنابراین می‌توان گفت، با پیشرفت در طول راکتور و افزایش درصد تبدیل، جریان در راکتور به حالت قالبی نزدیک می‌شود. در آخرین نمونه (خروجی راکتور) با n برابر ۰٫۳۴۹۲، الگوی جریان محلول پلی‌متیل متاکریلات نسبت به سایر بخش‌ها بیشترین شباهت را به الگوی قالبی دارد. البته گفتنی است، الگوی حرکت محلول داخل راکتور، حتی در انتهای راکتور، هیچ‌گاه به‌شکل قالبی نمی‌شود. همچنین، نتایج جدول ۶ بیانگر این است که



شکل ۷- تغییرات محوری درصد تبدیل در حالت جریان آرام.



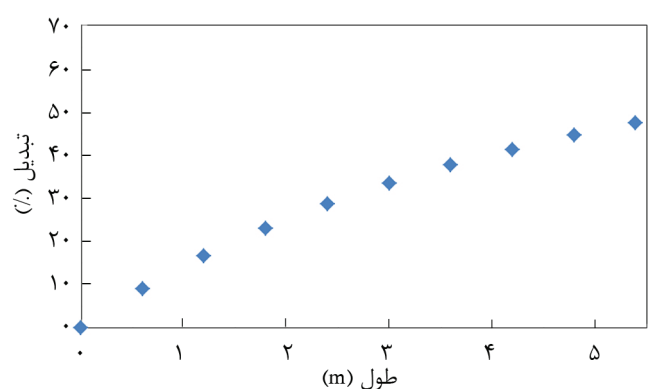
شکل ۴- تغییرات محوری درصد تبدیل در حالت جریان قالبی.

ساده‌سازی معادله آن، به معادله توزیع سرعت دست یافت [۵]:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n = K \left| \frac{du_z}{dr} \right|^{n-1} \left(\frac{du_z}{dr} \right) \Rightarrow u_z = \frac{n}{n+1} \left(\frac{\tau R}{2KL} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (21)$$

$$R \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] = \bar{u} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]$$

برای محاسبه پارامترهای تنظیم‌شدنی مدل توانی، رابطه این مدل با داده‌ها و منحنی‌های جریان به‌دست آمده و برازش شده است. برای این کار از نرم‌افزار MATLAB R2012a استفاده شد. پارامترهای محاسبه شده برای مدل توانی در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشخص است، در مدل توانی پارامتر n برای همه نمونه‌ها کمتر از ۱ است که می‌توان گفت، محلول پلی‌متیل متاکریلات موجود در راکتور لوله‌ای به شکل شبه‌لاستیک است. نتیجه به‌دست‌آمده برای نوع محلول پلی‌متیل متاکریلات از پارامترهای جدول ۳ با نتایج حاصل از شکل ۲ با هم یکسان‌اند که از این نکته می‌توان نتیجه گرفت، برازش منحنی برای مدل توانی به‌خوبی انجام شده است. در این مدل، پارامتر n برای نمونه ۰ بسیار به ۱ نزدیک



شکل ۵- تغییرات محوری درصد تبدیل در حالت جریان مخلوط‌شونده.

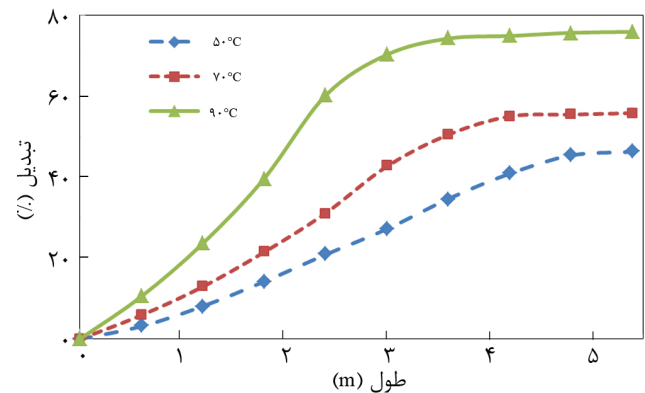
جدول ۶- نتایج حاصل از برازش منحنی‌ها برای مدل توانی.

نمونه	تبدیل (%)	پارامترهای تنظیم‌شدنی مدل توانی		ضریب رگرسیون
		K	n	
۰	۰	۰/۳۵۸۷	۰/۹۸۸۹	۰/۹۹۹۹
۱	۱/۸۱	۰/۰۵۹۰	۰/۹۴۷۹	۰/۹۹۹۹
۲	۶/۲۰	۰/۰۵۴۷۵	۰/۹۱۲۷	۰/۹۹۹۹
۳	۱۷/۰۶	۰/۱۱۹۶	۰/۸۵۳۹	۰/۹۹۹۸
۴	۳۰/۵۷	۰/۲۷۳۳	۰/۷۳۴۱	۰/۹۹۹۲
۵	۴۲/۷۲	۱/۷۱۲	۰/۵۱۲۳	۰/۹۹۹۴
۶	۵۰/۵۵	۲/۴۱۷	۰/۴۷۶۸	۰/۹۹۹۴
۷	۵۵/۰۵	۴/۹۸۴	۰/۳۶۳۵	۰/۹۹۹۱
۸	۵۵/۵۰	۵/۱۱۲	۰/۳۵۴۳	۰/۹۹۹۱
۹	۵۵/۸۸	۵/۲	۰/۳۴۹۲	۰/۹۹۹۱

در مدل توانی، پارامتر K با افزایش درصد تبدیل افزایش می‌یابد و از آنجا که این پارامتر به نوعی نمایانگر مقاومت سیال در برابر تنش است، می‌توان نتیجه گرفت، سیال با افزایش درصد تبدیل گرانشی‌تر می‌شود.

اثر دما بر مقدار درصد تبدیل

آزمون انجام شده در بخش تجربی، با تغییر ۲۰ درجه در دما یعنی برای دو دمای ۵۰°C و ۹۰°C با حفظ سایر شرایط تکرار شده و اثر دما بر درصد تبدیل راکتور مدنظر به دست آمده است. نتایج حاصل از این آزمون‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل مشخص است، با افزایش دمای واکنش، شیب نمودار درصد تبدیل یا به عبارت دیگر سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود، با افزایش دمای واکنش، وقوع اثر ژل به تعویق می‌افتد.



شکل ۸- اثر دما بر درصد تبدیل راکتور.

اثر درصد وزنی آغازگر بر مقدار درصد تبدیل

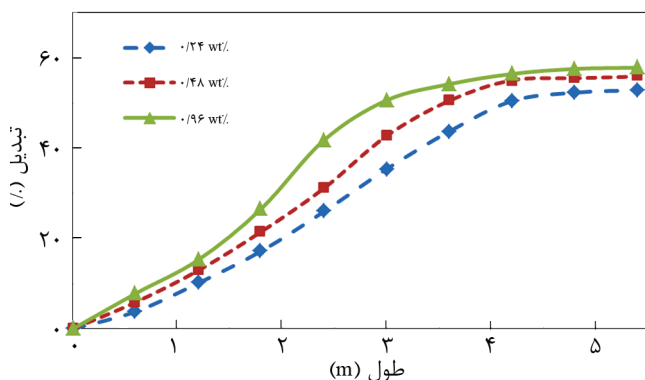
بار دیگر آزمون انجام شده در بخش تجربی، با تغییر درصد وزنی آغازگر یعنی برای دو مقدار ۰/۲۴ و ۰/۹۶٪ آغازگر، با حفظ سایر شرایط تکرار شده و اثر درصد وزنی آغازگر روی درصد تبدیل به دست آمده است. نتایج به دست آمده از این آزمون‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. مانند حالت پیش، همان‌طور که از این شکل مشخص است، با افزایش درصد وزنی آغازگر، شیب نمودار درصد تبدیل، یا به عبارت دیگر سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی آغازگر وقوع اثر ژل به تعویق می‌افتد.

اثر غلظت مونومر بر مقدار درصد تبدیل

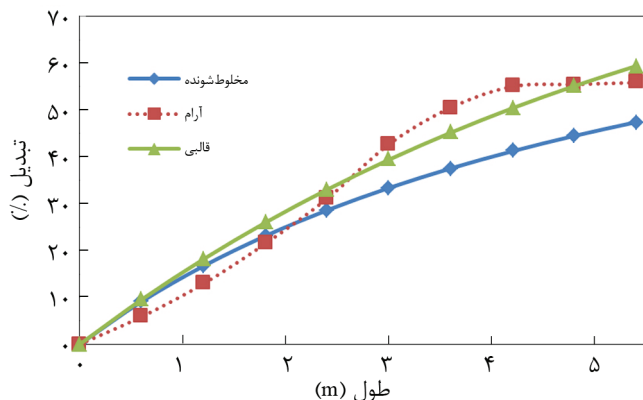
بار دیگر آزمون انجام شده در بخش تجربی، با تغییر غلظت مونومر و حفظ سایر شرایط، تکرار شده و اثر غلظت مونومر یا به عبارت دیگر، اثر مقدار حلال بر درصد تبدیل به دست آمده است. از آنجا که حجم محلول ثابت و برابر ۱۱ mL است، تغییر مونومر، تغییر حلال است. یعنی می‌توان اثر مقدار حلال را روی مقدار درصد تبدیل به دست آورد. شکل ۱۰ نشان‌دهنده توزیع درصد تبدیل در مقدارهای مختلف غلظت مونومر یا به عبارتی دیگر، مقدارهای مختلف حلال است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، افزایش حلال یا کاهش غلظت مونومر، باعث کاهش وقوع اثر ژل می‌شود. وجود حلال، باعث یکنواخت‌تر شدن توزیع درصد تبدیل می‌شود. از سوی دیگر، در این شکل مشاهده می‌شود، هر چه غلظت مونومر بیشتر باشد، مقدار درصد تبدیل به دست آمده بیشتر است.

اثر اندازه شعاع راکتور بر مقدار درصد تبدیل

مزیت‌های مدل‌سازی اینجا آشکار می‌شود، به طوری که بدون صرف هزینه برای ساخت راکتور لوله‌ای با شعاع‌های مختلف، می‌توان اثر این پارامتر را روی مقدار درصد تبدیل بررسی کرد. شکل ۱۱



شکل ۹- اثر درصد وزنی آغازگر بر درصد تبدیل راکتور.



شکل ۱۲- مقایسه راکتور در سه حالت جریان قالبی، مخلوط‌شونده و آرام.

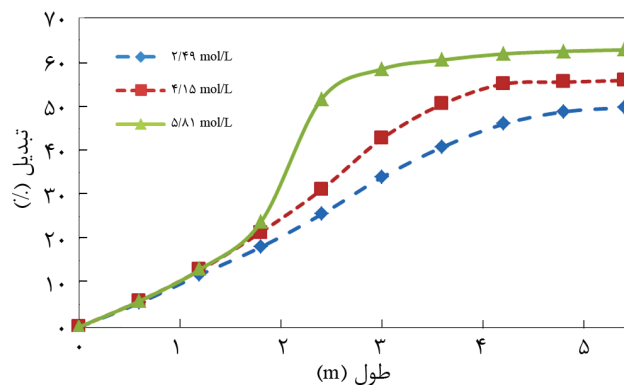
در سه حالت جریان قالبی، مخلوط‌شونده و آرام با یکدیگر مقایسه کرد. شکل ۱۲ نشان‌دهنده این مقایسه است. همان‌طور از این شکل مشخص است:

- بیشترین درصد تبدیل نهایی برای حالت قالبی و کمترین آن برای حالت مخلوط‌شونده است.
- درصد تبدیل نهایی راکتور در حالت جریان آرام بین حالت قالبی و مخلوط‌شونده است.
- برای حالت جریان آرام، در ابتدای راکتور، درصد تبدیل از حالت مخلوط‌شونده کمتر است و با پیش‌رفتن در طول راکتور، درصد تبدیل مدنظر به درصد تبدیل حالت قالبی نزدیک می‌شود.

بررسی دقت مدل‌سازی

با مقایسه نتایج به‌دست آمده برای توزیع درصد تبدیل در دو حالت مدل‌سازی و تجربی، می‌توان دقت مدل‌سازی را بررسی کرد. برای این کار می‌توان از خطاهای آماری استفاده کرد که در جدول ۷ آمده است. همچنین، شکل ۱۳ به‌طور کلی نشان‌دهنده این مقایسه است. همان‌طور که از این شکل مشخص است، دقت مدل‌سازی تقریباً قابل قبول است، به‌ویژه برای درصد تبدیل خروجی که مقدار به‌دست آمده از مدل‌سازی (۵۶/۴۷) به مقدار تجربی موجود (۵۵/۸۸)، بسیار نزدیک است. ولی همان‌طور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، مقدار میانگین درصد مطلق خطای نسبی تقریباً زیاد است جدول ۷- خطاهای آماری برای مقایسه توزیع درصد تبدیل در دو حالت مدل‌سازی و تجربی.

میانگین درصد مطلق خطای نسبی	میانگین درصد خطای نسبی	انحراف معیار	رگرسیون
۱۸/۸۹۷۳۱	-۸/۷۵۱۸۶	۰/۳۱۵۹۳	۰/۹۴۳۸۴

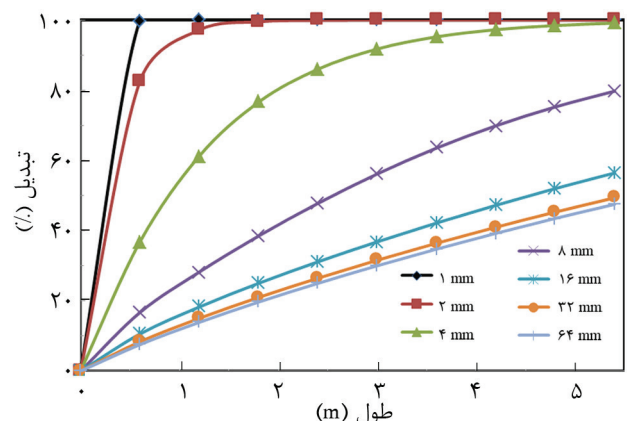


شکل ۱۰- توزیع درصد تبدیل در مقادیر مختلف غلظت مونومر یا مقادیر مختلف حلال.

نشان‌دهنده توزیع درصد تبدیل برای راکتور با شعاع‌های مختلف است. با توجه به نتایج در این شکل، کاهش شعاع باعث افزایش مقدار درصد تبدیل شده است. همچنین مشاهده می‌شود، اثر افزایش شعاع بر مقدار درصد تبدیل نسبت به کاهش این پارامتر ناچیز است. افزون بر این، کاهش شعاع باعث نایکنواختی یا نمایی شدن توزیع درصد تبدیل شده است، به‌طوری که افزایش شعاع توزیع درصد تبدیل را یکنواخت‌تر می‌کند. همان‌طور که گفته شد، راکتور مدنظر هم‌دماست، یعنی توزیع محوری و شعاعی دما وجود ندارد. بنابراین واضح است، دلیل کاهش مقدار درصد تبدیل با افزایش شعاع به دمای واکنش بستگی ندارد. به‌عبارت دیگر، افزایش شعاع راکتور باعث افزایش سرعت و در نتیجه کاهش زمان اقامت و در نهایت کاهش مقدار درصد تبدیل محلول راکتور می‌شود.

مقایسه راکتور در سه حالت جریان قالبی، مخلوط‌شونده و آرام

به کمک نتایج به‌دست‌آمده از بخش‌های پیشین می‌توان راکتور را

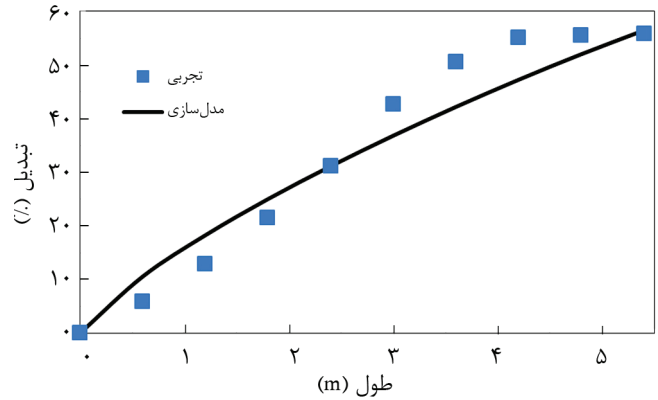


شکل ۱۱- توزیع درصد تبدیل برای راکتور لوله‌ای با شعاع‌های مختلف.

دما بیش از حد باشد، چرا که باعث غیرقابل کنترل شدن واکنش می‌شود. از این رو، دمای واکنش پلیمر شدن متیل متاکریلات در بازه مطلوب 60°C تا 80°C پیشنهاد می‌شود.

اختصارات

A	سطح مقطع (m^2)
C_m	غلظت مونومر (mol/L)
C_{m0}	غلظت ورودی مونومر (mol/L)
C_i	غلظت آغازگر (mol/L)
$C_{m,w}$	غلظت مونومر در دیواره (mol/L)
\bar{C}_m	غلظت متوسط مونومر در هر مقطع (mol/L)
D	ضریب پراکندگی محوری (m^2/s)
D_l	ضریب نفوذ مولکولی (m^2/s)
D_n	پلیمر مرده با طول مولکول n، بی‌بعد
f	ضریب اثربخشی آغازگر، بی‌بعد
f_z	مولکول بازدارنده که به رادیکال آزاد ختم شده، بی‌بعد
i	شمارنده برای جهت شعاعی، بی‌بعد
I	آغازگر، بی‌بعد
\dot{I}	رادیکال آزاد اولیه، بی‌بعد
j	شمارنده برای جهت محوری، بی‌بعد
K	ضریب پایداری، متغیر
K	ثابت سرعت واکنش ($1/\text{s}$)
K_d	ثابت سرعت برای تجزیه آغازگر ($1/\text{s}$)
K_{fm}	ثابت سرعت برای انتقال به مونومر ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)
k_p	ثابت سرعت برای انتشار رادیکال آزاد ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)
K_{p0}	ثابت سرعت آغازی برای انتشار رادیکال آزاد ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)
K_{t0}	ثابت سرعت آغازی برای اختتام ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)
k_{op}	پارامتر معادله اثر ژل ($1/\text{s}$)
L	طول راکتور (m)
M	مونومر، بی‌بعد
M_w	وزن مولکولی (g/mol)
n	شاخص رفتار سیال در مدل توانی، بی‌بعد
P	فشار (atm)
P_n	رادیکال آزاد (پلیمر زنده) با طول n، بی‌بعد
Q	سرعت جریان ورودی خوراک (m^3/s)
\bar{r}	پارامتر شعاعی، بی‌بعد
r_m	سرعت واکنش پلیمر شدن (mol/L.s)
R	شعاع راکتور (m)
R	ثابت جهانی گازها (kJ/Kmol)



شکل ۱۳- مقایسه توزیع درصد تبدیل در دو حالت تجربی و مدل‌سازی.

که یکی از نقص‌های مدل‌سازی است، به طوری که اثرهای ژل و شیشه‌ای را در نظر نگرفته است. به عبارت دیگر، توزیع درصد تبدیل در مدل‌سازی تقریباً یکنواخت است، ولی این توزیع در حالت واقعی (تجربی) این گونه نیست.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، رئولوژی محلول راکتور لوله‌ای که در آن پلیمر شدن متیل متاکریلات انجام شده، بررسی و با انجام برازش منحنی جریان، مقدار پارامتر n مدل توانی محلول داخل راکتور در بازه 0.9889 تا 0.3492 معین شد. سپس با استفاده از این مقادیر، راکتور مدل‌سازی شد. نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد، محلول پلی‌متیل متاکریلات داخل راکتور به حالت شبه پلاستیک است. همچنین، توزیع سرعت با افزایش درصد تبدیل و حرکت در طول راکتور، از توزیع سهمی شکل شروع شده و به الگوی قالبی نزدیک می‌شود، ولی هرگز به الگوی قالبی نمی‌رسد. سایر نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، مقدار درصد تبدیل راکتور با دمای واکنش، درصد وزنی آغازگر و غلظت مونومر، نسبت مستقیم و با اندازه شعاع راکتور نسبت عکس دارد. به طوری که اثر دما و شعاع راکتور نسبت به سایر متغیرها بیشتر است. افزون بر این، افزایش مقدار حلال یا کاهش غلظت مونومر باعث کاهش وقوع اثر ژل می‌شود. درصد تبدیل نهایی راکتور در حالت جریان آرام از حالت قالبی کمتر است، ولی با توجه به هزینه بر بودن ایجاد جریان قالبی، پیشنهاد می‌شود، الگوی جریان به شکل آرام در نظر گرفته شود. همچنین، برای دستیابی به مقدار درصد تبدیل زیاد، به منظور صرفه‌جویی در مواد و هزینه دستگاه‌ها، پیشنهاد می‌شود، دمای واکنش افزایش داده شود و مقادیر آغازگر و مونومر و شعاع راکتور تغییر نکنند. ولی نباید افزایش

Z	بازدارنده، بی بعد	S	حلال، بی بعد
ε	پارامتر تغییر حجم، بی بعد	\bar{t}	زمان اقامت (s)
ϕ_π	کسر حجمی پلیمر، بی بعد	T	دما (°C)
λ_0	ممان صفرم پلیمر زنده، بی بعد	U_z	سرعت محوری (m/s)
τ	تنش برشی (Pa)	U_{max}	بیشینه سرعت محوری (m/s)
τ_μ	زمان اقامت یا پرشدن راکتور مخلوط‌شونده (s)	\bar{u}	متوسط سرعت محوری (m/s)
τ_π	زمان اقامت یا پرشدن راکتور قالبی (s)	X	درصد تبدیل راکتور جریان آرام، بی بعد
$\dot{\gamma}$	سرعت برش (1/s)	X_m	درصد تبدیل راکتور مخلوط‌شونده، بی بعد
		X_p	درصد تبدیل راکتور قالبی، بی بعد
		\bar{z}	پارامتر بی بعد محوری، بی بعد

مراجع

- Walker R., Chemical Reaction and Diffusion in a Catalytic Tubular Reactor, *Phys. Fluid.*, **4**, 1211-1216, 2004.
- Silvia Curteanu V.B. and Lisa C., Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Modeling and Simulation by Moment Generating Function, *Iran. Polym. J.*, **7**, 225-233, 1998.
- Silvares A.F., Nascimento C.A., Oliveros E., Bossmann S.H., and Braun A.M., Optimization of the Photochemically Initiated Polymerization of Methyl Methacrylate, *Chem. Eng. Proc.*, **45**, 1001-1010, 2006.
- Lynn S. and Huff J.E., Polymerization in a Tubular Reactor, *AIChE J.*, **17**, 475-481, 1971.
- Chen C. and Nauman E., Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 179-188, 1989.
- Baillagou P.E. and Soong D.S., Free-Radical Polymerization of MethylMethacrylate in Tubular Reactors, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 212-231, 1985.
- Banu I., Modeling and Optimization of Tubular Polymerization Reactors, Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.
- Fan S., Gretton-Watson S., Steinke J., and Alpay E., Polymerisation of Methyl Methacrylate in a Pilot-Scale Tubular Reactor: Modelling and Experimental Studies, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 2479-2490, 2003.
- Fleury P.A., Meyer T., and Renken A., Solution Polymerization of Methyl-Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2597-2602, 1992.
- Ghosh P., Gupta S.K., and Saraf D., An Experimental Study on Bulk and Solution Polymerization of Methyl Methacrylate with Responses to Step Changes in Temperature, *Chem. Eng. J.*, **70**, 25-35, 1998.
- Louie B.M., Carratt G.M., and Soong D.S., Modeling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3985-4012, 1985.
- Rafizadeh M., Non-isothermal Modelling of Solution Polymerization of Methyl Methacrylate for Control Purposes, *Iran. Polym. J.*, **10**, 251-263, 2001.
- Scorah M., Dhib R., and Penlidis A., Modelling of Free Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate by a Tetrafunctional Initiator, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4827-4859, 2006.
- Perry R.H., Green D.W., and Maloney J.O., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, in *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, 1984.
- Baillagou P. and Soong D., Molecular Weight Distribution of Products of Free Radical Nonisothermal Polymerization with Gel Effect. Simulation for Polymerization of Poly(methyl methacrylate), *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 87-104, 1985.
- Pinto J. and Ray W., The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors-VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 715-736, 1995.
- Raghavendran V. and Drzal L., Grafting of Bisphenol-A Polycarbonate and Poly(methyl methacrylate) on to the Surface of Carbon Fibers via Anionic Polymerization, *Comp. Int.*, **9**, 1-23, 2002.
- Trommsdorff E., Kohle H., and Lagally P., Polymerization of

- Methyl Methacrylates, *Makromol. Chem.*, **1**, 169-184, 1948.
19. Tefera, N., Weickert G., and Westerterp K., Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion. II. Development of a Mathematical Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1663-1680, 1997.
 20. Baillagou P. and Soong D., Major Factors Contributing to the Nonlinear Kinetics of Free-Radical Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 75-86, 1985.
 21. Soroush, M. and Kravaris C., Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor: An Experimental Study, *AIChE. J.*, **38**, 1429-1448, 1992.
 22. Nauman E.B., *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*, Wiley, New York, Chapt. 8, 2002.
 23. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, **2**, 1972.
 24. Bird R., Stewart W., and Lightfoot E., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, Chapt. 19, 1960.
 25. Dantas J.A., Pegoraro P.R., and Gut J.A., Determination of the Effective Radial Mass Diffusivity in Tubular Reactors Under Non-Newtonian Laminar Flow Using Residence Time Distribution Data, *Int. J. Heat. Mass. Trans.*, **71**, 18-25, 2014.
 26. Vrentas J.S. and Duda J.L., Diffusion in Polymer-Solvent Systems. III. Construction of Deborah Number Diagrams, *J. Polym. Sci.*, **15**, 441-453, 1977.
 27. Vrentas, J.S. and Duda J.L., Molecular Diffusion in Polymer Solutions, *AIChE. J.*, **25**, 1-24, 1979.
 28. Wyman C. and Carter L., A Numerical Model for Tubular Polymerization Reactors, *AIChE. E. Symp. Ser.*, **7**, 1-16, 1976.
 29. Chen W.C., Lee S.J., and Ho B.C., Diffusion Coefficients of Acrylic Monomers in Poly(methyl methacrylate), *J. Polym. Res.*, **5**, 187-191, 1998.
 30. Merrill L.S. and Hamrin C.E., Conversion and Temperature Profiles for Complex Reactions in Laminar and Plug Flow, *AIChE. J.*, **16**, 194-198, 1970.
 31. Chhabra R.P. and Richardson J.F., *Non-Newtonian Flow: Fundamentals and Engineering Applications*, Butterworth-Heinemann, Chapt. 3, 1999.