

BERECHNUNG DER TEILUMSÄTZE DER MONOMEREN, DER MITTLEREN ZUSAMMENSETZUNG UND DES MITTLEREN POLYMERISATIONSGRADES DES COPOLYMEREN SOWIE DER OPTIMALEN SEITENEINSPEISUNG

R.THIELE und D.HERBRICH

Ingenieurhochschule Köthen und Erdölverarbeitungswerk Schwedt, DDR

Eingegangen am 21. Oktober 1975

Die Berechnungsgrundlagen für die Teilumsätze, den mittleren Polymerisationsgrad und die mittlere Zusammensetzung von Copolymerisaten, die in Rührreaktorkaskaden mit beliebiger Seiteneinspeisung und beliebig unterschiedlichen Kesselgrößen erzeugt werden, sind dargestellt und entsprechende Berechnungsbeispiele für den Einfluß der Kesselzahl, der Kesselgrößenverhältnisse und der Zulaufkonzentrationen auf den Reaktionsablauf angegeben. Die Erzeugung von Copolymeren mit vorgegebenem Polymerisationsgrad und vorgegebener mittlerer Zusammensetzung wird als Optimalproblem behandelt.

Bei einer Copolymerisation reagieren zwei oder mehrere Monomere (A, B, ...) in einem stochastischen Prozeß zu langen Molekülketten. Das Reaktionsschema einer binären Copolymerisation¹ ist in Tabelle I dargestellt. In den beiden Startreaktionen werden zwei verschiedenartig aktive Produkte mit der Kettenlänge 1 (eine Monomereinheit) gebildet, die in vier verschiedenen Wachstumsreaktionen schrittweise Monomeres anlagern können. In den vier Lösungsmittelübertragungsreaktionen bzw. in den drei Abbruchsreaktionen werden tote Polymere M_j gebildet. Die anwendungstechnischen Eigenschaften des im Reaktor gebildeten Copolymeren sind durch drei Verteilungsfunktionen (Molmassen-, Sequenz- und Monomerartenverteilung) festgelegt, über deren Modellierung in ^{2,3} berichtet wird. Es ist gegenwärtig bei den meisten technisch wichtigen Copolymeren sehr schwierig, diese Verteilungsfunktionen genügend schnell und genau experimentell zu bestimmen. Bei der Festlegung optimaler Betriebsbedingungen ist man daher zur Zeit oft gezwungen, den Einfluß der Prozeßparameter auf die Produktstruktur durch Mittelwerte zu erfassen².

Im diskontinuierlichen Rührreaktor und im Strömungsrohr werden im allgemeinen wegen der zeitlichen bzw. örtlichen Konzentrations- und Temperaturgradienten die Geschwindigkeiten des Verbrauchs der Monomerarten laufend verändert, wodurch sehr heterogen zusammengesetzte Produkte entstehen, die häufig schlechtere

* I. Mitteilung in der Reihe: Mathematische Modellierung von radikalischen Copolymerisationen in Rührkesselkaskaden.

Eigenschaften aufweisen. Deshalb eignen sich für die technische Durchführung solcher Reaktionen Rührkesselkaskaden mit Zwischeneinspeisung, für die im folgenden Berechnungs- und Optimierungsgrundlagen entwickelt werden.

Reaktormodell

Der r -te Tank einer solchen Kaskade ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Der Hauptstrom des $(r - 1)$ -ten Kessels und der Seitenstrom des r -ten Kessels addieren

TABELLE I
Reaktionsschema der Copolymerisation

Reaktion	Formel	Reaktionsgeschwindigkeit
Initiatorzerfall	$I \rightarrow 2 R$	$k_i I$
Start	$R + A \rightarrow P_1$	$k_{iA} I$
	$R + B \rightarrow Q_1$	$k_{iB} I$
Wachstum	$P_j + A \rightarrow P_{j+1}$	$k_{paa} A P_j$
	$P_j + B \rightarrow Q_{j+1}$	$k_{pab} B P_j$
	$Q_j + A \rightarrow P_{j+1}$	$k_{pba} A Q_j$
	$Q_j + B \rightarrow Q_{j+1}$	$k_{pbb} B Q_j$
Lösungsmittelübertragung	$P_j + S \rightarrow M_j + P_1$	$k_{saa} S P_j$
	$P_j + S \rightarrow M_j + Q_1$	$k_{sab} S P_j$
	$Q_j + S \rightarrow M_j + P_1$	$k_{sba} S Q_j$
	$Q_j + S \rightarrow M_j + Q_1$	$k_{sbb} S Q_j$
Kombinationsabbruch	$P_i + P_j \rightarrow M_{i+j}$	$\frac{1}{2} k_{taa} P_i P_j$
	$Q_i + Q_j \rightarrow M_{i+j}$	$\frac{1}{2} k_{tbb} Q_i Q_j$
	$P_i + Q_j \rightarrow M_{i+j}$	$\frac{1}{2} k_{tab} P_i Q_j$

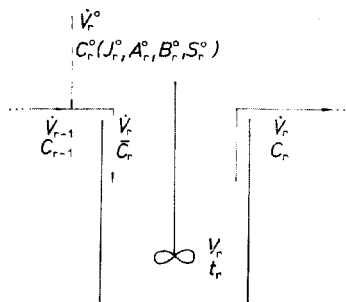


ABB. 1
Schema des r -ten Tanks der Kaskade

sich zum Hauptstrom des r -ten Kessels

$$\dot{V}_r = \dot{V}_{r-1} + \dot{V}_r^0 \quad (1)$$

Entsprechend gilt für die dem r -ten Kessel nach der Seiteneinspritzung zufließende Konzentration \bar{C}_r

$$\bar{C}_r = z_r C_{r-1} + (1 - z_r) C_r^0 \quad (2)$$

mit dem Seitenstromfaktor z_r und dem Kesselgrößenfaktor g_r

$$z_r = \dot{V}_{r-1} / \dot{V}_r, \quad g_r = V_r / V_{\text{ges}} \quad (3)$$

Für die mittlere Verweilzeit des r -ten Kessels ergibt sich

$$t_r = V_r / \dot{V}_r \quad (4)$$

Die Berechnung der Teilumsätze der Monomeren A und B, der Molanteile der Monomeren im Copolymerisat und des mittleren Polymerisationsgrades, die im ersten Teil³ behandelt werden soll, beruht auf den Komponentenbilanzen. Bei schnelleren Reaktionen und nicht ausreichend großen Kühlmantel-Volumen-Verhältnissen ist zusätzlich die Wärmebilanz zu berücksichtigen. Die Stoffbilanzen für die einzelnen Komponenten lauten:

Initiator:

$$z_r I_{r-1} + (1 - z_r) I_r^0 - I_r = t_r k_{ir} I_r \quad (5)$$

Totalkonzentration der aktiven Polymeren $P'_T = \sum_{i=1}^{\infty} P'_i$:

$$P'_{Tr} = z_r P'_{T,r-1} + t_r (k_{ir} f_{ar} I_r + k_{pbar} Q'_{Tr} A_r + Q'_{Tr} S_r k_{sbar} - P'_{Tr} (k_{pabr} B_r + k_{sabr} S_r + k_{taar} P'_{Tr} + k_{tabr} Q'_{Tr})) \quad (6)$$

Totalkonzentration der aktiven Polymeren $Q'_T = \sum_{i=1}^{\infty} Q'_i$:

$$Q'_{Tr} = z_r Q'_{T,r-1} + t_r (k_{ir} f_{br} I_r + k_{pabr} P'_{Tr} B_r + k_{sabr} P'_{Tr} S_r - Q'_{Tr} (k_{pbar} A_r + k_{sbar} S_r + k_{tbar} Q'_{Tr} + k_{tabr} P'_{Tr})) \quad (7)$$

Lösungsmittel oder Regler

$$z_r S_{r-1} + (1 - z_r) S_r^0 - S_r = t_r (k_{saar} S_r P'_{Tr} + k_{sabr} S_r P'_{Tr} + k_{sbar} S_r Q'_{Tr} + k_{sbbr} S_r Q'_{Tr}) \quad (8)$$

Monomere

$$z_r A_{r-1} + (1 - z_r) A_r^0 - A_r = t_r (k_{\text{paar}} A_r P'_{\text{Tr}} + k_{\text{pbar}} A_r Q'_{\text{Tr}}), \quad (9)$$

$$z_r B_{r-1} + (1 - z_r) B_r^0 - B_r = t_r (k_{\text{pabr}} B_r P'_{\text{Tr}} + k_{\text{pbb}} B_r Q'_{\text{Tr}}). \quad (10)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Monomerverbrauch in den Start- und Übertragungsreaktionen gegenüber dem Monomerverbrauch beim Kettenwachstum vernachlässigbar ist, was bei den großen mittleren Polymerisationsgraden technischer Kunststoffe immer zutrifft.

Durch Anwendung des Bodensteinprinzips⁴

$$P'_{\text{Tr}} - z_r P_{\text{Tr},r-1} = 0, \quad (11)$$

$$Q'_{\text{Tr}} - z_r Q_{\text{Tr},r-1} = 0, \quad (12)$$

$$k_{\text{pbar}} A_r Q'_{\text{Tr}} = k_{\text{pabr}} B_r P'_{\text{Tr}} \quad (13)$$

und den Verzicht auf die Berechnung der Absolutwerte der Konzentrationen der aktiven Produkte ist es nun möglich, anstelle der Einzelkonstanten für die Teilreaktionen die in der Copolymerisationskinetik üblichen Konstantenkombinationen einzuführen.

Dadurch wird die zur Reaktorberechnung erforderliche Konstantenzahl reduziert. Anstelle der absoluten Konzentrationen berechnet man

$$P_{\text{Tr}} = k_{\text{pabr}} P'_{\text{Tr}}, \quad Q_{\text{Tr}} = k_{\text{pbar}} Q'_{\text{Tr}}. \quad (14)$$

Aus den Bilanzen für die aktiven Polymeren ergibt sich damit

$$f_{\text{ar}} k_{\text{ir}} I_r + \varepsilon_{\text{bar}} S_r Q_{\text{Tr}} + A_r Q_{\text{Tr}} = P_{\text{Tr}} (B_r + \varepsilon_{\text{abr}} S_r + \delta_{\text{ar}}^2 r_{\text{ar}}^2 P_{\text{Tr}} + \varphi_r \delta_{\text{ar}} \delta_{\text{br}} r_{\text{ar}} r_{\text{br}} Q_{\text{Tr}}), \quad (15)$$

$$f_{\text{br}} k_{\text{ir}} I_r + \varepsilon_{\text{abr}} S_r P_{\text{Tr}} + B_r P_{\text{Tr}} = Q_{\text{Tr}} (A_r \varepsilon_{\text{bar}} S_r + \delta_{\text{br}}^2 r_{\text{br}}^2 Q_{\text{Tr}} + \varphi_r \delta_{\text{ar}} \delta_{\text{br}} r_{\text{ar}} r_{\text{br}} P_{\text{Tr}}) \quad (16)$$

und

$$P_{\text{Tr}} = \{2k_{\text{ir}} f_{\text{ir}} I_r / [\delta_{\text{ar}}^2 r_{\text{ar}}^2 + \delta_{\text{br}}^2 r_{\text{br}}^2 (B_r^2 / A_r^2)] + 2\varphi_r r_{\text{ar}} r_{\text{br}} \delta_{\text{ar}} \delta_{\text{br}} (B_r / A_r)\}^{1/2}, \quad (17)$$

mit

$$f_r = (f_{\text{ar}} + f_{\text{br}}) / 2. \quad (18)$$

Aus den Stoffbilanzen für den Initiator und die Monomeren folgt

$$I_r = [z_r I_{r-1} + (1 - z_r) I_r^0] / (1 + t_r k_{ir}), \quad (19)$$

$$A_r = [z_r A_{r-1} + (1 - z_r) A_r^0] / \{1 + t_r [r_{ar} P_{Tr} + (B_r/A_r) P_{Tr}]\}, \quad (20)$$

$$B_r = [z_r B_{r-1} + (1 - z_r) B_r^0] / \{1 + t_r [P_{Tr} + r_{br} (B_r/A_r) P_{Tr}]\}. \quad (21)$$

Schließlich leitet sich aus der Stoffbilanz für die toten Polymeren

$$\begin{aligned} z_r M_{T,r-1} - M_{Tr} = & -t_r (\frac{1}{2} k_{taar} P_{Tr}'^2 + \frac{1}{2} k_{1bb} Q_{Tr}'^2 + \\ & + k_{tab} P_{Tr}' Q_{Tr}' + (k_{saar} + k_{sabr}) S_r P_{Tr}' + (k_{abbr} + k_{sbar}) S_r Q_{Tr}') \end{aligned} \quad (22)$$

die Berechnungsgleichung für ihre Totkonzentration ab

$$\begin{aligned} z_r M_{T,r-1} - M_{Tr} = & -(t_r/2) P_{Tr}^2 [\delta_{ar}^2 r_{ar}^2 + \delta_{br}^2 r_{br}^2 (B_r/A_r)^2 + 2\varphi_r r_{ar} r_{br} \delta_{ar} \delta_{br} (B_r/A_r)] - \\ & - t_r (\varepsilon_{aar} r_{ar} S_r P_{Tr} + \varepsilon_{ab} S_r P_{Tr} + \varepsilon_{bb} r_{br} S_r Q_{Tr} + \varepsilon_{ba} S_r Q_{Tr}). \end{aligned} \quad (23)$$

Numerischer Rechenweg

Für den Teilumsatz an A, den Molenbruch von A im Copolymerisat und den mittleren Polymerisationsgrad am Austritt des r -ten Tanks gelten die Beziehungen

$$U_{Ar} = \frac{\sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0 A_k^0 - A_r \sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0}{\sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0 A_k^0}, \quad (24)$$

$$x_{Ar} = \frac{\sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0 A_k^0 - A_r \sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0}{\sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0 (A_k^0 + B_k^0) - (A_r + B_r) \sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0}, \quad (25)$$

$$\bar{P}_{nr} = \frac{\sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0 (A_k^0 + B_k^0) - (A_r + B_r) \sum_{k=1}^r \dot{V}_k^0}{\dot{V}_r M_{Tr}}. \quad (26)$$

Dabei sind bei der Formel für den mittleren Polymerisationsgrad die aktiven Polymeren vernachlässigt worden, was bei radikalischen Polymerisationen im allgemeinen zutrifft. Bei der numerischen Rechnung geht man zweckmäßig wie folgt vor

1. Berechnung von I_r nach (5); 2. Annahme eines Schätzwertes für B_r/A_r ; 3. Berechnung von P_{Tr} nach (17); 4. Berechnung von A_r und B_r nach (9) und (10); 5. Iteration ab Schritt 2., bis Übereinstimmung für B_r/A_r nach 2. und 4. besteht; 6. Berechnung von M_{Tr} nach (23); 7. Berechnung des Umsatzes, der mittleren Zusammensetzung und des mittleren Polymerisationsgrades nach (24), (25) und (26).

Für die Berechnung des r -ten Kessels benötigt man ferner die Konzentrationen in den $r - 1$ vorangehenden Kesseln, d.h. die Rechnung beginnt beim ersten Kessel, in den nur Initiator, die Monomeren und Lösungsmittel eingespritzt werden.

Beispiele für den Einfluß einiger Parameter auf den Reaktionsablauf

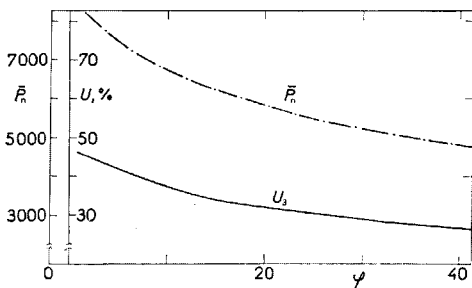
Im folgenden wird der Einfluß einiger Parameter auf den Umsatz, die mittlere Zusammensetzung und den Polymerisationsgrad untersucht. Die Berechnung bezieht sich auf die Copolymerisation von Styrol (A) und Acrylnitril (B) in Toluol als Lösungsmittel mit Azobisisobutyronitril als Initiator bei 50°C, die Werte sind^{5,6} entnommen: $k_i = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; $f = 0,6$; $r_a = 0,41$; $r_b = 0,04$; $\delta_a = 0,811 \text{ (mol h}^{-1}\text{)}^{1/2}$; $\delta_b = 0,177 \text{ (mol h}^{-1}\text{)}^{1/2}$; $\varphi = 20$; $\varepsilon_{ij} (i = a, b; j = a, b) = 10^{-5}$. In der Copolymerisationskinetik werden im allgemeinen Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der hier postulierten Kinetik, die durch heterogene Phasengebiete oder Diffusionshemmung insbesondere in hochviskosen Medien bedingt sein können, durch eine Anpassung des Parameters φ an die Experimente angeglichen⁷. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes und des mittleren Polymerisationsgrades vom φ -Parameter.

Man erkennt, daß mit zunehmender Größe der Abbruchkonstanten k_{tab} der Umsatz und der mittlere Polymerisationsgrad fallen. In Abb. 3 ist der Umsatz gegen die Initiatorkonzentration bei einem Rührkessel aufgetragen. Die Verweilzeit ist dabei Parameter. Das Bild vermittelt die bekannte Tatsache quantitativ, daß mit zunehmender Initiatorkonzentration sich die Anzahl der wachstumsfähigen Keime vergrößert und der Umsatz steigt. Der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß sich der mittlere Polymerisationsgrad mit zunehmender Verweilzeit bei den gewählten Reaktionsbedingungen

ABB. 2

Abhängigkeit des Umsatzes und des mittleren Polymerisationsgrades vom Copolymerisationsparameter φ

Styrol (A)–Acrylnitril (B)–AIBN (I) $T = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 3$, $z_2 = z_3 = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$, $I_1^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.



nur geringfügig ändert. Abb. 5 zeigt die stufenweise Veränderung des Monomer- verhältnisses in den Kesseln einer Kaskade ohne Zwischeneinspeisung bei gleichen Kesselgrößen. Der Einfluß des Volumens der einzelnen Kessel ist in Tabelle II wiedergegeben. Es ist zu sehen, daß die Kaskade mit drei gleich großen Kesseln den maximalen Umsatz und den größten mittleren Polymerisationsgrad liefert. Jede andere Kombination senkt sowohl den Umsatz als auch den Polymerisationsgrad. Die Änderungen sind aber so gering, daß sie innerhalb der experimentellen Fehler liegen. Es ist deshalb nicht möglich, durch Variation der Kesselgröße einen wesentlichen Einfluß auf den Prozeß auszuüben.

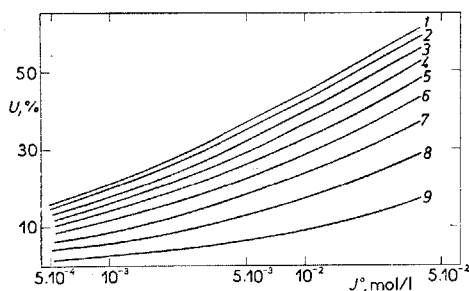


ABB. 3

Abhängigkeit des Umsatzes von der Initiator- konzentration

$T = 50^{\circ}\text{C}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$.

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t, h	36	32	28	24	20	16	12	8	4

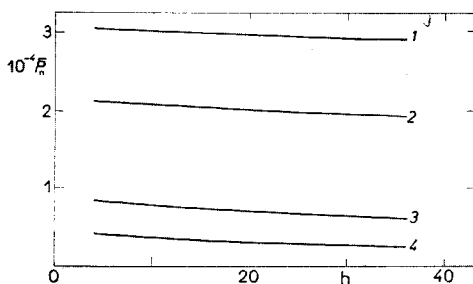


ABB. 4

Abhängigkeit des mittleren Polymerisations- grades von der Verweilzeit

Styrol (A)-Acrylnitril (B)-AIBN (I) $T = 50^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ges}} = 18 \text{ h}$, $R = 1$, $A_1^0 = 4,18 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 7,19 \text{ mol/l}$.

1 $I_1^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, 2 $I_1^0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$,
3 $I_1^0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 4 $I_1^0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

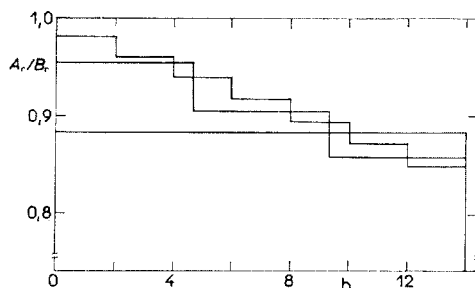


ABB. 5

Verlauf der Monomerkonzentrationsverhältni- sse in der Kaskade ohne Zwischenein- speisung

$t_{\text{ges}} = 14 \text{ h}$, $I_1^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $A_1^0 = 2 \text{ mol/l}$, $B_1^0 = 2 \text{ mol/l}$.

Von unten nach oben 1 kontinuierlicher Kessel, 3 er Kaskade, 7 er Kaskade.

Optimale Kaskade

Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis ist es in vielen Fällen eine praktikable Lösung, ein Produkt mit einem bestimmten mittleren Polymerisationsgrad und einer möglichst gleichmäßigen bestimmten mittleren Zusammensetzung zu fordern. Wir untersuchen das folgende Optimalproblem: Für eine Kaskade soll die Seiteneinspritzung so ausgelegt werden, daß ein mittlerer Polymerisationsgrad von 5430 und ein Verhältnis der umgesetzten Mole Styrol zu Acrylnitril von 1,08 eingehalten wird.

Nach Gleichung (20) und (21) gilt

$$(A_r - \bar{A}_r)/(B_r - \bar{B}_r) = [L_r(L_r r_{ar} + 1)]/(L_r + r_{br}) \quad (27)$$

mit

$$L_r = P_{Tr}/Q_{Tr} = A_r/B_r. \quad (28)$$

(28) folgt aus der Gültigkeit des Bodensteinprinzips für den Wachstumsprozeß 1,6. Um ein konstantes Verhältnis der umgesetzten Mole A zu denen der Komponente B zu erreichen, ist es notwendig und hinreichend, das Verhältnis A/B selbst konstant zu halten. Man muß also fordern, daß der mittlere Polymerisationsgrad des sich bildenden Produktes als auch das Verhältnis der Monomerkonzentration in jedem Kessel konstant sind. Als Steuerparameter werden die Initiatorkonzentration und die Gemischzusammensetzung gewählt. Im Prinzip handelt es sich um zwei verträgliche Forderungen mit zwei Unbekannten. Man hat es aber mit transzendenten Gleichungen zu tun, deren Lösung als Optimalproblem aufzufassen ist. Die Zielfunktionen haben die Gestalt

$$Z_i = (\bar{P}_{n,i} - 5430)^2 + [(A_i/B_i) - 1,08]^2 = \min!$$

$$i = 1, 2, 3 \dots$$

TABELLE II

Abhängigkeit des Umsatzes und des mittleren Polymerisationsgrades von der Kesselgröße

$g_r = V_r/V_{ges}$, $A_r^0 = 4,18 \text{ mol l}^{-1}$, $B_r^0 = 7,19 \text{ mol l}^{-1}$, $I_r^0 = 9,10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $S_r^0 = 0$, $R = 3$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t_{ges} = 18 \text{ h}$, $z_i = 1$, $\varphi = 20$.

g_1	1/6	1/6	1/6	1/3	1/3	1/3	1/2	1/2	1/2
g_2	1/6	1/3	1/2	1/6	1/3	1/2	1/6	1/3	1/2
g_3	2/3	1/3	1/3	1/2	1/3	1/6	1/3	1/6	0
U_3	31,61	32,16	32,15	32,15	32,44	32,15	32,14	32,14	31,51
\bar{P}_3	5 733	5 797	5 796	5 796	5 831	5 796	5 795	5 795	5 718

Dabei wird durch die Wahl der Initiatorkonzentration besonders der mittlere Polymerisationsgrad beeinflusst und durch das Verhältnis $A_i^0/B_i^0 = (i = 1, 2, 3)$ der gewünschte Wert des umgesetzten Monomerkonzentrationsverhältnisses eingehalten. Das Problem läßt sich damit auf die Optimierung jedes einzelnen Kessels zurückführen, wobei die geforderten Bedingungen für jeden Kessel eingehalten werden. Damit kann die Rechenzeit wesentlich verkürzt werden. Das ursprüngliche Problem einer Optimierung mit sechs Variablen ($I_1^0, I_2^0, I_3^0, A_1^0/B_1^0, A_2^0/B_2^0, A_3^0/B_3^0$) wurde in drei Optimalprobleme mit je zwei Veränderlichen zerlegt. Zur Optimierung diente das Gradienten-Taylor-Verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt. Bei technischen Polymerisationskaskaden wird häufig nur der Initiator und das schneller reagierende Monomere der Seiteneinspritzung zugeführt, um den Umsatz zu steigern.

Die Ergebnisse in Tabelle III führen zu einer überraschenden Schlußfolgerung: Bei der optimalen Variante bleibt nach jedem Kessel das Verweilzeitspektrum des ersten Kessels erhalten. Da Umsatz, mittlere Zusammensetzung und mittlerer Polymerisationsgrad nach jedem Kessel gleich groß sind, wird der Prozeßablauf nicht durch die unterschiedlichen Mischzustände des einzelnen Kessels und der Kaskadenschaltung beeinflusst. Das bedeutet, daß kinetische Information und Verweilzeitverhalten hier

TABELLE III

Optimale Einspeisung zur Einhaltung eines mittleren Polymerisationsgrades und eines vorgegebenen Verhältnisses der einpolymerisierten Monomerarten

Parameter	1. Kessel	2. Kessel	3. Kessel
Eingabewerte			
Z_i	0	0,5	0,6667
g_i	0,333	0,333	0,333
$T_i, ^\circ\text{C}$	50	50	50
t_{ges}, h	18	
Optimalwerte			
$I_r^0, \text{mol l}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$A_r^0, \text{mol l}^{-1}$	4,178	4,178	4,178
$B_r^0, \text{mol l}^{-1}$	7,189	7,189	7,189
Ergebnisse			
$U_i, \%$	29,09	29,09	29,09
$\bar{P}_{n,i}$	5 430	5 430	5 430
$A_i, \text{mol l}^{-1}$	2,46	2,46	2,46
$B_i, \text{mol l}^{-1}$	5,60	5,60	5,60

koppelbar sind, was sonst nur für lineare Prozesse (Reaktionen 1. Ordnung) zutrifft. Zur Berechnung eines Reaktors für eine radikalische Copolymerisation ist daher nur die Kenntnis der Kinetik und des Verweilzeitspektrums nötig.

SYMBOLVERZEICHNIS

A	Konzentration des Monomeren A
B	Konzentration des Monomeren B
I	Initiatorkonzentration
L	Monomerkonzentrationsverhältnis
M_j	Konzentration der toten Polymeren der Kettenlänge j
M_T	Totalkonzentration der toten Polymeren
P_j	aktive Polymere der Kettenlänge j mit A am aktiven Zentrum
\bar{P}_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
P_T'	Totalkonzentration der aktiven Polymeren mit A am aktiven Zentrum
P_T	Produkt aus Geschwindigkeitskonstante und Konzentration der aktiven Polymeren mit A am aktiven Zentrum
Q_j	aktive Polymere der Kettenlänge j mit B am aktiven Zentrum
Q_T'	Totalkonzentration der aktiven Polymeren mit B am aktiven Zentrum
Q_T	Produkt der Geschwindigkeitskonstante und Konzentration der aktiven Polymeren mit B am aktiven Zentrum
R	Zahl der Kessel der Kaskade
R	Zerfallsprodukt des Initiators
S	Lösungsmittelkonzentration
T	Temperatur
U	Umsatz
V	Volumen
c	Konzentration
\bar{c}	Konzentration nach der Zwischeneinspeisung
f_a	Ausbeutefaktor für die Startreaktion mit A
f_b	Ausbeutefaktor für die Startreaktion mit B
f	Gesamtausbeutefaktor
g	Kesselfaktor
k	Geschwindigkeitskonstante
$r_a = k_{paa}/k_{pab}$	
$r_b = k_{pbb}/k_{pba}$	
t	Verweilzeit
\dot{v}	Volumendurchsatz
x	Molenbruch im Copolymerisat
z	Zwischeneinspeisungsfaktor
$\delta_a = (k_{taa})^{1/2}/k_{paa} \text{ h}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2}$	
$\delta_b = (k_{tbb})^{1/2}/k_{pbb} \text{ h}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2}$	
$\varepsilon_{aa} = k_{saa}/k_{paa}, \varepsilon_{ab} = k_{sab}/k_{pab}$	
$\varepsilon_{ba} = k_{sba}/k_{pba}, \varepsilon_{bb} = k_{sbb}/k_{pbb}$	
$\varphi = k_{tab}/(k_{taa}k_{tbb})^{1/2}$	

Untere Indizes

A	Monomeres A
T	Totalwert
a	Reaktion mit dem aktiven Zentrum A
aa	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum A und dem Monomeren A oder zwischen zwei aktiven Zentren A
ab	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum A und dem Monomeren B oder einem aktiven Zentrum B
b	Reaktion mit dem aktiven Zentrum B
ba	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum B und dem Monomeren A oder einem aktiven Zentrum A
bb	Reaktion zwischen einem aktiven Zentrum B und dem Monomeren B oder zwischen zwei aktiven Zentren B
ges	Gesamtwert
i	Initiatorstart, ein beliebiger Kessel der Kaskade
k	Laufzahl für die Kessel
n	Zahlenmittel
p	Wachstumsreaktion
r	ein bestimmter Kessel der Kaskade
s	Lösungsmittelübertragung
t	Kombinationsabbruch

Obere Indizes

o	Zulauf
---	--------

LITERATUR

1. Cham G. E.: *Copolymerisation*. Verlag Chemie, Moskau 1971.
2. Fischmann J., Thiele R., Lukas K., Lehmann D.: *Kunststoffe und Kautschuk*, im Druck.
3. Thiele R., Herbrich D.: diese Zeitschrift 41, 3735 (1976).
4. Thiele R., Herbrich D., Fischmann J.: *Chem. Tech. (Leipzig)*. 22, 455 (1970).
5. Ulbricht H. J.: *Thesis*. Technische Hochschule, Merseburg 1964.
6. Thiele R.: *Thesis*. Technische Hochschule, Merseburg 1968.
7. Bamford C. H., Barb W. G., Jenkins A. D., Onyon P. F.: *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism*. Butterworth, London 1958.