

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## ŠARŽNI KOTLASTI REAKTORI

“Sofisticirani” polimeri za posebne namjene?

Mala proizvodnost

Više cijene produkta

## KONTINUIRANI REAKTORI

“Visokotonažni” polimeri

Viša proizvodnost

Niže cijene produkta

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

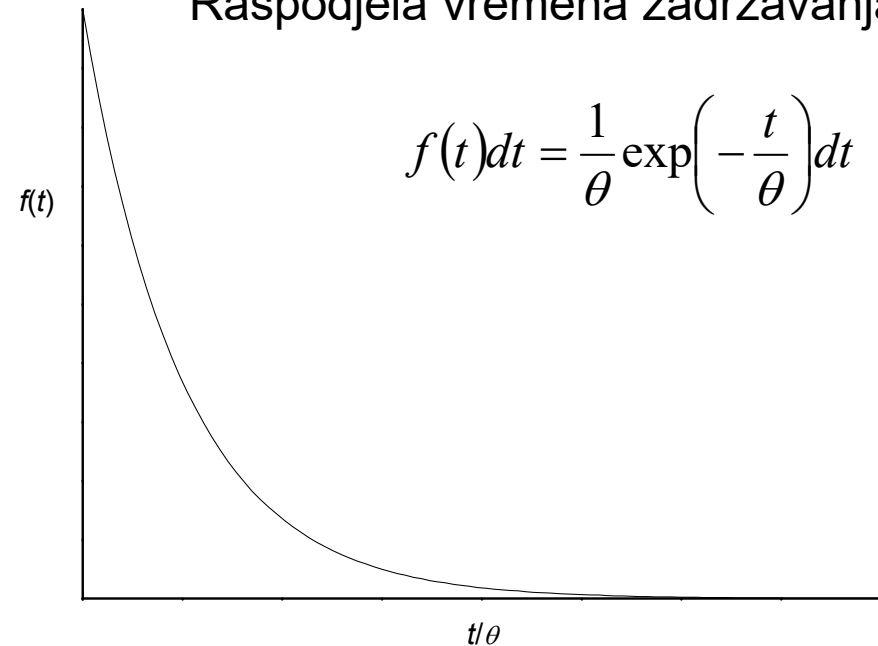
HPKR, HCSTR

Idealno miješanje

Stanje izlazne struje jednako stanju u reaktoru

$\theta = \frac{V}{Q}$       Vrijeme zadržavanja

Raspodjela vremena zadržavanja



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_0M_0 - QM - VkPM \quad \text{Bilance zasnovane na količinama tvari}$$

$$\frac{d(VP_r)}{dt} = Q_0P_{r0} - QP_r + Vk(P_{r-1} - P_r)M$$

$$-\frac{(M_0 - M)}{\theta} = -kI_0M \quad \text{Stacionarno stanje}$$

$$-\frac{(P_{r0} - P_r)}{\theta} = k(P_{r-1} - P_r)M$$

$$\frac{M}{M_0} = 1 - p = \frac{1}{1 + kI_0\theta} \quad \text{Stacionarna koncentracija monomera}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$$Da = \frac{-VkPM}{-QM} = kI_0\theta$$

Damköhlerova značajka:

Omjer brzine reakcije i brzine izlaza

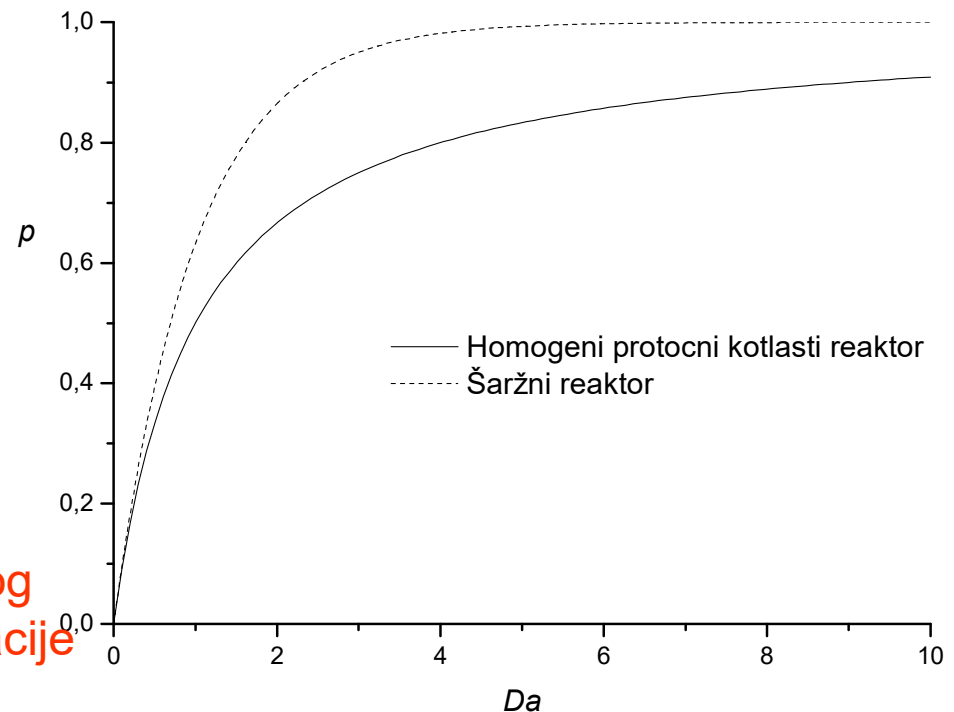
Karakterizira šansu molekule da reagira

$$1 - p = \frac{1}{1 + Da} \quad p = \frac{Da}{1 + Da}$$

Veza Damköhlerove značajke i stacionarne konverzije za HPKR

$$p = 1 - \exp(-Da)$$

Kod IKR – velike početne brzine,  
kod HPKR – mala brzina reakcije zbog  
niske stacionarne (izlazne) koncentracije  
monomera



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$$\bar{r}_n = 1 + kM\theta = 1 + p \frac{M_0}{I_0}$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2kM\theta = 1 + 2p \frac{M_0}{I_0}$$

Prosjeci raspodjele

**Geometrijska raspodjela u HPKR**

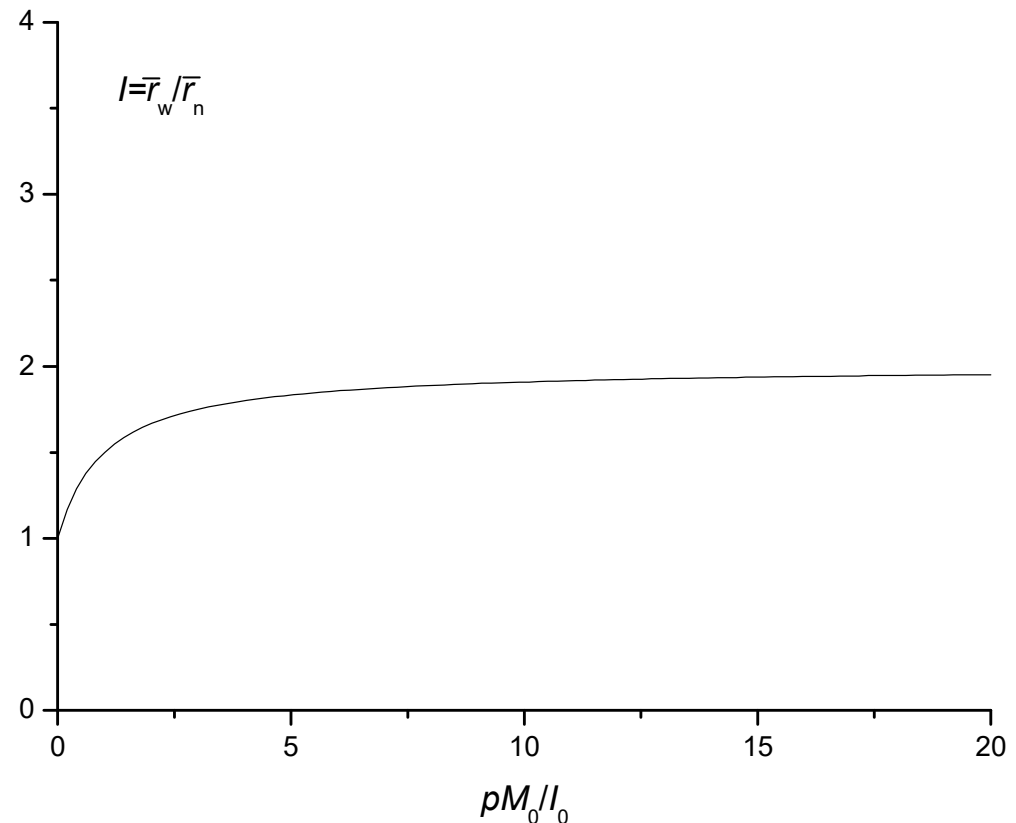
Nasuprot Poissonove u IKR

Širina raspodjele posljedica

Raspodjele vremena zadržavanja

Veći omjer  $M_0/I_0$  – dulji lanci,

Veći omjer  $M_0/I_0$  – šire raspodjele



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Stupnjevita polimerizacija tipa AB

$$-\frac{(P_{r0} - P_r)}{\theta} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_s P_{r-s} - 2kP_r P$$

Stacionarna bilanca za polimer  
stupnja polimerizacije  $r$

$$Da = kP_{1,0}\theta$$

Damköhlerova značajka:

Omjer brzine reakcije i brzine izlaza

Karakterizira šansu funkcionalne skupine da reagira

Veza Damköhlerove značajke i  
stacionarne konverzije za HPKR

$$p = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4Da}}{2Da}$$

Rezultat kao i kod anionske  
polimerizacije:

Za isti  $Da$  niža konverzija  
funkcionalne skupine  
u HPKR nego u IKR

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Stupnjevita polimerizacija tipa AB

$$P_r = P_{1,0} \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} (\sqrt{1+4Da})^{-(2r-1)} Da^{r-1} = P_{1,0} (1-p) \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} \frac{p^{r-1}}{(1+p)^{2r-1}}$$

Stacionarna raspodjela koncentracija

$$F(r) = \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} \frac{p^r}{(1+p)^{2r-1}} \quad \text{Raspodjele stupnjeva polimerizacije}$$

$$W(r) = \frac{(2r-2)!}{(r-1)!(r-1)!} \frac{(1-p)p^{r-1}}{(1+p)^{2r-1}}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p} \quad \bar{r}_w = \frac{1+p^2}{(1-p)^2} \quad \text{Prosjeci}$$

$$D = \frac{1+p^2}{1-p} \quad \text{Disperznost}$$

Raspodjele šire nego u IKR

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p} \quad \bar{r}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Radikalska polimerizacija

$$-\frac{(M_0 - M)}{\theta} = -2fk_d I - k_p MR$$

Stacionarna bilanca za monomer

Monomer se troši inicijacijom i propagacijom  
Prijenos lanca na monomer zanemari

$$\frac{M}{M_0} = 1 - p = \frac{1 - 2fk_d I \theta / M_0}{1 + k_p R \theta}$$

Rješenje bilančne jednačbe

$$R = \frac{\sqrt{1 + 8fk_d I k_t \theta^2} - 1}{2k_t \theta}$$

Stacionarna koncentracija radikala  
metodom diskretnih transformacija

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t} \left( \sqrt{1 + \frac{1}{8fk_d I k_t \theta^2}} - \sqrt{\frac{1}{8fk_d I k_t \theta^2}} \right)}$$

Komplicirani oblik  
Razlomak zanemari

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

Isti rezultat kao za IKR  
karakteristično za sve kratkoživuće intermedijere



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## HOMOGENI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

### Radikalna polimerizacija

Rastući lanci su kratkoživući radikali

Svi terminiraju prije nego li izađu

Stoga vrijeme zadržavanja ne utječe na statističku raspodjelu

Statistička raspodjela identična kao u IKR

Stacionarni uvjeti u reaktoru

Izostaje pomačna disperzija

**Raspodjele u HPKR nešto uže nego one u IKR!**

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Promjena viskoznosti – nekoliko redova veličine

Režim miješanja – utječe na svojstva produkta

Primjer utjecaja difuzijskih ograničenja – gel-efekt

Nemogućnost miješanja ograničava postizanje visokih konverzija kod stupnjevitih polimerizacija

### Segregiranje reaktora

- pojedini dijelovi reaktora međusobno ne izmjenjuju tvar i energiju
- u pojedinim dijelovima vladaju različiti uvjeti
- širi se raspodjela svojstava konačnoga produkta
- ukupna raspodjela zbroj je pojedinačnih

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Modeliranje neidealnog miješanja vrlo teško

**Dobro makromiješanje** – pojedini dijelovi mase u PKR uspješno izmjenjuju pozicije

**Loše mikromiješanje** – pojedini dijelovi mase u PKR ne izmjenjuju tvar

**Rezultat** – PKR se opisuje kao zbroj vrlo malih IKR

Raspodjela vremena zadržavanja odnosi se na raspodjelu malih IKR unutar SPKR

Ostali efekti:

- mrtve zone,
- izolirani kanali protjecanja,
- premosnice

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$$P_r = I_0 \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!}$$

Raspodjela u segregiranom djeliću šarže

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} p$$

Veza transformiranog vremena i konverzije

$$f(t)dt = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt$$

Raspodjela vremena zadržavanja  
volumnih djelića šarže

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z f(t) dt$$

Uprosječivanje (integriranje)

$$P_r = I_0 \int_0^{\infty} \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt$$

Raspodjela u reaktoru

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$$P_r = I_0 \int_0^{\infty} \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt \quad \text{Raspodjela u reaktoru}$$

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \tau \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt \quad \text{Prosječno transformirano vrijeme}$$

$$\bar{\tau} = \frac{kM_0\theta}{1 + kI_0\theta} \quad \text{Nakon integriranja}$$

$$\bar{\tau} = \left( \frac{Da}{1 + Da} \right) \frac{M_0}{I_0} \quad \text{Veza s Damköhlerovom značajkom}$$

$$p = \frac{Da}{1 + Da} \quad \text{Rezultat je analogan onom kod HPKR}$$

SPKR i HPKR pokazuju niži  $p$  za isti  $Da$  od IKR

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

Prosjeci, SPKR

$$\bar{r}_n = 1 + \tau$$

$$\bar{r}_w = \frac{1}{1 + \tau} \left[ 1 + 3\tau + \frac{2\tau^2}{1 + \tau(I_0/M_0)} \right]$$

Prosjeci, HPKR

$$\bar{r}_n = 1 + p \frac{M_0}{I_0} = 1 + \tau$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2p \frac{M_0}{I_0} = 1 + 2\tau$$

$$\tau_{\max} = \frac{M_0}{I_0}$$

$$p \rightarrow 1$$

Maksimalni pri potpunoj konverziji  
(beskonačnim vremenima zadržavanja)

$$\bar{r}_w = \left[ 1 + \frac{M_0}{I_0} + \frac{\frac{M_0}{I_0}}{1 + \frac{M_0}{I_0}} \right]$$

$$\bar{r}_w = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau}$$

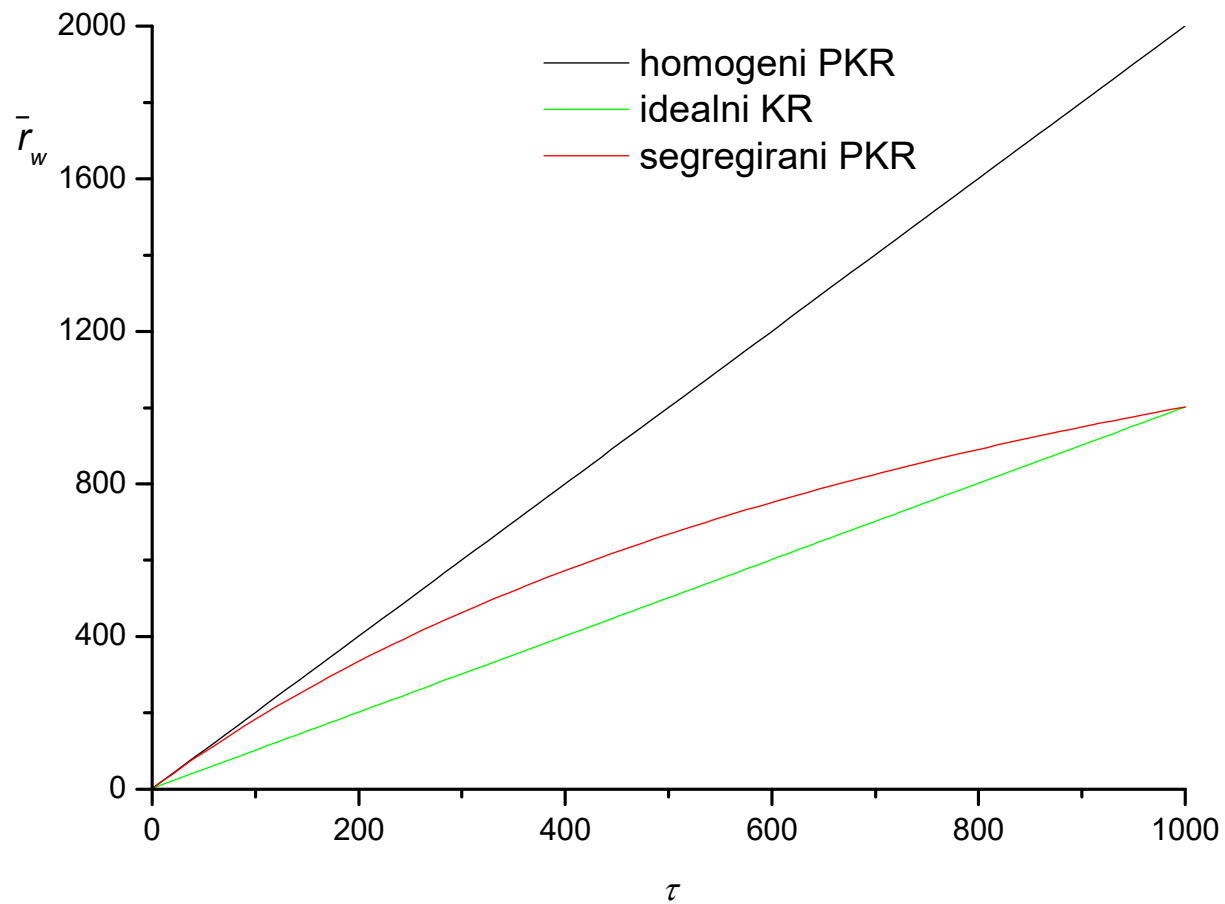
$$\bar{r}_n = 1 + \tau$$

Prosjeci, IKR

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

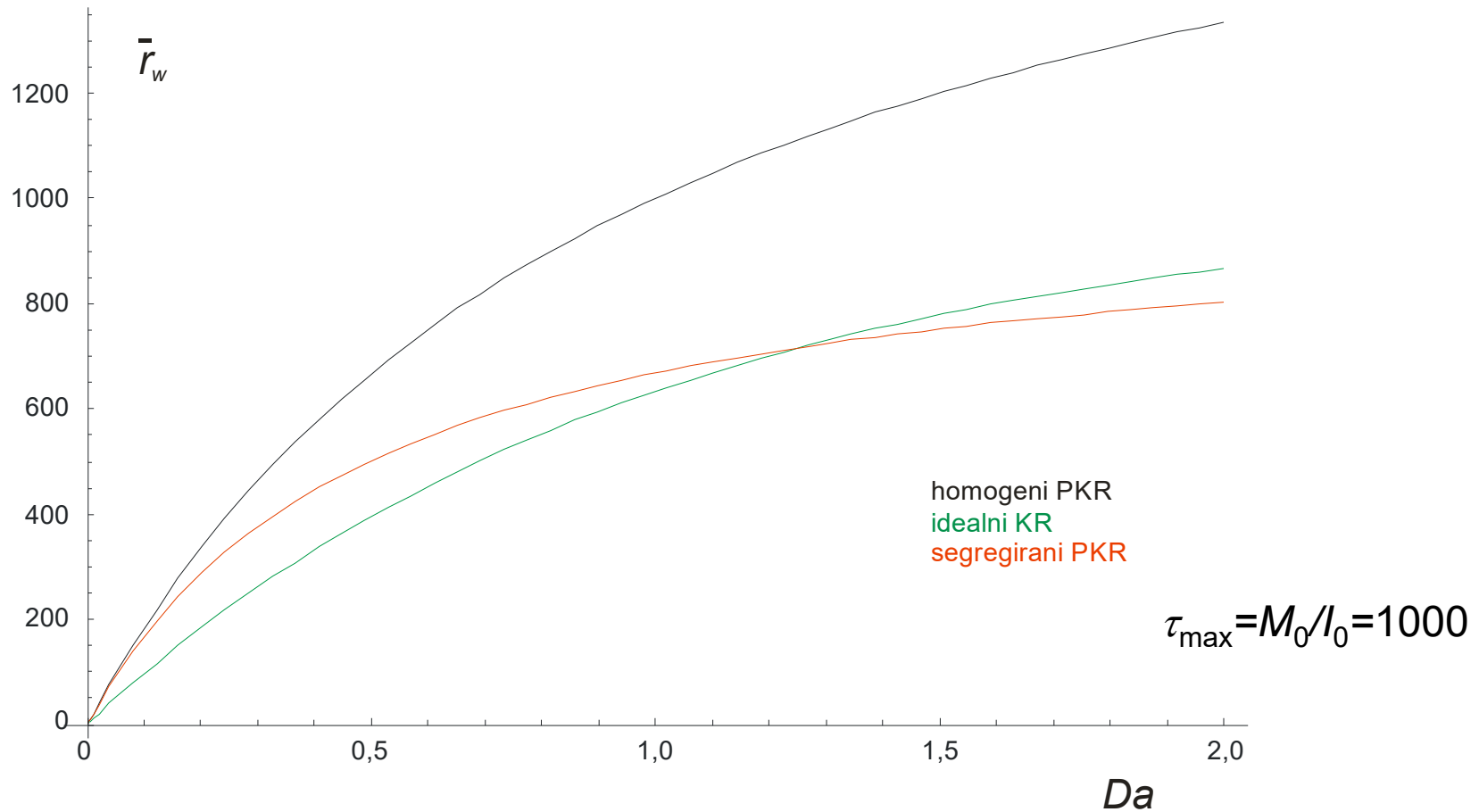
Idealna anionska polimerizacija



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija





# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Idealna anionska polimerizacija

$p = \text{konst}$

$$r_n(\text{SPKR}) = r_n(\text{HPKR}) = r_n(\text{IKR})$$

$$r_w(\text{HPKR}) > r_w(\text{SPKR}) > r_w(\text{IKR})$$

$Da = \text{konst}$

(ili  $\theta = \text{konst}$ )

$$r_n(\text{IKR}) > r_n(\text{SPKR}) = r_n(\text{HPKR})$$

$$r_w(\text{HPKR}) = \text{najveći}$$

$$\text{za male } Da \quad r_w(\text{SPKR}) > r_w(\text{IKR})$$

$$\text{za velike } Da \quad r_w(\text{SPKR}) < r_w(\text{IKR})$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Stupnjevita polimerizacija tipa AB

$$P_r = P_{1,0} \int_0^{\infty} (1-p)^2 p^{r-1} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt$$

Raspodjela u SPKR

$$p = \frac{kP_{1,0}\theta}{1 + kP_{1,0}\theta}$$

Veza konverzije i vremena zadržavanja  
u elementu fluida

$$Da = kP_{1,0}\theta$$

Damköhlerova značajka

$$\bar{r}_n = \frac{Da}{\exp(1/Da)E_1(1/Da)}$$

Prosjeci

$$\bar{r}_w = 1 + 2Da$$

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$$

Eksponencijalni integral –  
dade se izračunati

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR  
Stupnjevita polimerizacija tipa AB

Prosjeci, SPKR

$$\bar{r}_n = \frac{Da}{\exp(1/Da)E_1(1/Da)}$$
$$\bar{r}_w = 1 + 2Da$$

Prosjeci, HPKR

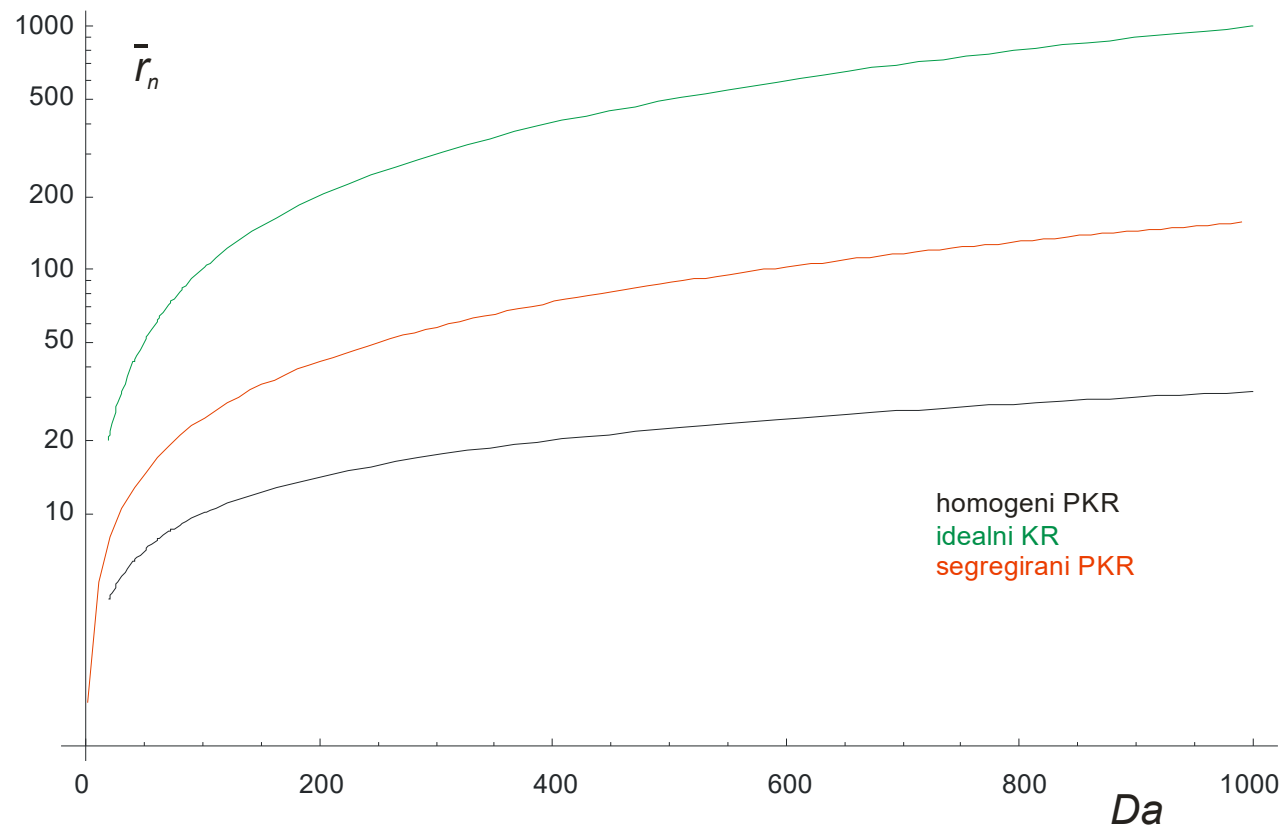
$$\bar{r}_n = \frac{2Da}{\sqrt{1+4Da-1}}$$
$$\bar{r}_w = 1 + 2Da$$

Prosjeci, IKR

$$\bar{r}_n = 1 + Da$$
$$\bar{r}_w = 1 + 2Da$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR Stupnjevita polimerizacija tipa AB



Najšira raspodjela u HPKR

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

Stupnjevita polimerizacija tipa AB

$p = \text{konst}$

$$r_n(\text{SPKR}) = r_n(\text{HPKR}) = r_n(\text{IKR})$$

$$r_w(\text{HPKR}) > r_w(\text{SPKR}) > r_w(\text{IKR})$$

$Da = \text{konst}$

(ili  $\theta = \text{konst}$ )

$$r_n(\text{IKR}) > r_n(\text{SPKR}) > r_n(\text{HPKR})$$

$$r_w(\text{IKR}) = r_w(\text{SPKR}) = r_w(\text{HPKR})$$

HPKR daje najšire raspodjele

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

### Radikalska polimerizacija

Jednostavan slučaj – zanemaruju se:

- utrošak monomera inicijacijom
- reakcije prijenosa
- gel-efekt i drugi fizikalni efekti

$$d = \frac{k_t R}{k_p M_0}$$

Omjer brzine terminacije i brzine propagacije  
uz ulaznu koncentraciju monomera

(invert kinetičke duljine lanca za ulaznu koncentraciju monomera)

$$\xi = \frac{k_{tc}}{k_{tc} + k_{td}}$$

Udio terminacije kombiniranjem u ukupnoj terminaciji

$$P_r = M_0 d \int_0^{\infty} \left\{ \left[ \frac{\xi/2(1+dr) + (1-\xi)}{r} \right] \left[ \frac{1}{1+d} \right]^r - \left[ \frac{\xi/2(1+dr/(1-p)) + (1-\xi)}{r} \right] \left[ \frac{1-p}{1+d-p} \right]^r \right\} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt$$

Raspodjela koncentracija

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

### Radikalna polimerizacija

$$p = (1 + d)[1 - \exp(-Da)] \quad \text{Mjesna (lokalna) konverzija}$$

$$\bar{p} = (1 + d) \frac{Da}{1 + Da} \quad \text{Srednja konverzija}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1 + d - p}{d(1 - \xi/2)} \quad \text{Prosjeci raspodjele}$$

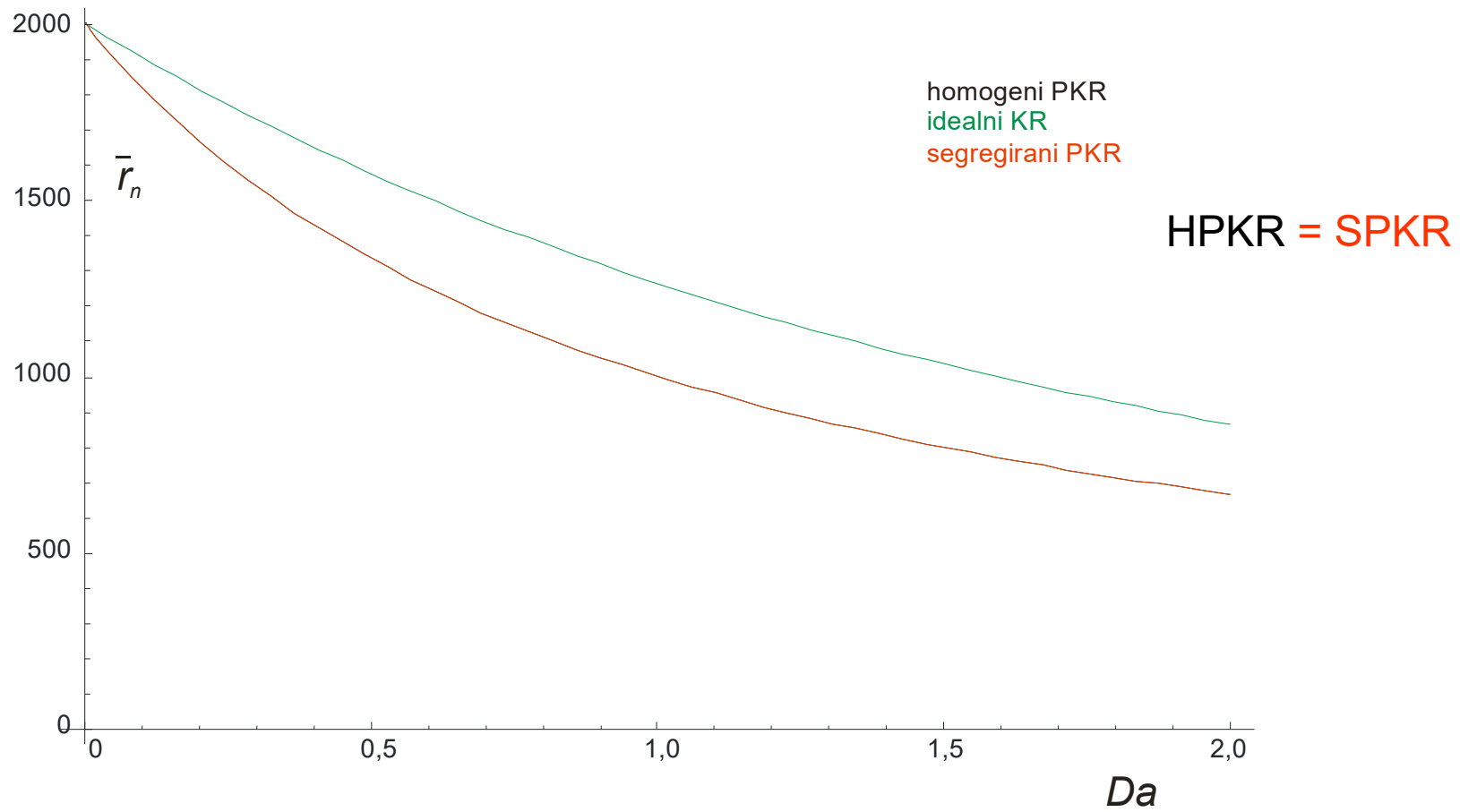
$$\bar{r}_w = 1 + \xi + \frac{2 + \xi}{d} \frac{1 + d(1 - p)}{1 + d + p}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1 + d}{d(1 - \xi/2)} \frac{1}{1 + Da}$$

$$\bar{r}_w = 1 + \xi + \frac{2 + \xi}{d} \frac{1 + (1 - d)Da}{1 + 2Da}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR Radikalska polimerizacija

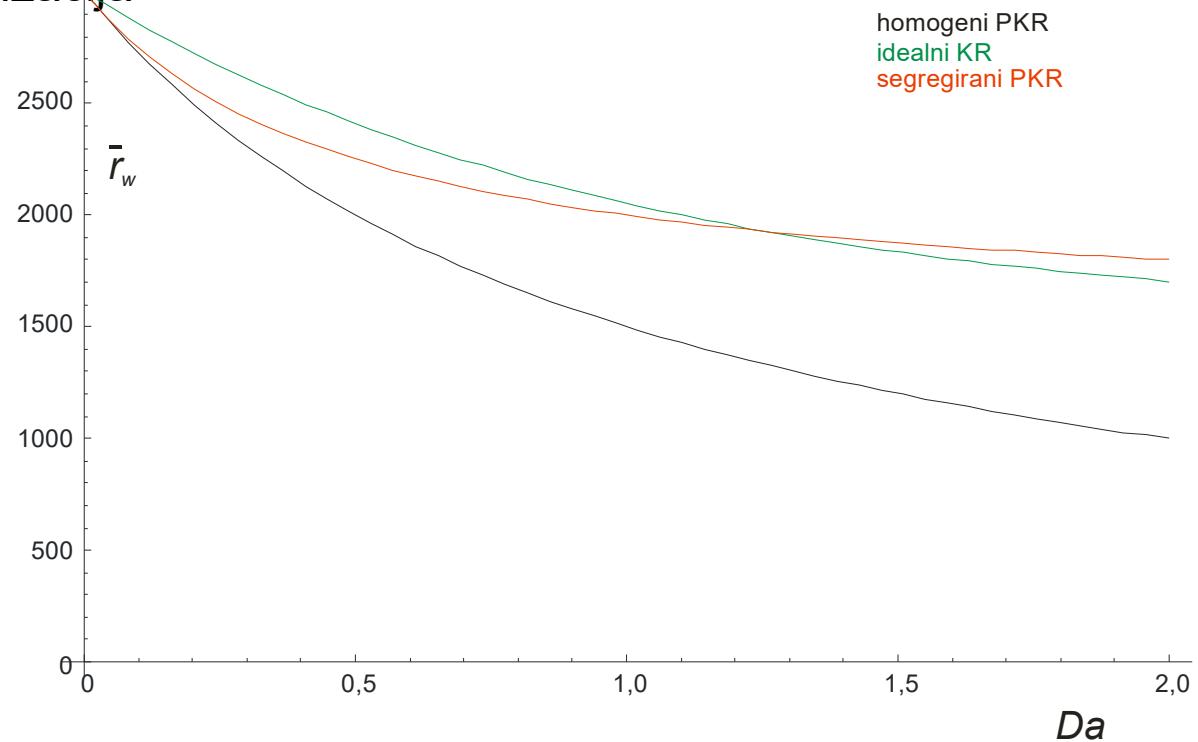




# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## SEGREGIRANI PROTOČNI KOTLASTI REAKTOR

### Radikalska polimerizacija



Najuže raspodjele u HPKR! Segregacija znatno širi raspodjelu pri duljim vremenima zadržavanja (ili  $Da$ )

Općenito: segregacija širi raspodjele kratkoživućih lanaca, a sužava one dugoživućih lanaca!

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR

Čepoliko, klipno, “idealno” strujanje

Čepoliko strujanje – turbulentni režim – dobro radijalno miješanje

$$\text{Re} = \frac{\rho v d}{\eta}$$

Velike viskoznosti – male Reynoldsove značajke → laminarno strujanje

Kinetički izrazi identični onima u idealnom kotlastom reaktoru, uz zamjenu vremenske varijable duljinskom!

$$x = vt \quad dx = v dt$$

Primjer: Brzina nestajanja monomera kod stupnjevite polimerizacije tipa AB

$$\frac{dP_1}{dt} = -2kP_1P$$

IKR

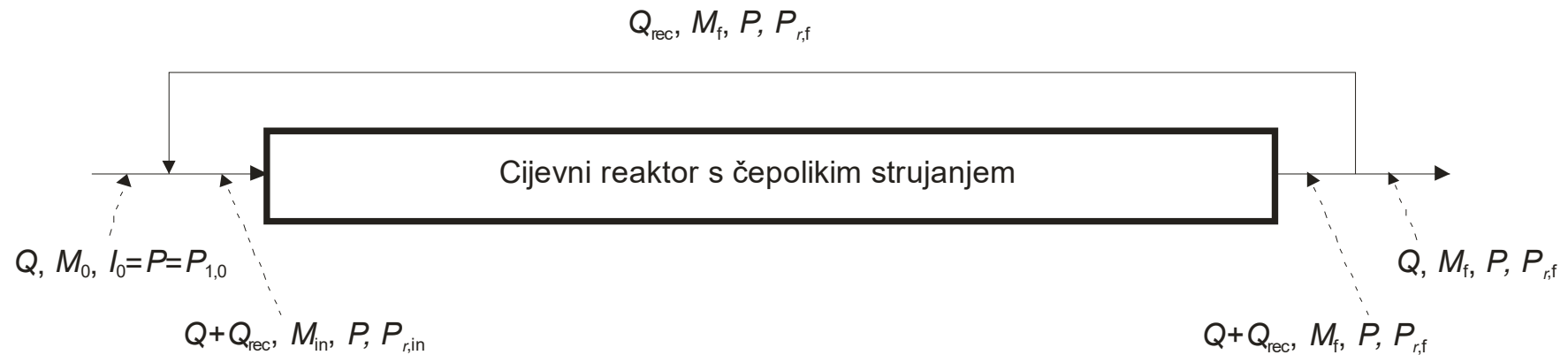
$$v \frac{dP_1}{dx} = -2kP_1P$$

ICR

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje



Idealna anionska polimerizacija

$$q = \frac{Q_{rec}}{Q} \quad \text{Recirkulacijski omjer}$$

$q=0 \rightarrow \text{ICR}; q=\infty \rightarrow \text{PKR}$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, “idealno” strujanje

$$t = \frac{V}{Q + Q_{rec}} = \frac{\theta}{1 + q}$$

Vrijeme potrebno da rastući lanac  
jednokratno prođe  
kroz reaktor

Raspodjela vremena zadržavanja – diskretna – višekratnici  $t$

$$d\tau = kMdt$$

$$\tau = \int_0^t kMdt$$

Transformirano vrijeme kao parametar  
povezan s konverzijom

Koliko je transformirano vrijeme?

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje

$$M_{in} = M_0 \left( \frac{Q}{Q + Q_{rec}} \right) + M_f \left( \frac{Q_{rec}}{Q + Q_{rec}} \right) \quad \text{Ulazna koncentracija monomera}$$

$$M_{in} = \frac{M_0 + qM_f}{1 + q} \quad \text{Ulazna koncentracija monomera}$$

$$M_f = M_{in} \exp(-I_0 kt) \quad \text{Promjena koncentracije monomera po jednom prolasku kroz reaktor}$$

Sustav dviju jednadžbi s dvjema nepoznanicama

$$M_f = \frac{M_0 \exp(-I_0 kt)}{(1 + q) - q \exp(-I_0 kt)} \quad \text{Rješenje izlazne koncentracije monomera}$$

$$M(t') = \frac{M_0 \exp(-I_0 kt')}{(1 + q) - q \exp(-I_0 kt)} \quad \text{Koncentracijski profil}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje

$$\tau = \int_0^t \frac{kM_0 \exp(-I_0 kt')}{(1+q) - q \exp(-I_0 kt')} dt' \quad \text{Transformirano vrijeme}$$

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} \frac{1 - \exp(-I_0 kt)}{(1+q) - q \exp(-I_0 kt)} \quad \text{Rješenje integrala}$$

Na sličan se način dobiju koncentracijski profili polimernih lanaca bilo koje veličine

$$\mu_0 = I_0 \quad \text{Momenti raspodjele}$$

$$\mu_1 = I_0 [1 + (1+q)\tau]$$

$$\mu_2 = I_0 \{1 + (1+q)[3\tau + (1+2q)\tau^2]\}$$

$$\bar{r}_n = 1 + (1+q)\tau \quad \text{Prosjeci raspodjele}$$

$$\bar{r}_w = \frac{1 + (1+q)[3\tau + (1+2q)\tau^2]}{1 + (1+q)\tau}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje

Bez recirkulacije:  $q=0 \rightarrow$  Poissonova raspodjela

$$\bar{r}_n = 1 + \tau \quad \bar{r}_w = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau}$$

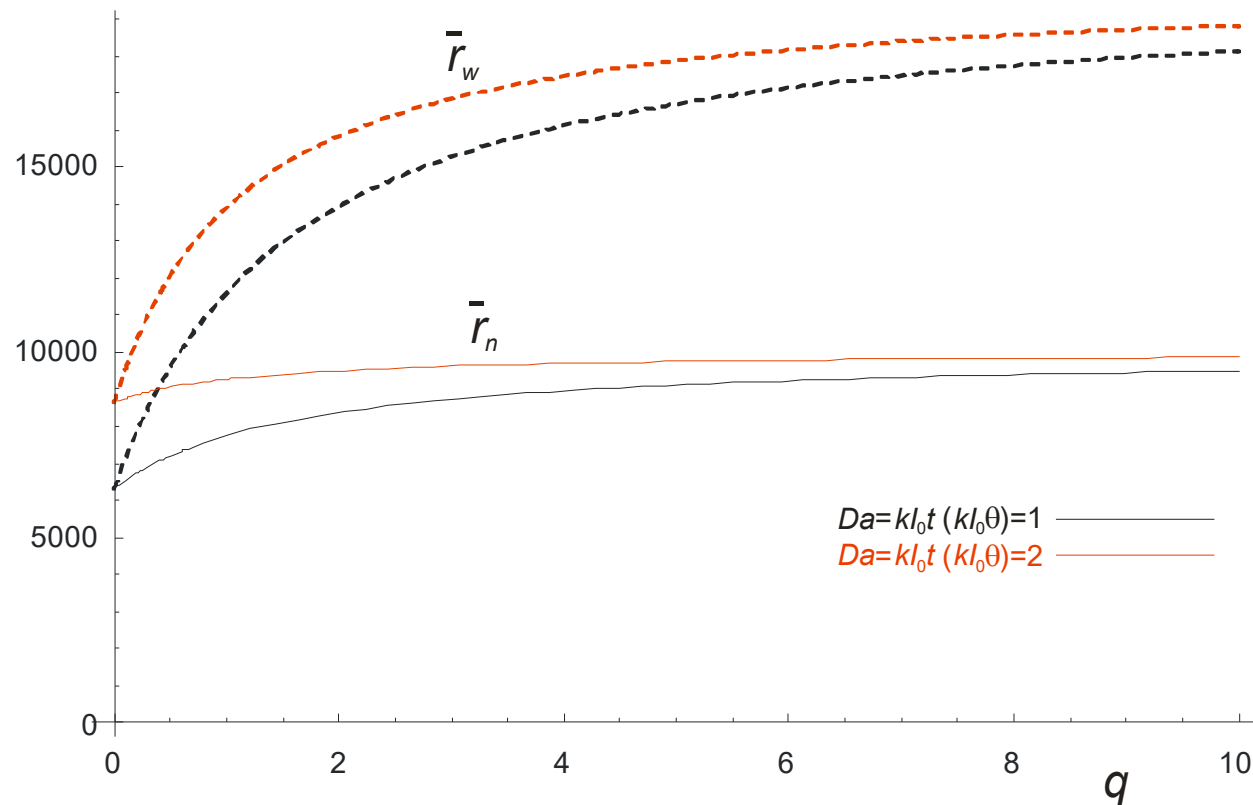
S potpunom recirkulacijom:  $q \rightarrow \infty \rightarrow$  geometrijska raspodjela

$$\bar{r}_n = 1 + p \frac{M_0}{I_0} \quad \bar{r}_w = 1 + 2p \frac{M_0}{I_0}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje



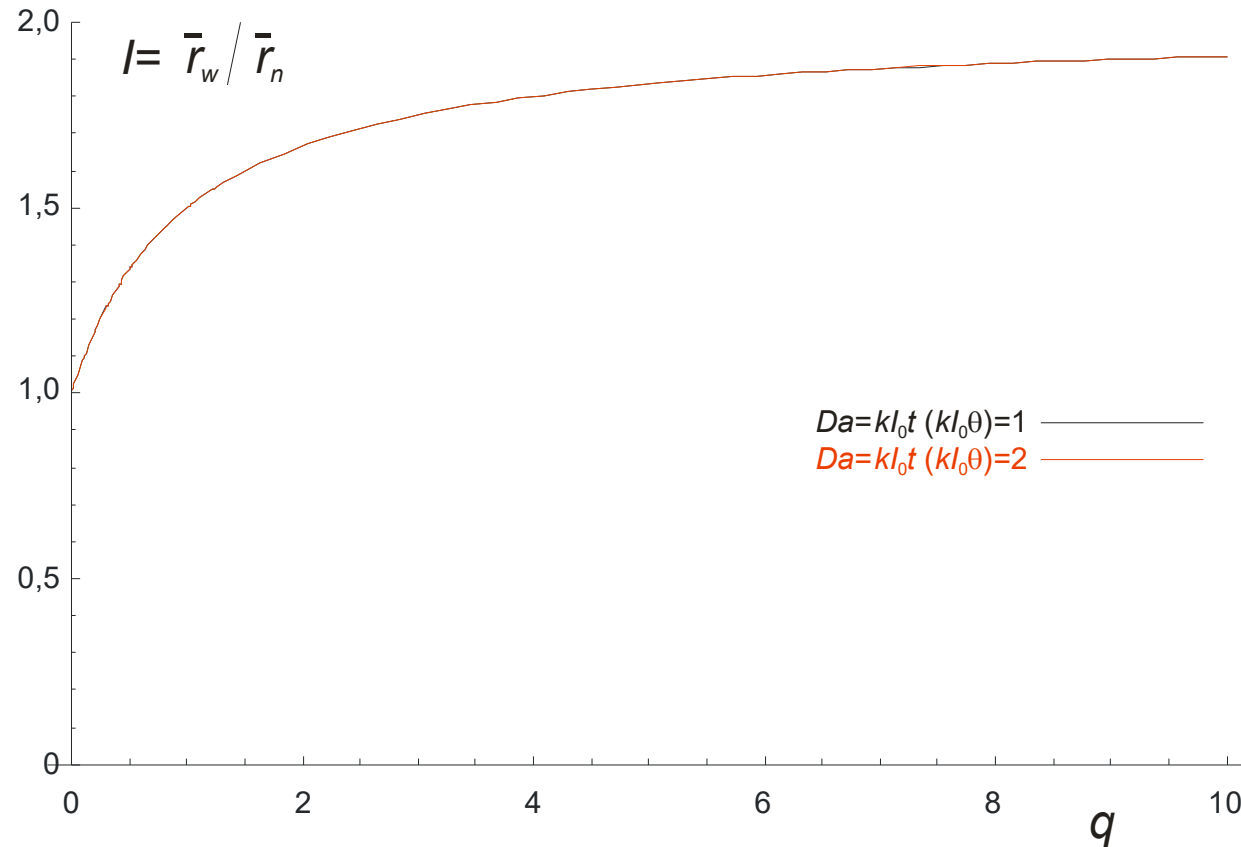
Molekulska masa raste i s omjerom recirkulacije i s vremenom zadržavanja (odnosno Damköhlerovom značajkom)



# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR S RECIRKULACIJOM

Čepoliko, klipno, "idealno" strujanje



Disperznost raste s omjerom recirkulacije, ali ne ovisi o vremenu zadržavanja (Damköhlerovoj značajki) za velike  $M_0/I_0$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

$$v(r) = 2\bar{v} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

Radijalni profil brzina

$$\frac{4r\bar{v}}{R} = 0$$

Maksimalna brzina u osi cijevi

$$v_{\max}(r=0) = 2\bar{v}$$

Maksimalna brzina dvostruko veća od srednje

Zanemarit će se aksijalna difuzija!

$$Q = v(r)2\pi r dr$$

Protok fluida kroz prstenasti element

$$Q = \bar{v}R^2\pi$$

Protok fluida kroz cijelu cijev

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

Pretpostavit će se stalna gustoća!

$$f(t)dt = \frac{v(r)2rdr}{\bar{v}R^2}$$

Udio materijala s vremenom zadržavanja  $t$  je omjer dvaju protoka

$$\frac{v(r)}{\bar{v}} = \frac{\theta}{t}$$

Brzine su obrnuto razmjerne vremenima zadržavanja

$$f(t)dt = \frac{\theta 2rdr}{tR^2}$$

Treba još zamijeniti omjer radijusa omjerom vremena zadržavanja!

$$\left(\frac{r}{R}\right)^2 = 1 - \frac{v(r)}{2\bar{v}}$$

Profil brzina za Newtonovske fluide

$$\left(\frac{r}{R}\right)^2 = 1 - \frac{\theta}{2t}$$

Uvrštavanje omjera brzina

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

$$\frac{2rdr}{R^2} = \frac{\theta dt}{2t^2} \quad \text{Nakon diferenciranja}$$

$$f(t)dt = \frac{\theta^2 dt}{2t^3} \quad \text{Nakon uvrštavanja željena relacija}$$

Minimalno vrijeme zadržavanja je dvaput manje od srednjega  
(na osnovi laminarnoga profila)

$$f(t)dt = 0 \quad \text{za} \quad t < \theta/2$$

$$F(t) = \int_{\theta/2}^{\infty} \frac{\theta^2 dt}{2t^3} = \frac{2}{\theta^2} - \frac{1}{2t^2} \quad \text{Kumulativna raspodjela vremena zadržavanja  
(preferirani oblik)}$$

za  $t \rightarrow \infty$  normalizirani oblik kumulativne raspodjele mora težiti jedinici

Dobiva se, međutim:

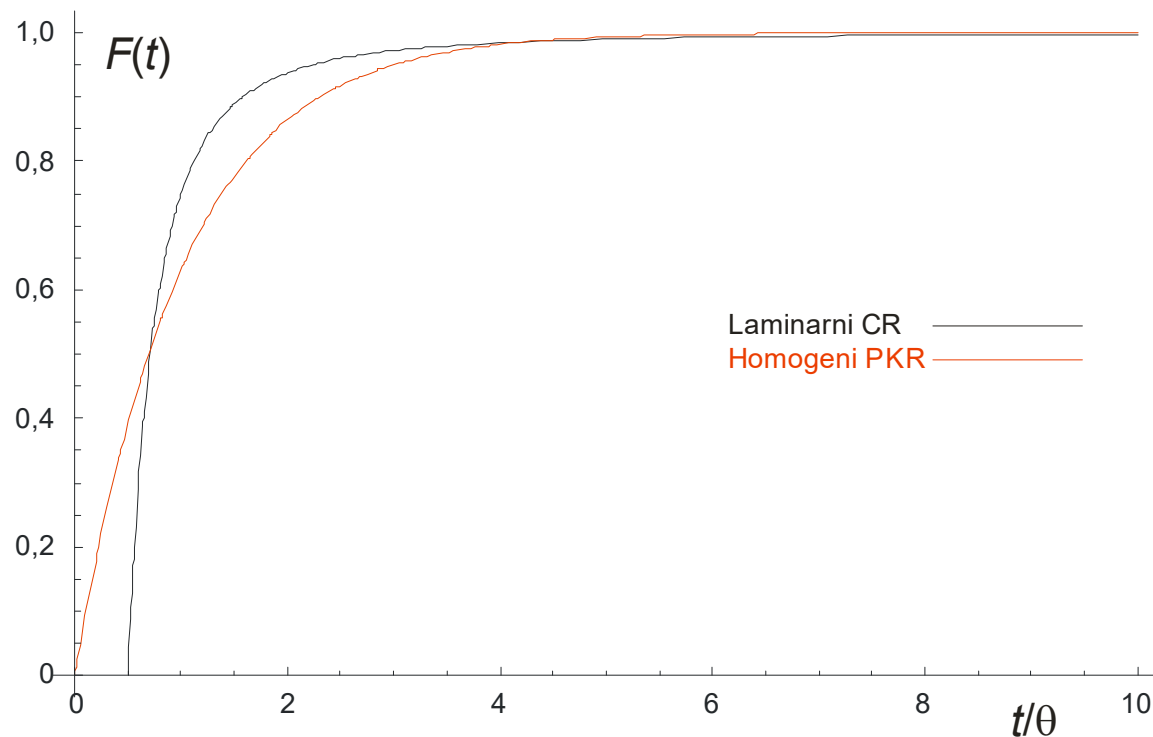
$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = \frac{2}{\theta^2}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

$$F(t) = 1 - \frac{1}{4(t/\theta)^2} \quad \text{Normalizirani oblik kumulativne raspodjele}$$

$$f(t)dt = \frac{1}{t^3} dt \quad \text{Nakon diferenciranja}$$



Usporedba  
raspodjela  
vremena  
zadržavanja

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

$$\eta = m \left( \frac{dv}{dy} \right)^{n-1} = m \gamma^{n-1}$$

Ne-Newtonovski fluidi:  
Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja  
Empirijski model potencija

$n=1$  Newtonovski fluidi

$n \neq 1$  Ostwald-de Waelleovi fluidi – većina polimernih fluida

$n < 1$ , viskoznost se smanjuje s brzinom protjecanja,  
pseudoplastični fluidi, *shear thinning* (polimerne otopine)

$n > 1$ , viskoznost se povećava s brzinom protjecanja,  
dilatantni fluidi, *shear thickening* (guste suspenzije)

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

$$v(r) = \frac{3n+1}{n+1} \bar{v} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad \text{Profil brzina}$$

Diferencijalna raspodjela vremena zadržavanja

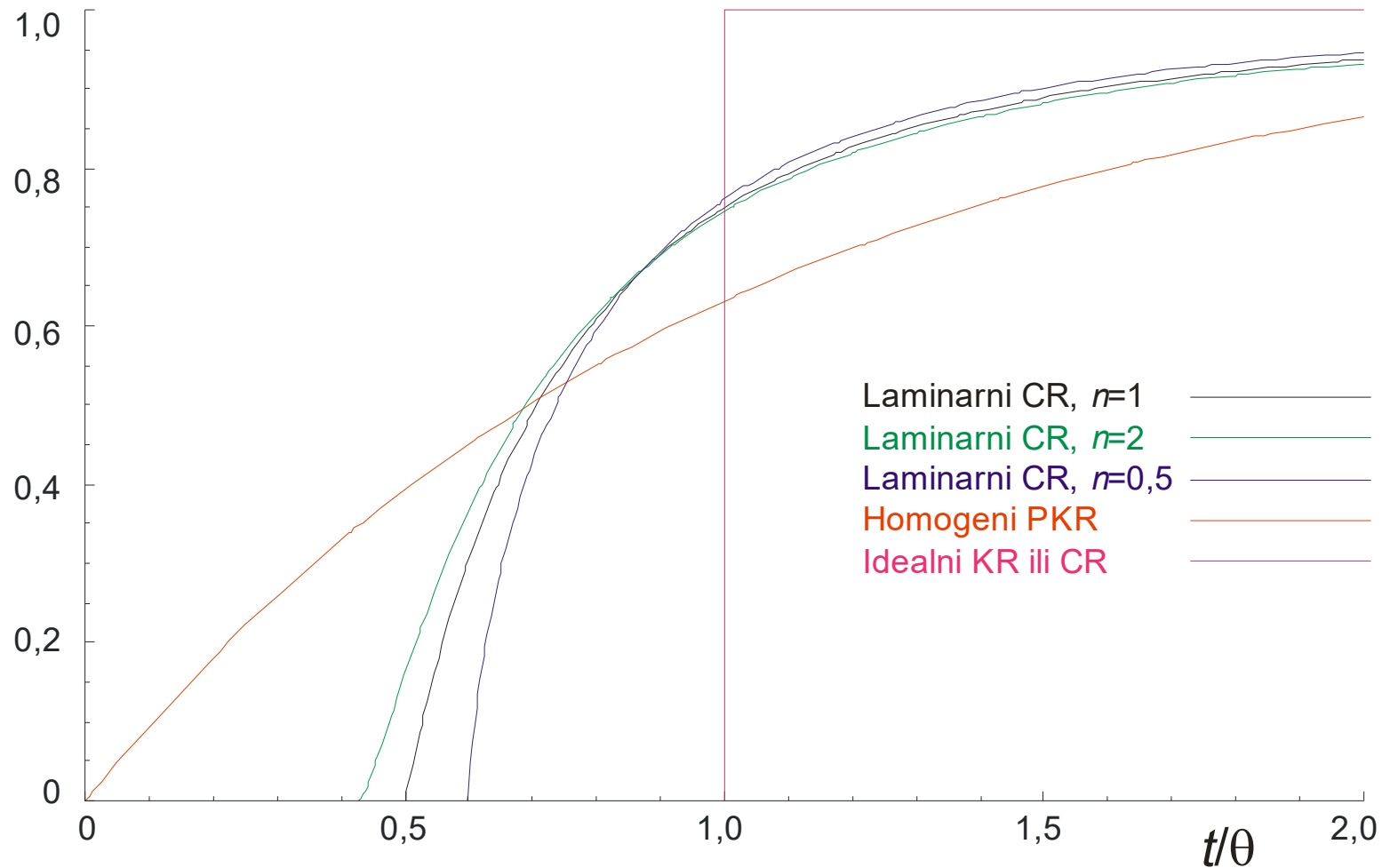
$$f(t)dt = 0 \quad \text{za} \quad t < \theta \frac{n+1}{3n+1}$$
$$f(t)dt = \frac{2n}{3n+1} \left( 1 - \frac{n+1}{3n+1} \frac{t}{\theta} \right)^{\frac{n-1}{n+1}} \quad \text{za} \quad t > \theta \frac{n+1}{3n+1}$$

Kumulativna raspodjela vremena zadržavanja

$$F(t) = 0 \quad \text{za} \quad t < \theta \frac{n+1}{3n+1}$$
$$F(t) = \left( 1 - \frac{n+1}{3n+1} \frac{1}{(t/\theta)} \right)^{\frac{2n}{n+1}} \left( 1 + \frac{2n}{3n+1} \frac{1}{(t/\theta)} \right) \quad \text{za} \quad t > \theta \frac{n+1}{3n+1}$$

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU





# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## CIJEVNI REAKTOR U LAMINARNOM REŽIMU

Primjer raspodjele za Newtonovske fluide u laminarnom cijevnom reaktoru

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1 - Da + Da^2 / 2 \ln(1 + 2/Da)} \quad Da = kI_0\theta$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2Da$$

### PROBLEMI

Beskonačna vremena zadržavanja uz stijenku

Velike molekulske mase uz stijenku

*Fouling* (stvaranje naslaga) uz stijenku

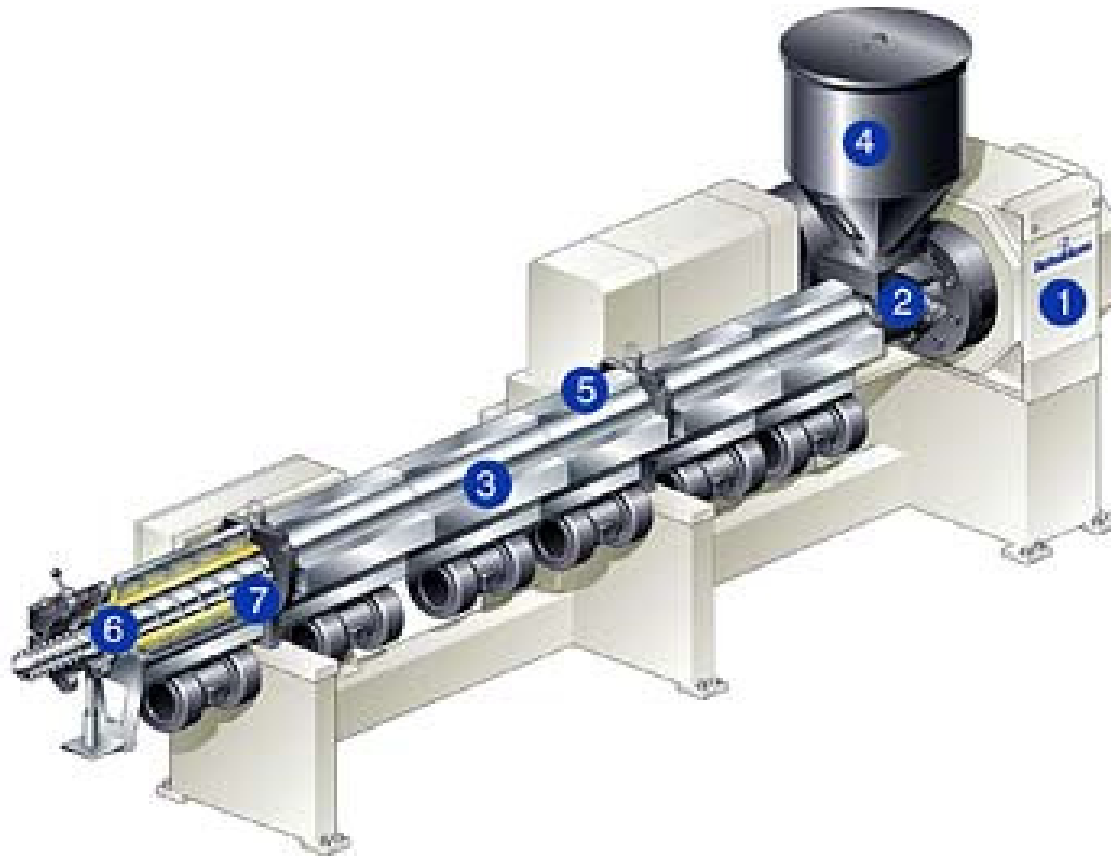
Naslage ometaju prijenos topline

Naslage se teže stvaraju na vertikalnim cijevima

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## REAKCIJSKI EKSTRUDER

Za reakcije modifikacije polimera  
Za oblikovanje plastomera

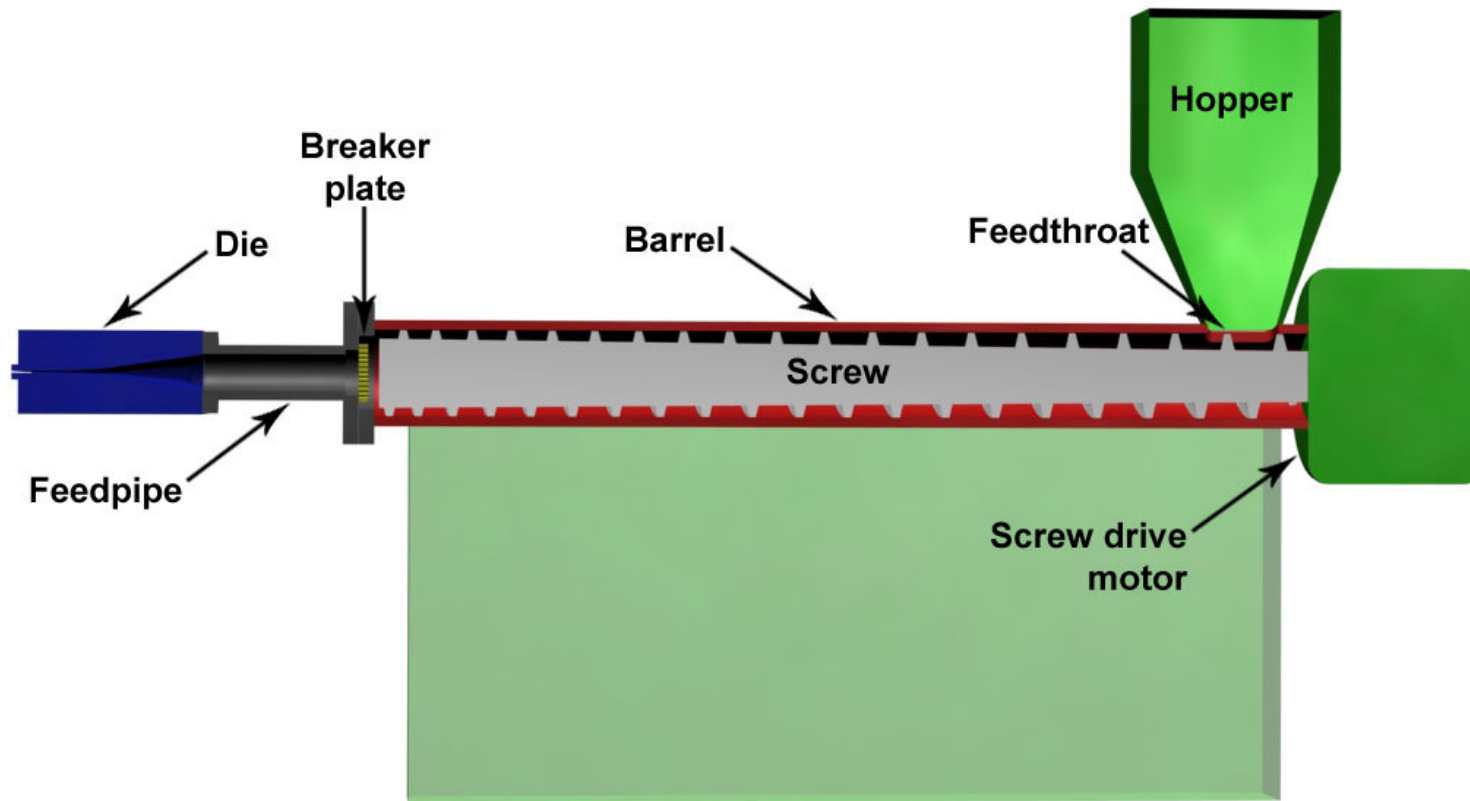


1. Pogonska jedinica
2. Ulaz u cilindar
3. Regulacija temperature
4. Jedinica za dobavu
5. Odsisavanje
6. Cilindar
7. Pužni vijak

# POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

## REAKCIJSKI EKSTRUDER

Za reakcije modifikacije polimera  
Za oblikovanje plastomera



POLIMERIZACIJSKI REAKTORI

POLUKONTINUIRANE KONFIGURACIJE

KASKADE REAKTORA

ITD...