

УДК 004.021:004.942

И. В. Алданова, аспирант; И. Ф. Кузьмицкий, доцент

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ
ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

In the given work, dynamics of process of polycondensation with removal of ethylene glycol from reactionary weight is in detail investigated. The main parameters influencing quality of polymer and character of their influence are determined. The mathematical model of the processes proceeding in a reactor of the basic polycondensation is made, in view of the accepted assumptions and simplifications. The nonlinear differential equations of the first order for definition of speeds of concentration change of products and temperature inside a reactor represent material and power balances of system. The given mathematical model takes into account the elementary processes proceeding in a reactor, including concentration of ethylene glycol, diethylene glycol and water not only in melt, but also in a steam phase. The conclusion about dependence of time of melt stay from temperature inside a reactor is made.

Введение. Перерабатывающие отрасли промышленности стремятся довести до максимума свои производственные мощности, сохраняя при этом качество продукта. Обычно существует компромисс между этими двумя требованиями. Это особенно верно при производстве полимеров, где свойства продукта являются критическими и реакторы должны работать при условиях, которые на выходе дают продукты, удовлетворяющие относительно узким требованиям спецификаций.

Таким образом, основной задачей при производстве полимеров является получение требуемого объема продукции высокого качества с наименьшими затратами сырьевых и энергетических ресурсов. Для решения такого рода задачи необходимо детально изучить кинетику процессов, происходящих в производственных реакторах.

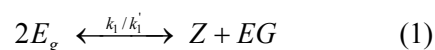
Основная часть. При производстве полиэтилентерефталата бутылочного типа (марки F) завершающая стадия поликонденсации происходит в конечном реакторе. Глубокий вакуум порядка 0,28–0,32 кПа создается гликолекольцевыми насосами. Температура 294–306°C регулируется подачей жидкого динила в рубашку реактора. Частота вращения дисковой мешалки в реакторе основной поликонденсации составляет 6 об/мин. При этом на ее поверхности происходит распределение слоя расплава толщиной более 2 мм. Таким образом, можно судить о влиянии частоты вращения мешалки на скорость процесса в результате интенсивного испарения под вакуумом летучих веществ с ее поверхности, так называемое обновление расплава. Это в свою очередь оказывает воздействие на время протекания реакций и препятствует образованию «застойных зон» при получении полимера. В качестве катализа-

тора, активирующего реакцию поликонденсации, используется оксид сурьмы Sb_2O_3 , расход которого соотносится с расходом расплава, поступающего в поликонденсатор из реактора отгона этиленгликоля.

Процесс поликонденсации ведется с отводом этиленгликоля из реакционной массы, поэтому при изучении кинетики поликонденсации используют метод математического моделирования [1].

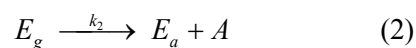
В реакторе основной поликонденсации протекают следующие химические реакции.

1. Реакция поликонденсации (получение путем соединения молекул гидроксиэтилэфирной концевой группы диэфирной группы и этиленгликоля):

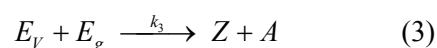


2. Образование ацетальдегида.

2.1. В результате разложения гидроксиэтилэфирной концевой группы получается кислотная концевая группа и ацетальдегид:

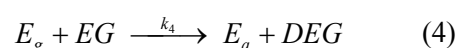


2.2. Вследствие реакции взаимодействия винильной и гидроксиэтилэфирной концевой группы образуется диэфирная группа и ацетальдегид:

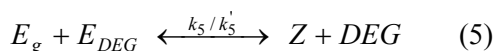


3. Получение диэтиленгликоля.

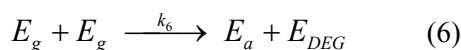
3.1. В результате реакции взаимодействия гидроксиэтилэфирных концевых групп и этиленгликоля образуется кислотная группа и диэтиленгликоль:



3.2. Вследствие реакции взаимодействия гидроксиэтилэфирной и диэтиленгликолевой концевых групп получается диэфирная группа и диэтиленгликоль:

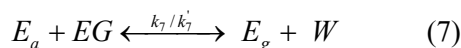


3.3. В результате реакции взаимодействия гидроксиэтилэфирных концевых групп образуется кислотная концевая группа и диэтиленгликолевая концевая группа:

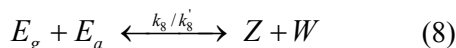


4. Образование воды.

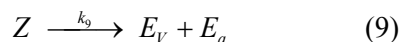
4.1. Вследствие реакции взаимодействия кислотной концевой группы и этиленгликоля получается гидроксиэтилэфирная концевая группа и вода:



4.2. В результате реакции взаимодействия гидроксиэтилэфирной концевой группы и кислотной концевой группы образуется диэфирная группа и вода:



5. Разложение диэфирной группы. В результате этой реакции получается винильная и кислотная концевые группы:



В данных уравнениях k_i и k'_i – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно, c^{-1} .

Перечень условных обозначений, использованных в уравнениях реакций (1)–(9), представлен в таблице.

Таблица
Условные обозначения компонентов реакций

Условное обозначение	Компонент
E_a	Кислотная концевая группа
E_g	Гидроксиэтилэфирная концевая группа
E_v	Винильная концевая группа
E_{DEG}	Диэтиленгликолевая концевая группа
Z	Диэфирная группа
W	Вода
EG	Этиленгликоль
DEG	Диэтиленгликоль

Таким образом, можно сделать вывод, что основными параметрами, влияющими на качество получаемого в процессе полиэтилентерефталата, являются: давление в реакторе, темпе-

ратура, концентрация катализатора, время пребывания полимера в реакторе и скорость перемешивания реакционной массы, а также значительное воздействие оказывает концентрация винильных и кислотных групп в расплаве полимера. Кислотные концевые группы делают полимер склонным к гидролизу, винильные концевые группы отвечают за окрашивание полиэтилентерефталата [2].

Материальный баланс системы. Составить детальное математическое описание процессов в реакторах поликонденсации чрезвычайно трудно в связи с наличием сложных течений вязкой жидкости, с зонами застоя, а также эффектами диффузии и испарения летучих компонентов при переменной вязкости расплава. Поэтому будем руководствоваться следующими упрощающими предположениями:

- перемещение расплава вдоль реактора подчиняется режиму идеального вытеснения;
- расплав в поперечном направлении идеально перемешан;
- испарение летучих компонентов происходит главным образом с поверхности перемешивающего устройства;

– химические реакции в пленке характеризуются теми же самыми параметрами, что и в объеме расплава за исключением реакции основной поликонденсации, которая ускоряется;

- коэффициенты диффузии летучих компонентов в расплаве зависят от вязкости последнего.

При моделировании должен быть отражен и исследован перечень элементарных процессов:

- 1) увеличение вязкости расплава при его продвижении вдоль реактора;
- 2) химические реакции, имеющие равновесный характер в объеме расплава и неравновесный – на его поверхности;
- 3) удаление летучих компонентов за счет создания пониженного давления [3].

Учитывая вышеуказанные допущения и перечень подлежащих исследованию процессов, составим материальный баланс системы.

Время пребывания реакционной смеси в реакторе основной поликонденсации напрямую зависит от скорости протекающих в нем реакций. Таким образом, запишем выражения скоростей реакций, используя для этого уравнения (1)–(9):

$$R_1 = k_1 [E_g]^2 - k'_1 [Z] [EG], \quad (10)$$

$$R_2 = k_2 [E_g], \quad (11)$$

$$R_3 = k_3 [E_v] [E_g], \quad (12)$$

$$R_4 = k_4 [E_g] [EG], \quad (13)$$

$$R_5 = k_5 [E_g] [E_{DEG}] - k'_5 [Z] [DEG], \quad (14)$$

$$R_6 = k_6 [E_g]^2, \quad (15)$$

$$R_7 = k_7 [E_a] [EG] - k_7' [E_g] [W], \quad (16)$$

$$R_8 = k_8 [E_a] [E_g] - k_8' [Z] [W], \quad (17)$$

$$R_9 = k_9 [Z]. \quad (18)$$

В выражениях (10)–(18) квадратные скобки означают концентрацию вещества в расплаве, моль/м³.

Используя выражения (10)–(18), запишем уравнения материального баланса. Скорость изменения концентрации компонента в реакторе идеального смешения по координате (длина реактора) и времени равна сумме скоростей реакций, в которые входит компонент, с учетом стехиометрических коэффициентов [5]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [E_g]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [E_g]}{\partial z} = \\ = [-2R_1 - R_2 - R_3 - R_4 - R_5 - 2R_6 + R_7 - R_8], \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [E_a]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [E_a]}{\partial z} = \\ = [R_2 + R_4 + R_6 - R_7 - R_8 + R_9], \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{\partial [Z]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [Z]}{\partial z} = [R_1 + R_3 + R_5 + R_8 - R_9], \quad (21)$$

$$\frac{\partial [E_V]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [E_V]}{\partial z} = [-R_3 + R_9], \quad (22)$$

$$\frac{\partial [E_{DEG}]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [E_{DEG}]}{\partial z} = [-R_5 + R_6], \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [W]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [W]}{\partial z} = \\ = [R_7 + R_8] - k_1 a ([W] - [W^*]), \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [EG]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [EG]}{\partial z} = \\ = [R_1 - R_4 - R_7] - k_1 a ([EG] - [EG^*]), \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [DEG]}{\partial \tau} + U \frac{\partial [DEG]}{\partial z} = \\ = [R_4 + R_5] - k_1 a ([DEG] - [DEG^*]). \end{aligned} \quad (26)$$

В уравнениях материального баланса (24)–(26) $[EG^*]$, $[W^*]$, $[DEG^*]$ – равновесные концентрации летучих продуктов в расплаве у межфазной поверхности (соответственно для $[EG^*]$ $j = 1$, для $[W^*]$ $j = 2$, для $[DEG^*]$ $j = 3$), моль/м³; τ – время пребывания расплава в реакторе, с;

U – скорость потока в реакторе, м/с; z – интегральный параметр ($z \in [0; 1]$), за который принимается длина реактора основной поликонденсации L , м.

Равновесная концентрация j -го летучего продукта в расплаве у межфазной поверхности определяется следующим образом:

$$C_j^* = \left(\frac{C_{POLY}}{1 - \sum_j X_j^*} \right) X_j^*. \quad (27)$$

Общая концентрация полимерных составляющих в расплаве и у межфазной поверхности равна

$$C_{POLY} = \frac{[E_g] + [E_a] + [E_V] + [E_{DEG}]}{2}. \quad (28)$$

Мольная доля j -го летучего продукта в расплаве у межфазной поверхности составляет

$$X_j^* = \frac{P Y_j}{P_j \gamma_j}. \quad (29)$$

Давление пара j -го компонента в зависимости от температуры рассчитывается по следующим формулам:

$$\ln P_{EG}^{\circ} = 49,703 - \left(\frac{8576,7}{T} \right) - 4,042T, \quad (30)$$

$$\ln P_W^{\circ} = 18,568 - \left(\frac{4047,606}{T - 33,3} \right), \quad (31)$$

$$\ln P_{DEG}^{\circ} = 17,0326 - \left(\frac{4122,52}{T - 122,5} \right). \quad (32)$$

Мольная доля j -го летучего продукта в паровой фазе у межфазной поверхности находится из выражения

$$Y_j = \int_0^1 k_1 a (C_j - C_j^*) dz. \quad (33)$$

Коэффициент активности j -го летучего продукта определяется из следующего соотношения:

$$\gamma_j = \frac{1}{m_j} \exp \left(1 - \frac{1}{m_j} + \chi_L \right). \quad (34)$$

Отношение жидкофазных молярных объемов полимера и чистых компонентов равно

$$m_j = \frac{V_P \rho_j}{M_j}. \quad (35)$$

Молярный объем чистого полимера в жидком состоянии, моль/м³, рассчитывается по формуле

$$V_P = \frac{1 - U_V}{C_{POLY}}. \quad (36)$$

Объемная фракция летучего материала в расплаве находится из следующего уравнения:

$$U_V = \sum_j \frac{M_j C_j}{\rho_j}. \quad (37)$$

Параметр взаимодействия полимер – растворитель Флори – Хаггинса равен

$$\chi_L = a_0 + b_0 \left(1 - \frac{U_V}{U_V^0} \right). \quad (38)$$

Коэффициент массопереноса, м/мин, определяется по формуле

$$k_i a = k_i a_{ref} \left(\frac{N}{N_{ref}} \right)^\alpha. \quad (39)$$

В выражениях (35)–(39) приняты следующие условные обозначения:

ρ_j – плотность j -го чистого жидкого продукта, кг/м³;

M_j – молекулярный вес j -го летучего продукта;

C_j – концентрация j -го летучего продукта в расплаве, моль/м³;

a_0, b_0 – параметры уравнения;

U_V^0 – объемная фракция летучего материала в расплаве при $z = 0$;

a – удельная межфазная поверхность на единицу объема расплава, м⁻¹;

ref – ссылочные условия;

α – экспонента, описывающая влияние скорости перемешивающего устройства на $k_i a$.

Выражения (27)–(39) представляют собой алгоритм расчета равновесных концентраций этиленгликоля, диэтиленгликоля и воды в паровой фазе [2].

Энергетический баланс системы. Для реактора изменениями кинетической и потенциальной энергии и работой системы обычно можно пренебречь. Тогда для элемента движущейся среды, исходя из первого закона термодинамики, получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = - \frac{\sum_{i=1}^n H_i R'_i + K A_h (T_b - T)}{\sum_{i=1}^n R'_i C_{pi}} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (40)$$

где H_i – парциальная мольная энтальпия i -го компонента, кДж/моль; R'_i – скорость изменения концентрации i -го компонента смеси, моль/(м³ · град); K – общий коэффициент теплопередачи, кДж/(м² · К); A_h – боковая поверхность теплообмена на единицу длины, м²/м; T_b – температура внешней поверхности, К; T – температура внутри реактора поликонденсации, К; C_{pi} – теплоемкость i -го компонента, кДж/(моль · К).

В данном случае энтальпия зависит только от температуры, и парциальная мольная энтальпия равна парциальной мольной энтальпии чистого вещества (пренебрегаем влиянием состава).

Для реактора баланс количества движения сводится к уравнению для перепада давления, которое устанавливает связь между тепловыми потерями и трением среды. В нашем случае давление внутри реактора должно поддерживаться постоянным, таким образом, мы пренебрегаем составлением баланса по количеству движения [4].

Предположим, что однозначная зависимость констант скоростей реакций от температуры выражается через соотношение Аррениуса:

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT), \quad (41)$$

где k_{i0} – предэкспоненциальный множитель, м³/(моль · мин); E_i – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К.

С учетом формулы (40) по результатам измерений среднечисленной степени полимеризации и концентрации карбоксильных групп в литературе приведены следующие выражения для констант скорости реакций (1), (2), (8), (9) соответственно:

$$\begin{aligned} k_{1к} &= 4,5C \cdot 10^5 \exp(-77,5/RT) + 2,1 \cdot 10^{12} \exp(-168/RT), \\ k_{2к} &= 1,44C \cdot 10^9 \exp(-125/RT), \\ k_{8к}^C &= 6,89 \cdot 10^5 \exp(-72,9/RT) + 4,3 \cdot 10^6 \exp(-101/RT), \\ k_{9к} &= 1,25C \cdot 10^{10} \exp(-158/RT), \end{aligned}$$

где C_k – концентрация катализатора, %.

Анализ литературных источников показывает, что пока не удалось определить какого-либо детерминированного влияния температуры на величину константы равновесия. На основании этого можно сделать предположение о равенстве нулю энтальпии поликонденсации полиэтилентерефталата [5].

Закключение. При детальном исследовании кинетики процессов, протекающих в реакторе, можно сделать вывод, что математической моделью процессов, происходящих в реакторе основной поликонденсации, является система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка (19)–(26) и (40).

В простейшем случае моделирование кинетики химических реакций приводит к необходимости численного решения задачи Коши для системы дифференциальных уравнений [4].

Таким образом, при управлении процессом поликонденсации главной задачей является

регулирование температуры внутри реактора расходом жидкого диоксида; давления; частоты вращения перемешивающего устройства и соотношения расходов расплав – катализатор.

Литература

1. Адорова, И. В. Математическое моделирование процесса синтеза полиалкилентерефталатов / И. В. Адорова, В. В. Кузнецов // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 43 с. – (Обзорная информация).
2. Bhaskar, V. Multiobjective optimization of an industrial wiped film poly (ethylene terephthalate) reactor: some further insights / V. Bhaskar, S. K. Gupta, A. K. Ray // Computers & Chemical Engineering. – 2001. – С. 391–407.
3. Дорогов, Н. Н. Математическое моделирование и оптимизация технологических процессов в производстве полимера полиэтилентерефталата / Н. Н. Дорогов. – Минск: Издательский центр БГУ, 2002. – 187 с.
4. Кроу, К. Математическое моделирование химических производств / К. Кроу; под ред. Г. М. Островского. – М.: Мир, 1973. – 391 с.
5. Поликонденсация полиэтилентерефталата при участии дикарбоновых кислот / В. В. Шевченко [и др.] // Хим. волокна. – 1977. – № 1. – С. 22–24.