

В.А.Цаль, А.А.Петров, Е.С.Киселев

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Одним из условий высокоскоростного синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в периодическом промышленном реакторе является благоприятный гидродинамический режим, который создается при интенсивном перемешивании реакционной массы, облегчая удаление паров этиленгликоля (ЭГ) и способствуя смещению реакции в сторону образования целевого продукта. В процессе превращения вязкость реакционной массы возрастает более чем на два порядка и для готового полиэфира составляет 3000–3200 Пуаз, вследствие чего на завершающей стадии синтеза мощность N_1 (рис. 1), потребляемая мешалкой, при постоянной, относительно низкой частоте вращения ($\omega_1 = 0,94 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$) увеличивается в 10–12 раз. Можно улучшить гидродинамику путем интенсификации перемешивания, изменяя величину ω в зависимости от возрастающей вязкости и нагрузки на мешалку при постоянстве мощности (см. рис. 1, кр. ω_2, N_2). При этом необходимо строго выполнять условие изотермичности процесса, так как с повышением температуры резко активизируется процесс термодеструкции ПЭТФ.

Для оценки влияния энергии диссипации перемешивания на температурный режим завершающей стадии поликонденсации ПЭТФ рассмотрим уравнение теплового баланса

$$G(T) c_p(T) dT = 860 N(t) dt - Q_{\text{ЭГ}}(t) dt - Q'(t) dt - q_p(C) V_p(C) dC, \quad (1)$$

в котором $G(T), c_p(T)$ – масса и теплоемкость расплава и функции температуры; $N(t)$ – мощность, затрачиваемая на перемешивание, в функции времени; $Q_{\text{ЭГ}}(t), Q'(t)$ – временные функции соответственно тепла, удаляемого с парами ЭГ, и потерь; $q_p(C), V_p(C)$ – тепловой эффект реакции и реакционный объем в функции концентрации C .

Составляющую $Q_{ЭГ}(t)$ можно представить как

$$Q_{ЭГ}(t) = G_{ЭГ}(t) [c'_{ЭГ}(t) \Delta T_1 + q_{ЭГ} + c''_{ЭГ}(t) \Delta T_2], \quad (2)$$

где $G_{ЭГ}(t)$, $c'_{ЭГ}(t)$, $c''_{ЭГ}(t)$ - временные функции массы паров ЭГ и его теплоемкостей в парообразном и жидком состоянии; $q_{ЭГ}$ - теплота парообразования; ΔT_1 , ΔT_2 - перепады температур в контурах конденсатора ЭГ.

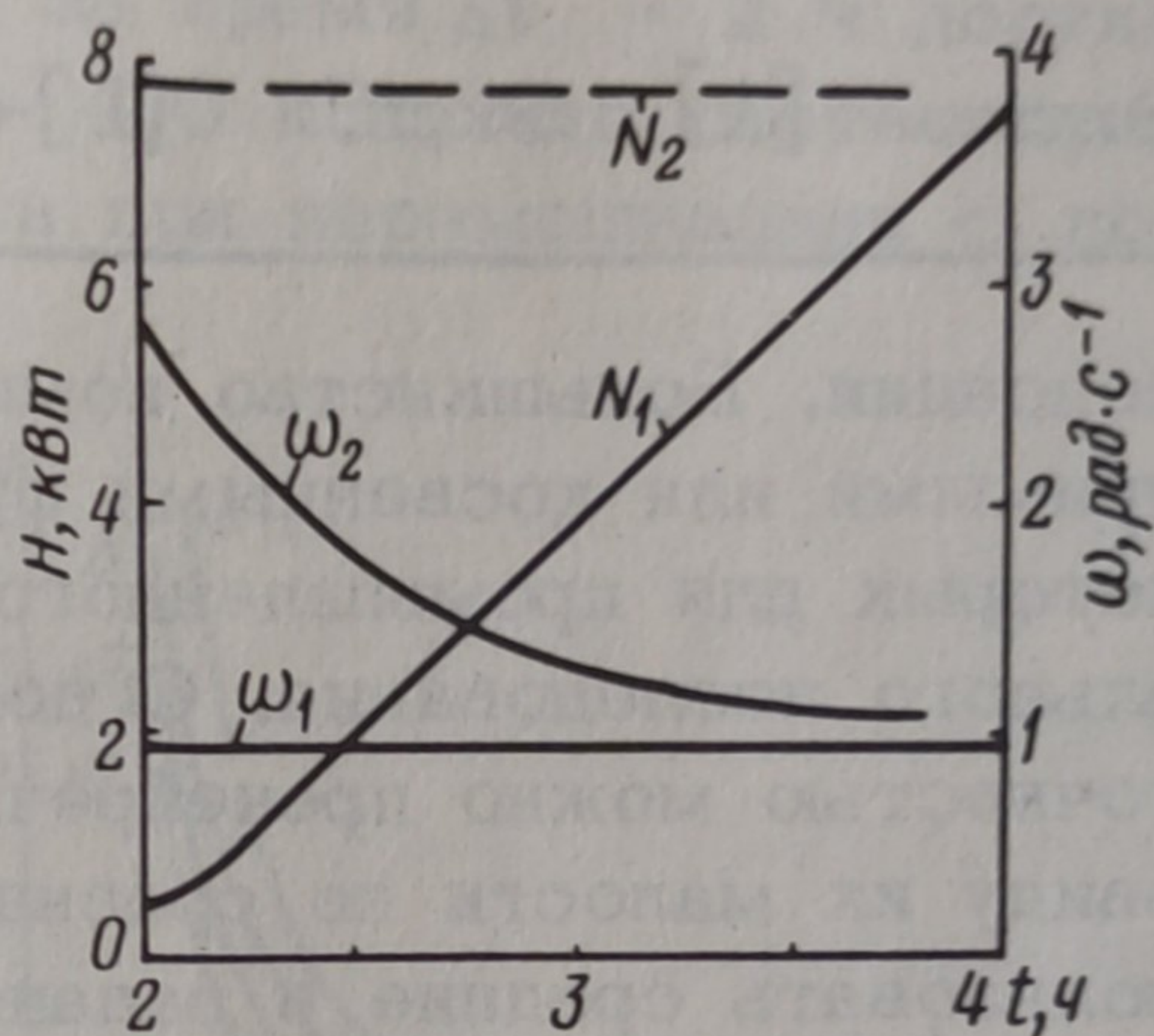


Рис. 1. Характеристики частоты вращения ω и мощности N , потребляемой мешалкой, при регулировании по условиям: $\omega_1 = \text{const}$, $N_1 = \text{var}$; $\omega_2 = \text{var}$, $N_2 = \text{const}$.

Произведем замену переменной в составляющей теплового эффекта реакции Q_P , приняв

$$dC = 9,26 \cdot 10^{-3} C d\bar{P}_n \quad (3)$$

(\bar{P}_n - средняя степень полимеризации ПЭТФ, а $9,26 \cdot 10^{-3} d\bar{P}_n$ - степень превращения) и учитывая, что

$$C : V_P = G(\bar{P}_n) : \bar{M}_n(\bar{P}_n), \text{ а } \bar{M}_n(\bar{P}_n) = 192\bar{P}_n + 62, (4,5)$$

в которых \bar{M}_n - среднечисловая молекулярная масса ПЭТФ.

Используя подстановки (2-5) в уравнении (1) и почленно интегрируя полученное равенство, имеем

$$\int_{T_H}^{T_K} G(T) c_p(T) dT = 860 \int_{t_H}^{t_K} N(t) dt - \int_{t_H}^{t_K} G_{ЭГ}(t) [c'_{ЭГ}(t) \Delta T_1 + q_{ЭГ} + c''_{ЭГ}(t) \Delta T_2] dt - \int_{t_H}^t Q'(t) dt - 9,26 \cdot 10^{-3} \int_{\bar{P}_{нк}}^{\bar{P}_{нк}} \frac{q_P(\bar{P}_n) G(\bar{P}_n)}{192 \bar{P}_n + 62} d\bar{P}_n; \quad (6)$$

где $T_H, t_H, \bar{P}_{нк}$ и $T_K, t_K, \bar{P}_{нк}$ - пределы интегрирования, соответствующие начальным и конечным состояниям стадии поликон-

Таблица 1. Данные для расчета уравнения термодинамики

\bar{G} , кг	\bar{c}_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{г}}$	$\bar{G}_{\text{ЭГ}}$, кг	$\bar{c}'_{\text{ЭГ}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{г}}$	$\bar{c}''_{\text{ЭГ}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{г}}$	$q_{\text{ЭГ}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}\cdot\text{г}}$	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	\bar{q}_p , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
1614	0,48	7,0	0,75	0,7	190,9	93	37	-2
Эксп.	[1]	Эксп.	[1]	[1]	[1]	Эксп.	Эксп.	[2]

денсации. Большинство компонентов уравнения (6) являются прямыми или косвенными функциями времени, точное выражение которых для промышленного объекта составляет предмет специального исследования. С допустимой для инженерных расчетов точностью можно пренебречь тепловыми постоянными времени ввиду их малости по сравнению с общим временем стадии и использовать средние в заданных интервалах интегрирования значения \bar{G} , \bar{c}_p , $\bar{G}_{\text{ЭГ}}$, $\bar{c}'_{\text{ЭГ}}$, $\bar{c}''_{\text{ЭГ}}$, \bar{q}_p вместо соответствующих функций.

Для численной оценки результатов интегрирования уравнения (6) в пределах: $t_n = 2$, $t_k = 4$ ч, $\bar{P} = 62$, $\bar{P}_{\text{нк}} = 108$ сводим имеющиеся литературные [1], [2] и полученные экспериментальные (эксп.) данные в табл. 1. Диссипативную составляющую энергии W определим графическим интегрированием опытной кривой N_1 (рис. 1). Составляющую потерь Q' найдем по экспериментальным данным как разность между диссипативной составляющей и составляющими теплотребления ($Q_{\text{ЭГ}} + Q_p$) в изотермическом режиме. В результате получим: $W = 4640$ ккал, $Q_{\text{ЭГ}} = 1840$, $Q_p = 928$, $Q' = 1872$ ккал. Учитывая, что величина составляющей ($Q_{\text{ЭГ}} + Q_p$) определяется начальным и конечным состояниями, которые принимаются постоянными, не зависящими от условий проведения процесса, и допуская постоянство во времени теплового потока от составляющей Q' , на основании уравнения (6), данных табл. 1 и результатов расчета можно записать:

$$774,7 (T_k - T_n) = 860 \int_{t_n}^{t_k} N(t) dt - (2768 + 936\Delta t). \quad (7)$$

В случае поддержания постоянства мощности перемешивания из уравнения (7) найдем приращение $\Delta T = T_k - T_n$ за время $\Delta t = t_k - t_n$:

$$\Delta T = 1,11 \Delta t N - (3,58 + 1,21 \Delta t). \quad (8)$$

На рис. 2 дано семейство характеристик $\Delta t = \varphi(N)$, построенных, согласно уравнению (8), для целых значений ΔT от ОК до ЗК в зависимости от уровня мощности N . Анализ полученных кривых показывает, что при $N = 25$ кВт время достижения указанных приращений ΔT лежит в пределах $0,13 \pm 0,25$ ч. Ожидаемая продолжительность стадии в этом случае составляет 1 ч. Те же значения ΔT за время $\Delta t = 2$ ч достигаются при мощностях порядка $2,7 \div 4,0$ кВт, что соответствует условиям действующего процесса при перемешивании с постоянством частоты вращения.

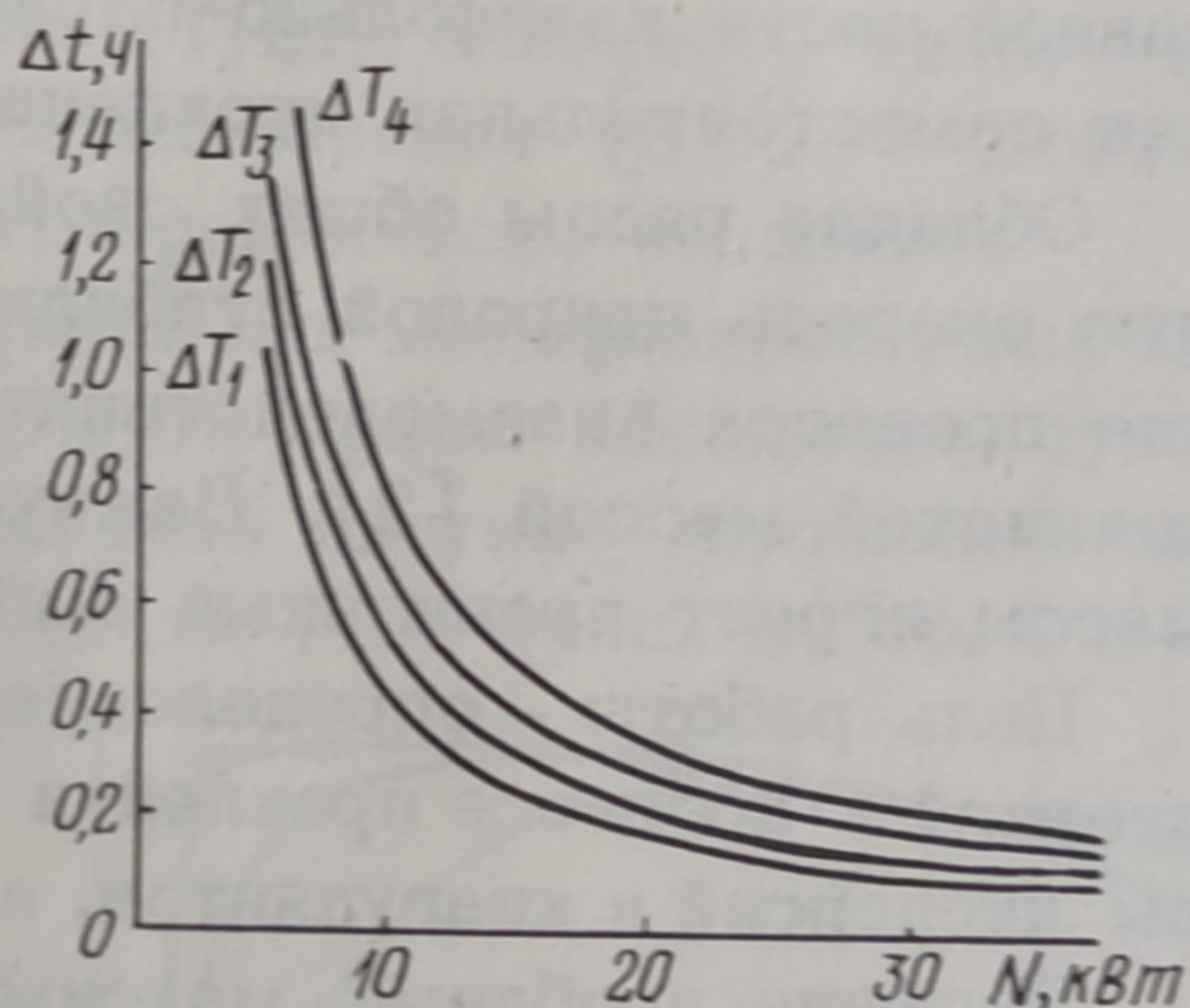


Рис. 2. Семейство расчетных характеристик $\Delta t = \varphi(N)$ при $\Delta T = 0$ К; $\Delta T_2 = 1$; $\Delta T_3 = 2$; $\Delta T_4 = 3$ К.

Таким образом, в исследуемой системе при работе мешалки с постоянством потребляемой мощности условие изотермичности нарушается при значениях $N > (2,7 \div 4,0)$ кВт. При решении вопросов ускорения поликонденсации ПЭТФ в периодическом промышленном реакторе путем интенсификации перемешивания необходимо предусматривать устройства отвода избыточного тепла для поддержания оптимального изотермического режима.

Л и т е р а т у р а

1. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. - М., 1976, с. 272.
2. Challa G. The Formation of Polyethylene Terephthalate by Ester Interchange. - Makromol. Chem., 1960, 38, s. 105-122.