

АНДРЕЙ ЛИПИН, АЛЕКСАНДР ЛИПИН<sup>1</sup>

## РАСЧЕТ ОБОРУДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДА-6

### CALCULATION OF SOLID-PHASE SYNTHESIS OF POLYAMIDE-6 EQUIPMENT

#### Аннотация

Разработаны математические модели аппаратов твердофазного дополиамидирования и совмещенной сушки-демономеризации, с помощью которых определяются рациональные режимно-технологические параметры, а также конструкционные параметры оборудования. Приведены результаты вычислительного эксперимента. Рекомендованы технологические режимы работы аппаратов твердофазной стадии синтеза полиамида-6.

*Ключевые слова: демономеризация, дополиамидирование, математическое моделирование, полиамид-6, сушка*

#### Abstract

The mathematical models of solid-phase postpolymerization device and combined drying and monomers removal apparatus are developed. These models usage allows predicting the rational regime and process parameters as well as constructional parameters of an equipment. The results of numerical experiment are presented. The technological regimes of solid-phase synthesis of polyamide-6 equipment are recommended.

*Keywords: monomers removal, postpolymerization, mathematical modelling, polyamid-6, drying*

<sup>1</sup> Аспирант Андрей Александрович Липин, д.т.н., профессор Александр Генадьевич Липин, Ивановский государственный химико-технологический университет.

## 1. Введение

Полиамид-6 (ПА-6, поликапроамид) благодаря ценному комплексу потребительских свойств – прочности, эластичности, устойчивости к истиранию – широко применяется в промышленности. Основная часть поликапроамида, получаемого промышленным способом, используется при производстве полиамидных волокон, находящихся широкое применение в технике и быту [1].

Основным промышленным способом получения полиамида-6 является гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве при температуре  $250 \div 270^\circ\text{C}$  с последующим гранулированием, экстрагированием остаточного мономера водой и сушкой гранулята. Синтез ПА-6 по существующим в настоящее время технологиям не позволяет получить строго линейный полимер, что отрицательно сказывается на физико-механических показателях готовых нитей.

С другой стороны, существенными технико-экономическими недостатками применяемых в настоящее время технологий являются: большой расход умягченной и деминерализованной воды на стадии демономеризации методом экстракции и воды для охлаждения, потребляемой при регенерации лактамных вод методом упаривания, а так же повышенный расход капролактама, связанный с уносом его при дегидратации расплава ПА-6.

Устранение недостатков существующих технологий можно осуществить при совершенствовании технологии получения ПА-6 на основе снижения температуры синтеза в расплаве на  $40 \div 50^\circ\text{C}$  и введения стадии дополиамидирования в твердой фазе. Такой способ синтеза позволяет достичь содержания низкомолекулярных соединений (НМС) на уровне их содержания в готовом полимере, полученном по традиционным технологиям. Появляется возможность ликвидировать стадию экстракции и энергетически невыгодную стадию регенерации лактамных вод методом упаривания и заменить их на демономеризацию методом сублимации капролактама в вакууме или токе инертного газа. Кроме того низкотемпературный синтез ПА-6 позволяет получить высокомолекулярный полимер с минимумом разветвленных макромолекул, мешающих получению нитей высокой прочности [2, 3].

Технико-экономические преимущества низкотемпературного синтеза ПА-6 очевидны, но технологическое и аппаратное оформление требуют доработки. Применение методов математического и физического моделирования сокращает сроки и снижает затраты на стадиях разработки, отладки технологического процесса и эксплуатации оборудования, поэтому надежное моделирование процессов протекающих в аппаратах твердофазного дополиамидирования и сушки-демономеризации весьма актуально.

Целью данной работы является прогнозирование рациональных режимно-технологических и конструкционных параметров оборудования твердофазной стадии синтеза ПА-6. Поставленная задача решается на базе математического моделирования процессов, протекающих в реакторе твердофазного дополиамидирования и сушилке-демономеризаторе.

## 2. Математическое описание аппаратов твердофазной стадии синтеза полиамида-6

### 2.1. Математическая модель аппарата твердофазного дополиамидирования па-6

После синтеза в расплаве полиамид-6 содержит  $6 \div 6,5\%$  остаточного мономера – капролактама. При нагревании гранулята с последующей выдержкой при температурах  $160 \div 200^\circ\text{C}$  (ниже температуры плавления) протекает процесс дополиамидирования, приводящий к увеличению степени полимеризации и снижению концентрации остаточного мономера. Данный процесс осуществляется в реакторе твердофазного дополиамидирования, который представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический аппарат (рис. 1). Слой гранул перемещается вдоль горизонтальной оси аппарата практически без эффекта продольного перемешивания. Гранулы в рабочем режиме окружает парогазовая среда, содержащая азот, пары воды и капролактама. Таким образом, при разработке математического описания процесса в реакторе следует учитывать не только химическую кинетику, но и процессы тепло-массообмена гранул с парогазовой фазой и теплообмена со стенками аппарата. Принимались допущения, что в радиальном направлении отсутствуют поля температуры и концентрации, парциальное давление паров компонентов в парогазовой фазе постоянно по всей длине аппарата и движение парогазовой фазы отсутствует. Реально небольшое перемещение газовой фазы есть, так как при загрузке с новой порцией гранул поступает азот, а при выгрузке уходит порция парогазовой смеси. Каждая гранула рассматривается как микрореактор с сосредоточенными параметрами. Основные уравнения выводятся путем составления материального баланса для выделенного контрольного объема  $dV = S \cdot dz$  (рис. 1).

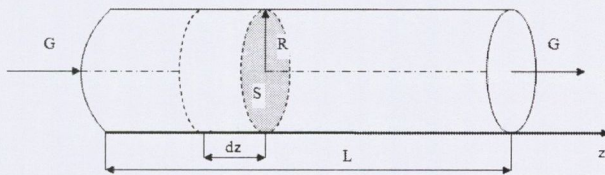
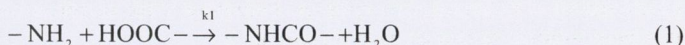


Рис. 1. Схема потоков в реакторе-дополимеризаторе

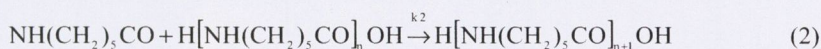
Fig. 1. The scheme of streams in the postpolymerization reactor

При построении математической модели процесса твердофазного дополиамидирования учитывались только две основные реакции [4]:

- взаимодействие контактных пар, образованных концевыми amino- и карбоксильными группами (дополиконденсация):



- присоединение капролактама к концевым группам (дополимеризация):



Система уравнений, описывающая изменение концентраций активных групп  $C$ , капролактама  $C_{кл}$  и воды  $C_в$ , а так же температуры гранул  $t$  имеет вид:

$$dC/dz = (1/w_z) \cdot (-k_1(t) \cdot (C - C_p)) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{кл}}{dz} = \frac{1}{w_z} \cdot (-k_2(t) \cdot C \cdot (C_{кл} - C_{кл,p})) + \frac{6000}{M_{кл}} \cdot \frac{\beta_{p,кл} \cdot \Phi \cdot (1-\epsilon) \cdot S}{G \cdot d_{сп}} \cdot (P_n^{кл} - P_c^{кл}) \quad (4)$$

$$\frac{dC_в}{dz} = \frac{1}{w_z} \cdot k_1(t) \cdot (C - C_p) + \frac{6000}{M_в} \cdot \frac{\beta_{p,в} \cdot \Phi \cdot (1-\epsilon) \cdot S}{G \cdot d_{сп}} \cdot (P_n^в - P_c^в) \quad (5)$$

$$c_{мс} \cdot G \cdot dt/dz = \alpha \cdot \pi \cdot D_a \cdot (t_{cm} - t) - \sum_{i=1}^2 r_{n,i} \cdot J_i(z) \cdot w_z \quad (6)$$

где  $i$  – номер компонента: 1 – вода, 2 – капролактam;  $J_i(z)$  – поток паров компонента  $i$  из объема  $dV = S \cdot dz$ , находящегося на расстоянии  $z$  от входа гранул в аппарат.

$$J_i(z) = 6 \cdot \beta \cdot \Phi \cdot (1-\epsilon) \cdot S \cdot (P_{n,i} - P_{c,i}) / (w_z \cdot d_{сп}) \quad (7)$$

Обобщение и обработка имеющихся данных о кинетике процесса позволили получить зависимости констант скоростей реакций и равновесных концентраций от температуры. Парциальные давления паров компонентов над поверхностью гранул рассчитываются по соотношениям [5]:

$$P_n^{кл} = 11,3 \cdot \gamma_{кл} \cdot C_{кл} \cdot 10^{10,23 - 2958,22/(t+273)} \quad (8)$$

$$P_n^в = 1110,6 \cdot \gamma_в \cdot C_в \cdot e^{17,25t/(t+238)} \quad (9)$$

Средняя степень полимеризации  $P_n$  вычисляется по формуле:

$$P_n = (1000 - 18 \cdot C_в - 113 \cdot C_{кл}) / (113 \cdot C) \quad (10)$$

Парциальные давления паров компонентов в парогазовой среде находятся из интегральных уравнений:

$$\frac{P_{c,i} \cdot T_0 \cdot M_i \cdot V_c}{22,4 \cdot P_0 \cdot T} = \int_0^L J_i(z) dz, \quad i=1, 2 \quad (11)$$

Физический смысл этих уравнений следующий. В левой части записано выражение массы паров капролактама или воды через их парциальные давления в газовой фазе. В правой части эта величина находится путём интегрирования потока паров компонента с поверхности гранул. Решение этих интегральных уравнений сведено к задаче минимизации функционалов вида:

$$f_i(P_{c,i}) = P_{c,i} - \frac{22,4 \cdot P_0 \cdot T}{T_0 \cdot M_i \cdot V_c} \int_0^L J_i(z) dz \quad (12)$$

$$f_i(P_{c,i}) \xrightarrow{P_{c,i}} \min \quad (13)$$

Переход от временной координаты к пространственной осуществляется по формуле:

$$z = w_z \cdot \tau \quad (14)$$

Скорость движения материала вдоль продольной оси:

$$w_z = G / [S \cdot \phi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho] \quad (15)$$

## 2.2. Математическая модель аппарата совмещенной сушки-демономеризации

После стадии твердофазного дополиамидирования гранулят ПА-6 содержит  $2,5 \div 3\%$  непрореагировавшего мономера и  $2,5 \div 2,9\%$  воды. Однако к полимеру, предназначенному для переработки в нити, предъявляются жесткие технологические требования по содержанию этих компонентов: остаточного мономера – не более  $0,5 \div 1\%$ , воды – не более  $0,05 \div 0,1\%$ . Снижение содержания остаточного капролактама и воды в грануляте ПА-6 осуществляется в аппарате совмещенной сушки-демономеризации. Сушилка-демономеризатор представляет собой вертикально расположенный цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой обогрева. Слой гранул внутри аппарата перемещается вдоль вертикальной оси сверху вниз практически без эффекта продольного перемешивания (рис. 2). Азот движется противотоком и выполняет две функции: 1) служит для создания в аппарате инертной среды; 2) уносит из аппарата пары воды и капролактама. Принимались допущения о режиме идеального вытеснения для твердой и газовой фаз, равномерном распределении температуры по объему гранулы. Гранулы ПА-6 имеют форму коротких цилиндров со скругленными краями, поэтому в качестве их геометрической модели принята сфера с эквивалентным диаметром, вычисляемым из условия равенства отношений поверхности к объему у модели и реальной гранулы. Основные уравнения выводятся путем составления материального баланса для выделенного контрольного объема  $dV = S \cdot dz$  (рис. 2).

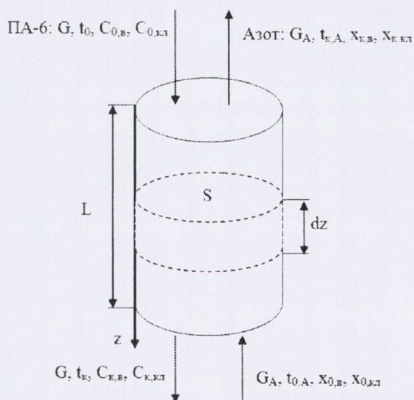


Рис. 2. Схема потоков в аппарате совмещенной сушки-демономеризации

Fig. 2. The scheme of streams in the drying and monomers removal apparatus

Математическое описание строилось по блочному принципу и включает два уровня иерархии: одиночная частица и аппарат в целом. На первом уровне иерархии рассматривается массоперенос внутри гранулы ПА-6. Он описывается дифференциальными уравнениями массопроводности:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \cdot \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad i=1, 2, \quad 0 < r < R \quad (16)$$

Условия однозначности включают:

начальные условия:

$$C_i(r, 0) = C_{0,i} \quad (17)$$

условия симметрии:

$$\frac{\partial C_i(0, \tau)}{\partial r} = 0 \quad (18)$$

граничные условия:

$$j_i = -D_i \cdot \rho \cdot \frac{\partial C_i(R, \tau)}{\partial r} = \beta_{p,i} \cdot (P_{n,i} - P_{c,i}) \quad (19)$$

Парциальные давления паров воды и капролактама над поверхностью гранул находятся по формулам (8), (9). Среднеинтегральные значения концентраций воды и капролактама в грануле полимера находятся по формуле:

$$C_{cp,i} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_i(r, \tau) r^2 dr \quad (20)$$

Вид математического описания на втором уровне иерархии определяется типом аппарата и используемыми модельными представлениями о структуре потоков. В данном случае оно представлено следующими уравнениями. Уравнением для расчета парциальных давлений паров воды и капролактама в газовой фазе:

$$P_{c,i} = (28x_i \cdot P / M_i) / (1 + 28x_i / M_i) \quad (21)$$

Концентрации воды и капролактама в газовой фазе в рассматриваемом сечении аппарата находятся из уравнения материального баланса:

$$x_i = x_{k,i} - G \cdot (C_{0,i} - C_{cp,i}) / G_A \quad (22)$$

Температура гранул определяется из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме:

$$c_{mv} G dt / dz = \alpha \pi D_a (t_{ct} - t) - \sum_i r_i^* j_i F_{yd} S + \alpha_A F_{yd} S (t_A - t) \quad (23)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (23) выражает приход тепла к гранулам полимера от стенок аппарата; второе слагаемое – расход тепла на испарение летучих компонентов; третье слагаемое – приход тепла от азота.

Температура азота находится из уравнения теплового баланса для потока газа:

$$c_A G_A dt_A / dz = \alpha \pi D_a (t_{ст} - t_A) + \alpha_A F_{уд} S (t_A - t) \quad (24)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (24) выражает приход тепла к азоту от стенок аппарата; второе слагаемое – затраты тепла на нагрев гранул.

В случае противоточного движения фаз начальные условия для уравнений (16), (22-24) заданы на разных концах аппарата. При  $z = 0$  заданы условия:  $C_e(r, 0) = C_{0,в}$ ;  $C_{кл}(r, 0) = C_{0,кл}$ ;  $t = t_0$ ; при  $z = L$ :  $x_в = x_{0,в}$ ,  $x_{кл} = x_{0,кл}$ ,  $t_A = t_{0,A}$ . Имеет место краевая задача, которая решалась путем минимизации невязки уравнений материального баланса по испаренному капролактаму:

$$f(x_{к,кл}) = G(C_{н,кл} - C_{ср,кл}) - G_A(x_{к,кл} - x_{н,кл}) \quad (25)^{5)}$$

$$f(x_{к,кл}) \xrightarrow{x_{к,кл}} \min \quad (26)$$

Программная реализация решения уравнений математических моделей выполнена в пакете MathCAD.

### 3. Вычислительный эксперимент

Целью вычислительный эксперимента являлось изучение влияния различных технологических параметров на ход процессов твердофазного дополиамидирования и сушки-демономеризации.

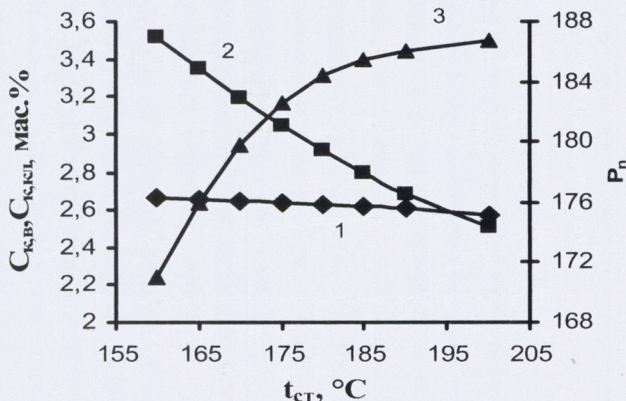


Рис. 3. Влияние температуры греющей стенки на конечные значения параметров: 1 – влагосодержание гранул  $C_{к,в}$ , 2 – концентрация капролактама в гранулах  $C_{к,кл}$ , 3 – степень полимеризации  $P_n$

Fig. 3. The final values of parameters vs. process temperature: 1 – moisture content of granules  $C_{к,в}$ , 2 – concentration of caprolactam in granules  $C_{к,кл}$ , 3 – polymerization degree  $P_n$

Зависимость концентраций капролактама и воды, а так же средней степени полимеризации в грануляте на выходе из аппарата от температуры процесса твдофазного дополиамидирования показана на рис. 3. Рассматривался непрерывный процесс в аппарате лабораторного масштаба диаметром 0,1 м. Начальная температура гранул ПА-6  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ , начальное влагосодержание гранул  $C_{0,г} = 3\%$ , начальная концентрация капролактама в гранулах  $C_{0,кл} = 6\%$ , начальная степень полимеризации  $P_{n0} = 130$ , время пребывания 24 ч. Гранулы имеют диаметр  $d_{гр} = 2,5$  мм. С повышением температуры в диапазоне  $160 \div 200^\circ\text{C}$  уменьшается остаточное содержание капролактама и воды в гранулах и увеличивается средняя степень полимеризации  $P_n$ . Быстрый рост  $P_n$  наблюдается при повышении температуры от  $160$  до  $180^\circ\text{C}$ , свыше  $180^\circ\text{C}$  рост степени полимеризации существенно замедляется.

Вычислительный эксперимент для совмещенных процессов сушки и деомеризации был выполнен для аппарата лабораторного масштаба длиной 1 м и диаметром 0,1 м. Влияние диаметра гранул на конечные значения концентрации капролактама в гранулах, газовой фазе и на конечное влагосодержание газовой фазы показано на рис. 4. Начальное влагосодержание гранул  $C_{0,г} = 2,87\%$ , начальная концентрация капролактама в гранулах  $C_{0,кл} = 3\%$ , начальное влагосодержание азота  $x_{0,г} = 0$ , расход азота  $G_A = 3G$ , где  $G$  – расход гранулята. Температура в аппарате  $t = 180^\circ\text{C}$ . Диаметр гранул варьировался от 1,5 до 3,5 мм. Увеличение размера гранул ведет к увеличению остаточного содержания КЛ в гранулах (линия 1) и, следовательно, к уменьшению количества КЛ, уносимого газом (кривая 3). При диаметре гранул свыше 2,5 мм не достигается рекомендованное значение остаточного содержания капролактама.

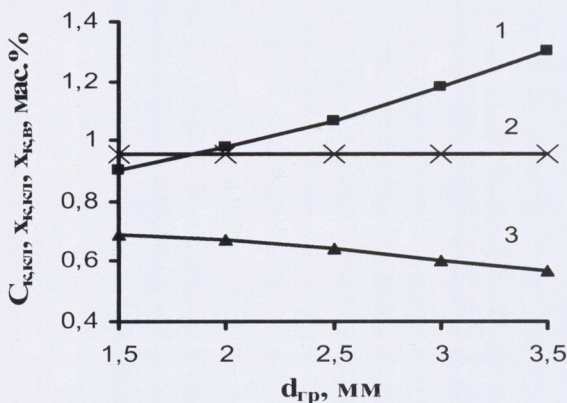


Рис. 4. Влияние диаметра гранул на конечные значения параметров:  
1 – концентрация капролактама в гранулах  $C_{к,кЛ}$ , 2 – влагосодержание азота  $x_{к,г}$ ,  
3 – концентрация капролактама в азоте  $x_{к,кЛ}$

Fig. 4. The final values of parameters vs. granules diameter:  
1 – concentration of caprolactam in granules  $C_{к,кЛ}$ , 2 – moisture content of nitrogen  $x_{к,г}$ ,  
3 – concentration of caprolactam in nitrogen  $x_{к,кЛ}$



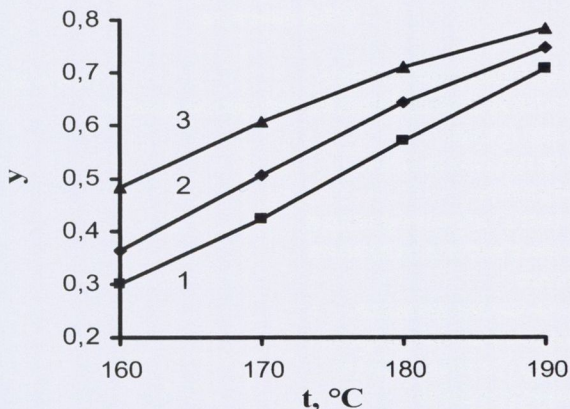


Рис. 5. Зависимость доли удаленного капролактама  $y$  от температуры в аппарате при различных расходах азота: 1 –  $G_A/G = 2,5$ ; 2 –  $G_A/G = 3$ ; 3 –  $G_A/G = 4$

Fig. 5. The share of removed caprolactam  $y$  vs. process temperature with different nitrogen discharges: 1 –  $G_A/G = 2.5$ ; 2 –  $G_A/G = 3$ ; 3 –  $G_A/G = 4$

На содержание воды в гранулах и газовой фазе при расходе азота  $3G$  диаметр гранул влияния не оказывает, о чем свидетельствует линия 2.

Совместное влияние расхода азота и температуры в аппарате на долю удаленного капролактама  $y = (C_{0,кл} - C_{к,кл})/C_{0,кл}$  из гранулята ПА-6 показано на рис. 5. Из графика видно, что доля удаленного капролактама тем выше, чем больше температура в аппарате и расход азота. Это хорошо согласуется с физическими представлениями о сущности процесса: повышение температуры увеличивает скорость диффузии капролактама к поверхности гранулы, а увеличение скорости инертного газа интенсифицирует массоотдачу с поверхности. Одновременное повышение значений этих параметров позволяет удалить до 78 % остаточного мономера на стадии сушки. Это соответствует остаточному содержанию капролактама  $C_{0,кл} = 0,65$  мас.%, что входит в рекомендованный диапазон  $0,5 \div 1$  мас.%

#### 4. Заключение

Разработаны математические модели аппарата твердофазного дополиамидирования и аппарата совмещенной сушки-демономеризации гранулята ПА-6. Модели позволяют прогнозировать конструкционные параметры и технологические режимы оборудования. Проведен вычислительный эксперимент, на основании которого можно рекомендовать температурный режим аппарата твердофазного дополиамидирования  $t = 180 \div 190^\circ\text{C}$ , время пребывания гранул в аппарате – 23,5 ч. Рекомендуемая температура в сушилке-демономеризаторе  $t = 175 \div 185^\circ\text{C}$ ; температура азота на сушку  $t_{A,0} = 180^\circ\text{C}$ ; время пребывания в аппарате 15 ч. Поддержание данных параметров позволяет получить продукт, отвечающий требованиям, предъявляемым к высококачественному волокнообразующему полимеру.

## Обозначения

C	– концентрация компонента	[моль/кг], [кг/кг полимера]
D	– эффективный коэффициент массопроводности	[м <sup>2</sup> /с]
d <sub>гр</sub>	– диаметр гранул	[м]
G	– расход гранулята ПА-6	[кг/с]
G <sub>A</sub>	– расход азота	[кг/с]
k	– константа скорости реакции	[1/с], [кг/(моль·с)]
M	– молярная масса компонента	[кг/кмоль]
P	– давление	[Па]
P <sub>n</sub>	– степень полимеризации	
S	– площадь сечения аппарата	[м <sup>2</sup> ]
t	– температура гранул ПА-6	[°C]
t <sub>A</sub>	– температура азота	[°C]
w <sub>z</sub>	– скорость движения материала	[м/с]
x	– содержание компонента в газе	[кг/кг азота]
z	– продольная координата	[м]
α	– коэффициент теплоотдачи от стенок к грануляту	[Вт/(м <sup>2</sup> ·К)]
α <sub>A</sub>	– коэффициент теплоотдачи от азота к гранулам	[Вт/(м <sup>2</sup> ·К)]
β <sub>p</sub>	– коэффициент массоотдачи при выраженной движущей силе как разности давлений	[кг/(м <sup>2</sup> ·с·Па)]
γ	– коэффициент активности компонента	
ε	– порозность слоя	
ρ	– плотность гранул ПА-6	[кг/м <sup>3</sup> ]
τ	– время	[с]
φ	– степень заполнения аппарата	

## Литература

- [1] Вольф Л. А., Хайтин Б. Ш.: *Производство поликапроамида* – Химия, Москва 1977.
- [2] Мизеровский Л. Н., Базаров Ю. М., Павлов М. Г.: Химические волокна, **5**, (2003), 15-19.
- [3] Мизеровский Л. Н., Базаров Ю. М.: Химические волокна, **4**, (2006), 40-48.
- [4] Мизеровский Л. Н., Смирнов И. Н.: Химические волокна, **6**, (2004), 11-15.
- [5] Липин А. А., Липин А. Г., Кириллов Д. В.: Изв. вузов. Химия и хим. технология, Т. 55, Вып. 2, (2012), 85-88.