

研究论文

PET 固相缩聚反应器动态模型

刘 济, 顾幸生, 张素贞

(华东理工大学自动化研究所, 上海 200237)

摘要: PET 固相缩聚过程涉及反应固体颗粒和反应器床层两个空间尺度的传质, 是一个复杂的多维多相对象。以反应过程控制为目标, 在已有的反应动力学模型基础上, 同时考虑可逆化学反应和小分子产物内外扩散两个控制因素, 并借用固定床拟均相模型的建模思想, 将小分子产物在颗粒内外扩散形成的浓度梯度用一个有效系数来表示, 从而建立了简化的 PET 固相缩聚反应器一维动态模型。在相关文献的实验条件下求解分布参数模型的数值解, 并进行启动过程仿真和过程动态分析, 计算反应器出口质量指标, 与文献曲线和数据对照, 验证了模型的正确性。

关键词: 固相缩聚; 分布参数; 拟均相; 动态模型

中图分类号: TP 183

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 07-1727-05

Dynamic model of PET solid-state polycondensation reactor

LIU Ji, GU Xingsheng, ZHANG Suzhen

(Research Institute of Automation, East China University of Science and
Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: PET solid-state polycondensation process involves spatial mass transfer of both solid reaction particles and reactor bed, which is a multi-dimensional and multi-phase objective. Aiming at reaction process control, a simplified one-dimensional dynamic model of PET solid-state polycondensation reactor based on existing reaction kinetics models was developed. The model emphasized not only reversible reactions, but also the diffusion of small molecular products inside and outside the particles. It approximated the concentration gradient of small molecular products due to diffusion with an effective coefficient, which borrowed the idea of pseudo-homogeneous fixed bed reactor model. Finally with the experimental data reported in the literature the paper numerically solved the distributed parameter model, which were partial differential equations, and analyzed the dynamic reaction process to get concentration profiles and product quality indices values, which were compared with the data in the literature to show the effectiveness of the developed model.

Key words: solid-state polycondensation; distributed parameter; pseudo-homogeneous; dynamic model

引 言

作为一种进一步提高高聚物分子量的重要手

段, 固相缩聚反应 (solid-state polycondensation, SSP) 已被越来越多的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 生产企业采用。关于 PET 的 SSP 反应机

2008-04-15 收到初稿, 2008-04-28 收到修改稿。

联系人: 顾幸生。第一作者: 刘济 (1976—), 女, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (B504)。

Received date: 2008-04-15.

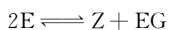
Corresponding author: Prof. GU Xingsheng. **E-mail:** xsgu@ecust.edu.cn

理,国内外许多学者已做了大量的研究,发现反应过程由 PET 颗粒内的可逆化学反应和反应小分子副产物在颗粒内外的扩散共同控制^[1-4]。研究者建立了各种不同的反应动力学模型,如 Chen 等^[5]的纯扩散动力学模型、Schaaf 等^[6]的纯化学反应模型及其他化学反应和扩散共同控制模型^[7-11]。上述模型都是以 PET 颗粒为对象的微观反应动力学模型。而以 PET 的 SSP 反应器为对象的宏观过程模型的研究很少, Frederick 等^[12]综述各种固相缩聚反应器模型的建模思路, Carlo 等^[13]借用 Yao 等^[14]的尼龙 6 SSP 反应器模型建立了详尽的 PET 的 SSP 反应器三维模型,但所建模型过于复杂,求解和计算困难,参数不确定性大,都不能很好地为 PET 的 SSP 反应过程控制服务。

本文从控制工程的角度,以 PET 的 SSP 反应器出口质量指标动态检测为目标,借用固定床反应过程建模思路,在合理的假定下,建立一种简化的一维动态分布参数宏观模型,为进一步研究和实施 PET 固相缩聚生产过程控制策略提供了基础。

1 反应机理及反应动力学模型

固相缩聚反应是官能团端基之间的反应,除热裂解等副反应以外,主要是羟乙酯基间的酯交换反应与羟乙酯基与端羧基间的酯化反应



其中, E 代表羟乙酯基, C 代表端羧基, Z 代表双酯基团, EG 代表乙二醇分子, W 代表水分子。此过程依赖于可逆化学反应和小分子的扩散,小分子的扩散包括在预聚体粒子内部的扩散和从预聚体表面向惰性气体的扩散两步,对固相缩聚反应速率起决定作用的是其中最慢的一步或几步^[1]。关于 PET 固相缩聚的反应级数,许多学者都发现与熔融缩聚一样,属于表观二级反应^[3,15],这一结论也被该领域大多数研究者所采纳。缩聚反应的反应速率表示为

$$R = k([E]^2 - \frac{4[Z][EG]}{K}) \quad (1)$$

2 反应器模型建立

2.1 反应过程

连续式固相缩聚反应器一般为移动床反应器,如图 1 所示,一定尺寸和温度的 PET 预聚体以一定流速连续地从顶部流入反应器,从底部流出;同

时,一定流速的热氮气由底部逆流通过反应器,提供反应所需热量并带走反应生成的小分子副产物。反应器外部半圆形伴热管中有液态热媒,以维持反应器温度基本不变。

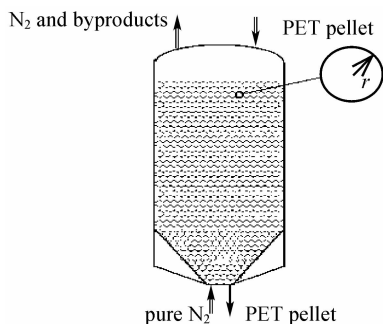


图 1 PET 的 SSP 反应器

Fig. 1 SSP reactor of PET

该反应器涉及颗粒和床层两个空间尺度上的传质过程。缩聚反应发生在固体颗粒内,生成的小分子产物从颗粒内向外扩散,形成一个从中心到边缘浓度逐步减小的浓度梯度;在颗粒表面,小分子产物与氮气之间发生传质现象;同时,固体颗粒和小分子气体沿床层有轴向的传递过程;若考虑床层径向返混,则还有床层径向的传递发生。除主要反应外还有多种副反应发生,所以,SSP 反应器建模过程非常困难,而且所建模型过于复杂,作为过程软测量和控制模型并不实用。

2.2 模型建立

将上述 SSP 反应过程和固定床反应器内的气固催化反应过程对比,可以发现,两者有惊人的相似之处。与固定床反应器有关的研究非常多,其中,固定床拟均相模型是研究和采用最多的一类^[16-17]。在 SSP 过程中,由于气固相温差本身很小,同时小分子在气相的扩散阻力相对很小,因此,可以忽略小分子在 PET 颗粒外表面和气体间的温度差和浓度差,将气固两相考虑为“拟均相”的均匀介质,反应速率用固相的浓度函数表示,对于颗粒外扩散的影响,引入一个有效系数的概念,在小分子生成项前面乘上这个有效系数。从另外一个角度考虑,氮气反向流经颗粒,带走小分子生成物,使颗粒内小分子浓度减小,反应得以继续进行。研究表明,氮气所带走的小分子数量随氮气流量增大而增大^[15,18]。

在上述讨论的前提下,对 PET 的 SSP 反应器动态建模,作如下假定:

(1) 反应器的长径比较大, 可近似地作为一维问题处理, 忽略径向的浓度差和温度差, 用简单的平推流+扩散流模型来等效表示轴向传质;

(2) 假定轴向扩散服从 Fick 定律;

(3) 采用气固相“拟均相”假定, 将反应速率表示成所关心的固相浓度函数, 充分考虑颗粒内外小分子的扩散, 引入一个有效系数;

(4) 在 SSP 阶段, 通常端羧基含量较小, 相对于缩聚反应, 酯化反应是较次要的; 为简化问题起见, 忽略酯化反应, 只考虑缩聚反应。

这样通过质量平衡, 可以建立二维分布参数动态模型, 其中, 颗粒内径和床层轴向是其空间维度, 问题依然很复杂。以反应器内某个微元建立模型, 不考虑颗粒内部浓度的具体分布, 将这个微元当作一个整体考虑, 反应速率用颗粒内的反应物平均浓度表示, 通过流入流出微元体反应物质量平衡, 建立 SSP 反应器一维动态模型

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial p} + \frac{\partial g}{\partial q} &= \frac{D_z \tau}{L^2} \frac{\partial^2 g}{\partial q^2} + \beta k \tau \left(e^2 - \frac{4gz}{K} \right) \\ \frac{\partial e}{\partial p} + \frac{\partial e}{\partial q} &= -2k\tau \left(e^2 - \frac{4gz}{K} \right) \\ z &= 1 - \frac{e}{2}, p = \frac{t}{\tau}, q = \frac{x}{L} \end{aligned} \quad (2)$$

初始条件

$$p = 0, e = g = 0 \quad (3)$$

边界条件

$$\begin{cases} q = 0, g = g_0, e = e_0 \\ q = 1, \frac{\partial e}{\partial q} = \frac{\partial g}{\partial q} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

2.3 模型参数的确定

从文献 [9] 的研究结论可知, 固相缩聚与熔融缩聚有着类似的反应平衡常数, 即 $K=1$, 当温度在 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ 时, 反应速率常数 $k=1.06 \text{ (mol/} \text{C}_6\text{H}_5\text{)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

根据假定, 扩散系数 D_z 既不为固体颗粒内 EG 的扩散系数 ($2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[7], 也不为惰性气体内 EG 的扩散系数 ($0.278 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[9], 而是介于两者之间的某个数值。有效系数 β 反映微元体内小分子实际变化数量, 应为一个小于 1 的数值。因此, 扩散系数 D_z 和有效系数 β 是需要根据实际反应过程进一步确定的未知参数, 与氮气流量、温度等反应条件相关。

2.4 质量指标计算

反应器出口产物的特性黏度和平均分子量是 SSP 反应过程的关键质量指标, 运用上述建立的质

量平衡模型, 可进一步推算反应器内反应产物的分子量和黏度^[7,13], 以衡量和控制反应进行的情况。

平均聚合度可用羟乙酯基平均浓度表示为 $\overline{Pn} = \frac{2}{e}$; 数均分子量 $\overline{Mn} = 192.17 \times \overline{Pn}$; 用乌式黏度计测量 25°C 的苯酚-四氯乙烷 (体积比 1:1) 溶剂中的反应产物, 可得到反应产物黏度表示为 $\text{IV} = 2.1 \times 10^{-4} \overline{Mn}^{0.82}$ 。

3 仿真实例与讨论

3.1 SSP 启动过程仿真

实验条件如表 1^[7] 所示, 根据相应的实验数据进行拟合, 估计出该实验条件下扩散系数和有效系数分别为 $D_z = 0.02502 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\beta = 0.0582$, 反应常数 $K=1$, $k=1.06 \text{ (mol/} \text{C}_6\text{H}_5\text{)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

表 1 仿真实验条件
Table 1 Simulation data

Experimental parameter	Value
reactor length/m	300
pellet size/mm	$4 \times 4 \times 1.5$
temperature/ $^\circ\text{C}$	225
residence time/h	30
flow rate of $\text{N}_2/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	2
initial IV/dl $\cdot \text{g}^{-1}$	0.72
$e_0/(\text{mol/} \text{C}_6\text{H}_5)$	0.0187
$g_0/(\text{mol/} \text{C}_6\text{H}_5)$	0.00001

考察完整的 SSP 反应过程, 即反应器初始无物料, PET 切片逐渐充满整个反应器, 在所开发的模型上, 采用四点有限差分法对反应器轴向坐标和时间进行离散, 求解模型方程, 可仿真 SSP 启动过程。图 2 和图 3 为启动过程平均浓度随轴向位置和时间变化曲线。从图中可看出, 随时间推移, 物料浓度沿轴向由零逐步变化至终值到达稳态, 启动时间等于反应停留时间。

3.2 SSP 过程动态分析

仍然使用表 1 的实验条件, 在反应过程稳态时改变反应控制量——反应停留时间 $\tau=20 \text{ h}$, 得到反应物浓度动态曲线如图 4 和图 5 所示, 由图可见反应过程从一个稳态到另一个稳态的过渡情况, 由于反应停留时间减小, 羟乙酯基浓度增大, 乙二醇浓度减小, 反应器出口质量指标特性黏度减小, 如图 6 所示, 特性黏度由一个稳态值动态变化为另一个稳态值。

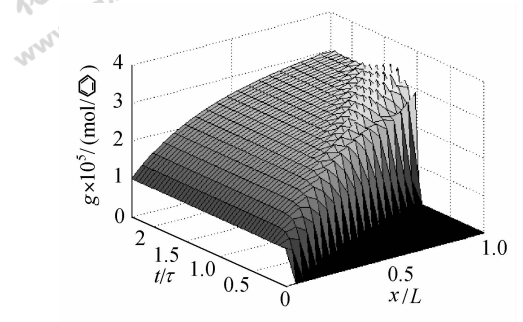


图 2 启动过程乙二醇浓度动态曲线
Fig. 2 Dynamic profile of [EG] during start-up

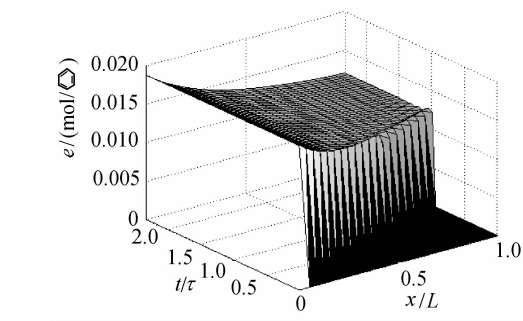


图 3 启动过程羟乙酯基浓度动态曲线
Fig. 3 Dynamic profile of [E] during start-up

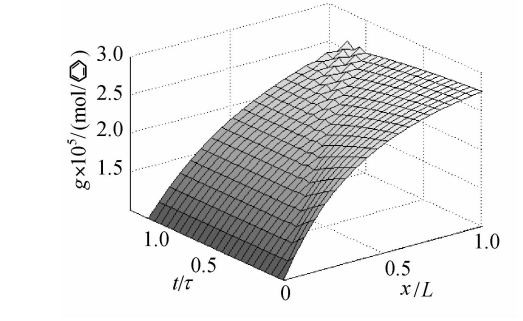


图 4 操作条件改变的乙二醇浓度动态曲线
Fig. 4 Dynamic profile of [EG] while operation changes

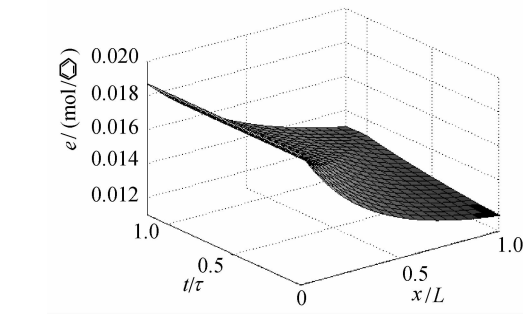


图 5 操作条件改变的羟乙酯基浓度动态曲线
Fig. 5 Dynamic profile of [E] while operation changes

另外，为更详细地定量比较，改变控制量反应停留时间，并取反应时间分别为 10、20、30 h 时反应器内特性黏度的分布曲线作图（图 7），并将反应器出口质量指标特性黏度和平均分子量与文献 [7] 实验数据对照，如表 2 所示。

通过以上仿真实验可得出：① 反应在开始一段时间较快，随后变化较缓慢，最终到达稳态；② 反应物料平均浓度随时间和空间的分布与文献 [13] 一致；③ 反应器内特性黏度的分布与文献 [13] 一致，且 3 个时间点出口分子量和特性黏度值与文献 [7] 的数据基本吻合；④ 模型较好地模

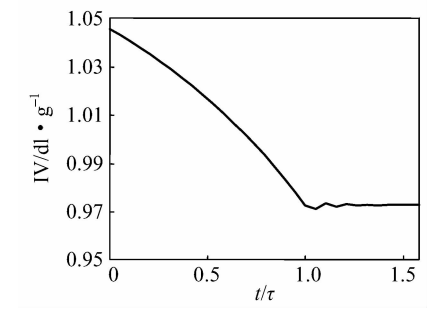


图 6 出口产物特性黏度动态曲线
Fig. 6 Dynamic profile of IV at outlet while operation changes

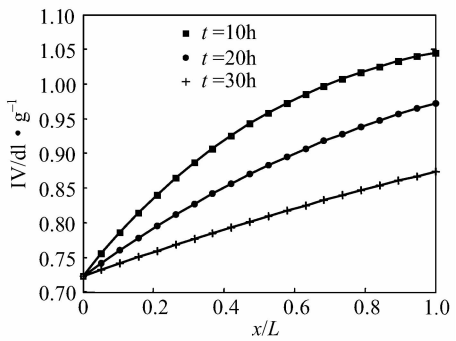


图 7 不同时间特性黏度空间分布曲线
Fig. 7 Profile of IV along reactor at different reaction time

Reaction time/h	IV/dl · g ⁻¹			M _n		
			Error /%			Error /%
	Experiment	Simulation		Experiment	Simulation	
10	0.859	0.873	1.63	25390	25897	1.83
20	0.963	0.972	0.93	29180	29525	1.18
30	1.057	1.045	-1.14	32690	32242	-1.37

拟了 SSP 反应过程, 可用作过程的动态分析和控制。

4 结 论

PET 的固相缩聚反应过程是一个多相多维非线性复杂过程, 以往所建立的模型都是基于 PET 颗粒的反应动力学微粒模型, 少有的反应器宏观模型由于模型过于复杂、参数过多、求解困难等原因得不到实际应用。本文以反应过程控制为目标, 借用固定床反应器拟均相模型思想, 建立了简化的 PET 固相缩聚反应器拟均相一维动态模型。并通过文献实验条件和数据, 估计未知参数, 求解偏微分模型方程, 仿真结果表明, 所得曲线和数据与文献吻合, 验证了模型的正确性。

符 号 说 明

D_z ——乙二醇扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

e ——羟乙酯基平均浓度, $\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_4$

g ——乙二醇小分子平均浓度, $\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_4$

IV——特性黏度, $\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$

K ——反应平衡常数

k ——反应速率常数, $(\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_4)^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

L ——反应器长度, cm

$\overline{Mn}$ ——数均分子量

$\overline{Pn}$ ——平均聚合度

R ——反应速率, $\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{h}^{-1}$

z ——双酯基团平均浓度, $\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_4$

τ ——反应停留时间, h

References

- [1] Shao Huili (邵惠丽), Hu Xuechao (胡学超), Huang Bin (黄彬). Studies on the mechanism of solid-state polymerization (SSP) of PET. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1996, **19** (5): 11-16
- [2] Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D. Solid state polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**: 10-37
- [3] Huang Guanbao (黄关葆), Wu Rongrui (武荣瑞), Li Yanli (李燕立). Kinetics of solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate). *Synthetic Fiber in China* (合成纤维), 1988, **6**: 11-14
- [4] Wang Xiaqin, Deng Dechun. A comprehensive model for solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate): combining kinetics with crystallization and diffusion of acetaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **83**: 3133-3144
- [5] Chen F C, Griskey R G, Beyer G H. Solid state polymerization of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 1970, **10** (6): 364-368
- [6] Schaaf E, Zimmermann H, et al. Nach polycondensation von polyethylene terephthalate in fester phase. *Acta Polymerica*, 1981, **32** (5): 250
- [7] Qiu Gao, Huang Nanxun, Tang Zhilian, Gerking L. Modeling of solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate). *Chemical Engineering Science*, 1997, **52** (3): 371-376
- [8] Xiao Haiyan (肖海燕), Zhao Jiongxin (赵炯心), Wu Chengxun (吴承训). Kinetic model of solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate). *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1999, **22** (5): 34-37
- [9] Ravindranath K, Mashelkar R A. Modelling of polyethylene terephthalate reactors. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **39**: 1325-1345
- [10] Kang C K. Modelling of solid-state polymerization of poly (ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **68**: 837-846
- [11] Frederick K, Mallon W, Harmon Ray. Modelling of solid-state polycondensation (I): Particle models. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **69** (9): 1233-1250
- [12] Frederick K, Mallon W, Harmon Ray. Modeling of solid-state polycondensation (II): Reactor design issues. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **69** (9): 1775-1788
- [13] Carlo Algeri, Maurizio Rovaglio. Dynamic modeling of a poly (ethylene terephthalate) solid-state polymerization reactor (I): Detailed model development. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**: 4253-4266
- [14] Yao K Z, McAuley K B, Berg D, Marchildon E K A. Dynamic mathematical model for continuous solid-phase polymerization of nylon 6,6. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**: 4801
- [15] Deng Dechun (邓德纯), Chang Jinfeng (常金凤). Tackifying polyesters by solid-state polycondensation. *Polyester Industry* (聚酯工业), 2000, **13** (1): 13-15
- [16] Zhang Qi (张琦), Ying Weiyong (应卫勇), Fang Dingye (房鼎业). Mathematical simulation on tube-shell type fixed-bed reactor for dimethylether synthesis. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 2004, **30** (2): 125-129
- [17] Liu Lianghong (刘良宏), Yuan Weikang (袁渭康). Control of fixed-bed reactors. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1996, **47** (6): 727-742
- [18] Zhu Zhixue (朱志学), Liu Li (刘莉). Principles of solid-state polymerization of poly (ethylene terephthalate). *China Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2000, **8** (4): 307-316