

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

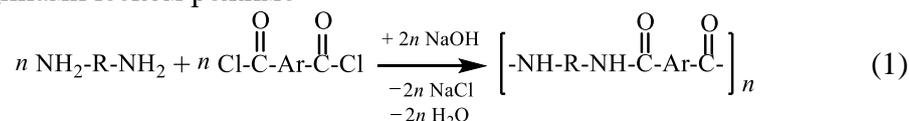
**В.А. Никифоров, Е.И. Лагусева, Е.А. Панкратов, А.А. Бондарь**

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Описан совмещенный процесс синтеза термостойких жирноароматических полиамидов. Рассмотрено функциональное назначение камеры генерирования газовой фазы. Расчетно-экспериментальным путем установлены оптимальные показатели теплового режима камеры генерирования газовой фазы в производстве гомо- и сополиамидных фибридов 6Т, 6ПТ и 6ИТ методом реакционного формования.

**Ключевые слова:** газожидкостная поликонденсация, тепловой режим, камера генерирования газовой фазы.

Совмещенный процесс синтеза термостойких жирноароматических полиамидов способом газожидкостной поликонденсации в высокотурбулизованном пенном гидродинамическом режиме



и формования на их основе непосредственно в реакционной зоне волокнисто-пленочных полимерных связующих (ВПС, фибридов) успешно реализуется в реакторе-фибридаторе [1, 2], включающем реакционную камеру и расположенную соосно под ней камеру генерирования газовой фазы (рис.).

Функциональное назначение камеры генерирования газовой фазы состоит в превращении предварительно расплавленного или концентрированного раствора в метилхлориде и профильтрованного дихлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты (в эксперименте использована тере- и изофталойлхлориды) в состоянии перегретого пара, отвечающее уравнению

$$\alpha_n = \frac{T_{г.ф}}{T_{к}^{ХА}} = 1,05 - 1,1 \quad (2)$$

где  $\alpha_n$  – степень нагрева ацилирующего мономера (хлорангидрида);  $T_{г.ф}$  – заданная температура газовой фазы на входе в реакционную камеру;  $T_{к}^{ХА}$  – температура кипения ацилирующего мономера при соответствующей парциальной упругости его паров [3].

Для реализации названной функции камера имеет форсуночный смеситель и испаритель-перегреватель.

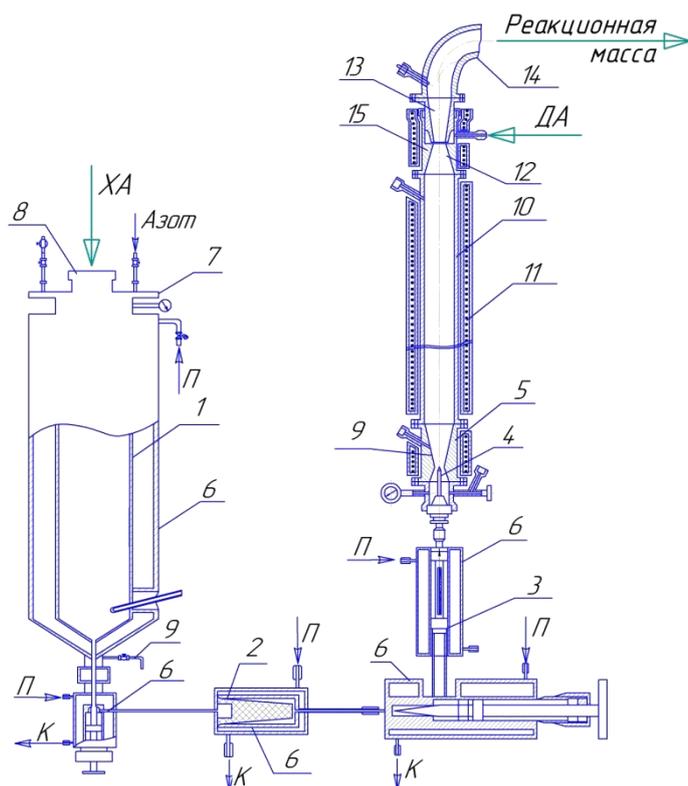


Рис. Конфузорно-диффузорный одноступенчатый реактор-фибридатор и узел плавления мономера: 1 – плавитель; 2 – фильтр; 3 – ротаметр; 4 – сопло форсунки; 5 – смеситель форсуночный; 6 – рубашка паровая; 7, 8 – крышка; 9 – диффузор смесителя; 10 – испаритель-перегреватель; 11 – электронагреватели; 12 – конфузор реакционной камеры; 13 – диффузор реакционной камеры; 14 – трубопровод отвода реакционной массы; ХА – дихлорангидрид дикарбоновой кислоты; ДА – диамин; П – пар; К – конденсат

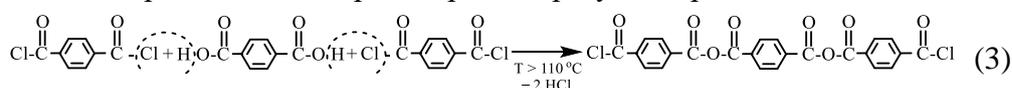
Факел расплава хлорангидрида на выходе из сопла диспергируют динамическим потоком технологического воздуха, нагретого в отдельном электрокалорифере до температуры  $T_{\text{воздуха}} = T_{\text{г.ф}}$ , до состояния туманообразного аэрозоля. Аэрозоль, поднимаясь вдоль вертикальной оси диффузора и испарителя-перегревателя за счет внутреннего (с воздухом) и наружного (электрообогреваемой цилиндрической стенки испарителя) теплообмена претерпевает агрегатно-фазовый переход, превращаясь в насыщенный, а затем (на входе в реакционную камеру) в перегретый пар согласно (2). Для эффективного протекания процесса полиамидирования (1) достаточно соблюдения условия, когда  $\alpha_n = 1$ , т.е. состояния насыщенного пара, а перегрев обеспечивает компенсацию температурной депрессии в

конфузоре (или при контакте с перфорированной перегородкой в варианте использования решетчатых реакторов-фибридаторов).

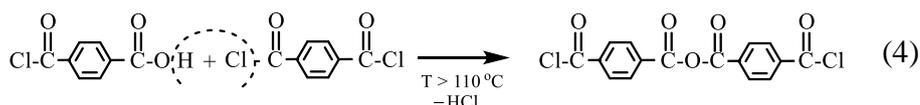
Оптимальная концентрация терефталойлхлорида при реакционном формовании полиамидных фибридов-6Т в одноступенчатых щелевых реакционных камерах лежит в пределах 1–2 моль/м<sup>3</sup> носителя, что требует установлению  $T_{г.ф} = 180–200$  °С, а продукт отвечает всем требованиям [3]. Однако при длительной эксплуатации установки на внутренних поверхностях форсуночного смесителя и испарителя-перегревателя образуется жидкие и твердые неиспаряемые отложения серого цвета (аналогия с кубовым остатком дистилляционных колонн производства мономера), возникает необходимость внеплановой останковки и трудоемкой чистки аппарата. Анализ твердых отложений на стенке испарителя-перегревателя путем расшифровки спектров, полученных на приборе ИКС-22, показал, что в их состав входит терефталевая кислота, олигоангидриды и терефталойлхлорид.

Терефталевая кислота – продукт полного омыления терефталойлхлорида присутствует в ацилирующем мономере как по условиям поставки (по техническим условиям предприятия-поставщика содержание свободных карбоксильных групп в мономере допускается до 0,2 %), так и образуется при контакте с влажным воздухом на стадиях транспортировки, хранения, загрузки и диспергирования. Поэтому вполне вероятно протекание в нижней части камеры генерирования газовой фазы наряду с вышеописанными тепловыми процессами химических процессов олигоангидридации, инициируемой карбоксильными группами, по ряду вариантов:

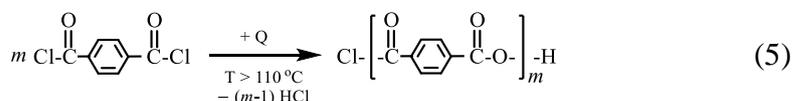
– при избытке хлорангидрида образуется триада



– моноклорангидрид терефталевой кислоты образует диады



– олигоангидриды по механизму гомополиконденсации (маловероятные):

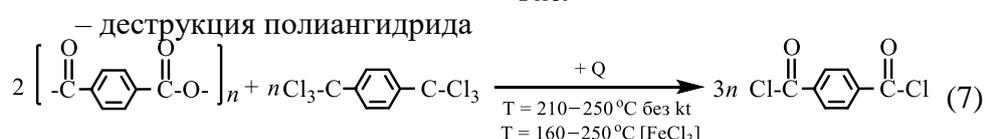
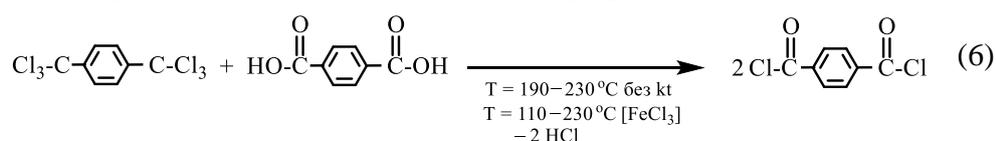


Все процессы ангидридации активно протекают при температуре выше 110 °С и ускоряются образующимися на стенках аппарата хлорангидрида железа. Олигоангидриды по данным [4] – высокоплавкие продукты ( $T_{пл} = 400$  °С) и не могут быть удалены из

аппарата термическими способами, так как при температуре выше 240 °С происходит сажеобразование. В связи с этим из многих предложенных способов предотвращения твердых отложений (совмещение производства полиамидов с производством дихлорангидридов карбоновых кислот; использование вихревого эффекта, создаваемого накаткой на поверхности испарителя; «мягкий» температурный режим ( $T_{г.ф} \neq 150$  °С) при пониженных концентрациях мономеров ( $C_{ХА}^{г.ф} = 0,1-0,4$  моль/л); растворный вариант генерирования газовой фазы при концентрации хлорангидрида в метиленхлориде  $C_{ХА}^{МХ} = 400$  г/л; введение в расплав хлорангидрида веществ, активно взаимодействующих с фталевыми кислотами и олигоангидридами) для исследуемого процесса радикальным и вполне приемлемым оказался последний.

Теоретической основой способа служат работы Н.К. Мощинской [5]. Суть способа состоит во взаимодействии гексахлор-*n*-ксилола – полупродукта в технологии терефталоилхлорида как с карбоксильными, так и ангидридными группами, присутствующими как в расплаве, так и на стенках камеры генерирования газовой фазы, переводя последние в хлорангидридные группы целевого мономера (тоже происходит и с реагентом):

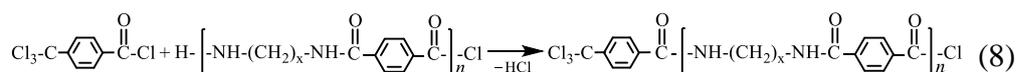
– реакция гексахлор-*n*-ксилола с терефталевой кислотой



Анализ параметров уравнения (6)–(7) показывает, что при нагреве технологического воздуха до  $T = 210-250$  °С процесс разложения как ангидридных, так и карбоксильных групп можно проводить как каталитическим, так и термическим способами.

Влияние дозировки гексахлор-*n*-ксилола в расплаве мономера изучено в пределах от 10 до 150 г/кг ХА [6, 7]. Установлено экспериментальное убывание гидравлического сопротивления потоку газовой фазы ( $\Delta P$ ), количество твердых отложений ( $\Delta G$ ) на стенках камеры генерирования газовой фазы и некоторый рост выхода продукта ( $\varepsilon_{ХА}$ ) при увеличении содержания гексахлор-*n*-ксилола. Молекулярная масса полученного при этом полиамида составляет практически стабильный, уменьшается при дозировке гексахлор-*n*-ксилола  $G_{ГХПК} > 50$  г/кг ХА, так как наряду с целевым мономером ГХПК

образуется монофункциональное соединение монохлорангидрид трихлорметилбензойной кислоты, обрывающий рост цепи



С учетом полученных зависимостей в качестве оптимальной принята дозировка гексахлор-*n*-ксилола  $G_{\text{ГХПК}}^{\text{оптим}} = 70$  г/кг ХА, учитываемая в расчетах температуры кипения ацилирующего мономера ( $T_{\text{к}}^{\text{ХА}}$ ) при соответствующем парциальном давлении его на входе в реакционную камеру как коэффициент  $n_{\text{ГХПК}} : n_{\text{ХА}} = 0,0455$ .

Таким образом, расчетно-экспериментальным путем установлены и отражены в исходных данных для проектирования опытных и промышленных установок [8, 9] оптимальные показатели теплового режима камеры генерирования газовой фазы в производстве гомо- и сополиамидных фибридов 6Т, 6ПТ и 6ИТ методом реакционного формования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4610850 США, МКИ D01F6/60, D01D5/26. Аппараты для получения синтетических гетероцепных полимеров / В.А. Никифоров и др. Опубл. 09.09.87.
2. Реактор-фибридатор / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, С.А. Жижилев // Хим. и нефт. машиностр., 1993. Вып. 10, С. 1–4.
3. Никифоров, В.А. Реакционное формование полиамидных фибридов: Учебное пособие. / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, Е.И. Лагусева, Т.Л. Кравец – Тверь, ТГТУ, 2008. – 59 с.
4. Коршак, В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. М.: Наука, 1969. – 412 с.
5. Мощинская, Н.К. Исследование реакций ω-полихлорирования ароматических углеводородов с ангидридами кислот / Н.К. Мощинская, В.Л. Ващук // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1972, Т.15. С. 906.
6. Никифоров, В.А. Газожидкостная поликонденсация // В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, Е.И. Лагусева, А.В. Березкин. – Тверь: ТГТУ, 2004. – 268 с.
7. А.с. 1163620 СССР, МКИ С08J69/28. Способ генерирования газовой фазы в процессе газожидкостной поликонденсации / В.А. Никифоров и др. Опубл. 12.01.84.
8. Предпроектная проработка по размещению опытной установки по производству фибридов-6Т. – Владимир, предприятие 5456, 1979, инв. №107662. – 51 с.
9. Предпроектная проработка по размещению промышленного производства фибридов-6Т. – Владимир, предприятие 5456, 1979, инв. №107710. – 74 с.

## FEATURES OF THE THERMAL REGIME OF GAS-LIQUID POLYCONDENSATION

**V.A. Nikiforov, E.I. Laguseva, E.A. Pankratov, A.A. Bondar**

The Tver State Technical University, Tver

The combined process of synthesis of heat-resistant fatty-aromatic polyamides is described. The functional purpose of the gas phase generation chamber is considered. The optimal indices of the thermal regime of the gas phase generation chamber in the production of homo- and copolyamide fibrils 6T, 6PT and 6IT were determined experimentally by the method of reactional molding.

**Keywords:** *gas-liquid polycondensation, thermal regime, gas phase generation chamber.*

Об авторах:

НИКИФОРОВ ВЛАДИМИР АКИМОВИЧ – профессор, профессор кафедры технологии полимерных материалов, Тверской государственный технический университет, e-mail: tpm2002@mail.ru

ЛАГУСЕВА ЕЛЕНА ИВАНОВНА – доцент, доцент кафедры полимерных материалов, Тверской государственный технический университет, e-mail: lagusseva@yandex.ru

ПАНКРАТОВ ЕВГЕНИЙ АРКАДЬЕВИЧ – доцент, декан химико-технологического факультета, заведующий кафедрой технологии полимерных материалов, Тверской государственный технический университет, e-mail: tpm2002@mail.ru

БОНДАРЬ АЛЕКСАНДРА АЛЕКСАНДРОВНА – магистрант 2-го года обучения кафедры полимерных материалов, Тверской государственный технический университет, e-mail: aleksa.karaseva2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 3 мая 2018 года