

## Раздел 8. УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

УДК 547.4

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИКАПРОАМИДА  
ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ

Алексеев Евгений Алексеевич (eaa90@inbox.ru)

Головушкин Борис Анатольевич

Лабутин Александр Николаевич

Ерофеева Елена Владимировна

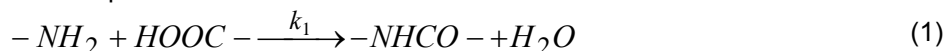
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Получена уточнённая математическая модель процесса синтеза поликапроамида. Создана имитационная модель, проведен численный эксперимент. Проведено сравнение результатов численного и натурного экспериментов, давшие положительные результаты.

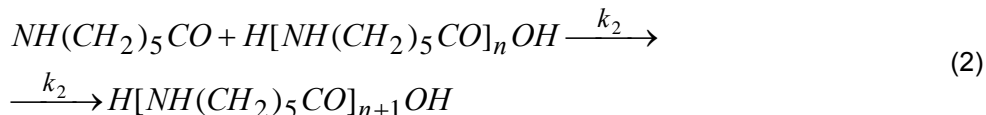
*Ключевые слова:* поликапроамид, математическая модель, имитационное моделирование.

В настоящее время внимание исследователей уделено имитационному моделированию процессов синтеза синтетических полимеров, позволяющему решать широкий круг задач оптимизации и управления объектом. Процессы синтеза являются политропическими процессами с большими затратами энергии на обогрев проточного реактора-дополимеризатора и последующую сушку гранул полимера. Оптимизация процесса приведёт к снижению потребления энергоресурсов и повышению экономической эффективности. Точное управление процессом позволит поддерживать найденные оптимальные режимы и снизить затраты на межрежимные переходы.

Одним из примеров подобного рода процессов является процесс синтеза поликапроамида (ПА-6), который благодаря своим свойствам находит широкое применение в различных отраслях промышленности. На основе данного полимера можно получать: нити технического назначения, композиционные материалы (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), а также полимерные концентраты красителей и термостабилизаторы.



- присоединение капролактама к концевым группам (дополимеризация):



где  $k_1$  и  $k_2$  – это константы скоростей протекающих реакций.

В работе совместно с группой исследователей ИГХТУ проводился ряд экспериментов по определению кинетики реакции, протекающей в дополимеризаторе. В ячейку загружались гранулы полимера, затем её подключали к линии с азотом и нагревали. После выхода температуры на заданное значение, содержимое выдерживали в течение определённого интервала времени в изотермическом режиме. По окончании процесса, полимер охлаждали и определя-

Основной промышленный способ получения поликапроамида – это гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве. При этом протекают последующие стадии гранулирования, экстрагирования остаточного мономера водой и сушки гранулята. Ранее группой исследователей Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) была разработана перспективная технология получения полиамида-6, которая предусматривает введение дополнительной стадии дополиамидирования в твёрдой фазе и приводит к снижению энергетических и материальных затрат на проведение данного процесса [1, 2].

Целью настоящей работы являлось исследование стадии твёрдофазного дополиамидирования процесса синтеза поликапроамида методами имитационного моделирования.

Реакции, протекающие в процессе дополиамидирования:

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

ли его качественные параметры. В результате ряда опытов были получены распределения концентрации мономера в гранулах и степени полимеризации по времени эксперимента. Репрезентативность выборок была проверена по критерию Кохрена. Проверка дала положительные результаты.

Кинетика реакций (1) и (2) описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC}{d\tau} = -k_1(C - C_p) \\ \frac{dC_{кл}}{d\tau} = -k_2 \cdot C(C_{кл} - C_{кл,p}) \\ \frac{dC_{\epsilon}}{d\tau} = k_1(C - C_p) - k_3 C_{\epsilon}(C_{кл} - C_{кл,p}) \end{cases} \quad (3)$$

Начальные условия:

$$C|_{\tau=0} = C_0, C_{кл}|_{\tau=0} = C_{кл,0}, C_{\epsilon}|_{\tau=0} = C_{\epsilon,0},$$

где  $C$ ,  $C_{кл}$ ,  $C_{\epsilon}$  – концентрации концевых групп, капролактама и воды в гранулах полимера соответственно, моль/кг;

$C_p$ ,  $C_{кл,p}$  – равновесные значения концентраций концевых групп и капролактама, моль/кг.

Для проведения имитационного моделирования кинетики процесса дополиамидирования

было выбрано программное и алгоритмическое обеспечение – MATLAB R2011b со встроенным приложением Simulink. Сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными представлены на рис. 1.

Отклонения экспериментальных данных от результатов моделирования показаны на рис. 2.

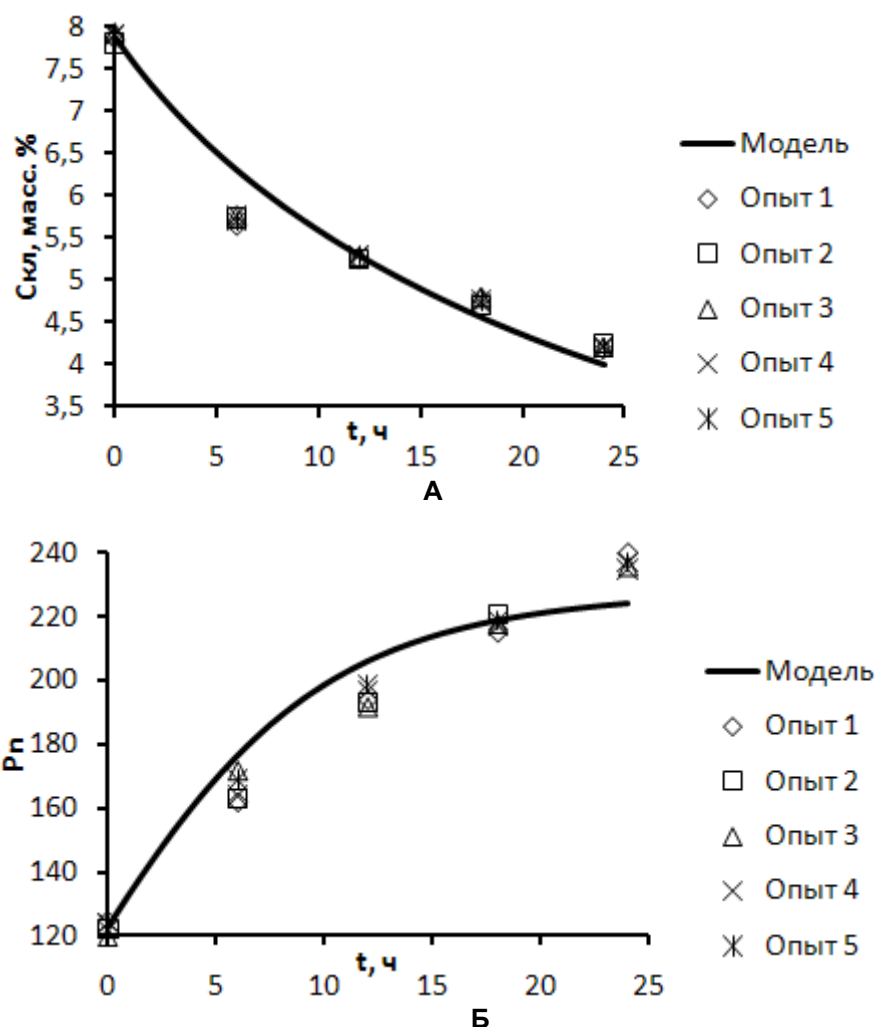


Рисунок 1. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для концентрации капролактама (А) и степени полимеризации (Б) в гранулах полимера

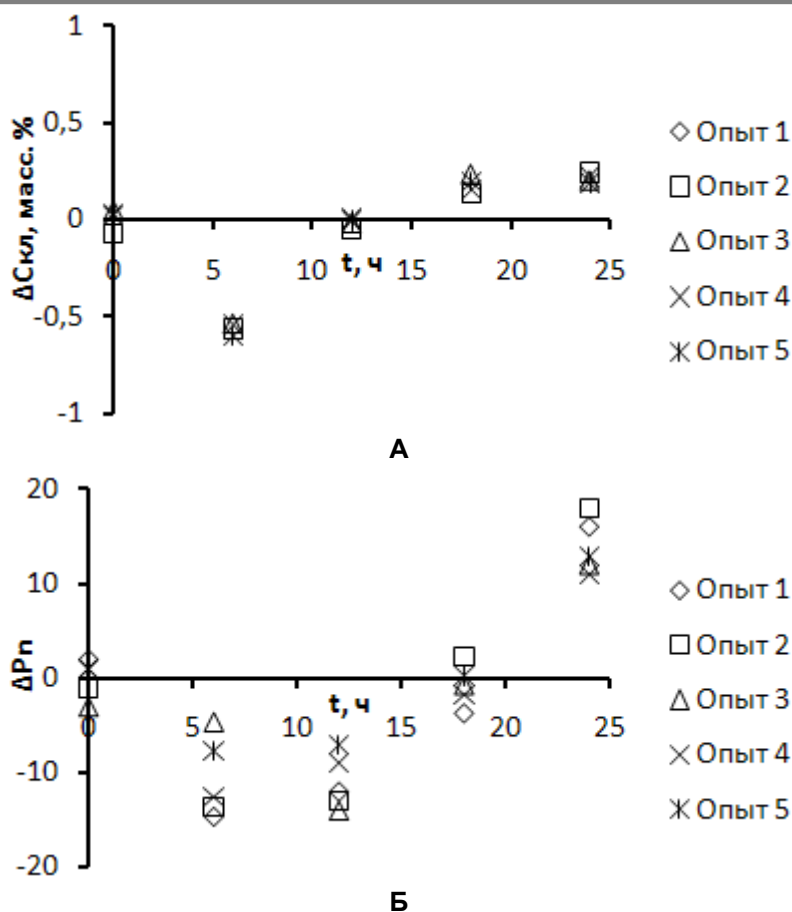


Рисунок 2. Отклонение экспериментальных данных концентрации капролактама (А) и степени полимеризации (Б) от результатов моделирования

Поля рассеяния симметричны относительно оси абсцисс, что предварительно подтверждает качество полученной модели.

Для уточнения кинетических параметров процесса дополимеризации разработано дополнительное программное обеспечение, реализующее метод наименьших квадратов, где минимизируется средний квадрат отклонений данных имитационного моделирования от математического ожидания экспериментальных данных.

Установлено, что имитационная модель достаточно хорошо описывает результаты натурного эксперимента.

Далее была создана математическая модель полупромышленной установки процесса дополиамидирования. По разработанной технологии [1, 2] синтез полимера проводится в химическом реакторе типа «труба в трубе». Реактор представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический аппарат, снабжённый рубашкой обогрева и специальным поперечно-перемешивающим и продольно-перемещающим гранулы устройством – ворошителем.

Процесс твёрдофазного дополиамидирования осуществляется следующим образом. В реактор-дополимеризатор поступают гранулы

полимера. Слой гранул ПА-6 равномерно распределён по длине аппарата. Поскольку полиамид очень чувствителен к кислороду воздуха, весь свободный объём реактора заполнен инертным газом – азотом. Обогрев содержимого аппарата осуществляется подачей в рубашку жидкофазного высокотемпературного органического теплоносителя – динила. В процессе нагревания гранул в замкнутом объёме происходит частичное испарение капролактама и воды, содержащихся в полимере. В результате этого, в рабочем режиме гранулы полиамида окружает парогазовая среда, содержащая в себе пары воды и капролактама, а также азот. Время пребывания гранул в аппарате составляет 24 часа. Во время выдержки осуществляется постоянное перемешивание слоя гранул полимера ворошителем. После завершения процесса твёрдофазного дополиамидирования слой гранул ПА-6 направляется на следующую стадию технологического процесса.

В работе была использована созданная ранее модель [3, 4] с неидеальной структурой потоков (ячеечная модель), дополненная уравнениями теплового баланса [5]. При построении математической модели принимались следующие допущения:

- вследствие работы перемешивающего устройства температура и концентрации компонентов для всех гранул одинаковы;
- слой гранул равномерно распределён по длине реактора с коэффициентом заполнения объёма  $\varphi$  и степенью порозности  $\varepsilon$ .

Имитационная модель создавалась на основе вышеописанного программного обеспечения.

В работе [3] приведены результаты численного эксперимента, описывающие изменение концентрации воды в гранулах полимера (рис.3).

По мнению автора работы [3] пик на рисунке связан с конденсацией паров веществ на поверхности гранул, происходящей вследствие разности температур поступающего гранулята и содержимого аппарата.

В результате нашего эксперимента были получены зависимости изменения концентраций воды и капролактама в твердой фазе, а также степени полимеризации полимера для установившегося режима работы реактора (рис. 4-6).

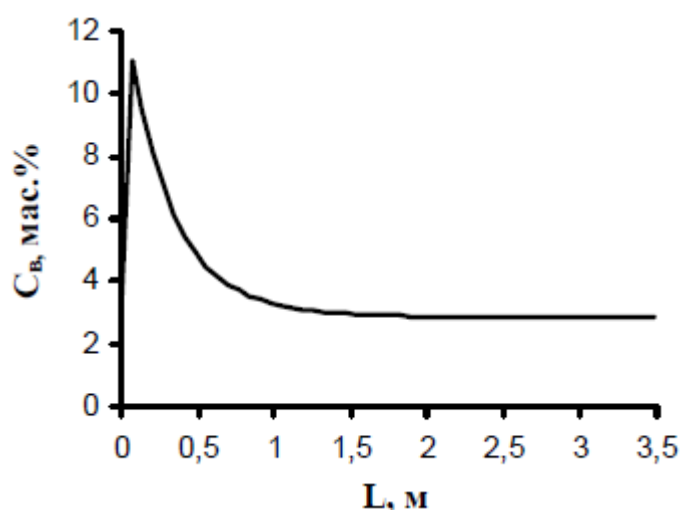


Рисунок 3. Изменение концентрации воды по длине аппарата, согласно [3]

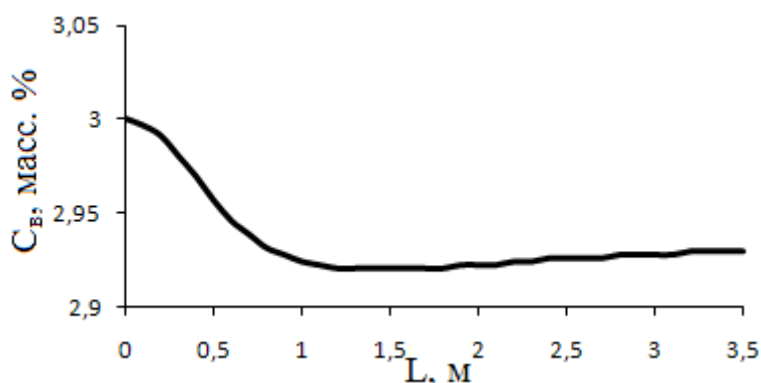


Рисунок 4. Изменение концентрации воды в твердой фазе по длине аппарата

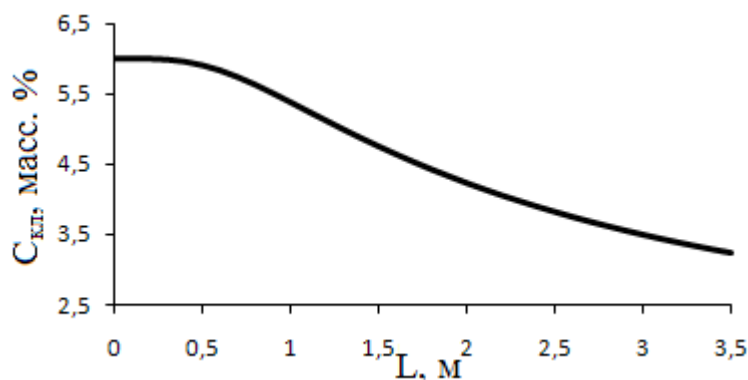


Рисунок 5. Изменение концентрации капролактама в твердой фазе по длине аппарата

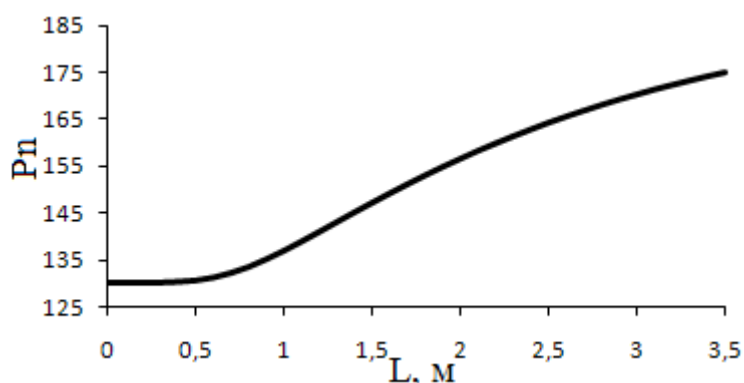


Рисунок 6. Изменение степени полимеризации по длине аппарата

Анализ рис. 4-6 показал, что степень полимеризации по длине аппарата монотонно увеличивается, концентрация капролактама в твердой фазе монотонно уменьшаются, следовательно, достигается основная цель проведения процесса дополиамидирования. Изменение концентрации воды по длине аппарата носит более сложный характер. Необходимо отметить, что на представленных графиках отсутствует пик, наблюдавшийся в работе [3]. На наш взгляд созданная математическая модель лучше отражает физико-химическую суть процесса в связи с нулевыми начальными условиями по концентрации воды в газовой фазе [3, 5], что делает невозможным конденсацию паров компонентов в начале реактора.

Полученные результаты позволяют в дальнейшем решить следующие задачи:

- проверка адекватности разработанной модели в натурном эксперименте;
- формулировка цели управления процессом – определение управляемых переменных и критериев качества работы системы управления;
- выбор управляющих переменных, определение управляемости объекта;
- найти оптимальные рабочие режимы позволяющие снизить энергозатраты и повысить экономическую эффективность процесса;
- выбрать эффективную стратегию управления.

#### Литература

1. Базаров, Ю.М. Альтернативная экологически безопасная технология синтеза полиамида-6 / Ю.М. Базаров, Л.Н. Мизеровский, М.Г. Павлов // Перспективные полимерные композиционные материалы. Применение. Экология: Доклады международной конфе-

ренции «Композит-2001», Саратов, 3-5 июля, 2001. Саратов: Изд-во СГТУ. – 2001. – С. 9-10.

2. Павлов, М.Г. Разработка экологически безопасной технологии синтеза полиамида-6 / М.Г. Павлов, А.А. Силантьев, Ю.М. Базаров // Техника и технология экологически чистых производств: 4-Международный симпозиум молодых учёных, аспирантов и студентов, Москва, 2000: Тезисы докладов. – М.: Изд-во МГУИЭ. – 2000. – С. 96-97.
3. Липин А.А. Тепло- и массообмен в процессах дополиамидирования и сушки полиамида-6. Дис. ... к.т.н. Иваново.: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 2012. 146 с.
4. Липин А.А. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате периодического действия / А.А. Липин, Ю.М. Базаров, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов, Л.Н. Мизеровский // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 86-88.
5. Алексеев Е.А. Имитационное моделирование стадии процесса получения поликапроамида / Е.А. Алексеев, Б.А. Головушкин, А.Н. Лабутич, Е.В. Ерофеева // Сборник трудов X-го Международного научно-технического симпозиума «Теоретические и экспериментальные основы создания энерго- и ресурсосберегающих процессов и оборудования» (ЭРПО-2014) посвященного 85-летию академика РАН А.М. Кутепова. – Иваново: ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун.-т., 2014. – С. 415-420.