

熔融酯交换法聚碳酸酯聚合过程的组合建模

杨霞*, 张瑞金, 周广文, 孙宁

(青岛科技大学计算机与化工研究所, 山东 青岛 266042)

摘要:分析了碳酸二苯酯和双酚 A 在熔融状态下逐步线性缩聚合成聚碳酸酯的机理特性,提出了将 Aspen Plus 单元模块“组合”起来,建立了可以更准确描述该工艺典型工业装置聚合过程的模拟流程,包括预聚釜的 CSTR 模块系统、降膜蒸发器的“闪蒸-活塞流-闪蒸”模块系统以及缩聚釜的“活塞流-闪蒸”模块系统,依据缩聚机理定义各模块系统的基元反应和反应速率参数。模拟结果和聚合机理一致性好,表明所建立的聚合模型能准确响应工业装置,可用于对工业装置的进一步优化改造。

关键词:聚碳酸酯;聚合;反应动力学;流程模拟;组合建模

中图分类号:TQ316.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0173-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.S.040

Combined-modelling for polycarbonate polymerization process via melt transesterification

YANG Xia*, ZHANG Rui-jin, ZHOU Guang-wen, SUN Ning

(Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The mechanism characteristics of the process producing polycarbonate via the stepwise linear polycondensation between diphenyl carbonate and bisphenol A under melting state is analyzed, and a simulation flowsheet that can describe the polymerization process more accurately in typical industrial units of this process is established through combining Aspen Plus's unit models together, including CSTR module system for the pre-polymerizing reactor, "FLASH-PFR-FLASH" module system for the falling-film evaporator and "PFR-FLASH" module system for the polycondensation kettle. The elementary reaction and reaction rate parameters of each module system are defined according to polycondensation mechanism. The simulation results agree well with the experimental data, representing that the established polymerization model and the simulation flowsheet can response accurately the practical polycarbonate industrial production unit using the melt transesterification method, and can be used in the optimization and renovation in the industries.

Key words: polycarbonate; polymerization; reaction kinetics; process simulation; combined-modelling

第四次工业革命在世界范围内渐次到来,我国化学工业“大而不强”的现状面临着严峻的转型升级任务^[1]。流程模拟技术是对化学工业进行新产品设计、新工艺开发、对现有生产工艺进行优化控制改造的最有效工具,已在化工行业中获得普遍应用并取得显著成效。但由于高分子聚合物聚合过程产物的多样性以及聚合机理的复杂性,目前对高分子聚合物聚合过程的模拟还不成熟,只能对少数几类聚合物进行模拟分析,如尼龙、聚苯乙烯和聚乙烯等^[2]。

聚碳酸酯(PC)作为一种理化性能优良、用途广泛的工程树脂,目前已对其聚合机理进行了充分的实验研究,但模拟研究还比较少见,刘兴冰^[3]对在熔融状态下逐步聚合生成 PC 的反应进行了模拟研究,获得了合适的原料配比及温度、压力和停留时间对聚合过程的影响规律, Qin 等^[4]建立了连续熔融酯交换的反应闪蒸模型。聚合工艺模拟中的聚合反应釜一般采用多级 RCSTR 全混釜模块完成,与实际的工业生产有一定偏差。

本文针对以上偏差进行了改进,提出了一种基

于熔融酯交换法聚合的机理,将 Aspen Plus 单元模块“组合”起来,建立与工业实际生产相符的聚合反应过程模型。

1 PC 工艺流程简介

PC 生产方法有光气法和非光气法。其中非光气熔融酯交换法属于绿色环保生产工艺,也是今后 PC 生产的主要工艺^[5],该工艺分为两个阶段:碳酸二苯酯(DPC)和双酚 A(BPA)在碱性催化剂作用下进行酯交换,生成预聚体;预聚体之间在熔融状态下进一步聚合,生成高分子 PC^[6]。

目前工业生产中常采用的是多级聚合反应釜串联工艺,图 1 所示为某一典型熔融酯交换法 PC 工业装置的流程图。该流程为一个 5 级串联聚合工艺,前两级为预聚釜,中间两级采用降膜蒸发器,最后一级为缩聚釜。其中,DPC 与 BPA 按一定比例混合加入第一级预聚釜,在低压高温条件下预聚成几个到十几个分子的低聚物,进入第二级预聚釜,分子量进一步增长;然后,依次进入两级降膜蒸发器,降

收稿日期:2019-02-16;修回日期:2019-07-05

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21576143)

作者简介:杨霞(1973-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为化工系统工程,通讯联系人, yangxia@qust.edu.cn。

膜蒸发器特殊的结构和真空操作,便于生成的苯酚 (PHON) 小分子从高黏度熔体中析出,PC 的分子量进一步增大;最后进入缩聚釜进一步缩合聚合,得到高分子量的 PC 产品,每个聚合阶段生成的小分子副产物苯酚统一送入回收系统回收。

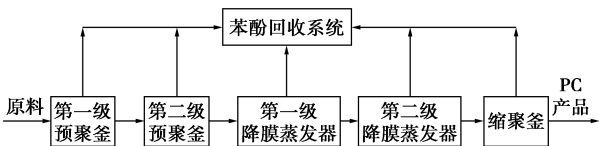


图 1 熔融酯交换法 PC 聚合工艺框图

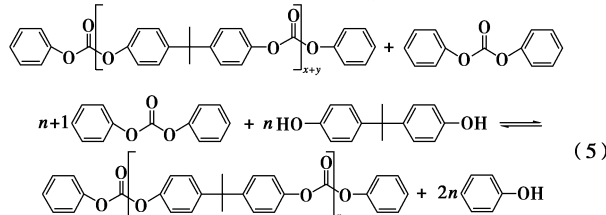
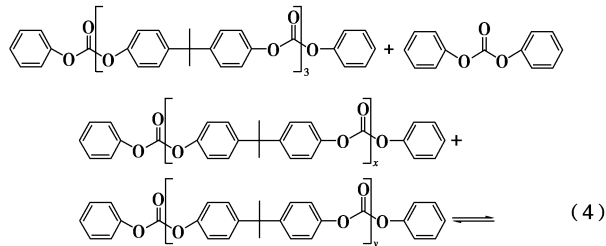
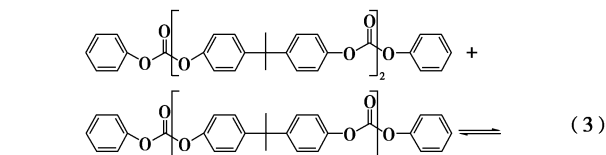
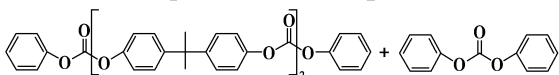
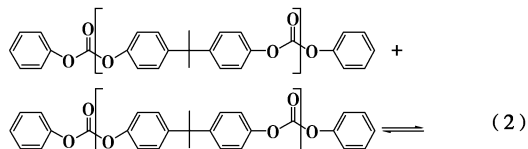
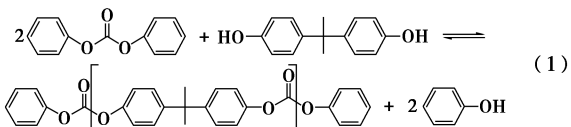
2 PC 聚合过程模拟流程的建立

与传统的小分子模拟相比,聚合物模拟不仅在反应机理、组分(物质)定义方面有显著不同,常常需要根据反应机理自定义(中间)组分;在单元模块及物性计算等方面也很难采用传统的单一单元模块、物性方法来准确地模拟聚合过程,若将多个单元模块、物性模块组合使用则可以建立较准确的计算模型,模块组合使用需对聚合机理进行详尽分析。

2.1 PC 聚合反应的机理分析

DPC 和 BPA 熔融状态下合成 PC 属于线性逐步缩聚反应,缩聚为可逆平衡反应,在缩聚的同时会生成小分子的副产物。前人在对 DPC 和 BPA 熔融状态下的聚合过程进行模拟研究时,对聚合机理的分析不够深刻,都是按照一般缩聚机理将其分为预聚阶段和缩聚阶段,以各个阶段总的反应机理来表达。本文对聚合机理进行了详细分析。

熔融状态的 DPC 和 BPA 首先发生酯交换反应,生成最基本的碳酸酯聚合单体和苯酚,如式(1)所示;然后发生单体聚合,由于该聚合反应属于逐步线性缩聚反应,单体先进行低聚合度的二元、三元聚合反应,如式(2)、式(3)所示;随着低聚合度的二元、三元聚合物的增多,聚合度会进一步增大到 7~8,最后聚合度达到几十甚至上百,如式(4)所示。式(5)即该聚合过程的总表达式。



由上述机理可见,本聚合反应的特点是所生成的小分子副产物恰好为聚合原料 DPC,这就使得该聚合过程的预聚和缩聚阶段相比普通缩聚反应界限更不清晰,缩聚阶段存在更多的酯交换反应和低聚合度的预聚反应,若将该聚合过程以预聚阶段和缩聚阶段来简单处理,将与工业实际情况有较大偏离。事实上工业生产中的 5 釜串联工艺也遵循了逐步缩聚的机理。

因此,本文在对聚合过程建模时,需对预聚釜 (F1、F2) 和缩聚釜 (P1~P3) 的反应动力学分别定义。

2.2 组分定义及反应动力学

聚合物模拟不同于小分子化合物已经有完整成熟的数据库。聚合物本身是混合物,没有单一的化学结构,Aspen Plus 将其分为高聚物 (Polymer) 和低聚物 (Oligomer),两者都是由基本的结构单元“链段”(Segment) 来组成。链段依据单体和聚合物的重复单元分类及命名,重复单元加-R,端基加-E,支化点加-B,若存在异构体,加数字来区分。

本质上熔融状态的 DPC 和 BPA 的逐步缩聚反应是活性官能团(基团)之间的可逆亲核取代反应,由反应机理可见,参与聚合反应的亲电、亲核基团为:—H、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}$,在 Aspen Plus 软件中分别记作 E-GRP、N-GRP;重复链段上的亲电、亲核基团为: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}$ 、 $\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-}$,在 Aspen Plus 软件中分别记作 EE-GRP 和 NN-GRP。

本反应定义的链段、反应物及亲电亲核基团见表 1。

根据反应基团,定义 Aspen Plus 中 PC 的基元反应,结合已有的相关实验数据^[7-9],整理动力学数据,如表 2 所示。

表 1 PC 熔融酯聚合过程中的组分定义及分类

| 组分 | 化学式 | 分子式 | 类型 | E-GRP | N-GRP | EE-GRP | NN-GRP |
|-------|---|-----|------|-------|-------|--------|--------|
| DPC | C ₁₃ H ₁₀ O ₃ | | 常规 | | 2 | | |
| BPA | C ₁₅ H ₁₆ O ₂ | | 常规 | 2 | | | 1 |
| PHON | C ₆ H ₆ O | | 常规 | 1 | 1 | | |
| T-DPC | C ₇ H ₅ O ₂ -E | | 端基链段 | | | 1 | |
| B-DPC | CO-R | | 重复链段 | | | | 1 |
| T-BPA | C ₁₅ H ₁₅ O ₂ -E | | 端基链段 | 1 | | 1 | |
| B-BPA | C ₁₅ H ₁₄ O ₂ -R | | 重复链段 | | | | 1 |
| PC | C ₄ H ₆ O ₃ -D1 | | 聚合物 | — | — | — | — |

表 2 PC 聚合主要基元反应及动力学参数

| 序号 | 反应方程式 | 正反应速率常数/ (s ⁻¹) | 正反应活化能 E _a / (kJ·mol ⁻¹) | 逆反应速率常数/ (s ⁻¹) | 逆反应活化能 E _a / (kJ·mol ⁻¹) |
|----|---|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| 1 | BPA+DPC ⇌ T-BPA : T-DPC+PHOH | 16133.33 | 71.77 | 197000 | 89.12 |
| 2 | BPA+T-DPC ⇌ T-BPA : B-DPC+PHOH | 8066.67 | 71.77 | 197000 | 89.12 |
| 3 | T-BPA+DPC ⇌ B-BPA : B-DPC+PHOH | 8066.67 | 71.77 | 197000 | 89.12 |
| 4 | T-BPA+T-DPC ⇌ B-BPA : B-DPC+PHOH | 4033.33 | 71.77 | 197000 | 89.12 |
| 5 | T-BPA+T-DPC : T-BPA ⇌ T-DPC : B-BPA+BPA | 1376.25 | 30.51 | 122.3 | 33.28 |
| 6 | T-BPA+B-DPC : T-BPA ⇌ B-DPC : B-BPA+BPA | 1376.25 | 30.51 | 122.3 | 33.28 |
| 7 | T-BPA+B-DPC : B-BPA ⇌ B-DPC : B-BPA+T-BPA | 0 | 0 | 0 | 0 |

2.3 单元模块及流程的建立

根据上述熔融酯交换法 PC 工艺流程及反应机理分析,本文保留聚合釜的习惯命名和阶段划分建立了完整的聚合过程工艺流程模拟,主要包括预聚釜、降膜蒸发器和缩聚单元模块系统,各个聚合阶段生成的小分子副产物苯酚混合后进入苯酚回收系统,如图 2 所示。

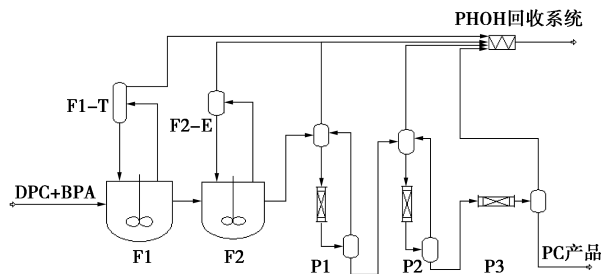


图 2 熔融酯交换法 PC 聚合工艺的模拟流程

2.3.1 预聚釜单元模块系统

前两级预聚釜直接选用 Aspen 软件的 RCSTR 全混釜模块,第一级预聚釜(F1)由于聚合物的分子量较小,易于被苯酚带走,因此采用精馏塔(F1-T)

回收 DPC,第二级预聚釜(F2)生成的聚合物分子量增加,仅采用分凝器(F2-E)即可回收。

2.3.2 降膜蒸发器单元模块系统

降膜蒸发器是工业生产中解决物系黏度增加、小分子脱除困难的最有效设备,但由于在降膜蒸发器中同时发生缩聚反应、强传热和脱除产生的小分子苯酚的过程,Aspen 软件中没有可直接用于降膜蒸发器模拟的模块,本文用闪蒸模块(FLASH)和活塞流模块(PFR)组合建模,建立了“闪蒸-活塞流-闪蒸”(FLASH-PFR-FLASH)模块系统来模拟第一级降膜蒸发器(P1)和第二级降膜蒸发器(P2),即用活塞流(PFR)模块来模拟降膜蒸发器中的反应过程,前后分别增加一个闪蒸器来模拟小分子苯酚的脱除过程。

2.3.3 缩聚釜单元模块系统

物料进入最后一级降膜蒸发器后,虽然物系黏度进一步增加,但小分子苯酚的含量已经很低,本文用闪蒸模块(FLASH)和活塞流模块(PFR)组合建模,建立“活塞流-闪蒸”(PFR-FLASH)模块系统来

模拟缩聚釜。

上述各阶段在模拟计算过程中依据反应机理选用不同的基元反应或不同的反应速率常数,各反应都是在高温低压下进行,温度、压力和停留时间是影响聚合程度的重要因素,本文的单元模块操作参数取自文献[10],如表3所示。

表 3 各聚合阶段的操作参数

| 反应釜 | 停留时间/h | 温度/℃ | 压力/MPa |
|-----------|--------|------|--------|
| 预聚釜(F1) | 0.5 | 190 | 0.05 |
| 预聚釜(F2) | 0.5 | 190 | 0.04 |
| 降膜蒸发器(P1) | 0.2 | 225 | 0.0013 |
| 降膜蒸发器(P2) | 0.3 | 225 | 0.001 |
| 缩聚釜(P3) | 0.18 | 260 | 0.001 |

3 模型验证

根据 PC 聚合反应机理可知,首先在两种单体分子的相互作用下,反应生成二聚体;然后,二聚体之间相互反应,生成预聚体;最后,预聚体之间反应生成高聚物。本次建模模拟 PC 大分子生长过程中各组分的变化如图3、图4所示。

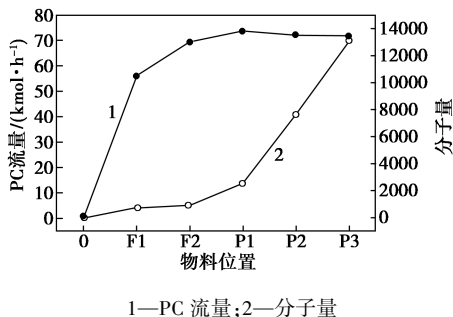


图 3 反应过程中产物组分变化

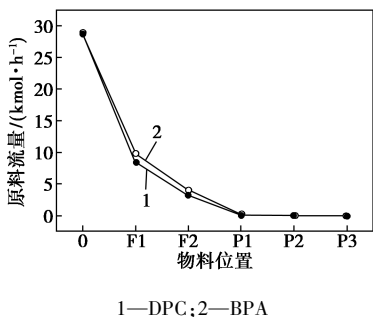


图 4 反应过程中原料组分变化

从图3、图4中可以看出,在预聚阶段(F1和F2)之后,反应体系内BPA和DPC单体含量很少,绝大部分已反应生成低分子的PC预聚体,此时分子量(M_w)还较低,一般低于2000;随着反应进行,在降膜蒸发器(P1和P2)中单体几乎消失,PC预聚

体的含量虽然没有明显变化,但预聚体的分子量显著增加,表明此时主要发生的是低聚合度的PC预聚体向高聚合度发展;在缩聚釜(P3)中,低聚合度的PC完全转化成高聚合度PC,此时PC的 M_w 达到聚合要求,一般在12000以上。由此可见,图3、图4各曲线描述的反应过程与反应机理相符,与工业生产的实际过程是一致的,可以用此模型来做进一步模拟分析。

4 结论

本文基于 Aspen polymer 对熔融酯交换法生产 PC 的聚合过程进行建模。首先分析聚合过程的机理,用 CSTR 模块模拟预聚釜系统,用闪蒸模块和活塞流模块组合成“闪蒸-活塞流-闪蒸”模块系统来模拟降膜蒸发器系统,用闪蒸模块和活塞流模块组合成“活塞流-闪蒸”模块系统来模拟缩聚釜系统,并根据熔融酯交换法的聚合机理定义各模块系统的基元反应和反应速率参数。模拟计算聚合过程的分子量和物料变化与聚合机理相符,表明本文采用 Aspen 多种模块“组合建模”来模拟某一单元操作过程的方法可靠性好,所建立的模型可用于对工业装置的进一步优化改造。

参考文献

- [1] 杨友麒. 化学工业的转型升级和过程系统工程(PSE)[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 803-814.
- [2] 顾凯, 黄继红. 聚合过程模拟与优化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 刘兴冰. 聚碳酸酯聚合反应流程模拟[J]. 化工与医药工程, 2017, 38(1): 10-16.
- [4] Qin J C, Xie X L, Cao X W, et al. Reactive flash simulation of the continuous melt transesterification process of polycarbonate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 15(1): 51-62.
- [5] 李复生, 殷金柱, 魏东炜, 等. 聚碳酸酯应用与合成工艺进展[J]. 化工进展, 2002, 21(6): 395-398.
- [6] 陈凯, 张廷健, 杨先贵, 等. 酯交换缩聚法制备聚碳酸酯工艺的研究进展[J]. 石油化工, 2012, 41(4): 484-490.
- [7] 赵贺猛. 非光气熔融酯交换合成聚碳酸酯工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010: 67-68.
- [8] 范海平, 戴子龙, 宋淑群, 等. 熔融酯交换合成聚碳酸酯预聚体的动力学[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(5): 34-38.
- [9] 常雪松, 田恒水, 赵文焕. 固相缩聚法合成双酚 A 型聚碳酸酯的动力学研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(5): 26-30.
- [10] 张积耀, 袁定雄, 王志海, 等. 一种采用熔融酯交换法生产芳香族聚碳酸酯的聚合反应装置: CN102675619A[P]. 2012-09-19. ■