

УДК 677.494.7-13:541.127

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ГОМОФАЗНОГО
СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО ТЕРСОПОЛИМЕРА
АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНА НИТРОЦ-С**

Щербина Л.А., Геллер Б.Э.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь

Для анализа технологического процесса синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (ПАН) в промышленных масштабах вся последовательность аппаратов и трубопроводов в технологической "цепочке", имеющих рабочую температуру, достаточную для протекания процесса зарождения радикалов, в результате термического распада инициатора, была разбита на элементарные последовательные стадии - "реакторы" с учетом температурных и гидродинамических условий движения реакционной среды (РС) в этих аппаратах. В результате для моделирования степени превращения реагентов, x_a , в реакторах идеального смешения (РИС) и вытеснения (РИВ) были использованы характеристические уравнения этих реакторов:

$$\tau_{РИС} = [A] \cdot \frac{x_a}{V_a} \quad \text{и} \quad \tau_{РИВ} = [A] \cdot \int_0^{x_a} \frac{dx_a}{V_a}$$

где $\tau_{РИС}$ и $\tau_{РИВ}$ – время пребывания в РИС и РИВ, соответственно;
 $[A]_0$ – начальная концентрация вещества A ;
 V_a – скорость изменения концентрации вещества A ;

Для моделирования технологического процесса синтеза ПАН были приняты следующие допущения: протекание распада инициатора (например, динитрила азодинзомаляной кислоты - ДАК) не зависит от последующих стадий брутто процесса, а также от изменения вязкости РС; динамика распада ДАК определяет распределение неразложившегося инициатора по последовательным элементарным реакторам; динамика протекания брутто процесса синтеза определяется в первую очередь закономерностями образования первичных радикалов в результате распада ДАК.

Была рассмотрена динамика распада ДАК по технологической цепочке, и, исходя из действующих значений концентраций инициатора и сомономеров в отдельных элементарных "реакторах", рассмотрена динамика брутто процесса накопления полимера в РС. При этом выходные значения концентрации ДАК, $[I]$, и мономеров, $[M]$, предыдущего элементарного "реактора" (объема) принимались за начальные концентрации $[I]_0$ и $[M]_0$ для последующего. Такой подход позволил, допустить условие стационарности процесса, для отдельного элементарного объема.

Динамика распада ДАК и интегральная скорость брутто процесса синтеза анализируется, соответственно, на основе уравнений:

$$V_d = k_d [I]^{n_d} \quad \text{и} \quad V = k [M]^n$$

где k_d и n_d - константа и порядок скорости распада инициатора;

k и n - интегральная константа и порядок скорости брутто процесса синтеза.

Интегральная константа брутто синтеза определяется экспериментально при концентрации инициатора $[I]$, и можно предложить аналитическое выражение правила квадратного корня, позволяющее использовать k для других значений $[I]$:

$$V = \frac{k}{\sqrt{[I]}} \cdot [M]^n \cdot \sqrt{[I]}$$

Такой подход позволяет учитывать изменение действующих значений концентрации инициатора $[I]$ по технологическим переходам.

С учетом того, что $[I] = [I]_0 (1 - x_d)$ и $[M] = [M]_0 (1 - x)$, где x_d и x - степень превращения инициатора и мономеров, соответственно, а также выражений Аррениуса: $k_d = k_{d,0} \exp(-\Delta E_d / RT)$, и $k = k_0 \exp(-\Delta E / RT)$, для РИС изменение концентрации ДАК и мономеров может быть определено из выражений, соответственно:

$$\tau_{PIB} = \frac{e^{\frac{\Delta E_d}{RT}} \cdot [I]_0^{(1-n_d)} \cdot x_d}{k_{d,0} \cdot (1-x_d)^{n_d}} \quad \text{и} \quad \tau_{PIB} = \frac{e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot [M]_0^{(1-n)} \cdot \sqrt{[I]}}{k_0 \cdot \sqrt{[I]}} \cdot \frac{x}{(1-x)^n}$$

Для РИВ имеем, соответственно, выражения:

$$\tau_{PIB} = \frac{1}{k_{d,0} \cdot e^{\frac{\Delta E_d}{RT}} \cdot [I]_0^{(n_d-1)}} \int_0^{x_d} \frac{dx_d}{(1-x_d)^{n_d}} \quad \text{и} \quad \tau_{PIB} = \frac{[M]_0^{(1-n)} \sqrt{[I]}}{k_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \sqrt{[I]}} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n}$$

После преобразования получаем выражения для определения x_d и x в зависимости от температуры на любой момент времени пребывания в РИВ:

$$x_d = 1 - \left[1 + k_{d,0} \cdot \exp(-\Delta E_d / RT) \cdot [I]_0^{(n_d-1)} \cdot \tau_{PIB} \cdot (n_d - 1) \right]^{-\frac{1}{n_d}}$$

$$x = 1 - \left[1 + k_0 \cdot \exp(-\Delta E / RT) \cdot [M]_0^{(1-n)} \cdot \frac{\sqrt{[I]}}{\sqrt{[I]}} \cdot \tau_{PIB} \cdot (n-1) \right]^{-\frac{1}{1-n}}$$

Были проведены расчеты динамики протекания процесса синтеза промышленного волокнообразующего терсополимера (ВТП) поли(акрилонитрил -со- метилакрилат -со- 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота) в 51,5% водном растворе роданида натрия по такой интегральной макрокинетической технологической модели, основанной

на результатах экспериментального изучения интегральных молекулярно-кинетических параметров процесса синтеза.

В результате реализации предложенной модели для анализа технологического процесса синтеза ВТП было, рассмотрено влияние отдельных технологических параметров на протекание процесса синтеза ВТП по переходам технологической цепочки. Что позволило - определить способы и условия перевода промышленного технологического процесса синтеза ВТП при производстве волокна марки нитрон-С на РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМЕР" от использования итаконевой кислоты к использованию 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты, в качестве кислотного сомономера. А также - послужило основой для интегрального анализа путей дальнейшей оптимизации внедренного в промышленных масштабах модернизированного варианта технологического процесса.

УДК 536.08:547.2

АДДИТИВНЫЙ УЧЕТ НЕСВЯЗАННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТОДЕ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Роганов Г.П., Писарев П.Н.

**УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь**

Практическое применение полуэмпирических методов (аддитивные методы, метод молекулярной механики и др.) для расчета величин термодинамических свойств органических соединений показывает, что для достижения их точности, соизмеримой с точностью экспериментальных методов, необходим учет не только 1,2- и 1,3-внутримолекулярных взаимодействий, но и несвязанных 1,4-, а иногда и более дальних. В методе групповых вкладов, предложенном Бенсоном и получившим широкое распространение, принята классификация атомов с неполным учетом их окружения, чем обеспечивается для алканов учет ближних взаимодействий, включая 1-3, 1,4-Взаимодействия учитываются только специальной корректирующей поправкой на гош-взаимодействия заместителей, безусловно являющиеся значимыми, однако, не единственными энергетическими составляющими 1,4-взаимодействий. Причем совокупная энергия 1,4-внутримолекулярных взаимодействий может изменяться в зависимости от состава и строения углеводорода непропорционально числу гош-взаимодействий, что снижает точность расчета.

Ранее Кабо и Рогановым была предложена простая инкрементная схема расчета свойств алканов и их производных, основанная на