

**У. Р. Урманцев, И.Б. Грудников, Б.В. Табаев,
С.Н. Лакеев, О.В. Ишалина**

**ОСНОВЫ ХИМИИ И
ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

У. Р. Урманцев, И.Б. Грудников, Б.В. Табаев,
С.Н. Лакеев, О.В. Ишалина

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Учебное пособие

Рецензенты :

**Урманцев, У. Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Ишалина
О.В.**

Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие
/ У. Р. Урманцев, Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Давыдова О.В.-
2015. – 130 с.

ISBN

В монографии приведен анализ сведений по химии и технологии получения полиэтилентерефталата. Показаны основные способы получения сложных эфиров, химизм и механизмы реакций этерификации карбоновых кислот. Большое внимание уделено реакции этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем. Постадийно описаны процессы жидкофазной и твёрдофазной поликонденсации. Рассмотрены вопросы и проблемы переработки отходов изделий из полиэтилентерефталата.

Ил. 26. Табл. 18. Библиогр.: 61 назв.

ISBN

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
Глава 1 Сложные эфиры и способы их получения.....	7
1.1 Эфиры монокарбоновых кислот и спиртов	7
1.2 Эфиры одноосновных кислот и многоосновных спиртов.....	8
1.2.1. Сложные эфиры многоосновных кислот и спиртов.....	9
1.3 Общие методы получения сложных эфиров карбоновых кислот.....	10
1.3.1 Ацилирование спиртов хлорангидридами кислот.....	11
1.3.2 Ацилирование спиртов ангидридами кислот.....	11
1.3.3 Переэтерификация.....	12
1.3.4 Этерификация карбоновых кислот спиртами.....	13
1.4 Методы получения дигликолевого эфира терефталевой кислоты.....	14
1.4.1 Оксигэтирование терефталевой кислоты.....	14
1.4.2 Этерификация терефталевой кислоты карбонатом этиленгликоля.....	15
1.4.3 Ацилирование этиленгликоля дихлорангидридом терефталевой кислоты.....	16
1.4.4 Конденсация динитрила терефталевой кислоты с этиленгликолем.....	17
1.4.5 Получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты переэтерификацией диметилового эфира.....	17
1.4.6 Получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты прямой этерификацией этиленгликолем.....	18
Глава 2 Производство полиэтилентерефталата.....	19
и вспомогательные реагенты	
2.1 Исходное сырье	18
2.2 Этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем	22
2.2.1 Особенности приготовления суспензии ТФК в этиленгликоле.....	20
2.2.2 Смешение и дозирование смеси изофталевой и терефталевой кислот.....	27
2.2.3 Механизм реакции этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем	27
2.2.4 Влияние температуры на процесс этерификации и побочные продукты реакции	31
2.2.5 Начальный этап поликонденсации на стадии этерификации	34
2.2.6 Описание процессов, протекающих в этерификаторе	35
2.2.7 Стадия предварительной поликонденсации	38
2.2.8 Влияние карбоксильного числа на производство ПЭТФ и способы его регулирования	38
2.2.9 Специальные добавки и их влияние на технологический процесс	42
2.2.10 Катализ реакции поликонденсации	48
2.2.11 Механизм реакции поликонденсации	51
2.2.12 Завершающая жидкофазная поликонденсация	52
2.2.13 Побочные реакции на стадии завершающей жидкофазной поликонденсации	52
2.2.14 Фильтрация расплава полиэтилентерефталата	58
2.2.15 Грануляция полиэтилентерефталата	59
2.3 Температурные переходы	61
2.3.1 Структура полиэфира в твердом состоянии	61
2.3.2 Стеклование	63

2.3.3	Кристаллизация	
2.3.4	Плавление полиэфира	
2.4	Твердофазная поликонденсация	
2.4.1	Конденсация полиэтилентерефталата в твердой фазе	
2.4.2	Вода и её влияние на твердофазные процессы	74
2.4.3	Мелкодисперсный полиэфир в производстве полиэтилентерефталата	76
2.4.4	Механизм образования пыли на стадии твердофазной поликонденсации	78
2.4.5	Особенности поведения гранул ПЭТФ на стадии кристаллизации	80
2.4.6	Механизм образования комков в реакторе твердофазной поликонденсации	82
2.4.7	Вязкость ПЭТФ и факторы на нее влияющие	84
Глава 3	Описание технологической схемы производства ПЭТФ на ОАО «ПОЛИЭФ»	86
3.1	Краткая характеристика технологической схемы.....	86
3.2	Описание принципиальной технологической схемы жидкофазной поликонденсации.....	88
3.2.1	Прием сырья.....	88
3.2.2	Приготовление суспензии терефталевой кислоты	89
3.2.3	Стадия этерификации	90
3.2.4	Описание стадии предварительной поликонденсации	93
3.2.5	Описание стадии завершающей поликонденсации	94
3.2.6	Стадия фильтрации и гранулирования	94
3.3	Описание стадий твердофазных процессов	96
3.3.1	Прием и передача аморфного гранулята на стадию предварительной кристаллизации	96
3.3.2	Предварительная кристаллизация и горячее обеспыливание	97
3.3.3	Кристаллизация аморфного полиэтилентерефталата	98
3.3.4	Описание стадии твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата	98
	Список использованных источников	
Глава 4	Переработка отходов ПЭТФ	103
4.1	Введение. Проблемы и методы переработки полимерных материалов.....	103
4.2	Механический рециклинг вторичного ПЭТФ	
4.3	Химическая переработка ПЭТФ	
4.3.1	Гидролиз	
4.3.2	Гликолиз	
4.3.3	Метанолиз	
4.3.4	Гибридный процесс гликолиз-гидролиз	
4.3.5	Другие реакции деполимеризации	
4.4	Термический рециклинг ПЭТФ	
	Список использованных источников.....	122
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. Диаграмма состояний полиэтилентерефталата.....	124
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Принципиальная технологическая схема производства гранулята полиэтилентерефталата аморфного.....	125
	ПРИЛОЖЕНИЕ В. Принципиальная технологическая схема производства гранулята полиэтилентерефталата высоковязкого кристаллического.....	126
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Характеристика полиэтилентерефталата высоковязкого кристаллического, категорированного по ТУ 2226–012–39989731–2011.....	127
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Характеристика нарушений качества гранулята полиэтилентерефталата.....	129

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая работа содержит сведения по химии и технологии получения полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – полимерного продукта из класса сложных полиэфиров. В монографию вошла литературная информация отечественных и зарубежных источников, а также результаты экспериментальных исследований, проводившихся в лабораториях действующего производства ПЭТФ на ОАО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск).

Важный импульс химии и технологии ПЭТФ был дан сотрудниками фирм «Дюпон» и «ICI», а в нашей стране исследованиями В.В. Коршака, Б.В. Петухова, Э.М. Айзенштейна, А.А. Конкина и А.Б. Пакшвера. В настоящую работу включены основные сведения по способам получения сложных эфиров, химизм и механизмы реакций этерификации карбоновых кислот. Большое внимание уделено реакции этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем. Постадийно описаны процессы жидкофазной и твёрдофазной поликонденсации. На основании полученных экспериментально результатов и исследований, проведённых на установках производства, подробно описаны процессы кристаллизации и твёрдофазной поликонденсации. Изучено поведение катализатора, тонеров и других компонентов исходного сырья и их влияние на технологический процесс.

Настоящее издание не может претендовать на полный и безусловный охват темы, связанной с особенностями химии и технологии ПЭТФ, но дает хорошее представление о мировом и отечественном состоянии затронутых вопросов на современном этапе развития науки и производства.

Пособие будет полезно преподавателям, аспирантам, научным сотрудникам и инженерам, которые решили посвятить свою деятельность изучению химии и технологии ПЭТФ.

В монографии приняты следующие сокращения:

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ТФК – терефталевая кислота

ИФК – изофталеваая кислота

ЭГ – этиленгликоль

ДЭГ – диэтиленгликоль

ПФС – полифторированный спирт–теломер

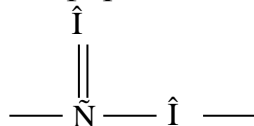
ПФС1 – 1,1,3–тригидроперфторпропанол–1

ПФС2 – 1,1,5–тригидроперфторпентанол–1

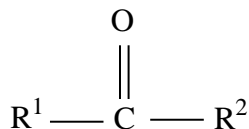
ФУ – фторсодержащий уретан

1 СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Сложными эфирами карбоновых кислот называются вещества, которые получаются в ходе реакции между карбоновыми кислотами и спиртами. В структуре образующихся сложных эфиров имеется общий для всех фрагмент:



Общая формула сложных эфиров выглядит следующим образом:



где R^1 и R^2 – радикалы различного строения.

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы COOH . Карбоновые кислоты классифицируют по числу карбоксильных групп и по строению углеводородного радикала. В зависимости от числа карбоксильных групп кислоты делят на одно-, двух-, трех и многоосновные. В зависимости от строения углеводородного радикала кислоты делят на предельные, непредельные и ароматические.

В зависимости от основности карбоновых кислот и спиртов существуют сложные эфиры самого различного строения. Кратко рассмотрим их по этим признакам.

1.1 Эфиры монокарбоновых кислот и спиртов

Такие карбоновые кислоты, как уксусная, пропионовая, масляная, бензойная и множество других одноосновных кислот довольно легко реагируют с метанолом, этанолом, пропиловым, бутиловыми и многими другими спиртами, образуя соответствующие сложные эфиры. Реакция между ними идёт в присутствии каталитических количеств сильных кислот, таких как серная, соляная, ароматические сульфокислоты и другие. В настоящее время катализаторов процесса этерификации известно очень много. В некоторых случаях в реакциях с участием сильных кислот сложные эфиры образуются без применения внешних катализаторов.

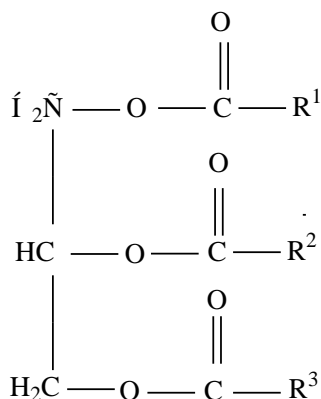
Сложные эфиры широко распространены в природе. Они содержатся в эфирных маслах, выделяемые из различных растений масел — гвоздичном, розовом, бергамотном и многих других, придавая им специфический аромат. Например, в масле борщевика (*Heracleum*) содержится октиловый эфир каприновой кислоты $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOC}_8\text{H}_{17}$. В плодах пастернака содержится амиловый эфир масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, в сивушном масле

виноградного вина – главным образом изоамиловый эфир каприновой кислоты – $изо-C_9H_{19}COOC_5H_{11}$. Пчелиный воск содержит мирициловый эфир пальмитиновой кислоты – $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$. Многие эфиры обладают целебными свойствами и успешно применяются в медицине. Сложные эфиры монокарбоновых кислот чаще всего представляют собой жидкости, обладающие приятным запахом. Лишь простейшие из них несколько растворимы в воде.

Сложные эфиры, получаемые путем промышленного синтеза, широко применяются в качестве растворителей и пластификаторов в производстве лаков, красок, эмалей, различных составов на основе пластмасс и многих других материалов. Эфиры 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты применяются в сельском хозяйстве в качестве гербицидов в борьбе с сорной растительностью в посевах зерновых культур. Объем их производства в мире достигает сотен тысяч тонн в год.

1.2 Эфиры одноосновных кислот и многоосновных спиртов

Широко известными представителями сложных эфиров одноосновных кислот и многоосновных спиртов в природе являются растительные масла и животные жиры. Они представляют собой смесь сложных эфиров трёхатомного спирта глицерина и высших жирных кислот (триглицеридов) с общей формулой



где R_1, R_2, R_3 – углеводородные цепочки насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Триглицериды, как правило, составляют 94–97% масла, остальное – воски, фосфатиды и другие вещества придающие маслам окраску, вкус и запах.

Сложный эфир стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ и глицерина – основной компонент жиров животного происхождения.

Люди давно научились использовать жиры для получения мыла, для чего подвергали их гидролизу, нагревая с содой или щелочной золой. В результате получали соли щелочных металлов стеариновой кислоты, а также других кислот, входящих в состав жиров. Это и есть мыло. Со временем

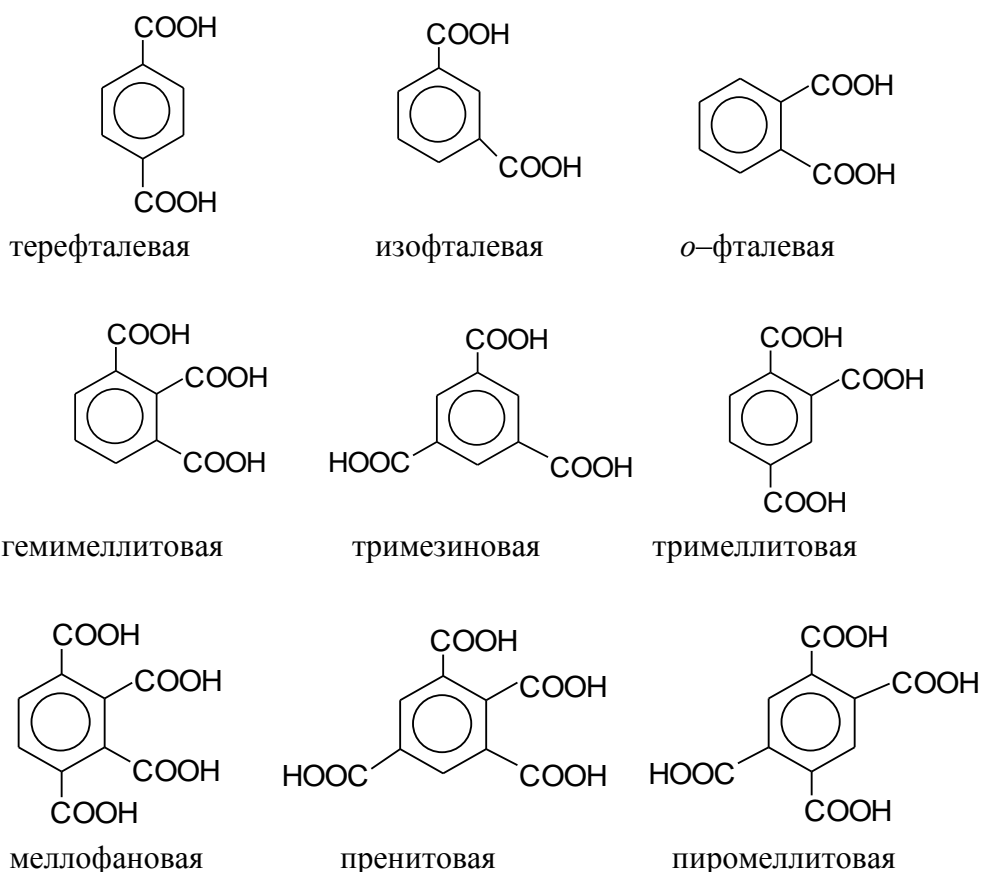
мыло научились очищать, стали вводить в его состав ароматические вещества, в том числе эфирные масла, о которых написано выше (см. п. 1.1.1).

На основе растительного сырья, различных минералов и пигментов издавна варили лаки и изготавливали краски. Добавляя в полученные продукты различные смолы, иногда получали лаки с уникальными свойствами. Например, считается, что выдающиеся свойства скрипок Страдивари определяются не только высоким мастерством их изготовления, но и особым лаком, которым Страдивари покрывал скрипки. Состав лака был разработан самим мастером и достоверно установлено, что в него входят сложные эфиры растительного происхождения.

1.2.1 Сложные эфиры многоосновных кислот и спиртов

Химикам известно большое количество многоосновных кислот.

Рассмотрим один из рядов, наиболее близкий к нашей тематике, — ряд бензолполикарбоновых кислот (рис. 1.1).



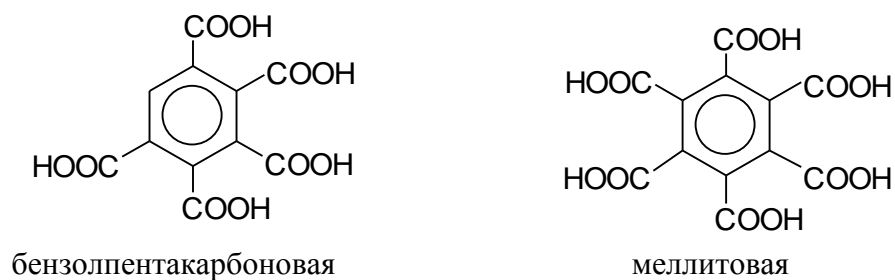


Рис. 1.1. Бензолполикарбоновые кислоты

Многоосновные кислоты могут реагировать, образуя моно-, ди- и полизамещённые сложные эфиры. То же самое относится и к многоосновным спиртам (полиолам).

Наиболее известные и часто применяемые на практике полиолы производятся в промышленных масштабах. К ним относятся: этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и прочие полиэтиленгликоли.

Учитывая, что перечень многоосновных кислот и спиртов не ограничивается перечисленными и реально их количество очень велико, можно представить, сколько эфиров из них может быть получено. Ди- и полиэфиры являются промежуточными соединениями в производстве полимеров методом поликонденсации. Комбинирование их позволяет получать полимеры с самыми различными свойствами.

1.3 Общие методы получения сложных эфиров карбоновых кислот

Общих методов получения карбоновых кислот, пригодных для практического применения, сравнительно немного. К ним относятся следующие:

- 1) ацилирование спиртов хлорангидами кислот;
- 2) ацилирование спиртов ангидридами кислот;
- 3) перезэтерификация;
- 4) этерификация карбоновых кислот спиртами.

Известен ряд других методов получения сложных эфиров, но они носят препаративный характер и используются редко или только в лабораторной практике в научно-исследовательских целях, а также для получения очень небольших количеств эфиров, обладающих специфическими свойствами, например, синтетических лекарственных средств.

Из них наиболее известен метод получения виниловых эфиров путём присоединения карбоновых кислот к ацетилену. Образующиеся виниловые эфиры используются как мономеры для получения различных полимеров. Гидролизом винилацетата получают поливиниловый спирт, имеющий широкое применение.

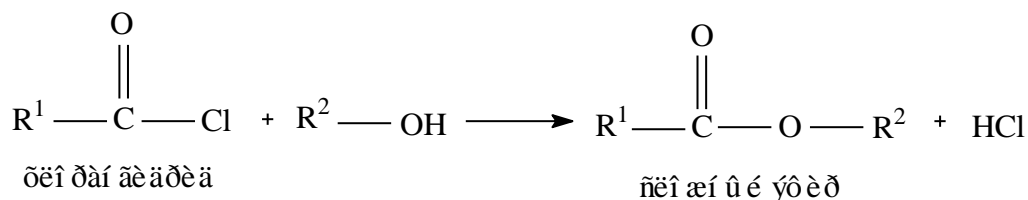
Кратко рассмотрим перечисленные методы получения сложных эфиров.

1.3.1 Ацилирование спиртов хлорангидами кислот

Реакция взаимодействия хлорангидридов со спиртами (схема 1.1) идёт энергично с большим выделением тепла, часто неуправляемо. Для её проведения требуется дозирование одного реагента к другому с отводом тепла.

Несмотря на простоту получения сложных эфиров и их высокий выход, этот метод редко используют на практике, так как хлорангидриды карбоновых кислот труднодоступны.

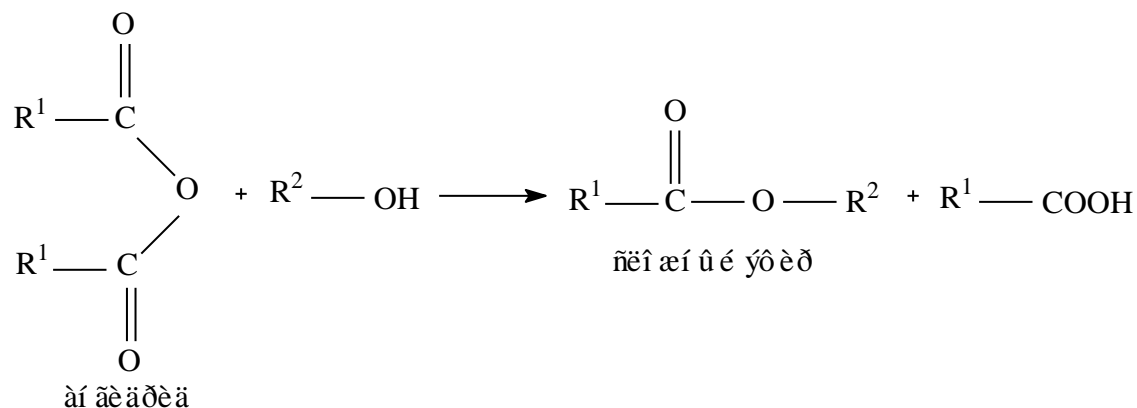
Схема 1.1



1.3.2 Ацилирование спиртов ангидридами кислот

Ангидриды кислот реагируют со спиртами (схема 1.2) медленнее, чем хлорангидриды. Эта реакция используется для получения труднодоступных эфиров, а также для ацилирования функциональных групп некоторых соединений с целью их защиты на последующих стадиях химических процессов, например, в процессах нитрования ароматических соединений.

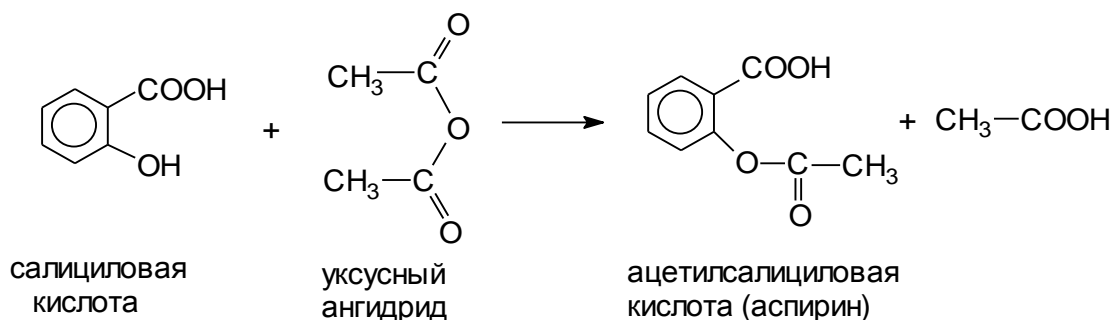
Схема 1.2



На практике для ацилирования спиртов чаще всего используют уксусный ангидрид. Например, уксусный ангидрид применяют для

ацилирования салициловой кислоты в производстве ацетилсалициловой кислоты, более известной как аспирин (схема 1.3):

Схема 1.3

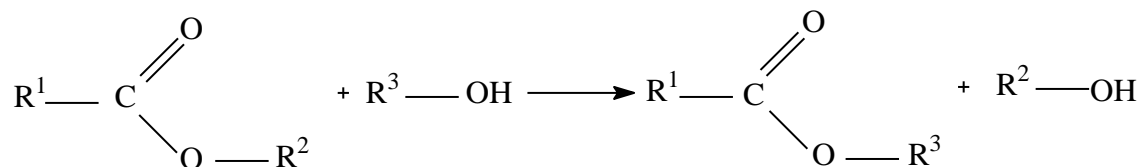


Для многотоннажных производств метод ацилирования не используется из-за труднодоступности ангидридов.

1.3.3 Переэтерификация

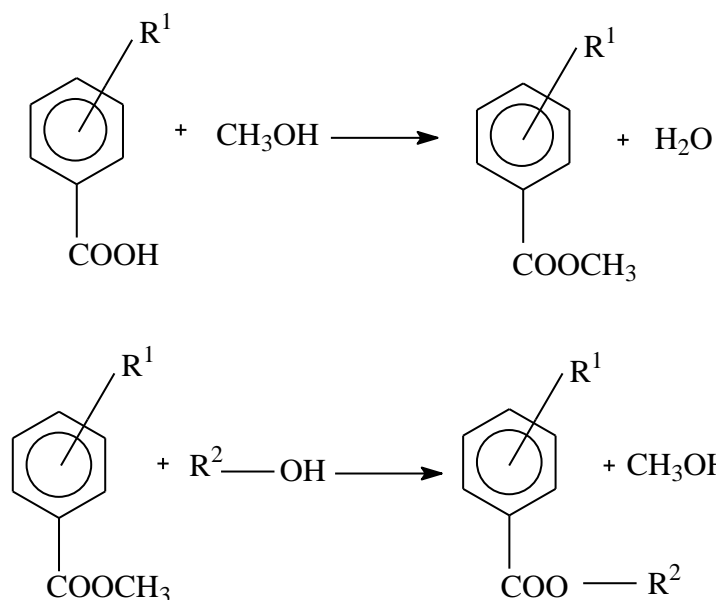
Суть этого метода заключается во взаимодействии сложных эфиров со спиртами, в результате чего образуются другой сложный эфир и спирт (схема 1.4):

Схема 1.4



Легче всего эта реакция идёт с метиловыми эфирами карбоновых кислот. Метанол, который используется для получения метиловых эфиров, дешёв и производится в больших количествах в промышленном масштабе. Выделяющийся при переэтерификации метанол отгоняют и используют повторно для получения метилового эфира. Этот метод технологически прост и позволяет получить требуемый эфир с хорошим выходом. Несмотря на некоторые сложности, возникающие с регенерацией метанола и получением исходного метилового эфира, он широко используется в промышленности. Иногда, особенно при этерификации неустойчивых кислот сложного строения, получение эфиров высших спиртов путём переэтерификации метилового эфира является единственным удобным методом их получения. Химизм процесса описывается схемой 1.5.

Схема 1.5



где R^1 и R^2 – заместители различного строения.

Метод имеет свои достоинства и недостатки.

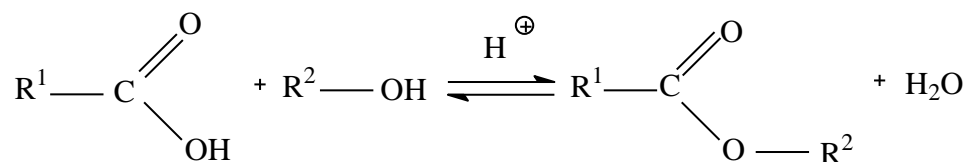
К достоинствам следует отнести сравнительно мягкие условия проведения реакции, возможность предварительной очистки метилового эфира, что позволяет получить конечный продукт хорошего качества.

К недостаткам относится оборот в синтезе метанола, его неизбежные потери и сравнительно низкий выход конечного продукта за счёт его потерь на стадиях синтеза и очистки промежуточного метилового эфира.

1.3.4 Этерификация карбоновых кислот спиртами

Метод заключается в прямом взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислых катализаторов (схема 1.6).

Схема 1.6



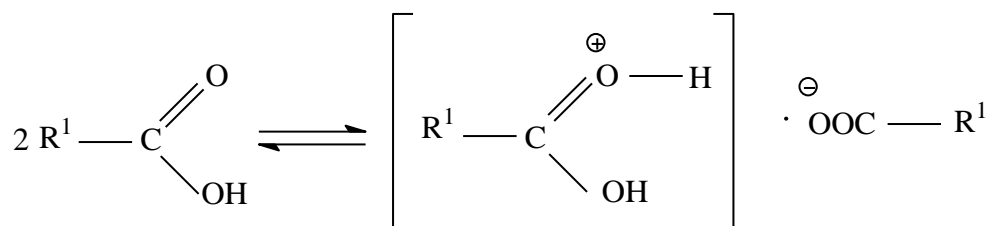
Традиционными катализаторами служат кислоты: серная, соляная, ароматические сульфокислоты (например, *n*-толуолсульфокислота) и другие. В настоящее время известно очень большое количество катализаторов этерификации из различных классов соединений. Среди них наиболее перспективными являются органические соединения элементов переменной

валентности: тетраалкилтитанаты, цирконаты, алкоксикарбоксилаты олова и др.

При стехиометрическом соотношении реагентов реакция проходит, примерно на 2/3 и останавливается. Это вызывается обратимостью реакции, образовавшаяся вода гидролизует эфир до исходной кислоты и спирта.

При этерификации сильных карбоновых кислот катализатор может не применяться. В этом случае сама исходная кислота служит катализатором, вернее её димер – форма, в которой находятся карбоновые кислоты (схема 1.7).

Схема 1.7

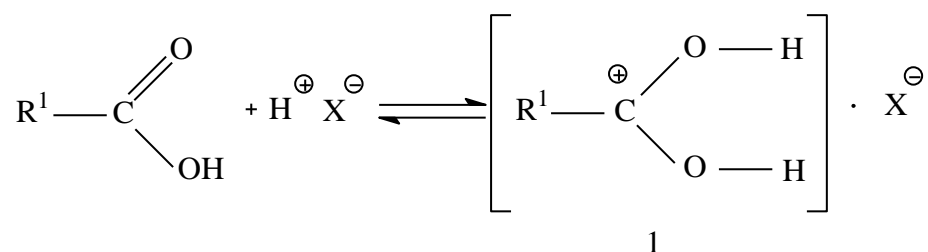


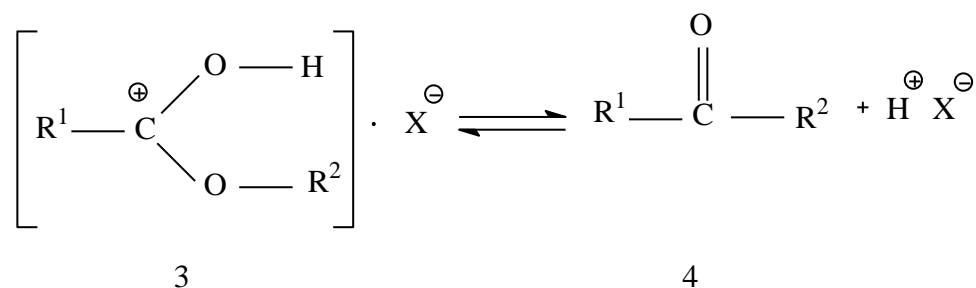
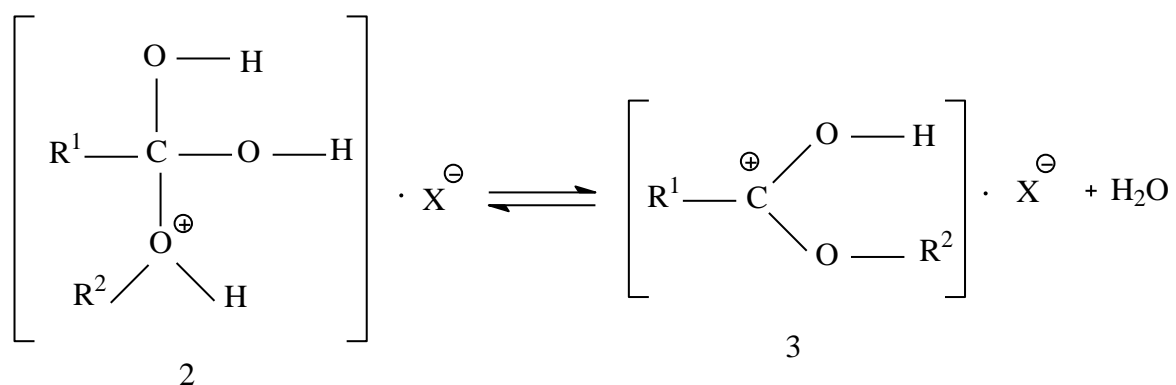
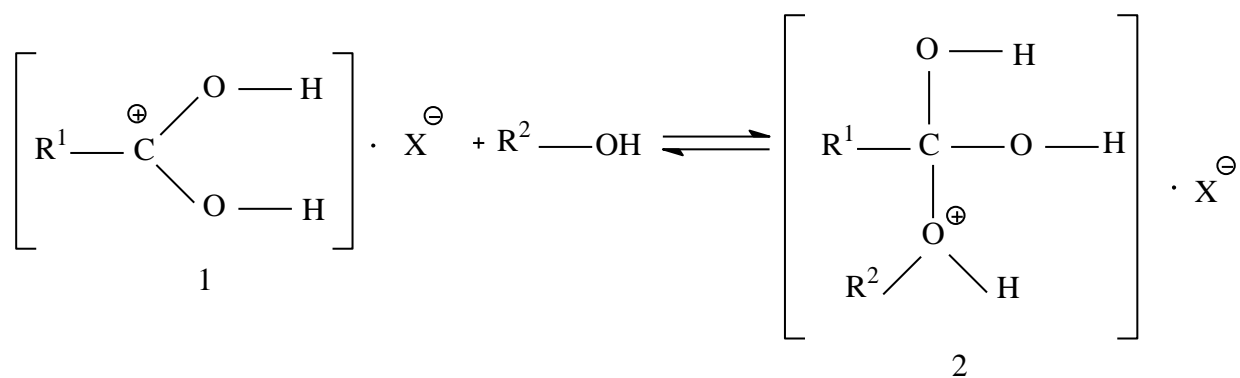
Этот процесс называется *автопротолизом* или *автодиссоциацией*.

Прямое взаимодействие кислоты и спирта при достаточно высокой кинетической энергии молекул в принципе возможно при их столкновении, но этот акт происходит чрезвычайно редко – один на 10^{15} столкновений. На самом деле процесс взаимодействия между карбоновой кислотой и спиртом идёт в несколько стадий.

Механизм реакции этерификации в присутствии в качестве катализаторов сильных кислот (доноров протона) можно представить следующей несколько упрощённой схемой 1.8. По этой схеме кислород карбонильной группы, захватывая протон, даёт начало карбоний–иону **1**, который присоединяет молекулу спирта и образует сложный промежуточный оксониевый комплекс **2**, способный обратимо распадаться с отщеплением воды и образованием нового карбоний–иона сложного эфира **3**. Последний, регенерируя катализатор, даёт молекулу сложного эфира **4**.

Схема 1.8





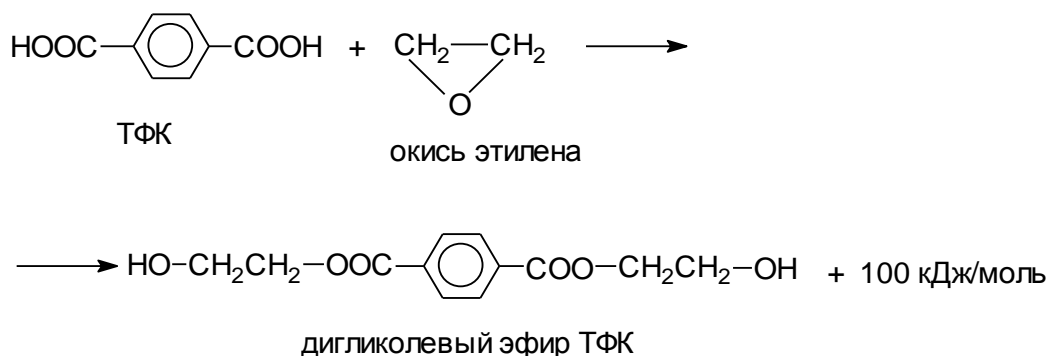
1.4 Методы получения дигликолевого эфира терефталевой кислоты

Рассмотрев общие методы получения сложных эфиров карбоновых кислот, перейдем к более подробному рассмотрению методов получения дигликолевого эфира терефталевой кислоты (ТФК) — основного мономера в производстве полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Разработано несколько способов его получения, имеющих свои преимущества и недостатки.

1.4.1 Оксигетилирование терефталевой кислоты

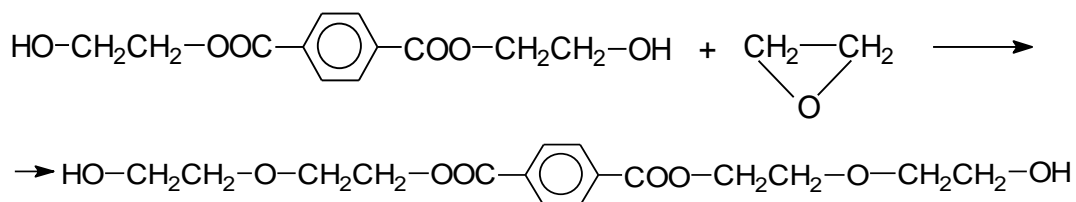
Этот метод специфичен и может быть применён только для получения гликолевых эфиров карбоновых кислот. Окись этилена (ОЭ) значительно более реакционноспособна, чем этиленгликоль, что даёт возможность осуществления процесса этерификации при более низкой температуре, но при повышенном давлении, так как температура кипения ОЭ чрезвычайно низка – плюс 10,7°С. Реакция взаимодействия ТФК с ОЭ носит название *реакции оксиэтилирования* и идёт по схеме 1.9.

Схема 1.9



Несмотря на простоту процесса, он имеет существенный недостаток: ОЭ может реагировать с образующимся дигликолевым эфиром ТФК, удлиняя гликолевые фрагменты (схема 1.10). При утере контроля над процессом возможно образование полимера неопределённого состава.

Схема 1.10



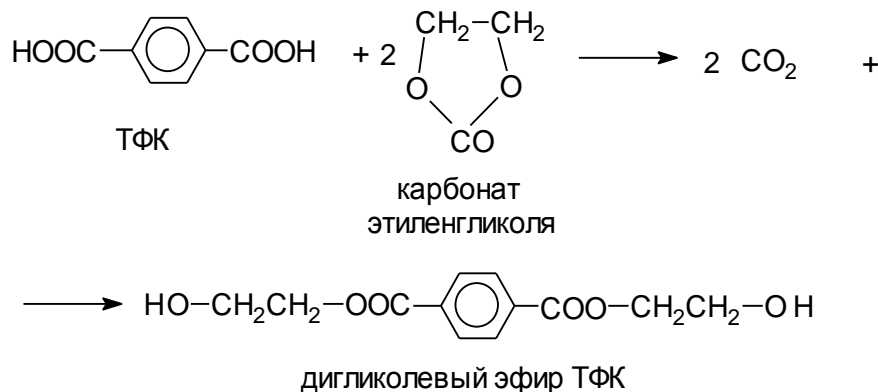
Процесс с использованием ОЭ разрабатывался как в жидкой (водной или спиртовой), так и в газообразной фазе, однако главный недостаток ОЭ – её высокая реакционная способность — сохранялся. ОЭ реагировала с водой с образованием этиленгликоля, диэтиленгликоля и других полиэтиленгликолей, реагировала со спиртами и образующимся дигликолевым эфиром, загрязняя целевой продукт.

1.4.2 Этерификация терефталевой кислоты карбонатом этиленгликоля

Циклический карбонат этиленгликоля этерифицирует ТФК с выделением двуокси углерода (схема 1.11). ТФК лучше растворима в этиленкарбонате, чем в этиленгликоле, поэтому реакция с ним проходит достаточно быстро. Реакцию можно дополнительно ускорить различными

катализаторами. Однако образующийся из этого мономера ПЭТФ почти всегда сильно окрашен и имеет пониженную температуру плавления (236–245°C), поэтому, а также вследствие высокой стоимости, этот вариант этерификации ТФК не нашёл практического применения.

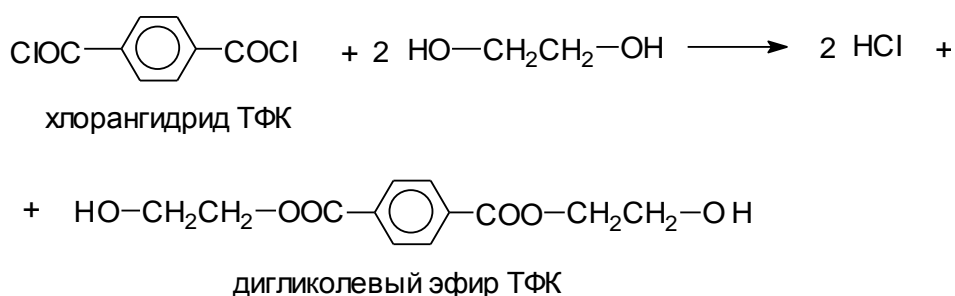
Схема 1.11



1.4.3 Ацилирование этиленгликоля дихлорангидридом терефталевой кислоты

Дигликолевый эфир ТФК можно получить взаимодействием дихлорангидрида ТФК с этиленгликолем (схема 1.12), однако этот вариант на практике не применяется вследствие сложности получения, высокой стоимости дихлорангидрида ТФК и сильного коррозионного воздействия хлористого водорода на оборудование.

Схема 1.12

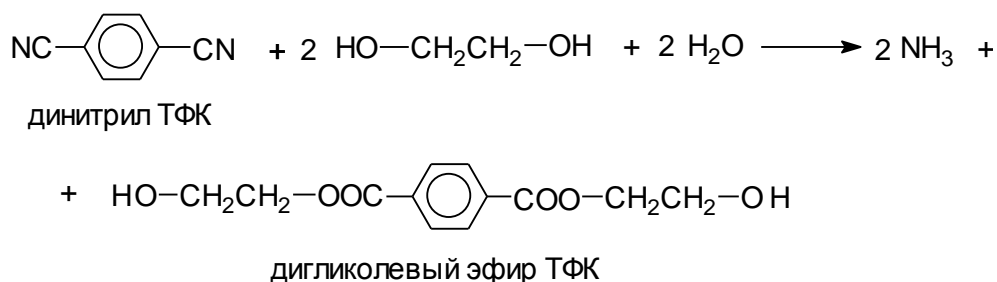


1.4.4 Конденсация динитрила терефталевой кислоты с этиленгликолем

Дигликолевый эфир ТФК может быть получен конденсацией динитрила ТФК с этиленгликолем в водной среде в присутствии катализаторов (солей тяжёлых металлов) (схема 1.13). Получаемый по этому

варианту продукт всегда загрязнён окрашивающими веществами и азотсодержащими примесями. В промышленном масштабе этот способ не применяется в связи с трудностями очистки дигликолевого эфира.

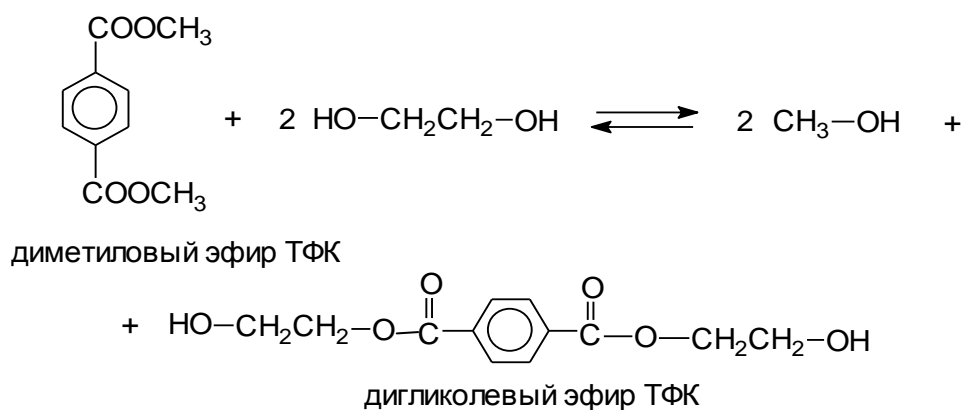
Схема 1.13



1.4.5 Получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты переэтерификацией диметилового эфира

Реакция переэтерификации заключается в замещении метильных групп диметилтерефталата этиленгликолевыми (схема 1.14).

Схема 1.14



Механизм реакции переэтерификации аналогичен реакции гидролиза сложных эфиров. Реакция переэтерификации также обратима и идёт только в присутствии катализаторов. Катализаторами реакции является большое количество веществ самого различного строения. Наиболее активны из них ацетаты цинка, кобальта, марганца, свинца, кальция, кадмия и сурьмы. На практике более предпочтительны первые три представителя из приведённого ряда.

Реакция начинает идти с заметной скоростью при температуре около 150°C. Максимальная скорость достигается при температуре 175°C и выше. Для того чтобы реакция переэтерификации шла до конца, необходим избыток этиленгликоля (2,2–2,5 моля на 1 моль диметилтерефталата).

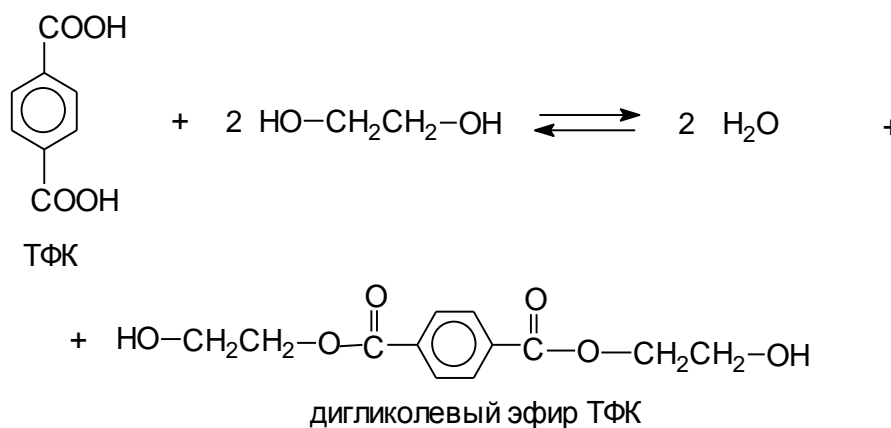
Присутствие в исходном диметилтерефталате неполного (кислого) эфира и воды оказывает отрицательное воздействие на процесс. Интересен тот факт, что при одинаковой концентрации карбоксильных групп в реакционной среде, процесс переэтерификации в значительно большей мере тормозится терефталевой кислотой, чем монометилтерефталатом. Вода снижает активность катализатора.

К недостаткам этого метода получения дигликолевого эфира следует отнести сложность процесса, наличие в обороте метанола и образование значительных количеств отходов. Достоинством является возможность получения чистого диметилтерефталата путём его предварительной очистки, и, как следствие этого, получение ПЭТФ высокого качества. Данный метод имеет промышленное значение.

1.4.6 Получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты прямой этерификацией этиленгликолем

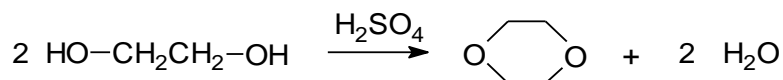
Дигликолевый эфир довольно просто получается взаимодействием ТФК с избытком этиленгликоля (схема 1.15).

Схема 1.15



Реакция обратима и для смещения равновесия в сторону образования эфира необходимо удаление реакционной воды. Применение катализаторов значительно ускоряет реакцию. Выбор катализатора усложняется катализом побочных реакций, в результате которых из этиленгликоля образуются побочные продукты. Так, в присутствии серной кислоты из этиленгликоля образуется 1,4--диоксан (схема 1.16).

Схема 1.16



Достаточно чистый эфир получается при проведении реакции в присутствии катализатора в большом избытке этиленгликоля с последующим удалением его под вакуумом.

Именно этот способ используется на российских предприятиях для получения дигликолевого эфира ТФК, и ниже мы остановимся подробнее на химизме и механизме реакции этерификации ТФК этиленгликолем (см. разд. 3).

2 ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ) — это насыщенный полиэфир на основе этиленгликоля и терефталевой кислоты.

В основу производства полиэтилентерефталата заложен метод прямой этерификации ТФК этиленгликолем с последующей поликонденсацией образующегося дигликолевого эфира с образованием высокомолекулярного сложного полиэфира [1].

Упрощенно схему получения ПЭТФ, начиная от продуктов переработки нефти и коксохимии, можно представить следующим образом (рис. 2.1).

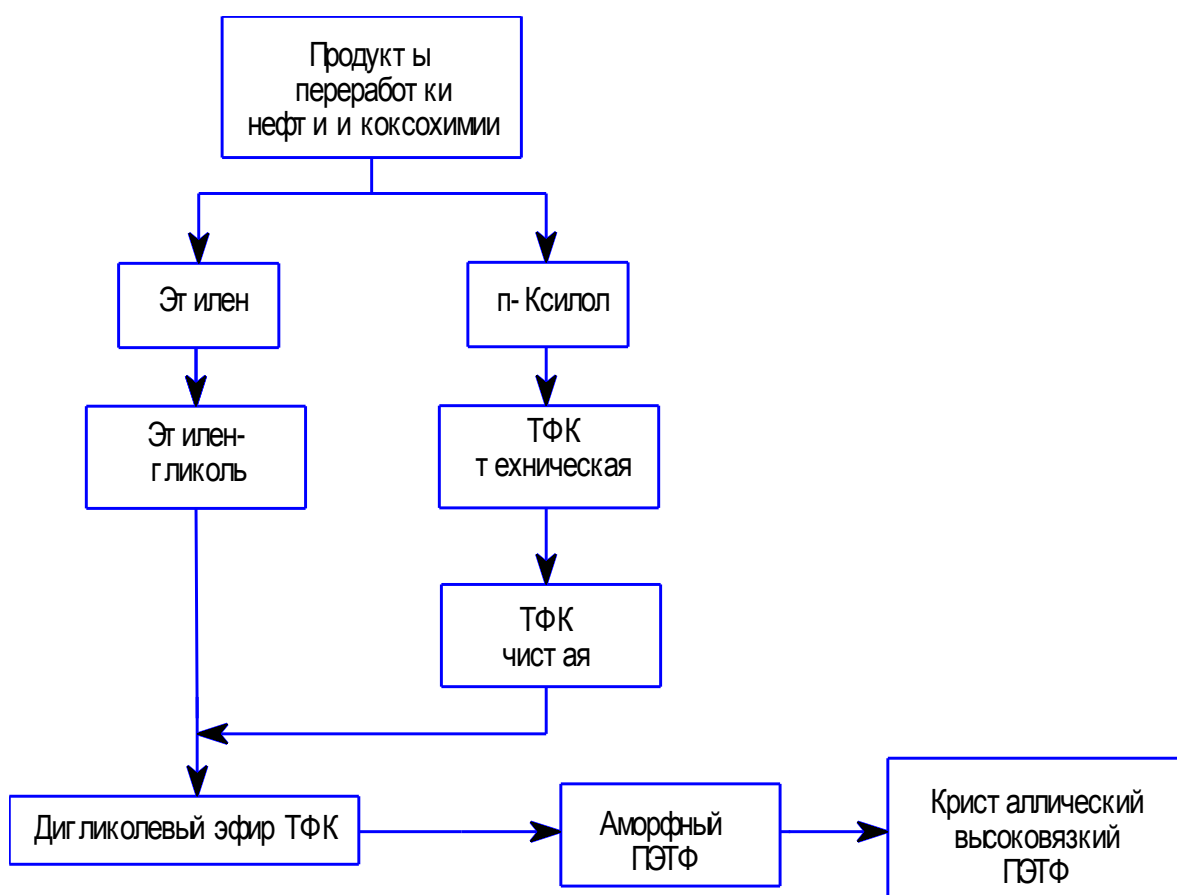


Рис. 2.2. Общая схема получения ПЭТФ

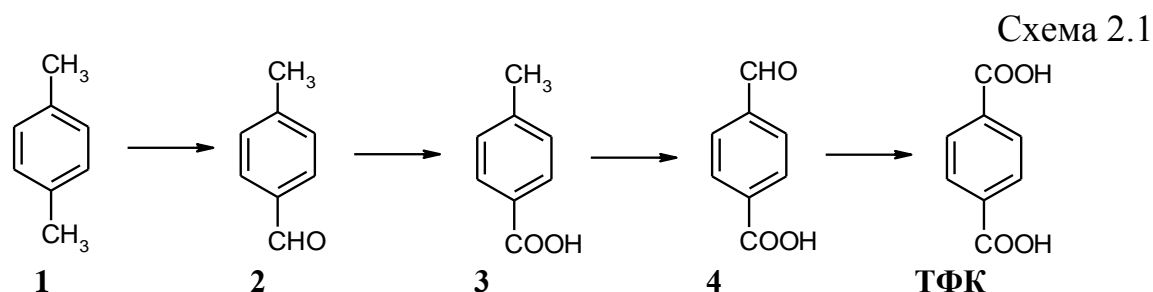
2.1 Исходное сырье

Основным исходным сырьем для получения ПЭТФ являются терефталевая кислота и этиленгликоль. Их получают из продуктов нефти и коксохимии.

Терефталевая кислота является кристаллическим веществом (т. возг. 300°C), и по сравнению с изомерными ей дикарбоновыми кислотами (фталевой и изофталевой) она наименее растворима в воде и органических жидкостях.

Терефталевую кислоту получают окислением *n*-ксилола, который в свою очередь получают при каталитическом риформинге прямогонной бензиновой фракции. Окисление *n*-ксилола проводят воздухом в растворе уксусной кислоты при 125–275°C и давлении до 40 атм в присутствии катализатора (ацетаты кобальта и марганца) и промотора (соединения, содержащие бром, преимущественно бромид натрия). Растворитель в данном случае не является инертной средой, а активно участвует в процессе окисления. Уксусная кислота сокращает индукционный период, активируя кислород, и увеличивает скорость образования и разложения гидропероксидов.

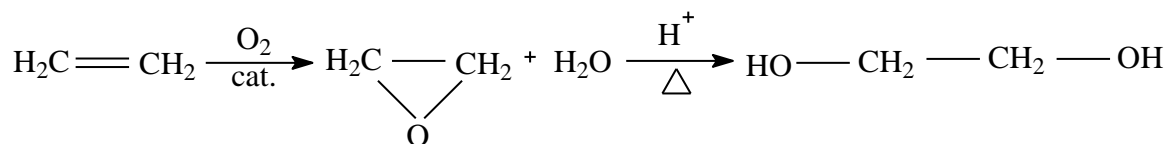
При окислении *n*-ксилола реализуется следующая последовательность превращений (схема 2.1): *n*-ксилол **1** → *n*-толуиловый альдегид **2** → *n*-толуиловая кислота **3** → *n*-карбоксибензальдегид **4** → *n*-бензолдикарбоновая кислота (**ТФК**).



Этиленгликоль в очищенном виде представляет собой прозрачную бесцветную гигроскопическую жидкость слегка маслянистой консистенции (т. пл. 15,6°C, т. кип. 197,4°C). Не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом, токсичен. Смешивается во всех отношениях с водой, различными спиртами, ацетоном, глицерином, не растворяется в ароматических углеводородах, хлороформе, сероуглероде и др.

Этиленгликоль получают путем прямого окисления этилена воздухом или чистым кислородом на серебряном катализаторе до окиси этилена с последующей гидратацией оксида этилена при 10 атм и 190–200°C или при 1 атм и 50–100°C в присутствии 0,1–0,5% серной или ортофосфорной кислоты (схема 2.2).

Схема 2.2



Гидратацию проводят в большом избытке воды, чтобы минимизировать образование нежелательных гликолей. При проведении реакции в течение 1 ч достигается селективность по этиленгликолю ~90%.

Для придания специфических свойств в состав ПЭТФ на стадиях этерификации и предварительной поликонденсации вводят модификаторы. На ОАО «Полиэф» в качестве модификаторов используют небольшие количества диэтиленгликоля и изофталевой кислоты [1].

Диэтиленгликоль (ДЭГ) придаёт полиэфиру гибкость и прозрачность и улучшает товарный вид изделий из него. Изофталевая кислота (ИФК) предотвращает преждевременную кристаллизацию при выдуве бутылей из преформ, что снижает брак от разрыва изделий.

Общая формула модифицированного ПЭТФ представлена на рис. 2.1.

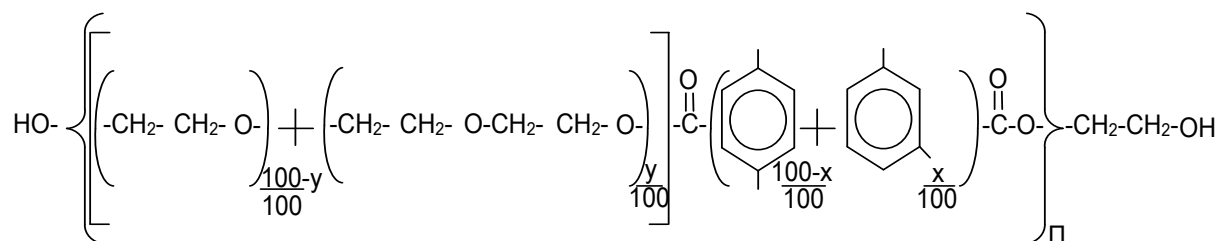


Рис. 2.1. Общая формула модифицированного полиэфира:
 x – содержание ИФК, % масс.; y – содержание ДЭГ, % масс.; n – степень поликонденсации

Формально процесс получения ПЭТФ состоит из двух основных стадий – стадии этерификации и стадии поликонденсации.

В следующих разделах мы более детально рассмотрим все стадии получения ПЭТФ, подробно останавливаясь на механизмах и особенностях протекающих процессов.

2.2 Этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем

Этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем проводится непрерывным способом при температуре 280–285°C путем подачи в реактор-этерификатор предварительно приготовленной суспензии ТФК в этиленгликоле. В ТФК в качестве модификатора добавляется изофталевая кислота в количестве (2,0±0,1)%.

Приготовление суспензии имеет свои специфические особенности, на которых остановимся ниже.

2.2.1 Особенности приготовления суспензии ТФК в этиленгликоле

Суспензия ТФК в ЭГ готовится в мольном соотношении ЭГ : ТФК от 1 : 1 до 2 : 1. Для удобства мольное соотношение обозначим латинской буквой f . Например, при $f = 2$ суспензия содержит 2 моля ЭГ и 1 моль ТФК. Концентрация твёрдой фазы, т. е. ТФК, в ней составляет 57,23%.

В табл. 2.1 приведены характеристики суспензий ЭГ и ТФК в зависимости от значения f .

Таблица 2.1 — Характеристики суспензий ТФК в этиленгликоле

Мольное соотношение ЭГ : ТФК *	f	Состав суспензии, % масс.		Плотность при 20 °С	Карбоксильное число, мг-экв/кг
		ТФК	этиленгликоль		
1 : 1	1	72,80	27,20	1,3775	8763,66
1,1 : 1	1,1	70,87	29,13	1,3690	8531,33
1,2 : 1	1,2	69,05	30,95	1,3610	8312,24
1,3 : 1	1,3	67,31	32,69	1,3535	8102,78
1,4 : 1	1,4	65,66	34,34	1,3465	7904,15
1,5 : 1	1,5	64,08	35,92	1,3398	7713,95
1,6 : 1	1,6	62,59	37,41	1,3336	7534,58
1,7 : 1	1,7	61,16	38,84	1,3276	7362,44
1,8 : 1	1,8	59,79	40,21	1,3220	7197,52
1,9 : 1	1,9	58,49	41,51	1,3167	7041,03
2:1	2	57,23	42,77	1,3116	6889,35

**Примечание. В состав ТФК входит ИФК в заданном количестве. Молекулярная масса обеих кислот одинакова, поэтому численное значение содержания фаз компонентов в суспензии не зависит от содержания ИФК в ТФК.*

Карбоксильное число чистой ТФК составляет 12038 мг-экв/кг.

Плотность суспензии на момент приготовления рассчитывается по формуле:

$$c_{\text{сп}} = \frac{c_{\text{ж}} \cdot c_{\text{т}}}{c_{\text{т}} - C_{\text{м}} \cdot D_{\text{с}}};$$

где $c_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, кг/м³;

$c_{\text{сп}}$ — плотность суспензии, кг/м³;

$D_{\text{с}}$ — разность плотностей фаз, кг/м³;

$c_{\text{т}}$ — плотность твёрдой фазы, кг/м³;

$C_{\text{м}}$ — доля твёрдой фазы в суспензии.

При $f = 2$ суспензия ещё сохраняет текучесть и может перекачиваться специальными насосами. Возможно использование других соотношений $f = 1,3-1,6$. Такие суспензии с большим содержанием твёрдой фазы при малых напряжениях внутреннего трения не текут, а лишь изменяют форму. В условиях, когда напряжение внутреннего трения становится больше некоторого значения, начинается течение суспензии.

Суспензии с большим содержанием твёрдой фазы способны с течением времени структурироваться. Процесс структурирования заключается в выстраивании микрочастиц ТФК в цепи, которые, в свою очередь, образуют пространственные трёхмерные сети. Чем выше концентрация твёрдой фазы, тем меньше ячейка такой сети и тем устойчивее сеть в целом. Между частицами (узлами сети) в ячейках находится жидкая фаза – ЭГ. Если такую суспензию постоянно перемешивать, то она ведёт себя как вязкая жидкость. Но стоит прекратить перемешивание, как через некоторое время суспензия станет нетекучей в результате внутреннего структурирования частиц твёрдой фазы. Если это произойдёт в аппарате большой ёмкости, то её ещё можно перемешать. На практике часто при попытке включить мешалку ломается редуктор привода. При структурировании суспензии в трубопроводах малого диаметра иногда возобновить перекачку бывает невозможно.

Нагревание такой суспензии уменьшает вероятность структурирования и облегчает её перемешивание и перекачивание. В науке о движении жидкостей – гидравлике, такие жидкости называются неньютоновским, то есть жидкостями, не следующими закону Ньютона:

$$P = mF \frac{dw}{dy},$$

где: P – сила трения между параллельно движущимися слоями жидкости;

m – динамический коэффициент вязкости;

F – площадь трения;

$\frac{dw}{dy}$ – градиент скорости.

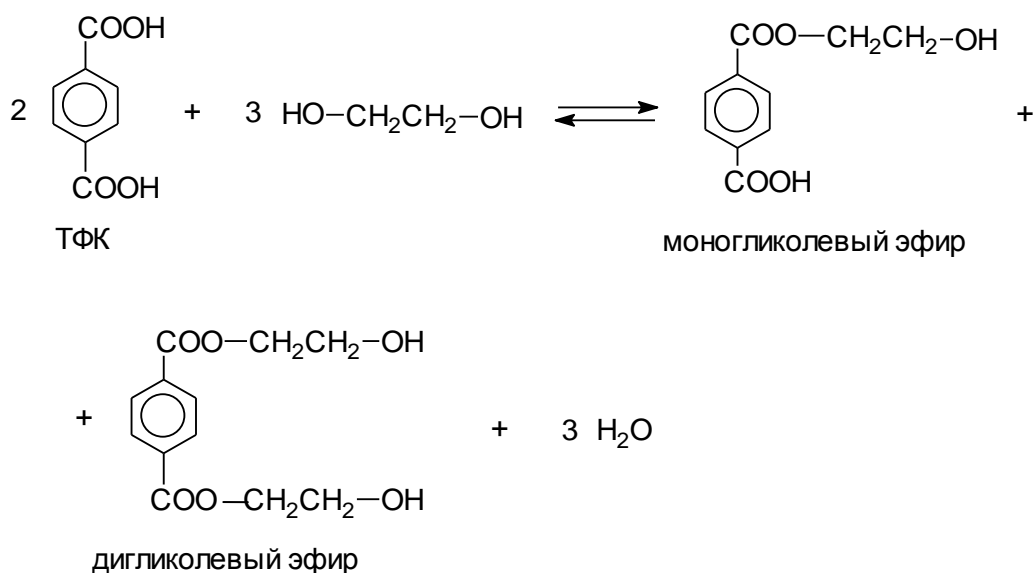
Полное математическое описание движения неньютоновских жидкостей достаточно сложно и здесь не приводится.

Большинство суспензий являются *тиксотропными жидкостями* (жидкости, в которых при постоянной скорости деформации напряжение сдвига уменьшается во времени). Тиксотропные жидкости способны восстанавливать свою структуру после снятия внешней силы, вызывающей течение.

На практике суспензию готовят смешением ТФК с ЭГ при температуре 110–160°C и $f = 1,6-1,8$. При этом создаётся технологический запас суспензии на 4–5 часов. Всё это время суспензия непрерывно перемешивается и нагревается с целью поддержания заданной температуры.

Нагрев суспензии инициирует реакцию этерификации. Так при 140°C через 3 часа суспензия начинает терять текучесть. Этиленгликоль начинает расходоваться на образование эфиров ТФК. При 130°C это происходит за 5 ч, а при 110°C этот процесс занимает значительно большее время (около 12 ч). Этерификацию ТФК в этих условиях можно проиллюстрировать схемой 2.3.

Схема 2.3



При $f < 2$ недостаток этиленгликоля относительно стехиометрического количества приводит к неполной конверсии ТФК и образованию смеси моно- и дигликолевого эфиров.

Нужно отметить, что этерификация идёт в следующих случаях:

- 1) температура 110°C и выше поддерживается длительное время;
- 2) обеспечивается отвод паров воды из зоны реакции.

Если пары воды не отводить, то реакция этерификации начавшись остановится на некотором равновесном состоянии в результате обратной реакции гидролиза образовавшихся эфиров до ТФК и ЭГ.

На рис. 2.3 графически показана зависимость концентрации карбоксильных групп (COOH), характеризующей глубину прохождения реакции этерификации, от значения f и времени реакции.

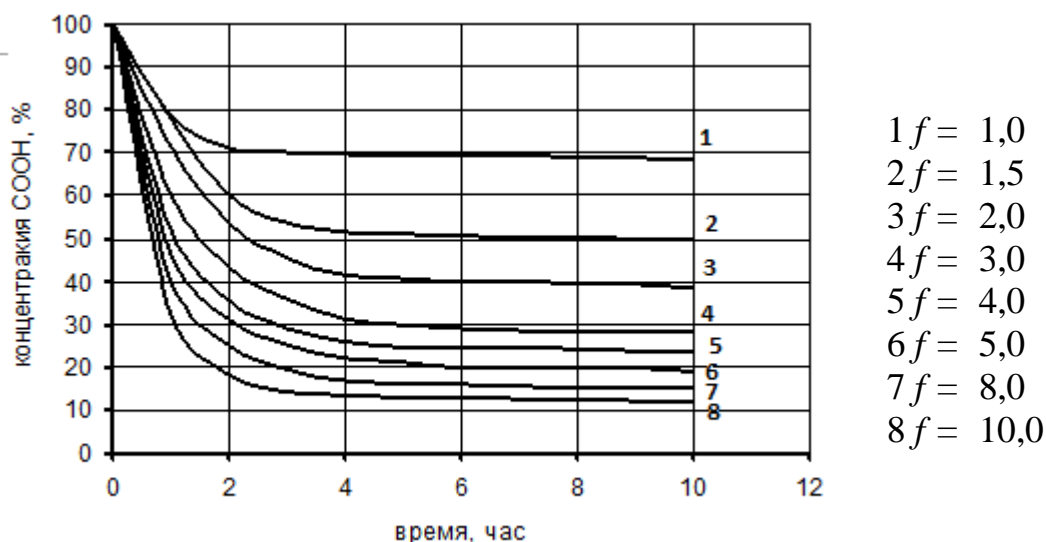


Рис. 2.3. Зависимость содержания карбоксильных групп от величины f и продолжительности реакции при 235°C

На рис. 2.3 видно, что равновесная степень конверсии ТФК повышается при увеличении значения f и достигает 90% при 235°C и $f = 10$, но так и не достигает 100%. При температуре 110°C время достижения равновесия значительно больше. При температуре 90°C и ниже процесс образования эфиров практически не идёт.

Существует мнение, что при длительном перемешивании суспензии происходит измельчение твердых частиц. Однако, многочисленные исследования поведения твёрдых частиц в суспензиях, когда между твёрдой и жидкой фазами нет химического взаимодействия, показали, что длительное перемешивание в таких случаях не приводит к измельчению твёрдой фазы. Это связано с тем, что на твердых частицах адсорбируются молекулы жидкой фазы, образуя слой на их поверхности и препятствуя их механическому контакту. Кроме того, энергия, необходимая для разрушения кристаллической решётки частиц, слишком велика, чтобы разрушить связь между атомами кристаллической решётки ТФК в условиях перемешивания в ЭГ.

В случае суспензии ТФК в ЭГ уменьшение размера частиц ТФК происходит в связи с тем, что адсорбирующиеся на поверхности кристаллов ТФК молекулы ЭГ при нагревании медленно реагируют с ней с образованием молекул эфиров, которые покидают частицы ТФК. Их место занимают другие молекулы ЭГ и процесс, хотя и медленно, продолжается. Размер частиц ТФК неуклонно уменьшается. Разрушения частиц в результате механического воздействия практически не происходит.

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы.

- 1) При приготовлении смеси ТФК в ЭГ в интервале значений $f = 1 \div 2$ возможно образование суспензии со свойствами тиксотропной жидкости, обладающей в состоянии движения свойствами неньютоновской вязкой жидкости.

- 2) В состоянии покоя суспензия может структурироваться и для придания ей текучести требуется приложение внешней силы для разрушения её внутренней структуры.
- 3) При приготовлении суспензии ТФК в ЭГ при температуре 110°C и выше начинается реакция этерификации, которая сдерживается обратной реакцией гидролиза водой до наступления равновесного состояния.
- 4) При длительной выдержке суспензии в состоянии перемешивания не происходит измельчения твёрдой фазы в результате механического воздействия на частицы ТФК. Уменьшение размера частиц происходит из-за протекающей реакции этерификации на поверхности кристаллов ТФК, в результате которой их размер уменьшается.
- 5) Процессы, протекающие в ходе приготовления суспензии ТФК в ЭГ, не являются причиной брака на последующих стадиях производства.

2.2.2 Смешение и дозирование смеси изофталевой и терефталевой кислот

ТФК (1,4-бензолдикарбоновая кислота) и ИФК (1,3-бензолдикарбоновая кислота) являются изомерами. Их свойства близки, но всё же отличаются (табл. 2.2). ТФК нерастворима в этаноле в отличие от ИФК и практически нерастворима в воде.

Таблица 2.2 — Физико-химические свойства ТФК и ИФК

Показатели	ТФК	ИФК
Молекулярная масса	166,14	166,14
Температура плавления, °С	возгоняется	345 – 347
Температура кипения, °С	возг. при 300	возгоняется
Растворимость в воде, г/100 г. при 25 °С	0,0016	0,013
при 100 °С	0,04	0,22
Растворимость в этаноле	не растворяется	растворима

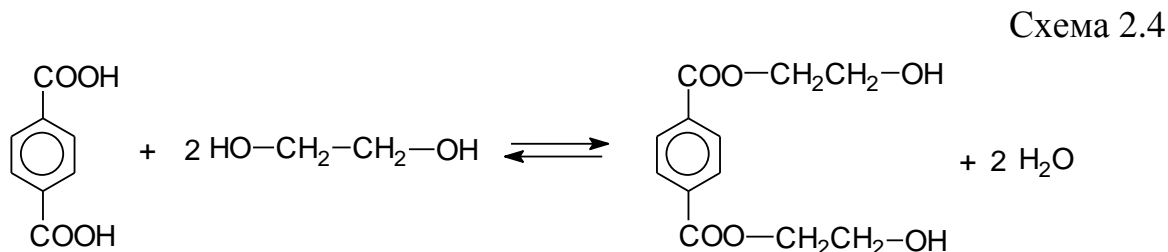
В ЭГ растворимость ИФК так же более высокая, чем у ТФК. Поэтому при приготовлении суспензии кислот в ЭГ значительная часть ИФК переходит в раствор.

Транспортировка порошкообразной ИФК в смеситель осуществляется шнековыми питателями. Транспорт ИФК с помощью шнеков имеет свои особенности, которые необходимо учитывать. Так, если на установку будет поступать ИФК различной дисперсности, то при смешении кислот и

дозировании с помощью шнеков, смесь будет вести себя по-разному. Возможно незначительное нарушение соотношения кислот, что в конечном итоге может повлиять на некоторые показатели качества продукции. При повышенной влажности мелкодисперсные материалы склонны к слипанию и забивают шнеки очень плотной массой, которую иногда приходится разбивать после разборки аппарата.

2.2.3 Механизм реакции этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем

Рассмотрим подробнее реакцию этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем (схема 2.4).



Процессы этерификации обычно проводят в присутствии катализаторов. Практическое применение находят кислые катализаторы (серная кислота, *n*-толуолсульфокислота и др.), и амфотерные катализаторы (тетрабутоксититанат, дибутилфталат олова и другие). Иногда процесс проводят без катализатора.

Каталитическая активность сильных кислот очень велика. При их применении скорость реакции возрастает более чем в 30 раз. Это можно видеть на примере значений констант скорости реакции этерификации ТФК диолом в их присутствии (табл. 2.3).

Таблица 2.3 — Влияние химического строения катализатора на константу скорости реакции этерификации

Катализатор	Константа скорости реакции $k \cdot 10^8$ г-экв/(г·с)
Без катализатора	7,8
Серная кислота	263,0
Сурьмяная кислота	25,6
Тетрабутоксититанат	30,2
Дибутилфталат олова	22,6

Однако практическое применение сильных кислот в качестве катализаторов затруднено из-за одновременного каталитического ускорения ими побочных реакций и взаимодействия с исходными и конечными

продуктами реакции. Так, серная кислота при высокой температуре реакции сульфировать образующиеся продукты. Она же катализирует реакцию межмолекулярной дегидратации этиленгликоля, в результате которой количество образующегося диэтиленгликоля достигает недопустимой величины 3–5%. В побочных продуктах реакции обнаруживается большое количество 1,4–диоксана.

На рис. 2.4 графически показана зависимость содержания непрореагировавших карбоксильных групп от применяемого катализатора.

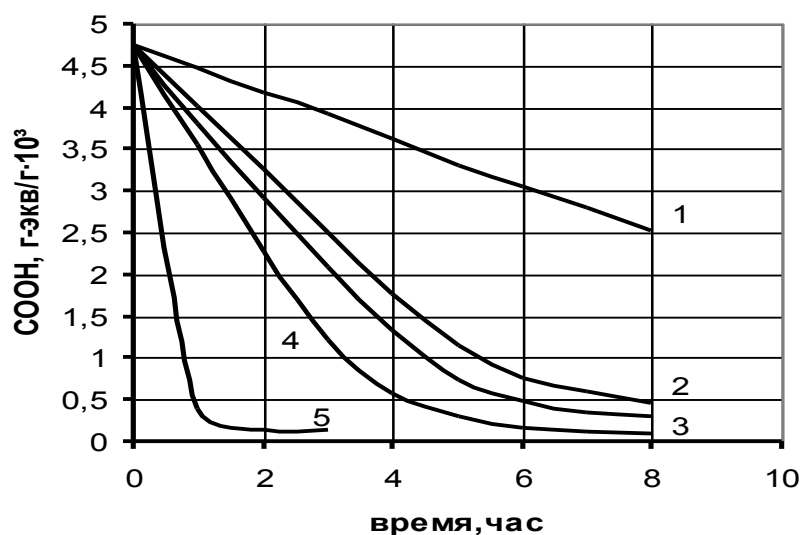
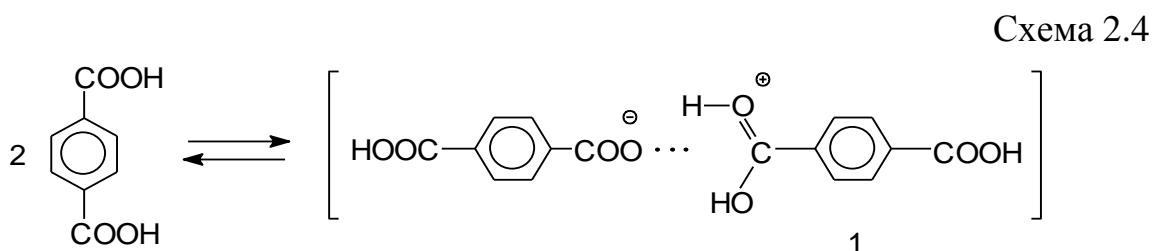


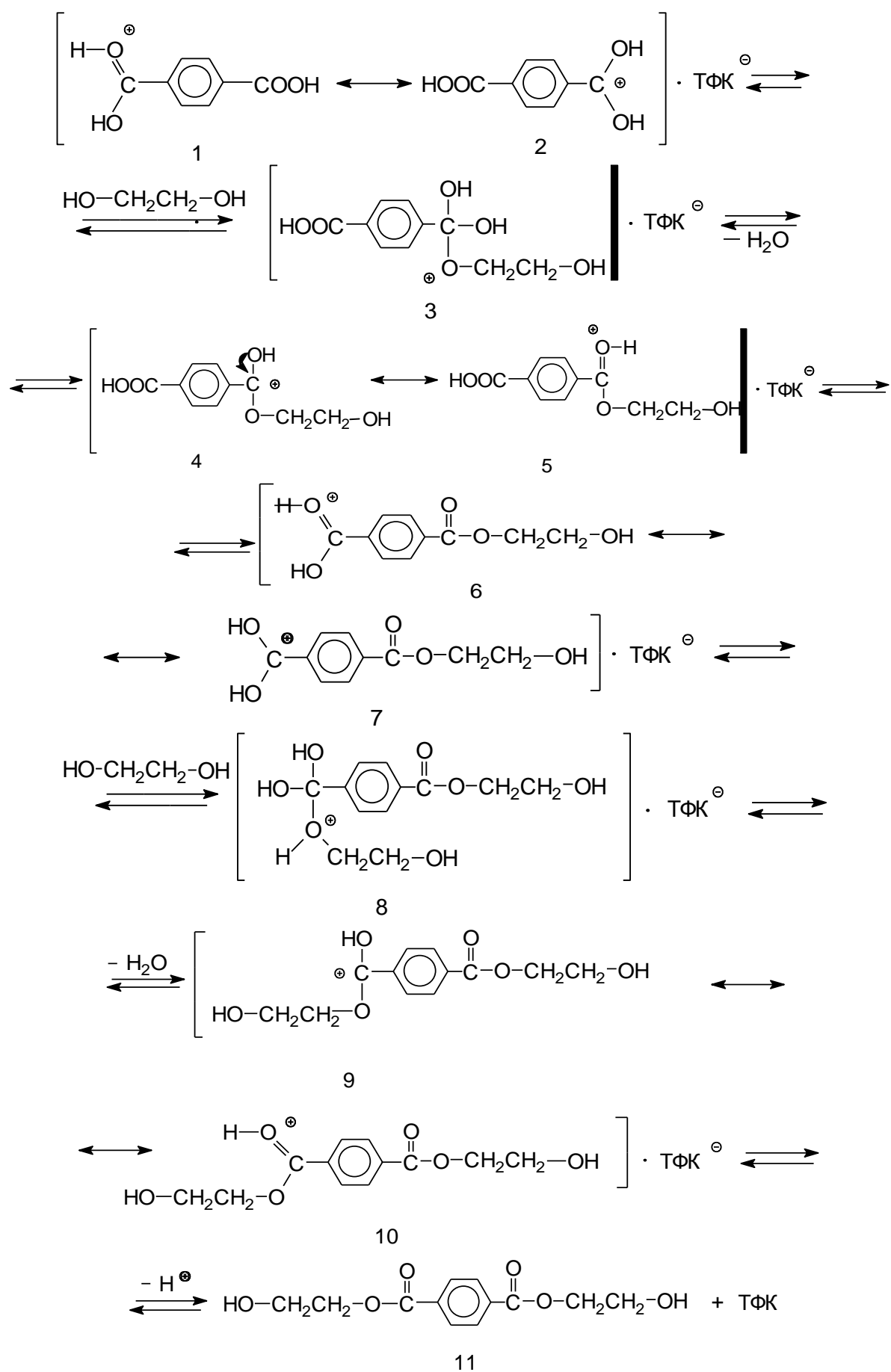
Рис. 2.4. Изменение содержания непрореагировавших карбоксильных групп в ходе этерификации при использовании различных катализаторов (% от массы ТФК). $T = 230^{\circ}\text{C}$: 1 – без катализатора; 2 – сурьмяная кислота; 3 – дибутилфталат олова; 4 – тетрабутоксититанат; 5 – серная кислота.

При повышении температуры выше 230°C скорость реакции повышается настолько, что становится возможным проводить её без внешнего катализатора, но с интенсивным удалением воды.

При получении дигликолевого эфира ТФК для синтеза ПЭТФ реакцию проводят без внешнего катализатора. В данном случае роль катализатора играет ионная пара — димер ТФК, образующийся в результате автопротолиза ТФК.

Механизм реакции представлен на схеме 2.5 и хорошо согласуется с классическими представлениями о процессе этерификации карбоновых кислот спиртами.





За счёт автопротолиза происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы ТФК **1**. Далее протонированная молекула **1**, несущая положительный заряд, вступает в реакцию поликонденсации с ЭГ. Структуры, соединённые между собой на схеме обоюдоострой стрелкой (**1, 2, 4, 5 и 6, 7, 9, 10**), являются предельными. Скорость их взаимного перехода настолько велика, что они спектроскопически определяются как одновременно существующие. Тем не менее, атаке нуклеофильным компонентом (ЭГ) подвергаются только карбокатионы (электрофилы) **2** и **7**. Образующаяся структура **5** внутримолекулярно переадресовывает протон, а вместе с ним положительный заряд, на атом кислорода карбонила свободной карбоксильной группы. Возникает протонированная по второй карбонильной группе молекула моногликолевого эфира ТФК **6 (7)**, которая взаимодействует со следующей молекулой ЭГ. Процесс этерификации продолжается до образования дигликолевого эфира ТФК **11**.

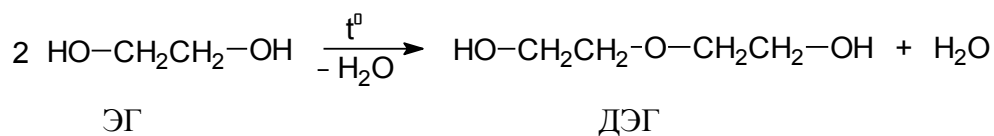
Для того чтобы реакция прошла до конца, необходимо удалять из зоны реакции воду, иначе наступит равновесное состояние, и реакция остановится, не дойдя до конца. Так как в этерификаторе поддерживается высокая температура, вода сразу переходит в газообразное состояние и быстро покидает зону реакции. Удаление воды ускоряет реакцию и сдвигает равновесие в сторону образования эфиров ТФК.

Этерификация осуществляется непрерывным способом с подачей суспензии ТФК в ЭГ в зону реакции и отводом этерификата на стадию поликонденсации. Процесс идёт очень быстро, суспензия ТФК от места её ввода в реактор до вывода реакционной массы из контура циркуляции аппарата успевает практически полностью прореагировать (т.е. в этерификате не остается свободной ТФК).

2.2.4 Влияние температуры на процесс этерификации и побочные продукты реакции

Тепловой эффект реакции этерификации составляет $\sim 4,18$ кДж/моль. Это небольшая величина. На практике это означает, что собственного тепла в процессе выделяется мало и для поддержания температуры требуется дополнительный нагрев. Высокая температура процесса ($284\text{--}286^\circ\text{C}$) способствует быстрому прохождению реакции и удалению воды из этерификатора. Однако высокая температура способствует также протеканию побочных реакций. Так, в результате межмолекулярной дегидратации образуется диэтиленгликоль (ДЭГ) (схема 2.6). Возможно образование также и других гликолей, в частности триэтиленгликоля, однако их концентрация настолько мала, что для обнаружения требуются высокочувствительные методы анализа.

Схема 2.6



На рис. 2.5 показана зависимость содержания ДЭГ в этиленгликоле от температуры.

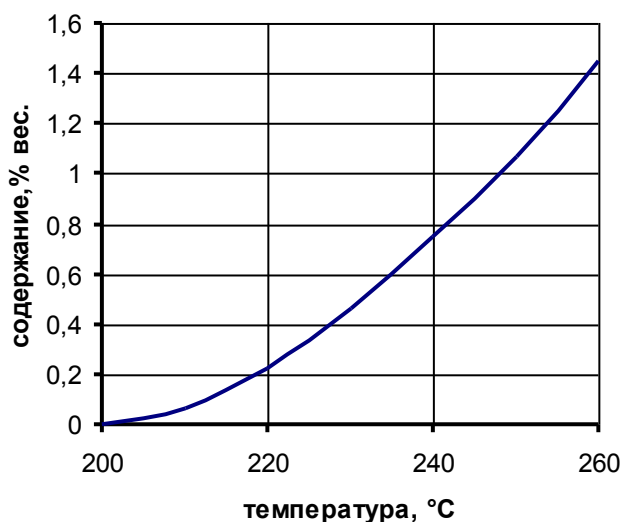


Рис. 5. Зависимость содержания ДЭГ в этиленгликоле от температуры: время реакции – 60 минут; соотношение $f = 2,0$.

Как видно из графика, образуется незначительное количество ДЭГ, который в ряде случаев не является нежелательной примесью. Кроме того, его специально вводят в полимер для придания ему специфических свойств.

Образованию ДЭГ по реакции межмолекулярной дегидратации способствует высокая концентрация ЭГ и наличие продуктов реакции. Можно предположить, что ДЭГ образуется в результате реакций гликолиза, гидролиза, переэтерификации и поликонденсации, одновременно протекающих на стадиях этерификации и поликонденсации. Это предположение подтверждается тем, что чистый ЭГ при длительном нагревании практически не образует ДЭГ. Об этом свидетельствуют приведённые на рис. 2.6 экспериментальные данные в виде зависимости выхода ДЭГ (% вес.) от мольного соотношения реагентов f при 240°C и времени реакции 60 мин.

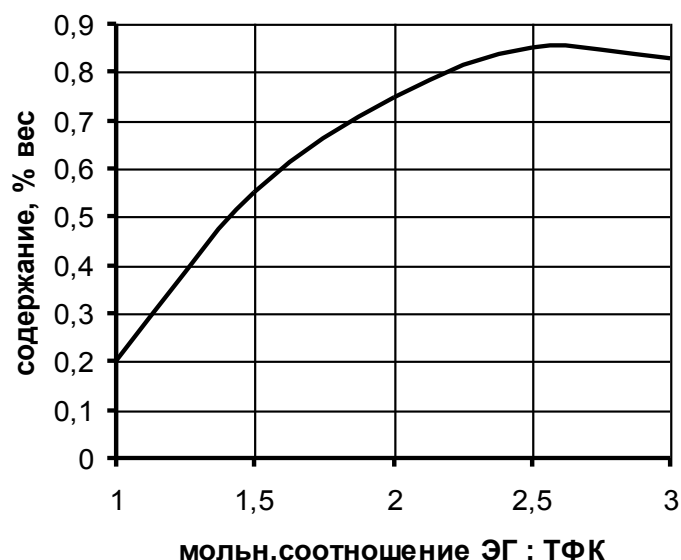
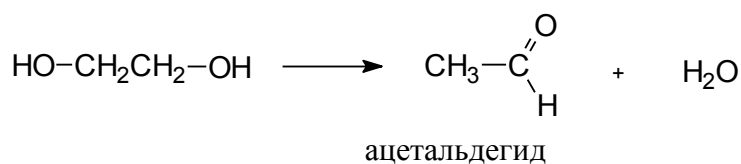


Рис. 2.6. Зависимость выхода ДЭГ от мольного соотношения реагентов *f*. Время реакции 60 минут; температура 240°C.

В условиях процесса этерификации идёт побочная реакция внутримолекулярной дегидратации ЭГ с образованием ацетальдегида (схема 2.7).

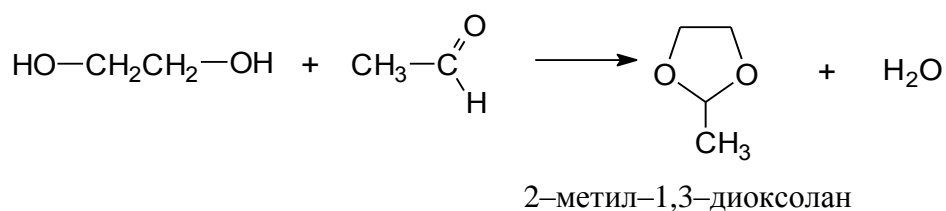
Схема 2.7



Эта реакция в основном идёт либо в паровой фазе, либо в массе расплава при его перемешивании, когда концентрация ЭГ в нём мала. Высокая температура и длительное время пребывания в условиях процесса способствуют образованию значительных количеств ацетальдегида. Эта реакция крайне нежелательна, так как ацетальдегид пожаро- и взрывоопасен. В конце концов, на его образование расходуется достаточно большое количество ЭГ.

Ацетальдегид является причиной образования ещё одного побочного продукта – 2-метил-1,3-диоксолана (схема 2.8).

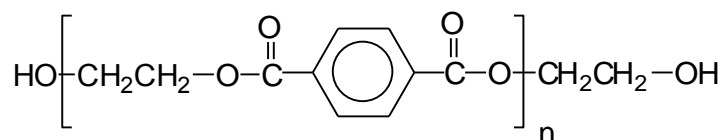
Схема 2.8



Вода, ацетальдегид и 2–метил–1,3–диоксолан летучие продукты и в условиях процесса быстро уносятся из зоны реакции в виде паров.

2.2.5 Начальный этап поликонденсации на стадии этерификации

Главной реакцией, сопровождающей процесс этерификации ТФК, является частичная поликонденсация (олигомеризация) образующегося дигликолевого эфира, в результате которой в реакционной смеси появляются короткие цепи полиэтилентерeftалата:



Эта реакция начинается сразу же, как только в реакционной массе появляется дигликолевый эфир ТФК. На рис. 2.7 показана зависимость равновесного мольного состава от мольного соотношения реагентов f , которая хорошо иллюстрирует этот процесс.

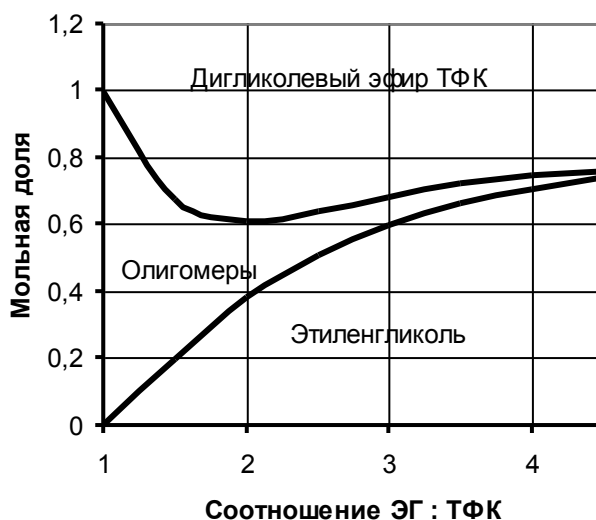


Рис. 2.7. Зависимость равновесного состава от значения f

В интервале f от 1 до 2 в продуктах реакции присутствуют как дигликолевый эфир ТФК, так и олигомеры. Чем меньше значение f , тем больше мольная доля олигомеров. Это говорит о том, что недостаток ЭГ в зоне реакции сдвигает равновесие реакции олигомеризации в сторону образования олигомеров – коротких (до $n = 6$) молекул полиэфиров. Необходимо отметить, что в присутствии ЭГ образования полиэфиров с большой молекулярной массой (более 15 тыс.) практически не происходит.

При значениях $f = 3$ и более олигомеров в реакционной массе образуется немного.

Возможна также последовательная этерификация дигликолевого эфира ТФК. Но эта реакция возможна в том случае, когда в зоне реакции имеется свободная кислота при недостатке ЭГ. Скорее всего, на начальном этапе идут обе реакции, но наличие в кубе отгонной колонны значительного количества ЭГ свидетельствует в пользу первого процесса, то есть частичной поликонденсации (олигомеризации) образующегося дигликолевого эфира ТФК.

2.2.6 Описание процессов, протекающих в этерификаторе

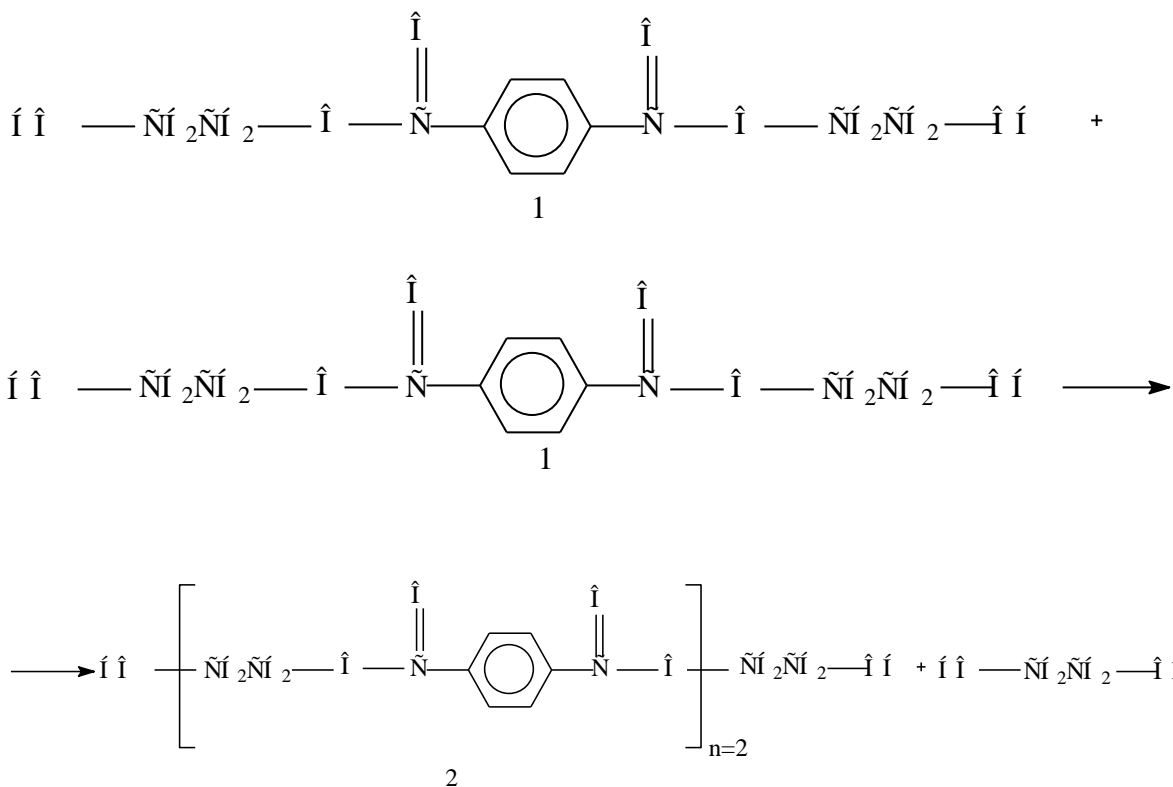
В реактор—этерификатор поступает суспензия с мольным соотношением ЭГ : ТФК от 2 : 1 до (1,6÷1,8) : 1. В ней ЭГ ровно столько (при $f = 2$), сколько нужно для получения дигликолевого эфира и несколько меньше при $f < 2$. Реакция этерификации обратима, а это значит, что для полного расходования ТФК на получение дигликолевого эфира требуется избыток ЭГ. Температура в этерификаторе 294–286°C, реакционная смесь находится в режиме кипения и циркуляции.

Образующаяся в ходе реакции вода вместе с ЭГ отгоняется из верхней части реактора и поступает в виде паров в отпарную колонну. Пары воды и лёгких примесей (ацетальдегид, 2—метил—1,3—диоксолан и другие) конденсируются в теплообменнике, собираются и выводятся с установки. ЭГ отводится из нижней части колонны, собирается в сборнике и откачивается для приготовления исходной суспензии ТФК. В этерификатор он не возвращается.

С водой выпаривается и выводится из отпарной колонны примерно половина всего ЭГ. А это значит, что в зоне реакции этерификации находится не 2 мольных части ЭГ на 1 часть ТФК, а значительно меньше. Его явно не хватает для получения эквимольного количества дигликолевого эфира.

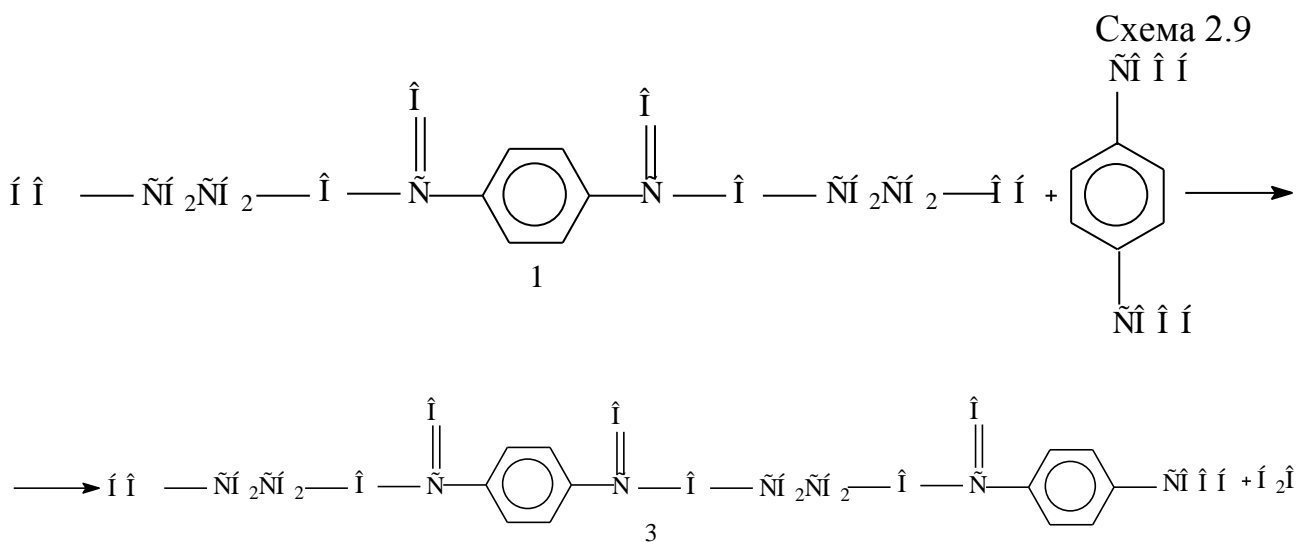
Где же взять этиленгликоль для завершения реакции? Он образуется в ходе параллельно протекающей реакции поликонденсации дигликолевого эфира (схема 2.9).

Схема 2.9



Димер **2** далее вступает в реакцию с другой молекулой дигликолевого эфира и т.д. В результате образуются димеры, тримеры и цепочки продуктов поликонденсации с $n = 2 \div 6$. Выделяющийся в ходе реакции этиленгликоль реагирует с ТФК и способствует завершению реакции этерификации.

Одновременно с реакцией этерификации и поликонденсации идёт реакция удлинения цепи дигликолевого эфира. В основе её находится реакция этерификации ТФК дигликолевым эфиром ТФК **1** (схема 2.10). Он имеет две концевые гидроксильные группы и может рассматриваться в данной реакции как нуклеофильный реагент (аналог ЭГ). В результате образуется димер **3** с одной концевой карбоксильной группой.



Образование олигомерных эфиров, имеющих концевые карбоксильные группы, подтверждается высоким значением карбоксильного числа этерификата (в среднем 900–1200 мг–экв/кг) при отсутствии свободной ТФК. Это составляет примерно 10% от количества карбоксильных групп в исходной суспензии.

Такая высокая концентрация карбоксильных групп в этерификате объясняется также постепенным замедлением реакции этерификации из-за отсутствия катализатора. Свободной ТФК в этерификате практически нет, а неполные эфиры, в том числе олигомеры с концевой карбоксильной группой, не обладают или имеют слабую каталитическую активность.

При недостатке этиленгликоля (он непрерывно отгоняется с водой) концевые карбоксильные группы являются своего рода регуляторами роста цепи полимера. Это очень важно, так как более благоприятные условия поликонденсации создаются на следующей стадии процесса в реакторе–поликонденсаторе.

Так как реакция этерификации ТФК обратима, то без удаления продуктов реакции, в частности воды, ТФК израсходуется на образование эфира примерно на 60–65%. Затем образующаяся вода начнёт гидролизовать эфир до ТФК и ЭГ и процесс остановится. Конечно, реакция будет идти, но её скорость станет равной скорости гидролиза эфира, и его концентрация в реакционной массе не будет расти.

Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования эфира необходимо удалить воду из зоны реакции, снизить концентрацию дигликолевого эфира в реакционной массе и увеличить концентрацию ЭГ. Все три условия выполняются: во-первых, вода испаряется и очень быстро покидает зону реакции в виде перегретого пара; во-вторых, образующийся дигликолевый эфир ТФК 1 расходуется на образование олигомеров, поэтому его концентрация не повышается, а в какой-то момент снижается; в третьих, в результате реакции олигомеризации выделяется ЭГ.

Понизить значение карбоксильного числа этерификата в технологическом варианте с одним реактором–этерификатором проще всего путём повышения температуры реакции. Однако при этом резко возрастает количество ацетальдегида, образующегося в результате реакции внутримолекулярной дегидратации ЭГ.

Резюмируя вышесказанное, подведём итог:

- 1) Процесс этерификации ТФК ЭГ проводится без применения внешних катализаторов, реакция катализируется димером терефталевой кислоты, образующимся в результате автопротолиза ТФК.
- 2) Оптимальная температура реакции 284–286°C способствует быстрому удалению воды. При этой температуре процесс идёт с высокой скоростью и практически до конца.
- 3) Оптимальное значение соотношения реагентов f составляет не более 2 (лучше 1,6 ÷ 1,8). Отсутствие избытка ЭГ способствует

подавлению побочных реакций образования ДЭГ, ацетальдегида и 2-метил-1,3-диоксолана.

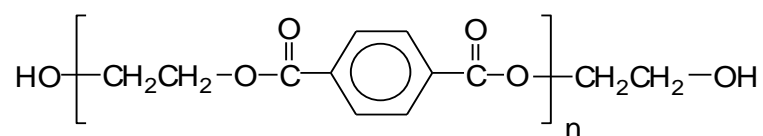
- 4) Проведению реакции этерификации способствует поликонденсация дигликолевого эфира ТФК с образованием олигомеров и выделением ЭГ.

2.2.7 Стадия предварительной поликонденсации

Реакционная масса, представляющая собой смесь олигомеров со степенью поликонденсации от 2 до 6, моно- и дигликолевого эфиров ТФК, ЭГ и незначительных количеств ДЭГ, из реактора-этерификатора поступает в реактор предварительной поликонденсации (предполиконденсатор).

Суть процесса, протекающего в предполиконденсаторе, заключается в образовании молекул полиэфира со средней степенью поликонденсации $n = 30-33$.

Здесь будет уместно более подробно объяснить, что такое степень поликонденсации. Запишем формулу ПЭТФ-гомополимера в общем виде:



Если степень поликонденсации мала, и значение n не превышает 6, молекулы называются *олигомерами ПЭТФ* (это условное деление, для других полимеров это число может быть больше или меньше). Олигомеры ещё сохраняют свойства дигликолевого эфира. Они плавятся, превращаясь в подвижную жидкость, растворяются в некоторых растворителях.

Более длинные молекулы имеют явно выраженные признаки полимера. Полиэфир (при $n > 15$) размягчается и плавится при высокой температуре, образуя вязкую малоподвижную жидкость — *расплав*.

2.2.8 Влияние карбоксильного числа на производство ПЭТФ и способы его регулирования

Большое значение в производстве ПЭТФ имеет контроль карбоксильного числа на всех стадиях процесса. *Карбоксильное число* определяет концентрацию карбоксильных групп в полиэфире и измеряется в *мг-экв/кг*.

Карбоксильная группа способна за счет реакции этерификации с ЭГ, дигликолевым эфиром ТФК или олигомерами с концевой гидроксильной

группой удлинять цепь макромолекулы полиэфира. В этом случае концентрация карбоксильных групп, или карбоксильное число, снижается.

Удлинение цепей полиэфира идёт также за счёт реакции поликонденсации, в результате которой происходит выделение ЭГ. Но эта реакция не изменяет карбоксильного числа, так как в ней не участвуют карбоксильные группы.

И этиленгликоль, и вода способны расщеплять цепи полиэфира. Их удаление из массы расплава способствует повышению степени поликонденсации и молекулярной массы полиэфира. Поддержание величины карбоксильного числа в заданных пределах регулирует процесс по стадиям и позволяет получить полиэфир необходимого качества.

На стадии этерификации с помощью карбоксильного числа отслеживается глубина протекания реакции. Оптимальным значением карбоксильного числа на выходе из этерификатора следует считать интервал 900-1200 мг-экв/кг. Удерживая процесс в этом интервале, можно получать этерификат, содержащий в своём составе олигомеры со степенью поликонденсации не более 6.

Если карбоксильное число будет ниже оптимального значения 900-1200 мг-экв/кг, то начнёт преобладать реакция олигомеризации дигликолевого эфира. Это нежелательный процесс, степень поликонденсации не должна превышать 6-кратного значения. т.к. это приведёт к образованию широкой фракции олигомеров.

На следующей стадии предполиконденсации интервал степени поликонденсации расширится ещё больше. Такой олигомер затруднит циркуляцию реакционной массы в аппарате, начнёт откладываться в трубках теплообменника и в местах с пониженной скоростью движения реакционной массы, где начнётся термическая деструкция полиэфира, которая приведёт к потере качества и, в конечном итоге, к необходимости остановки оборудования на ремонт.

При превышении карбоксильного числа выше 1200 мг-экв/кг реакция в этерификаторе не достигнет необходимой глубины, и при перемещении реакционной смеси в предполиконденсатор этерификация будет продолжаться. В результате, образующаяся реакционная вода будет гидролизовать каталитический комплекс сурьмы с ЭГ, и расщеплять макромолекулы полиэфира на более короткие цепи.

Карбоксильная группа всегда находится в конце цепи макромолекулы. Чем больше значение карбоксильного числа, тем короче средняя длина цепей и, в конечном счёте, меньше степень поликонденсации. Карбоксильная группа может быть этерифицирована ЭГ или олигомером. Благодаря этой реакции удлиняется молекула эфира и выделяется молекула воды. В результате карбоксильное число снижается.

Так как реакция этерификации обратимая, то если воду не удалить, она вновь гидролизует макромолекулу, в результате чего цепь разорвётся и образуется новая карбоксильная группа. Таким образом, карбоксильная группа и вода взаимосвязаны. Ни в каких других процессах карбоксильная группа не

образуется. В её образовании участвует только вода, которая образуется в результате реакции этерификации (иногда вода образуется в реакциях термической деструкции полиэфира, но в крайне незначительном количестве). Изменяя условия проведения процесса, можно изменять карбоксильное число.

С помощью карбоксильного числа контролируется реакция поликонденсации. Так при значении 900–1200 мг–экв/кг в этерификате на выходе из реактора степень поликонденсации не превышает 6. На выходе из предполиконденсатора при карбоксильном числе 130–140 степень поликонденсации находится в пределах 30–33. В расплаве после второго поликонденсатора карбоксильное число составляет 40–45, а степень поликонденсации достигает значения 80–100.

Таким образом, с помощью карбоксильного числа реакция поликонденсации сдерживается от неконтролируемого лавинообразного течения, в ходе которого образуется полимер неопределенного качества.

Другой активной группой является гидроксипропановая группа $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$. В готовом аморфном полиэфире её концентрация значительна. Установлено, что на одну карбоксильную группу в среднем приходится 3–4 гидроксипропановых. Но в готовом аморфном грануляте изменить концентрацию карбоксильных групп уже практически невозможно, а гидроксипропановые ещё реакционноспособны. В условиях твёрдофазной поликонденсации они активно реагируют между собой, удлиняя цепи макромолекул и выделяя ЭГ. Можно контролировать процесс и по гидроксипропановым группам, но они значительно труднее анализируются и активно участвуют в реакции поликонденсации, особенно в конечных стадиях процесса.

Применяются также регуляторы процесса поликонденсации. Это примеси в исходной ТФК – *n*-толуиловая кислота, 4-карбоксибензальдегид (4-КБА) и бензойная кислота. Эти одноосновные монокарбоновые кислоты являются обрывателями цепей. Цепи с концевыми группами из этих кислот полностью или частично теряют способность к росту. Их влияние значительно, хотя оценить его, особенно количественно, довольно сложно. В приведённой ниже табл. 2.4, показаны некоторые характеристики ароматических кислот в составе ТФК.

Таблица 4 — Некоторые характеристики ароматических кислот в составе ТФК

Название кислоты	Молекулярная масса	Молекулярная масса заместителя в <i>n</i> -положении	Доля <i>n</i> -заместителя в молекуле кислоты
Терефталевая кислота	166,14	45,02	0,2710
<i>n</i> -Толуиловая кислота	136,16	15,04	0,1105
4-КБА	150,14	29,02	0,1933
Бензойная кислота	122,13	1,01	0,0083

Их лучше объединить в один показатель. Назовём его приведённым карбоксильным числом и обозначим символом C^* . Приведённое карбоксильное число (ПКЧ) можно выразить формулой (1).

$$C^* = C_0 + \frac{\sum C_i^t \cdot x \cdot a_i}{100} \quad (1)$$

где C^* – приведённое карбоксильное число;

C_0 – карбоксильное число по анализу, мг-экв/кг;

x – расходная норма ТФК, % вес;

C_i^t – содержание примесей в ТФК, допускаемое «Технологическим регламентом», мг-экв/кг;

a_i – доля п-заместителя в молекуле кислоты.

Очевидно, что при соблюдении параметров технологического процесса C^* должно быть постоянной величиной. Обязательным условием должно быть постоянство состава ТФК. В этом случае $C^* > C_0$.

Чем меньше будет сумма примесей, тем меньше будет значение второго члена уравнения (1). При отсутствии примесей он равен нулю и $C^* = C_0$.

Реальная ТФК, подаваемая на производство ПЭТФ, содержит весь набор примесей. Чаще всего в условиях производства на ОАО «Полиэф» их сумма превышает технологически обоснованную. Превышение может быть выражено формулой (2).

$$\Delta = \frac{(\sum C_i^p \cdot a_i - \sum C_i^t \cdot a_i) \cdot x}{100} \quad (2)$$

где – C_i^p – реальная концентрация примесей в ТФК, мг-экв/кг.

Тогда формула ПКЧ будет выражаться формулой (3).

$$C^* = C_0 + \frac{\sum C_i^t \cdot x \cdot a_i}{100} + \Delta \quad (3)$$

Правильно планировать качество ПЭТФ следует, суммируя значение аналитически определённого карбоксильного числа и концентрации примесей в ТФК (одноосновных карбоновых кислот), выраженных в мг-экв/кг. Эта величина (ПКЧ) должна быть постоянной. Если сумма окажется больше ПКЧ, то уменьшить ее можно за счет аналитически определяемого карбоксильного числа, т.е. реальное карбоксильное число на стадии получения аморфного ПЭТФ нужно держать ниже с учётом поправки Д.

Более удобно отобразить связь поправки к карбоксильному числу с суммой примесей одноосновных кислот графически в виде номограмм, приведённых на рис. 2.8.

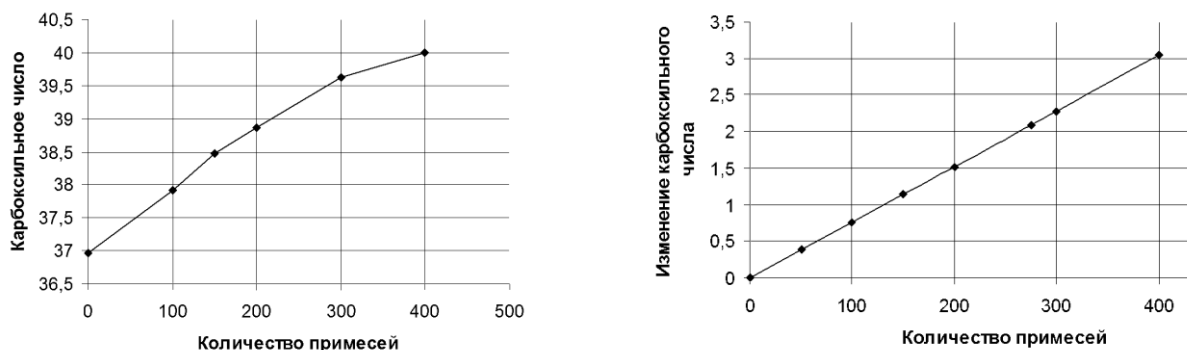


Рис. 8. Связь карбоксильного числа с количеством примесей в исходной ТФК

2.2.9 Специальные добавки и их влияние на технологический процесс

Для достижения требуемой степени поликонденсации и заданных свойств ПЭТФ в линию подвода реакционной массы из этерификатора в реактор предполиконденсации через специальные форсунки подаются необходимые добавки: диэтиленгликоль, изофталевую кислоту, раствор ортофосфорной кислоты в ЭГ, тонер, катализатор — раствор триоксида сурьмы в ЭГ.

Рассмотрим подробнее влияние этих добавок на процесс получения ПЭТФ и качество продукта.

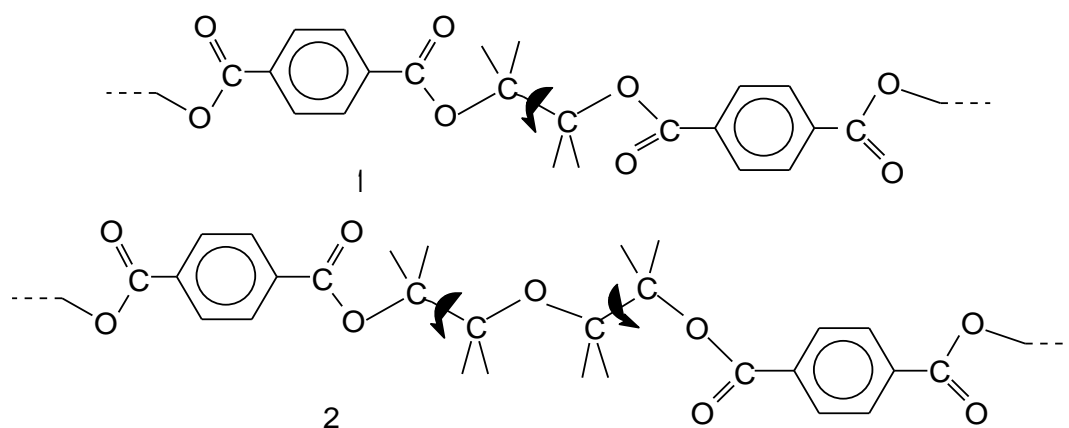
Диэтиленгликоль и изофталевая кислота

Диэтиленгликоль (ДЭГ) добавляют в реакционную смесь перед началом реакции поликонденсации с целью получения полиэфира с улучшенными потребительскими свойствами.

ДЭГ вступает в реакции этерификации и поликонденсации практически точно так же, как и этиленгликоль. Имея более высокую температуру кипения (245°C), он не отгоняется с избытком ЭГ, который образуется в ходе поликонденсации и, в конечном счёте, встраивается в цепи макромолекул полиэфира в результате обратимости реакции поликонденсации.

Для того чтобы понять, как ведут себя в составе полимера алифатические части молекул, нужно рассмотреть пространственное строение участков полиэфира с этиленгликолевыми **1** и диэтиленгликолевыми **2** фрагментами (схема 2.11).

Схема 2.11

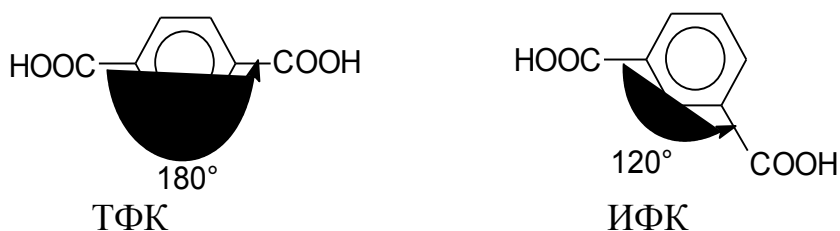


Рассмотрим этиленгликолевый фрагмент, заключённый между бензольными кольцами участка цепи макромолекулы **1**. Простая ковалентная связь С–С позволяет свободное вращение вокруг неё. Поворот вокруг связи С–О пространственно затруднён атомом кислорода карбонильной группы. На этом участке молекулы возможен поворот на определённый угол. Вращение по связи углерод–бензольное кольцо также затруднено из-за пространственных (стерических) препятствий.

Углы, образованные тремя атомами (С–О–С, О–С–С, Н–С–Н) неизменны, по крайней мере, в нормальных условиях. Для того чтобы их изменить, требуется сообщить молекуле дополнительную энергию, что может привести к её деструкции. В результате поворота вокруг простых С–О связей и свободного вращения вокруг С–С связи молекула полиэфира может принимать самые различные конфигурации. Ещё большую свободу вращения и поворотов дают молекуле полиэфира диэтиленгликолевый фрагмент **2**, т.к. в его составе имеются две С–С и дополнительно две С–О связи. Таким образом, добавление ДЭГ улучшает гибкость молекул ПЭТФ.

Однако увеличивать число диэтиленгликолевых фрагментов в молекуле полиэфира более чем $1,5 \pm 0,2\%$ не рекомендуется, так как при этом снижается механическая прочность полимера.

Ещё более улучшает свойства ПЭТФ введение в состав ТФК изофталевой кислоты (ИФК) (~2%). Звено ИФК нарушает симметрию ароматического фрагмента в молекулах полиэфира. Карбоксильные группы и ароматическое кольцо фрагмента ТФК кислоты находятся на одной линии (угол 180°), фрагмент ИФК кислоты придаёт молекуле полиэфира излом на 120° :



Это нарушает регулярность строения полимерной цепи и придаёт гибкость и эластичность ПЭТФ. ИФК способствует уменьшению степени кристалличности при изготовлении преформ (заготовок для выдува бутылей), что предотвращает разрыв бутылей при их выдуве и сохраняет прозрачность материала. Внутримолекулярное вращение, образование различных конформеров и других надмолекулярных образований носит очень сложный характер. Физические свойства ПЭТФ зависят от вида надмолекулярных образований, которые преобладают в тот или иной момент в массе полиэфира.

Общая формула модифицированного ПЭТФ представлена на рис. 3.8.

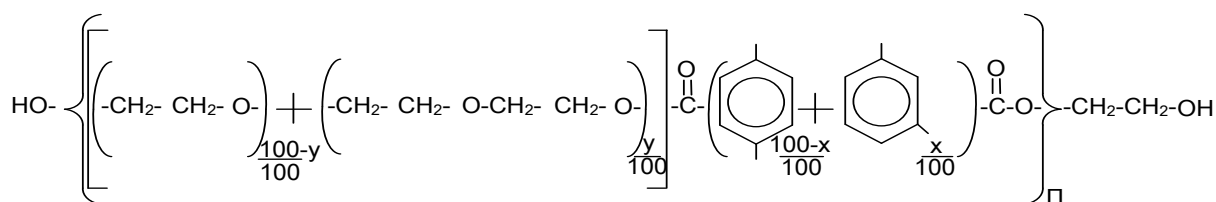


Рис. 3.8. Общая формула модифицированного полиэфира:
 x – содержание ИФК, % масс.; y – содержание ДЭГ, % масс.; n – степень поликонденсации

Ортофосфорная кислота

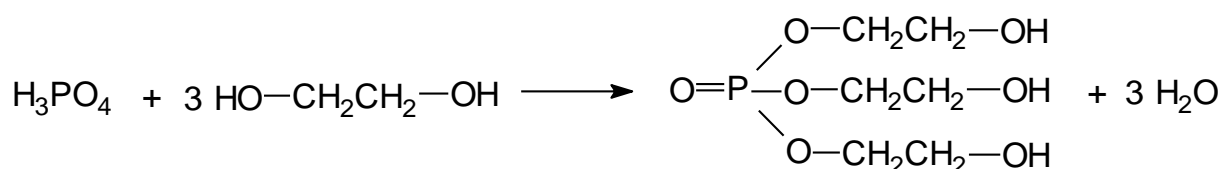
Ортофосфорная кислота в процессе получения ПЭТФ выполняет три функции:

- 1) стабилизирует процесс поликонденсации;
- 2) подавляет термическую деструкцию полиэфира;
- 3) связывает продукты гидролиза диацетата кобальта (II) тетрагидрата и каталитического комплекса сурьмы.

Ортофосфорная кислота готовится в виде 2% раствора в ЭГ и вводится в поток реакционной массы, следующий из этерификатора в предполиконденсатор. Количество подаваемой ортофосфорной кислоты обеспечивает её концентрацию в полиэфире в пределах 10–40 ppm в пересчёте на фосфор.

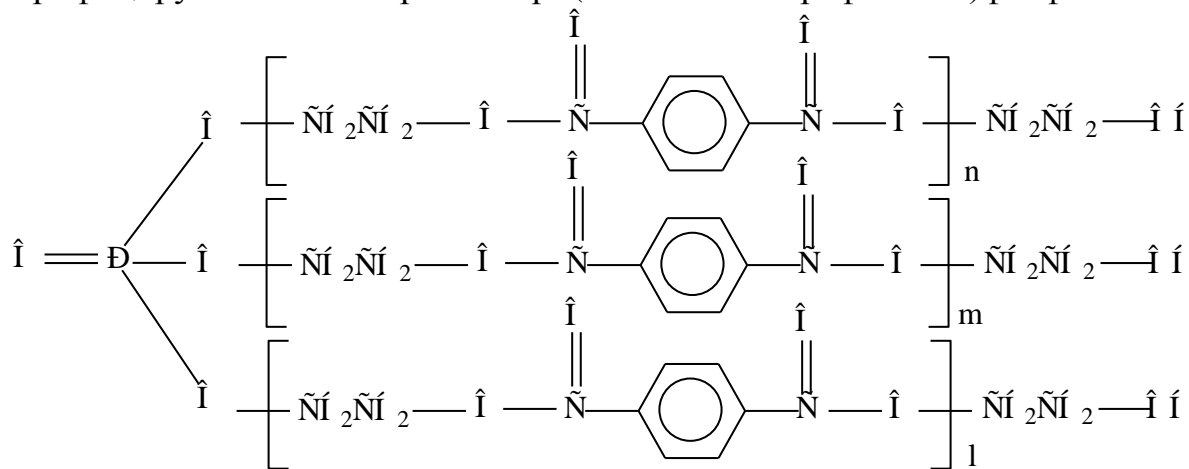
При температуре окружающей среды кислота практически не реагирует с ЭГ, но в условиях реакции поликонденсации при температуре выше 200°C она активно реагирует с образованием эфиров фосфорной кислоты – триалкилфосфатов (схема 2.12).

Схема 2.12



триглицерофосфат

При температуре реакции 285–290°C триглицерофосфат переэтерифицируется олигомерами в три(полиэтилентерефталойл)фосфаты.



$\delta \hat{e} \hat{e} (\hat{i} \hat{i} \hat{e} \hat{e} \hat{y} \hat{o} \hat{d} \hat{e} \hat{e} \hat{a} \hat{i} \hat{d} \hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{o} \hat{d} \hat{a} \hat{e} \hat{i} \hat{e} \hat{e}) \delta \hat{i} \hat{n} \hat{o} \hat{a} \hat{o}$
 $n, m, l - \hat{o} \hat{a} \hat{e} \hat{u} \hat{a} \hat{e} \hat{n} \hat{e} \hat{a} \hat{i} \hat{o} 30 \hat{a} \hat{i} 33$

В условиях поликонденсации в присутствии ортофосфорной кислоты возможно образование 1,4-диоксана из этиленгликоля. Однако 1,4-диоксана в продуктах реакции практически нет, следовательно, нет и свободной ортофосфорной кислоты. После введения в поток реакционной массы, поступающей из этерификатора, она сразу же реагирует с олигомерами и полностью расходуется.

Роль ортофосфорной кислоты заключается в блокировании концевых гидроксиэтильных групп цепей полиэфира и регулировании таким образом их длины. Регулирование длины цепей макромолекул полиэфира необходимо для поддержания молекулярной массы в узком интервале значений. Полиэфир, состоящий из макромолекул различной длины, будет иметь неопределённые вязкостно-температурные характеристики и усложнит управление процессом поликонденсации на последующих стадиях.

Благодаря ортофосфорной кислоте процесс удерживается на степени поликонденсации $n = 30-33$. Избыток кислоты снижает скорость процесса поликонденсации вплоть до его полной остановки.

Ортофосфорная кислота обеспечивает термическую стабильность полиэфира при его последующей переработке. Без кислоты гранулят в производстве может приобрести явный розовый оттенок. При переработке может снизиться характеристическая вязкость, усилится термодеструкция и увеличится индекс цветности с появлением полимера жёлтого цвета.

Процесс термической деструкции в расплаве начинается с концевых гидроксиэтильных групп. Ортофосфорная кислота этерифицирует концевые гидроксиэтильные группы с образованием сложных эфиров – три(полиэтилентерефталойл)фосфатов. Этим объясняется её действие в качестве термостабилизатора. Когда температура расплава повышается выше 290°C

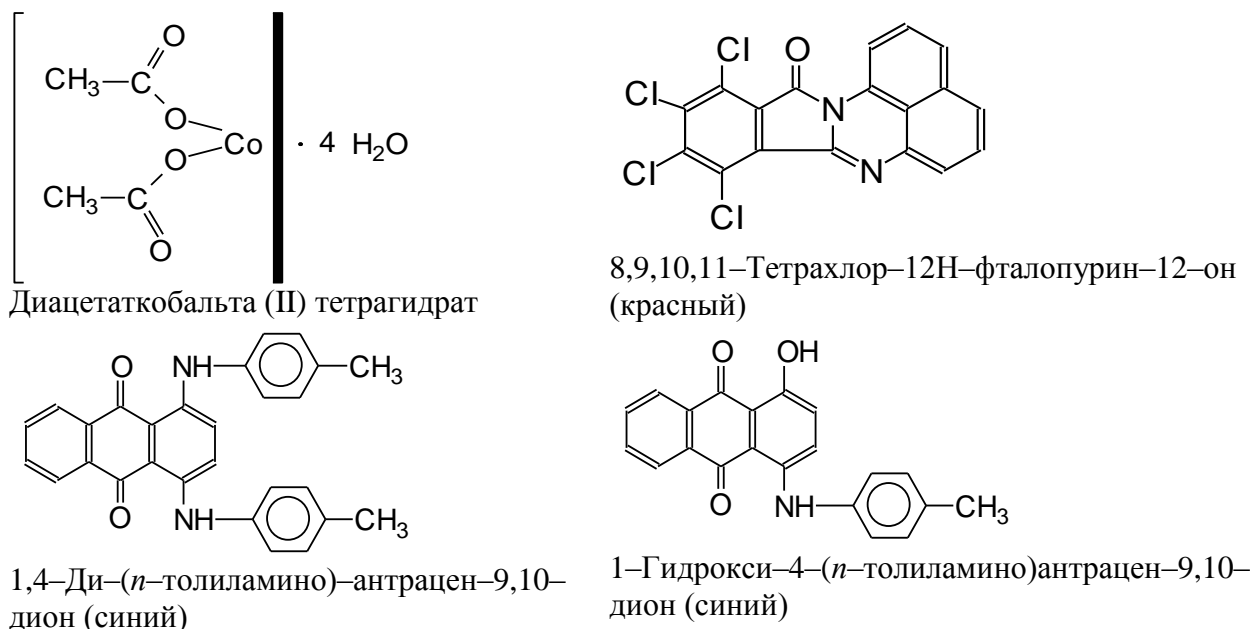
начинается деструкция с участием гликолевых фрагментов в полиэфирной цепи. На термический распад по этому механизму ортофосфорная кислота никакого влияния не оказывает.

Тонер

Тонер добавляют в процессе получения ПЭТФ для придания полиэфиру требуемого оттенка.

В качестве тонера до недавнего времени использовали диацетат тетрагидрат кобальта (II), в настоящее время его чаще заменяют на красители. Тонер вводят в реакционную смесь перед подачей в предполиконденсатор в виде раствора в ЭГ. На схеме 2.13 приведены структуры диацетаткобальта тетрагидрата (II) и некоторых применяемых красителей.

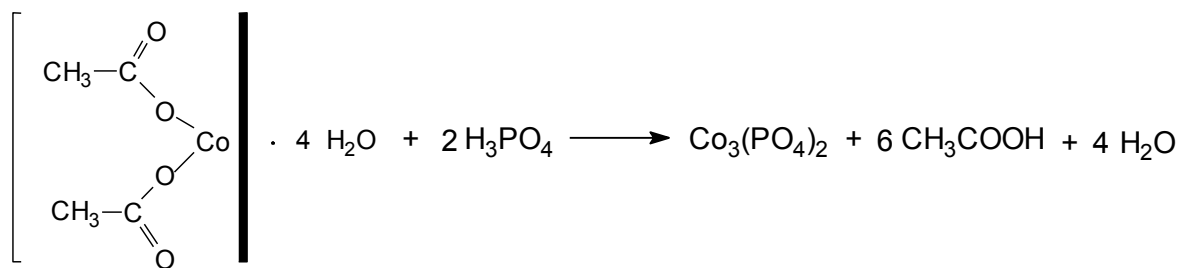
Схема 2.13



Рассмотрим более подробно использование и поведение диацетата кобальта в процессе поликонденсации. Тонер готовится из расчёта 0,5–0,75% масс. ацетата кобальта в ЭГ. Его содержание в ПЭТФ высоковязком кристаллическом должно быть равно 40–60 ppm в пересчёте на кобальт. Диацетат кобальта малорастворим в ЭГ, поэтому рабочий раствор имеет малую концентрацию. Кроме того, использование раствора с малой концентрацией позволяет более точно регулировать такой чувствительный параметр как цветность гранулята ПЭТФ.

При нагревании раствора диацетата кобальта **1** до умеренных температур 100–150°C какого-либо взаимодействия с ЭГ не происходит. Но, если диацетат кобальта **1** окажется в реакционной смеси с ортофосфорной кислотой, не успевшей прореагировать с олигомерами и ЭГ, то он будет взаимодействовать с ней по схеме 2.14.

Схема 2.14

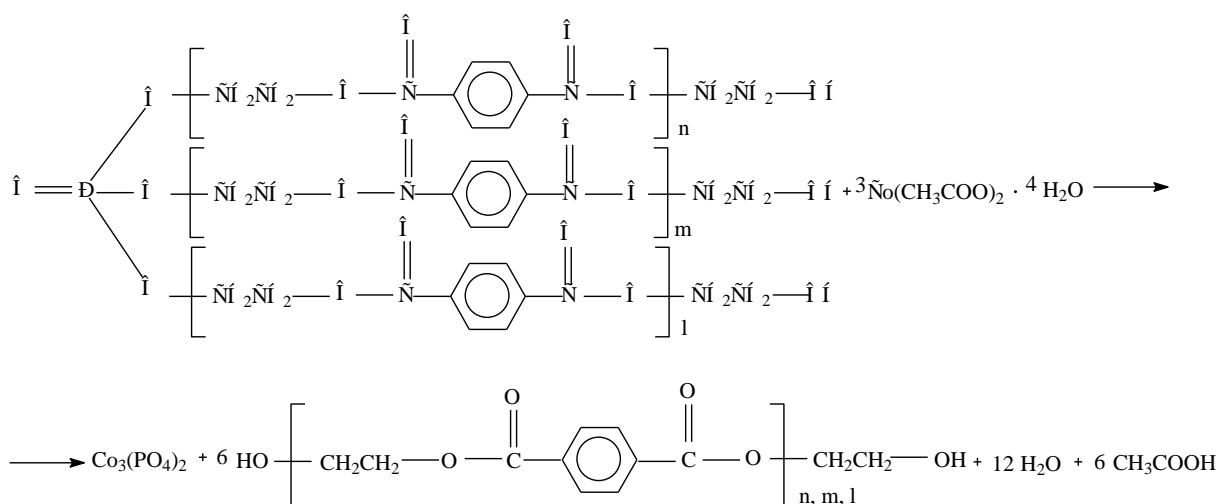


Диацетат
кобальта

Реакция между диацетатом кобальта и ортофосфорной кислотой нежелательна, т.к. образующийся фосфат кобальта плохо растворим в реакционной смеси. Кроме того, на его образование расходуется и диацетат кобальта и ортофосфорная кислота, вследствие чего для выполнения функций стабилизатора и тонера их количества будет недостаточно. Поэтому раствор тонера и ортофосфорная кислота вводятся в поток олигомеров в разных местах. Первой по направлению потока вводится ортофосфорная кислота.

В условиях реакции поликонденсации образовавшийся из олигомеров и ортофосфорной кислоты три(полиэтилентерефталоил)фосфат взаимодействует с диацетатом кобальта с образованием фосфата кобальта $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, который придаёт расплаву ПЭТФ красный цвет. Свободной ортофосфорной кислоты в реакционной массе нет. Реакция, вероятно, идёт по схеме 2.14.

Схема 2.14



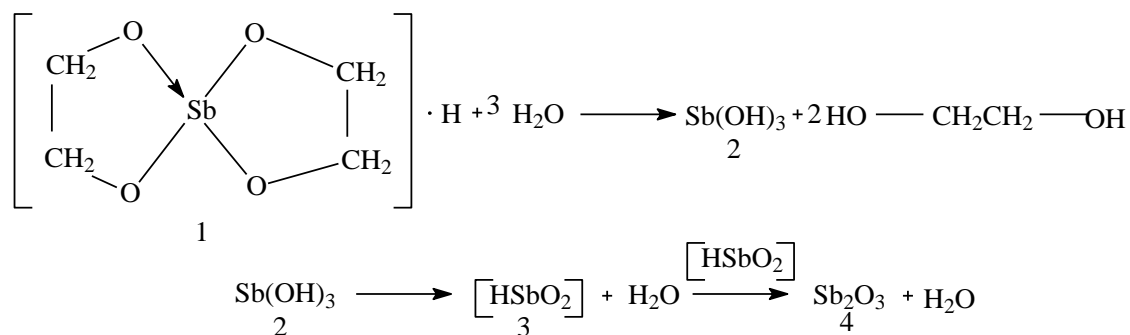
Кроме того, присутствующая в этерификате вода может гидролизовать три(полиэтилентерефталоил)фосфаты до неполных кислых эфиров и свободной кислоты. Присутствие воды приводит к образованию основного фосфата кобальта, который придаёт растворам синий цвет. Сочетание синего и красного цветов придаёт конечному продукту необходимую цветность.

Катализатор

Процесс поликонденсации диэтиленгликольтерефталата протекает в присутствии каталитического комплекса **1**, получаемого на основе триоксида сурьмы и этиленгликоля.

Вода, присутствующая в реакционной массе, частично гидролизует каталитический комплекс и образуются гидроксид сурьмы **2** и оксид сурьмы **4**, через промежуточный метагидроксид сурьмы **3** (схема 2.15).

Схема 2.15



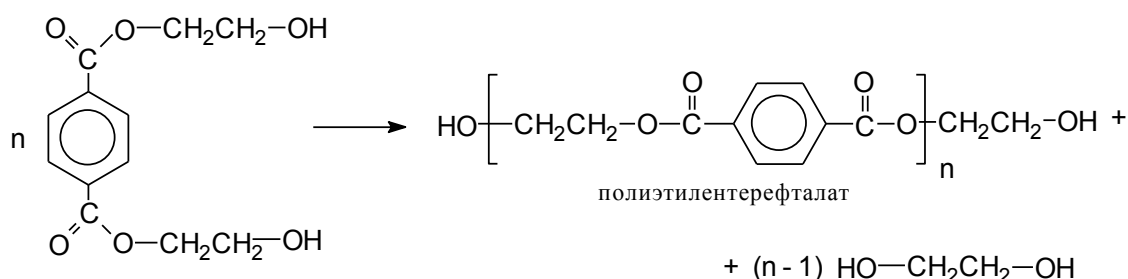
Гидроксид **2** и метагидроксид сурьмы **3**, формулу которого можно записать как SbO(OH) , могут реагировать с ортофосфорной кислотой и три(полиэтилентерефталат)фосфатами с образованием фосфатов сурьмы, например, $(\text{SbO})_2\text{PO}_4(\text{OH})$ и SbPO_4 . Стоит отметить, что фосфаты сурьмы образуются именно из продуктов гидролиза каталитического, т.к. в отсутствие воды комплекс **1** не реагирует ни с ортофосфорной кислотой, ни с фосфатами.

Фосфаты кобальта и сурьмы плохо растворимы в расплаве ПЭТФ. В процессе получения полиэфира после стадии предполиконденсации они откладываются на внутренних стенках оборудования, образуя слой отложений чёрного цвета. Накапливаясь, они отслаиваются с поверхностей и оседают на фильтрах.

2.2.10 Катализ реакции поликонденсации

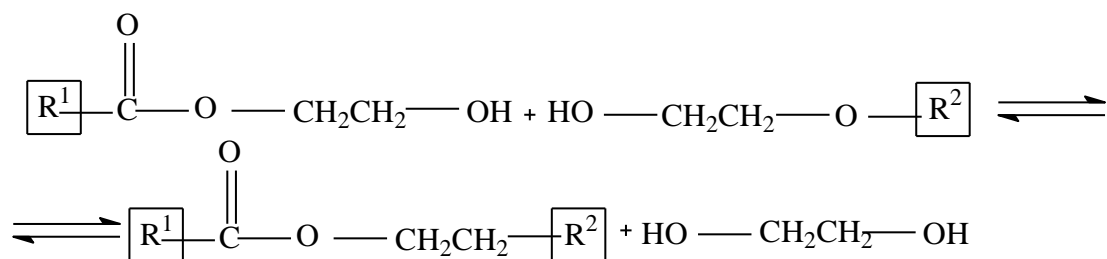
Процесс поликонденсации дигликолевого эфира ТФК и олигомеров по сути является реакцией переэтерификации: одна молекула олигомера служит эфиром, а другая спиртом (схема 2.2.3).

Схема 2.16



Если заменить не участвующие в процессе поликонденсации участки цепи соответствующим значком, то реакцию переэтерификации можно отобразить схемой 2.17.

Схема 2.17



Для протекания реакции необходим катализатор для протонирования атома кислорода карбонильной группы исходного эфира (механизм реакции этерификации подробно описан в разд. 1.2.5).

Применение протонных катализаторов (сильных кислот) в условиях процесса поликонденсации невозможно, так как они быстро связываются в неактивные соединения. Это было рассмотрено ранее на примере ортофосфорной кислоты.

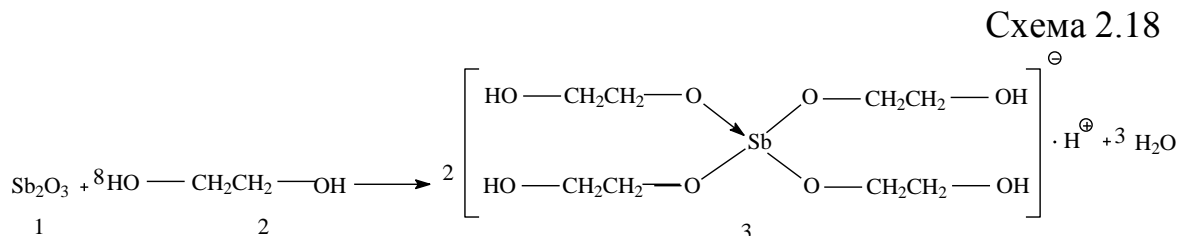
Остаётся один выход – апротонные кислоты, неспособные диссоциировать с образованием катиона водорода. Для этой роли был выбран триоксид сурьмы Sb_2O_3 , который химически устойчив, малотоксичен и активен в условиях реакции. Триоксид сурьмы используется в виде комплекса в растворе ЭГ.

Рассмотрим подробнее приготовление каталитического комплекса.

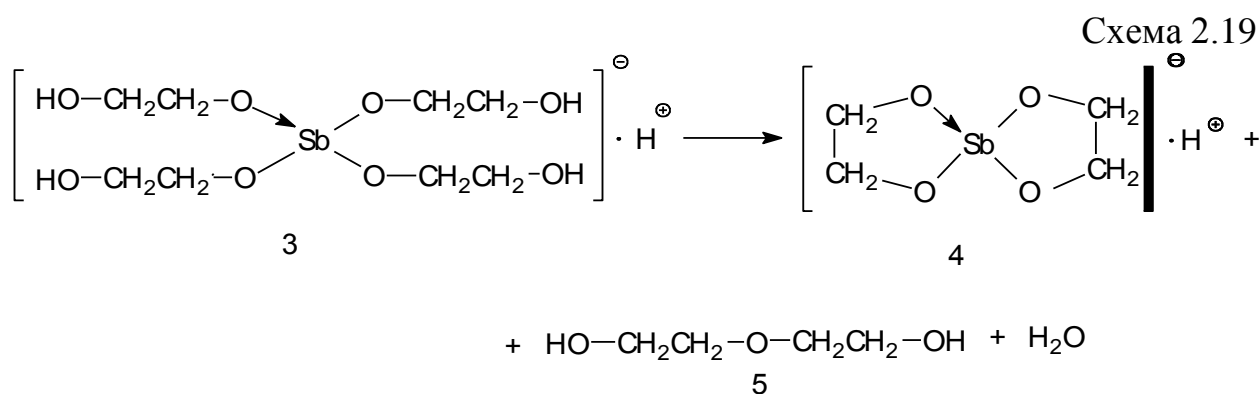
Триоксид сурьмы представляет собой мелкокристаллический продукт белого цвета, нерастворимый в большинстве органических растворителей. Добавлять его в качестве катализатора в таком виде невозможно. За время пребывания этерификата в предполиконденсаторе Sb_2O_3 не успевает раствориться несмотря на высокую температуру и, следовательно, не может выполнить свою роль катализатора, загрязняя полимер нерастворёнными частицами. Чтобы этого не произошло, Sb_2O_3 предварительно растворяют в нагретом до 110–160°C этиленгликоле. Получают 0,5–1% раствор, который дозируют в поток этерификата, поступающего в предполиконденсатор.

В процессе приготовления раствора и непосредственно в реакции поликонденсации триоксид сурьмы претерпевает изменения.

При смешении Sb_2O_3 и этиленгликоля при нагревании происходит их взаимодействие с образованием комплексного соединения **3** (схема 2.18). При этом атом водорода одной из гидроксильных групп становится легкоподвижным и придаёт комплексному соединению свойства кислоты (кислоты Бренстеда–Лоури).



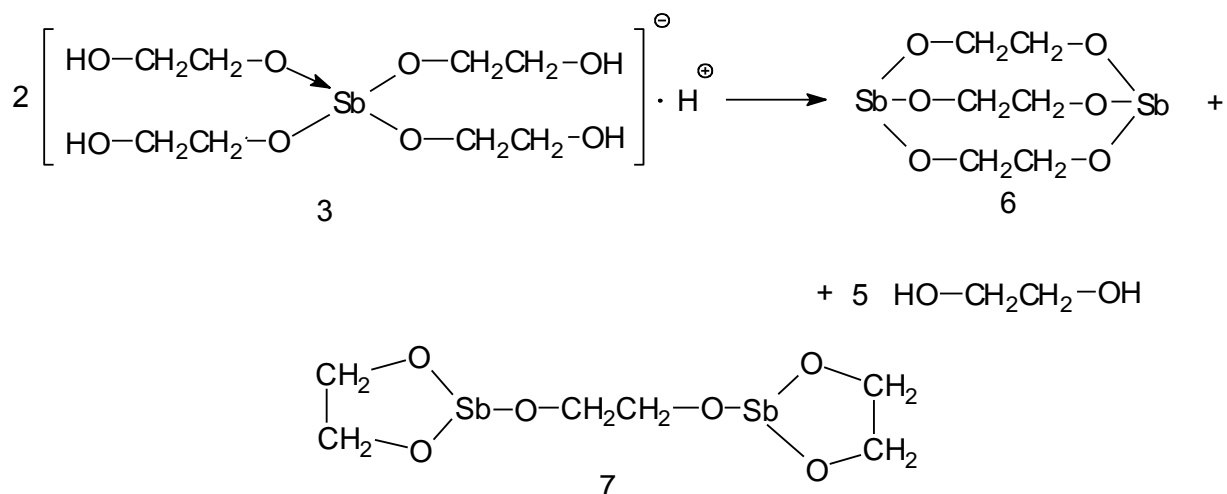
Комплекс **3** уже является катализатором, так как является довольно сильной кислотой и способен протонировать атом кислорода карбонильной группы эфиров ТФК. В условиях реакции поликонденсации при температуре 280–285°C комплекс **3** превращается в термодинамически более устойчивую форму **4** (схема 2.19).



Формулы каталитических комплексов **3**, **4** имеют в своём составе семиполярную связь $\text{Sb} \rightarrow \text{O}$, обозначенную на схеме стрелкой. Реально в молекулах каталитических комплексов **3**, **4** все связи $\text{O}-\text{Sb}$, скорее всего, равноценны и обладают признаками как ковалентной, так и семиполярной связи.

При охлаждении раствора комплекса **3** в этиленгликоле из него кристаллизуется продукт белого цвета с общей формулой $\text{Sb}_2(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_3$ **6** (схема 2.20). Составу соединения **6** отвечает ещё одна формула **7**.

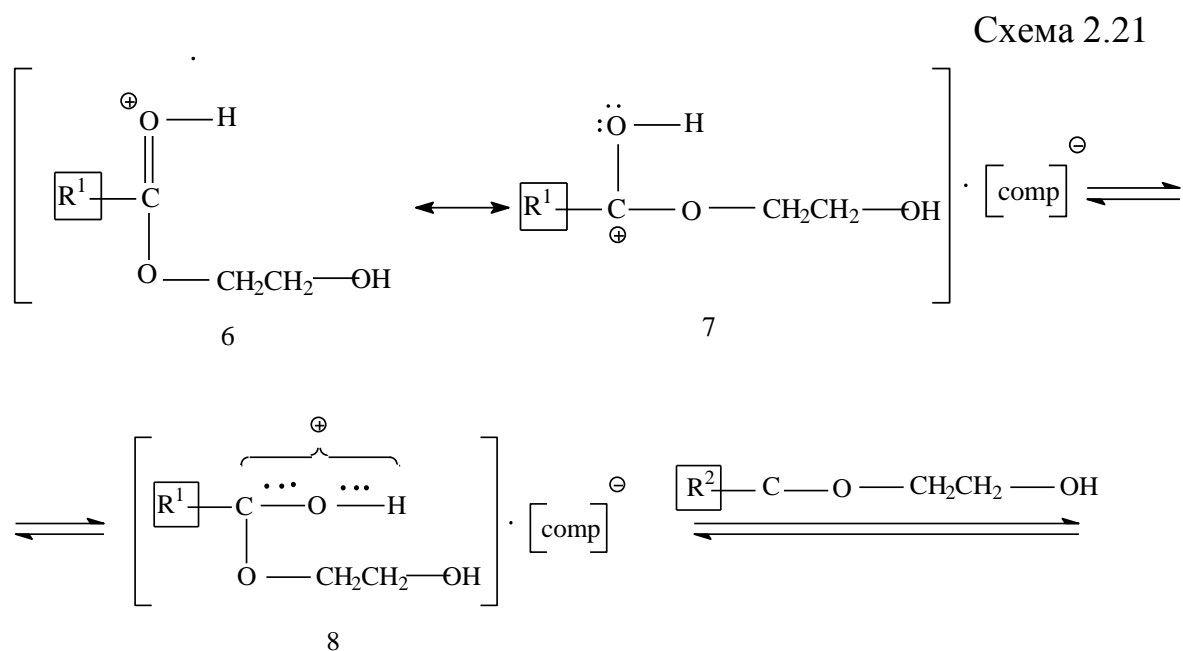
Схема 2.20

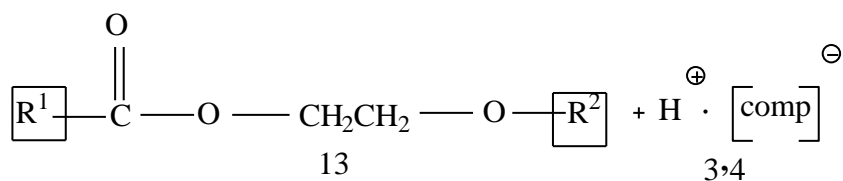
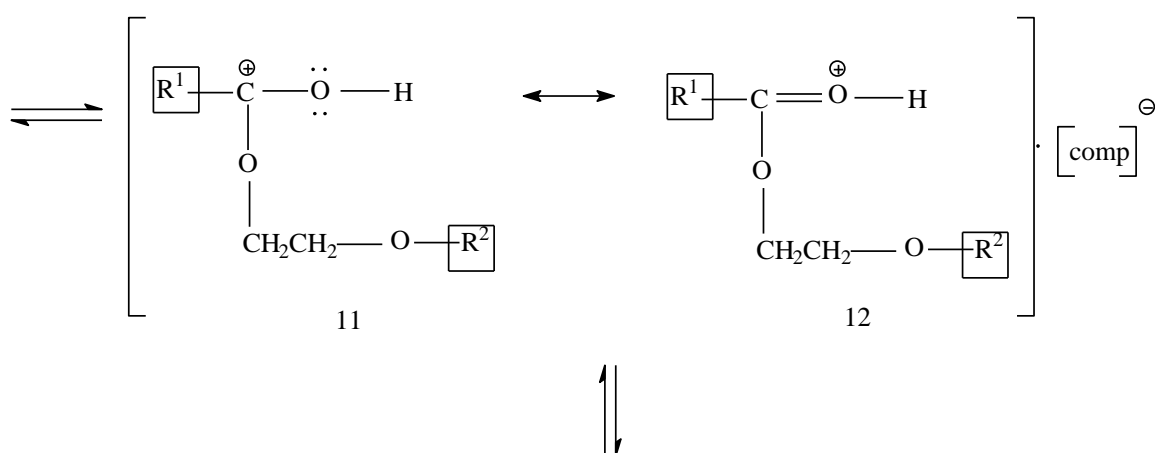
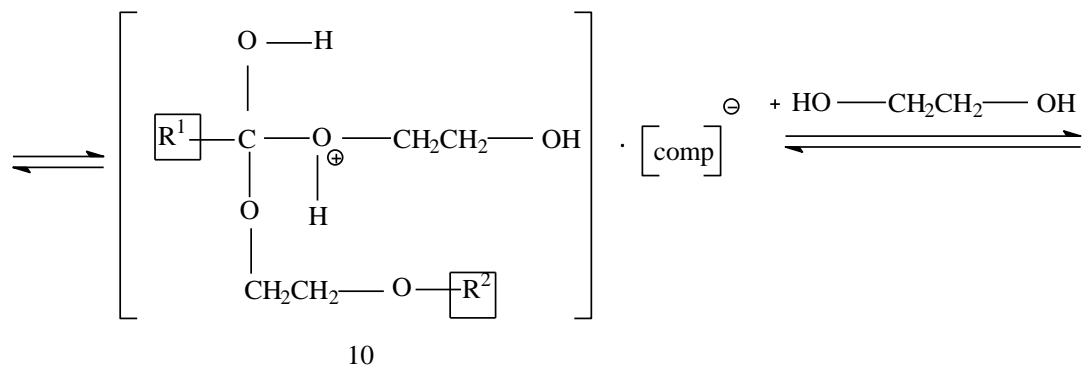
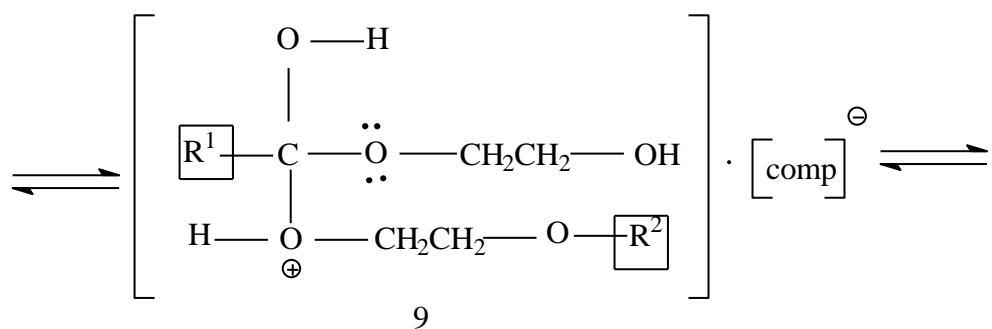


При растворении в этиленгликоле оба соединения **6** и **7** вновь образуют каталитический комплекс **3**, который в условиях реакции поликонденсации переходит в устойчивую форму **4**.

2.2.11 Механизм реакции поликонденсации

Механизм реакции поликонденсации с участием каталитического комплекса триоксида сурьмы с ЭГ можно записать последовательностью уравнений (схема 2.21). Для упрощения записи системы уравнений обозначим анион каталитического комплекса **4** $[\text{comp}]^\ominus$.





ПЭТФ

Структуры **6** и **7** (а также **11** и **12**), соединённые между собой обоюдоострой стрелкой, существуют одновременно и называются предельными. Иногда их изображают общей формулой **8**, называемой *мезоформулой*. На всех стадиях процесса поликонденсации реакции обратимы. Поэтому обратима и суммарная реакция. Для того чтобы полиэфир достиг степени поликонденсации $n = 30-33$, необходимо держать

высокую температуру (285°C) и вакуум. При этих условиях практически весь ЭГ (до 97%), внесённый с добавками и катализатором, а также образующийся в ходе поликонденсации, быстро удаляется из зоны реакции. Реакция сдвигается в сторону образования длинноцепных молекул ПЭТФ. Важно быстро отгонять ЭГ, т.к. чем дольше он задерживается в зоне реакции при высокой температуре, тем больше образуется ацетальдегида и воды.

Карбоксильное число промежуточного полиэфира 120–140 мг-экв/кг также сдерживает степень поликонденсации в пределах 30–33. Этому же способствует ортофосфорная кислота (в виде фосфатов) в качестве стабилизатора процесса поликонденсации.

В результате образуется фракция полиэфира со средней молекулярной массой 5827,48–6404,02. Эта узкая фракция на следующей стадии жидкофазной поликонденсации даёт ПЭТФ с нужной степенью поликонденсации $n = 80–100$.

2.2.12 Завершающая жидкофазная поликонденсация

На стадии предварительной поликонденсации условия процесса заданы так, чтобы достигнуть степени поликонденсации $n = 30–33$. Полученный в реакторе предполиконденсации расплав полимера (форполимер) перемещается в следующий аппарат – реактор завершающей жидкофазной поликонденсации. Реактор представляет собой горизонтальный аппарат объёмом 82,3 м³, снабжённый мешалкой в виде сетчатых дисков на валу с переменными, увеличивающимися от входа к выходу расплава, расстояниями между ними. Частота вращения мешалки переменная и изменяется в пределах 2–4 об/мин. Рабочий объём составляет около 30 м³. В поликонденсаторе создаются уникальные условия для завершения жидкофазной поликонденсации — температура 278–298°C, давление 2,0–2,8 мм рт. ст. (1–2 мбар). Создание такого вакуума в аппарате большой ёмкости с перемешивающим устройством и при такой температуре технически задача очень сложная.

При рабочей температуре 289–291°C продолжается процесс поликонденсации. Длина полимерных цепей ограничивается содержащимися в полиэфире стабилизаторами — триалкилполифосфатами. Концентрация их подобрана таким образом, чтобы степень поликонденсации ПЭТФ на выходе из реактора составляла 80–100. Выделяющийся в результате реакции ЭГ должен быть удален полностью как можно быстрее во избежание разрушения ПЭТФ в результате обратной реакции гликолиза до олигомеров. Для быстрой отгонки образующегося этиленгликоля требуется высокая температура, глубокий вакуум и большая поверхность раздела фаз. Рассмотрим эти факторы подробнее.

Высокая температура — наиболее эффективный параметр, но она уже предельно высока. Повышение её инициирует реакции термической

деструкции. Качество полиэфира будет снижаться, появится нежелательное окрашивание (см. Приложения Г и Д), начнётся интенсивное выделение ацетальдегида, и отложение продуктов карбонизации полиэфира на стенках оборудования, контактирующего с расплавом ПЭТФ.

Глубокий вакуум способствует испарению ЭГ. При температуре 289–291°C и остаточном давлении 2,0–2,8 мм рт. ст. этиленгликоль кипит при 47–49°C. При таких условиях он должен улетучиваться из зоны реакции за очень короткий промежуток времени. Но даже в этих условиях ЭГ удаляется плохо.

Увеличения скорости испарения ЭГ можно добиться путём проведения процесса в плёночном режиме. При толщине пленки полиэфира на греющей поверхности 250 мкм и менее скорость удаления ЭГ значительно повышается. Но создание плёнки расплава такой толщины потребует большой площади вакуумирования и нагрева. На практике такие условия создать очень сложно. На этой стадии применяется механическое перемешивание расплава в рабочей камере поликонденсатора. Этим достигается большая поверхность испарения и её постоянное обновление.

Одновременно с основной реакцией поликонденсации в массе расплава идут реакции с участием карбоксильных групп, катализируемые в данном случае каталитическим комплексом триоксида сурьмы и этиленгликоля. Карбоксильные группы реагируют как со свободным ЭГ, образующимся в реакции поликонденсации, так и с гидроксиэтильными окончаниями полиэфирных макромолекул. В результате этих реакций концентрация карбоксильных групп снижается, а длина макромолекул полиэфира и, как следствие этого, молекулярный вес увеличиваются. Характеристическая вязкость форполимера повышается до 0,6 дл/г, а степень поликонденсации до 80–100.

Концентрация карбоксильных групп на выходе из поликонденсатора имеет большое значение для последующих стадий процесса. Слишком большое значение (более 55) создаёт недостаток гидроксиэтильных групп, что приводит к замедлению реакции на стадии твёрдофазной поликонденсации и снижению уровня вязкости полиэфира. Низкое значение концентрации карбоксильного числа (менее 20) повышает вязкость расплава полиэфира и нарушает работу грануляторов. При карбоксильном числе полиэфира 20 мг–экв/кг на каждую карбоксильную группу в составе полимера приходится в среднем 3–4 гидроксиэтильных группы. Когда концентрация гидроксиэтильных групп начнёт снижаться ниже уровня 3–4 группы на одну карбоксильную группу, реакция жидкофазной поликонденсации начнёт замедляться.

В таблице 2.5 приведены основные технологические показатели стадий получения ПЭТФ и характеристики промежуточных продуктов.

Таблица 2.5 — Основные технологические показатели по стадиям процесса

Основные технологические	Этерифика-тор	Линия подачи	Предполи-конденсатор	Поликонден-сатор
--------------------------	---------------	--------------	----------------------	------------------

показатели		олигомеров		
Степень поликонденсации, %	4–6	3–4	30–33	80–100
Степень этерификации, %	85–90	95	99,0	99,9
Интервал температуры, °С	270–302	270–289	279–298	278–298
Давление	1,05 бар	6 бар	30 мбар	1–2 мбар
Время пребывания, мин.	120 – 180	20	40	50

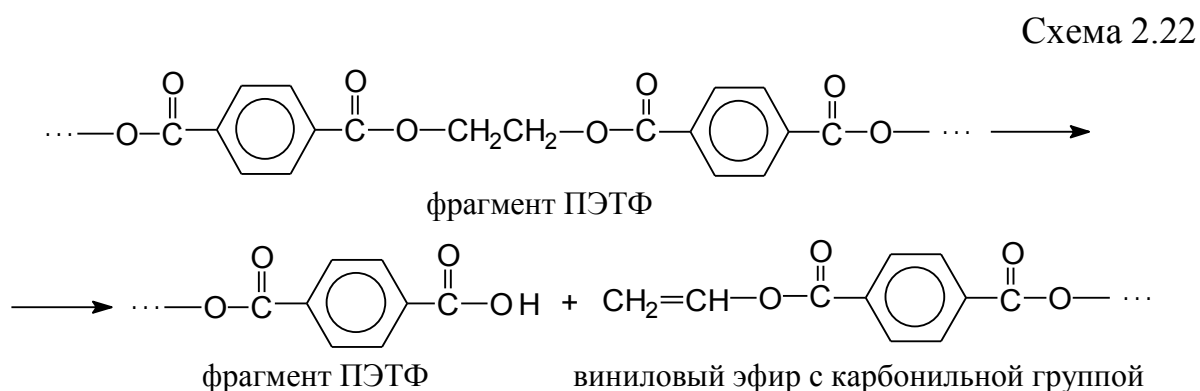
2.2.13 Побочные реакции на стадии завершающей жидкофазной поликонденсации

При завышении температуры начинают набирать скорость нежелательные побочные реакции. Ниже приведены описания некоторых из них.

Термическая деструкция без доступа кислорода

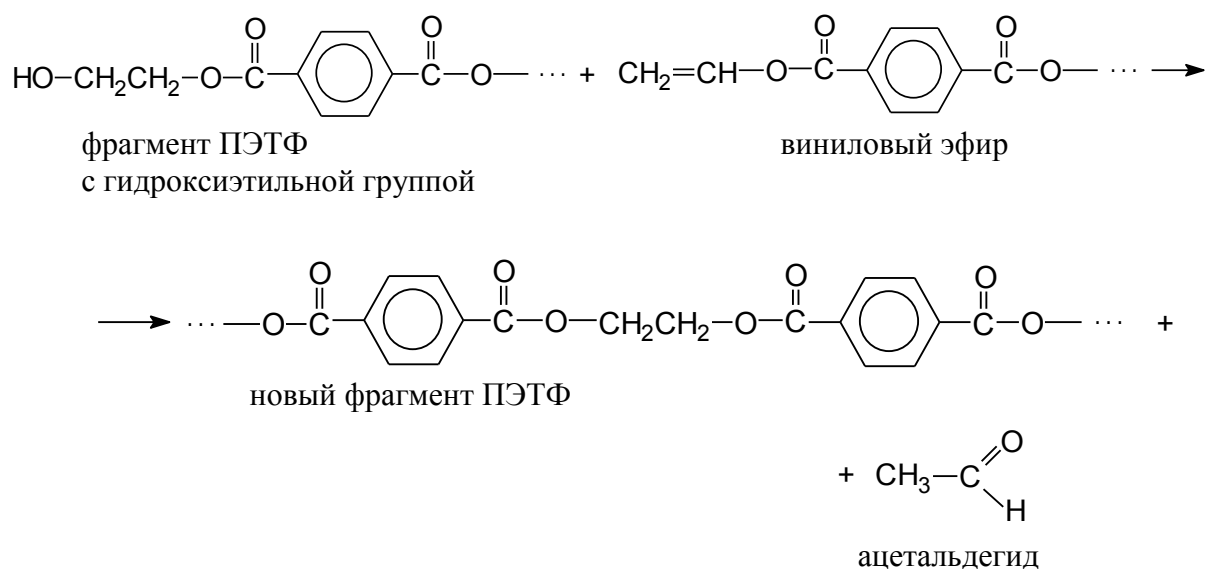
Вообще, термическое разложение органических веществ очень сложный процесс, и чем сложнее молекула, тем сложнее состав и ассортимент продуктов разложения. Химики-технологи часто называют этот процесс осмолением. И они правы, продукты разложения часто имеют тёмную, вплоть до чёрной окраску и очень сложный состав.

Термическая деструкция полиэфира в жёстких температурных условиях идёт с образованием винилового эфира по схеме 2.22.



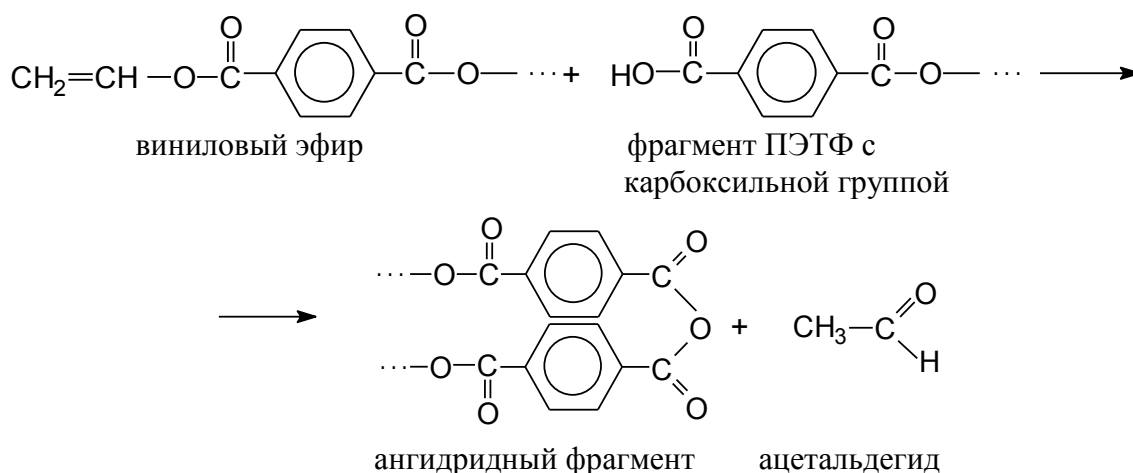
Двойная связь винилового эфира очень реакционноспособна и в условиях реакции быстро реагирует с другими эфирными группами с образованием нового фрагмента ПЭТФ и ацетальдегида. Реакция идёт по схеме 2.23.

Схема 2.23



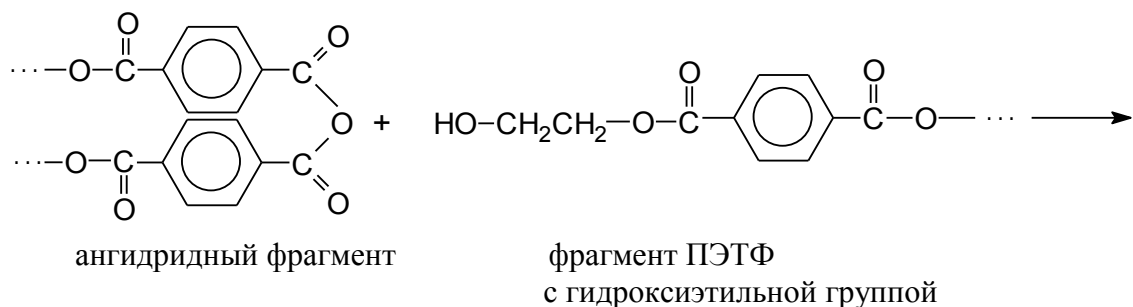
Возможно другое направление реакции с участием винилового эфира и ПЭТФ с карбоксильной концевой группой, которое протекает с образованием ангидрида и ацетальдегида (схема 2.24).

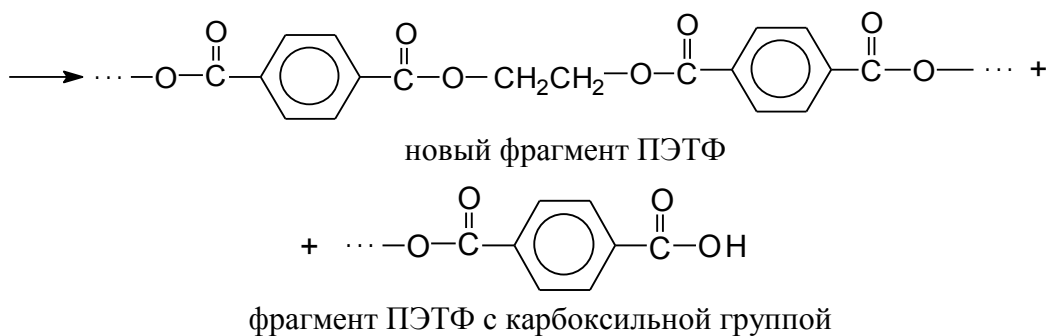
Схема 2.24



Образовавшийся ангидрид обладает хорошей реакционной способностью и быстро реагирует с гидроксипропильной группой другой молекулы полиэфира с образованием новой полимерной цепи (схема 2.25).

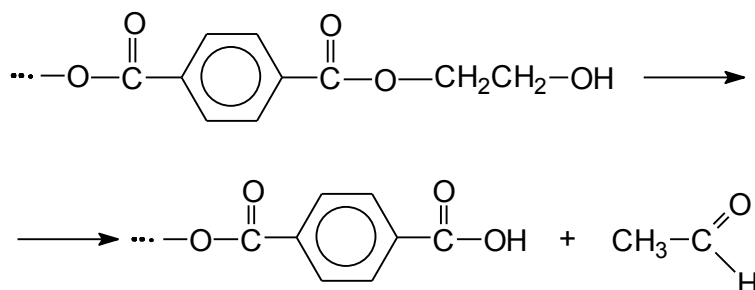
Схема 2.25





Реакция внутримолекулярного расщепления гидроксиэтильных групп полиэфира также приводит к образованию ацетальдегида и новых полимерных продуктов (схема 2.26).

Схема 2.26

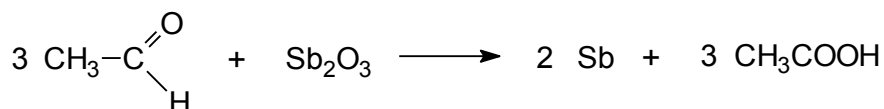


В результате протекания реакций термической деструкции образуются новые макромолекулы полиэфира, как правило, меньшей молекулярной массы, появляются новые карбоксильные группы и образуется крайне нежелательный побочный продукт – ацетальдегид.

Карбоксильные группы принимают участие в процессе этерификации, в результате чего происходит удлинение цепей полиэфира и образуется вода, которая разрушает полиэфир за счёт реакции гидролиза.

Ацетальдегид, образующийся в паровой фазе, быстро удаляется из зоны реакции с парами воды и ЭГ, а тот, который образуется в расплаве в результате термической деструкции, сравнительно медленно покидает расплав. При этом он участвует ещё в одной побочной реакции – восстановлении триоксида сурьмы до металлической сурьмы (схема 2.27).

Схема 2.27



Образующаяся сурьма вместе с другими побочными продуктами (фосфат сурьмы, продукты глубокой термической деструкции) осаждается на внутренних поверхностях аппаратов в виде плотного слоя чёрного цвета (аллотропная модификация сурьмы). Накопившись, слой отстаёт от стенок и

в виде крупных (до нескольких миллиметров) частиц выносятся из зоны реакции. Затем по ходу движения расплава частицы отложений задерживаются на свечевых фильтрах.

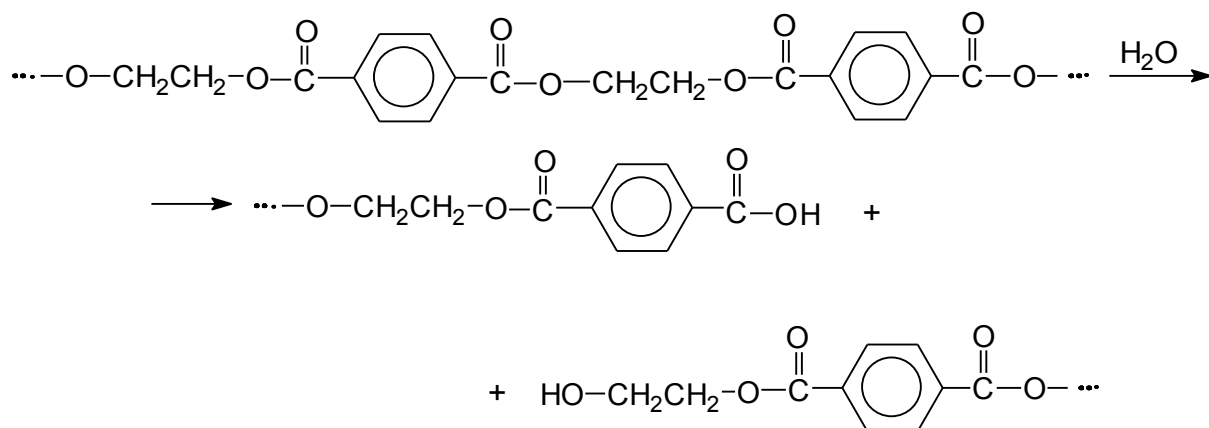
Гидролитическая деструкция

Поскольку ПЭТФ является сложным полиэфиром, то для него характерна реакция гидролиза. Но в обычных условиях из-за низкой температуры и крайне незначительной растворимости воды в нём реакция гидролиза со сколько-нибудь заметной скоростью не идёт. Вообще следует говорить не о растворимости, а об адсорбции воды на поверхности и транспорте вглубь массы полиэфира. При нагревании полиэфира, содержащего в массе следы воды, до 100–120°C начинается гидролиз с разрывом цепей макромолекул, образованием ТФК, её неполных эфиров и ЭГ. При 100–120°C скорость разрушения ПЭТФ в 5000 раз больше скорости термической деструкции при этой же температуре. Реакция гидролиза полиэфира существенно ухудшает свойства гранулята ПЭТФ. По этой причине не рекомендуется хранение товарного гранулята в условиях повышенной влажности и в контакте с водой.

Товарный гранулят ПЭТФ выпускается в виде гранул со средним весом 17–20 мг. Гранулы имеют форму эллиптического цилиндра иногда со скошенным срезом. Удельная поверхность гранулята ($g_{\text{ср}} = 17 \text{ мг}$) составляет 1,7984 м²/кг. При хранении в атмосфере со 100% влажностью воздуха ПЭТФ способен адсорбировать до 0,3% воды. Большая удельная поверхность гранулята способствует поглощению воды, которая от поверхности медленно диффундирует вглубь полимера.

Содержащуюся в грануляте воду очень трудно удалить. В процессе сушки удаляется поверхностная влага. Для удаления воды из массы полиэфира требуется длительный нагрев, который инициирует реакцию гидролиза, приводящую к гидролитической деструкции ПЭТФ (схема 2.28).

Схема 2.28



В условиях переработки и выпуска изделий из ПЭТФ они часто рвутся и лопаются из-за потери качества полиэфира в результате гидролитической деструкции.

2.2.14 Фильтрация расплава полиэтилентерефталата

Расплав ПЭТФ, поступающий на грануляцию из реактора–поликонденсатора, содержит механические примеси, которые необходимо отфильтровать. В состав примесей входят сурьма и её соли, соли кобальта (в случае применения тонера), продукты термической деструкции полиэфира, гелеобразный полиэфир.

Как уже писалось выше, сурьма и соли сурьмы и кобальта, образующиеся в качестве побочных продуктов на стадиях поликонденсации, откладываются на внутренних поверхностях оборудования. Вместе с солями сурьмы и кобальта на стенках и внутренних конструкциях реакторов там, где отсутствует механическое воздействие вязкого расплава на поверхность, зависает некоторое количество полиэфира. Находясь длительное время без движения и при высокой температуре, он начинает термически разлагаться и, в конце концов, осмоляется и подвергается глубокой карбонизации. Его образуется немного, но его нужно удалять. По мере накопления отложений они отслаиваются, дробятся мешалкой поликонденсатора и зубьями шестерённого насоса и выталкиваются в расплавопровод на стадию фильтрации.

Эти три вида отложений являются твёрдыми частицами и особенных проблем в процессе фильтрации не вызывают.

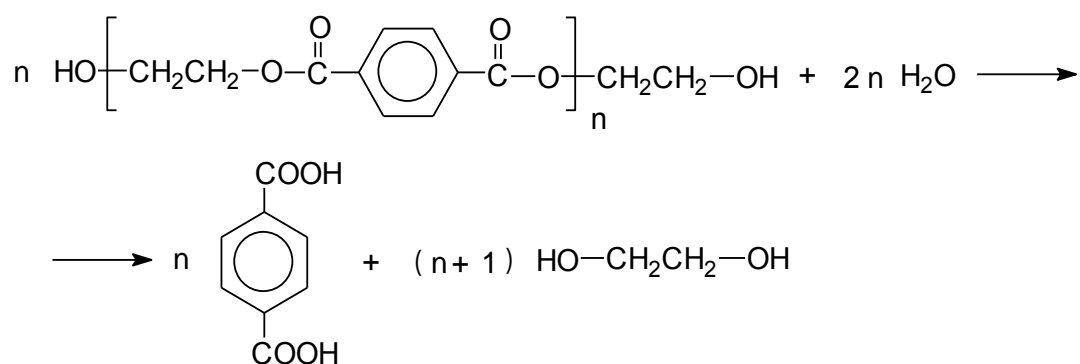
Другое дело гелеобразные продукты, в образовании которых в первую очередь участвуют виниловые полиэферы, возникающие в результате термической деструкции ПЭТФ (разд. 2.2.13). Гелеобразный трёхмерный полимер в виде хлопьев образуется в результате поперечных сшивок макромолекул. Гель ухудшает качество основного продукта и его необходимо удалять. Так как гель представляет собой образование коллоидного типа, его фильтрация сильно затруднена. Откладываясь на поверхности фильтрующих элементов, гель образует слой, который препятствует процессу фильтрации. Это выражается в повышении давления на входе на фильтр. В результате приходится переключаться на резервный аппарат, а забитый примесями фильтр демонтировать и отправлять на чистку. Нет нужды писать о том, насколько это длительная и трудная операция.

2.2.15 Грануляция полиэтилентерефталата

Отфильтрованный расплав ПЭТФ поступает на грануляцию. Для того чтобы получить аморфный застеклованный полиэфир, его нужно быстро охладить. Этого можно достичь орошением горячих струй водой. Теплопроводность ПЭТФ довольно низка — 0,14 Вт/(м·К), поэтому охлаждается до нетекучего состояния в первую очередь только наружный слой струй. Внутри струи полиэфир остаётся достаточно горячим, чтобы быть эластичным. В таком состоянии струи подаются под ножи гранулятора.

Орошение струй расплава, имеющих температуру на выходе из отверстий фильер более 290°C, немедленно вызывает гидролиз полиэфира. В результате реакции происходит расщепление макромолекул на короткие фрагменты, имеющие в своём составе карбоксильные группы, и в конечном счете на ТФК и этиленгликоль (схема 2.29).

Схема 2.29



Среди продуктов гидролиза полиэфира были обнаружены также следы циклических олигомеров, в частности, тримера. Больше всего циклических олигомеров обнаружено в отложениях в непосредственной близости от отверстий фильер. Все образующиеся продукты были обнаружены, проанализированы и идентифицированы.

Так как процесс орошения идёт быстро, прореагировать с водой успевает только поверхностный мономолекулярный слой полиэфира. При температуре застывания полиэфира вода не успевает проникнуть вглубь полимера. Продукты гидролиза смываются водой, застывшие струи режутся на гранулы, которые быстро высушиваются. В результате качество аморфного гранулята практически не меняется.

В таблице 2.6 приведены характеристики производимого аморфного ПЭТФ.

Таблица 2.6 — Характеристики производимого аморфного ПЭТФ

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Прозрачные гранулы без посторонних включений
2. Характеристическая вязкость, дл/г, не менее	0,59

3. Массовая доля ацетальдегида, мг/кг, не более	150
4. Массовая доля воды, %, не более	0,4
5. Температура плавления, °С*, не ниже	247
6. Мольная доля карбоксильных групп, моль/кг, не более	45
7. Масса 100 гранул, грамм, не более	2,2
8. Цвет: – величина L*, не менее – величина b*, не более	60 0
*Определяется дифференциально–термическим методом на дифференциальном сканирующем калориметре DSC–823°. Более подробно свойства производимого на ОАО «Полиэф» сложного полиэфира показаны в Приложении Г.	

2.3 ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

ПЭТФ является полимером, способным существовать как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, при этом переходы из одного состояния в другое проявляются исключительно чётко, что является отличительной чертой этого полиэфира. Здесь следует пояснить, что полиэфир может существовать в собственно *кристаллическом состоянии*, когда из его массы, чаще на поверхности, возникают упорядоченные структуры с трёхмерной кристаллической решёткой. Другое кристаллическое состояние характеризуется существованием упорядоченных укладок макромолекул полиэфира, но без характерных для истинных кристаллов признаков – это так называемое *кристаллическое состояние*. Далее по тексту термины *кристаллическое* и *кристаллическое* состояние будут использоваться в соответствии с приведённой выше характеристикой полиэфира.

Молекулы ПЭТФ линейны, и для них характерна регулярность расположения функциональных групп. Такое строение макромолекул определяется высокой молекулярной симметрией исходных мономеров – ТФК и ЭГ. Полимер, полученный только из них (гомополимер), тем не менее, по ряду характеристик (хрупкость, низкая эластичность, способность к вытягиванию и т. п.) не подходит для производства изделий из него, например тары. Поэтому при производстве ПЭТФ используют дополнительные компоненты — изофталевую кислоту (ИФК) и диэтиленгликоль (ДЭГ), нарушающие регулярность строения полиэфира и придающие ему требуемые эксплуатационные свойства.

2.3.1 Структура полиэфира в твёрдом состоянии

Полиэфир в расплавленном состоянии внешне похож на вязкую жидкость, но многие характерные признаки жидкости у него выражены не

явно или отсутствуют. Например, при течении по трубам полиэфир не переходит в турбулентное состояние, характерное для маловязких жидкостей, при истечении из отверстий макромолекулы стремятся занять положение вдоль оси движения. Полиэфир не имеет точки кипения и не образует системы жидкость–насыщенный пар. Поэтому правильнее называть это состояние полиэфира *расплавом*.

При быстром охлаждении расплава ПЭТФ, например, водой, полиэфир получается прозрачным. Большая скорость охлаждения не даёт возможности перестроиться цепям макромолекул в упорядоченные структуры и они остаются в беспорядочном состоянии, называемом *аморфным*. Отсутствие упорядоченных структур, зародышей процесса кристаллизации, делает аморфный полиэфир прозрачным. При медленном охлаждении расплавленного состояния или при нагревании аморфного полиэфир вначале становится липким, затем кристаллизуется, теряет прозрачность, становится твёрдым. Потеря прозрачности и помутнение полиэфира при кристаллизации является типичным признаком возникновения сферолитных структур, рассеивающих свет во всех направлениях. Это придаёт полимеру белый цвет.

Сферолиты, это образования в объёме полиэфира, в которых возникают упорядоченные в пространстве структуры. Молекулярные цепи в них выстраиваются в виде параллельных или складчатых образований, имеющих выраженные признаки кристаллов. Такие образования называются *кристаллитами*. На рис. 3.1 изображены типы предполагаемых структур кристаллитов ПЭТФ.

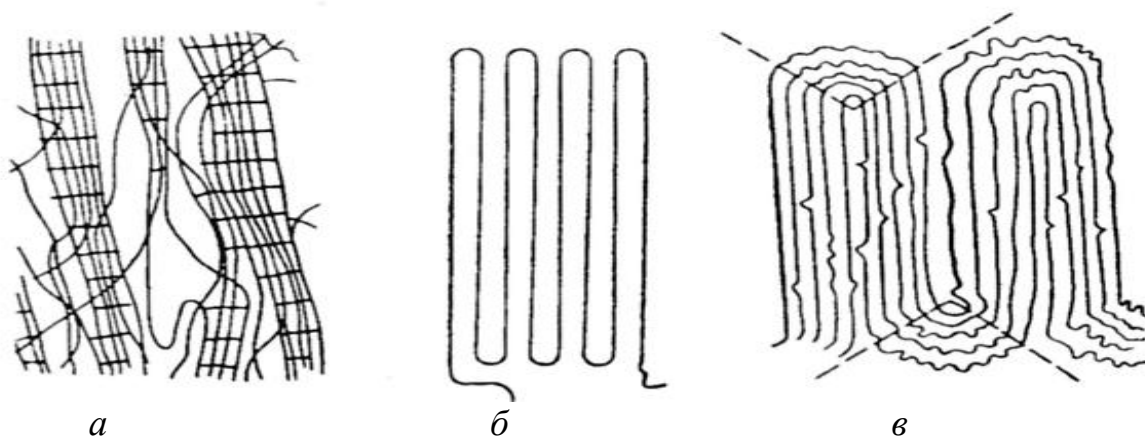


Рис. 3.1. Типы структур кристаллитов ПЭТФ. *а* – бахромчатые фибриллы; *б* – складчатые ламели; *в* – меандровая структура (пунктиром выделены области аморфных участков).

В монографии рассмотрена температурная последовательность процесса кристаллизации от 50 до 240 °С для аморфного полиэфира. Несмотря на то, что для гранулята ПЭТФ, модифицированного изофталевой кислотой и диэтиленгликолем, значения температур перехода несколько

отличаются от приведённых, процесс кристаллизации идёт в такой же последовательности (см. Приложение А):

51°C – область начала расстекловывания, переход в эластичное состояние: возрастает подвижность отдельных участков макромолекул (сегментов), взаимного перемещения макромолекул ещё нет, поэтому заметного протекания процесса кристаллизации ещё не наблюдается;

83°C – начинается образование кристаллитов;

108°C – происходит образование бахромчатых фибрилл, но процесс кристаллизации ещё не достаточно активен, в процессе кристаллизационного упорядочения участвуют только ближайшие соседние звенья аморфных областей;

150°C – происходит образование чёткой кристаллической структуры, состоящей из складчатых ламелий.

Наиболее благоприятной является меандровая структура, в которой достигается максимальная кристалличность полиэфира. В этом состоянии аморфными остаются в основном места изгибов пучков макромолекул.

2.3.2 Стеклование

Стеклованием полимеров называется непрерывный переход полимера при охлаждении из структурно-жидкого в твёрдое аморфное состояние. Температура, при которой структура жидкого полимера при охлаждении фиксируется, называется *температурой стеклования*.

Стеклообразное состояние полимера термодинамически нестабильно, но практически весьма устойчиво. Полиэфир в стеклообразном состоянии может существовать неопределённо длительное время. При температуре стеклования изменяются коэффициент расширения, удельная теплопроводность, сжимаемость, теплоёмкость, модуль эластичности, диэлектрические и многие другие свойства. Температура стеклования не является вполне точной константой. Её величина зависит от состояния образца, скорости его нагревания и способа обработки (табл. 2.7).

Таблица 2.7 — Влияние степени кристалличности полиэфира на его температуру стеклования

Состояние полимера	Степень кристалличности, %	Температура стеклования, °C
Аморфный	2 – 2,5	81
Кристаллический:		
– неориентированный	48	100
– ориентированный	65	125

Большое значение температуры стеклования кристаллического полиэфира связано с тем, что макромолекулы частью своей длины молекулярных цепей включаются в ламелярные и другие упорядоченные образования, что ограничивает подвижность других фрагментов макромолекул. В модифицированных полимерах, имеющих в своём составе дигликолевые фрагменты и изомерные ароматические кольца, значения температуры стеклования будут ниже, чем у волоконного полиэфира, имеющего классическое строение полиэтилентерефталата. Большое влияние на температуру стеклования оказывает молекулярная масса полиэфира (табл. 2.8).

Таблица 2.8 — Влияние средней молекулярной массы сложного полиэфира на его температуру стеклования

Молекулярная масса, $M \cdot 10^3$	11,5	16,0	22,0	29,0
Температура стеклования, °С	65 – 96	59 – 95	51 – 95	51 – 95

Процесс стеклования происходит при охлаждении полиэфира, в результате которого он переходит из эластичного состояния в состояние, при котором подвижность молекул сменяется колебаниями их сегментов (частей полимерных цепей). Обратный процесс называется *расстекловыванием*.

При температурах ниже температуры стеклования в аморфном ПЭТФ происходит постепенное упорядочение структуры, и формируются крупные надмолекулярные образования. Внутри этих образований пачки макромолекулярных цепей сближаются, а в межструктурных участках происходит некоторое разрыхление полимера. Кристаллизации по механизму образования сферолитов при этом не происходит. При длительном (в течение полутора–двух лет) хранения при температуре 20–25°С на поверхности гранул полиэфира появляются *дендриты* и монокристаллы – истинные кристаллические образования. После нагрева и выдержки при температуре 50°С в течение одного месяца дендриты исчезают, а вместо них образуются сферолиты. Структура же в целом остаётся аморфной.

2.3.3 Кристаллизация

Инициаторы процесса кристаллизации

Процесс кристаллизации полиэфира состоит из двух основных стадий – стадии формирования первичных зародышей и последующего роста кристаллов, образовавшихся на них. Зародышами кристаллизации могут служить любые микронеоднородности – агрегаты макромолекул, сохраняющиеся в расплаве при температуре выше температуры плавления, посторонние микровключения – *нуклеирующие агенты* (микрочастицы сурьмы, пыль продуктов коррозии, продукты восстановления тонеров и другие). В массе аморфного полиэфира всегда присутствуют образования,

близкие по своему строению к кристаллическим. Их содержание в массе полиэфира достигает 2–2,5% масс.

На всех микронеоднородностях возникают и начинают рост сферолиты. Рост сферолитов продолжается до тех пор, пока фронт растущего кристаллического образования не столкнётся с фронтом соседнего растущего кристалла. Скорость роста сферолитов возрастает с понижением температуры, и достигает максимума примерно в середине между температурами плавления и стеклования, затем падает вследствие снижения подвижности полимерных цепей.

На рис. 2.10 представлена зависимость времени полупревращения аморфной фазы в кристаллическую от температуры. Видно, что максимальная скорость кристаллизации находится в интервале 190–200°C (более точно 196°C). При температуре 195–196°C время кристаллизации аморфного ПЭТФ до степени кристалличности 38–41% составляет 40–60 с. В этом же интервале температуры практически прекращается образование новых зародышей кристаллизации, т.к. все микровключения уже образовали сферолиты, которые, разрастаясь, заняли весь объём полимера.

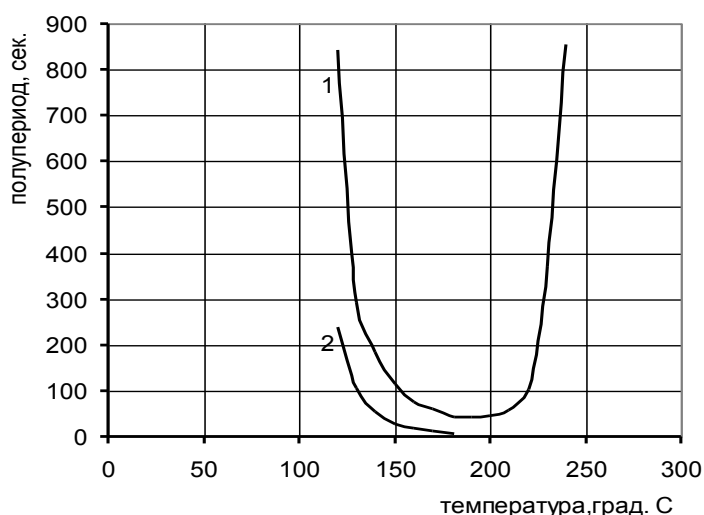


Рис. 2.10. Зависимость времени полупревращения аморфного ПЭТФ в кристаллический от температуры кристаллизации: 1 – время полупревращения (полупериод) аморфного ПЭТФ в кристаллический, с; 2 – индукционный период, с.

Хорошо видно, что с увеличением температуры от 120 до 190°C скорость процесса кристаллизации растёт. Полиэфир выходит из аморфного состояния, расстекловывается, молекулы ПЭТФ приобретают подвижность и легко складываются в упорядоченные структуры, которые являются центрами кристаллизации. За этот период времени снижается и сходит на нет индукционный период, характеризующийся возникновением и ростом зародышей кристаллов до критических размеров. В интервале температур 190–220°C скорость кристаллизации достигает максимума и меняется незначительно. Но при 230°C и выше скорость кристаллизации начинает вновь понижаться.

Степень кристалличности полиэфира также достигает максимального значения в интервале 195–215°C. При температуре выше 220°C максимально достижимая степень кристалличности начинает несколько понижаться (рис. 2.11).

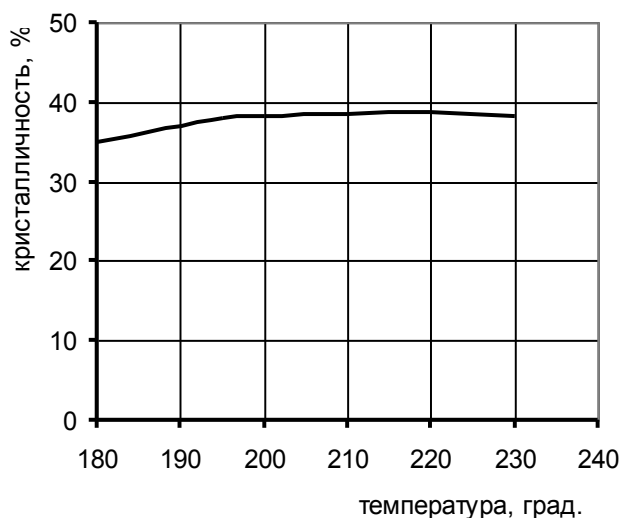


Рис. 2.11. Зависимость степени кристалличности от температуры (время нагрева 5 мин).

Дальнейшее повышение температуры резко снижает скорость процесса. Это объясняется тем, что состояние полиэфира приближается к интервалу температуры, в котором начинается его плавление. И, наконец, при определённой температуре процесс достигает точки инверсии фаз (230 – 235°C). При этой температуре скорость кристаллизации и скорость распада кристалличной фазы уравниваются (см. Приложение А). В расплавленном полиэфире ещё могут возникать и кратковременно существовать упорядоченные микроструктуры (ассоциаты), но процесса кристаллизации они уже не вызывают. Полностью эти ассоциаты исчезают только при 290°C.

Скорость кристаллизации полиэфира и размер сферолитов зависит от концентрации микрочастиц сурьмы, фосфатов и прочих нерастворимых в расплаве материалов – нуклеирующих частиц. Чем выше концентрация нуклеирующих частиц, тем больше скорость кристаллизации и меньше размер сферолитов. Это объясняется тем, что образование в массе полиэфира большого количества зародышей приводит к возникновению большого числа очень мелких кристаллов, не имеющих достаточного пространства для роста. Известно, что чем меньше размер сферолитов, тем лучше физико-механические свойства полиэфира.

Особенно значительное влияние на процесс кристаллизации оказывают инородные микровключения. К таковым относятся микрочастицы сурьмы и особенно фосфаты сурьмы и кобальта.

На практике процесс кристаллизации ПЭТФ в виде гранулята разделён на две стадии. На первой, которая проводится в режиме псевдооживления в токе нагретого азота, гранулят освобождается от мелкодисперсного полиэфира (пыли) и проходит предварительную кристаллизацию.

Предварительная кристаллизация аморфного ПЭТФ, полученного по технологии с использованием диацетата кобальта (II) тетрагидрата в качестве тонера, идёт в три раза быстрее, чем аналогичного, полученного без тонера. На рис. 2.12 показана зависимость степени кристалличности гранулята ПЭТФ от времени нагрева при температуре 195°С.

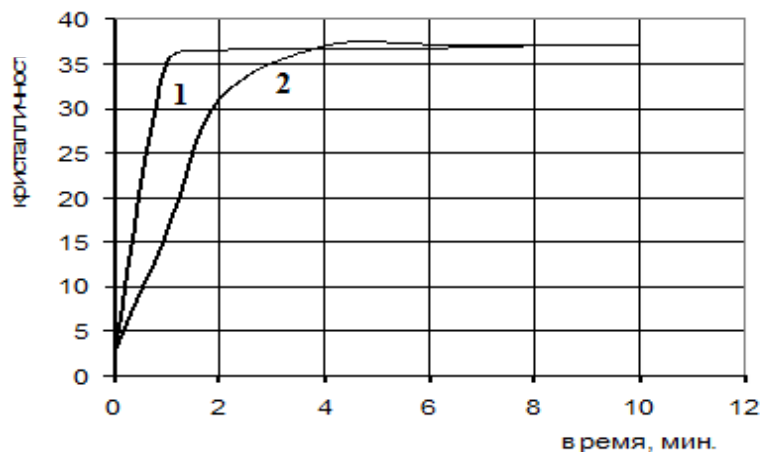


Рис. 2.12. Зависимость степени кристалличности от времени нагревания гранул аморфного ПЭТФ при 190°С: 1 – диацетат кобальта (II) тетрагидрат; 2 – синтетические красители (см. п. 2.5).

Хорошо видно, что гранулы ПЭТФ, полученные с применением в качестве тонера ацетата кобальта достигают степени кристалличности 38–41% в 4 раза быстрее, чем гранулят, полученный с использованием в качестве тонера синтетических красителей.

Такая разница объясняется тем, что в составе аморфного гранулята, полученного по первому варианту, имеются основные и полные соли фосфата кобальта в виде коллоидных частиц размером менее 0,5 мкм (микровключения), которые не задерживаются фильтрами. Эти частицы являются центрами кристаллизации, на которых возникают зародыши кристаллов (ассоциаты). Концентрация их достаточно велика и процесс кристаллизации идёт быстро.

Гранулят, полученный с использованием красителей, которые хорошо растворимы в расплаве ПЭТФ, содержит значительно меньше микровключений. Это в основном коллоидные частицы элементарной сурьмы, образующиеся в результате восстановления триоксида сурьмы ацетальдегидом. Основная часть продуктов восстановления задерживается фильтрами на расплавопроводах, некоторая часть коллоидных частиц выносится с фильтратом расплава.

Таким образом, скорость процесса на стадии предварительной кристаллизации зависит от концентрации микровключений (нуклеирующих частиц).

Завершающая стадия процесса кристаллизации

Главной отличительной особенностью второй стадии является малая скорость кристаллизации. Если на первой стадии степень кристалличности 38–41% достигается за 1–4 минуты, то на второй стадии дополнительные 4–5% достигаются за 1 час.

На первой стадии очень быстрый рост сферолитов заканчивается, когда их фронты роста смыкаются. Части объёма между сферолитами и образующими их кристаллитами (фибриллы, ламелии и меандровые) остаются аморфными.

Сферолиты и кристаллиты соединены между собой макромолекулами полиэфира. Это так называемые *проходные макромолекулы* (рис. 2.13).

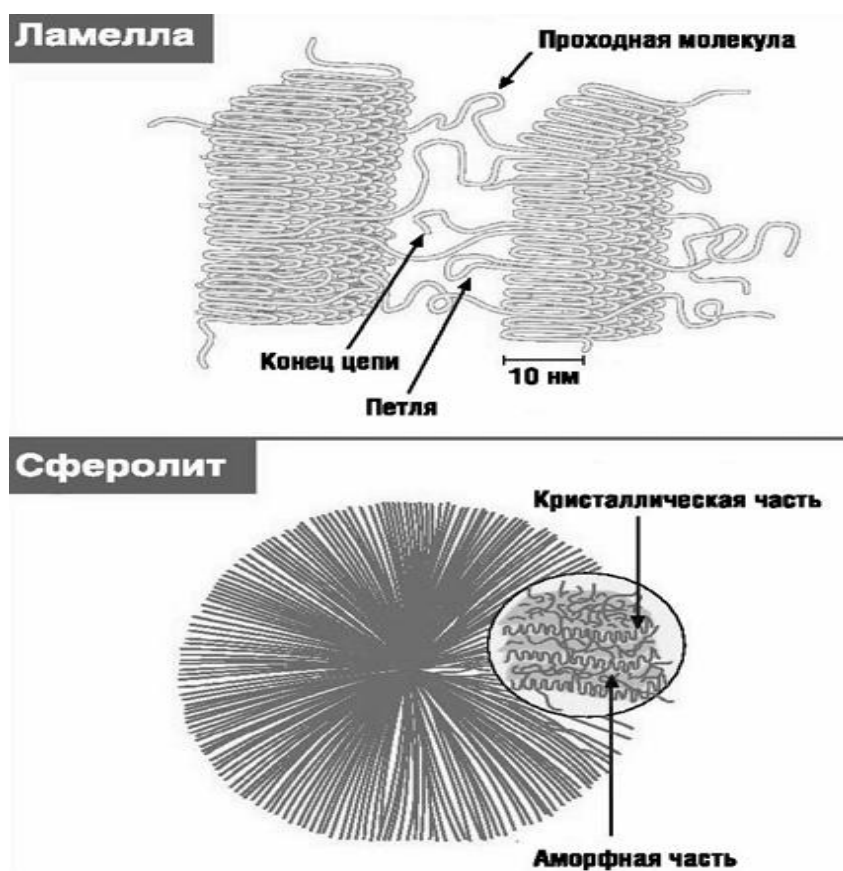


Рис. 2.13. Схематическое изображение структуры полиэфира в процессе кристаллизации.

Аморфная фаза представляет собой хаотично сплетённые между собой цепи макромолекул полиэфира. Их дальнейшая самопроизвольная кристаллизация практически невозможна. Однако, длительное нагревание всё-таки приводит к некоторому росту степени кристалличности (рис. 2.14).

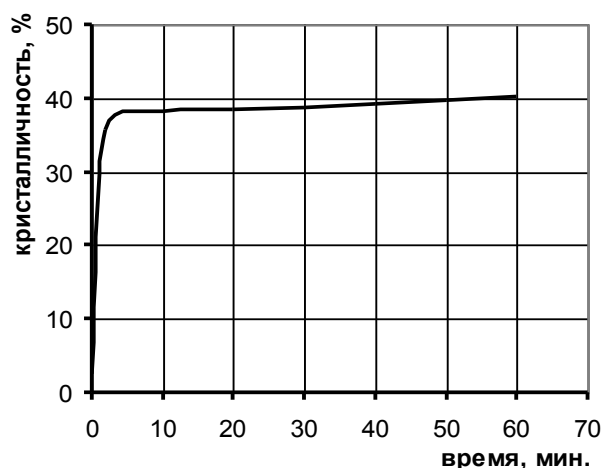


Рис. 2.14. Зависимость степени кристалличности от времени нагрева (температура 195⁰С).

Из рисунка 2.14 видно, что уже через две минуты степень кристалличности достигает 38,3% и далее незначительно увеличивается. Нагрев выше 220⁰С заметно понижает степень кристалличности из-за начинающегося сказываться процесса плавления.

Механизм медленной кристаллизации несколько иной, чем на первой стадии. Нагрев гранулята на стадиях кристаллизации инициирует реакцию поликонденсации, в результате чего выделяется ЭГ, который сразу же стремится покинуть массу гранулы. Хаотично сплетённые между собой цепи проходных макромолекул аморфных участков полиэфира представляют серьёзное препятствие для молекулы ЭГ. Самостоятельно цепи макромолекул разойтись не могут.

Рассмотрим механизм медленной кристаллизации. Допустим, имеются две цепи макромолекул АВ и ВГ, образующих между собой петлю в точке Д (рис. 2.15).

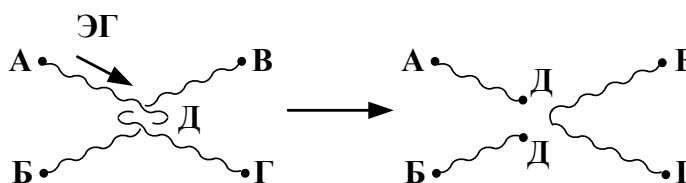


Рис. 2.15. Схема расщепления цепей макромолекул под действием ЭГ (гликолиз).

Продвигающаяся вдоль одной из цепей молекула ЭГ достигает точки их соприкосновения Д (или минимального расстояния сближения) и вступает в реакцию гликолиза полиэфира. В результате реакции одна из цепей расщепляется, образуя две более короткие цепи АД и БД. Молекула ЭГ может расщепить только одну из цепей полиэфира, как следует из уравнения реакции гликолиза ПЭТФ. Освободившаяся цепь ВГ и новые АД и БД

расходятся и принимают участие в процессе кристаллизации и поликонденсации. Процесс кристаллизации медленно, но продолжается.

2.3.4 Плавление полиэфира

ПЭТФ имеет молекулярную массу 29–30 тыс. ед. Данный полиэфир не имеет строго постоянной точки плавления, а переходит в жидкое состояние в интервале температур 220–246°C (для модифицированного ДЭГ и ИФК). Измеренная дифференциально-термическим методом температура плавления равна 246°C.

Высокое значение температуры плавления можно объяснить наличием в составе полиэфира ароматического фрагмента с симметричным строением. Строение полиэфира, которое препятствует свободному вращению вокруг большинства связей, за исключением С–С связи гликолевого фрагмента, также способствует повышению температуры плавления. Доказательством этому предположению служит то, что при введении в состав полиэфира диэтиленгликолевого фрагмента и ароматического кольца ИФК происходит снижение температуры плавления. Даже относительно небольшая доля этих фрагментов в составе полиэфира ($1,5 \pm 0,2$ % ДЭГ и $1,7 \pm 0,2$ % ИФК) снижает температуру плавления с 265–270°C до 243–246°C.

Если бы полиэфир обладал совершенной кристаллической структурой, то переход в расплавленное состояние носил бы чёткий характер. Наличие в составе полиэфира аморфной и кристаллической фаз расширяет интервал температуры плавления. Этому же способствует наличие в составе кристаллической фазы различных по пространственному строению упорядоченных структур. Появление и взаимные переходы таких структур хорошо прослеживаются по данным термографического анализа.

Плавлению полиэфира в аморфном состоянии предшествует процесс кристаллизации. В точке инверсии фаз (230–232°C) скорости образования и термического разрушения кристаллической фазы уравниваются. При дальнейшем нагревании полиэфир плавится и приобретает текучесть. Температура плавления мало зависит от длины макромолекул. На рис. 2.16 графически показана зависимость температуры плавления от степени поликонденсации.

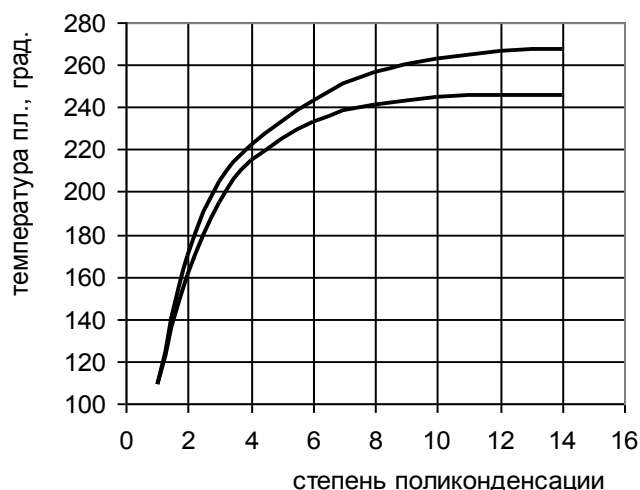


Рис. 2.16. Зависимость температуры плавления полиэфира от степени поликонденсации. Верхняя кривая – исходный ПЭТФ; нижняя кривая – ПЭТФ, модифицированный ДЭГ (1,5 %) и ИФК (1,7 %).

Из приведённого графика видно, что полиэфир со степенью поликонденсации до 12 имеет чётко выраженную зависимость температуры плавления от длины полимерной цепи. При большей длине цепей температура плавления практически не меняется.

Дальнейшее нагревание приводит к снижению вязкости расплава. При температуре 295°C в расплаве уже отсутствуют упорядоченные ассоциаты из макромолекул и начинаются необратимые процессы термической деструкции. При температуре 300–305°C термодеструкция полиэфира приводит к началу необратимых изменений строения и свойств полимера.

2.4 ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В процессе кристаллизации аморфного ПЭТФ параллельно основному процессу идёт реакция поликонденсации, в результате которой степень поликонденсации полиэфира n возрастает с 80–100 до 160 и выше. Химизм и механизм реакции существенно не меняются и остаются такими же, что и на стадиях жидкофазной поликонденсации. В результате реакции происходит рост длины макромолекул полиэфира и выделяется ЭГ.

Существенным отличием от жидкофазного варианта реакции является отсутствие перемешивания в массе полиэфира и крайне низкая скорость удаления из массы этиленгликоля. Диффузия ЭГ из глубины массы полиэфира на поверхность гранул сопровождается реакцией гликолиза макромолекул, изменением их укладки в сферолитах.

На поверхности гранул развиваются процессы олигомеризации, которые сопровождаются образованием мелкодисперсного полиэфира. Значительные механические нагрузки приводят к различным видам деформации гранул ПЭТФ. Настоящая глава содержит сведения по

механизмам возникновения перечисленных процессов и рекомендации по их устранению.

2.4.1 Конденсация полиэтилентерефталата в твёрдой фазе

Уже на стадии предварительной кристаллизации в «кипящем слое» и кристаллизации в движущейся массе гранулята ПЭТФ развивается реакция поликонденсации. На второй стадии кристаллизации температура повышается до 208–212°C, и процесс поликонденсации идёт уже с достаточно большой скоростью. На рис. 2.17 представлена зависимость убыли веса гранулята от времени нагрева при 212 °С. Видно, что максимальная скорость выделения ЭГ наблюдается в течение первого часа нагрева.

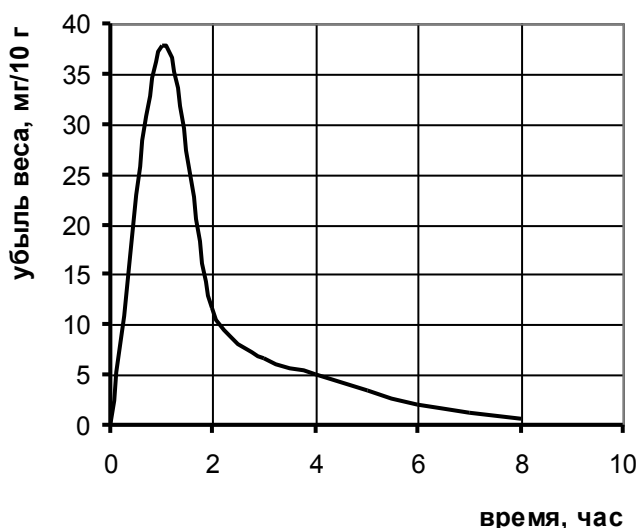


Рис. 2.17. Зависимость убыли веса гранулята от времени нагрева при 212°C.

В начале процесса твердофазной поликонденсации концентрация гидроксиэтильных окончаний макромолекул в массе полиэфира достаточно велика и приблизительно может быть оценена по значению карбоксильного числа в аморфном продукте. На каждую карбоксильную группу приходится в среднем 3–4 гидроксиэтильных группы, т.е. при значении карбоксильного числа 40–45 мг-экв/кг концентрация гидроксиэтильных групп составит 160–180 мг-экв/кг. При такой концентрации и достаточно высокой температуре гидроксиэтильные окончания цепей макромолекул, находящиеся в постоянных колебательных движениях (особенно маятниковых колебаниях концевых фрагментов), оказываются в зонах взаимной доступности. Это приводит к акту реакционного взаимодействия, сопровождающемуся ростом цепи макромолекулы и выделением молекулы ЭГ.

В статических условиях в массе полимера возможно отщепление не только ЭГ, но и дигликолевых моно- и полиэфиров. Последние не имеют

возможности диффундировать внутри твёрдого полиэфира из-за большой молекулярной массы и в результате обратной реакции вновь конденсируются. Взаимодействия гидроксильных групп происходят одновременно во всей массе полиэфира, в результате концентрация ЭГ в объёме полиэфира растёт. В отличие от короткоцепных молекул полиэфира ЭГ способен диффундировать к поверхности частицы полимера и покинуть её при высокой температуре, удаляясь из зоны реакции с потоком горячего азота.

Процесс вывода ЭГ из полимера зависит от концентрации его в полиэфире и в газовой фазе. Константу скорости к данному процессу можно выразить формулой (1).

$$k = k_i ([C]_{гф} / [C]_{тф}) \quad (1)$$

где k_i – коэффициент, зависящий от скорости химической реакции поликонденсации, характера и скорости диффузии ЭГ в массе полимера и от скорости обратимого процесса покидания ЭГ поверхности частиц полимера;

$C_{гф}$ – концентрация ЭГ в газовой фазе;

$C_{тф}$ – концентрация ЭГ в твёрдой фазе.

Поскольку концентрация ЭГ в газовой фазе $C_{гф}$ при большом потоке азота крайне мала и стремится к минимуму, скорость диффузии можно приблизительно считать пропорциональной концентрации ЭГ в твёрдой фазе, то есть в массе полиэфира. Время покидания ЭГ массы полиэфира зависит от размера частиц. Из более мелких частиц этиленгликоль удаляется быстрее, следовательно, в них процесс поликонденсации заканчивается раньше.

Упорядоченная укладка ламелярных структур способствует движению молекул этиленгликоля, связанных с молекулами полиэфира относительно слабыми водородными связями и силами межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса), вдоль цепей макромолекул. Движение молекул ЭГ перпендикулярно цепям макромолекул в ламелярных структурах также возможно за счёт переориентации водородных связей с одной цепи на близлежащую параллельную.

В аморфных областях кристаллического полиэфира такой механизм движения молекул ЭГ затруднён. Цепи макромолекул в таких областях взаимно расположены хаотично, отчасти в спутанном состоянии. Продвижение молекул ЭГ через такие области сопровождается частыми актами гликолиза полиэфира, которые способствуют снижению уровня хаотичности аморфных областей. Макромолекулы расщепляются, приходят в более упорядоченное состояние и вновь конденсируются с взаимно доступными реакционными центрами. Акты гликолиза происходят и в кристаллитах, но очевидно более редко. Из сказанного можно предположить, что скорость передвижения и выход из зоны реакции молекул этиленгликоля в кристаллических упорядоченных областях полиэфира выше, чем в аморфных. Учитывая, что реакция поликонденсации обратима, можно

сделать вывод – кристаллическое состояние полиэфира способствует реакции поликонденсации.

Двигаясь к периферии, молекулы ЭГ меняют направление движения, реагируют с карбоксильными группами, если они встречаются на пути следования. Образующаяся молекула воды гидролизует полиэфир с образованием новых молекул. К поверхности раздела фаз, куда стремится молекула, выходит этиленгликоль вторичного и вообще *i*-того происхождения. Поскольку поликонденсация идёт во всём объёме полиэфира, единственным путём выхода ЭГ является поверхность раздела фаз. За счёт ухода молекул с поверхности гранул образуется градиент концентраций, который является направляющим фактором движения молекул ЭГ к поверхности гранул.

Образовавшийся и достигший поверхности гранулы ЭГ должен испариться и уйти с потоком азота из зоны реакции. На практике всё происходит несколько иначе. Скорость испарения ЭГ с поверхности гранул меньше, чем скорость диффузии из объёма гранул к их поверхности. В результате этиленгликоль начинает накапливаться на поверхности, образуя так называемый пограничный слой. При температуре 208–212°C ЭГ вступает в реакцию гликолиза ПЭТФ, что приводит к расщеплению макромолекул до олигомеров. Поверхность гранул покрывается тонкой плёнкой расплава олигомеров. Реакция гликолиза обратима и часть ЭГ находится в свободном состоянии. Набегающий поток горячего азота испаряет и уносит ЭГ, сдвигая равновесие реакции гликолиза в сторону образования полиэфира. Продукт при этом может комковаться. Завышение температуры способствует этому процессу. Постепенно реакция заканчивается (6–8 ч) и гранулы приобретают товарный вид.

При поступлении на стадию твёрдофазной поликонденсации аморфного гранулята со степенью поликонденсации 80–100 и не содержащего свободного ЭГ и воды в своём составе, процесс удаления ЭГ и комкование гранулята не вызывает слипаний. Образующиеся комья легко разрушаются в однородный гранулят.

При поступлении аморфного гранулята со степенью поликонденсации менее 80 картина заметно меняется в худшую сторону. На поверхности гранул образуется довольно толстый пограничный слой раствора олигомеров, и по мере продвижения массы гранулята он не успевает отдать весь этиленгликоль. Скомковавшаяся масса плохо пропускает азот. В массе гранулята образуются каналы, по которым уходит без выполнения своих функций большая часть азота. Масса гранулята при движении надвигается на кронштейны термопар, деформируя их. На поверхности кронштейнов налипают и застывают полужидкий раствор олигомеров, образуя характерные наросты полукруглой формы.

Внешний вид гранул – эллиптический цилиндр массой 17 ± 2 мг (вес гранул может быть изменён до 20 ± 2 мг) белого цвета с матовой поверхностью.

2.4.2 Вода и её влияние на твёрдофазные процессы

Поверхность полиэфира по отношению к воде является гидрофильной. Гранулы хорошо смачиваются водой. При температуре до 100°C заметного взаимодействия полиэфира с водой не происходит. Длительная выдержка гранулята в атмосфере со 100% влажностью при температуре 20°C в течение 30 сут, приводит к увеличению веса гранул на 0,3% масс. Вода адсорбируется на поверхности гранул и медленно проникает вглубь полиэфира. Это процесс диффузии, химического взаимодействия при этом не происходит.

Сушка гранулята нагреванием позволяет удалить воду только с поверхности гранул. Диффузия воды в обратном направлении из массы гранул на поверхность идёт, но очень медленно. Увеличение скорости диффузии путём повышения температуры приводит к значительному ускорению реакции гидролиза полиэфира, и содержащаяся в гранулах вода полностью расходуется на эту реакцию. Вода имеет небольшой молекулярный вес, поэтому её на процесс гидролиза требуется очень мало. Отсюда следует, что в составе полиэфира воды должно быть не более 0,005÷0,01% масс. (по технологическому регламенту). Особенно негативную роль играет вода на твёрдофазных стадиях.

Поступающий на предварительную кристаллизацию в кипящем слое влажный аморфный гранулят очень быстро теряет поверхностную влагу в потоке сухого азота. Поверхностная вода испаряется, не успев причинить ему сколько-нибудь заметного вреда. Приходящая с гранулятом вода просто увеличивает свою концентрацию в циркулирующем азоте и нагрузку на осушители азота.

Другой источник воды в циркулирующем азоте — это реактор каталитического дожига. ЭГ и ацетальдегид, содержащиеся в парах азота, сгорают на платиновом катализаторе, выделяя воду и углекислый газ.

Вся вода из циркулирующего азота должна быть удалена. Для этого в технологической схеме предусмотрены адсорбенты для глубокой осушки азота. Очень важно постоянно контролировать состояние адсорбентов-осушителей, в частности, цеолитов. Адсорбент теряет сорбционную ёмкость в результате контакта с продуктами неполного сгорания органики (ацетальдегида и ЭГ) на платиновом катализаторе дожига. Описаны случаи попадания в аналогичные системы других посторонних веществ, в том числе компонентов высококипящих органических теплоносителей. В результате на поверхности платинового катализатора нарушается режим горения из-за нехватки кислорода. Продукты неполного сгорания дезактивируют катализатор, и циркулирующий азот перестаёт очищаться от примесей. Пары воды, ацетальдегида и ЭГ вновь попадают в реактор твёрдофазной поликонденсации.

Так, где же и чем опасна вода на твёрдофазных стадиях?

Во-первых, влажный азот не высушит в полной мере гранулят на стадии предварительной кристаллизации, и на поверхности и без того липкого гранулята начнётся процесс гидролиза полиэфира. Гранулят, хотя и затвердеет в результате кристаллизации, будет иметь на поверхности липкую плёнку продуктов гидролиза, что создаст предпосылку к слипанию.

Во-вторых, подача невысушенного азота в нижнюю часть основного реактора твёрдофазной поликонденсации создаст самые благоприятные условия для гидролиза полиэфира, особенно учитывая высокую температуру в реакторе (выше 200°C). В нижнюю часть реактора сверху попадет масса гранулята, в котором реакция поликонденсации уже закончилась и ЭГ отдут. Вода из азота быстро поглотится гранулами в результате процесса хемосорбции, начнется гидролиз полиэфира, гранулы вновь станут липкими и начнут слипаться. Вода на гранулах быстро израсходуется, и на выходе из аппарата пойдёт сухой гранулят со слипшимися комками. Крупные комки разрушатся, а мелкие останутся.

Разогретый гранулят играет роль осушителя. На выходе из реактора азот содержит воды значительно меньше, чем на входе.

2.4.3 Мелкодисперсный полиэфир в производстве полиэтилентерефталата

Одним из побочных продуктов производства ПЭТФ является мелкодисперсный полиэфир, выход которого достигает 0,7 кг/т.

Основными местами в технологической схеме, где образуется мелкодисперсный полиэфир, являются:

- грануляция аморфного ПЭТФ,
- предварительная кристаллизация гранулята,
- твёрдофазная поликонденсация ПЭТФ,
- хранение и фасовка ПЭТФ высоковязкого кристаллического.

Рассмотрим подробнее каждую стадию образования мелкодисперсного ПЭТФ.

Мелкодисперсный ПЭТФ со стадии гранулирования

Гранулят аморфного ПЭТФ получается резанием жил полиэфира, образующихся в результате охлаждения водой струй расплава полиэфира, поступающих из фильер гранулятора. Процесс резания сопровождается образованием некоторого количества мелкодисперсного материала. Значительная часть материала при увеличении под микроскопом выглядит как частицы неправильной формы с гранями механического происхождения (сколы, срезы, деформированные нити и т. п.). В проходящем свете частицы прозрачны, что говорит об отсутствии в них зародышей кристаллизации (сферолитов). Размер частиц составляет 100–800 мкм. В состав материала входят так же более мелкие частицы неопределённой формы и некоторая

часть крупных частиц с размером 1 мм и более. Характеристическая вязкость и карбоксильное число мелкодисперсного ПЭТФ составляют 0,59 дл/г и 42 мг-экв/кг, соответственно, что присуще аморфному состоянию полиэфира.

Мелкодисперсный полиэфир со стадии предварительной кристаллизации аморфного ПЭТФ

Предварительная кристаллизация и обеспыливание гранулята проводятся в режиме псевдооживления в потоке азота при температуре 185–190°C. Время пребывания гранул в режиме витания составляет 4–8 мин. Отдельные гранулы проходят через активную зону менее чем за 2 мин. Острые грани гранул и налипшие на них частицы аморфного ПЭТФ начинают кристаллизоваться и твердеть, приобретая хрупкость. В результате интенсивного движения, соударения и трения острые грани и налипшие частицы отделяются от гранул и выносятся в виде пыли с потоком азота. Из-за малого времени нагрева и довольно низкой температуры процесс поликонденсации в массе частиц пыли не успевает развиваться, поэтому карбоксильное число практически не меняется и составляет в среднем 42–45 мг-экв/кг. Вязкость меняется незначительно, достигая значения ~0,68 дл/г.

Основной процесс кристаллизации развивается в кристаллизаторе в статических условиях при температуре 210–215°C и при принудительном перемешивании валами-шнеками. При этом гранулят может испытывать механические нагрузки, которые приводят к частичной обратимой деформации и разрушению острых граней и углов гранул. На этой стадии гранулы приобретают максимальную твёрдость в результате достижения степени кристалличности более 40%.

Пыль ПЭТФ со стадии твёрдофазной поликонденсации

Наиболее сложный и интересный процесс пылеобразования идёт на стадии твёрдофазной поликонденсации. В ходе этой реакции в массе отдельно взятых гранул происходит рост длины цепей макромолекул ПЭТФ и выделение в результате реакции этиленгликоля.

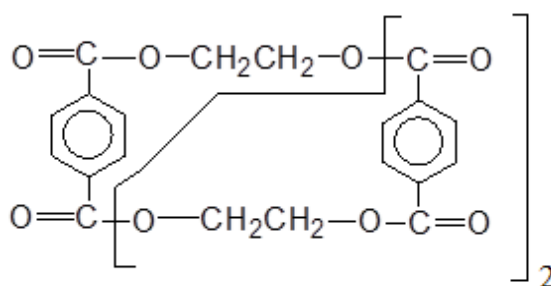
Этиленгликоль диффундирует к поверхности гранул, при этом скорость его диффузии больше скорости испарения. , ЭГ начинает накапливаться на поверхности гранул и частично вступать в реакцию гликолиза с макромолекулами ПЭТФ. В результате на поверхности гранул образуется тонкий слой олигомеров.

В процессе кристаллизации и поликонденсации плотность ПЭТФ повышается с 1,34 до 1,38 г/см³. Это приводит к уменьшению объёма гранул, и более хрупкий и непрочный олигомер отделяется с поверхности гранул в виде очень мелких (25–70 мкм) частиц. Объём отдельных микроскопических частиц олигомерной пыли во много раз меньше объёма гранул и соизмерим с длиной свободного пробега молекул этиленгликоля в массе полиэфира. Образующийся в результате реакции этиленгликоль беспрепятственно покидает объём микрочастиц пыли. Быстрому удалению этиленгликоля способствует также большая удельная поверхность мелкодисперсного

материала. В результате реакция твёрдофазной поликонденсации в микрочастицах идёт быстрее и глубже. Олигомерная пыль превращается в мелкодисперсный ПЭТФ.

2.4.4 Механизм образования пыли на стадии твёрдофазной поликонденсации

Известно, что при переработке текстильного волокна из ПЭТФ образуется 0,2–0,3 кг/т пыли. Было установлено, что пыль на 95% состоит из циклического тримера **1**, а также небольших количеств димера и тетрамера.



1

Достаточно избирательно и полно тример можно выделить из пыли экстракцией растворителями, в частности, 1,4–диоксаном. Интересно, что при нагревании ПЭТФ, очищенного от циклических олигомеров, в интервале 200–250°C до температуры плавления в нём вновь обнаруживаются циклические олигомеры. Это указывает на существование равновесия между циклическими и линейными олигомерами.

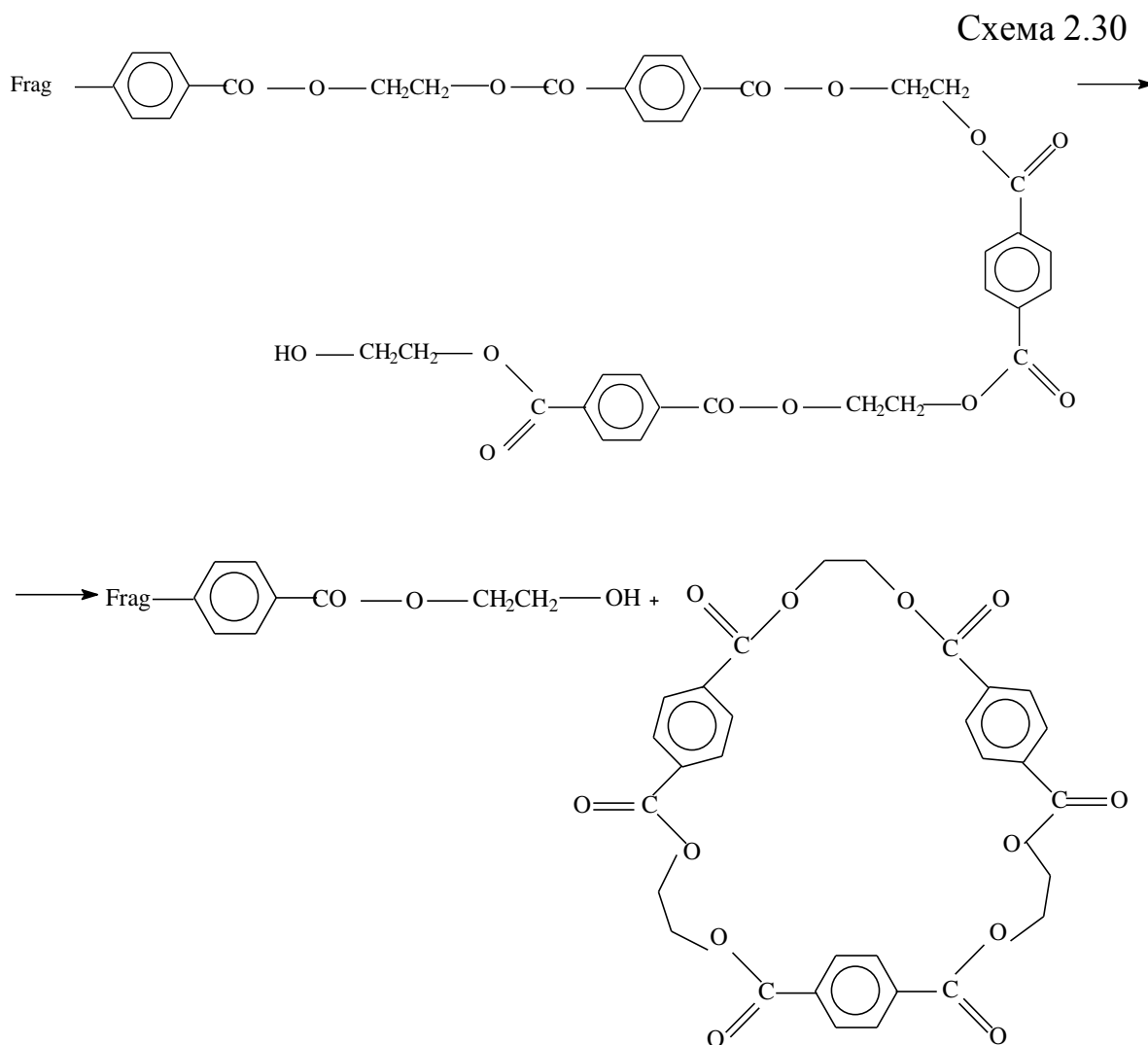
Можно предположить, что циклические олигомеры извлекаются из массы полиэфира в результате обработки 1,4–диоксаном, однако маловероятно, что они выходят на поверхность в результате диффузии. В условиях пневмотранспорта, когда идёт интенсивное механическое взаимодействие гранул ПЭТФ между собой и поверхностями конструкций оборудования, циклические олигомеры снимаются с поверхностей гранул и выносятся из зоны реакции. На свободных поверхностях они могут возникать вновь в результате циклизации олигомеров, образующихся вследствие гликолиза ПЭТФ этиленгликолем или гидролиза водой.

Аналогичные процессы протекают во всём объёме полиэфира, но ввиду отсутствия свободного движения образующихся короткоцепных фрагментов в массе полиэфира, они обратимо реагируют с образованием исходных цепей макромолекул ПЭТФ.

Незначительная часть образовавшихся циклических олигомеров не может покинуть массу полиэфира, т. к. их размеры слишком велики и препятствуют диффузии к поверхности гранул. Эстафетное движение

образовавшихся циклов в результате передачи реакционных центров к поверхности гранул также маловероятно, т. к. отсутствует вектор направления реакции. Если такое движение и существует, то оно будет хаотичным и не станет главной причиной возникновения циклических олигомеров на поверхности полиэфира. Эти механизмы хотя и вероятны, но не объясняют, почему в продуктах реакции циклоолигомеризации в основном преобладает тример.

По нашему мнению процесс циклоолигомеризации идёт на поверхности гранул с участием макромолекул с гидроксипропиловыми и карбоксильными окончаниями цепей. Указанные реакции идут по механизмам переэтерификации и этерификации. Поверхностное расположение макромолекул даёт некоторую свободу колебаний концов их цепей, и концевая гидроксипропиловая или карбоксильная группы оказываются в непосредственной близости от гликолевого фрагмента полиэфира после третьего ароматического кольца — этой конфигурации цепи в наибольшей степени способствуют углы валентных связей молекулы полиэфира. В результате происходит разрыв цепи макромолекулы после третьего ароматического кольца с образованием тримера (схема 2.30).



Frag – фрагмент макромолекулы ПЭТФ

Аналогично идёт реакция циклоолигомеризации с участием карбоксильной конечной группы.

В результате реакции из макромолекулы с n элементарных звеньев образуется циклический тример и новая макромолекула с $(n - 3)$ числом элементарных звеньев.

Таким образом, пыль в производстве ПЭТФ образуется в результате действия двух механизмов – механического и химического. По химическому механизму образуются циклические олигомеры с числом элементарных звеньев от 2 до 5. Присутствие ЭГ и воды увеличивает пылеобразование.

2.4.5 Особенности поведения гранул ПЭТФ на стадии кристаллизации

ПЭТФ в аморфном состоянии не имеет точки плавления. При нагревании он сначала проходит процесс кристаллизации, максимальная скорость которого находится в интервале температур 180–200°C (более точное значение 196°C). Таким образом, при температуре 246°C плавится уже кристаллический полиэфир.

Аморфный гранулят, поступающий на стадию кристаллизации, всегда содержит некоторое количество мелкодисперсного полиэфира (пыли). Исходная кристалличность составляет 2,0–2,5%.

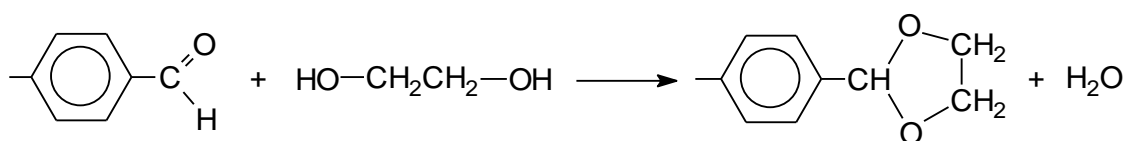
Что же происходит с аморфным гранулятом ПЭТФ при нагревании в условиях «кипящего слоя» на стадии кристаллизации?

В первую очередь отдувается пыль. Эта мера необходима потому, что аморфный ПЭТФ имеет довольно низкую температуру размягчения (липкости) — 60–80°C. Для кристаллического состояния она значительно выше — 230–240°C. Аморфный гранулят должен очень быстро нагреться. Экспериментально определено, что гранулы нагреваются от 25 до 195°C в потоке азота за 40 с, при этом они становятся липкими. Если пыль не будет удалена, то она налипнет на поверхность гранул и образует на них липкий слой, что приведет к слипанию гранул. На выходе из кристаллизатора, работающего в режиме «кипящего слоя», слипшиеся гранулы иногда встречаются.

Существенную роль в ухудшении процесса кристаллизации играют разные свойства поступающего в предкристаллизатор аморфного гранулята. Режимы процессов этерификации и поликонденсации на обеих технологических линиях всегда несколько отличаются, соответственно и качество ПЭТФ будет также различным. Главным фактором, влияющим на технологический процесс и на качество ПЭТФ, является наличие в ТФК одноосновных карбоновых кислот в качестве примесей (4-карбоксибензальдегид, n -толуиловая и n -бензойная кислоты). Не имеет

значения, которой из них больше или меньше, важна их сумма. Все три кислоты являются обрывателями процесса поликонденсации, с их участием образуются укороченные цепи полиэфира, вследствие чего снижается температура размягчения и так называемая температура течения при механической нагрузке. Для гомополимера ПЭТФ последняя составляет 180–190°C (при давлении 14 МПа). Для модифицированного полиэфира эти значения, скорее всего, будут ниже. Наличие большого количества примесей в ТФК ухудшает качество ПЭТФ не только по длине цепи макромолекул. Концевой ароматический фрагмент с альдегидной группой в положении 4 может реагировать при высоких температурах с этиленгликолем с образованием циклического ацетала (схема 2.31).

Схема 2.31



Ацетальный фрагмент делает макромолекулу цепи инородной по отношению к ПЭТФ, нарушая её высокую молекулярную симметрию. Такие изменения в макромолекулах изменяют их свойства, как правило, в сторону снижения вязкостно-температурных характеристик.

Таким образом, на стадию кристаллизации поступают несколько видов гранул ПЭТФ:

- нормальные по регламентируемым показателям (приложение Г);
- отличающиеся по регламентируемым показателям (приложение Д);
- полученные из ТФК с большим содержанием примесей одноосновных кислот.

Перед подачей на стадию предварительной кристаллизации гранулят аморфного ПЭТФ усредняется в силосе-гомогенизаторе. Гранулы нормального и пониженного качества попадают в зону нагрева в предкристаллизатор одновременно, но ведут себя по-разному. Параллельно процессу кристаллизации идет реакция твердофазной поликонденсации. Она начинается там же, в предкристаллизаторе. Выделяющийся ЭГ делает поверхность гранул еще более липкой за счет реакции гидролиза. Некондиционные и некачественные гранулы с очень низкой механической прочностью поступают в кристаллизатор с механическим перемешиванием. Гранулы с нормальной степенью кристалличности (38–41%) при перемешивании образуют сыпучую массу, которая перемещается с помощью валов-шнеков к выходу из аппарата. Недозревшие гранулы склонны к слипанию и образованию пробок в рабочем пространстве кристаллизатора, что может привести к выходу из строя аппарата. В результате механического воздействия гранулят подвергается объемному сжатию. Нормальные гранулы получают боковые вмятины, но в целом сохраняют форму. Некачественные

гранулы теряют форму и под действием механической нагрузки и температуры начинают течь. Полужидкая масса из текучих гранул обволакивает качественные гранулы и образует комки. В конце концов, полужидкая масса дозревает в кристаллизаторе и комки твердеют.

В кристаллизаторе время пребывания гранулята составляет 40–45 мин. За это время недозревшие и некондиционные гранулы дозревают и приобретают примерно одинаковые свойства. Иная картина складывается для гранул, полученных из ТФК с большим содержанием одноосновных кислот в качестве примесей. Изменить их свойства в условиях процессов кристаллизации и твердофазной поликонденсации уже не представляется возможным.

2.4.6 Механизм образования комков в реакторе твёрдофазной поликонденсации

На выходе из реактора твёрдофазной поликонденсации иногда встречаются комки, имеющие плоскую, полукруглую форму. Комки формируются на выступающих в массу гранулята деталях конструкции аппарата, например, кронштейнах измерительных приборов (термометров сопротивления).

На изломе комков видны наслоения, которые формируются под действием медленно движущегося потока гранулята, направленного сверху к нижней части аппарата на выход. На рис. 2.18 изображена принципиальная схема реактора твёрдофазной поликонденсации.

Весь объём гранулята в реакторе можно условно разделить на четыре зоны. Первая зона формируется из поступающего в реактор гранулята. В ней он приобретает температуру реакции, и в ней же реакция поликонденсации продолжает развиваться. Слой этой зоны относительно небольшой по объёму.

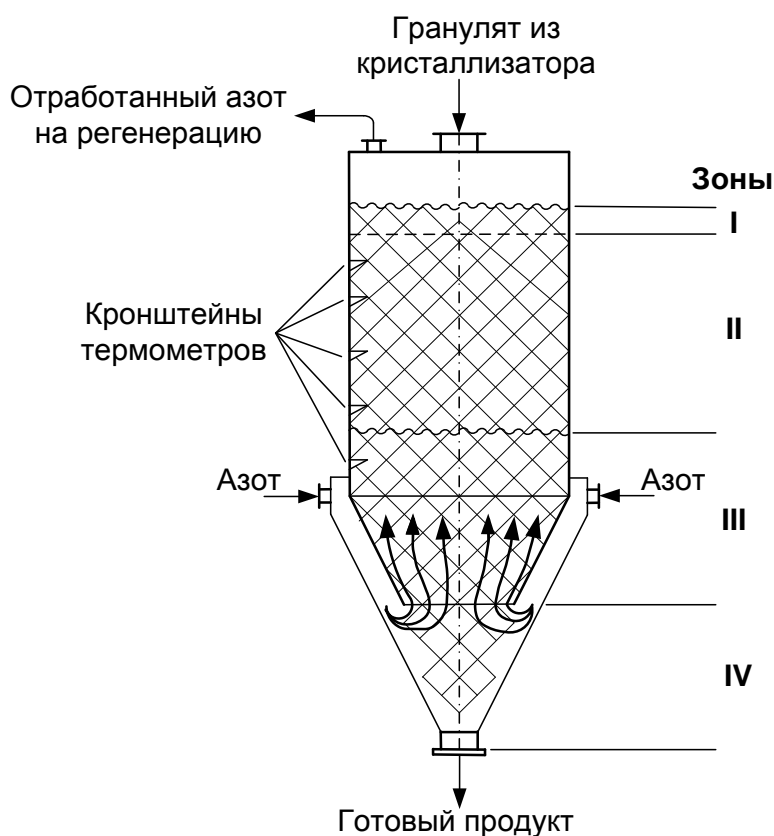


Рис. 2.18. Принципиальная схема ректора твёрдофазной поликонденсации.

Во второй, самой большой по объёму зоне, идёт основная реакция поликонденсации. Как уже обсуждалось выше в ходе реакции выделяется ЭГ, который инициирует гликолиз полиэфира, и в результате поверхность гранул покрывается тонким слоем олигомеров.

Кроме того, в поступающем на стадию поликонденсации грануляте всегда имеется некоторое количество мелкодисперсного полиэфира и сильно деформированных частиц, образующихся на стадии кристаллизации с принудительным перемешиванием гранулята. Поверхностные процессы на них сильно отличаются от процессов на поверхности гранул. Удельная поверхность гранулята равна $1,7984 \text{ м}^2$, для мелкодисперсного материала она значительно больше. В условиях процесса мелкодисперсные частицы и другие сильно деформированные образования начинают активно адсорбировать пары ЭГ. Этот процесс идёт активнее всего в зоне (I) и в верхней части зоны (II), где концентрация этиленгликоля в азоте максимальна. Под действием адсорбированного и выделившегося в результате реакции ЭГ мелкие частицы полностью переходят в легкоплавкое, полужидкое состояние. Продвигаясь по ходу движения гранулята, образовавшиеся комья наезжают на кронштейны, распадаются и частично налипают на них. Горячий металл способствует быстрому удалению ЭГ из налипаний. Процесс повторяется многократно. Материал налипаний твердеет в результате испарения ЭГ и быстро протекающего под действием высокой температуры процесса поликонденсации.

Зона (III) начинается от места ввода в аппарат горячего сухого азота и плавно переходит в зону (II). Реакция поликонденсации в этой зоне заканчивается. Этиленгликоль полностью покидает поверхность гранул. Объём гранул уменьшается в результате возрастания плотности полиэфира. Олигомеры, являясь хрупким веществом, отслаиваются от поверхности гранул, образуя полимерную пыль. В частицах пыли быстро заканчивается реакция поликонденсации. Поверхность гранул становится матовой и белой по цвету.

Далее по ходу движения гранулят перемещается в коническую зону (IV), где происходит распад непрочных комьев гранулята.

2.4.7 Вязкость ПЭТФ и факторы на нее влияющие

Динамическая вязкость полиэфира, как в расплаве, так и в растворе является функцией молекулярной массы или, правильнее, длины цепи макромолекул ПЭТФ. На показатель динамической вязкости теоритически влияют также содержание в составе полиэфира ИФК и ДЭГ, однако их концентрация незначительна по абсолютному значению и постоянна, поэтому ее можно не учитывать.

С достаточно приемлемой точностью значения динамической вязкости расплава ПЭТФ в зависимости от молекулярной массы и температуры можно рассчитать по уравнению (5).

$$\eta_o = 1,13 \cdot 10^{-13} \left\{ \exp \left(-11,9755 + \frac{6802,1}{T} \right) \left(\bar{M}_w \right)^{3,5} \right\} \quad (5)$$

где η_o – динамическая вязкость при нулевой скорости сдвига, Па·С;

T – абсолютная температура, °К;

\bar{M}_w – среднемассовая молекулярная масса.

Уравнение полуэмпирическое, т.к. в него входит целых три постоянных коэффициента. Несмотря на простоту, для практического применения оно не подходит. Достаточно сложно определить среднемассовую молекулярную массу, а также технически трудно работать с расплавленными образцами ПЭТФ.

Поэтому на практике используют характеристическую вязкость. Характеристическая вязкость — это экспериментальное определение значений динамической вязкости раствора ПЭТФ в смеси тетрахлорэтана и *o*-крезола. Точность определения зависит от качества компонентов растворителя и точности приготовления раствора.

На стадиях жидкофазной поликонденсации значение динамической вязкости (аналитически определяемой как характеристическая вязкость) определяется после стадии конечной поликонденсации.

Рассмотрим факторы, влияющие на значения динамической вязкости ПЭТФ на стадиях жидкофазной и твердофазной поликонденсации.

Динамическая вязкость прямопропорционально зависит от степени поликонденсации ПЭТФ. Как было показано ранее, для достижения значения $n = 80-100$ на стадии жидкофазной поликонденсации необходимо поддерживать определенную глубину вакуума в поликонденсаторе и высокую температуру. Существенное значение имеет также время пребывания расплава в аппарате, степень заполнения реактора и частота вращения мешалки. Рассмотрим эти факторы подробнее.

1. Глубокий вакуум. Глубокий вакуум способствует реакции поликонденсации и росту длины цепей макромолекул и его вязкости.

2. Высокая температура. Чем выше температура, тем выше скорость реакции поликонденсации. Расплав становится жидким и подвижным, и этиленгликоль быстро покидает зону реакции. Эти условия способствуют росту длины молекул полиэфира и его вязкости.

3. Увеличение времени пребывания полиэфира в поликонденсаторе способствует завершению реакции поликонденсации и удалению ЭГ. Вязкость полиэфира будет расти, но при этом производительность реактора снизится.

4. Частота вращения мешалки. Этот фактор благоприятно влияет на процесс только при той частоте вращения, которая обеспечит максимальную поверхность раздела фаз – жидкой и паровой.

В случае твердофазной поликонденсации степени поликонденсации зависит от следующих факторов.

1. Качество исходного аморфного гранулята. Если аморфный гранулят будет недозревшим и будет иметь степень поликонденсации 80 и менее, то вязкость гранулята на выходе из реактора твердофазной поликонденсации будет занижена. Гранулят будет склонен к деформациям и слипаниям. При значении степени поликонденсации 100 и выше вязкость начнет возрастать.

2. Высокая температура. Повышение температуры в зоне реакции способствует выводу этиленгликоля из массы полиэфира (из гранулята). Это ускорит реакцию поликонденсации, и вязкость ПЭТФ возрастет. При пониженной температуре ЭГ будет выделяться медленно и реакция поликонденсации замедлится. Часть ЭГ задержится на поверхности гранул и начнется процесс расщепления макромолекул на олигомеры. Олигомеры очень сильно влияют на вязкость, понижая ее. Такой гранулят имеет отличительный признак – его поверхность блестящая от наличия на ней тонкой пленки застывшего расплава олигомера.

3. Скорость подачи азота. Азот для выноса ЭГ из реактора подается в достаточном количестве, даже более того. Отклонения могут возникнуть, если азот распределяется по сечению реактора неравномерно. В зоне с большой скоростью азота вязкость будет повышена, с малой скоростью — наоборот понижена. Гранулят на выходе будет смешанным, часть будет иметь блестящую поверхность, часть – матовую.

4. Влияние концентрации катализатора. Без катализатора реакция поликонденсации не идет. Скорость реакции поликонденсации зависит от его концентрации. Много катализатора – быстрее и глубже проходит реакция, вязкость повышается, мало катализатора – наоборот. Для твёрдофазной реакции этот фактор предположительный, и данную зависимость нужно проследить во времени.

5. Качество циркулирующего в системе азота. Если циркулирующий в системе азот будет содержать пары воды, то при контакте с разогретым гранулятом вода начнет гидролизовать молекулы ПЭТФ. На поверхности гранул возникает слой низкомолекулярных олигомеров, которые понизят суммарную вязкость полиэфира.

3 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЭТФ НА ОАО «ПОЛИЭФ»

3.1 Краткая характеристика технологической схемы

Процесс производства ПЭТФ на ОАО «Полиэф» методом прямой этерификации ТФК ЭГ с последующей жидкофазной и твёрдофазной поликонденсацией оформлен как непрерывный с получением ПЭТФ аморфного в гранулированном виде и высоковязкого кристаллического в виде гранулята [1].

Технологическая схема состоит из двух основных частей, связанных с процессами в жидкой и твердой фазах.

Стадии и операции первой части технологической схемы:

- приготовление суспензии ТФК в ЭГ;
- этерификация ТФК ЭГ;
- предварительная поликонденсация;
- основная жидкофазная поликонденсация;
- фильтрация расплава ПЭТФ;
- гранулирование ПЭТФ.

Технологическая схема состоит из двух одновременно работающих одинаковых линий, куда входят:

- узел приготовления катализатора;
- узел хранения и подачи ДЭГ;
- узел приготовления раствора красителя;
- узел приготовления раствора стабилизатора;
- узел подачи стабилизирующего ЭГ;
- узел регенерации ЭГ.

В составе установки имеются вспомогательные системы:

- воды технологических эжекторов;
- динильного обогрева;

- жидкого динила;
- распределения динила;
- технологического аварийного слива;
- оборотной воды;
- азота;
- сжатого воздуха;
- пара и пароконденсата;
- захлаженной и обессоленной воды;
- осветлённой воды;
- воздуха КИП и А;
- очистки свечевых элементов фильтров расплава полиэфира;
- переработки отходов полиэфира.

Обогрев технологического оборудования осуществляется парообразным или жидким органическим теплоносителем (динилом), нагретым в отделении нагрева динила (на схеме отделение не показано).

Стадии и операции второй части технологической схемы:

- предварительная кристаллизация и обеспыливание;
- основная кристаллизация;
- твёрдофазная поликонденсация;
- охлаждение и обеспыливание гранулята;
- очистка азота;
- обогрев и распределение теплоносителя;
- перекачка теплоносителя;
- узел энергоресурсов;
- узел получения сжатого воздуха для пневмотранспорта.

Обе части технологической схемы автономны и способны работать независимо со складированием промежуточного и конечного продуктов.

3.2 Описание принципиальной технологической схемы жидкофазной поликонденсации (приложение Б)

3.2.1 Прием сырья

ТФК в виде мелкодисперсного порошкообразного продукта белого цвета поступает на производство пневмотранспортом и принимается в бункер (поз. С-1). Бункер С-1 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объёмом 155 м³ с коническим днищем для исключения образования застойных зон. Запаса ТФК в бункере достаточно на 15 часов работы. В бункере С-1 происходит отделение ТФК от газаносителя. Конструкция бункера имеет в своём составе фильтр (поз. Ф-1) для улавливания пыли из газаносителя (азота) перед его сбросом в линию

возврата. ТФК оседает в аппарате С-1, газ-носитель проходит через фильтр Ф-1, установленный на верхней части бункера С-1, проходит через гидрозатвор, заполненный водой, и возвращается в систему пневмотранспорта. Фильтр Ф-1, по мере забивки, периодически очищается подачей азота противотоком при отключенной системе пневмотранспорта. При этом осевшая на фильтре пыль ТФК сбрасывается в бункер С-1. Для предотвращения образования взрывоопасной пылевоздушной смеси бункер С-1 постоянно держится под «азотной подушкой».

Для контроля количества принимаемой и расходуемой ТФК бункер С-1 оборудован автоматическим устройством контроля веса, датчики которого установлены под опорами аппарата.

ЭГ поступает на установку по трубопроводу со склада сырья и собирается в приёмной ёмкости (поз. Е-1). В неё же принимается возвратный ЭГ со всех стадий процесса. Приёмная ёмкость Е-1 снабжена перемешивающим устройством для усреднения качества ЭГ перед подачей его на стадию приготовления суспензии ТФК.

ИФК поступает на установку со склада сырья в мягких контейнерах типа «биг-бег». По мере расходования кислоты контейнеры с помощью тельфера поднимаются и разгружаются в приёмный бункер (поз. С-2). В бункер С-2 подведён азот для создания «азотной подушки» с целью предотвращения образования взрывоопасной пылевоздушной смеси. Аппарат снабжён фильтром, предотвращающим сброс пыли в атмосферу.

Катализатор, ортофосфорная кислота (термостабилизатор), диэтиленгликоль, красители и другие реагенты подвозятся на установку автотранспортом и используются по мере расходования путём приготовления специальных растворов в этиленгликоле.

3.2.2 Приготовление суспензии терефталевой кислоты

Перед подачей в расходную ёмкость (поз. Е-2) ЭГ предварительно нагревается в теплообменнике (поз. Т-1) до температуры 140–160°C. В ёмкости Е-2 ЭГ постоянно перемешивается мешалкой для растворения и предотвращения выпадения в осадок присутствующих в возвратном ЭГ частиц ТФК, ИФК и олигомеров. Образующиеся в небольшом количестве пары ЭГ конденсируются в межтрубном пространстве конденсатора (поз. Т-2) и стекают обратно в ёмкость Е-2. Нагретый до 140–160°C ЭГ насосом (поз. Н-1) через фильтры (поз. Ф-2,3) закачивается в суспензатор (поз. Е-3). Одновременно с ЭГ в суспензатор начинается подача ТФК. Из бункера ТФК сначала попадает в бункер-питатель (поз. П-1). Из него ТФК поступает в шнековый питатель (поз. Ш-2). Скорость подачи ТФК регулируется изменением числа оборотов вала шнека с таким расчётом, чтобы в суспензаторе Е-2 образовывалась суспензия с плотностью 1,26–1,34 см³. Одновременно с подачей ЭГ и ТФК в суспензатор из бункера (поз. С-2)

подаётся ИФК. Бункер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объёмом 20 м^3 с коническим дном для исключения образования застойных зон.

Бункер приёма и хранения ИФК С-2 снабжён фильтром (поз. Ф-4), который предназначен для очистки азота от пыли кислоты перед его сбросом в атмосферу. Очистка фильтрующего элемента от пыли производится азотом, который подаётся противотоком в верхнюю часть фильтра Ф-4.

Азот подаётся в бункер С-2 для создания «азотного дыхания», для предотвращения слежалости ИФК и предотвращения её налипания на стенках аппарата и для продувки в случае забивки или опорожнения трубопроводов. Масса ИФК в бункере С-2 и её расход контролируются весовым устройством, датчики которого установлены под опорами аппарата.

Из бункера С-2 ИФК поступает в шнековый питатель (поз. Ш-1) через питатель по убыли веса, оборудованный мешалкой (поз. А-1). Соотношение расходов ИФК ($136 \div 151$) кг/час и ТФК ($3980 \div 7420$) кг/час регулируется приборами, которые работают в каскаде с прибором привода поворотного клапана (поз. Д-1) и прибором контроля скорости вращения шнекового питателя (поз. Ш-1). Масса ИФК в питателе контролируется по максимальному и минимальному уровням.

В суспензаторе Е-2, представляющем собой цилиндрическую ёмкость объёмом $13,55 \text{ м}^3$, ТФК, ИФК и ЭГ смешиваются, образуя суспензию. Для получения однородной суспензии аппарат снабжён лопастной мешалкой. Лопасты мешалки наклонены так, чтобы движение суспензии происходило вниз по центру и вверх по стенкам суспензатора Е-2. Время пребывания суспензии в суспензаторе Е-2 составляет 1 час.

Для исключения попадания воздуха в суспензатор Е-2 аппарат находится под «азотным дыханием», для чего в верхнюю часть суспензатора Е-2 подаётся азот. Отработанный азот поступает в гидрозатвор (поз. Г-1). Качество суспензии определяется по её плотности и регулируется с помощью приборов КИП и А.

Из суспензатора Е-2 суспензия подаётся в расходную ёмкость (поз. Е-3). Ёмкость Е-3 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объёмом 50 м^3 и служит для создания запаса суспензии примерно на 5 часов работы (около 48 т). Для поддержания равномерного распределения частиц ТФК и ИФК в суспензии аппарат снабжён мешалкой. Для обеспечения «азотного дыхания» в верхнюю часть аппарата подаётся азот. Отработанный азот направляется в гидрозатвор Г-1. Уровень суспензии и её температура регулируются приборами КИП и А.

Суспензия из ёмкости Е-3 с помощью одного из насосов (поз. Н-3) подаётся в теплообменник (поз. Т-3). Производительность насосов Н-3 регулируется частотой вращения вала, тем самым регулируется подача суспензии ТФК на стадию этерификации. Подача суспензии в теплообменник Т-3 осуществляется через форсунки (поз. Фр-1 и Фр-2). Для промывки форсунок от отложений и забивок частицами твёрдой фазы предусмотрена их промывка подачей исходного этиленгликоля.

По мере накопления жидкого конденсата в гидрозатворе Г-1 он сливается в специальную ёмкость; предусмотрен вариант слива конденсата в аппарат Е-1.

3.2.3 Стадия этерификации

Реакция этерификации ТФК диолом происходит в блоке этерификации, состоящем из реактора-этерификатора (поз. Р-1) и теплообменника (поз. Т-3), соединённых между собой нижним циркуляционным трубопроводом для потока олигомера и верхним циркуляционным трубопроводом для парожидкостного потока.

Суспензия подаётся в блок этерификации по одному из двух трубопроводов через форсунки Фр-1 и Фр-2, которые расположены на нижнем циркуляционном трубопроводе перед входом в теплообменник Т-3. В работу подключается одна пара форсунок, другая находится в резерве или на промывке. Суспензия вводится в поток олигомеров, движущийся по нижнему трубопроводу циркуляционного контура в направлении от реактора к теплообменнику. ЭГ в суспензии, попадая в теплообменник Т-3, вскипает, и образовавшаяся парожидкостная смесь движется вверх по верхнему трубопроводу, обеспечивая движение реакционной смеси по циркуляционному контуру.

Парожидкостный поток, состоящий из олигомеров, суспензии, паров ЭГ и воды из теплообменника Т-3 поступает в реактор-этерификатор Р-1. Температура парожидкостного потока на выходе из теплообменника составляет 270–285°С, на входе она находится на уровне 260–275°С. Обогрев аппаратов блока этерификации производится парообразным динилом.

Давление в этерификаторе Р-1 составляет $0,18 \div 0,25$ кг/см² и регулируется с помощью клапана, установленного на линии отвода паров из реактора в разделительную колонну (поз. К-1).

Для предохранения от разрушения на этерификаторе Р-1 установлены два вида разрывных мембран (поз. М-1 и М-2). Первые рассчитаны на давление 3,5 кг/см² (0,35 МПа) и используются при пуске блока этерификации, другие рассчитаны на рабочее давление 1,05 кг/см² (0,105 МПа).

Объём циркулирующей реакционной смеси в контуре в сотни раз выше объёмной скорости подачи суспензии, что обеспечивает полноту протекания реакции в реакторе-этерификаторе Р-1. Время пребывания реакционной массы в блоке этерификации составляет 2 часа.

Пары этиленгликоля, воды и низкокипящих органических веществ поступают из верхней части реактора-этерификатора Р-1 в разделительную колонну (поз. К-1), где происходит отделение этиленгликоля от воды и низкокипящих компонентов. Температура паровой фазы на входе в колонну К-1 равняется 270–280°С.

Разделительная колонна К-1 представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат высотой 11,4 м и диаметром 2,2 м, обогреваемый паром через наружный змеевик. Колонна К-1 имеет 12 колпачковых тарелок. Температурный режим на тарелках колонны К-1 поддерживается количеством подаваемой флегмы из ёмкости (поз. О-4) на 12-ю тарелку. Ниже, в табл. 3.1 приведены значения температуры на некоторых тарелках колонны К-1.

Таблица 3.1 — Температурные условия работы тарелок

Тарелки	Температура, °С
Первая	138 ÷ 142
Третья	112 ÷ 120
Четвёртая	108 ÷ 115
Восьмая	100 ÷ 110
Двенадцатая	99 ÷ 102
На выходе из колонны	98 ÷ 102

Перепад давления в колонне К-1 составляет 650 мм рт. ст. Жидкий ЭГ из нижней части колонны К-1 поступает в сборник (поз.О-3). Сборник представляет собой вертикальный аппарат объёмом 11,4 м³, обогреваемый паром через наружный змеевик. Температура ЭГ в сборнике 150–170°С. ЭГ из сборника О-3 насосом (поз. Н-5) подаётся в нижнюю часть колонны К-1 на орошение, а избыток откачивается в ёмкость Е-1 на приготовление суспензии ТФК.

Для улавливания частиц олигомеров на нагнетательном трубопроводе насоса Н-5 установлен фильтр (поз. Ф-7). Для удаления частиц олигомеров, попадающих в сборник О-3 вместе с ЭГ, предусмотрен фильтр шлама (поз.Ф-6). Твёрдые частицы оседают в конусной части ёмкости О-3, откуда с ЭГ поступают в фильтр для улавливания шлама (поз. Ф-6), установленный на всасывающем трубопроводе насоса (поз. Н-4). Этим же насосом осуществляется циркуляция ЭГ из конусной части ёмкости в её верхнюю часть. Периодически производится отбор пробы ЭГ из сборника О-3 для анализа на содержание твёрдых частиц.

Пары воды и низкокипящих примесей из верхней части колонны К-1 поступают в трубное пространство конденсатора (поз. Т-4), где происходит их охлаждение и конденсация подачей обратной воды в межтрубное пространство конденсатора Т-4.

Конденсат из конденсатора Т-4 поступает в сборник (поз. О-4) — вертикальный цилиндрический аппарат объёмом 4м³. Температура конденсата 25–50°С, количество – до 8 м³/час. Часть конденсата из сборника О-4 насосом (поз. Н-6) подаётся на 12-ую тарелку колонны К-1 в качестве флегмы. Расход флегмы (1,0÷2,8) м³/час регулируется приборами КИП и А.

Несконденсировавшиеся в конденсаторе Т-4 пары воды и низкокипящих примесей из сборника флегмы поступают через ловушку (поз.

Г-2) в трубное пространство конденсатора Т-5. Конденсат по мере накопления переливается в сборник флегмы О-4. Азот и несконденсировавшиеся пары воды сбрасываются в атмосферу через воздушник с огнепреградителем (поз. М-3).

Расплав олигомеров из нижней части реактора–этерификатора Р-1 с помощью насосов (поз. Н-7) подаётся в расплавопровод. Насосы оборудованы электронагревателями, которые поддерживают температуру корпусов насосов в пределах 276–294°С. Насосы Н-7 работают параллельно наполовину мощности. При отключении одного из них оставшийся в работе насос включается на полную мощность и обеспечивает необходимую подачу реакционной смеси олигомеров. Температура олигомеров в расплавопроводе поддерживается в пределах 270–285°С. Расплав по трубопроводу поступает на фильтры олигомеров (поз. Ф-8), где очищается от твёрдых частиц размером более 40 мкм. Фильтрующие элементы аппаратов представляют собой патроны из нержавеющей сетки.

Перед фильтрами Ф-8 в поток олигомеров через форсунки (поз. Фр-3 и Фр-4) вводится ДЭГ и стабилизатор (0,5% раствор ортофосфорной кислоты в ЭГ). После фильтров Ф-8 расплав олигомеров подаётся в подогреватель (поз. Т-6). В поток перед подачей в подогреватель через форсунки (поз. Фр-5 и Фр-6) вводится катализатор – раствор триоксида сурьмы в ЭГ (1% Sb_2O_3 в пересчёте на металл) и раствор тонера в ЭГ. Все добавки равномерно распределяются в потоке с помощью статических смесителей.

3.2.4 Описание стадии предварительной поликонденсации

Процесс жидкофазной поликонденсации проводится в двух последовательно расположенных реакторах. Предварительная поликонденсация проводится в реакторе-предполиконденсаторе (поз. Р-2) и конечная жидкофазная поликонденсация в реакторе-поликонденсаторе (поз. Р-3).

На стадии предполиконденсации из реакционной массы удаляется до 97% избытка ЭГ и образуется полиэфир со степенью поликонденсации $n = 30–33$.

Поток олигомеров поступает в подогреватель (поз. Т-6). Аппарат представляет собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник, прикреплённый к днищу реактора Р-2. В трубы поступает олигомер, в межтрубное пространство подаются пары теплоносителя динила. Температура потока олигомеров на входе в Т-6 составляет 260–285°С, на выходе 283–285°С.

В подогревателе Т-6 реакционная масса вспенивается из-за низкого давления и высокой температуры. В аппарате установлено 16 тарелок, на которых идёт реакция поликонденсации с выделением ЭГ. Давление в аппарате поддерживается в пределах 18-25 мм рт. ст. Перепад давления

между верхом и низом реактора Р-2 составляет 230 мм рт. ст. Расплав полиэфира с 16 тарелки предполиконденсатора Р-2 подаётся в поликонденсатор (поз. Р-3).

Пары этиленгликоля из верхней части предполиконденсатора Р-2 поступают в конденсатор орошения Т-9. В конденсаторе пары конденсируются в результате смешивания с мелкими каплями охлаждённого до 40°С ЭГ, распыляемого форсунками. Охлаждённый ЭГ подаётся из холодильника (поз. Т-8), расход составляет 110–190 м³/час.

Для очистки от налипшего полиэфира во входном тройнике конденсатора орошения установлено устройство – шток со скребком. Привод устройства осуществляется от гидравлического поршня.

Несконденсировавшиеся пары ЭГ из конденсатора Т-9 по вакуумной линии направляются в эжекторы (поз. Э-1 и Э-2). Конденсат ЭГ из сборника (поз. Б-1) насосами (поз. Н-10) подаётся на фильтры (поз. Ф-10) для удаления частиц размером 50 мкм и более. Часть фильтрата ЭГ поступает в теплообменники Т-8, а затем подаётся на орошение в конденсаторы Т-9 и Т-11, другая часть возвращается на приготовление суспензии ТФК. Имеется возможность подачи ЭГ от фильтров Ф-10 в форсунки Фр-5 и Фр-6 для их промывки.

3.2.5 Описание стадии завершающей поликонденсации

Расплав полиэфира с содержанием ЭГ до 3% с 16-ой тарелки предполиконденсатора Р-2 подаётся в поликонденсатор Р-3 под действием силы тяжести и перепада давлений между аппаратами. Реакторы Р-2 и Р-3 соединены между собой трубой с U-образной петлёй, заполненной жидким расплавом полиэфира. Это устройство выполняет функции гидрозатвора и предотвращает выравнивание давления между реакторами.

В поликонденсаторе Р-3 продолжается рост длины цепей макромолекул полиэфира до степени поликонденсации $n = 80 \div 100$. Процесс протекает при температуре 285–290°С и низком абсолютном давлении 2,0÷5,0 мм рт. ст. Вязкость полиэфира достигает в конечном итоге 0,58÷0,62 дл/г.

Поликонденсатор Р-3 представляет собой цилиндрический, горизонтальный аппарат с рубашкой, обогреваемый парами динила. Для предотвращения нарастания полиэфира на стенках реактора и создания большой площади испарения аппарат снабжён мешалкой, состоящей из продольных стержней, образующих каркас со встроенными сетчатыми перегородками. Частота вращения мешалки составляет 0,5÷6,0 об/мин. Мешалка приводится в действие гидромотором через редуктор, что обеспечивает плавное регулирование частоты вращения.

Уровень расплава в работающем аппарате Р-3 находится в пределах 310÷540 мм на входе и 360÷790 мм на выходе из реактора.

Пары ЭГ, образующиеся в процессе поликонденсации, из реактора поступают в конденсатор орошения (поз. Т-11), где конденсируются подаваемым через форсунки охлаждённым ЭГ, поступающим из холодильника (поз. Т-13).

Конденсат ЭГ собирается в сборнике (поз. Б-5). Из сборника Б-5 с помощью насосов (поз. Н-14) через фильтры (поз. Ф-14) ЭГ подаётся в теплообменник Т-13 и далее вновь поступает на орошение конденсатора Т-11. Недостающее количество ЭГ подаётся в контур циркуляции из сборника Б-1 насосами Н-10 через фильтры Ф-10. Для поддержания постоянного уровня в процессе предусмотрена подача этиленгликоля со склада в сборники Б-1 и Б-5.

Сборники ЭГ Б-1 и Б-5 снабжены устройством для удаления твёрдых частиц, осаждающихся на дне аппаратов. Это устройство представляет собой короб, оборудованный цепным конвейером, который захватывает отложения из донной части сборников и выгружает их в контейнер для сбора отходов.

3.2.6 Стадия фильтрации и гранулирования

Расплав полиэфира из поликонденсатора Р-3 выгружается шестерёнчатым насосом (поз. Н-15) и подаётся по обогреваемому паром динила расплавопроводу на фильтры (поз. Ф-15 и Ф-16). На расплавопроводе от насоса Н-15 до фильтров Ф-15 и Ф-16 расположены статические смесители (поз. Сс-1 и Сс-2). Они предназначены для поддержания однородности потока и сокращения до минимума времени пребывания полиэфира у обогреваемых стенок трубопровода.

Расплав полиэфира фильтруется на сдвоенных фильтрах Ф-15 и Ф-16, обогреваемых паром динила. Один из фильтров находится в работе, другой в резерве. При необходимости перехода на другой фильтр направление потока расплава изменяется с помощью обогреваемых тройников (поз. Тр-1 и Тр-2). При достижении перепада давлений на входе и выходе работающего фильтра 85 кг/см^2 процесс фильтрации переводят на резервный фильтр, а отключенный демонтируют, освобождают от расплава и отправляют на регенерацию.

Узел гранулирования (поз. Гр-1) состоит из двух грануляторов. В состав узла гранулирования входят:

- литьевая головка;
- устройство водяного охлаждения;
- рубильное устройство;
- отделитель воды с воздушной сушилкой;
- классификатор.

Расплав поступает в обогреваемую паром динила литьевую головку, к которой болтами привёрнута фильера с 30 или 60 отверстиями диаметром 8 мм. Соответственно производительность фильер равна $1900 \div 3800 \text{ кг/час}$ и $3000 \div 6000 \text{ кг/час}$. Скорость продавливания расплава через отверстия равна

80÷350 м/мин. Для обеспечения непрерывной работы предусмотрена замена фильер на резервные, которые постоянно находятся в камере предварительного нагрева.

Жилки полиэфира из отверстий фильер попадают на направляющую плиту, охлаждаются проточной водой и попадают в направляющие бороздки. Жилки далее вытягиваются специальными подающими роликами и направляются в секцию рубки. Секция рубки состоит из подвижного, в виде диска, и неподвижного ножей. Режущий диск и подающие ролики взаимосвязаны через редуктор, что позволяет резать жилки на гранулы длиной точно 3 мм. Подвижный дисковый нож из нержавеющей стали имеет 30 режущих кромок, неподвижный керамический нож – 4 сменные режущие кромки.

Нарезанный гранулят транспортируется в сушилку потоком воды с температурой 29–32°C. Гранулят с водой перед тем, как попасть в сушилку, отделяется от воды, которая стекает в сборник (поз. Б-6). Окончательно гранулят высушивается в потоке воздуха, подаваемого в сушилку с помощью воздуходувки.

Высушенный гранулят с температурой 30–40°C выгружается из сушилки в классификатор. Классификатор представляет собой вибросито с отверстиями определённого диаметра. На вибросите гранулы нужного размера отделяются от крупных частиц, которые сбрасываются в отходы. Из классификатора гранулят поступает в промежуточный бункер (поз. С-3) и через поворотный клапан (поз. Д-3) пневмотранспортом при помощи воздуходувок (поз. В-2,3,4) подаётся в силосы хранения в отделение твёрдофазной поликонденсации. Предварительно воздух для пневмотранспорта очищается от пыли и инородных частиц на фильтрах (поз. Ф-17, 18, 19).

Вода из сборника Б-6 с помощью насосов (поз. Н-17) подаётся на фильтр со сходящим полотном (фильтровальная машина) (поз. Фм-1). Отфильтрованная от мелких частиц полиэфира вода проходит теплообменники (поз. Т-15), где охлаждается оборотной водой и далее дополнительно охлаждается заоложенной водой в теплообменниках (поз. Т-14), и вновь используется в грануляторах Гр-1.

3.3 Описание стадий твёрдофазных процессов (приложение В)

3.3.1 Приём и передача аморфного гранулята на стадию предварительной кристаллизации

Аморфный гранулят ПЭТФ с помощью воздуходувок пневмотранспортом передаётся в один из трёх силосов (поз. С-4, 5, 6). Объём каждого из них составляет 40 м³. Силос С-4 предназначен для приёма и хранения некондиционного гранулята. После анализа гранулят из этого силоса передаётся либо в силос (поз. С-8) и далее на стадию предварительной кристаллизации и обеспыливания, либо в силос (поз. С-7) и далее на фасовку. Аморфный гранулят из силосов С-5 и С-6 подаётся в один из силосов С-8 или С-9 и далее на стадию предварительной кристаллизации и обеспыливания.

На выходе из силосов С-7, С-8, С-9 установлены поворотные клапаны, регулирующие скорость потока гранулята и предотвращающие попадание воздуха в аппараты.

На линии пневмотранспорта установлен дополнительный бункер (поз. С-10), предназначенный для введения в поток возвратных партий гранулята, соответствующего требованиям качества, задержанного по разным причинам и хранившегося в мягкой таре.

Силос (поз. С-11) предназначен для временного хранения гранулята. В схеме предусмотрен отбор гранулята как для подачи на стадию предварительной кристаллизации и обеспыливания, так и обратно в верхнюю часть силоса С-11.

Воздух из систем пневмотранспорта очищается от пыли в фильтрах (поз. Ф-20, 21) и с помощью вентиляторов (поз. В-5, 6) сбрасывается в атмосферу. Отделённая на фильтрах Ф-20 и Ф-21 пыль ПЭТФ собирается в сборниках (поз. П-1, 2).

3.3.2 Предварительная кристаллизация и горячее обеспыливание

Аморфный гранулят из силосов С-8,9,10,11 по трубопроводам пневмотранспорта подаётся в силос–гомогенизатор (поз. С-12) объёмом 1000 м³. В силосе-гомогенизаторе происходит усреднение аморфного гранулята ПЭТФ, полученного на разных технологических линиях с помощью распределительных устройств внутри аппарата.

Из силоса С-12 гранулят подаётся ротационным клапаном (поз. Д-10) в пылеудалитель (поз. П-1), в котором происходит очистка гранулята от пыли. Для создания воздушного потока в его конструкции предусмотрен вентилятор, сдувающий пыль с гранул. Запылённый воздух поступает в циклон (поз. Ц-1), где очищается от пыли и сбрасывается в атмосферу при помощи вентилятора (поз. В-8). Отделённая пыль ПЭТФ собирается в пылесборнике.

Из пылеудалителя П-1 гранулят через роторный конвейер ротационным клапаном (поз. Д-11) подаётся в трубопровод пневмотранспорта и воздухом транспортируется в буферный силос (поз. С-13).

В технологической схеме имеется силос (поз. С-14) ёмкостью 10 м³, предназначенный для приёма и хранения некондиционного гранулята, который используется для проведения пусковых операций.

Гранулят из буферного силоса С-13 ёмкостью 21,5 м³ самотёком поступает в предкристаллизатор (поз. Кр-1). Дозирование ПЭТФ в кристаллизатор происходит непрерывно с помощью ротационного клапана (поз. Д-13). В предкристаллизаторе Кр-1 гранулы ПЭТФ обеспыливаются горячим азотом, подаваемым противотоком, переходят в состояние псевдоожижения и нагреваются до достижения степени кристалличности 35–40%. Рабочая камера аппарата разделена на 2 зоны, в первой зоне температура равна 160–180°С, во второй – 175–195°С. Температура поступающего из нагревателя азота равна 220–226°С.

Азот на вход в предкристаллизатор Кр-1 подаётся газодувкой (поз. В-7). Предварительно азот поступает в межтрубное пространство нагревателя (поз. Т-16), где нагревается до 200–226°С. Для нагрева азота в трубное пространство нагревателя Т-16 подаётся терминол. Отработанный азот из предкристаллизатора Кр-1 поступает в сдвоенный циклон (поз. Ц-2), где удаляется основная часть пыли ПЭТФ. По мере накопления пыль из циклона выгружается в пылесборники (поз. П-3, 4). Пылесборники соединены с атмосферой линией дыхания. Из циклона Ц-2 азот с оставшейся пылью поступает в мелкоячеистый фильтр (поз. Ф-22) со степенью очистки 100 мкм. На фильтр Ф-22 также поступает примерно 10% объёма азота из реактора твёрдофазной поликонденсации (поз. Р-4).

После очистки на фильтре Ф-22 азот поступает на приём газодувки В-7. В случае превышения давления в системе циркуляции газа, часть азота может быть сброшена в систему газоочистки.

3.3.3 Кристаллизация аморфного полиэтилентерефталата

Гранулят ПЭТФ, достигший степени кристаллизации 35–40%, из предкристаллизатора Кр-1 ротационным клапаном (поз. Д-14) подаётся в кристаллизатор (поз. Кр-2).

Кристаллизатор Кр-2 представляет собой горизонтальный теплообменный аппарат с рубашкой, оснащённый двумя полыми шнековыми конвейерами лопастного типа, расположенными в горизонтальной плоскости. Частота вращения шнековых конвейеров 4–8 об/мин.

В кристаллизаторе Кр-2 гранулят ПЭТФ нагревается до 199–205°С, при этом степень кристалличности полиэфира повышается до 40–49%.

Кристаллизатор Кр-2 обогревается терминолом, циркулирующим внутри рубашки и валов. Температура терминола на выходе из аппарата составляет 190–210°С.

В рабочую камеру кристаллизатора подаётся азот. Температура азота на входе в аппарат составляет 254–258°С. Азот подаётся противотоком

движению гранулята для удаления из рабочей зоны аппарата мелких частиц, ацетальдегида и следов ЭГ. Отработанный азот подаётся в циклон (поз. Ц-3) и далее общим потоком на регенерацию от паров органических веществ.

Режим движения в кристаллизаторе Кр-2 заключается в нагревании гранулята и продвижении его к выходу из аппарата в течение заданного времени при постоянном перемешивании, исключающем образование застойных зон и объёмного сжатия.

3.3.4 Описание стадии твёрдофазной поликонденсации полиэтилентерефталата

Гранулят из кристаллизатора Кр-2 с помощью ротационного клапана (поз. Д-15) подаётся в реактор твёрдофазной поликонденсации (поз. Р-4). В реакторе Р-4 происходит дальнейший рост степени поликонденсации и кристалличности полиэфира. Время пребывания гранулята в реакторе составляет 10–16 ч в зависимости от качества исходного сырья и характеристик аморфного полиэфира.

Реактор Р-4 обогревается термином, который подаётся в наружный змеевик реактора. Температура терминола на выходе из змеевика составляет 208–212°C.

В результате реакции поликонденсации в массе полиэфира выделяется этиленгликоль. ЭГ покидает массу полиэфира и медленно испаряется с поверхности гранул и уносится с потоком азота. Во время реакции и выхода этиленгликоля из гранул их поверхность становится липкой. Это приводит к слипанию гранул. При нормальном режиме процесса образуются непрочные комки, которые легко разрушаются в специальном аппарате (разбивателе комков) на выходе из реактора Р-4. Не слипшиеся гранулы ПЭТФ и гранулы после разрушения комков проходят через сетку, а незначительное количество не разбившихся комков отделяются в виде отходов.

Время пребывания гранулята в реакторе Р-4 регулируется высотой слоя в аппарате и скоростью движения гранулята на выходе из реактора, которая задаётся ротационным клапаном (поз. Д-16). В нижнюю часть реактора Р-4 противотоком подаётся азот, предварительно нагретый в межтрубном пространстве нагревателя (поз. Т-17) до температуры 180–210°C. Нагреватель Т-17 обогревается подачей терминола в трубное пространство аппарата.

Отработанный азот из реактора Р-4, содержащий частицы пыли, ацетальдегид и пары этиленгликоля, поступает в циклон (поз. Ц-3) для удаления пыли. Из циклона Ц-3 азот направляется на фильтр Ф-22 стадии предварительной кристаллизации. Пыль ПЭТФ из циклона Ц-3 собирается в пылесборнике (поз. П-5), откуда по мере накопления выгружается и отправляется на склад.

Отработанный азот после стадий кристаллизации и поликонденсации подвергается очистке от паров ЭГ, ацетальдегида и других органических

веществ. Для этого он направляется на стадию очистки (на схеме не показана). Отработанный азот пропускается через слой гранулированного платинового катализатора, на который подаётся воздух в необходимом соотношении к содержащимся в азоте примесям. Соотношение азот : воздух поддерживается приборами КИП и А в зависимости от концентрации примесей в азоте.

На поверхности платинового катализатора при температуре 300–310°С происходит полное окисление органических веществ с образованием паров воды и углекислого газа. Пары воды в циркулирующем азоте крайне нежелательны, так как вода приводит к гидролизу полиэфира и снижению качества ПЭТФ. Для её удаления поток азота пропускается через адсорберы, заполненные гранулированным осушителем (цеолитом).

По мере отработки осушителя поток азота переключается на другой адсорбер, а отработанный ставится на регенерацию. Из реактора твёрдофазной поликонденсации Р-4 гранулят ротационным клапаном (поз. Д-16) подаётся в холодильник, работающий в режиме псевдооживления (поз. Кр-3).

В холодильнике гранулят охлаждается и обеспыливается азотом. Отработанный азот из холодильника Кр-3 подаётся в циклон (поз. Ц-4), где очищается от пыли. Температура азота на входе в циклон Ц-4 составляет 165–185°С. Пыль ПЭТФ из циклона собирается в пылесборнике (поз. П-7). По мере накопления пыль ПЭТФ выгружается и отправляется на склад.

Из циклона Ц-4 азот подаётся на самоочищающийся фильтр (поз. Ф-23). По мере забивки он очищается кратковременной подачей азота противотоком в верхнюю часть фильтра. Пыль ПЭТФ из фильтра Ф-23 собирается в пылесборнике (поз. П-6) и по мере накопления выгружается и отправляется на склад.

Очищенный азот из фильтра Ф-23 направляется на газодувку (поз. В-9) и далее в реактор твёрдофазной поликонденсации Р-4. Гранулят из холодильника Кр-3 поступает в трубное пространство холодильника (поз. Т-18), где охлаждается оборотной водой, поступающей в межтрубное пространство. Температура гранулята на выходе из холодильника Т-18 составляет 30–60°С.

Из холодильника Т-18 гранулят высоковязкий кристаллический ротационным клапаном (поз. Д-17) и с помощью роторного конвейера (поз. Д-18) подаётся в систему пневмотранспорта и далее в отделение хранения и фасовки готовой продукции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технологический регламент производства гранулята полиэтилентерефталата аморфного и высоковязкого / ОАО «Полиэф» / Республика Башкортостан, г. Благовещенск. 2009.
2. Брукс, Д. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз // Пер. с англ. под ред. О. Ю. Сабсаа. СПб.: Профессия, 2006. 368 с.
3. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. 272 с.
4. Производство полиэтилентерефталата. – 2013 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.poliiolefins.ru/stat/polimer/680-proizvodstvopoliyetilentereftalata.html> (дата обращения: 2.06.2013).
5. Микитаев, А. К. Состояние и перспективы производства полиэтилентерефталата / А. К. Микитаев [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2006, № 12. – С. 36–45.
6. Керницкий, В. И. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ) / В. И. Керницкий, А. К. Микитаев. – М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 208 с.
7. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – Т. 3. П–Я. – М.: Советская энциклопедия. 1977, 1152 с.
8. Химическая энциклопедия. Ред. коллегия: Н. С. Зефирова (гл. ред.) [и др.]. – Т. 4. П–Т. – М.: Большая российская энциклопедия. 1995, 639 с.
9. Reactive modification of polyethylene terephthalate. – 2013 [Электронный ресурс]. URL: <http://archives.njit.edu/vol01/etd/2000s/2003/njit-etd2003-021/njit-etd2003-021.pdf> (дата обращения: 2.06.2013).
10. Modification of PET. – 2013 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.lyondellbasell.com/techlit/techlit/3045.pdf> (дата обращения: 2.06.2013).
11. Scheirs, J. Additives for the Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. – 2013 [Электронный ресурс]. URL: http://www.excelplas.com/admin/media/pages/43/PET_chapter.pdf (дата обращения: 2.06.2013).
12. Chen, Show-An Kinetics of polyesterification III: Solid-state polymerization of polyethylene terephthalate // Show-An Chen, Fu-Lung Chen // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. V. 25, Is. 2. 1987. p. 533–549.
13. Kim, T. Y. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). II. Modeling study of the reaction kinetics and properties / T. Y. Kim, S. A. Jabarin // Journal of Applied Polymer Science. V. 89, Is. 1. 2003. p. 213–227.
14. Mohammadi, S. Crystallization conditions effect on molecular weight of solid-state polymerized poly(ethylene terephthalate) / S. Mohammadi, F. Afshar Taremi, M. Rafizadeh // Iranian Polymer Journal. 2012. V. 21, Is. 7, p. 415–422.

15. Devotta, I. Modelling of polyethylene terephthalate reactors—X. A comprehensive model for solid–state polycondensation process / I. Devotta, R. A. Mashelkar // *Chemical Engineering Science*. 1993. V. 48 (10). p. 1859–1867.
16. Robert, J. Schiavone Solid state polymerization (SSP) of low molecular weight poly(ethylene terephthalate) (PET) copolyesters compared to conventional SSP of PET / J. Robert // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. V. 86. Is. 1, p. 230–238.
17. Bikiaris, D. A New Approach to Prepare Poly(ethylene terephthalate) / Silica Nanocomposites with Increased Molecular Weight and Fully Adjustable Branching or Crosslinking by SSP / D. Bikiaris, V. Karavelidis, G. Karayannidis // *Macromolecular Rapid Communications*. 2006. V. 27, Is. 15, p. 1199–1205.
18. Duh, B. Effect of antimony catalyst on solid–state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) / B. Duh // *Polymer*. 2002. V. 3. p. 3147–3154.
19. Dacheng, W. Reaction Kinetics and Simulations for Solid–State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate) / W. Dacheng, F. Chen, Ruixia Li // *Macromolecules*. 1997. V. 30 (22). p. 6737–6742.
20. Algeri, C. Dynamic Modeling of a Poly(ethylene terephthalate) Solid–State Polymerization Reactor I: Detailed Model Development / C. Algeri, M. Rovaglio // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, V. 43 (15). p. 4253–4266.
21. Stamatina, V. Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) / V. Stamatina [et al] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012.– V. 124, N. 6, p. 4457–4465.
22. Duh, B. Semiempirical rate equation for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) / B. Duh // *Journal of applied polymer science*. 2002, V. 84. N. 4. p. 857–870.
23. Ghashtil, Z. Effect of Solid State Polymerization on Isothermal Crystallization Poly(ethylene Terephthalate) / clay Nanocomposite / Z. Ghashtil, M. Rafizadeh // Prepared by Melt Compounding Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 12–14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran, p. 135–137.
24. Пат. US 20040096609 A1. Methods for the late introduction of additives into polyethylene terephthalate. Оpubл. 20.05.2004 (Заявитель Eastman Chemical Company).
25. Пат. US 7358322. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 15.04.2008 (Заявитель Eastman Chemical Company).
26. Пат. US 7368522. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 6.05.2008 (Заявитель Eastman Chemical Company).
27. Пат. US7786247. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 31.08.2010 (Заявитель Eastman Chemical Company).
28. Пат. US 7902318. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 8.04.2011 (Заявитель Eastman Chemical Company).

29. Пат. US 8106145. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 31.01.2012 (Заявитель Grupo Petrotemex. S.A. de C.V.).
30. Пат. US 8299203. High IV melt phase polyester polymer catalyzed with antimony containing compounds. Оpubл. 30.10.2012 (Заявитель Grupo Petrotemex. S.A. de C.V.).
31. Пат. DE 102004039183B4. Trägerflüssigkeit für Wirkstoffkonzentrate und deren Verwendung. Оpubл. 5.11.2009 (Заявитель Schill + Seilacher Ag).
32. ОАО «Полиэф» (Башкортостан, г. Благовещенск) URL: <http://www.polief.ru/> (дата обращения: 2.06.2013).
33. Микитаев, А. К. Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров / А. К. Микитаев, А. Ю. Беданок, М. А. Микитаев // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 58–63.
34. Аларханова, З. З. Твердофазная поликонденсация полиэфиров. – 2013 [Электронный ресурс]. Электронный журнал «Исследовано в России». URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/029.html> (дата обращения: 2.06.2013).
35. Пат. RU 2428437, МПК C08G63/85, опубл. 10.09.2011. Катализатор твердофазной полимеризации полиэфира для смол с низким содержанием ацетальдегида. М. Фред Л., К. Дуглас Д.
36. Пат. RU 2181307, МПК B01J31/12, C07C67/08, C08G63/82, опубл. 20.04.2002. Катализаторы этерификации. Дж. Ридлэнд, Й. В. Хепплайт.
37. Катализаторы синтеза полиалкилентерефталатов. Обзорная информация. Серия «Производство и переработка пластических масс и синтетических смол». М.: НИИТЭХИМ, 1989, с. 2–8.
38. Nabaue, S. Poly(ethylene terephthalate) synthesis with catalysts derived from chrysotile asbestos / S. Nabaue [et all] // Natural Science. – 2010. Vol. 2. N.6. P. 557–562.
39. El-Toufaili, F.–A. Mechanistic investigations of antimony–catalyzed polycondensation in the synthesis of poly(ethylene terephthalate) / F.–A. El-Toufaili [et all] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2006. N. 44(3). P. 1049–1059.
40. Young–Keun, Y. B. New Titanium–Based Catalysts for the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) / Y. B. Young–Keun [et all] // Korean Chem. Soc. – 2012. V. 33. N. 10. P. 3445–3447.
41. Banat, Y. A Technical and Economic Feasibility Study of: Production of Polyethylene Terephthalate by Direct Esterification Using Pervaporation / Y. Banat, Z. Abu El-Rub. URL: http://www.abuelrub.com/uploads/7/2/4/0/7240057/fbo-pet_production_by_direct_esterification_using_pervaporation.pdf (дата обращения: 2.06.2013).
42. Заявка на изобретение RU 2002100706. Поликонденсация с использованием катализатора и активатора катализатора для получения

сложного полиэфира. МПК C08G63/82. Д. Коноур М., Ч. Бин, С. Шри Рам. Оpubл. 10.12.2003.

43. Заявка RU 96110417, МПК C08F4/00, опубл. 27.09.1998. Каталитическая система для получения полиэтилентерефталата. Р. По [и др.].

44. Пат. RU 2237068, МПК C08G63/85, опубл. 27.09.2004. Катализатор для получения полиэфира (варианты), способ получения полиэфира и полиэфир. Х. Хидеши [и др.].

45. Пат. RU 2151779, МПК C08G63/85, C08G63/87, опубл. 27.06.2000. Способ получения сложных полиэфиров и сополиэфиров. М. Мартль [и др.].

46. Пат. RU 2050376, МПК C08G63/85, опубл. 20.12.1995. Способ получения полиэтилентерефталата. Э. К. Игнатьева [и др.].

47. Пат. RU 2024556, МПК C08G63/12, C08G18/42, опубл. 15.12.1994. Способ получения полиэфиров для эластичных полиуретанов. Ю. П. Кудюков [и др.].

48. Пат. RU 2450030, МПК C08G63/85, C08G69/28, опубл. 10.05.2012. Соединения на основе металлов и POSS для получения поликонденсированных полимеров. Х. Аль Гатта, К. Л. Аббенхейс.

49. Пат. RU 2418817, МПК C08G63/12, опубл. 10.05.2011. Катализатор поликонденсации для получения сложного полиэфира и способ получения сложного полиэфира с использованием катализатора поликонденсации. Т. Умаба [и др.].

50. Пат. RU 2474592, МПК C08G63/00, опубл. 10.02.2013. Высокомолекулярные полимерные сложные эфиры, характеризующиеся пониженным уровнем содержания ацетальдегида. М. Т. Джерниган.

51. Пат. RU 2434900, МПК C08L67/00, опубл. 27.11.2011. Полиэфиры, содержащие алюминий / щелочной металл или щелочь / титан, которые обладают лучшей способностью к повторному нагреву, лучшим цветом и прозрачностью. Д. Р. Квиллен [и др.].

52. Run, M. Thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate) / mesoporous molecular sieve composites / M. Run, D. Zhang, S. Wu, G. Wu // *Frontiers of Chemical Engineering in China*. – 2007, V. 1, I. 1. P. 50–54.

53. Karakozova, E. I. Inhibition of the thermal decomposition of polyethylene terephthalate by additions of borate polyesters and alkalis / E. I. Karakozova [et all] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1973. V. 22. I. 2. P. 311–314.

54. Suebsaeng, T. Solid products from thermal decomposition of polyethylene terephthalate: Investigation by CP/MAS ¹³C–NMR and fourier transform–IR spectroscopy / T. Suebsaeng [et all] // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1984. V. 22. I. 4. P. 945–957.

55. Sovova, K. A study of thermal decomposition and combustion products of disposable polyethylene terephthalate (PET) plastic using the High Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Selected Ion flow Tube Mass Spectrometry and Gas Chromatography Mass Spectrometry / K. Sovova [et all].

URL:http://peer.ccsd.cnrs.fr/docs/00/51/31/99/PDF/PEER_stage2_10.1080%252F00268970802077876.pdf (дата обращения: 2.06.2013).

56. Bandyopadhyay, J. Thermal and Thermo–mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites / J. Bandyopadhyay, S. Sinha Ray, M. Bousmina // J. Ind. Eng. Chem. – 2007. V. 13. N. 4. P. 614–623.

57. Wanderson, R. Poly(ethylene terephthalate) thermo–mechanical and thermo–oxidative degradation mechanisms // R. Wanderson [et all] // Polymer Degradation and Stability Volume. 2009. V. 94. I. 10. P. 1849–1859.

Глава 4 ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПЭТФ

Введение. Проблемы и методы переработки полимерных материалов

Одна из самых актуальных современных проблем охраны окружающей среды – предотвращение накопления отходов. Полимерные материалы составляют все большую долю в бытовых и промышленных отходах, поступающих на мусорные свалки. Благодаря высокой стойкости к воздействию окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени (например, ПЭТФ — в течение 80 лет). Решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, может стать развитие и применение технологий переработки полимерных отходов. Важными являются также экономические факторы утилизации этих отходов — сокращение использования первичных ресурсов, уменьшение потребления энергии, снижение себестоимости.

Во многих странах мира подобная утилизация полимерных материалов является прибыльным бизнесом, в то время как в России она — на начальной стадии развития. Уровень сбора и переработки полимерных отходов в РФ составляет не более 15–20% [1-3]. Проблема сбора и вторичного использования ПЭТФ, как и использованного пластика вообще, крайне актуальна для России. В Европе, странах Азии и даже в Бразилии собирается больше половины использованных бутылок, тогда как в России все инициативы такого рода закончились неудачно. Причиной является отсутствие необходимой законодательной базы, которая бы позволяла эффективно применять рыночные механизмы и экономически стимулировать предприятия, занимающиеся утилизацией и использованием вторичных полимеров.

Первыми и наиболее важными шагами в рециклинге полимеров являются сбор, сортировка мусора и идентификация типа полимерного материала, поскольку многие процессы повторной переработки неприменимы к некоторым типам полимеров. Экструзия и литье под давлением требуют точной идентификации полимерных отходов, иначе продукция будет иметь неприглядный вид и низкое качество, особенно страдают механические свойства. Идентификацию проводят по штрих-кодам, с помощью инфракрасной спектроскопии, рентгеновского анализа.

Разделение полимерных отходов является одним из главных факторов, ограничивающих эффективность рециклинга полимеров, поэтому важным является развитие технологий автоматического разделения.

Для отделения полимеров от загрязнений используют различные методы: магнитную сепарацию для извлечения железосодержащих материалов; электростатический метод для отделения цветных металлов, главным образом алюминия; воздушную сепарацию; флотацию в резервуарах или гидроциклонах, разделяющих полимеры по плотности. Затем материалы подвергаются дроблению.

Методы возможной переработки полимерных материалов условно можно разделить на механический, химический и термический рециклинг.

Механический рециклинг включает переработку как чистых, незагрязненных, однотипных отходов, так и смеси полимерных материалов с той или иной степенью загрязнения. Отличается простотой и низкими затратами. Переработанные остатки или отходы либо смешиваются с исходным материалом, либо используются как второсортный материал.

Механическая переработка полимерных материалов может включать:

- 1) уменьшение размера элементов с помощью дробилок, резательных и измельчительных машин;
- 2) отделение полимеров от отходов других материалов, а также друг относительно друга;
- 3) чистку;
- 4) сушку;
- 5) составление смесей.

Термический рециклинг включает в себя сжигание полимерных отходов. При отсутствии других возможностей утилизации, сжигание в целях использования энергии является эффективным средством уменьшения объема отходов органических материалов. Количество энергии зависит от типа полимера.

Химический рециклинг(хемоллиз) включает в себя химическую переработку полимерных материалов, в результате которой полимерные молекулы превращаются в мономеры или олигомеры, пригодные для использования в качестве сырья для производства новых продуктов.

Главные преимущества хемоллиза:

- 1) меньшая потребность в сортировке полимерных материалов по сравнению с механической переработкой, иногда можно использовать неочищенные полимерные отходы, степень загрязнения которых исключает возможность механической переработки;
- 2) в некоторых случаях можно использовать отходы из смеси полимеров с восстановлением ценных продуктов из одного или более компонентов смеси;
- 3) при восстановлении мономеров очистка позволяет избавиться от химикатов-добавок и других примесей, а восстановленный чистый мономер можно использовать для производства новых оригинальных полимеров, в том числе контактирующих с пищевыми продуктами;
- 4) продукты повторной переработки легко вновь вводятся в производственный цикл;
- 5) появляется возможность переработки реактопластов;
- 6) если продукты, полученные в результате химического разложения полимера, можно использовать без дальнейшей очистки, то процессы химической переработки становятся привлекательными с экономической точки зрения и дают мощный стимул для переработки отходов.

Главные недостатки технологий химической переработки полимеров преимущественно связаны с экономическими факторами:

1) необходимость использования дорогостоящих специальных материалов, если для разложения полимерных цепей требуется использовать сильные кислоты или щелочи и высокие температуры;

2) высокая стоимость комплекса операций, необходимых для восстановления мономера, а также для рециклинга воды, растворителей и реактивов, очистки от побочных продуктов;

3) химические заводы должны быть достаточно большими, чтобы снизить эксплуатационные расходы, но обеспечение бесперебойного питания огромными количествами полимерных отходов постоянного качества может потребовать слишком высоких затрат на их сбор;

4) мономеры и полезные олигомеры могут быть получены только из ограниченного набора полимеров, к которым можно применять селективные реакции, обеспечивающие высокий выход ценных продуктов.

Таким образом, экономическая оправданность часто является ограничивающим фактором для химической переработки.

Переработка отходов ПЭТФ представляет собой один из наиболее реализованных примеров рециклинга полимеров. Стабильность поступления, свободная доступность и большой объем (второе место после полиэтилена) отходов ПЭТФ делают его вторичную переработку вполне рентабельной.

В России ПЭТФ перерабатывается механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов. Вторичный ПЭТФ находит наиболее широкое применение в производстве геотекстильных материалов, упаковочной ленты, трехслойной пленки АПЭТ типа «А-В-А», в которой 2 внешних слоя изготовлены из первичного сырья, а срединный слой — из вторичного ПЭТФ.

Утилизации полимерных материалов посвящено множество научных исследований и разработок. Сведения о всех существующих методах рециклинга полимеров достаточно подробно рассмотрены в монографиях и учебных пособиях, опубликованных в последние годы [4-7]. В данном разделе мы кратко приведем обзор основных методов рециклинга ПЭТФ, уделив особое внимание методам хемоллиза, как наиболее наукоемким и перспективным, на наш взгляд, методам переработки ПЭТФ, позволяющим получать продукты высокого качества.

4.2 Механический рециклинг вторичного ПЭТФ

К вторичному ПЭТФ относят технологические отходы и отходы производственного и бытового потребления.

Технологические отходы (кромки, высечки, литники, обрезки, слитки, лента, крошки, обрезь и т.д.) возникают в процессе синтеза и переработки

ПЭТФ и эффективно перерабатываются посредством повторного использования в основном производстве;

Отходы производственного и бытового потребления ПЭТФ — это контейнеры для расфасовки и упаковки жидкостей, в т.ч. воды, пива, вина, безалкогольных и алкогольных напитков, паст, порошков.

По сравнению методами хемоллиза, механическая **вторичная переработка ПЭТФ** является относительно простой, требует малых капиталовложений, является гибкой в смысле объема поступления сырья, не оказывает неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Для каждой области применения ПЭТФ требуется определенная средняя молекулярная масса (таблица 4.1), характеризующаяся внутренней вязкостью (ВВ), которая определяется по вязкости разбавленного раствора (в смеси растворителей фенол-тетрахлорэтан) в единицах дл/г [4]. Чем выше значения ВВ, тем лучше механические свойства переработанного ПЭТФ.

Таблица 4.1 – Различные области применения ПЭТ, в которых требуются пластмассы с различной молекулярной массой

Применение	Внутренняя вязкость
Магнитные ленты	0,60
Волокна	0,65
Бутылки для газированных напитков	0,73-0,80
Промышленный шинный корд	0,85

Основной проблемой, встречающейся *при переработке* расплава любого ПЭТФ, является снижение вязкости расплава, которое происходит за счет термической гидролитической деструкции. Поэтому вторично переработанный ПЭТФ из использованных бутылок хорошо подходит для производства волокон, т.к. волокна требуют меньшей внутренней вязкости, чем бутылки для напитков[4].

Использованные бутылки из ПЭТФ обычно сортируются на оборудовании и спрессовываются в кипы. В типичной двухлитровой бутылке содержится 60 г ПЭТФ, 1 г полиэтилена (крышки) и 5 г наклейки и клея. Эти бутылки затем моются и превращаются в чистые высушенные хлопья [4].

Вторичная переработка ПЭТФ механическим способом имеет определенные трудности и ограничения.

- 1) В случае использования вторичного ПЭТФ в нетрадиционной области применения, он вынужден конкурировать с более дешевой пластмассой.
- 2) Следы от наклеек и клеев (на основе канифольных кислот и сложных эфиров) приводят к изменению цвета ПЭТФ и потере прозрачности.
- 3) ПЭТФ, недостаточно высушенный и содержащий остаточную влагу, легко деструктируется при переработке.
- 4) Высокая стоимость сбора бутылок из ПЭТФ по причине низкой насыпной плотности и необходимости хорошей сортировки сырья.

5) Продукты термической и окислительной деструкции вызывают пожелтение и снижают механические свойства ПЭТФ;

6) ПЭТФ требует специальной обработки и сушки перед переработкой, поэтому он не может быть использован в обычном оборудовании для литья и экструзии полимерных материалов.

Для того чтобы вторично переработанный ПЭТФ можно было использовать для изготовления высококачественных изделий, он должен соответствовать следующим техническим требованиям:

- 1) хлопья ПЭТФ должны быть разделены по цвету;
- 2) засоренность такими включениями, как ПВХ, бумага, клей, грязь, должна быть минимальной;
- 3) внутренняя вязкость (или молекулярная масса) должна сохраняться близкой к первоначальным значениям;
- 4) качество должно быть постоянным.

Обычной практикой в промышленном производстве ПЭТФ является смешение исходного полимера с повторно переработанным. Переработанный полимер во многих случаях поступает с того же самого завода в виде резанного материала и имеет характеристики, близкие к исходному материалу. Важно, чтобы перед вторичной переработкой сырье было тщательно просушено.

Обычно гомополимерные смеси ПЭТФ содержат лишь небольшие концентрации восстановленного полимера (ВПЭТФ), поскольку даже его незначительное количество может вызывать изменение макроскопических свойств. ВПЭТФ добавляется в оригинальный полимер после промывки и помола. Существует вероятность получить смеси с полимером, переработанным несколько раз, с возможным изменением свойств.

На рис. 4.1 представлена схема станции по восстановлению ПЭТФ из бутылок для безалкогольных напитков [5, 8]. Бутылки из ПЭТ собираются и сортируются вручную или с помощью оборудования, различающего цвет. При машинной сортировке электроника за доли секунды распознает посторонние материалы, такие как ПВХ, стекло и т. д., и удаляет их, а также сортирует бутылки по размеру и форме. Бутылки затем соединяются в кипы и отправляются на завод по вторичной переработке.

Кипы бутылок из ПЭТ перемещаются погрузчиком на ленту конвейера. После удаления проволок, которые скрепляют кипы, они разбиваются в барабане сепаратора, и из них удаляются крупные частицы грязи. Бутылки режутся на крупные фрагменты на двух резаках, а затем на режущих мельницах превращаются в частицы одинакового размера. В результате получается смесь из измельченных бутылок из ПЭТ, этикеток и бутылочных крышек. Бумага и этикетки отделяются от потока с помощью воздушного сепаратора, затем остатки этикеток смываются в ходе интенсивной мойки. Затем следует флотационный процесс. Он отделяет легкие фракции (бутылочные крышки из полиолефинов) от тяжелой фракции (ПЭТФ). После надлежащей сушки полиолефины повторно используются.

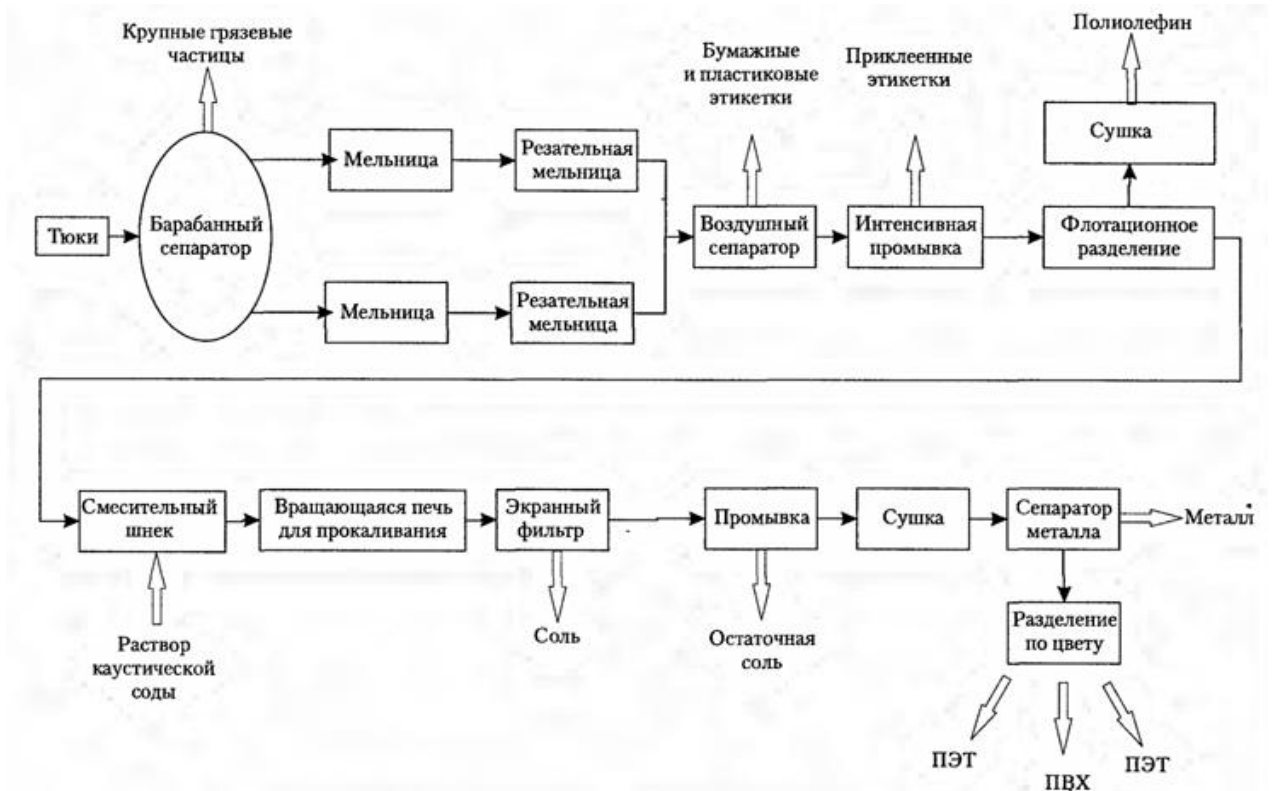


Рисунок 4.1 – Схема станции по переработке ПЭТФ бутылок для безалкогольных напитков

Для удаления загрязнений частицы ПЭТФ далее смешиваются с раствором каустической соды (NaOH) в емкости с мешалкой, и эта смесь медленно (несколько часов) движется через вращающуюся сушильную печь длиной 26 м. Под действием температуры и потока воздуха посторонние материалы в конце сушильной печи удаляются, а суспензия чистого ПЭТФ фильтруется. Далее ПЭТФ промывается и сушится. Мелкие частицы металла извлекаются из перемолотого материала сепаратором. Чтобы гарантировать цветовую чистоту переработанного материала, он поступает всортировщик со спектрометром, определяющим цвет. В спектрометре спектр каждой частицы сравнивается с опорным сигналом. Пневматические сопла удаляют несортированный материал. Рекуперированный ПЭТ, доработанный с помощью этой системы, настолько чист, что его можно повторно использовать на 100% для изготовления бутылок.

Области и способы использования вторичного ПЭТФ зависят от относительной молекулярной массы (внутренней вязкости) и подробно рассмотрены в [4,5.]. В таблице 4.2 приведены области применения ПЭТФ, восстановленного механическим способом [4].

Таблица 4.2 – Использование вторичного ПЭТФ в США

Изделия	Тонн
Волокна	86
Аморфный ПЭТФ (пленки/пластины)	16
Обвязка	15
Емкости не в контакте с пищевыми продуктами	17
Емкости в контакте с пищевыми продуктами	10
Промышленные пластмассы	9
Прочие	2
Итого	155

Способы повышения внутренней вязкости при механической переработке ПЭТФ

Как уже говорилось выше, основной проблемой *при переработке ПЭТФ* является снижение внутренней вязкости расплава, которое происходит за счет термической гидролитической деструкции. Снижение вязкости составляет примерно 0,07 единиц на каждый проход через экструдер. Такое снижение внутренней вязкости связано с потерей механических свойств и экстенсивным образованием карбоксильных концевых групп.

Для поддержания внутренней вязкости во время переработки ПЭТФ используют физические и химические методы:

- интенсивная сушка, позволяющая максимально удалить влагу;
- переработка с помощью вакуумной дегазации, также с максимальным удалением влаги;
- добавление усилителей прочности расплава и фосфитных стабилизаторов;
- методы удлинения полимерной цепи.

При максимальном устранении влажности внутренняя вязкость ПЭТФ может быть сохранена и даже повышена. Добавлением усилителей прочности в количестве 3% масс.прочность расплава вторичного ПЭТФ можно повысить более чем на 80%. Все способы достаточно подробно описаны в [4,5].

Ниже более подробно рассмотрим химические методы увеличения вязкости за счет удлинения полимерных цепей и увеличения молекулярной массы.

В качестве удлинителей цепей используются полифункциональные реагенты, способные взаимодействовать с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами в молекулах ПЭТФ. Предпочтительно, чтобы они были термостойкими и способными к быстрым (и почти необратимым) реакциям с концевыми группами полимера при обычных условиях экструзионного процесса. Также желательно, чтобы реакция удлинения цепи была реакцией присоединения или с раскрытием цикла без побочных летучих продуктов.

Удлинение цепей приводит к повышению молекулярной массы и снижению содержания карбоновых кислот в полимере, при этом происходит увеличение внутренней вязкости и механических свойств ПЭТФ. Реакции проводятся в расплаве ПЭТФ при 250-330°C. Процесс можно осуществлять непрерывно в двухчервячном экструдере.

В качестве удлинителей цепей исследовались фенольные эфиры, циклические диангидриды, диизоцианаты, *бис*-эпоксиды, *бис*-оксазолины, поликарбодиимиды и т.д., но некоторые из них генерировали нежелательные низкомолекулярные продукты (фенол), а другие вызывали нежелательное ветвление и/или появление термически нестабильных связей в полимере.

Известны сравнительные оценки различных удлинителей цепей, способных реагировать как с гидроксильными, так и с карбоксильными концевыми группами в обычном экструзионном процессе [9].

Эффективными удлинителями цепей оказались пиромеллитовыйдиангидрид и терефталоилбислауролактам (ТБЛЛ).

Пиромеллитовыйдиангидрид реагирует с гидроксильными группами, что вызывает некоторый рост молекулярной массы и значительное увеличение числа карбоксильных групп в ПЭТФ (а также возможно ветвление) [10-12].

ТБЛЛ оказался наиболее эффективным удлинителем цепей, повышающим молекулярную массу; высокое содержание карбоксильных групп после удлинения цепей происходит только через взаимодействие гидроксильных концевых групп. Еще большее увеличение молекулярной массы было получено при экструзии с высокой скоростью с использованием ТБЛЛ и поликарбодиимида[9].

Типичные удлинители цепи ПЭТФ — диэпоксиды, *бис*-оксазолины, *бис*-дигидрооксазины[13-16].

Удлинители цепи являются эффективными при их содержании в ПЭТФ от 0,05 до 2% масс. Важно отметить, что полимеры, которые содержат удлинители цепи, не могут использоваться в пищевой упаковке.

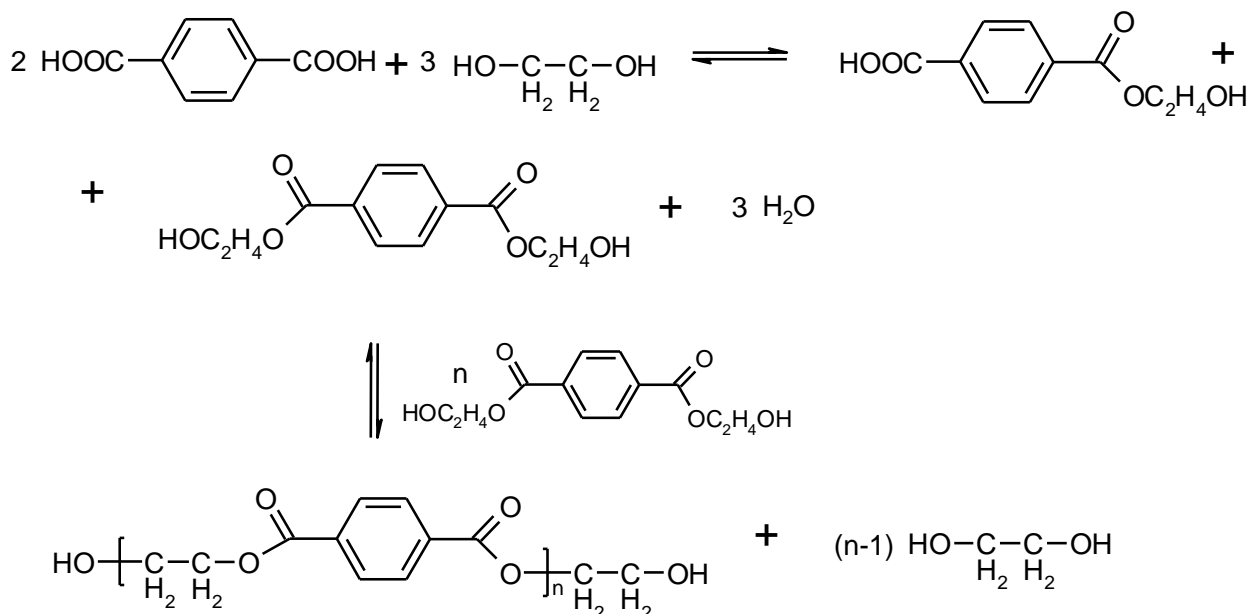
4.3 Химическая переработка ПЭТФ

Среди различных типов полимеров полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, давая высокий выход полезных продуктов. Химическая переработка может выражаться в полной деполимеризации до мономеров или в частичной — до олигомеров.

Хотя теоретически все полиэфиры могут быть переработаны по этой схеме, на практике только ПЭТФ подвергается вторичной переработке ввиду простоты сбора и огромного количества использованных бутылок, волоконного утиля и фотопленок. Химическая переработка ПЭТФ позволяет удалить любой загрязнитель, даже прикрепленный к полимерной цепи.

ПЭТФ получают этерификацией терефталевой кислоты этиленгликолем (ЭГ) с последующей поликонденсацией образовавшегося диэтиленгликолевого эфира (*бис*-(гидроксиэтил)терефталата, БГЭТ) (схема 4.1).

Схема 4.1



Так как реакции получения ПЭТФ являются равновесными с низкими константами равновесия (<1), то сравнительно просто сдвинуть равновесие в направлении образования мономеров за счет взаимодействия ПЭТФ с избытком воды, метанолом CH_3OH или гликолями. При добавлении небольших количеств ЭГ и воды к ПЭТФ происходит его частичная деполимеризация и образуется смесь олигомеров, которые можно использовать вновь для приготовления ПЭТФ, вводя их непосредственно во второй этап процесса полимеризации. Для деполимеризации ПЭТФ помимо ЭГ можно добавлять другие гликоли и получать олигомерные сополимеры, находящие применение при изготовлении ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, красок, адгезивных средств и т. д.

Для уменьшения продолжительности реакции применяют катализаторы (ацетаты Ca , Zn , Mn , алкооксидов титана или оловосодержащих соединений) [5].

После деполимеризации мономеры и олигомеры восстанавливаются, иногда очищаются с помощью вакуумной дистилляции и вновь полимеризуются с ЭГ. Важно отметить, что полученный вторичный ПЭТФ может использоваться даже для производства пищевой тары.

В зависимости от используемых химических агентов процессы деполимеризации можно разделить на *гидролиз* (вода), *метанолиз* (метанол), *гликолиз* (ЭГ и ДЭГ) и *диолиз* (бутандиол). Промышленное значение на сегодняшний день имеют гликолиз и метанолиз. Ниже рассмотрены

Выделяющийся в процесс деполимеризации этиленгликоль, содержащий незначительное количество примесей, может применяться в рецикле, а также использоваться в качестве антифриза.

Разработан процесс гидролиза ПЭТФ в концентрированном растворе NaOH при 250°C, совмещенный с последующим окислением ЭГ кислородом до щавелевой кислоты (схема 4.3), которая является более дорогостоящим продуктом, чем ТФК и ЭГ. ТФК в этих условиях не подвергается окислению, и ее выход составляет ~100%. Выход щавелевой кислоты составляет 60,7% (по отношению к выходу ЭГ) [19].

Схема 4.3



Кислотный гидролиз

Гидролиз ПЭТФ может быть катализирован серной или азотной кислотой.

В работе [19] предложен способ с использованием разбавленной серной кислоты, который дает хороший выход ТФК и ЭГ. ТФК отделяется от непрореагировавшего ПЭТФ путем растворения в аммиаке. Теми же авторами описан способ гидролиза ПЭТФ в присутствии азотной кислоты (7-14 М) при 70-100°C и атмосферном давлении в течение 72 ч, при этом одновременно ЭГ частично окисляется азотной кислотой до щавелевой кислоты (60,8% по отношению к выходу ЭГ).

Нейтральный гидролиз

Гидролитическое расщепление ПЭТФ может быть проведено водой при температуре выше температуры плавления ПЭТФ. Процесс проводят в автоклаве при высоком давлении и большом избытке воды. Процесс можно провести за 2 ч при 265°C. Применение катализаторов – ацетата цинка или натрия – повышает скорость гидролиза на 20% [20,21].

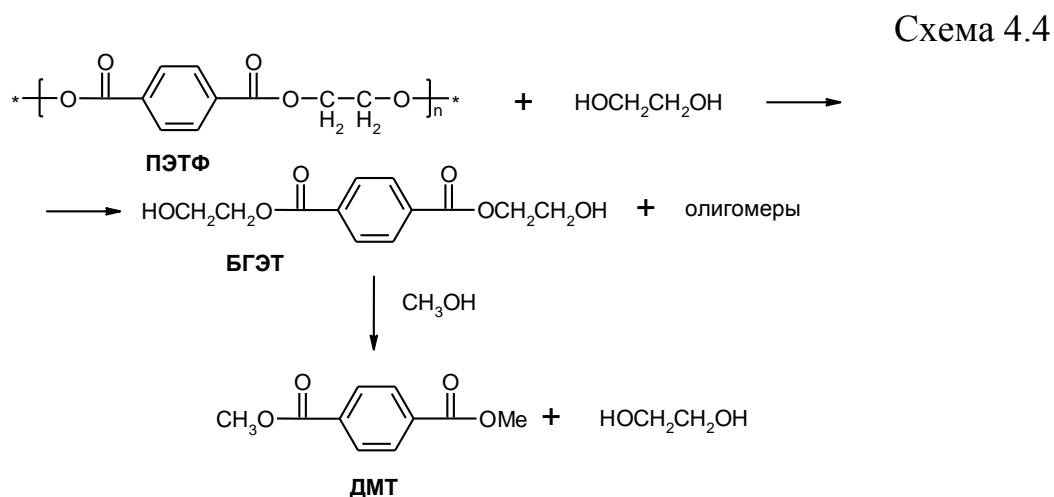
Недостатки методов гидролиза ПЭТФ:

- 1) высокая стоимость процесса, связанная с трудностями очистки ТФК до нужного качества (требуется многократная перекристаллизация);
- 2) серная кислота, используемая для выделения ТФК из динатриевой соли или в качестве катализатора, растворяет также бумагу и некоторые пигменты, при этом получают побочные продукты, которые трудно отделить;
- 3) образование больших количеств осадков сульфатов натрия, для которого нужны рынки сбыта;
- 4) большая длительность процесса по сравнению с гликолизом и метанолизом.

4.3.2 Гликолиз

Гликолиз ПЭТФ проводят с использованием этиленгликоля, при этом происходит внедрение молекул ЭГ в цепь ПЭТФ с образованием промежуточного мономера – бис-(гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ) – и олигомеров (схема 4.4). Для гликолиза можно использовать также диэтиленгликоль (ДЭГ) и другие гликоли.

Если БГЭТ переэтерифицируется метанолом с получением диметилтерефталата (ДМТ) и ЭГ, то такой способ называют метанолизом.



Процесс гликолиза ПЭТФ детально изучен в работах [22,23] и сделано заключение, что ЭГ действует и как реагент, и как катализатор. Для ускорения реакции можно использовать цинковый катализатор (ацетат цинка) при температуре меньше 245°C.

Реакция обычно проводится под давлением при 180–210°C под слоем инертного газа для предотвращения окисления образующихся гликолей. Состав продуктов зависит от типа используемого гликоля и соотношения реагентов.

Если ЭГ использовать в большом избытке, то можно получить БГЭТ с выходом >90% и высокой степенью чистоты и применять без дальнейшей очистки. БГЭТ можно добавлять в реактор на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ, либо использовать в различных химических процессах. При необходимости очистки БГЭТ от механических примесей его расплавляют и фильтруют под давлением, с последующей обработкой активированным углем для улучшения цвета.

При снижении молярного отношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров (их молекулярная масса выше при более низком отношении). После фильтрации для отделения твердых примесей эту горячую смесь олигомеров можно также использовать на втором этапе полимеризации для получения ПЭТФ. Благодаря исключению стадий разделения и очистки конечный продукт является более привлекательным с экономической точки

зрения, но его нельзя использовать для пищевых продуктов, поскольку в процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере.

Когда для деполимеризации ПЭТФ используются иные гликоли, нежели ЭГ, получается смесь олигомерных сополимеров, усредненный состав которых зависит от типа и относительного содержания гликолей.

Так, при переэтерификации вторичного ПЭТФ 1,4-бутандиолом по технологии, разработанной германской фирмой *ZimmerAG*, получают полибутилентерефталат (ПБТФ), который обладает более высокой скоростью кристаллизации и повышенной пластичностью. ПБТФ используется, главным образом, как конструкционный материал и имеет более высокую промышленную ценность, чем ПЭТФ.

Гликолизом ПЭТФ полигликолями или окисью этилена можно получать полиолы, которые используются в производстве полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров [24]. Широкое использование этого метода в промышленном масштабе тормозится более высокой стоимостью полиолов из вторичного ПЭТФ по сравнению с полученными обычным путем.

Ненасыщенные полиэферы на основе вторичного ПЭТФ могут быть использованы в качестве источника пластмасс для производства полимербетона и полимерных строительных растворов, при этом нет необходимости очищать ПЭТФ [25].

Вторичный ПЭТФ может быть использован в производстве красок на основе алкидных пластмасс. При использовании для деструкции ПЭТФ глицерина или моноглицеридов получают короткие молекулы полиэфира с концевыми гидроксильными группами, которые можно сшить с помощью фталевого ангидрида. Если вместе с фталевой кислотой добавить жирные кислоты (например, льняное масло), то полиэфир будет реагировать и с фталевой кислотой, и с жирными кислотами. Кроме того, фталевый ангидрид, жирные кислоты и глицерин будут реагировать между собой. В результате можно получить модифицированные алкидные пластмассы, использующиеся в высококачественных алкидных покрытиях [26].

Присутствие реактивных групп (преимущественно гидроксильных) на концах молекул, неограниченные варианты составов, а также возможность контроля средней молекулярной массы позволяют использовать продукты гликолиза ПЭТФ не только в процессах поликонденсации, но и в других областях, например, для получения сложноэфирных пластификаторов. Так, описан способ получения пластификатора ПВХ на основе адипиновой кислоты и вторичного ПЭТФ [27].

Преимуществом гликолиза является относительная простота и экономичность процесса, возможность интегрировать его в обычное предприятие по производству ПЭТФ.

Недостатки процесса гликолиза ПЭТФ:

- 1) не удаляются пигменты и красители;
- 2) получается смесь БГЭТ с олигомерами, из которой БЭГТ трудно выделить для очистки;

3) сырье для гликолиза должно быть чистым, высокого качества с известным составом, поэтому гликолиз больше подходит для переработки промышленного ПЭТФ, в случае бытовых изделий необходим тщательный контроль чистоты крошки бутылок.

4.3.3 Метанолиз

Метанолиз ПЭТФ приводит к образованию диметилтерефталата (ДМФ) и ЭГ. Этот процесс обычно проводят в две стадии: сначала ПЭТФ растворяется и подвергается частичному гликолизу, затем проводится метанолиз и образуются ДМФ и ЭГ (схема 4.3). Реакция идет при высокой температуре (около 200°C), под давлением, предпочтительно в присутствии катализаторов. ДМФ и ЭГ очищают путем дистилляции и получают продукты высокой чистоты [28,29].

Улучшенный процесс метанолиза запатентована американской компанией Eastman Co. в 1991 г [30]. Поток вторичного ПЭТФ растворяется в гликолизированном ПЭТФ, при этом значительно экономится энергия, а метанол используется в реакции в виде перегретого пара. Образующийся ДМФ удаляется в парообразном состоянии. Это позволяет применять более загрязненный ПЭТФ, чем при жидкофазном метанолизе, и делает процесс экономически выгодным.

Если вместо MeOH использовать длинноцепные первичные спирты, то можно получить пластификаторы для ПВХ [31-34]. Так, при использовании 2-этилгексанола в процессе алкохолиза бутылочного ПЭТФ был получен с высоким выходом пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ), который по своим качествам не уступал коммерческому [33].

В настоящее время метанолиз успешно используется для переработки отходов предприятий, пленки, волокна и крошки из бутылок.

Преимущества метанолиза ПЭТФ:

- 1) легкость очистки ДМФ;
- 2) качество вторичного ДМФ сопоставимо с качеством ДМФ, полученного из первичного сырья;
- 3) метанол и ЭГ легко регенерируются и могут быть использованы в рецикле.

Недостатки:

- 1) метанолиз дороже, чем гликолиз, однако возможность использовать сырье большей засоренности может компенсировать более высокую стоимость переработки;
- 2) продукты метанолиза помимо ДМТ могут содержать примеси гликолей, спиртов и производных фталевой кислоты, разделение которых значительно удорожает процесс;
- 3) наличие воды в отходах ПЭТФ может нарушить течение метанолиза и затруднить разделение продуктов за счет отравления катализаторов, образования азеотропов, нарушения растворимости продуктов;

- 4) стоимость ДМТ, полученного метанолизом ПЭТФ, вдвое выше, чем у исходного ДМТ.

4.3.4 Гибридный процесс гликолиз-гидролиз

Более подробно стоит остановиться на гибридном процессе, совмещающем гидролиз с гликолизом. Этот процесс под торговой маркой *Renew* разработан фирмой *InnovationsinPET* [4,35] и позволяет перерабатывать сильно загрязненные пластиковые отходы с обочин, превращая их в высококачественный ПЭТФ, пригодный для использования даже в контакте с пищевыми продуктами.

Главным преимуществом процесса является размол бутылок из ПЭТФ на месте сбора. Это позволяет избежать стадии сортировки и перевозить большие объемы вторсырья, что снижает транспортные расходы. Схема процесса представлена на рис. 4.2 [4].

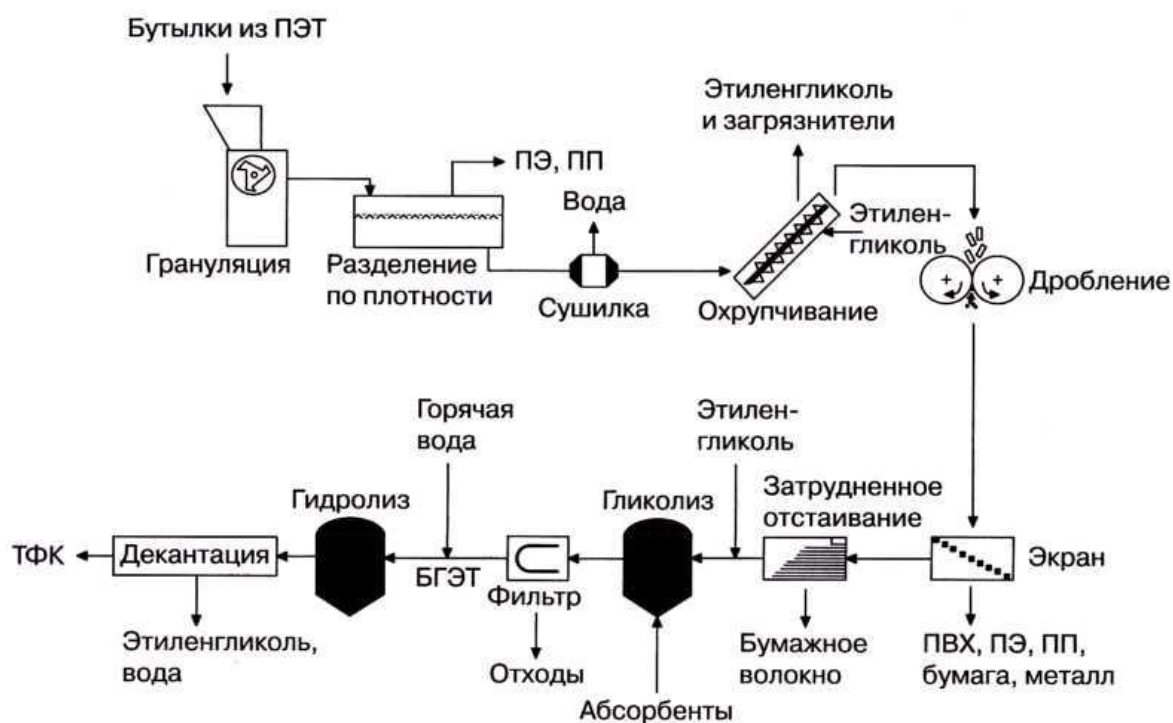


Рис. 4.2. Схема гибридного процесса гликолиза-гидролиза *Renew*

Измельченные отходы ПЭТФ моются во флотационной емкости, где бумага и полиолефины всплывают из-за их меньшей плотности и удаляются. Хлопья ПЭТФ высушиваются в гидроциклоне и частично деполимеризуются под действием паров ЭГв шнековом конвейере, приобретая хрупкое состояние (стадия охрупчивания). Пары ЭГ вводятся на первой трети длины шнека и затем конденсируются, продолжительность пребывания полимера – 50 мин.

Хрупкие хлопья дробятся, проходя через ролики, на частицы размером не более 1 мм, просеиваются на сите с размером ячеек 700 мкм и

затем сепарируются от прилипших загрязнений в процессе замедленного осаждения.

Очищенная крошка ПЭТФ деполимеризуется до БГЭТ методом гликолиза, который далее обрабатывают абсорбентами для удаления пигментов и примесей и фильтруют для удаления частиц субмикронного размера. Затем БГЭТ гидролизуется при 200°C и образующаяся ТФК осаждается из кипящей воды, тогда как химические загрязнения (кислоты, белки, продукты деструкции) остаются растворенными в воде.

Этиленгликоль выделяют, очищают дистилляцией и проводят процесс этерификации ТФК, получая БГЭТ, который далее полимеризуют обычным способом до высокосортного ПЭТФ.

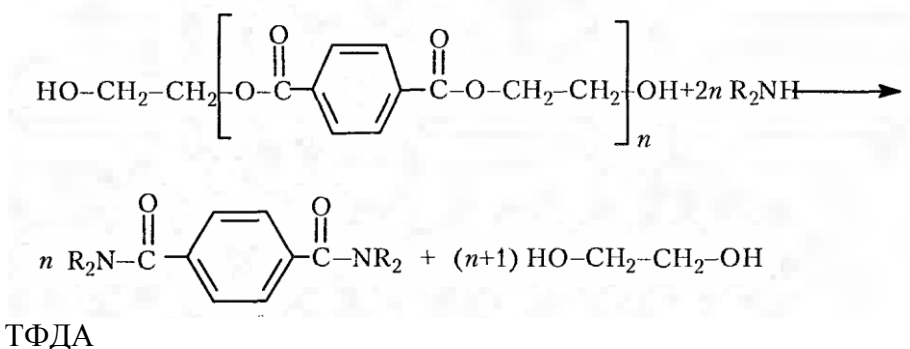
Преимуществами этого процесса является то, что используются только вода и ЭГ, какие-либо дополнительные реагенты и химикаты не добавляются. Стадия частичного гликолиза (охрупчивание) катализируется гликолятом сурьмы, который изначально содержится в хлопьях ПЭТФ. Процесс гидролиза катализируется образующейся ТФК.

4.3.5 Другие реакции деполимеризации

Для получения продуктов из ПЭТФ можно применять и другие реагенты[36,37]. Так, аммиак и амины расщепляют эфирные связи ПЭТФ при более мягких условиях, чем первичные гидроксильные группы (алкоголиз или гликолиз).

Реакцией вторичного ПЭТФ безводным аммиаком в ЭГ под давлением 20 атм и температуре 120–180°C получают терефталилдиамид (ТФДА) с выходом >90% при чистоте >99% (схема 4.5)[38].

Схема 4.5



ТФДА можно конвертировать в терефталилдинитрил и далее гидрировать до *n*-ксилилендиамина (бис-(аминометил)бензола) или 1,4-диаминдиметилциклогексана. *n*-Ксилилендиамин может использоваться в производстве термостойких полимеров, красителей, как отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии и др.

Аммонолиз низкого давления с аммиаком в ЭГ при 70°C и в присутствии катализатора дает ТФДА с выходом около 87% [39]. Деструкция

ПЭТ с аллиламином при температурах 180°C и давлении 15–20 атм без катализатора дает очень чистый N,N'-диаллилтерефталилдиамид, который может использоваться в качестве твердого высокотемпературного сшивающего агента [36].

Сведений о промышленной реализации этих методов на настоящий момент нет, что вероятно связано с вопросами экономической рентабельности их осуществления.

4.4 Термический рециклинг ПЭТФ

ПЭТФ в потоке полимерных отходов является одним из наиболее дорогостоящих, поэтому его сжигание представляется наименее целесообразным. Однако в связи с тем, что сортировка загрязненного ПЭТФ является дорогостоящей процедурой, сжигание сильно загрязненного ПЭТФ может быть подходящим способом утилизации. ПЭТФ имеет примерно ту же калорийность, что и битуминозный уголь (23 МДж/кг) и может сжигаться как заменитель бензина или масел. Сжигание пластиковых отходов с получением энергии подробно описано в книгах [4, 5].

Недостатки метода:

- образование вредных и токсичных продуктов в виде пела и газов;
- низкая эффективность выработки электроэнергии;
- необходимость размещения производств в значительном удалении от городов, что значительно увеличивает транспортные расходы.

Список использованных источников

1. Огрель Л. Д. Оценка накопления, сбора и переработки отходов ПЭТФ в России // Экологический вестник России. – 2012. - №4 – с. 34.
2. Петов Н. А. Полимерные отходы: оценка образования и пути переработки // Твердые бытовые отходы. – 2008 - №7, с. 46, № 8 – с. 46-49.
3. Музлова Г. Российский рынок ПЭТФ: бутылочный тупик? // Нефтегазовая вертикаль, 2009. - №3 – с. 50-55
4. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. /Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 640 стр.
5. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 стр.
6. Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 160 с.
7. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, В. К. Скуратов, М. В. Соколов, В. Г. Однолько. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 экз. – 100 с.
8. PET Flash, Informationszeitschrift, Verein PET, Recycling Schweiz, Zurich, Switzerland, 2000.
9. M.K. Akkapeddi and J. Gervasi, ACS Polymer Preprints, 1988, 29, 567.
10. N. V. Phobos, assignee; European Patent 422882, 1991.
11. H.A.K. Al Ghatta, inventor; M&G Recherche SpA assignee; US Patent 5 376 734, 1994.
12. H.A.K. Al Ghatta, T. Severini and S. Cobror, inventors; Sinco Engineering SpA, assignee; US Patent 5 681 655, 1997.
13. Cardi, N., Po, R., Giannotta, G., Occhiello, E., Garbassi, F. and Messina, G./ Appl. Polym. Sci., 50, 1501 (1993)
14. Po, R., Cardi, N., Fiocca, L., Gennaro, A., Giannotta, G. and Occhiello, E., “Process for preparing high molecular weight polyethylene terephthalate from recycled polyethylene terephthalate”, US Patent #5,331,065 (1994)
15. Pan, C, Liu, H. and Bai, R., Chin. J. Polym. Sci., 14, 142 (1996).
16. Bikiaris, D. N. and Karayannidis, G. P., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 34, 1337, (1996)
17. О. В. Давыдова, С. Н. Лакеев, Л. Р. Галиуллина. Рециклинг полиэтилентерефталата с целью получения востребованной на рынке продукции // Мат. 67-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2013» . – г. Москва, 2013. – С. 26
18. О. В. Давыдова, С. Н. Лакеев, Л. Р. Галиуллина. Химический рециклинг ПЭТФ, как метод расширения сырьевой базы проекта получения пластификатора диоктилтерефталата из некондиционного сырья // Материалы VI Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. «Композит - 2013»». – г. Саратов 2013. - С. 328
19. Yochioka T., Sato T., Okuwaki A. // J. Appl. Polym. Sci., 52, 1353 (1994).
20. Campanelli J. R., Kamal M. R., Cooper D. G. J. // Appl. Polym. Sci., 48, 443 (1993).
21. Campanelli J. R., Cooper D. G., Kamal M. R. // J. Appl. Polym. Sci., 53, 985 (1994).

22. Vaidya U. R. and Nadkarni V.M. //J.Appl. Polym. Sci., 34, 235 (1987); Vaidya U. R. and Nadkarni V.M. //J.Appl. Polym.Sci., 35, 775 (1988).
23. Baliga S. and Wong, W.T. //J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 27, 2071 (1989)
24. Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M. //J. Appl. Polym. Sci., 34, 235 (1987); Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M.//J. Appl. Polym. Sci., 35, 775 (1988); Vaidya, U. R. and Nadkarni, V. M., //J. Appl. Polym. Sci., 38,1179 (1989).
25. Rebeiz K. S., Fowler D. W. and Paul D. R. //Trends in Polym. Sci., 1, 315 (1993).
26. Khan, A. K. and Chandra, S., Paint India, 45, 35 (1995).
27. S.Kilinc, T. B. Iyim, S. Emik, and S. Ozgumus. Recycling of Waste PET: Usage as SecondaryPlasticizer for PVC //Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2005. - Vol.44. – pp. 1379.
28. Erlenbach E., Laudenbach E.S. and Obemburg R.L. //US Patent № 3,037,050 (1962).
29. GrushkeH.,Hammerschick W. and NauchemB. //US Patent № 3,403,115 (1968).
30. Naujokas A.A. and Ryan K.M. //US Patent № 5,051,528 (1991); Chem. Abs. 116: 62675.
31. J. Wang, C. Xue, W. Wang and S. Jiao //Chemical Abstracts, 1992,116,42529.
32. L. A Dupont and V.P. Gupta //Journal of Vinyl Technology, 1993, 15, 100.
33. R. Ostrysz, E. Wardzinska and P. Penczek //Proceedings of Polymery 2000, Plock, Poland, 1995.
34. O.M. Bathe. //US Patent 5,068,395,1991.
35. West, S. M., World Patent WO 93/23465 (1993)
36. T. Szychaj and D. Paszun, Die MakromolekulareChemie, Macromolecular Symposia, 1998,135,137.
37. D. Paszun and T. Szychaj, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36,1373.
38. K.P. Blackmon, D.W. Fox and S.J. Shafer //European Patent № 365842 A2, 1990.
39. Indian Patent № 154774, 1985.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Диаграмма состояний полиэтилентерефталата.

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28 ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Принципиальная технологическая схема производства гранулята полиэтилентерефталата аморфного.

Обозначения аппаратов
на принципиальной технологической схеме производства
полиэтилентерефталата аморфного гранулята

А – смеситель для сыпучих материалов;
Б – баки для сбора конденсатов;
В – воздуходувки;
Г – гидрозатворы;
Д – ротационные дозирующие клапаны;
Е – ёмкостные аппараты с мешалкой;
К – отпарная колонна;
М – предохранительные мембраны;
Н – центробежные насосы;
Н-2,3,9,11 – дозирочные насосы;
Н-15 – шестерёнчатый насос;
О – сборники;
П – весовой дозатор;
Р – реакционные аппараты;
С – бункеры;
Сс – статические смесители;
Т – теплообменники и конденсаторы;
Тр – обогреваемые тройники;
Ф – фильтры;
Фм – фильтр со сходящим полотном;
Фр – форсунки;
Ш – шнековые питатели.

29

30

31

**32 ПРИЛОЖЕНИЕ В. Принципиальная технологическая схема
производства гранулята полиэтилентерефталата высоковязкого
кристаллического.**

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57 ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Характеристика полиэтилентерефталата высоковязкого кристаллического, категорированного по ТУ 2226–012–39989731 2011.

Таблица П–1

Характеристика ПЭТФ высоковязкого кристаллического

Наименование показателя	Нормированное значение для категории	
	Первая	Вторая
1. Внешний вид	Гранулы белого цвета без посторонних включений	Гранулы белого цвета. Возможно содержание посторонних включений
2. Характеристическая вязкость, дл/г	0,78 – 0,82	0,70 – 0,90
3. Масса 100 гранул, г, не более	2,0	
4. Температура плавления, °С	243 – 249	
5. Цвет: – величина L*, не менее – величина b*, не более	82 1	
6. Массовая доля ацетальдегида, мг/кг, не более	1,0	
7. Мольная доля карбоксильных групп, моль/кг, не более	40	
8. Массовая доля воды, %, не более	0,3	
9. Массовая доля пыли, %, не более	0,01	0,03
10. Гигиенические показатели: – запах водной вытяжки, балл, не более – привкус водной вытяжки – изменение цвета и прозрачности водной вытяжки – миграция химических веществ в модельные растворы	1 Не допускается Не допускается Согласно единым санитарно–эпидемиологическим требованиям к товарам, подлежащим санитарно–эпидемиологическому надзору (контролю)	Не определяется

Примечание: Для первой и второй категории для показателя 1 допускается наличие гранул различных оттенков.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д.

Характеристика нарушений качества гранулята полиэтилентерефталата

Таблица П-2

Характеристика нарушений качества гранулята ПЭТФ по показателю «внешний вид» и места их наиболее вероятного возникновения

Внешний вид нестандартного гранулята	Причины возникновения отклонений по качеству	Место возникновения отклонений в технологической схеме
1	2	3
1. Отдельные гранулы белого цвета с включениями в виде частиц чёрного цвета по объему полиэфира	Нарушение работы фильтров расплава Отслоение отложений сурьмы и ее фосфата от стенок обогреваемого оборудования.	Нарушение герметичности фильтрующих элементов фильтров расплава на линии после второго жидкостного поликонденсатора.
2. Гранулят от коричневого до бурого цвета по всему объему полиэфира	Термическая деструкция полиэфира.	Застойные зоны по движению расплава от поликонденсаторов до грануляторов Длительный вынужденный останов технологических линий
3. Отдельные гранулы от коричневого до бурого цвета более светлые внутри без четкой границы раздела окрашенного и неокрашенного полиэфира	Зависание или залипание части гранулята на обогреваемых поверхностях, в результате которого материал подвергается термической деструкции.	Газораспределительное устройство (ГРУ) аппарата предварительной кристаллизации при нарушении режима «кипящего слоя». Кристаллизатор с принудительным перемешиванием. Обогреваемые поверхности твердофазного поликонденсатора при нарушении движения гранулята.
4. Частицы темного, вплоть до черного цвета, прочно налипшие на поверхности гранул и не снимающиеся механически.	Налипание инородных частиц на гранулы, имеющие липкую поверхность.	Предварительная кристаллизация в кипящем слое.
5. Частицы темного, вплоть до черного цвета, легко снимающиеся с поверхности гранул	Засорение товарного гранулята	Засорение в условиях пневмотранспорта от реактора твердофазной поликонденсации до силосов хранения готовой продукции. Засорение гранулята при фасовке продукции.

1	2	3
6. Гранулы интенсивного светло-желтого цвета	Воздействие на полиэфир в нагретом состоянии кислорода воздуха	Подсосы воздуха в аппаратах, находящихся под вакуумом.
7. Прозрачные гранулы серого цвета без оттенков	Наличие в составе полиэфира коллоидных частиц сурьмы	Завышенная температура на стадиях жидкостной поликонденсации и образование в максимуме концентрации ацетальдегида.
8. Прозрачные гранулы серого с синим оттенком цвета	Завышенная концентрация красителя и катализатора	Неполное растворение красителя. Неравномерная подача раствора красителя в поток этерификата.
9. Спайки из 2-х гранул трудно делимые механически.	Наличие в составе аморфного гранулята гранул с пониженной степенью поликонденсации (менее 80)	Слипание отдельных гранул в условиях предварительной кристаллизации в «кипящем слое»
10. Небольшие комки из гранул, спаянные плавом полиэфира	Наличие в составе аморфного гранулята гранул с пониженной степенью поликонденсации, подвергнутых сжатию	Слипание гранул под механической нагрузкой на валах кристаллизатора (менее 140кг/см ² при 190–200 ⁰ С)
11. Небольшие комки из гранул с боковыми вмятинами, спаянные плавом полиэфира	Слипание гранул под механической нагрузкой более 140кг/см ² и температурой 190–200 ⁰ С.	При локальных сжатиях в рабочей камере кристаллизатора часть гранул с пониженной степенью поликонденсации течет, нормальные гранулы вдавливаются друг в друга получают вмятины.
12. Большое количество гранул с боковыми вмятинами	Механическое воздействие на нагретые гранулы	Деформация гранул с нормальной степенью поликонденсации в результате объемного сжатия на валах кристаллизатора.
13. Крупные частицы неопределенной формы черного цвета	Попадание в систему отложений сурьмы и фосфата сурьмы с фильтра при его замене.	Нарушение технологии очистки фильтрующих элементов фильтра и его сборки.

Научное издание

Урал Рафаилович **Урманцев**
Игорь Борисович **Грудников**
Борис Владимирович **Табаев**
Сергей Николаевич **Лакеев**
Ольга Владимировна **Ишалина**

**ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Поз. №

Подписано в печать . Формат . Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл.–печ. л. . Уч.–изд. л. .
Тираж экз. Заказ