

· 研究简报 ·

对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 与乙二醇 (EG) 的酯交换反应模拟动力学*

常 棉 余加裕 张希庆 王少君

(大连轻工业学院, 应用化学系, 大连, 邮政编码: 116001)

关键词 对苯二甲酸二甲酯、乙二醇、酯交换反应

本文在 ϵ -NTU 法的基础上, 用模拟函数理论方法^[1], 拟合 DMT 与 EG 在醋酸盐催化下的酯交换反应的动力学模型, 得出了相应的反应速度表达式。结果表明: 在实验条件下的酯交换反应既不是一级或二级反应, 也不是三级反应, 是一个二次线型反应, 这也恰好证明了 Yamanis^[2] 对以往动力学处理怀疑的正确性。此外对模型中引入参数的物理意义进行了探讨。

PET 生产的主要反应是以酯交换为主。建立该类型的缩聚动力学模型, 不仅可以加速工业化的步伐, 而且可以通过电子计算机进行综合模拟实验来确定最佳设计和最佳控制方案, 这在理论上和实际生产中都有很大意义。

近年来虽然已有这方面报道^[3-7], 但是对动力学模型的研究尚存在较大的问题^[2]。Peebles 和 Wagner^[8] 发现他们的模型根本就不能描述其实验事实, 尽管做了极大的努力, 由于未摆脱传统动力学处理方法, 结果仍无法确定反应级数。鉴于这些不合理的数学处理, 实际上是无法来验证他们所假设的反应模型。

为此, 我们利用模拟理论方法^[1, 9], 由实验数据拟合具体实验条件下的数学模型, 推导动力学表达式, 通过验证, 结果甚佳。

酯交换反应的动力学模型

1. 动力学模型的建立

近代化工生产中, 利用单元数法 (ϵ -NTU) 为解决复杂的运算提供了方便。本文在此基础上进行多次变量代换, 并按照文献 [1] 的方法, 引进相应的参数, 建立一个转化率-时间关系的数学模型。其关系式:

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_2 e^{\theta t} - k_1}} \quad (1)$$

式中 D -单位体的转化率;

t -反应的时间;

k_1, k_2 -待定参数;

θ -适应参数。

* 1990年9月23日收到。

关于 DMT 与 EG 酯交换反应的动力学处理过程中,其关键一步反应速度常数,以及和对甲氧羰基苯甲酸 β -羟乙酯上甲酯基活性有关的第二步速度常数之间是否有区别,很难确定。Challa^[4] 认为没有区别,而 Peebles 和 Wagner 却又给予否定。富田、耕右^[5] 研究认为差别不大,可略去不计。Griehl^[6] 及 Yoda^[7] 等人又过分简化了动力学处理。

我们根据实验研究范围,结合 θ 、 k_1 、 k_2 的物理意义,推导出动力学方程:
对式(1)求导:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_2 \theta e^{\theta t}}{k_2 e^{\theta t} - k_1 + 1} - \frac{k_2^2 \theta e^{2\theta t} - k_2 k_1 \theta e^{\theta t}}{(k_2 e^{\theta t} - k_1 + 1)^2} \quad (2)$$

根据转化率与单体浓度间关系 $c/c_0 = 1 - D$, 得

$$-\frac{dc}{dt} = \theta c + \frac{\theta(k_1 - 1)}{C_0} \cdot C^2$$

令 $k = \frac{\theta(k_1 - 1)}{c_0}$, 则

$$-\frac{dc}{dt} = kc \left(c + \frac{\theta}{k} \right) \quad (3)$$

式中: dc/dt -反应速率, k -复合速率常数

2. 参数的物理意义

参数 θ 、 k_1 、 k_2 值的变化对模型使用范围会有直接的影响^[11]。

如图 1, $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3 < \theta_4$, 随着 θ 值的逐渐增加, 转化率随着时间的变化迅速增大。这与某些能产生自动加速效应的聚合反应的变化规律有相似之处。当 θ 值取得适合时, 就能很好符合 PET 酯交换反应变化的规律。若 θ 值逐渐降低, 则 D 随 t 的依赖关系越来越线型化, 并且在相同时间内, 这种变化越来越快。由于 θ 的大小直接影响着反应的中间阶段, 所以对同一类反应来比较 θ 值的变化, 便可预示过程反应的快慢。

参数 k_2 的影响示于图 2, 其作用类似于 θ , 但是最明显的影响在于过程的初始阶段。变换式(1), 并令 $D = 0$, 得 $t = \ln(k_1/k_2)^{1/\theta}$, 讨论:

(1) 若 $k_1 > k_2$, 如图中 k_2^1 线。如果有阻聚剂(如 0.19, 苯醌使苯乙烯热聚合)存

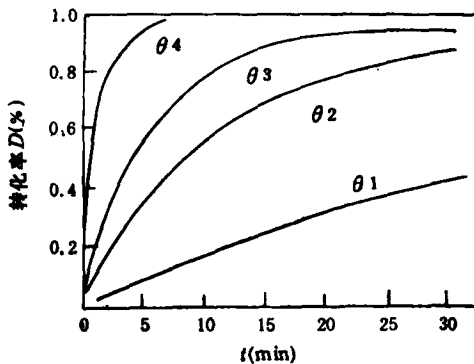


图 1 参数 θ 的影响
 $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3 < \theta_4$

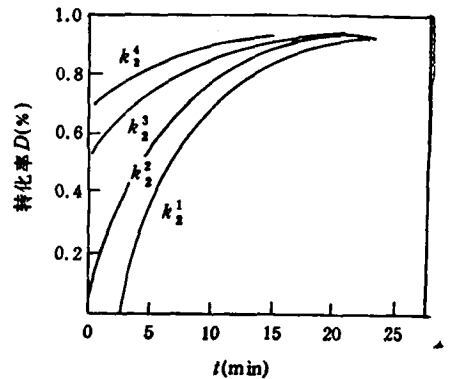


图 2 参数 k_2 的影响
 $k_2^1 < k_2^2 < k_2^3 < k_2^4$

在的聚合反应,就能很方便地计算出过程诱导期的大小。

(2) 若 $k_1 \approx k_2$, $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{1}{k_2 e^{\theta t} - k_1}} = 0$, 如图中 k_1^4 线。

(3) 对 $k_1 < k_2$, 如图中线 k_1^3, k_1^2 。可见, k_2 对反应过程的起始阶段影响更为显著。从图中还可以发现, k_2 值的大小对反应后期影响几乎不大。

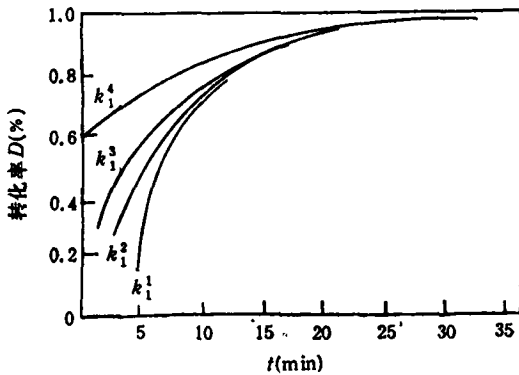


图3 参数 k_1 的影响

$$k_1^1 < k_1^2 < k_1^3 < k_1^4$$

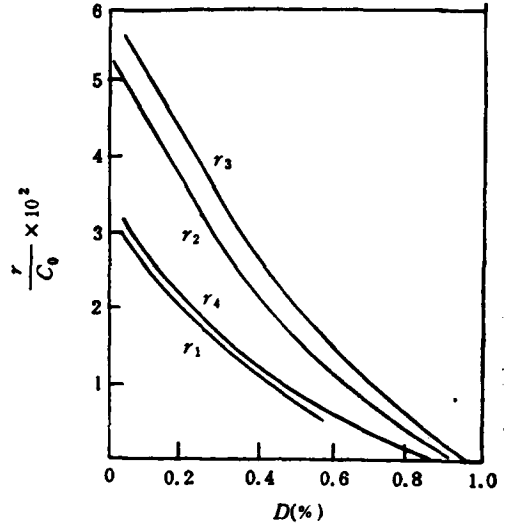


图4 醋酸盐催化剂浓度对 r - D 曲线影响

醋酸锌: $r_1=7 \times 10^{-3}$ $r_2=3 \times 10^{-4}$ $r_3=1 \times 10^{-3}$
醋酸锰 $r_4=1 \times 10^{-4}$ mol/l

k_1 的影响由图3可知,与 k_2 类似,但初始阶段不如 k_2 那样显著。

本实验所用的 DMT 和 EG 以及催化剂均为市售纤维级产品(实验前仅需将 EG 精馏、提纯)。把 DMT 与 EG 以 1:2 的比例和适量催化剂加入反应器内,在一个大气压下通入 N_2 , 并且不断搅拌。在恒温 197°C 下进行。

结合实验数据,利用文献[11]中的计算方法,确定出 θ, k_1, k_2 的值,代入方程(3)中,可得如下动力学方程:

$$r_1 = \frac{0.02643}{C_0} \cdot C(C + 0.1551C_0)$$

$$r_2 = \frac{0.04319}{C_0} \cdot C(C + 0.2547C_0)$$

$$r_3 = \frac{0.03708}{C_0} \cdot C(C + 0.6184C_0)$$

$$r_4 = \frac{0.03217}{C_0} \cdot C(C + 0.06121C_0)$$

Griehl 曾用一级反应模型 $-\frac{dC_A}{dt} = RN_c C_A$ (其中 C_A -DMT 浓度, N_c -催化剂摩尔量)来描述实验过程, Yamanis 等人认为是不确切的。Mihail^[12] 发现,该过程既不能由

单一 DMT 或 EG 的一级速度式来描述,也不能用 DMT 与 EG 各为一次方的二级速度式来描述。

而本实验发现在单体浓度较稀条件下,对 γ_1 和 γ_4 式中的一次项可忽略,为二级反应,这与富田耕右的结果是一致的,特别到了反应后期,更为明显;对 γ_2, γ_3 , 在更稀的溶液中却倾向于一级反应。

转化率的变化对反应速率的影响见图 4, 随着转化率的增加, γ 值降低, 并且按二次线性规律变化, 初始阶段反应速率最大。这正好符合一般聚合反应的规律。

用逼近模拟处理,并在微机上对适应参数 θ 进行最佳选择,使误差均低于 2.5%。和实验的结果基本一致。为了简便起见,仅对 γ_1 的实验值与计算值列表比较。见下表

表 1 DMT 与 EG 酯交换反应误差检验

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$t(\text{Min})$	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84
$D(\text{实验})$	0.1339	0.2645	0.3698	0.4441	0.5127	0.5678	0.6171	0.6563	0.6857	0.7053	0.7265	0.7438
$D(\text{计算})$	0.1312	0.2712	0.3749	0.4548	0.5181	0.5687	0.6108	0.6481	0.6787	0.7050	0.7280	0.7482
$\Delta D/D(\text{实})\%$	2.05	2.55	1.39	2.41	1.06	0.046	1.030	1.250	1.030	0.037	0.21	0.592

事实表明,应用模拟理论方法,对于检验复杂的速度模型,设计最佳方案,极为有效。

参 考 文 献

- [1] 常棉,高等学校化学学报,1984,5(5),709—712
- [2] Yamanis, J., Adelman, M., *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, 1976, 14, 1945—1959
- [3] Peebles, L. H., Wagner, W. S., *J. phys. Chem.*, 1959, 63, 1206
- [4] Challa, G., *Rec. Trav. Chim. Pays-bas*, 1960, 79, 90
- [5] 富田耕右, *Polymer*, 1973, 14, 55—60
- [6] Griebel, W., schnock, G., *Faserforsch Textiltech*, 1957, 8, 408
- [7] Yoda K. Kimoto, K., Toda T. *Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sect.)* 1964, 67, 909
- [8] 常棉,科学通报,1987,32,20,553—558
- [9] 常棉,科学通报,1985,30,4,274—278
- [10] 常棉,分子科学与化学研究,1983,4,113—118
- [11] 常棉,张希庆,高等学校化学学报,1986,3,251—254
- [12] Mihail, R., Istratoiv, R., Lupu, A., Georgescu, E., *Acad. Rep. Pop. Romine, Studii cercetari Chem.*, 1958, 161

SIMULATION KINETICS ON ESTER INTERCHANGE REACTION OF DIMETHYL TEREPHTHALATE WITH ETHYLENE GLYCOL

CHANG Mian, YU Jiayou ZHANG Xiqing, WANG Shaojun
(Department of Applied Chemistry, Dalian Institute of Light Industry,
Dalian, Post code: 116001)

ABSTRACT

Based on the method of ε -NTU, a mathematical modeling of ester-interchange reaction for dimethyl terephthalate (DMT) with ethylene glycol (EG) by acetate system was simulated, and, in addition, the corresponding kinetic equation is obtained by using the theoretical method^[1] of simulation. That is,

$$-\frac{dc}{dt} = kc(c + k')$$

where:

$-\frac{dc}{dt}$ — the reaction rate of the monomer,

C —concentration of the monomer,

θ —Suitable parameter

k, k' —constant $\left(k' = \frac{\theta}{k}\right)$

The experimental results have showed that the ester-interchange reaction is a reaction neither first order or second order nor third order, but it is a reaction of secondary linear type. Yamanis^[2] doubted the correctness of the method that has been proved. Moreover, we have suggested the physical meaning of parameters.

Key words Dimethyl terephthalate (DMT), Ethyleneglycol (EG), Simulation Kinetic, Esterinterchange reaction