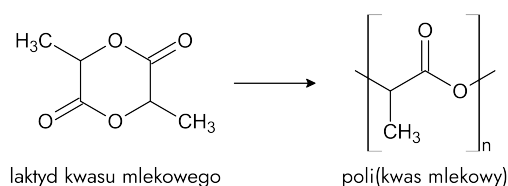


Polimeryzacja laktydu kwasu mlekowego w reaktorze zamkniętym

Poli(kwas mlekowy) czyli polilaktyd jest tworzywem organicznym należącym do grupy poliestrów alifatycznych. Jest to tworzywo biodegradowalne (ulegające rozkładowi w wyniku reakcji biochemicznych) stosowane w wyrobach o szczególnych właściwościach. Jest używane m.in. do wyrobu nici chirurgicznych oraz przedmiotów (naczyni) przeznaczonych do jednorazowego użycia i łatwo ulegających rozkładowi. Polilaktyd otrzymuje się przez polimeryzację laktydu kwasu mlekowego.



Katalizatorem polimeryzacji jest oktanian cyny(II). Proces prowadzi się w trybie okresowym w temperaturze ok. 150°C. Na podstawie badania przebiegu polimeryzacji laktydu stwierdzono, że charakterystyka kinetyczna tej reakcji może być wyrażona za pomocą równania reakcji nieodwracalnej I rzędu.

Zadanie 1: Szybkość polimeryzacji laktydu kwasu mlekowego

Założenia:

1. Polimeryzację laktydu prowadzi się w reaktorze zamkniętym w trybie okresowym. Stężenie laktydu c wyraża się w $[\text{kg}/\text{m}^3]$.
2. Szybkość polimeryzacji opisuje równanie kinetyczne

$$r = k \cdot c_0(1 - x) \quad (1)$$

Stopień przemiany substratu zdefiniowany jest następująco:

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

3. Początkowe stężenie laktydu w reaktorze $c_0 = 800 \text{ kg}/\text{m}^3$.
4. Objętość reagentów w reaktorze w czasie procesu jest stała.
5. Po upływie trzech godzin od początku prowadzenia polimeryzacji w warunkach przemysłowych uzyskuje się stopień przemiany laktydu $x = 0,9$.

Cel zadania:

Należy wykonać następujące działania:

1. Wyznaczyć zależność stopnia przemiany x laktydu od czasu przebywania reagentów w stanie reakcji, $x = x(t)$.
2. Wyznaczyć zależność rzeczywistej szybkości reakcji polimeryzacji laktydu r od czasu przebywania reagentów w stanie reakcji $r = r(t)$.
3. Obliczyć średnią szybkość polimeryzacji $\bar{r}$ w okresie pierwszej, drugiej i trzeciej godziny prowadzenia procesu i w całym okresie trwania procesu równym 3 h.

Rozwiązanie:

Ponieważ reakcja przebiega w układzie zamkniętym o stałej objętości (założenia 1 i 4), szybkość reakcji można przedstawić następująco:

$$r = c_0 \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

t oznacza czas przebywania reagentów w stanie reakcji od rozpoczęcia procesu.

Przez wprowadzenie prawej strony równania kinetycznego (1) zamiast r otrzymuje się równanie:

$$c_0 \frac{dx}{dt} = k \cdot c_0(1 - x)$$

czyli

$$\frac{dx}{1 - x} = k \cdot dt \quad (3)$$

Otrzymane równanie można scałkować w granicach od 0 do x oraz od 0 do t :

$$\int_0^x \frac{dx}{1 - x} = k \int_0^t dt$$

Otrzymuje się następujący wynik:

$$-\ln(1 - x) = kt \quad (4)$$

Zależność $x = x(t)$ ma postać:

$$x = 1 - e^{-kt} \quad (5)$$

Ponieważ po upływie trzech godzin prowadzenia procesu stopień przemiany $x = 0,9$ (założenie 5), przez podstawienie odpowiednich wartości otrzymuje się:

$$0,9 = 1 - e^{-k \cdot 3 \cdot 3600} \quad k = 2,13 \cdot 10^{-4}$$

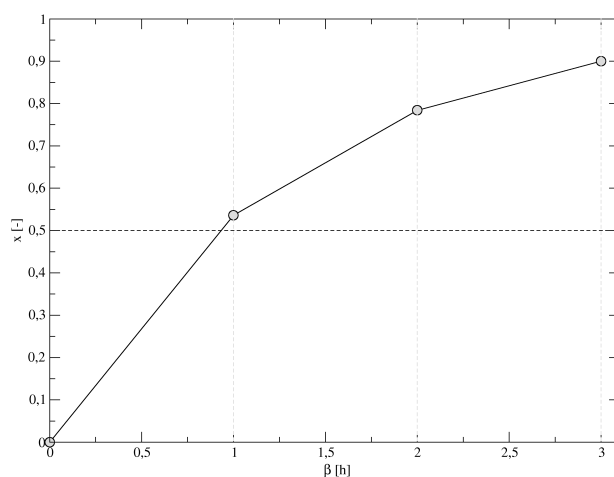
Przez podstawienie do równania kinetycznego (1) prawej strony równania (5) zamiast x otrzymuje się:

$$r = k \cdot c_0 \cdot e^{-k\beta} \quad (6)$$

Uwzględniając, że zgodnie z założeniem 3 $c_0 = 800 \text{ kg/m}^3$, otrzymuje się wyniki, które przedstawiono w tabl. 1 i na rys. 1 i 2.

Tablica 1: Wielkości określające przebieg procesu polimeryzacji laktydu kwasu mlekowego⁶

β	$k\beta$	$e^{-k\beta}$	x	r
0	0	1	0	0,170
3600	0,767	0,464	0,536	0,079
7200	1,534	0,216	0,784	0,037
10800	2,303	0,100	0,900	0,017



Rysunek 1: Stopień przemiany x w czasie trwania procesu polimeryzacji

W celu obliczenia średniej szybkości reakcji polimeryzacji $\bar{r}$ trzeba wyznaczyć wielkość przyrostu stopnia przemiany Δx w czasie $\Delta\beta$:

$$\bar{r} = c_0 \frac{\Delta x}{\Delta\beta}$$

Średnia szybkość procesu polimeryzacji, który prowadzono w ciągu 3 godzin ($\Delta\beta = 10800 \text{ s}$) i uzyskano końcowy stopień przemiany 0,9, ma wartość:

$$\bar{r} = 800 \cdot \frac{0,9}{10800} = 0,00667 \text{ kg/m}^3\text{s}$$

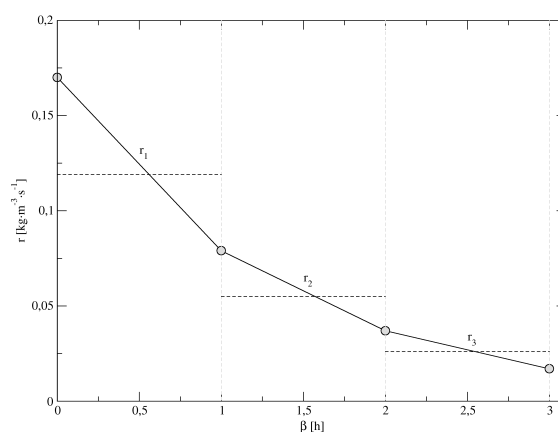
Na podstawie przyrostu stopnia przemiany Δx w kolejnych godzinowych okresach trwania procesu polimeryzacji można obliczyć wartości średnie szybkości reakcji w tych okresach:

$$\bar{r}_1 = 800 \cdot \frac{0,536}{3600} = 0,119 \text{ kg/m}^3\text{s}$$

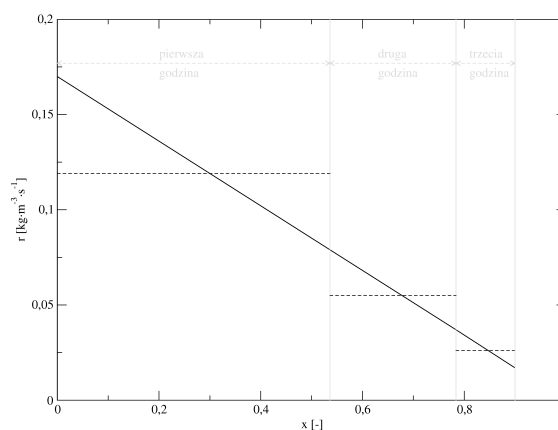
$$\bar{r}_2 = 800 \cdot \frac{0,784 - 0,536}{3600} = 0,055 \text{ kg/m}^3\text{s}$$

$$\bar{r}_3 = 800 \cdot \frac{0,900 - 0,784}{3600} = 0,026 \text{ kg/m}^3\text{s}$$

Wyniki przedstawiono na rysunkach 2 i 3



Rysunek 2: Zmiana szybkości reakcji polimeryzacji r oraz szybkość średnia $\bar{r}$ w kolejnych godzinowych okresach trwania procesu polimeryzacji



Rysunek 3: Zależność szybkości reakcji polimeryzacji r oraz szybkości średniej $\bar{r}$ od stopnia przemiany x w kolejnych godzinowych okresach trwania procesu polimeryzacji