

高分子量聚苯乙烯的生产特点

张红梅 孙文盛

(中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司, 大庆 163714)

摘要:介绍了高分子量聚苯乙烯生产中原料的配制、引发剂的使用,反应停留时间、强放热、反应温度梯度、转化率及产品质量等方面的工艺特点。针对高分子量聚苯乙烯生产较难控制的特点提出了一些建议。

关键词:聚苯乙烯;高分子质量;生产

中图分类号:TQ325.2

文献标识码:A

Production characteristics of high molecule mass polystyrene

ZHANG Hong-mei, SUN Wen-sheng

(Daqing Petrochemical Corp., CNPC, Daqing 163714, China)

Abstract: This paper introduces technology characteristics in high molecule mass polystyrene production, including material mix, initiator, long settle time, strong emit heat, large temperature grad, low conversion rate and product quality, etc. Some suggestion are put forward on the basis of difficulties of production control.

Key words: polystyrene; high molecule mass; production

大庆石油化工公司 2.5 万 t/a 聚苯乙烯 (PS) 装置, 具备生产高分子量聚苯乙烯的能力。但实际生产的工艺控制较难, 分子质量波动较大。目前高分子量聚苯乙烯的市场需求较大, 应用范围逐渐拓宽, 高分子量聚苯乙烯的生产具有更强的现实意义, 它可以为企业带来更高的附加值。

1 装置工艺介绍

大庆石化公司的聚苯乙烯装置是典型的连续本体聚合工艺(见图 1), 生产高分子量聚苯乙烯有自身困难。它在生产通用级聚苯乙烯时, 采用 3 个聚合反应器串联进行本体自由基聚合反应。原料经过预热器预热后直接进入第二个立式反应器(DC-102), 进行预聚合反应; 然后用齿轮泵泵入 2 个卧式反应器(DC-103/DC-104), 进行柱塞流聚合反应, 最终的转化率在 80% ~ 85%。最后经过带有静态混合器的高效加热器加热后, 送入脱挥器(FA-107)将未反应的单体脱出, 然后进行造粒、干燥、包装。在经过一系列的工艺改进、工艺优化后, 大庆石化公司聚苯乙烯成功地生产出了相对分子质量在 30 万 ~

40 万的 GPPS-202 产品, 提升了企业竞争档次。

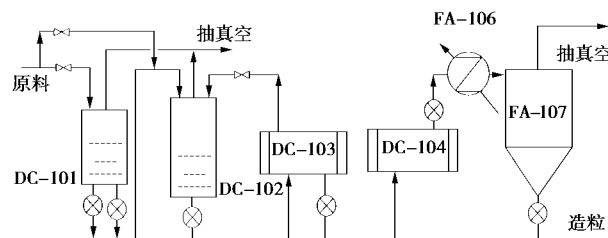


图 1 工艺流程简图

2 高分子量聚苯乙烯的特点

2.1 原料配制特点

在配制原料时主要考虑实现以下 3 点:

①适当增加苯乙烯单体的浓度, 降低惰性组分的含量, 实现聚合过程高转化率的要求。

②有适量的稀释剂、增塑剂, 实现聚合末期对高黏物料的输送。

③增强终止反应活性组分尽量减少, 实现聚苯乙烯长链的高速增长(见表 1)。

表 1 原料配制

原料名称	设计值质量分数/%
苯乙烯(单体)	96.1~97.2
矿物油(增塑剂)	0.8~1
惰性物(稀释剂/转移介质)	3.2~2.2

原料对分子质量的影响主要表现在苯乙烯、乙苯的含量,它们对产品分子量的影响非常大。如果苯乙烯含量偏低、乙苯含量偏高的话,苯乙烯的单体浓度下降,根据反应动力学方程可知,将导致活性链的增长、活性降低、速率下降;同时由于乙苯的浓度相对较高,会造成活性链的链转移活性速率增强,造成反应过程提前进入链转移、终止时期。原料配比变化将会造成聚苯乙烯分子的聚合度变化,分子质量分布加宽,熔体流动指数上升。所以,由于原料溶液中苯乙烯、乙苯的比例不合理,可直接造成产品分子质量上不去、熔体流动指数偏高。

2.2 引发剂的使用特点

高分子量聚苯乙烯采用引发剂的主要原因是降低反应过程的温度,在低温的情况下更加有利于分子的增长。引发剂的摩尔浓度要根据引发反应的单位总摩尔数量适当加入,引发剂过量必然降低聚苯乙烯的聚合度。

因此,我们在实施引发剂引发聚合反应中,采用了高效引发剂(过氧化-2-乙基-己酸特丁脂),加入量控制在 0.2~0.4 kg/h。

2.3 反应长停留时间的特点

增加低温反应区物料的停留时间是实现高分子质量产品,提高产品的单程转化率的重要措施。

在 100% 生产负荷状态下,装置低温反应区的物料停留时间是 3 h,投用第一预聚合反应器后可增加停留时间 0.5 h。

高分子量聚苯乙烯所需的低温聚合累计时间相对更长,这样才方便分子质量的增加;聚合时间过低,将不能保证链增长有效完成。因此在实际生产中,启用第一预聚合反应器(DC-101),来提高 0.5 h 反应的停留时间,以满足苯乙烯单体聚合度的增加,同时保证转化率达到 80%~85% 的技术要求。

2.4 强放热的反应特点

聚苯乙烯聚合反应是放热过程,聚合放热量为 66.99~73.27 kJ/mol,而链增长的活化能较低,在 20.93~33.49 kJ/mol,增长速度常数 $k_p = 145 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。就是说高分子量聚苯乙烯聚合反应与中低分子质量产品的聚合特点有明显区别。最主要

的区别在于它的引发、聚合都必需在很低的温度下进行,同时其反应放出的热量更多。因此控制热平衡的关键是及时撤走聚合过程中放出大量的热。因此实际生产中必须保证冷却介质有足够低的温度,冷换设备有足够的撤热能力,保证聚合热能及时撤走,保证反应所需的热量平衡。

控制产品分子质量的另一重要参数就是引发、增长时的反应温度。1#、2#、3# 反应器(DC-101/102/103)的温度正是这两个时期的关键控制点。采用负压操作的 DC-101/102 及正压操作的 DC-103 的温度要控制平稳,如果温度波动范围大,将造成熔融指数(MI)波动。控制参数温度对 MI 指数的影响关系是,当反应温度升高时,MI 指数也相应地增高,分子质量下降。而高分子量聚苯乙烯的反应控制难点是增加反应链长,同时要相对减少活性自由基数量。因此在实际生产中,1#、2# 反应器的控制关键是反应的负压要低、压力要稳、冷却回流量保持均一、液位等相应参数要控制好;3# 反应器的控制关键是反应器各段的温度要在低温条件下平稳控制、搅拌机转速数稳定(见表 2)。

表 2 工艺控制参数

设备名称	设计值	设备名称	设计值
EA-101 温度/℃	80	EA-106 温度/℃	225
DC-101 温度/℃	136	DC-101 液位/%	60
DC-102 温度/℃	136.5	DC-102 液位/%	75
DC-103A 区温度/℃	138	GD-103 搅拌速度/ $r\cdot\text{min}^{-1}$	30
DC-103B 区温度/℃	140	GD-103 搅拌速度/ $r\cdot\text{min}^{-1}$	30
DC-104A 区温度/℃	165	FA-107 温度/℃	240
DC-104B 区温度/℃	175	FA-107 压力/kPa	-99.8

2.5 反应温度梯度大的特点

高分子量聚苯乙烯的又一个生产特点是,各反应器的温度梯度较大,主要原因是在聚合初期反应温度低,这主要考虑长分子聚苯乙烯的形成,在聚合末期主要考虑提高转化率以及高黏流状态下的产品输送问题。整个过程由 136℃ 提升至 225℃,温度跨度达 89℃。要求装置有良好的冷换设备和热换设备,并有以下两个特点:①反应前期强撤热、聚合末期强加热;②反应后期高扭矩、高机械强度。

2.6 转化率低的生特点

生产高分子量聚苯乙烯的另一个显著特点是转化率较低。由于反应长时间处于低温的情况下,造成活性分子的数量低,活性长链的数目少,到了反应末期,未参与反应的单体较多,导致反应过程的转化

(下转第 54 页)

过优化工艺操作、提高目的产品收率、节能、降耗来降低国产丁苯橡胶生产成本。

由于丁苯橡胶的主要用途是制造汽车轮胎,自 1996 年以来,我国轮胎企业普遍采取了加大出口力度,近几年轮胎出口情况见表 5。

表 5 1997~2001 年我国轮胎出口情况

年份	出口交货量/万条	折合合成橡胶量/万 t		占当年产量比例/%	出口交货额/亿元	同比增长/%
		同比增长/%	同比增长/%			
1997	849	18.84	10	13.7	38.66	11.3
1998	1244	27.61	46	18.3	42.04	87.5
1999	1880	41.73	437	24.9	55.01	31.0
2000	2426	53.85	31	38.1	75.7	38.4
2001	3105	68.92	28	—	62.5	-17.4

注:数据来自轮胎橡胶网。

在出口产品品种上,已从单独出口斜交胎发展到出口子午胎,主要包括载重子午胎、轿车子午胎、轻载子午胎、工程工业胎、载重斜交胎、轿车斜交胎、轻载斜交胎、农用轮胎等八大系列近 800 个规格。从增长幅度上看,载重斜交胎、农用轮胎、轿车子午胎、载重子午胎等以每年 50%~60% 的速度增长,轻载子午胎更以每年翻一番的高速增长。与轮胎出口大幅度增长的情况相对照,我国丁苯橡胶(原胶)的出口则相对较少,基本情况见表 6。

加入 WTO 后,橡胶加工的外资介入也将进一步

(上接第 44 页)

率低。在目前的连续本体聚合工艺中形成高分子量聚苯乙烯,其转化率仍然是科技人员努力攻关的技术难题。这也是高分子量聚苯乙烯产品加工成本高的主要原因(见表 3)。

表 3 转化率情况表

进料量/kg·h ⁻¹	回流量/kg·h ⁻¹
4300 ± 50	900 ~ 1000

2.7 产品的质量特点

表 4 质量分析数据

项目	ASTM 测试方法	设计值
熔融指数/g·(10 min) ⁻¹	D-1238	2.2 ± 0.3
缺口冲击强度/J·M ⁻¹	D-256	≥ 22
拉伸强度/MPa	D-638	≥ 44
维卡软化点/℃	D-1525	≥ 102
挥发物残留量质量分数/10 ⁻⁶	色谱	≤ 650

加剧。目前合资和独资企业产能已占全国轮胎总产能的 58%,其所需的合成橡胶大多是从国外采购,对国产胶形成较大威胁。因此增加与下游轮胎生产企业合作,加大出口轮胎用国产丁苯橡胶对增加国产丁苯橡胶国内市场占有率具有非常重大的作用。

表 6 1996~2001 年我国合成橡胶出口情况

年份	合成橡胶		丁苯橡胶		
	总出口量/万 t	同比增长/%	出口量/万 t	比例/%	同比增长/%
1996	1.26	—	0.15	11.90	—
1997	3.14	149.21	0.26	8.28	73.33
1998	2.91	-7.32	0.07	2.41	-73.08
1999	4.51	54.98	1.39	30.82	1984.71
2000	5.65	25.28	1.41	24.96	1.44
2001	11.53	104.07	2.80	24.28	-2.72

注:数据来自海关统计资料。

3.5 营造良好的政策环境

随着“入世”和政府职能机构的转变,政府调节宏观经济政策的客观要求及调节难度都在增加,考虑到丁苯橡胶行业的战略地位及我国丁苯橡胶生产、加工行业的现状,建议国家有关职能部门,参照国际惯例,制定相应对策措施(如反倾销),同时进一步严格规范来进料加工和边境贸易管理,强化打击走私的力度,为提高国产丁苯橡胶的市场占有率提供良好的政策环境。■

该产品分子质量高,流动性低,耐热效果好,易于挤出成型,广泛用于双向拉伸薄膜、泡沫板材等,比其他牌号产品有更强的机械性能(详见表 4)。

3 建议

根据高分子量聚苯乙烯生产控制特点,笔者建议:

①优化原料配方,适当提高苯乙烯含量,降低乙苯、矿物油含量;

②2#、3# 反应器反应尽量控制在低温下进行,以便于链增长及提高产品 MI 指数;

③投用第一预聚合反应器 DC-101,延长反应停留时间,提高分子聚合度;

④为保证足够的转化率,可适当提高 4# 反应器温度;

⑤确保反应热平衡建立,及时撤走反应热。■