

水相法合成氯化橡胶工艺研究

姜育田, 陈天明, 刘得全

(江苏安邦电化有限公司, 江苏 淮安 223002)

摘要: 研究了水相悬浮法制备氯化橡胶工艺。考察了乳胶、表面活性剂以及氯化条件等因素对反应的影响, 干燥温度对产品性状的影响。实验得到了优化的工艺条件, 工业化装置生产的产品质量达到较好水平。

关键词: 氯化橡胶; 水相法; 工艺

中图分类号: TQ460.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0063-04

Study on preparation process of chlorinated rubber by water phase suspension method

JIANG Yu-tian, CHEN Tong-ming, LIU De-quan

(Jiangsu Anpon Electrochemical Co., Ltd., Huaian 223002, China)

Abstract: The preparation process of chlorinated rubber by the water phase suspension method is studied in this article. The influences of latex, surfactant and condition of chlorination on the reaction is investigated. The influence of drying temperature on the characters of the product is also observed. The optimum operational conditions have been achieved by the experimental test, and the product of good quality is obtained in a commercial scale production.

Key words: chlorinated rubber; water phase method; process

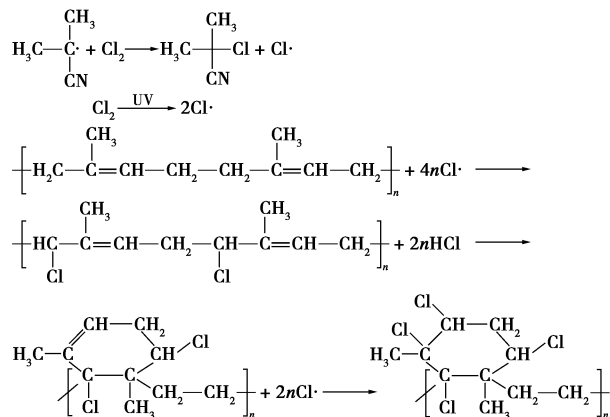
氯化橡胶(chlorinated rubber, CR)是以天然或合成橡胶为原料经氯化、降解反应而制得,具有优越的成膜性、黏附性、耐腐蚀性、耐磨性、快干性、防透水性、难燃性及绝缘性,被广泛应用于船舶漆、集装箱漆、道路划线漆、建筑漆、防腐漆和防腐涂料^[1-2]等。氯化橡胶生产过程中耗氯量较大,产品附加值高,备受国内外氯碱企业的关注^[3]。

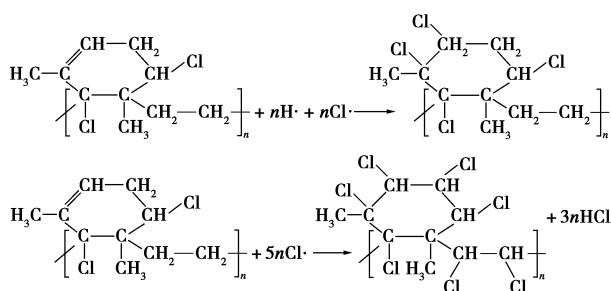
目前国际上氯化橡胶的生产方法主要有 4 种^[4-5]:溶剂法、固相法、乳液法和水相悬浮法。水相悬浮法工艺因操作方便、污染小得到了广泛推广^[6]。其他生产工艺都因存在产品质量不好或成本高等方面不足而无法实现规模化生产。国内水相法氯化橡胶工艺还未达到国外先进水平^[7],存在的问题主要是生产控制不好、产品质量不稳定、黏度高^[8],因而限制了国产氯化橡胶的应用范围,大部分氯化橡胶只能依赖进口。因此,进一步开发水相法生产氯化橡胶的工艺,解决氯化橡胶产品控制问题十分必要^[9]。江苏安邦电化有限公司研究人员经过长期摸索并借鉴水相悬浮法制氯化聚乙烯的工艺^[10],研究开发了水相悬浮法生产氯化橡胶的工艺技术,并建成 1 套生产能力 500 t/a 的生产装置,产品质量达到较好水平。

1 反应机理

氯化橡胶是由天然橡胶或合成橡胶经氯化改性

后得到的橡胶衍生产物^[11],用氯气与天然橡胶进行氯化反应而制得,因为天然橡胶的基本单元结构是异戊二烯,其化学式为(C₆H₁₆)_n,其氯化机理非常复杂,胶乳是天然橡胶高聚物粒子分散在水介质中所形成的具有一定稳定性的胶体分散体系,生产氯化橡胶的反应是游离基取代反应和亲电加成反应,此外还有氯化氢加成反应、消去反应和环化反应。反应开始,氯离子受紫外线(UV)等引发剂的作用而引发生成氯的自由基,进而被—CH₂—或—CHCl—基团吸收,形成—CHCl—CHCl—、—CH₂—CCl₂—、—CH₂—CHCl—3种相交链接,反应属于链反应。以偶氮二异丁腈(ALBN)和以光引发剂时的反应机理如下:





氯化反应分 3 个阶段进行,在氯化开始阶段主要发生 α -亚甲基上的取代反应,大多生成—CHCl—CHCl—序列,具有一定的偶极矩,能使分子间力增强,随后进行环化反应。取代反应按游离基历程进行,为不可逆放热反应,在这一阶段开始反应速度较慢,并逐渐加快,使用催化剂和适当提高反应温度有利于加快反应速度,并促进环化反应的完成,生成的产物中氯含量为 21%~44%。

第二阶段主要是发生 Cl_2 的加成反应,并部分地在环化反应后剩余的亚甲基上发生取代反应,大量生成—CHCl—CCl—、—CHCl—CCl₂—、—CH—CHCl 多种链接,随着氯化度的提高,分子链的不规整度提高,结晶的可能性更小,分子链极性增大,分子链间作用力增强。这一阶段反应速度较快,应控制通氯量。在大量放热的情况下,应适当控制温度,这一过程可使产物氯含量进一步增大到 44%~61%。最后,氯气与剩余的亚甲基发生取代反应,使产物氯含量进一步提高到 62% 以上。

影响氯化橡胶性能的主要因素是分子质量或表征分子质量大小的黏度,其主要用途是依照分子质量大小或黏度高低划分不同品种型号而用于不同领域。

2 工艺流程和操作

以天然胶乳为原料,在搪瓷或钛质反应釜中按

(上接第 62 页)

因原料供应等问题,目前该装置未能满负荷运行,扩能改造后工艺在保证装置成品合格率为 100% 的前提下,异丁烯收率提高了 3.70%,甲醇收率提高 2.33%,反应温度降低,燃料油消耗减少。蒸汽、水消耗均有较大幅度的下降,装置总能耗下降。

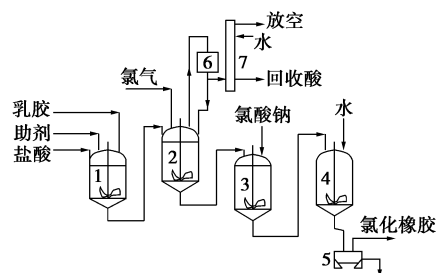
4 结论

(1) 新工艺增加一冷却吸收塔,异丁烯先脱轻组

分,后脱重组分,改善了异丁烯精制效果,大幅提高了异丁烯产品的质量指标并实现循环水的零排放,降低了水、电和蒸汽的消耗,此次工艺改造是成功的。

(2) 精馏装置改造需保留原有塔体,并要求处理能力翻番,对内件传质性能要求严格。改造结果表明,采用天津大学高效规整填料、新型液体分布装置和液体收集再分布装置实现了改造目标。

(3) 装置改造在原有装置的基础上进行的,尽量减少对设备的改动量。原来的塔体利旧,减少了投资和设备制造现场安装的工作量。■



1—混料釜;2—氯化釜;3—降解釜;4—中和釜;
5—分离机;6—冷凝器;7—吸收塔

图 1 水相法氯化橡胶装置流程

3 反应影响因素

由于氯化反应的氯化速度受氯气扩散程度的控制,即氯化速度取决于 Cl_2 在由胶初级微粒附聚构成的高分子结聚体中的扩散程度,所以任何对氯气扩散有利的因素都能加快氯化反应速度。

3.1 胶乳的性质

氯化橡胶是乳胶经氯化改性后的产物,在生产过程中,为了提高氯化橡胶的综合性能,除改进氯化条件、提高氯化技术水平外,选用质量好的胶乳也是至关重要的。

分,后脱重组分,改善了异丁烯精制效果,大幅提高了异丁烯产品的质量指标并实现循环水的零排放,降低了水、电和蒸汽的消耗,此次工艺改造是成功的。

(2) 精馏装置改造需保留原有塔体,并要求处理能力翻番,对内件传质性能要求严格。改造结果表明,采用天津大学高效规整填料、新型液体分布装置和液体收集再分布装置实现了改造目标。

(3) 装置改造在原有装置的基础上进行的,尽量减少对设备的改动量。原来的塔体利旧,减少了投资和设备制造现场安装的工作量。■

3.2 表面活性剂

表1列出了表面活性剂用量对第一阶段氯化实验的影响。由表1可知非离子表面活性剂的活性越好,越有利于氯化反应的顺利进行,也更有利于氯含量的增加。这是因为良好的非离子表面活性剂使粒子表面形成牢固的水合层,它对于粒子的聚合起着类似机械障碍的作用,因此使胶乳粒子细小而均匀地分散在水中,更降低了传质的影响,从而使得氯化过程比较均匀且充分。附着在胶乳粒子表面的非离子表面活性剂有利于氯气透过胶乳表层进入内部与胶乳分子发生非均相氯化反应。非离子表面活性剂的质量浓度不得低于12 g/L,否则胶乳容易在氯化过程中凝结,非离子表面活性剂合适的质量浓度为20 g/L。

表1 表面活性剂用量对氯化的影响

氯化进程	表面活性剂用量/g·L ⁻¹	现象
第一阶段	5	反应45 min后絮凝
第一阶段	8	反应6 h后絮凝
第一阶段	10	反应顺利,10 h氯质量分数50.0%
第二阶段	20	反应顺利,18 h氯质量分数60.0%
第二阶段	40	反应顺利,18 h氯质量分数60.3%

3.3 引发方式

反应体系无引发剂时,降解过程和氯化过程时间很长,50 h以上都未完成,同时原料消耗高,产品质量也差,所以反应需要必要的引发,引发方式分为光引发和催化剂引发2种,2种引发方式各有优缺点。光引发便于控制,且无失效问题,但随着反应进行,悬浮物变稠,透光度变差,影响反应速度。采用引发剂引发时,所选择的引发剂包括有机过氧化物、偶氮类化合物等,该过程选择偶氮二异丁腈(ALBN)为引发剂。因为在液氯环境或有氯气溶解的盐酸溶液中,引发剂会分解,其用量要和氯化液浓度和温度相适应,除了考虑其分解速率、反应速度、反应放热外,还要考虑反应环境的影响。

3.4 反应体系中的氧气

氯化反应是自由基连锁反应,体系中的氧气易造成自由基失活,降低引发效率。因此,可利用氮气置换或抽真空的方法尽可能将其除去,对悬浮液升温 and 搅拌都有利于氧气的排出。

3.5 氯化过程

氯化过程分2个阶段。在第1阶段中,主要发生加成反应,当氯气通入乳液时,氯原子加成到橡胶双键上。此加成反应速度非常快,即使在低温状态

下,氯化反应也能在短时间内使胶乳氯含量达到甚至超过30%。为防止乳胶凝结,通氯速度不能过快,控制在 $50 \sim 60 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$,由于此氯化过程放出大量的热,所以边冷却边进行氯化反应。控制乳液温度不超过 25°C 。氯化至氯含量不低于33%。第1阶段氯化过程进行3~5 h后,开蒸汽加热,逐步升温,紫外灯照射,进入第2阶段氯化,图2是一组氯化平行数据,反映了第1阶段氯含量的变化。第2阶段,控制反应温度在 $40 \sim 85^\circ\text{C}$,且最终温度应在 60°C 以上,通氯速度 $30 \sim 50 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$,氯化进行8~10 h,图3给出了不同温度下第2阶段氯化的氯含量变化。反应结束后,保温一段时间,然后向釜内通氮气赶走剩余的氯气。

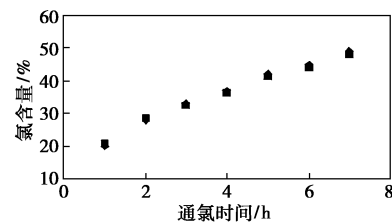


图2 第一阶段氯含量随氯化时间的变化

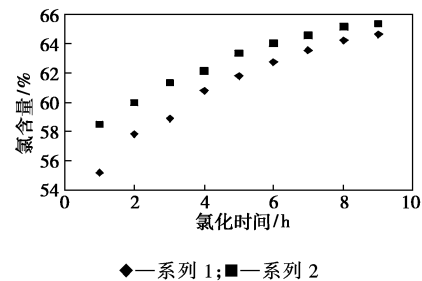


图3 第二阶段氯含量随氯化时间的变化

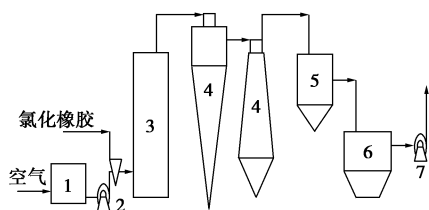
在第一阶段氯化过程中通氯过快,乳液黏度会快速提高,反应液容易成膏状,导致氯化过程气液扩散阻力太大,氯气无法达到反应界面,几乎都从尾气口出去,增加后工序处理困难,产品质量差、氯气消耗高,在后期,可适当加快通氯速度。在氯化过程中乳液如果产生大量泡沫,可以加入消泡剂^[12]。

4 干燥过程

用于干燥氯化橡胶的干燥设备段气流管^[13]和一段沸腾床进行干燥(2)、一段气流管干燥(3)、一段预热器、一段气流管和一段沸腾床进行干燥。气流干燥时由于物料颗粒与热载体接触时间短,挥发分含量易超标,而沸腾干燥时接触时间长,挥发分含量能降得很低,该公司采用脉冲式气流干燥。

脉冲式气流干燥工艺是一种连续高效固体流态

化干燥方法,它将粉粒状湿物料送入热气流中并流得到分散或粒状的干燥产品,具有干燥强度大、干燥时间短、热效率高、处理量大和设备简单等优点,同时可以把干燥、粉碎、筛分及输送等单元一体化,操作简单,易于控制。氯化橡胶干燥后最终水分的质量分数小于 0.5%,干燥设备及流程见图 4。



1,5,6—过滤器;2,7—风机;3—流化床加热干燥器;4—沉降器

图 4 氯化橡胶干燥工艺流程

该过程由热风炉提供热源,一部分用于一级气流,中间干燥物料经一级旋风分离器收集后落入二级气流,最终产品经二级旋风分离器收集装袋,干燥废气由一、二级旋风分离器排出后进入布袋除尘器,并由引风机排空。为防止设备污染氯化橡胶,与物料接触的设备均选用不锈钢制作,产品质量和产量符合要求,改善了工人的操作环境,节约了劳动力,取得了良好的经济效益和社会效益。

5 氯化橡胶的质量指标

产品氯化橡胶与国内同类产品性能比较见表 2。

表 2 氯化橡胶的国内外性能指标

项目名称	国外	国产	该公司
外观	白色粉末或片状	白色粉末或片状	白色粉末
氯(质量分数)/%	≥63~67	≥60~64	≥63~65
挥发分(质量分数)/%	≤0.5	≤1.0	≤0.5
水分(质量分数)/%	≤0.8	≤0.8	≤0.7
灰分(质量分数)/%	≤0.5	≤0.6	≤0.4
颜色/色阶	9	9	9
pH	5~7	5~7	5~7
热稳定性/℃	>130	>130	>130
密度 $d^{15}/10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.50~1.60	1.50~1.60	1.52~1.60
溶解性	全溶	全溶	全溶

不同型号氯化橡胶产品指标见表 3。

表 3 氯化橡胶产品指标参数

项目	油相样品	产品 1	产品 2	产品 3	产品 4
氯质量分数/%	64.3	65.3	64.4	63.7	64.0
黏度/ $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	3	3~6	10~30	30~60	90~110
色度	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	淡白色粉末

由表 3 可知,生产的产品 1、2 为低黏度产品,产品 3 属于中黏度产品,产品 4 属于高黏度产品。产品的黏度与高分子的分子质量成正比关系,第二阶段的氯化反应中次氯酸的存在可以使高分子链发生断裂。反应结束后通入氧气进行保温也可以降低分子的分子质量。

6 结语

(1)水相法工艺设备投资少,固液分离方便,操作简便,动力费用降低,能源消耗减少。此外,水相法工艺可采用不同的工艺条件生产各种型号产品,性能更加优异,具有更佳的物理性能,用其配成的涂料剥离强度、抗冲性等与溶剂法产品相当,且为耐盐水、耐潮湿法产品。

(2)水相悬浮法生产氯化橡胶的工艺流程由氯化、降解、洗涤、离心脱水及干燥等部分组成。氯化过程是 Cl_2 、 HCl 加成和取代反应、属于自由基链反应,引发剂选用偶氮二异丁腈和紫外光。理论上氯化橡胶的最高氯含量可达 73%,该公司生产的氯化橡胶氯含量在 61%~66%,质量较好。随着氯含量提高,分子结构上的不规整性增大,分子链的极性增强,因而使其耐热变能力上升,使用性能提高。

水相法氯化橡胶产品在我国仍处于发展阶段,目前国内氯化橡胶及其制品市场有较大缺口,每年需要大量进口,高品质氯化橡胶具有广阔的市场前景。因此,采用先进的水相悬浮法生产工艺建设氯化橡胶生产装置将具有显著竞争优势。

参考文献

- [1] 费平.氯化橡胶的应用及生产技术进[J].氯碱工业,2002(5):28-30.
- [2] 伶丽萍,李健.氯化橡胶及其涂料的现状与发展[J].涂料工业,2003(4):39-42.
- [3] 何兰珍,郭漩华.我国氯化橡胶生产现状与发展趋势[J].中国橡胶,2002(2):21-22.
- [4] 洪新民.氯化橡胶工艺技术进展[J].江苏氯碱,2002(3):12-16.
- [5] 张源源.氯化橡胶的生产现状及技术进展[J].江苏氯碱,2002(4):27-28.
- [6] 黄云翔.应加快水相法氯化橡胶的技术开发[J].中国氯碱,2000(1):25-26.
- [7] 蔡建利.氯化橡胶的生产和技术进展[J].纯碱化工,2000(6):49-54.
- [8] 张同华,张咏.高黏度氯化橡胶的研制[J].橡胶工业,2002(5):32-34.
- [9] 肖爱冰.国内外氯化橡胶最新生产工艺技术[J].广州化工,2003(1):7-8.

(下转第 68 页)

置于 1964 年投产。世界范围内相继建成 100 多家 CRG 装置,主要用来生产城市煤气。

20 世纪 80 年代,CRG 工艺作为预转化技术首次在制氢装置中使用。将预转化技术首次应用到合成氨装置中的则是丹麦托普索(Topsøe)公司。1991 年荷兰 Rozenburg 的 Kemira B V 公司为提高能源效率实施了节能改造工程,为平衡其他项目改造后产生的富余蒸汽,在转化炉的前面安装 1 台预转化炉,热源来自于转化炉对流段高温烟气,并将原用于产生高压蒸汽的盘管用来加热预转化炉的入口气,这一改造项目工程由荷兰大陆工程公司设计,采用托普索公司的预转化催化剂^[9-12]。

近 10 年来,随着全球对节能要求的日益迫切,国际上许多著名的大公司如丹麦 Topsøe 公司、荷兰 KTI 公司、德国鲁奇(Lurgi)公司等,在预转化工艺和催化剂、预转化与常规转化炉的优化组合方面做了大量开拓性的工作,使蒸汽转化技术在操作的可靠性和灵活性以及能量的回收利用等方面得到了很大的提高,各种新工艺组合不断涌现,如 Topsøe 公司提出的预转化与常规转化炉组合工艺、预转化与自热式蒸汽转化炉组合工艺、预转化与常规转化炉及氧气燃烧转化炉组合工艺等制氢新流程,极大地推动了蒸汽转化技术的发展。同时,由于近年来新型耐高温转化炉管的出现,使得转化炉管出口气体温度高达 929℃,低水碳摩尔比(2.5)下高原料转化率成为可能,极大地提高了装置的技术经济指标,降低了能耗与基建投资,预转化工艺在与常规转化炉优化组合中焕发出了新的活力^[13]。

20 世纪 80 年代以来,预转化技术在国内逐步被应用到以轻油为原料的化肥厂和炼油制氢装置上。我国第 1 套采用预转化工艺的是中国石化上海石化股份有限公司芳烃厂的 4.3 万 m³/h 制氢装置,该装置采用当时国际上较为先进的预转化工艺与变压吸附氢提纯技术,造气部分以轻质烃类为原料,采用德国鲁奇公司的技术,于 1986 年建成投产^[13]。实际运行情况表明,设置富气反应器使得原料适应性增强,解决了转化炉易积炭的问题,优化了转化条件,延长转化催化剂寿命 2~3 倍。

巴陵石化公司鹰山石油化工厂的 1.3 万 m³/h 制氢装置是与从国外引进的 50 kt/a 己内酰胺装置

相配套的,以石脑油为原料,经水蒸气转化制取氢气。由于石脑油组分较重,转化催化剂容易积炭,转化炉形成花斑,甚至红管,转化催化剂使用寿命仅为 6~13 个月,严重制约了装置的长周期运行。1999 年,该制氢装置首次采用了预转化工艺,使装置的生产能力扩大为 1.9 万 m³/h,同时还解决了困扰该厂制氢装置长期平稳运转的转化炉管花斑、红管等问题,取得了良好的经济效益^[13-14]。

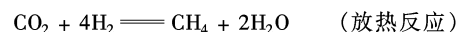
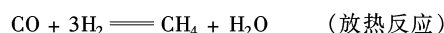
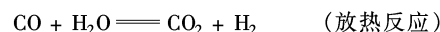
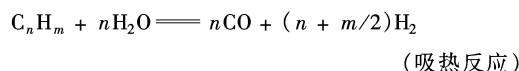
2001 年,上海高桥石化公司第 1 套生产能力为 2 万 m³/h 的制氢装置原始设计就采用预转化技术,该装置由中国石化北京设计院负责设计,与相同生产能力不使用预转化技术的制氢装置相比,转化炉炉管总数从 112 根减少到 88 根。2003 年,上海高桥石化公司再建 1 套生产能力为 4 万 m³/h 的制氢装置,设计仍采用预转化技术。

2 烃类蒸汽预转化反应机理分析

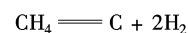
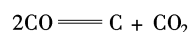
2.1 烃类蒸汽转化反应过程

烃类尤其是高级烃类组成较复杂,包括各种烷烃、环烷烃和芳烃,在转化过程中,一方面这些烃类发生催化裂解反应和热裂解反应,另一方面,烃类及其中间产物与水蒸气发生催化转化反应。裂解产物经过蒸汽转化生成氢气和碳氧化物,经过加氢形成甲烷,经过聚合、脱氢和进一步裂解形成炭。所以烃类蒸汽转化过程是一个包括裂解、水蒸气转化、甲烷化、加氢、脱氢、碳氧化物变换等反应的复杂体系,最终达到甲烷化反应和 CO 变换反应的平衡。

烃类蒸汽转化的主要反应表现为:



由于高级烃复杂的组成,在反应过程中较高级烃的热裂解容易造成炭的沉积,形成炭的反应还可能:



(上接第 66 页)

[10] 何兰珍,郭漩华,等.我国氯化橡胶的生产和发展概况[J].橡胶工业,2003(6):376-378.

[11] 杨丹,钟杰平.天然胶乳氯化反应历程研究[J].高分子学报,

2003(4):48-49.

[12] 葛发详,夏振华.氯化橡胶生产技术进展[J].安徽化工,2001(4):10-12.

[13] 金国森.干燥设备[M].北京:化学工业出版社,2002:9-10. ■