

乙丙橡胶中试装置聚合单元工艺设计

张选亮

北京燕山玉龙石化工程股份有限公司 北京 102500

摘要: 本文介绍乙丙橡胶中试装置聚合单元的工艺设计。首先通过介绍反应机理确定影响反应的因素进而确定反应的操作参数; 然后对流程和控制系统进行介绍, 最后介绍聚合单元所涉及到的安装要点。

关键词: 乙丙橡胶; 聚合; 工艺设计; 反应机理

乙丙橡胶(EPR)是由乙烯、丙烯为主要单体的合成橡胶, 依分子链中单体组成不同有二元乙丙橡胶(EPM)和三元乙丙橡胶(EPDM)之分, 由于乙丙橡胶具有优异的耐臭氧性、耐老化性、耐化学品腐蚀性、优异的电绝缘性能、耐蒸汽性等, 在汽车部件、建筑用防水卷材、电线电缆护套、耐热胶管、胶带、汽车密封件、润滑油添加剂以及聚烯烃改性等方面具有广泛的应用^[1]。

一 概述

乙丙橡胶作为七大合成橡胶中发展最快的一种, 全球乙丙橡胶需求量年均增长率保持在4~5%^[2]。为满足国内市场对乙丙橡胶的需求, 开发拥有中国自主知识产权的乙丙橡胶技术, YS公司决定以北京化工研究院中试数据为基础, 借鉴国内外乙丙橡胶先进技术, 通过工程开发, 建设一套3.5吨/天乙丙橡胶中试装置。聚合单元是该套装置成败的关键之一, 本文将对3.5吨/天乙丙橡胶中试装置溶液聚合工艺设计进行论述。

二 聚合单元工艺设计

2.1 反应机理

以乙烯、丙烯为单体, 用钒-铝配合物为引发剂, 其聚合机理属于配位离子型聚合反应。聚合时, 首先是单体上双键的π电子在引发剂活性中心的空位上进行络合, 由于R-V键变弱, 以致断裂, 单体分子插入R-V键, 链的增长按这个方式不断重复进行^[3]。

2.2 影响反应的主要因素

1) 催化剂浓度

当其它条件不变时, 提高反应液中催化剂浓度, 可使聚合速率和共聚物产量提高, 而对组成没有影响, 但是共聚物分子量有所降低。V-Al体系反应液中钒化合物加入量按催化剂效率1000~10000kg干胶/kg钒。

2) 单体比例

在乙丙共聚反应中, 单体比例对共聚反应速率、共聚物组成、分子量等有着极为重要的影响。随着混合单体中乙烯含量的增加, 共聚反应速率显著的增加, 共聚物中乙烯含量也会随之增大, 且共聚物组成仅仅是单体组成的函数, 而与其它因素如催化剂从配制到使用所经过的历程、浓度、

Al/V单体总浓度或压力无关。

3) 铝钒比例

催化剂Al/V对催化剂的活性有着重要的影响, 即当Al/V在某一值催化剂活性达到最高。这是因为只有三价的烷基钒化合物才是引发乙丙共聚的活性中心, 只有当烷基铝在某一适宜浓度时, 才能形成并保持最高的活性中心浓度。过量的烷基铝化合物, 会将钒化合物继续还原为更低价态而失去活性, 同时作为链转移剂还会降低共聚物分子量。本项目按Al/V=20(mol)设计。

4) 聚合温度

乙丙共聚反应的速率常数与反应温度的关系遵从阿伦尼乌斯方程: $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$, 当温度升高时聚合速度加快。

但在实际的乙丙共聚反应过程中, 由于配位阴离子型催化剂对温度极为敏感, 通常超过70℃催化剂就会失去活性, 温度提高导致的聚合反应速率提高, 不足以补偿催化剂活性降低导致的反应速率减小^[4]。因此, 在总的效果上, 表现出温度提高, 具有不利的影晌。本中试设计控制第二聚合釜出口温度不高于45℃。

5) 聚合时间

延长聚合时间, 可提高聚合物产量和催化效率。但是, 催化剂活性随时间延长而减弱, 所以反应后期产量的增长比初期减慢。通常, 胶液浓度达到7~8%, 反应30~40分钟已经足够。

2.3 聚合单元流程简述

催化剂、助催化剂和引发剂现场储存在储罐中。每股反应器进料物流先用高纯己烷稀释, 然后注入反应器。这股物流要先预冷至20℃, 再与催化剂、助催化剂和引发剂混合。选择20℃的温度是为保证己烷和其它物流在进反应器之前达到很好的混合效果, 并使各股物流与反应器操作温度间的温差最小。

新鲜的乙烯和丙烯冷却到-40℃后与二烯烃(5-亚乙基-2-降冰片烯, ENB)、含有己烷和未反应单体的循环物流混合。该循环物流在引入到二釜串联反应器的第一个反应器之前, 同样预冷至-40℃。所有的循环己烷、乙烯和丙烯引入第一个反应器。部分新鲜乙烯原料也可直接加入第二个

反应器以生产双峰分布的牌号。

氢气用于控制乙丙橡胶的分子量，只在第一个反应器中加入。

反应器为绝热的全混流反应器 (CSTR)。在大部分的进料温度为 -40 的条件下，控制反应器中的胶液浓度、即溶剂和未反应单体中的聚合物含量以使反应温度不超过 45 。对于使用丙烯制冷系统低温冷却反应器的循环物料和新鲜单体进料情况，这是一中比较实用的控制手段。

来自界区的新鲜单体乙烯和单体丙烯分别经乙烯深冷器 (E-201) 丙烯深冷器 (E-202) 和冷至 -40 ；新鲜单体 ENB 与来自回收溶液泵 (P-321A/B) 的回收溶液混合后，经循环溶液深冷器 (E-203) 冷至 -40 ；深冷后单体及回收溶剂与来自界区的氢气混合后，进入第一聚合釜 (R-201)。

聚合反应条件为：温度为 20 ，压力为 1.5MPa ，反应热用于反应器绝热升温。由第一聚合釜 (R-201) 顶部出来的物料，由釜底进入第二聚合釜 (R-202) 进行聚合反应，温度控制在 45 。

第三聚合釜 (R-203) 为开展实验用的备用釜，可替代第一聚合釜。

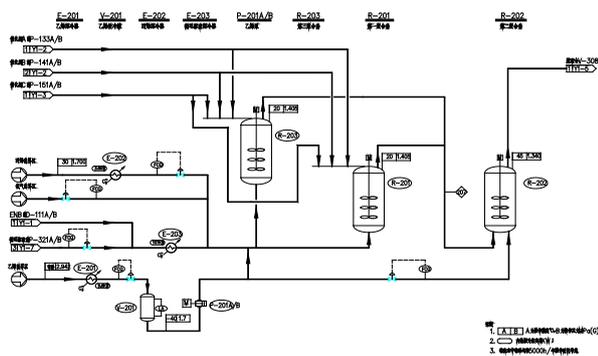


图 1：聚合单元流程简图

2.4 聚合单元控制系统

1) 聚合反应物料平衡控制

保持反应器总进料 (包括循环溶剂、催化剂、助催化剂和 ENB) 恒定，从而使两个反应器的停留时间稳定，从而保证产品质量。以 YS-3370 牌号为例，其产品乙烯、丙烯和 ENB 组成为 $48 : 43 : 9$ 。

2) 反应器压力控制

反应器的压力控制是保证在反应器的操作温度下氢气能溶解在反应器的液相中。第二反应器的出口压力间接由位于闪蒸罐入口的压控阀调节，调节阀设定压力为 1.3MPaG 。而反应器的入口压力为 1.47MPaG 。有足够的操作余量保证压力平衡。

3) 聚合温度控制

本装置聚合为全液相进料，没有循环冷却线和夹套、

内冷管等撤热手段，只用进料温度控制反应器出口温度。

为保证产品质量，必须控制 R-202 反应器出口温度小于 45 ，本中试装置用 -44.4 的丙烯制冷剂来冷却进料的乙烯、丙烯、循环溶剂、ENB 等并将其冷却至 -40 。由于乙烯、丙烯进料量少，进料深冷器很小，其温度的升降对反应器温度影响小，因此乙烯、丙烯进料温度不作为调节手段，而循环溶剂 (含循环乙烯、丙烯) 的流量是新鲜单体的 10 倍以上，循环溶剂冷却器 (E-203) 的热负荷很大，其温度的变化对反应器影响较大，因此反应器出口温度用循环溶剂温度来进行调节。YS3370 牌号在 1340KPa 下反应的泡点是 97 。因此，在 45 的操作温度下，有足够的温差空间保证反应器中没有气体存在。

泡点温度直接受链转移剂氢气的加入量影响，氢气加入速率不能超过设计值，要尽量减少氢气的加入量。氢气只有占混合单体中较小的比例才起作用，氢气加入量大会使反应系统的压力提高，增加了设备投资和操作费用，本中试高压氢气加入量按 $\text{H}_2/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 摩尔比为 0.5% 设计。

4) 停留时间控制

通过保证首釜总进料流率不变来保证两个反应器总停留时间为 30 分钟。

5) 进料比例的控制：

根据所要生产乙丙橡胶牌号中的乙烯、丙烯组成要求，在聚合反应过程中依据乙烯、丙烯在反应中的转化率，调整乙烯、丙烯的加入比例。

在 V-Al 催化体系下，乙烯的竞聚率远大于丙烯，乙烯反应很快，易生成 PE，而丙烯的存在可抑制乙烯的反应速度而不致于生成 PE。EPDM 聚合釜以调整乙烯 / 丙烯比为主要调节乙丙牌号的手段，聚合釜进料的乙烯 / 丙烯在 $1/3.5$ 内调节。聚合釜中的乙烯、丙烯包含两部分：一部分为新鲜乙烯、丙烯，另一部分为循环乙烯、丙烯与循环溶剂形成混合物。因此，需根据循环溶剂中的乙烯、丙烯量确定补加新鲜乙烯、丙烯的量。本中试装置设有在线色谱分析循环溶剂中乙烯、丙烯、氢气及溶剂含量。

2.5 安装要求

1. 为了防止胶液堵塞管道和聚合釜，聚合釜内壁需抛光；聚合釜出口管道为方便清胶需每隔 6m 设置一对便于拆卸的法兰；管道的弯头应为大半径的弯头。

2. 在该部分 3 台蒸发器中使用到了丙烯制冷系统。管道中的温度低至 -44.4 ，故该部分管道的涉及到低温管道的设计。低温管道的设计主要考虑两个问题：一。“低温脆性”，这就要求合理选择“冲击韧性”高的钢材 (本项目选择的是不锈钢)，同时从配管设计和管系制作上防止脆裂。二. 保冷结构设计和由于保冷需求而产生的一系列设计要求，也是非常重要的，它直接关系到能耗和设备管道的操作、施工、检修等。

3. 对于从界区来的气相乙烯管道，需要从流量调节阀

后就变换材质，避免被冻坏。

三. 结论

乙丙橡胶中试装置聚合单元采用低温绝热溶液聚合，钒 - 铝催化体系的工艺设计，建成了一套具有自主知识产权并具有国际水准的乙丙橡胶中试装置。该装置自 2012 年 3 月建成以来，一次开车成功并生产出 YS-2045、YS-3150、YS-3370、YS-3280 牌号的乙丙橡胶，产品质量稳定。其中主推的 YS-3280 牌号的产品加工应用情况良好，且制成品的某些性能甚至优于某些进口胶料，得到了用户的充分肯

定。因此，本中试装置数据为工业放大和新牌号开发提供了可靠的技术支持。

参考文献：

- [1] 王春慧. 溶液法乙丙橡胶工艺特点及技术新进展[J]. 乙烯工业, 2018, 30(2): 1-5.
- [2] 王新兰. 国内外乙丙橡胶生产现状及市场分析[J]. 河南化工, 2003, 25(4): 13-16.
- [3] 王福明. 乙丙橡胶的合成工艺[学士学位论文]. 徐州工业技术学院, 2010