

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.011

组合管式连续反应器系统及制备 SAN 工艺研究

袁博¹, 王益波¹, 郑治¹, 申凯华²

(1. 中国兵器北方华锦化学工业集团有限公司, 辽宁盘锦 124021; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 采用平推流管式反应器, 通过对四个相同规格反应器的串、并联组合, 形成两种串并联反应器系统, 并用于制备苯乙烯—丙烯腈塑料 (SAN)。分别讨论了四釜串联和两组两釜串联的并联组合形式下, 温度、链转移剂浓度等因素对物料固含量、冲击强度、分子量及其分布的影响。结果表明, 四个平推流反应器的串联组合, 可形成四釜串联结构的聚合系统, 通过每个聚合反应釜的聚合条件控制, 可以实现 SAN 的聚合过程, SAN 样品中丙烯腈含量在 24%~28% 之间。通过两个平推流反应器串联, 并部分物流循环的方式, 可以实现两组两串联循环反应器的并联组合, 在保持四反应器的基础上, 使反应体系生产能力倍增。

关键词: 平推流反应器; SAN; 串联; 并联

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0046-04

Study on Combination Tubular Continuous Reactors System and Its Application for Preparing SAN

Yuan Bo¹, Wang Yibo¹, Zheng Zhi¹, Shen Kaihua²

(1. North Huajin Chemical Industries Group Corporation of CNGC, Panjin 124021, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Using plug flow tubular reactors, through series and parallel combination of four same specification reactors, two series and parallel reactor systems were formed, and were used to prepare styrene acrylonitrile plastic (SAN). While four reactors in series and two parallel combination of two reactor in series, the influence of factors such as temperature, chain transfer agent concentration on solid content, impact strength, molecular weight and its distribution was discussed separately. The results show that the series combination of four plug flow reactor can form polymerization system of four reactors in series, through the control of polymerization conditions of each reactors, the polymerization process of SAN can be realized, acrylonitrile content in SAN samples is adjusted between 24%~28%. Through the two plug flow reactor in series and part of the logistics cyclic manner, two parallel combination group of two reactors in series is realised, which doubled production capacity of the reaction system while keeping four reactors.

Keywords: piston flow reactor; SAN; series connection; parallel connection

苯乙烯—丙烯腈塑料 (SAN) 是一种应用广泛的工程塑料, 特别是其在高温条件下, 与 ABS 接枝粉料掺混制备的高抗冲 ABS 树脂, 在汽车、家电、仪器仪表、玩具、装饰材料等领域使用量巨大^[1-4]。SAN 的生产技术包括: 乳液聚合法、悬浮法及连续本体法。由于乳液法工艺落后, 目前已逐步被淘汰。悬浮法采用水分散体系进行苯乙烯和丙烯腈的共聚, 由于采用水分散体系, 聚合过程的传质和传热要求高, 聚合反应控制困难, 使得产品质量不佳, 尤其是制备大分子量、窄分子量分布的 SAN 产品困难, 同时该工艺为间歇操作, 辅助时间长, 废水处理量大^[5-6]。

连续本体聚合法是 SAN 的另一主要方法。连

续本体法生产 SAN 是本体聚合, 不产生废水, 同时连续聚合, 工艺紧凑, 流程短, 聚合反应控制较悬浮聚合容易。通常连续本体法制备 SAN 的工艺均采用釜式反应器, 实际操作中为半釜操作, 由于反应釜顶部气相组分的存在, 极易产生低沸点丙烯腈在釜顶内壁的自聚、挂壁。生产过程挂壁的累积, 改变和降低了反应器的传质和传热效率, 同时, 挂壁的丙烯腈自聚物, 与 SAN 相容性较差, 易产生鱼眼和黑点等瑕疵, 这是目前连续本体法制备 SAN 工艺中急需解决的重要技术问题^[7]。管式平推流反应

联系人: 袁博, 研究员级高级工程师, 主要从事 ABS 树脂合成及相关研究

收稿日期: 2013-08-02

器是一种新型的聚合反应器,北方华锦和上海高桥引进了美国陶氏化学的平推流反应器系统进行连续本体法 ABS 树脂的生产,被认为是目前最先进的 ABS 聚合工艺^[8-10]。管式平推流反应器具有优秀的传质和传热的结构和性能,如果进一步使其应用于 SAN 的开发与生产,对增加 ABS 的产品品种和提高 ABS 产品性能意义重大。

笔者采用管式平推流反应器制备 SAN,通过对四个相同规格反应器的串、并联组合,形成两种串并联反应器系统,并用于制备 SAN。四个平推流反应器的串联组合,可形成四釜串联结构的聚合系统,通过每个聚合反应釜的聚合条件控制,可以实现 SAN 的聚合过程, SAN 样品中丙烯腈含量在 24%~28% 之间。通过两个平推流反应器串联,并部分物流循环的方式,可以实现两组两串联循环反应器的并联组合,在保持四反应器的基础上,实现了反应体系生产能力的倍增。分别讨论了四釜串联和两釜串、并联形式下,温度、链转移剂浓度等因素对物料固含量、冲击强度、分子量及其分布的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯、丙烯腈:聚合级,辽宁华锦双兴工程塑料有限公司;

乙苯、引发剂 275、叔十二烷基硫醇及相关助剂:分析级,辽宁华锦双兴工程塑料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

万能冲击试验机:654/5000 型,意大利 CEAST 公司;

万能拉伸机:AGS-H 型,日本岛津仪器公司;

维卡软化点测试仪:6520 型,意大利 CEAST 公司;

熔体流动速率(MFR)仪:6542/000 型,意大利 CEAST 公司。

1.3 反应器与反应器系统

实验采用的平推流管式反应器系自行设计,每个反应器自上到下分为三个区域,每一区域均有自动加热控温设备,反应器采用多层搅拌方式,每层搅拌有三个互为 120° 的浆叶,管式反应器内部有多层折流板,每层折流板由 6 个小板呈互为 60° 分布,反应器搅拌密封呈双层密封方式,图 1 为由四台平推流管式反应器组成的实验聚合反应。

1.4 SAN 的制备工艺

苯乙烯和丙烯腈和少量溶剂乙苯,经预混合



图 1 聚合反应装置图

后,加入到平推流管式反应器中,经双官能团引发剂 275 自由基引发,控制每个反应器的聚合条件后,通过叔十二烷基硫醇的分子量调节,得到无规共聚样品,经过挤出脱挥、吹干造粒得到 SAN 颗粒。

1.5 性能测试

单体转化率分析采用差重法;

悬臂梁缺口冲击强度:采用万能冲击试验机,按照 ASTM D256-90b 测试;

拉伸屈服强度:采用万能拉伸机,按照 ASTM D638-2003 测试;

维卡软化点:采用维卡软化点测试仪,按照 ASTM D1525-2007 测试;

MFR:采用 MFR 仪,按照 ASTM D1238-90b 测试。

2 结果与讨论

2.1 平推流反应器系统的组合控制

平推流管式反应器系统的基本结构如图 2 所示,其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 为四个平推流反应器,通过管路的连接和阀门的调控,可以形成四釜串联的聚合系统,或具有两釜串联循环特征的双平推流管式反应器并联聚合系统。

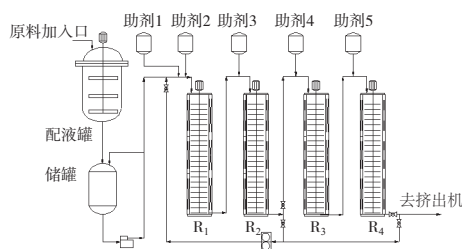


图 2 平推流管式反应器基本结构

2.2 四釜串联式反应器聚合系统的聚合工艺研究

四个平推流管式反应器依次串联排列,不增加循环旁路,形成了四釜串联式平推流管式反应器聚合系统,物料在每个反应器中的停留时间约 2 h,反应器系统中的总停留时间大约在 8 h。在物料停留时间基本确定情况下,通过聚合工艺调整,对 4 个反

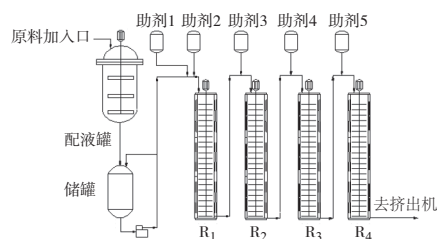


图3 四釜串联式平推流管式反应器聚合系统

反应器聚合程度进行控制,对聚合物分子量及分子量分布调控,达到结构与性能研究的目的。

(1) R_2 和 R_4 出口固含量的调整。

首先对苯乙烯和丙烯腈的聚合反应动力学过

程进行考察。通过对 R_2 和 R_4 出口处物料固含量的测定,可以发现,反应釜内的聚合程度与反应温度有关,温度越高,聚合程度越高,反应器出口处物料的固含量就越高。单体的转化率与聚合物的固含量呈一定的线性相关,聚合物分子量与聚合程度有关。当聚合条件一定时,聚合程度越高聚合物的分子量越大,而分子量分布变化不大,约为 2.5 左右。采用原材料配比为: 苯乙烯: 丙烯腈: 乙苯 = 67 : 21 : 12, 引发剂浓度为 400 mg/kg, 链转移剂浓度为 2 800 mg/kg。表 1 为四釜串联式平推流管式反应器的聚合测试结果。

表 1 四釜串联式平推流管式反应器的聚合测试结果

实验序号	R_2 出口固含量 / %	R_2 反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	M_n	M_w/M_n	实验序号	R_4 出口固含量 / %	R_4 反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	M_n	M_w/M_n
1	35	125	4.53×10^5	2.52	1	55	135	8.23×10^5	2.52
2	38	128	5.13×10^5	2.55	2	58	140	1.03×10^6	2.55
3	40	130	6.01×10^5	2.49	3	60	145	1.23×10^6	2.49
4	43	134	6.88×10^5	2.55	4	63	148	1.33×10^6	2.55

(2) 链转移剂的影响。

实验中采用叔十二烷基硫醇链转移剂,该引发剂的特点是链转移常数大,控制和调节相对分子量较为有效,这对苯乙烯和丙烯腈的聚合反应而言十分重要。实验结果表明: 链转移剂浓度增大,则聚合物分子量降低, MFR 升高。反之,链转移剂浓度减小,则聚合物分子量增大, MFR 降低。本次实验聚合体系有两个位点加入链转移剂溶液,即反应器 R_1 和 R_3 的入口。采用相同原材料配比,引发剂浓度 400 mg/kg, 聚合温度 R_1 为 120°C , R_2 为 130°C , R_3 为 140°C , R_4 为 145°C 。表 2 为四釜串联式平推流管式反应器系统链转移剂的影响。

表 2 四釜串联式平推流管式反应器系统链转移剂的影响

实验序号	R_1 链转移剂浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	R_3 链转移剂浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	M_n	M_w/M_n
1	2 200	600	0.91×10^6	2.49
2	2 000	800	1.01×10^6	2.49
3	1 800	1 000	1.23×10^6	2.49
4	2 000	1 200	0.85×10^6	2.49

2.3 两釜串并联反应器聚合系统的聚合工艺研究

通过对四个相同规格反应器的连接方式调整和循环旁路的增加,此反应器可组合成两组两串联循环反应器的并联连接,在同样保持四反应器的基础上,实现了反应体系生产能力的倍增,如图 4 所示。 R_1 和 R_2 加循环旁路,组成第一聚合系统,而 R_3 和 R_4 加循环旁路,组成第二聚合系统。

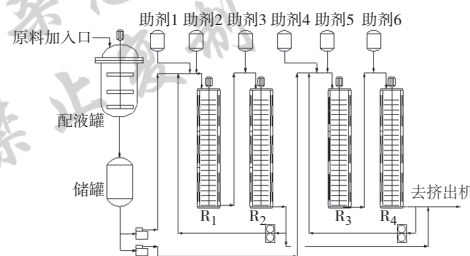


图4 具有两釜串联循环特征的双平推流管式反应器并联聚合系统

(1) 双釜串联回流系统。

相比较四釜串连平推流管式反应器系统,两釜串联循环特征的双平推流管式反应器系统中物料在每个反应器中的停留时间约 2 h,在反应器系统中的总停留时间约 4 h,大大少于四釜串连平推流管式反应器系统。为了增加反应时间、提高聚合程度,双釜串连聚合系统增加了物料的循环旁路,通过改变循环比的办法,以提高第一反应器中物料的固含量,间接增加物料的停留时间。采用相同原材料配比,引发剂浓度 400 mg/kg,链转移剂浓度 2 800 mg/kg,聚合温度 R_1 和 R_3 为 130°C , R_2 和 R_4 为 145°C 。表 3 为双釜串联循环式平推流管式反应器系统循环比的影响。

表 3 双釜串联循环式平推流管式反应器系统循环比的影响 %

实验序号	循环比	R_2 出口固含量	R_4 出口固含量
1	20	28	50
2	30	40	60
3	40	47	70

由实验结果可以看出,在聚合条件确定的前提

下,循环比增加,相应的反应器中聚合程度加强,合适的循环比为 30% 左右。

(2) 链转移剂的调整。

在双釜串联带循环旁路的聚合系统中,研究了温度、链转移剂等对聚合程度的影响,其中链转移剂的影响十分明显。叔十二烷基硫醇链转移剂的链转移常数大,对苯乙烯和丙烯腈的共聚合控制和调节相对分子量十分有效。实验结果表明,链转移剂浓度增大,则聚合物分子量降低, MFR 升高。反之,链转移剂浓度减小,则聚合物分子量增大, MFR 降低。双釜串、并联带循环旁路的聚合系统链转移剂加入点在 R_1 的入口处。采用相同原材料配比,引发剂浓度 400 mg/kg,链转移剂浓度 2 800 mg/kg,聚合

温度 R_1 为 120℃, R_2 为 130℃, R_3 为 140℃, R_4 为 145℃。表 4 为双釜串、并联带循环旁路的聚合系统中链转移剂对 M_n 和 M_w/M_n 的影响。

表 4 双釜串连带循环旁路的聚合系统中链转移剂的影响

实验序号	链转移剂浓度 / (mg · kg ⁻¹)	M_n	M_w/M_n
1	2 600	1.21×10^6	2.49
2	2 800	1.18×10^6	2.49
3	3 000	0.99×10^6	2.49

(3) SAN 性能分析。

对吉林石化、韩国三星生产的商品 SAN 和本实验样品进行性能对比分析,结果见表 5。由表 5 可知,无论是两釜串联循环还是四釜串联的聚合反应系统,其工艺制备的样品完全达到了吉林石化、韩国三星生产的商品 SAN 的水平。

表 5 吉化 SAN、三星 SAN 和实验 SAN 样品的分析结果

材料类别	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	拉伸屈服强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	维卡软化点 / °C
吉林石化 SAN	29.2	64.2	99	3600	25	109.9
韩国三星 SAN	28.8	56.8	85.1	3310	26	99.5
两釜串、并联循环 SAN	28.5	56.8	91.2	3130	24	108.2
四釜串联 SAN	29.4	64.0	99	3610	26	109.0

3 结论

(1) 采用平推流管式反应器,通过对四个相同规格反应器的串、并联组合,形成两种串并联反应器系统,并可用于制备 SAN。

(2) 四个平推流反应器的串联组合,可形成四釜串联结构的聚合系统,通过每个聚合反应釜的聚合条件控制,可以实现 SAN 的聚合过程, SAN 样品中丙烯腈含量在 24%~28% 之间。

(3) 通过两个平推流反应器串联,并部分物流循环的方式,可以实现两组两串联循环反应器的并联组合,在保持四反应器的基础上,实现了反应体系生产能力的倍增。

参考文献

- [1] 黄立本. ABS 树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Huang Liben. ABS resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] Giaconi G F, Castellani L, Maestrini C. Development of toughness in ABS resins [J]. Polymer, 1998, 39(25): 6 315-6 324.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Pan Zuren. Polymer chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [4] 陆叔来, 罗丽宏, 何琳, 等. ABS 树脂的技术概况和发展趋势 [J]. 化工科技, 2003, 11(5): 55-59.
Lu Shulai, Luo Lihong, He Lin. Technological characteristics and developing trend of ABS resin [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2003, 11(5): 55-59.
- [5] 张阳. SAN 树脂的生产工艺及其用途 [J]. 宁波化工, 2009, 26(1): 68-72.
Zhang Yang. The process and application of SAN resin [J]. Ningbo Chemical Industry, 2009, 26(1): 68-72.
- [6] 张立国, 王艳丽. 影响 SAN 产品质量的因素及调整 [J]. 黑龙江石油化工, 2011, 29(2): 304-305.
Zhang Liguang, Wang Yanli. The influence factors and adjustment of san product quality [J]. Heilongjiang Petrochemical Technology, 2011, 29(2): 304-305.
- [7] 王彬, 杜敏. 大庆 SAN 装置聚合工艺过程分析 [J]. 炼油与化工, 2005, 23(2): 22-24.
Wang Bin, Du Min. Analysis of daqing SAN plant polymerization process [J]. Refining and Chemical Industry, 2005, 23(2): 22-24.
- [8] 王荣伟. DOW 化学公司本体法工艺及部分 ABS 产品 [J]. 兰化科技, 2009, 26(1): 68-72.
Wang Rongwei. The technology of ABS resins and its products for the dow chemical company [J]. Lanhua Technology, 2009, 26(1): 68-72.
- [9] 王荣伟, 杨为民, 辛敏琦. ABS 树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Wang Rongwei, Yang Weimin, Xing Minqi. ABS resins and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [10] 谢尔斯 J, 普利迪 D B. 现代苯乙烯系聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Scheirs J, Priddy D B. Modern Styrenic Polymers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.