

PEK 的精制工艺研究

王树江 代 迅 张洪刚

(长春工业大学化工学院,长春 130012)

摘要 为了得到纯净的聚醚酮,需要除去其中的二苯砜、NaF 等物质。根据选定的几种二苯砜浸出工艺,通过实验得到了效果较好的改进脂肪提取工艺,并根据此工艺进行生产模拟计算。同时,以水为溶剂浸出 NaF 的最佳工艺条件为:常压,80℃,多次循环浸出。

关键词 聚醚酮 精制 二苯砜 NaF

聚醚酮(PEK)是一种性能优异的特种工程塑料,广泛应用于航空航天、汽车制造、医疗器械、计算机及精密仪器等领域^[1-3]。PEK 制备过程中采用的溶剂为二苯砜,反应结束时,产物 PEK、溶剂二苯砜、副产物 NaF、原料碳酸盐等掺杂在一起,并在常温下形成固体混合物。通常将固体混合物粉碎或放料时直接制成薄片^[4]、小颗粒状^[5],然后用溶剂浸出二苯砜,用水浸出 NaF,最后得到纯净的 PEK。

笔者针对 PEK 固体混合物中二苯砜、NaF 的浸出过程分别建立实验装置,以期通过实验研究获得 PEK 精制的可靠信息,为工艺设计及实际生产操作提供参考数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEK 固体混合物:含二苯砜等杂质,厚度 1.5 mm,多边形或近似圆形(直径 5~8 mm)片状颗粒,德国赛特种工程塑料股份有限公司;

丙酮:分析纯,北京化工厂。

1.2 仪器、设备

脂肪提取器(玻璃品):普通型,长春市华宇玻璃仪器有限公司;

气相色谱仪:GC6800 型,上海禾工科学仪器有限公司,填充柱尺寸为 3 m × 3 mm,大连中汇达科学仪器有限公司;

离子活度计:PX-125 型,上海越磁电子科技有限公司。

1.3 PEK 的精制要求

(1) 由于实际生产前后工序、包装等特殊要求,产品颗粒形状、几何尺寸等已经定型,不允许随精制工艺而改变。每次处理物料的质量为 2 t,由于搅拌会使物料粉化,要求尽量慢速搅拌或不搅拌。

(2) 尽量缩短处理时间,提高生产效率。

(3) 经过多次处理,浸出液中二苯砜浓度接近

100 mg/L 且基本不变时,即为浸出结束。(4) PEK 经 10 h 水溶液浸泡,氟离子浓度小于等于 5 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 二苯砜的浸出

(1) 不同温度下二苯砜在丙酮溶液中的溶解度

二苯砜溶于热乙醇、乙醚、丙酮及苯,微溶于热水,不溶于冷水。考虑到二苯砜在丙酮溶液中的溶解度较大,且丙酮的沸点较低、毒性较低,因此选择丙酮作为二苯砜的浸出溶剂。图 1 是不同温度下二苯砜在丙酮溶液中的溶解度曲线。

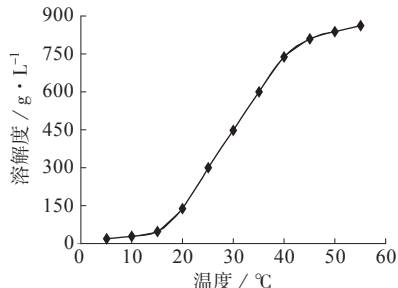


图 1 不同温度下二苯砜在丙酮溶液中的溶解度曲线

从图 1 可以看到,随着温度的升高,二苯砜在丙酮溶液中的溶解度逐渐增大,而且温度较低时溶解度增速不大,20℃ 后溶解度逐渐增大,40℃ 后增速趋缓,在 40~56℃ 时二苯砜在丙酮溶液中的溶解度变化不大。从实际操作稳定性、节约能量角度考虑,二苯砜浸出时实际操作温度控制在 40℃ 为宜。

(2) 不同温度下二苯砜在丙酮溶液中的溶解速度

图 2 示出二苯砜在 25、40、56℃ 丙酮溶液中的溶解速度曲线(搅拌桨转速固定为 60 r/min)。从图 2 可以看出,温度越高,溶液达到饱和的时间越短,即溶解速度越快。25℃ 时接近 110 min,40℃ 时为 75 min,56℃ 时为 70 min。同时,在溶液达到饱和

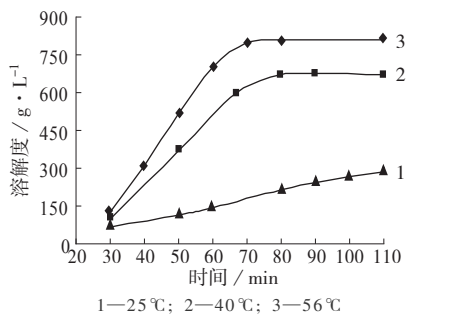


图2 25、40、56℃下二苯砜在丙酮溶液中的溶解速度

前,在相同温度下的溶解速度几乎不随时间变化。这也说明在一定温度下,二苯砜的溶解传质阻力不是因溶液中溶质浓度增加而引起的,主要取决于溶剂的类型及其它因素。

(3) 不同的浸出工艺比较

影响二苯砜浸出速率的因素主要有浸出溶剂的种类、浓度,浸出温度,搅拌速率,颗粒尺寸,颗粒表面孔洞,界面性质及有无新生相等。另外,不同的浸出工艺也对浸出速率有着不同的影响。

a. 利用脂肪提取器进行提取。主要过程为:向脂肪提取器中加入 150 g 待处理物料,向溶剂瓶中加入 700 mL 丙酮,打开加热器及冷凝循环水,调节蒸馏瓶(溶剂瓶)电加热器功率(使丙酮温度接近 40℃),使提取过程稳定进行。

b. 利用电热套、三口瓶冷凝器等组成蒸煮实验装置。蒸煮一段时间后,将丙酮浸出液全部倒出,再加入新鲜丙酮,重复上述步骤,直至二苯砜浓度达到处理要求。

c. 利用上、下 2 套电热套、三口瓶及 1 个冷凝器等组成抽提实验装置。上三口瓶中丙酮流入下三口瓶,下三口瓶中丙酮通过蒸发、冷凝再进入上三口瓶,从而将二苯砜留在下三口瓶中。如此连续进行,直至上三口瓶中二苯砜浓度达到处理要求为止。

d. 循环工艺。与蒸煮工艺一样,不同之处在于洗后物料处理。

e. 利用改进的脂肪提取器进行提取。将脂肪提取器的蒸汽入口从上部改到下部,让蒸汽与物料充分接触、冷凝,未冷凝蒸汽再上升到提取器顶部冷凝器冷凝,其余过程与脂肪提取器相同。

不同工艺的实验数据见表 1。从表 1 可以看出,脂肪提取工艺由于没有进行搅拌,物料粉化率为 0。由 1 次提取所用时间与整个过程所用时间推算,物料循环近 50 次。在整个处理过程中,平均至少有 1/3 时间物料与丙酮溶液没有接触,因此脂肪提取

表 1 不同工艺的实验数据表

工艺	单次运行时间/min	全过程运行时间/h	丙酮用量/L	丙酮消耗量/L	物料粉化率/%
脂肪提取	4.2	3.5	0.7	0.025	0
蒸煮	5.0	6.0	0.7(单次)	0.030	3
抽提	5.0	6.0	1.4	0.200	0.005
循环	5.0	6.0	0.7(单次)	0.150	2.5
改进脂肪提取	3.6	2.2	0.7	0.030	0

工艺是间歇浸出过程。要提高效率,就要加大加热器功率,缩短单次提取时间。

蒸煮工艺是在有搅拌的情况下进行的,搅拌的目的就是增加传质能力。搅拌使物料粉化率增加,若不加搅拌,整釜物料洗净需要 100 h 以上。

循环工艺实质上与蒸煮工艺一样,不同之处在于洗后物料处理。循环工艺前几次(一般为 3 次)洗液直接蒸馏,后几次(8 次以上)洗液直接放入储罐中,作为下一批物料的前几次洗液,以减少洗液蒸发量。循环工艺的丙酮消耗量、物料粉化率要低于蒸煮工艺。这是因为循环工艺后几次丙酮洗液不蒸馏,并且可以增加换液次数,代替部分搅拌的传质,从而降低了物料粉化率。

用脂肪提取器进行浸出时发现,与蒸汽接触到的物料中二苯砜的浸出速度比蒸汽未接触到的浸出快,因此改进脂肪提取工艺远比原脂肪提取工艺的效果要好,浸出速度提高了 17%~66%。事实上,改进脂肪提取工艺是将待浸取物料作为溶剂冷凝介质。一方面充分利用丙酮蒸汽的良好渗透性,加强传质;另一方面,丙酮蒸汽在物料空隙中冷凝时,使待浸取物料颗粒表面充分润湿,并赶走气泡,减小传质阻力。同时,该工艺不需搅拌即可实现强化传质,也避免了物料的粉化。比较而言,改进脂肪提取工艺是效果较好的工艺。

根据实际生产情况,釜体积 4500 L,每釜处理物料量 2 t,按物料空隙率 58% 及淹没固体物料的要求,计算得到需加丙酮 3200 L。依据实验数据计算得到表 2 模拟计算数据。

表 2 不同工艺模拟计算数据表

工艺	单次运行时间(含压料时间)/h	全过程运行时间/h	丙酮用量/L	丙酮消耗量/L	物料粉化率/%
脂肪提取	0.80	56	3000	100	0
抽提		38	6000	200	0.005
蒸煮	1.50	48	38000	200	3
循环		42	38000	180	2.5
改进脂肪提取	0.42	21	3000	100	0

从表 2 可以看出,改进脂肪提取工艺处理整批物料所需的时间最短,丙酮用量、消耗量最少,物料

粉化率为0,因此是浸出二苯砷的最佳工艺。

(4) 浸出过程控制步骤的确定

PEK 中二苯砷的浸出过程包括:①溶剂丙酮扩散到混合物颗粒表面;②丙酮被颗粒表面吸附;③丙酮溶解二苯砷;④二苯砷从颗粒表面脱离;⑤二苯砷通过扩散离开颗粒表面。其中①、⑤是扩散过程,②、④是吸附、脱附过程,③是溶解(反应)过程。总的浸出速度取决于上述步骤中最慢的一步,它成为浸出的控制步骤。丙酮被颗粒表面吸附、二苯砷从颗粒表面脱离过程是较快的,而通过在不同温度下丙酮溶解二苯砷的溶解速度曲线可以确定,扩散过程为浸出速度的控制步骤。

影响扩散的因素主要是溶剂的浓度、温度、搅拌速度、颗粒大小等。在颗粒大小一定,浸出温度为40℃时,只有改变浸出溶剂的浓度、搅拌速率来增加传质能力,而为了减少物料的粉化率,搅拌速率又受到限制,所以,在此情况下,应尽量增加溶剂的流动,从而破坏颗粒表面的滞流层。另外,随着物料颗粒中二苯砷被浸出,物料颗粒表面出现孔洞,由于吸附、表面张力等作用,在循环工艺中新加入的丙酮溶液使孔洞内的气体排不出来,增加了浸出的传质阻力,这也是循环工艺处理时间长的根本原因,因此,此时避免物料与空气的接触成为主要的控制条件。

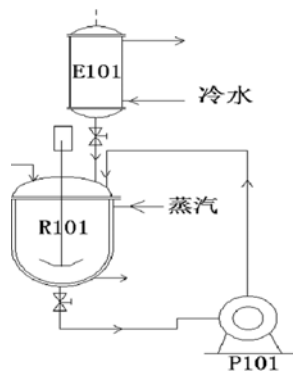
2.2 NaF 的浸出

(1) 不同水温对 NaF 浸出的影响

考虑到搅拌会使物料粉化,因此采用循环水流动的形式加强传质过程,即在水洗釜底部加设出水口,同时加过滤装置,水洗釜内上部设有进水分管,水经循环泵从水洗釜上部加入,流程如图3所示。常压不同温度下 NaF 的浸出量与时间的关系曲线如图4所示。

从图4可以看出,随浸出时间的延长,NaF 的浸出量逐渐增加;在前10 min, NaF 浸出量增加较快,温度对其影响不大,然后逐渐变慢。这与溶解、浸出过程的传质规律是相符的。应当说,单从时间方面考虑,20 min 是最佳浸出时间。但如此会增加水的用量,并且从环保角度考虑,还要处理大量含氟废水。从图4还可以看出,浸出时间相同时,随浸出温度的不同,NaF 的浸出量变化较大。相对而言,80~95℃时 NaF 的浸出量随时间变化的差别不大。考虑后期废水处理及能耗因素,确定单次浸出的工艺条件为:1 h, 80℃。

单次浸出结束后,将水洗釜内的水全部放掉,重



R101—水洗釜; E101—换热器; P101—循环泵

图3 水洗工艺流程图

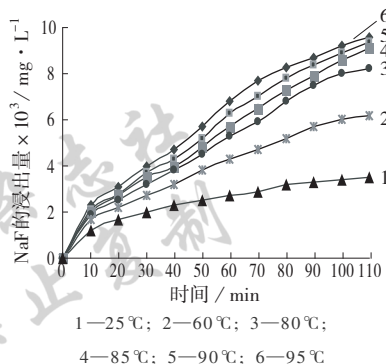


图4 常压不同温度下 NaF 浸出量与时间关系曲线

新加入水,重复上述浸出过程8~10次。并且之后的每次浸出,由于 NaF 含量越来越少,浸出时间可以适当加长,以提高循环水的利用率。

(2) 不同压力对 NaF 浸出的影响

由于浸出二苯砷后,物料表面会出现很多细小的孔洞,当用水浸没物料时,这些孔洞内的空气被封到里面,导致水无法进入物料内部,影响浸出效率。图5示出不同压力下的 NaF 浸出情况。

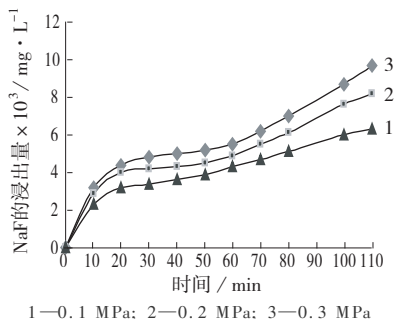


图5 不同压力下 NaF 浸出量与时间关系曲线

由图5可知,随着压力的增大,NaF 的浸出量有所增加,但不明显。原因是物料表面孔洞直径太小,压力的增大不足以使水完全进入这些细小的孔洞内部。当然,浸取过程中,可以选择适当的表面活性剂来改善浸出效率。但此物料成分多,性质不一,且孔

洞直径过于细小, 难以找到合适的表面活性剂。考虑到 NaF 的浸出效果对压力的不敏感性及生产成本等因素, 浸出过程采用常压操作。

3 结论

(1) 采用丙酮浸出二苯砒时, 不同的浸出工艺对浸出速率有着不同的影响: 循环工艺浸取次数多, 工艺中要安排多个丙酮混合液储罐, 相对能耗较高; 蒸煮工艺与循环工艺接近, 但由于传质因素, 此工艺效率要低于循环工艺; 抽提工艺依靠系统内物料循环, 节约能量, 过程简单, 丙酮用量少; 较佳的工艺为改进脂肪提取工艺, 丙酮用量少, 粉化率低, 浸出效率高。

(2) 以水浸出 NaF 的最佳工艺条件为: 常压, 80℃, 多次循环浸出。

参考文献

- [1] 赵晓刚, 冀克俭, 邓卫华, 等. 高性能聚芳醚酮的发展及应用[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(3): 80-83.
- [2] 班玉红, 吴兆山, 孔建, 等. 聚醚醚酮复合材料的性能及在通用机械中的应用[J]. 流体机械, 2009, 37(5): 43-45.
- [3] 黄赋云. 黑色的 PEEK 薄膜[J]. 现代材料加工应用, 2009, 21(1): 42-42.
- [4] 王树江, 王钰铭, 王立托, 等. 工程塑料辊片、冷却、粉碎一体机: 中国, 200920094118. X[P]. 2010-05-12.
- [5] 王树江, 尹丽, 王立托, 等. 工程塑料水力粉碎机: 中国, 200920094117. 5[P]. 2010-05-12.

STUDY ON REFINING TECHNOLOGY OF PEK

Wang Shujiang, Dai Xun, Zhang Honggang

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT In order to gain pure PEK, impurities for example diphenyl sulfone and villiumite and others must be eliminated. According to the several designed technologies, comparing with experiments, the best improved technology of extracting fat was obtained and analog computation was operated based on the technology. In the meantime, the nicest operating conditions of making water as solvent of removing flouride are usual atmosphere and 80℃ and many times of recycling operation.

KEYWORDS PEK, refine, diphenyl sulfone, NaF

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析, 应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 280 元/套, 单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>