

聚合反应器进料和退料顺序对聚甲醛生产的影响研究

房 园

国家能源集团宁夏煤业甲醇分公司 宁夏 银川 750000

摘要: 在深入探讨聚甲醛生产的过程中,我们不得不提及聚合反应器这一核心设备。特别是在聚甲醛的生产流程中,聚合反应器的进料和退料顺序对于整个聚合反应及其设备的运行效率和安全性具有极其重要的影响。本文旨在深入分析这一过程中的关键因素,以期为提高生产效率和优化设备维护提供有力的参考。

关键词: 聚合反应器; 投料和退料顺序; 影响

1 聚甲醛简介

聚甲醛(POM)是一种具有优良综合性能的工程塑料,在整个工程塑料行业中,POM的年产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,成为当今五大工程塑料之一。聚甲醛学名聚氧亚甲基,英文名称Acetal resin, Polyoxy-methylene, 简称POM,是一种高熔点、高密度、高结晶性的热塑性工程塑料。聚甲醛是一种弱极性线型无分支结构的高分子聚合物。按其合成方法及分子结构不同,可以分为共聚甲醛和均聚甲醛两种。近十年来共聚甲醛产量逐渐升高,占据了市场主导地位。共聚甲醛产品具有优异的强度和刚性,具有耐磨、耐蠕变、耐疲劳、耐油、耐化学药品腐蚀等优异性能,可在-40~100°C下长期使用。

2 本公司聚甲醛生产工艺简述

我公司聚甲醛装置主要生产共聚甲醛。以三聚甲醛为聚合单体的共聚工艺占世界POM生产能力的80%,在三聚甲醛生产工艺上,目前硫酸催化法和固体酸催化法处于并存状态。国内主要引进波兰ZAT和香港富艺POM技术,其中香港富艺POM技术所占比例很大。我公司即采用了香港富艺共聚甲醛生产技术。该技术采用三聚甲醛(trioxymethylene, TOX)、二氧五环(dioxolane, DOX)作为共聚单体,与分子量调节剂甲缩醛(methylal, MEAL)按一定的配比混合后进入聚合反应器,在链引发剂三氟化硼(BF₃)引发作用下发生聚合反应,生成粉状及片状聚甲醛,在经过后续粉碎、钝化、干燥、挤出造粒等工序后,最终生成终产品聚甲醛颗粒^[1]。

3 共聚甲醛聚合反应机理

共聚甲醛是一种典型的阳离子聚合体系,该体系由共聚单体、引发剂、链转移剂、链终止剂组成。共聚甲醛反应过程为一种或几种共聚单体在引发剂的作用下,按离子型活性中心反应聚合成高分子化合物。

我公司聚甲醛生产工艺聚合反应所使用的引发剂三

氟化硼(BF₃)是典型的Lewis酸,它不能单独作为引发剂,需要与微量质子Lewis碱(如水、醇)一起作用形成阳离子活性中心,该阳离子与三聚甲醛或二氧五环形成氧鎓离子完成链引发反应。如图1所示:

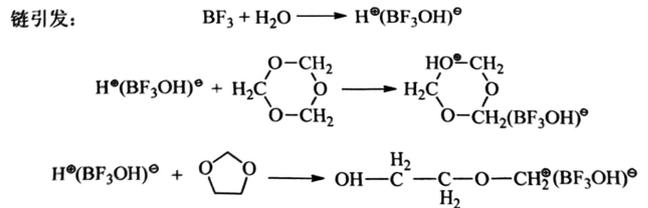


图1 “链引发”

氧鎓离子重排形成一个碳正离子活性中心,碳正离子进攻TOX或者DOX形成长链碳正离子,共聚甲醛链才会不断增加,在反应过程中会发生“突然相变化”,由液态变为固态,DOX完全消耗。链增长反应如下图所示:

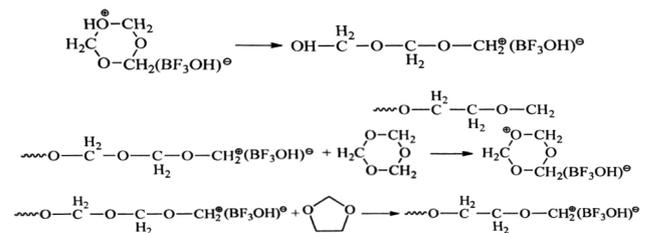
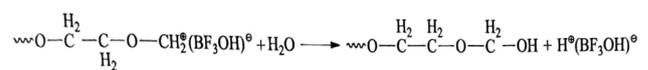


图2 “链增长”

在共聚单体制备过程中,其纯度达不到100%,总含有一些微量物质(如水、甲醇和甲酸)。TOX和DOX的共聚物与这些微量物质进行链转移反应而使聚合反应终止。此外,体系中还会特意加入链转移剂(如甲缩醛、丁缩醛等)以及终止剂(如Lewis碱,三乙胺等),从而使聚合反应终止,同时使共聚甲醛分子末端稳定化。



三聚甲醛是甲醛的环状三聚体,是非常稳定的晶体,熔点约61°C。由于常温下是固体,对聚合过程中的

物料输送和计量都提出了较高的要求。

第二单体二氧五环的加入是为了在不对聚甲醛分子进行封端的前提下,实现分子的稳定化。

4 聚合反应器进料和退料顺序的影响

聚合反应器作为聚甲醛装置的重要设备之一,也是聚合反应的主要载体,本装置采用的聚合反应器是同向旋转双螺杆捏合式反应器。由于聚甲醛不溶于聚合单体,它的熔点高于临界聚合温度和聚合物分解温度,所以在聚合过程中必然产生相变,即反应物先由液态变为奶酪状半固态,然后迅速变为坚韧的固体,并牢牢粘附于反应器内部构件和器壁上,导致无法实现连续聚合。而双螺杆反应器具有良好的自清洁作用,深度啮合的两根螺杆上的螺块相互刮拭,将物料强制向前推进,能够避免物料在螺块和筒壁粘附结垢。同时双螺杆具有很强的混合、挤压、剪切、分散、返混等作用,能够使物料充分混合、反应。且反应器筒体设有夹套,可通过夹套冷却水及时带走聚合反应产生的反应热,散热效果较好,能使聚合反应在5-10分钟内完成,从而提高生产效率。聚合反应器内部双螺杆结构示意图如下:

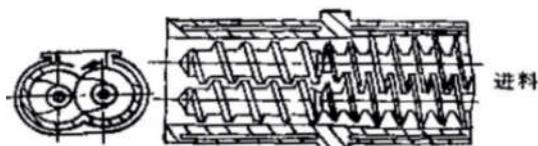


图3 “链转移”

4.1 进料方式的影响

基于共聚甲醛聚合的反应机理,对于原料进入聚合反应器的顺序,是有严格要求的。

本装置建立之初,聚合反应的共聚单体三聚甲醛、二氧五环以及分子量调节剂甲缩醛需要经过线性混合器进行预混合后,通过聚合反应器入口管线注入,引发剂三氟化硼从反应器入口另一管线加入。反应器各原料进料顺序是:三聚甲醛→三氟化硼→二氧五环→甲缩醛。

这种进料方式使得在聚合反应器中三氟化硼与共聚单体中含有的痕量水形成的阳离子活性中心先与三聚甲醛接触,反应生成多聚甲醛分子,再与二氧五环和三聚甲醛反应完成链增长。即使是在投料完成后,各股原料是以混合状态进入反应器,但由于三聚甲醛相对于二氧五环是过量的,仍然是阳离子活性中心优先与三聚甲醛反应。三聚甲醛经阳离子开环聚合所得到的聚甲醛,其链末端为半缩醛结构,它对热不稳定,易发生分解而放出甲醛,致使聚合物失去价值。而共聚单体二氧五环的引入就是为了给聚甲醛分子提供热稳定较好的-OCH₂CH₂-基团,可阻止聚合物链进一步分解。有研

究表明,阳离子活性中心优先与三聚甲醛反应生成的多聚物分子长链呈现出多个三聚甲醛直链链接后再链接一个稳定的-OCH₂CH₂-基团,导致在后续生产过程中受热容易断链分解直至稳定的C-C键,产生大量小分子物质和甲醛,造成聚甲醛粉料中细粉含量高,挤出造粒困难。最终导致聚甲醛成品分子量分布较宽,表面甲醛含量高,热稳定性差,物理性能不达标。

在对聚合反应器进行技术改造后,三聚甲醛和甲缩醛仍经过线性混合器混合后进入反应器,而二氧五环和三氟化硼则通过同心套管的方式分别加入反应器。此时各原料的进料顺序变为:三聚甲醛→二氧五环→三氟化硼→甲缩醛。进料方式的改变,使得阳离子活性中心首先与二氧五环接触反应生成氧鎓离子,再与三聚甲醛和二氧五环反应生成更加稳定的多聚物长链,提高了聚甲醛的热稳定性。

4.2 退料方式的影响

聚合反应器退料有正常停车状态和事故停车状态下的退料操作。不论是在哪种状态下,都需要先停止引发剂三氟化硼的加入来终止聚合反应。优先停止三氟化硼是由于三聚甲醛的聚合反应没有严格意义上的链终止,如最后停止三氟化硼进料,会导致聚合反应器中残余物料继续反应后发生急剧相变化,由液态变为坚硬的固态聚甲醛,超高硬度的物料导致反应器双螺杆抱死,损坏设备。后期需要拆开反应器清理积料,坚硬的固体聚甲醛清理起来十分困难。因此必须先停止三氟化硼进料,再停止甲缩醛的加入,最后停止三聚甲醛和二氧五环,并开启吹扫氮气。三聚甲醛和二氧五环最后停料是为了起到冲车的作用,氮气吹扫则是将管线清理干净,防止三聚甲醛低温结晶堵塞管道^[2]。

在近几年的聚合反应器停料操作中,发现有些操作人员的操作观念存在误区,认为只要停止了聚甲醛和三氟化硼的进料,二氧五环和甲缩醛的停料顺序就不重要了。有些操作人员会在退料时最后停止甲缩醛的加入,最终导致反应器入料管线的堵塞,开车时无法正常进料。这是由于当三聚甲醛、三氟化硼、二氧五环均已停料时,甲缩醛的继续加入使得甲缩醛相对于管线中残留的其它三股物料是过量的。甲缩醛作为链转移剂,与残余物料在反应器入口迅速反应、封端固化,从而造成入料口堵塞。

结语

本文旨在深入探讨聚甲醛生产中,聚合反应器的进料与退料顺序如何对聚合反应过程及聚合设备性能产生深远影响。

聚合反应器是聚甲醛生产过程中用于进行聚合反应的关键设备，它负责将单体分子在催化剂的作用下进行聚合反应，生成高分子聚合物。在这个过程中，进料和退料的顺序不仅影响着聚合反应的速率和效果，还直接关系到设备的运行稳定性和安全性。

关于进料顺序，它对于聚合反应的启动和进行具有决定性作用。如果进料顺序不当，可能导致反应物混合不均匀，从而影响聚合反应的速率和效果。例如，如果催化剂在共聚单体之前加入反应器，可能会导致催化剂在反应器内壁上附着，降低其催化效率。反之，如果催化剂在分子量调节剂甲缩醛之后加入，又可能因为聚合物分子链迅速封端而不反应。因此，合理的进料顺序对于保证聚合反应的高效进行至关重要。

同样，退料顺序也对聚合设备的运行稳定性和安全性具有重要影响。在退料过程中，如果操作不当，可能导致反应器内残留物过多，影响下一次聚合反应的进行。此外，如果退料顺序不合理，还可能导致设备内部出现堵塞或腐蚀等问题，进一步影响设备的运行效率和安全性。

为了更具体地说明这一点，我们可以参考一些实际的生产案例。在某些聚甲醛生产企业中，由于进料和退料顺序不当，导致聚合反应器内部出现结块现象，严重影响了设备的正常运行。为了解决这个问题，企业不得不投入大量的人力和物力进行清理和维修，不仅增加了生产成本，还影响了生产效率。

综上所述，在聚甲醛生产中，聚合反应器的进料和退料顺序对于聚合反应和聚合设备的影响不容忽视。通过优化进料和退料顺序，不仅可以提高聚合反应的效率和效果，还可以降低设备维护成本和风险。因此，在实际生产中，我们应该根据具体情况制定合理的进料和退料顺序，以确保聚甲醛生产的顺利进行。

参考文献

[1]王亚涛,李建华.聚甲醛合成、加工及应用 北京:科学出版社,2020.6(2):15-20.

[2]上海溶剂厂 晨光化工研究院 双螺杆反应器的特性及其在聚合反应中的应用——聚甲醛本体连续聚合装置的探讨,2017.8(5):100-108.