

乙烯与丙烯聚合工艺的串讲教学实践

李海霞¹, 邵华锋^{2*}

(1. 橡胶谷集团有限公司, 青岛 266042; 2. 高分子科学与工程学院 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要:在“高聚物合成工艺学”课程中, 乙烯和丙烯的配位聚合工艺具有很强的相关性。文中以聚合工艺为主线, 从本体、溶液、淤浆、气相等不同聚合工艺的思路, 对高密度聚乙烯和聚丙烯的合成工艺进行总结, 将复杂、多样的聚合工艺系统化和路线化, 有助于提高学生对于聚合工艺的掌握程度。

关键词:聚合工艺; 丙烯; 乙烯; 串讲

随着教学手段和教学方法的多样化发展, 众多新的教学模式, 如翻转课堂、网络课堂等, 逐渐在课堂教学中占据了重要的比重。尽管如此, 传统课堂教学仍然是教学中不可替代的重要环节, 各种新型教学模式的运用, 都需要在传统课堂教学中实施。其中, 作为一种重要的传统课堂教学方法——串讲, 在诸多学科的课堂教学中具有举足轻重的作用, 并得到广泛的应用^[1~3]。

串讲这一教学方法的运用, 需要有两个重要的先决条件: (1) 关联性, 即串讲的内容必须是相似的, 具有一定的共同点; (2) 差异性, 即相似的内容又存在明显的不同。贺昌城对高分子物理中聚合物的玻璃化转变温度、脆化温度、熔点、粘流温度和分解温度等特征温度以串讲的方式进行了分析^[1], 王峰对高分子化学中连锁聚合的四种不同聚合机理, 从链引发的角度着眼, 进行了串讲^[2]。陈晓明以串讲的形式对高分子材料的支化结构与流变性之间的关联以及高分子材料的粘温敏感性和粘切敏感性的意义等进行了分析^[4, 5]。

在《高聚物合成工艺学》教材中, 高密度聚乙烯和聚丙烯均为采用配位聚合引发体系作为引发剂, 而合成工艺是依据聚合物品种不同分章节展开。对于初次接触高聚物合成工艺的学生而言, 复杂且繁琐的工艺流程本就不易掌握, 再加上不同的单体和聚合装置, 很容易造成学生的困扰。本文主要从丙烯和乙烯配位聚合的聚合工艺为主线, 以反应器为依托, 对复杂多样化的高密度聚乙烯和聚丙烯的合成工艺路线, 通过串讲的形式进行展开, 有助于提高学生的认识水平和掌握程度^[6, 7]。

1 淤浆聚合工艺

自 Ziegler-Natta 发明了配位聚合引发剂, 乙烯和丙烯的聚合及工业化均得到快速发展, 各种不同的聚合工艺和聚合装置不断被开发出来。淤浆法是最早实现工业化的乙烯、丙烯配位聚合方法。按照反应器的类型分, 淤浆法高密度聚乙烯可采用环式反应器和釜式反应器, 淤浆法聚丙烯主要采用连续釜式聚合法。在教学中, 可以通过诱发型提问的方式, 让学生自主分析出两者的相同点: 聚合物均会在聚合后从聚合体系中沉淀出来, 形成“淤浆”。两者的不同之处在于: 首先, 聚丙烯存在构型异构现象, 有 3 种不同的旋光异构体, 而聚乙烯则没有。因此, 早期的丙烯聚合工艺中会有溶剂洗涤无规聚丙烯的工艺。其次, 根据丙烯聚合所用分散介质不同, 当采用丙烯作为分散介质时, 丙烯淤浆聚合可以进一步衍变成液相本体聚合。

从淤浆聚合到液相本体聚合, 在课堂教学中, 通过类比教学, 使学生能够理解淤浆聚合中需要使用溶

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.009

收稿: 2019-04-30; 修回: 2019-11-02;

作者简介: 李海霞(1975-), 女, 高级工程师, 硕士研究生, 管理人员;

* 通讯联系人: 邵华锋, 副教授, 博士, 2006 年至今, 青岛科技大学高分子材料与工程专业教研室主任。E-mail: hfshao_sjtu@163.com.

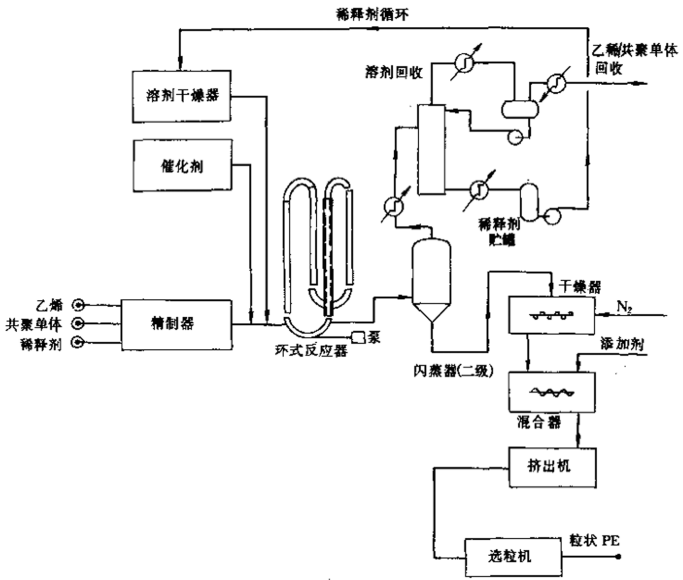


图 1 乙烯低压淤浆聚合工艺-环式反应器^[5]

Figure 1 Low pressure slurry polymerization of ethylene-loop reactor^[5]

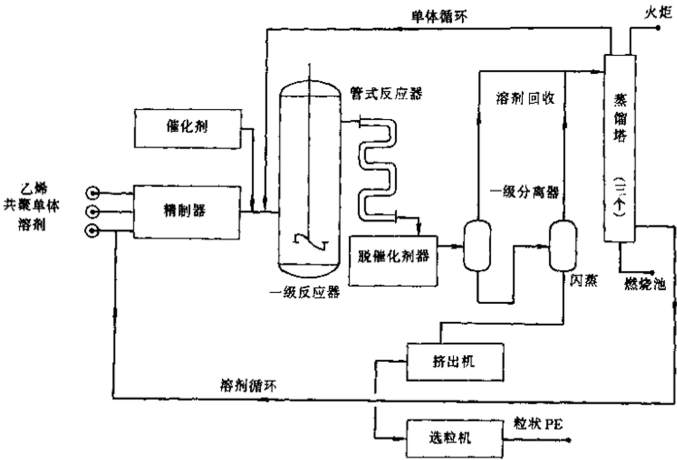


图 2 丙烯液相本体聚合工艺-釜式反应器^[5]

Figure 2 Liquid phase bulk polymerization of propylene-autoclave reactor^[5]

剂作为分散介质,因而会涉及到淤浆聚合工艺中有溶剂的分离和精制装置及工序;而液相本体聚合无需溶剂,极大地简化了聚合工艺和装置,降低了生产成本。

2 溶液聚合工艺

溶液聚合由于需要使用大量的溶剂,面临巨大的后处理压力,因此其聚合工艺占比相对不高。乙烯的溶液聚合根据聚合压力不同,分为中压和低压法。而丙烯聚合则少见溶液聚合工艺的报道。在课堂教学中,可以让学生自行分析为什么会有这种情况。

3 气相本体聚合工艺

气相本体聚合的开发,实现了乙烯或丙烯气体在固相催化剂的作用下,在气相反应器中呈“沸腾”状

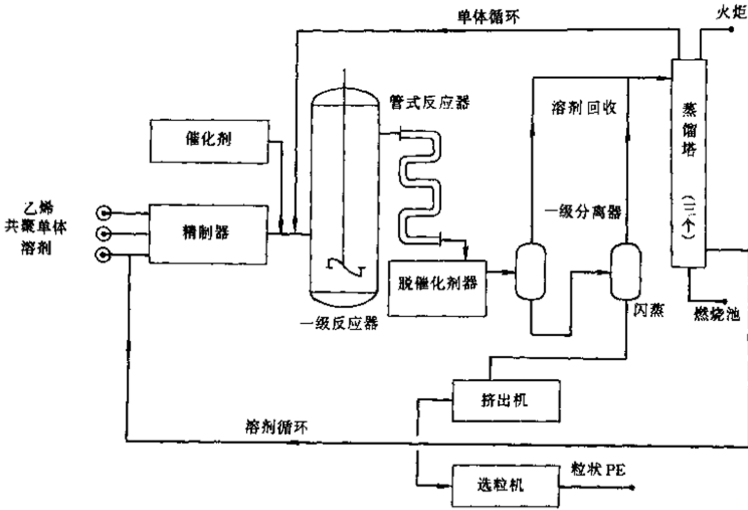


图 3 乙烯中压溶液聚合工艺^[5]

Figure 3 Medium pressure solution polymerization of ethylene^[5]

态下实现气-固相聚合,随后通过气固分离器实现气相和固相的分离,直接得到固相高密度聚乙烯或聚丙烯颗粒。这是乙烯和丙烯气相聚合工艺的相同点。其中,乙烯聚合采用的单沸腾床反应器是最经典的装置,同样可以用于丙烯的聚合。

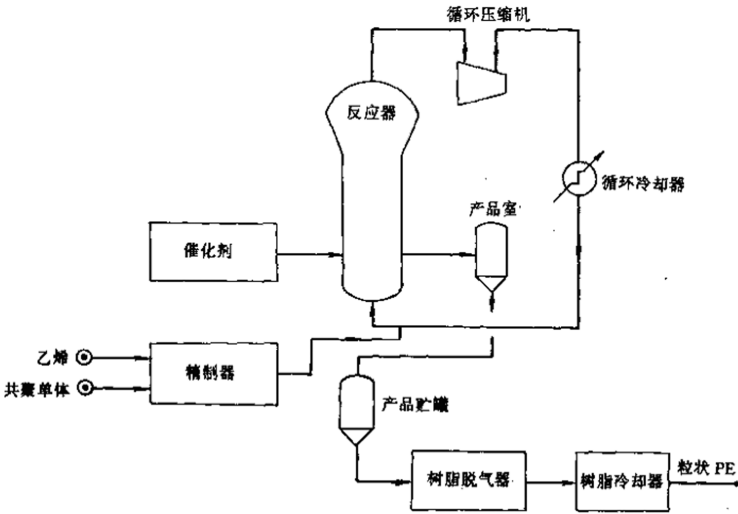


图 4 乙烯气相本体聚合工艺-沸腾床反应器^[5]

Figure 4 Gas phase bulk polymerization of ethylene-fluidized bed reactor^[5]

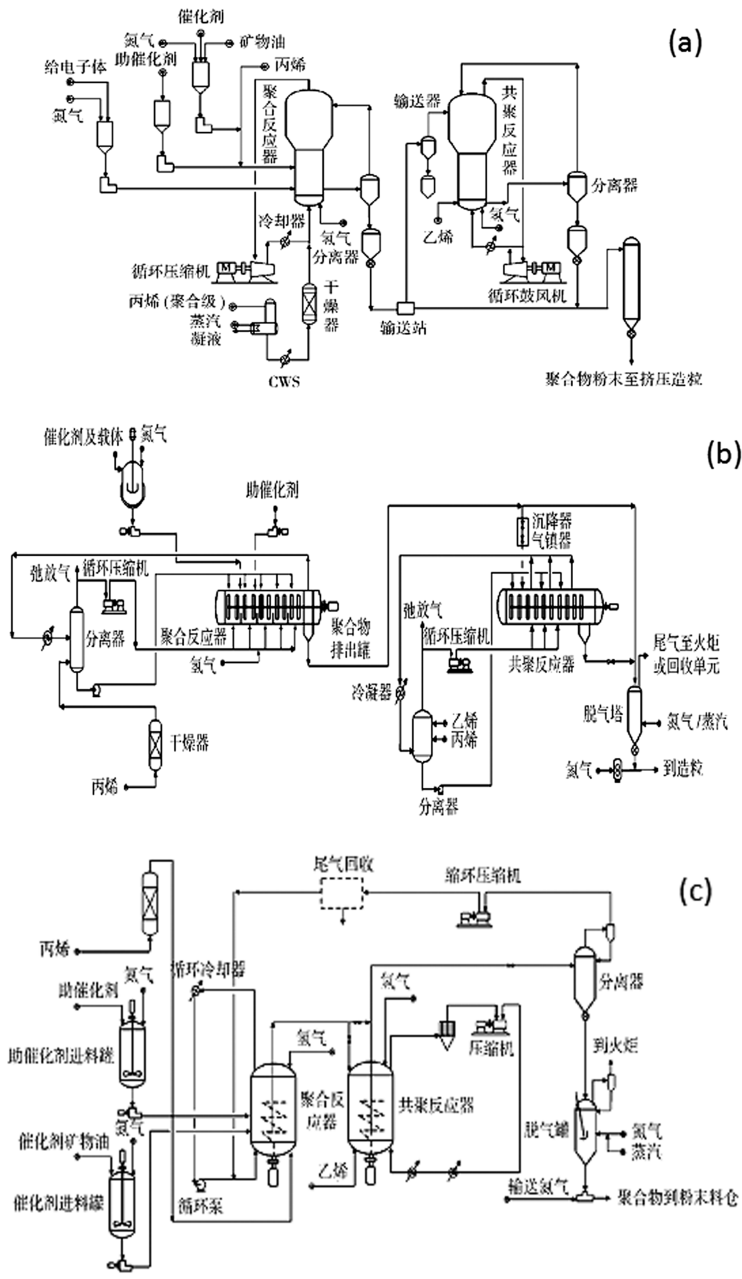
与乙烯聚合工艺不同之处在于,丙烯的气相本体聚合工艺,根据反应器形式的不同,可以分为:沸腾床气相反应器的 Unipol 工艺、卧式搅拌床气相反应器的 Innovene 工艺、立式搅拌釜气相反应器的 Novolen 工艺和 Basell 多区循环反应器的 Spherizone 工艺。

四种不同丙烯气相本体聚合工艺的串讲中,需要找到其共同点:(1)均为丙烯气相与催化剂固相发生的气固相反应;(2)都可以生产丙烯均聚物以及丙烯和其它烯烃的共聚物。而就不同点而言,主要是反应器形式不同,这是各个丙烯聚合工艺专利持有商之间相互商业竞争的结果。另外,不同工艺装置生产的产品亦不相同。Unipol 工艺是采用两台气相沸腾床反应器串联的形式,通过第一台沸腾床反应器得到

的含有活性中心的聚合物体系,直接进入第二台反应器,进行丙烯和乙烯的共聚合。而 Innovene 工艺则是采用了两台卧式搅拌床反应器并联的形式,将分别生成的聚丙烯和共聚物进行掺混,得到最终产品。Novolen 工艺则是将 Unipol 和 Innovene 工艺结合,通过第一台反应器的部分聚合物进入第二台反应器,进行丙烯和乙烯的共聚合,另一部分则直接进入产品罐,与第二台反应器得到的产物进行掺混,从而实现均聚聚丙烯含量的大范围调节。Basell 的 Spherizone 工艺,则是在一台多区循环反应器中实现了丙烯的均聚合以及丙烯和乙烯的共聚合,并可通过多次循环来控制最终产品的组成和结构。

4 结 论

聚乙烯和聚丙烯是世界上产量最大的两种通用塑料,其聚合工艺也是《高聚物合成工艺学》中的重点和难点内容。通常,按照该课程的学科知识分类讲授时,这些内容是分散在不同的章节中展开介绍。通



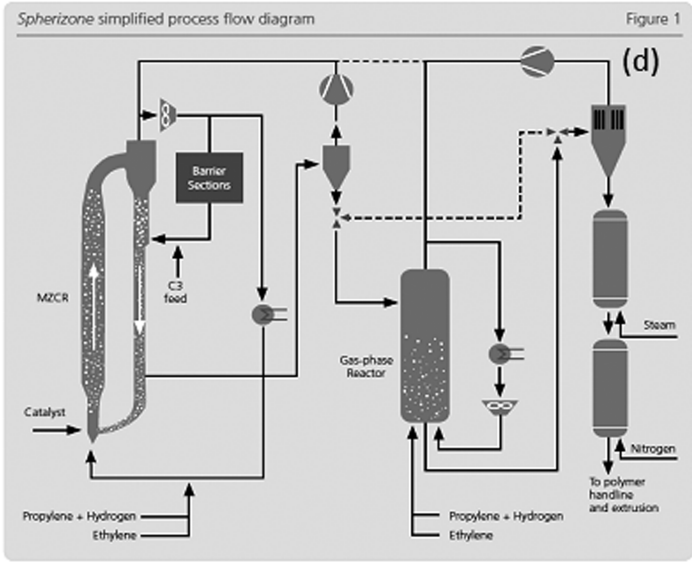


图 5 丙烯气相本体聚合工艺^[5, 6]

(a) 沸腾床气相反应器-Unipol 工艺, (b) 卧式搅拌床气相反应器-Innovene 工艺, (c) 立式搅拌釜气相反应器-Novolen 工艺, (d) Basell 多区循环反应器-Spherizone 工艺

Figure 5 Gas phase bulk polymerization of propylene^[5, 6]

(a) Fluidized bed gas phase reactor-Unipol technology, (b) Horizontal stirring bed gas phase reactor-Innovene technology, (c) Vertical stirring autoclave gas phase reactor-Novolen technology, (d) Basell multi-zone circulating reactor-Spherizone technology

过上述分析可以看出,这两个聚合物的合成工艺彼此之间具有强的相关性,因此,在实际课堂教学中,需要教师对相应的内容进行梳理,找到其中的相同点和不同点,并重新进行整合和凝练,把知识点串联起来进行串讲。通过这样的串讲,有利于学生对碎片化的知识形成完整的链条式的知识体系,加强记忆和理解,加深对高聚物不同聚合工艺的了解,可进一步提高“高聚物合成工艺学”课程的教学效果。

参考文献:

[1] 贺昌城. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 169~172.
[2] 王峰, 周海鸥. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9): 187~190.
[3] 曾文进, 闵永刚. 科技咨询, 2015, 16: 187, 256.
[4] 陈晓明. 高分子通报, 2015, 7: 86~88.
[5] 陈晓明. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 188~190.
[6] 赵德仁. 高聚物合成工艺学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 210~234.
[7] 赵进修订. 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 180~199.

Application Practice of Explanation in Polymerization Technology of Ethylene and Propylene

LI Hai-xia¹, SHAO Hua-feng^{2*}

(1. *Rubber valley group Co., Ltd., Qingdao 266042, China*; 2. *School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

Abstract: The polymerization technology of ethylene and propylene is highly correlated in the course of “*Polymer Synthesis Technology*”. In this paper, the synthesis technology of high density polyethylene and polypropylene is summarized according to the different polymerization technology, such as bulk, solution, slurry and gas phase. Through the systematization and routinization of complex and diverse polymerization technology, the mastery level of the students will be improved.

Key words: Polymerization technology; Propylene; Ethylene; Explanation