

# POE脱挥过程研究及建议

石红娜

中石化(天津)石油化工有限公司

**摘要:** 聚合物合成过程中, 挥发分含量过多影响聚合物输送安全、加工工艺、产品质量及生态环境。本文综述了闪蒸脱挥、起泡脱挥、扩散脱挥等3种脱挥过程, 阐述了多种脱挥设备, 提出了优化POE脱挥的几点想法。

**关键词:** 聚合物 脱挥技术 脱挥设备 聚烯烃弹性体

【DOI】10.12252/j.issn.2096-627X.2023.11.086

## 引言

POE是由乙烯和高碳 $\alpha$ -烯烃在茂金属催化剂作用下聚合而成的聚烯烃弹性体, 具有优异的耐老化性能、良好的力学性能和加工流变性能。其与聚烯烃亲和性好、低温韧性突出等优点使其在聚合材料增韧改性、医用包装材料、汽车配件线束、电线和电缆等方面得到了极为广泛的应用。通常POE采用溶液法聚合工艺, 而成品中的溶剂残余量对其最终应用至关重要, 尤其是作为光伏胶膜和其他光学应用场合。

对于POE聚合反应后的工序而言, 必须具有稳定高效的脱挥能力, 才能将POE产品中的挥发分含量控制到要求水平, 其产品品质才能得到保证。因此, 研究优化聚烯烃弹性体POE的脱挥工艺与装备、实现低能耗高效率的聚合物脱挥过程有十分重要的意义。

## 一、问题

在聚烯烃弹性体POE的合成过程中, 受工艺条件的影响, 产物中常常含有未反应的单体、溶剂、添加剂、低分子副产物等组分。在下游加工过程中易挥发的杂质影响加工工艺、加工后产品质量、产品使用性能, 且对环境产生不利影响, 因此必须对聚合物中的易挥发组分进行脱除。被脱除的组分被称为“挥发分”, 脱除挥发分的过程被称为“脱挥”。聚合物脱挥与传统气液分离过程相似, 但由于聚合物体系黏度大、传质及传热系数小等原因, 脱挥比传统气液分离要困难得多。同时脱挥过程中聚合物体系黏度会急剧上升, 进一步增加了脱挥难度。

## 二、聚合物脱挥理论和设备

### (一) 聚合物脱挥理论

脱挥一般经历如下三个过程: 首先, 聚合物中的挥发分通过扩散、集聚及起泡过程, 转移至气液相界面处; 而后, 挥发分在气液相界面处转变为气态; 最后, 在真空作用下脱除对挥发分。可将脱挥过程分为闪蒸脱挥、起泡脱挥、扩散脱挥。

#### 1. 闪蒸脱挥

闪蒸脱挥适用于挥发分含量高, 体系黏度不高的工况。对于溶液聚合而言, 脱挥过程的第一阶段即闪蒸脱挥阶段。闪蒸过程的特点是体系中小分子挥发分含量高, 物系黏度相对较低, 传热传质效率相对较高, 脱挥过程主要由相平衡控制。此阶段一般可将聚合物中挥发分浓度由80%降至20%。

聚合物进入闪蒸设备后, 在高真空和高温作用下, 挥发分迅速气化, 并形成大量气泡, 这些气泡通过迁移、融合、破裂等过程使挥发分脱离聚合物主体进入气相空间, 最后在真空作用下被脱除。闪蒸脱挥过程是通过挥发分大量起泡迅速气化实现的, 但挥发分气化带走大量热且体系黏度迅速升高会导致脱挥效率大大降低, 因此为保障挥发分具有足够的气化热量, 聚合物进入闪蒸器前通常需经预热器提高温度。

#### 2. 起泡脱挥

聚合物中挥发分含量从20%降至5%的阶段可视为起泡脱挥阶段。此阶段体系黏度增大, 挥发分气泡核化和生长的速度相比闪蒸过程大幅下降, 气泡内的挥发分存在明显的再溶解过程, 已无法满足闪蒸的操作条件, 挥发分脱除变得困难。此时, 需强化气泡的生成、生长及破裂, 从而使挥发分快速逸出, 因此此过程被称为“起泡脱挥”。

起泡脱挥时, 挥发分在真空作用下经历气泡成核、生长、迁移、变形、聚集、合并、破裂等过程, 气泡破裂后挥发分气体由真空脱除。影响起泡脱挥最显著的因素是体系的黏度、挥发分的过饱和度和气泡成核中心的数量。升高温度可降低体系黏度并提高挥发分过饱和度; 添加汽提剂(惰性低沸点气体或液体)可降低挥发分压并增加核化中心数量及其生长速度, 从而有效提高起泡脱挥效果。

#### 3. 扩散脱挥

聚合物中挥发分质量分数从5%降至所需ppm级的过程中, 聚合物体系黏度极高, 起泡困难, 相界面处的分子扩散成为脱挥的主要途径, 本阶段被称为“扩散脱

挥”。扩散脱挥通常在负压下进行，提高脱挥温度与真空是强化过程的有效手段。通常要在预热器内插入高效静态混合器来强化传热，脱挥罐内也需要引入内构件以增加成膜面积。不断改变聚合物熔体的流动状态，促进其表面与内部物质的交换更新也有利于提升脱挥效率。

### (二) 聚合物脱挥设备

脱挥设备是脱挥工艺的载体，脱挥设备可分为静态设备和动态设备。静态脱挥设备在脱挥区内主要依靠物料自身重力来输送聚合物，而动态脱挥设备则依靠与聚合物相接触的运动部件来传输物料。

#### 1. 静态脱挥设备

传统的静态脱挥装置有闪蒸器、落条式或落膜式脱挥器，一般静态脱挥设备主要应用于黏度较低、流动能力强的聚合物脱挥，具有设备结构简单、操作难度低、应用广泛的特点。

##### ①闪蒸器：

闪蒸器一般由预热器、闪蒸罐、真空系统及输送泵等组成。经过预热后的聚合物进入闪蒸罐，聚合物中的挥发分在真空作用下快速气化并形成气泡，气泡破裂后挥发分被真空系统抽出，实现脱挥目的。闪蒸器对挥发分比例大于 20% 的聚合物脱挥效率较高，而当挥发分比例低于 5% 时，聚合物脱挥则变得困难。对脱挥效果要求较高的工艺，一般将闪蒸器作为预脱挥装置与其他设备联用。

##### ②落条式脱挥器：

落条式脱挥器由进料泵、预热器、落条式脱挥器、真空系统及出料泵组成。聚合物经进料泵输送至预热器内加热，经预热的聚合物由管道进入顶端分配盘，在重力作用下沿 1~5mm 宽度的钢条铺膜装置流动，在丝条末端落入脱挥器底部，同时脱挥后的聚合物由出料泵输送至下一单元。落条式脱挥器设备结构简单、工艺操作难度低，但由于脱挥时间长，条状或丝状结构液面边缘更新频率低，易产生聚合物黏结结疤的现象。

##### ③落膜式脱挥器：

落膜式脱挥系统由进料泵、预热器、落膜式脱挥器、真空系统及出料泵组成。落膜式脱挥器内部由分液盘、伞状铺膜结构或填料结构组成，可将伞状结构设计为带有夹套形式，外接介质供热。伞状结构决定了落膜式脱挥器物料流动为非竖直方向，除此之外与落条式脱挥器相同。

#### 2. 动态脱挥设备

动态脱挥设备通常采用旋转部件带动聚合物在脱挥设备内成膜，转动成膜提高了脱挥设备内气液相界面更

新速率，增强了聚合物的传质、传热效率，强化了脱挥过程。

##### ①旋转薄膜型脱挥器：

刮板式旋转薄膜脱挥器由电机带动转动轴上的刮板沿脱挥器内壁旋转，刮板与脱挥器内壁具有一定间隙，聚合物由脱挥器壁处进料，在刮板的推动下将聚合物在脱挥器内壁上涂抹成薄膜。膜蒸发器连接真空系统，脱挥器带有夹套热媒或电加热等加热装置，特别适用于热敏物系聚合物的脱挥。转动轴转速可以进行控制，因此薄膜蒸发器具有较高的脱挥操作弹性。但为控制聚合物成膜厚度，要求刮板距脱挥器内部间隙尽可能小，加工难度较高，且为提高成膜面积，脱挥器体积一般较大。另外，由于大部分聚合物存在于刮板迎流面的弓形液内，因此对于容易黏结、结焦的物系需要对刮板进行特殊设计。

##### ②卧式表面更新型脱挥器：

卧式表面更新型脱挥器主要有卧式圆盘反应器、卧式笼式脱挥器等。由电机带动转动轴旋转，在转动轴上设有镂空圆盘桨或笼式桨叶，聚合物液位低于转动轴，桨叶旋转时，聚合物附着在桨叶及相连机构上，形成聚合物薄膜。通过电机转速控制液面表面更新频率，增强聚合物传质、传热，缩短脱挥时间，防止聚合物脱溶剂结焦。有研究表明，在高黏情况下桨叶末端设置刮刀，可增加脱挥器内壁物料更新。

##### ③排气挤出型脱挥器：

排气挤出型脱挥器的典型设备是螺杆挤出机。螺杆挤出机分为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机及多螺杆挤出机。单螺杆挤出机结构简单，对于高黏聚合物存在容易“抱料”现象，导致聚合物气液相界面更新频率低；多螺杆挤出机可克服“抱料”现象，但其结构过于复杂，加工难度高。双螺杆挤出机加工难度不大，可解决“抱料”问题，其双螺杆在咬合旋转时可增加聚合物气液相界面更新，应用较多。

#### 3. 非常规脱挥设备

近年来，随着对聚合物脱挥技术研究的不断深入，涌现出了如超重力脱挥、超声脱挥、超临界脱挥等新型脱挥技术，较传统脱挥技术具有不同的应用场景及优势。

##### ①超重力旋转填充床：

超重力旋转填充床是超重力脱挥的典型设备。超重力旋转填充床由电机、转动轴、填充床、集液罐、真空系统进料泵及出料泵成。电机带动转动轴使填充床高速旋转产生超重力，聚合物经转动轴内嵌管道进入填充

床,在超重力作用下聚合物在填充床填料内被分离成微液丝、微液滴,增大了聚合物气液相界面,提高了传质传热能力。填料床上部开有气孔,聚合物微液丝及微液滴内的挥发分在真空作用下经气孔被真空泵抽离,实现聚合物脱挥。

超重力旋转填充床具有脱挥时间短、自清洁能力强及物料混合均匀等优点,但也有加工难度高、设备维护困难、脱挥过程能耗高等缺点。超重力旋转填充床一般应用于产品附加值高、易结焦的热敏型聚合物脱挥过程。

### ②超声脱挥:

超声波穿透能力强,在聚合物中传播时,会在聚物流体中产生交替的高低压区,聚合物溶液中挥发分在负压区被气化产生气泡核,气泡核进入高压区破裂消失,这种现象叫作“超声空化”。在超声波及真空的作用下,聚物流体湍动使得微气泡核融合形成气泡;同时超声波在聚物流体中的传播能提高分子移动速度,促进挥发分小分子挥发。目前未见超声脱挥技术的工业化应用,但可预见其作为辅助脱挥手段具有良好的应用前景。

## 三、对于POE脱挥工艺的几点想法

### (一) 优化脱挥温度

一般而言,提高脱挥物系的温度将有利于挥发分的快速脱除。因为温度升高,一方面增大了挥发分的不饱和度和,推动小分子挥发分从液相向气相转移,且高温有利于气泡的成核与生长;另一方面随着热运动的加剧,分子间距离增大,宏观上表现为聚合物的黏度及密度降低,其传质系数也随之变大。通过合理升高脱挥操作温度来强化脱挥效果的优点在于操作简单易于实现,然而过高的脱挥温度也会导致聚合物的热降解加剧从而导致产品性能劣化,因此脱挥温度的选择存在较优范围。

针对聚烯烃弹性体POE胶液来说,应合理选择脱挥温度,在进入脱挥系统之前,应设置预热器提高温度。另外优化脱挥系统内构件形式,得到更大的传质面积及其表面更新速率,加速挥发分的有效脱除。

### (二) 优化脱挥压力

降低脱挥系统压力也有利于挥发分的脱除。气相压力越低,挥发分在气相中的平衡分压越小。因此在脱挥过程中减压有利于挥发分扩散进入气相。低压状态也有利于气泡的成长变大与破裂。但提高真空度将对设备提出更高的要求,过高的真空度也会更容易产生液沫夹带,将聚合物带入气相出口造成管路堵塞等问题。

针对聚烯烃弹性体POE胶液来说,应合理选择脱挥

系统压力。可以通过设置压力梯度的方式进行,如江苏越升公司的“分布式可控脱挥技术”。为减少聚合物夹带,可在气相出口设置可切换的高目数滤网,也可采用对胶液接受能力较大的真空系统,提高脱挥系统压力的稳定性。

### (三) 加入可选的助脱挥剂强化脱挥

传统助脱挥剂的应用主要分为两种情况:加入熔体的助脱挥剂(夹带剂)和加入气相的助脱挥剂(汽提剂)。起泡脱挥过程中,可以采水、甲醇等低沸点物质作为夹带剂,操作中将其通入熔体中强化脱挥;还可以选择能与挥发分形成共沸物的夹带剂来降低挥发分沸点,进一步提升脱挥效果。扩散脱挥过程中,则采用在气相中加入汽提剂强化脱挥,汽提剂以氮气、二氧化碳等惰性气体为代表。加入助脱挥剂可以在温和条件下强化脱挥过程的强化,但很多情况下,助脱挥剂本身又会成为残留在产品中的杂质,且引入助脱挥剂势必要造成能耗上升。

针对聚烯烃弹性体POE胶液来说,可采用甲醇作为催化剂的失活剂加入反应系统。因此可以考虑将甲醇作为助脱挥剂。后续也可借由原料精制系统的精制床完成甲醇的脱除。当然,尚需要说明的是,仍应探究甲醇作为助脱挥剂的实际效果。也可考虑某些聚合物的液体添加剂作为助脱挥剂的可行性。

### (四) 应用非常规脱挥技术

尝试利用非常规技术强化脱挥。如在脱挥罐周围或顶部布置超声波发射源,获得良好的胶液挥发分气泡破裂效果并防止胶液夹带产生堵塞。无论哪种布置,均应综合多方面理论研究获取最优化方案;另外可尝试利用X射线等瞬时成像技术,及时观测脱挥罐内部脱挥过程,为非常规脱挥技术的后续发展提供实践支持。

## 结语

随着节能环保意识逐渐提高,在聚合物生产加工过程中,降低挥发分含量的需求越来越迫切。聚烯烃弹性体POE的工艺设计及生产实践过程将不断优化脱挥效果,并积极探索新型脱挥技术。

## 参考文献

[1]徐斌陈志强陈燕飞马宁.双螺杆挤出机在高比例溶剂POE脱挥及挤压造粒中的应用[J].中国塑料,2022,36(11):108-111.

作者简介:石红娜,出生1994年3月3日,女,职称:助理工程师,籍贯,河北唐山,民族,汉族,学历,大学本科,毕业院校,西南石油大学,研究方向,化学工程与工艺。