

编号

密级

科研成果报告

1 × 1 0 磺酸型离子交换树脂
扩试及半工业生产

北 京 第 五 研 究 所

1977年5月3日

赠 阅

摘

要

本文叙述了以苯乙烯、二乙烯苯为骨架，交联度10的磺酸型阳离子交换树脂半工业试生产情况。对珠体聚合条件，搅拌器形式，分散剂明胶溶解温度与珠体合格率的关系进行了试验。对氯磺酸磺化生产工艺进行了考验，提供了设备、材料耐腐蚀资料及盐酸、二氯乙烷回收数据。在磺化配料比为1:265:28（珠体：二氯乙烷：氯磺酸），反应温度40℃，反应时间15小时的条件下，可得到交换容量大于5毫克当量/克干树脂的氢型磺酸型阳离子交换树脂。

目 录

前 言

第一部分 苯乙烯、二乙烯苯悬浮共聚合

- (一) 概 况
- (二) 原 料
- (三) 工艺考虑
- (四) 生产工艺流程及设备
- (五) 半工业生产操作条件
- (六) 结果及讨论

第二部分 共聚珠体氯磺酸磺化

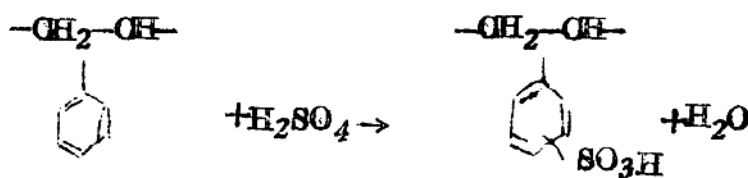
- (一) 概 况
- (二) 原 料
- (三) 工艺考虑
- (四) 生产工艺流程及设备
- (五) 半工业生产操作条件
- (六) 结果及讨论
- (七) 结 论
- (八) 参考文献

附录 1. 中间产品及产品分析方法

附录 2. 1×10 磺酸型离子交换树脂生产中消耗试剂成本估算

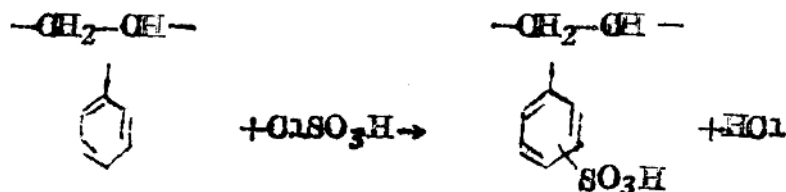
以苯乙烯—二乙烯苯共聚物为骨架的磺酸型树脂在国内早有生产，是重要离子交换树脂产品之一。

磺酸型树脂可采用硫酸、发烟硫酸、氯磺酸〔1—4〕等磺化试剂对苯乙烯—二乙烯苯共聚物进行磺化来生产。目前，国内外大部分磺酸型离子交换树脂产品系采用硫酸磺化法生产的。其反应式如下：



此法生产成本低，工艺流程简单，通常得到的离子交换树脂的交换容量高于45毫克当量/克干树脂，氢型。

本所为净化某厂废水中的铍，采用氯磺酸磺化法合成了1×10磺酸型树脂〔5、6〕，其反应式如下：



虽然用氯磺酸磺化法生产1×10磺酸型树脂的工艺较复杂，成本较高，产品强度较差，但因其交联度为10~12，且树脂的

交换容量较高，对铍有良好的吸附特性，因而确定该树脂为净化某厂废水时使用的主要离子交换树脂之一。

为了满足某厂生产需要，我们在实验室合成工作的基础上，进行了扩大实验及半工业生产，提供了7吨 1×10 磺酸型树脂。现将工作分为：苯乙烯、二乙烯苯悬浮共聚合及共聚珠体氯磺酸磺化两部分分述于下。

第一部分 苯乙烯、二乙烯苯悬浮共聚合

(一) 概况

苯乙烯（简称ST）、二乙烯苯（简称DVB）悬浮共聚合（简称共聚）工作在国内比较成熟。我们所采用的流程与上海树脂厂及北京化工五厂的流程大致相同。

(二) 原料

苯乙烯	工业品 $>99\%$	兰州化工厂
二乙烯苯	工业品 $\sim 40\%$	上海高桥化工厂
过氧化苯甲酰	三级品	本溪东方红化工厂
次甲基兰	三级品	
氢氧化钠	工业品	
明 胶	生物试剂	

(三) 工艺考虑

为实现半工业性生产，我们在实验室工作的基础上，兼顾工业生产的特点及我们实际条件，考虑了以下几个方面的问题：

1、单体中阻聚剂对苯二酚的除去，可以采用碱洗、精馏或离子交换。国内现有生产厂均采用比较先进的离子交换法。但由于我们系小批量生产，采用碱洗比较适宜。

2、报告〔5、6〕用蒸馏水做悬浮介质；上海树脂厂及北京化工五厂均使用无离子水。我们为简化设备及操作，直接使用深井水做悬浮介质。

3、报告〔5、6〕及上海树脂厂，北京化工五厂所使用的聚合引发剂过氧化苯甲酰（简称 Bz_2O_2 ），都经过氯仿溶解，甲醇析出重结晶提纯。我们为减少重结晶的损失及避免由于重结晶形成大量氯仿、甲醇废液，直接用市售三级品过氧化苯甲酰引发聚合，不再进行重结晶纯化。

4、苯乙烯、二乙烯苯碱洗阻聚剂的操作分别在两个洗涤釜中进行，保证苯乙烯及二乙烯苯的纯度，使聚合配料时可以准确保证 10% 二乙烯苯含量。

5、明胶的溶解操作，可在聚合釜中进行。但因聚合搅拌速度低，溶解时间长。我们用专用搅拌槽溶解明胶，提高聚合釜设备利用率。

6、洗阻聚剂后排放的废碱液，集中于废碱液池，用于中和磺化工序产生的废酸，这样做可以节省石灰，减少硫酸钙废渣。

以上工艺考虑均表示于流程方框图 1 中。

图 1 中同时列入操作中各种物料用量。

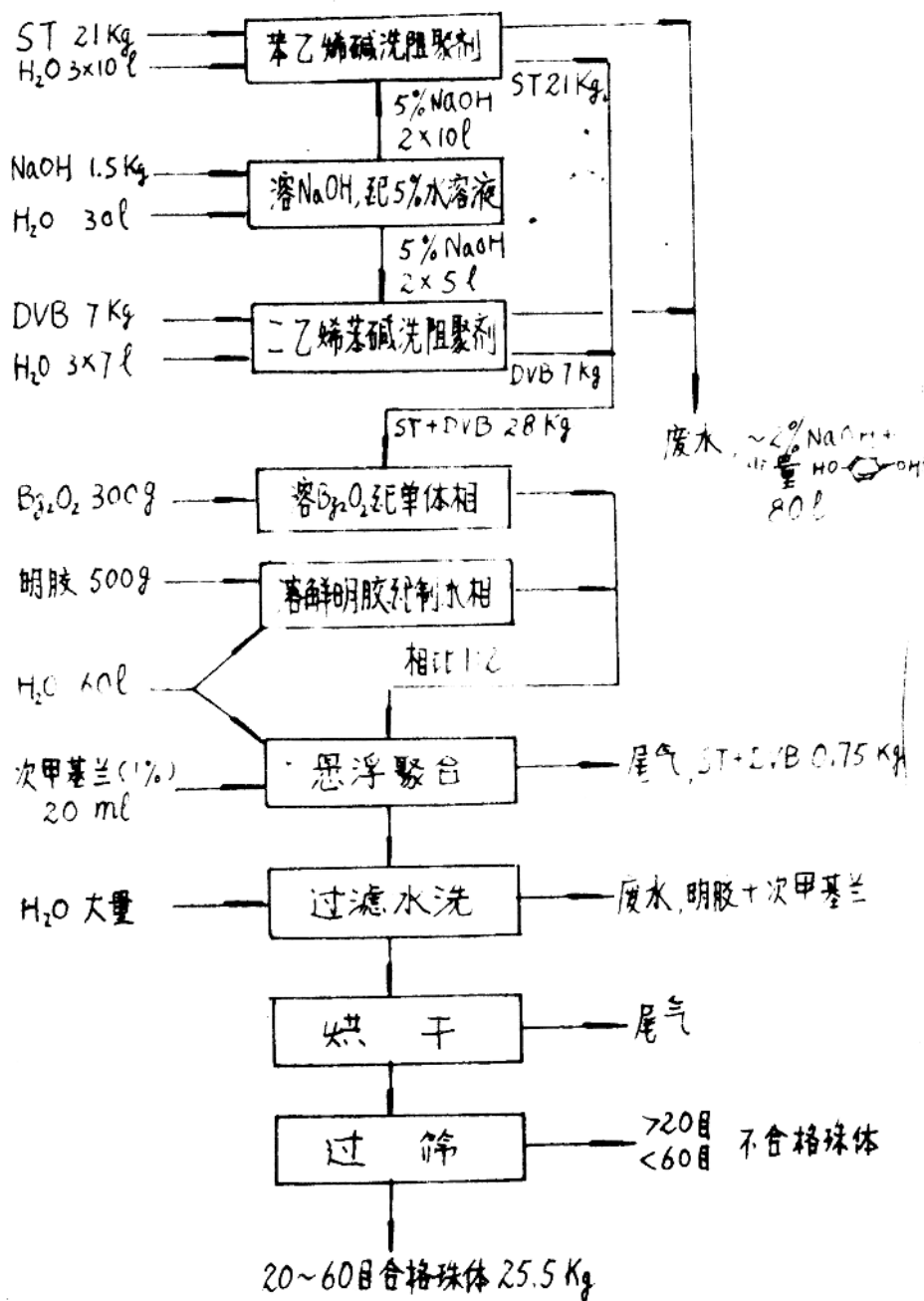


图1, 苯乙烯二乙烯基苯悬浮共聚合流程方框图

(四) 生产工艺流程及设备

生产工艺流程见图 2

固体氢氧化钠在氢氧化钠溶解槽 1 6 中被溶解。为防止溶解热使温度升高, 溶解时夹套通冷却水。溶解成 5 % 浓度的氢氧化钠水溶液经管道 4 进入氢氧化钠计量槽 2 中进行计量。

料桶 1 4, 1 5 中的苯乙烯、二乙烯苯原料经管道 1, 2 分别进入计量槽 1, 4 中计量。

经过计量的苯乙烯、二乙烯苯单体及 5 % 的氢氧化钠水溶液分别放入苯乙烯碱洗槽 9 和二乙烯苯碱洗槽 1 0 中, 开动搅拌器进行洗涤。洗涤过的含阻聚剂的废碱液经分层视镜 1 1, 1 2 排放至废碱液收集池 1 9 中。然后再用水洗涤苯乙烯及二乙烯苯 3 次, 将它们洗到中性。洗涤好的苯乙烯及二乙烯苯分别放入苯乙烯储槽 1 7 及二乙烯苯储槽 2 0 中待用。储槽 1 7, 2 0 中有辅助管道 5, 15。该两管道可使储槽中的物料重返计量槽 1, 4, 然后经分层视镜重新分层。由于分层操作不可能将所有水层全部从单体中除去, 多次操作后, 储槽 1 7, 2 0 底部将积累部分水。因此, 辅助管道 5, 15 是必须的。

储槽 1 7, 2 0 中的苯乙烯及二乙烯苯经过检查过滤头 1 8, 2 1 滤去少量固体杂质, 然后经管道 1 7, 1 8 分别进入苯乙烯及二乙烯苯计量槽 5, 6 作精确计量, 再放入混合搅拌槽 2 2 中。搅拌下向槽中加入引发剂过氧化苯甲酰, 使苯乙烯及二乙烯苯混合均

原书缺页

匀并使过氧化苯甲酰溶解。由此完成单体相配制操作。

水相配制操作在明胶溶解槽 23 及聚合釜 13 中进行。

在计量槽 7 中计量水。分别放入明胶溶解槽 23 及聚合釜 13 中。向明胶溶解槽中加入明胶。搅拌并夹套加热使明胶溶解。得到的明胶水溶液经过管道 27 进入聚合釜 13。再向釜中加入次甲基兰水溶液（预先配成 1% 浓度），搅拌混合均匀。由此完成水相配制。

将单体相抽入聚合釜中，便可搅拌、升温，进行悬浮共聚合。

聚合完毕，产物放入过滤缸 24 中过滤，得到苯乙烯-二乙烯苯共聚珠体。珠体经热水洗涤（由热水罐 8 提供），洗去珠体表面明胶，便可送到干燥箱 26 中进行烘干，然后在振筛机 27 上筛分收集 20~60 目合格珠体。至此完成整个苯乙烯-二乙烯苯悬浮共聚合操作。

悬浮聚合半工业生产中所用设备均为定型设备和普通设备，其规格均已列入图 2 中。

（五）半工业生产操作条件

参照图 1，半工业生产各部分操作条件如下：

1、溶解 NaOH，配成 5% 水溶液。

每次用水 30 升，NaOH 1.5 公斤，夹套通水冷却，搅拌 20 分钟。

2、苯乙烯碱洗阻聚剂。

每次苯乙烯用量 22 公斤，5% 氢氧化钠水溶液 20 升，分两次洗涤。然后再用水 30 立升。分三次洗涤，将苯乙烯洗到中性。

3、二乙烯苯碱洗脱剂。

每次二乙烯苯用量 公斤，5% 氢氧化钠水溶液 10 升分两次洗涤。然后再用水 20 升，分三次洗涤，将二乙烯苯洗到中性。

4、溶解过氧化苯甲酰，配制单体相。

计量 20 公斤苯乙酮，7 公斤二乙烯苯（计量槽按此重量做体积刻度）。放入混合搅拌槽中，加入 300 克过氧化苯甲酰，搅拌 20 分钟。

5、溶解明胶，配制水相。

加 20 升水到明胶溶解槽中，搅拌加入 500 克明胶，夹套加热升温到 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ ，溶解 1 小时。

加 40 升水到聚合釜中，加入 20 毫升 1% 的次甲基兰水溶液，再将已溶解好的明胶水溶液加入，搅拌使混合均匀。

6、悬浮聚合。

将单体相投入聚合釜中，搅拌 20 分钟后取样，观察珠滴大小在 0.3~0.6 毫米直径左右即可升温。控制在半小时左右将温度升到 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下保持 1 小时，使珠滴凝胶化。然后控制在半小时左右将温度升到 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 。此时正是反应自发升温阶段，应注意冷却防止物料冲出。然后在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 保持六小时，完成聚合反应。

7、过滤水洗。

过滤，用 200 升 90°C 热水洗三次。再用大量冷水洗三次。每

次水洗都必须进行搅拌，使明胶彻底洗去。

8、烘干。

在蒸汽加热烘箱中 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 烘 8 小时。

9、过筛。

均匀地将干燥并冷却到室温珠体加到振筛机上，筛分收集 20 ~ 60 目合格珠体。

(六) 结果及讨论

1、半工业性生产进行了约 90 釜悬浮聚合，总投料单体量为 2.4 吨，得到合格珠体 2.2 吨。20 ~ 60 目的珠体合格率大于 90%。按投料单体计算，合格珠体收率为 91.6%。得到珠体的膨胀度在 2.2 ~ 2.5 之间。外观：透明圆球，没有块状物和无定型物体。其珠体质量与报告〔5、6〕相同，操作稳定，证明预定的工艺流程是可行的。

2、聚合反应中珠体合格率主要取决搅拌器的形状和搅拌速度。实验室用的板式搅拌器在工业生产中无法采用。为了方便，我们在原搪瓷反应釜配套的锚式搅拌器上添加横担或旋，进行实验，结果如下：

		合格 率
锚式	(原配套搪瓷搅拌器)	~60%
框式	(原配套搪瓷搅拌器 上加上横担)	~70%

锚式加旋桨 (原配搪瓷搅拌器上加旋桨叶片) 合格率大于 90% 采用锚式加旋桨搅拌器进行悬浮聚合, 可以得到较高的珠体合格率。主要原因是单体相比重小于水相, 在旋转时的离心力作用下, 单体相有聚集于搅拌轴上部的倾向。加上旋桨后, 可使该部位的单体相被迫做竖向循环, 使搅拌比较均匀。(添加一对旋桨)

我们采用的旋桨规格如下: 叶片长度为锚距的一半, 叶片宽度为 40 毫米, 叶片与旋转方向成 45° 角安装。当搅拌转速为 60~62 转/分时, 用添加旋桨的搅拌器进行悬浮聚合的珠体合格率 (20~60 目) 大于 90%。

3、明胶的热稳定性较差, 超过 70°C 时会变质。我们在生产中曾有两处因操作疏忽, 加热温度超过 70°C , 在加热搅拌溶解时出现大量泡沫, 静置时泡沫不消失。用此明胶溶液进行悬浮聚合, 结果珠体显著变大, 合格率变低。

4、我们在生产中直接用深井配制水相, 得到的珠体透明度稍差, 但其余指标未见变化。

5、由于单体进料管道直接与聚合釜联接, 在 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 长时间聚合中, 进料管受热温度较高, 管道中残存单体容易被引发而聚合。又由于交联的苯乙烯、二乙烯苯共聚物不溶于单体中, 共聚物在管内壁积累, 最后导致进料管道堵塞。几个月的生产中, 曾堵塞 4 次。我们在堵塞后采取拆下管道火烧办法进行清理。在长期的生产中, 应注意解决此问题。

6、为验证未重结晶的过氧化苯甲酰做聚合引发剂对产品质量的影响，我们用已重结晶纯化的过氧化苯甲酰进行聚合做对照实验。试验结果，所得珠体质量及聚合过程未见显著差别。

第二部分 共聚珠体氯磺酸磺化

(一) 概况

采用氯磺酸磺化法生产磺酸型离子交换树脂，存在盐酸、硫酸、氯磺酸、二氯乙烷混合体系对设备的腐蚀以及设备长期运转的防腐问题；生产操作的安全防护问题；三废的回收利用和处理排放的问题。由于这些问题都难于得到圆满解决，因此，国内离子交换树脂的生产，均不采用氯磺酸磺化的方法。我们为满足×厂的特殊的求，试用氯磺酸磺化法进行半工业生产。

(二) 原料

交联10的苯乙烯、二乙烯苯共聚珠体	自产	
二氯乙烷	工业品	湘潭
二氯乙烷	下脚料	北京农药二厂
氯磺酸	工业品	东北制药总厂
氢氧化钠	工业品	

(三) 工艺考虑

结合我们的实际情况，为使氯磺酸磺化法在工业生产上得以实现，我们考虑了以下几个问题。

1、防腐蚀：设备采用辉绿岩粉耐酸水泥衬里或搪瓷设备。代

均采用工业用耐酸陶瓷旋塞。垫片材料采用纯石棉垫片。对于只接触稀酸部位，我们用硬聚氯乙烯制品或采用环氧树脂——玻璃布衬里。当受加工条件限制，在某些部位不得不采用不耐蚀材料（如普通钢材时），我们采取减少停留时间，冲洗等措施，并留出腐蚀余量。

2、反应生成的大量废盐酸气经吸收回收盐酸再通至大气中。反应后的二氯乙烷废液用于代替苯做氯磺酸水解时保护剂，减少废液量并简化废水体系。排放大量废酸采用洗涤苯乙烷，二乙烷苯的废碱液中和排放，减少废渣。（由于废碱液数量不足，仍须补充石灰，但所用石灰较少。）

3、将过滤及水解两步操作合并在一个设备中进行，便于克服从过滤器中将滤干的磺化珠体转移到水解釜中去的困难。也避免了转移过程中的安全防护问题。

4、水解后的树脂，采用水力输送，从过滤水解釜转移到洗涤转型柱中，避免有害气体跑出，改善操作条件。

5、所有操作均密闭进行，液体物料都用水力喷射泵抽真空输送和转移，以减少有害气体。

考虑了以上各点，氯磺酸磺化的流程方框图见图3。图3中同时列入一次操作中物料用量。

（四）生产工艺流程及设备

生产工艺流程见图4。

二氯乙烷由原料桶6经管道1进入计量槽5中计量，然后经管道

珠体 90Kg

二氯乙烷 150Kg

氯磺酸 165Kg

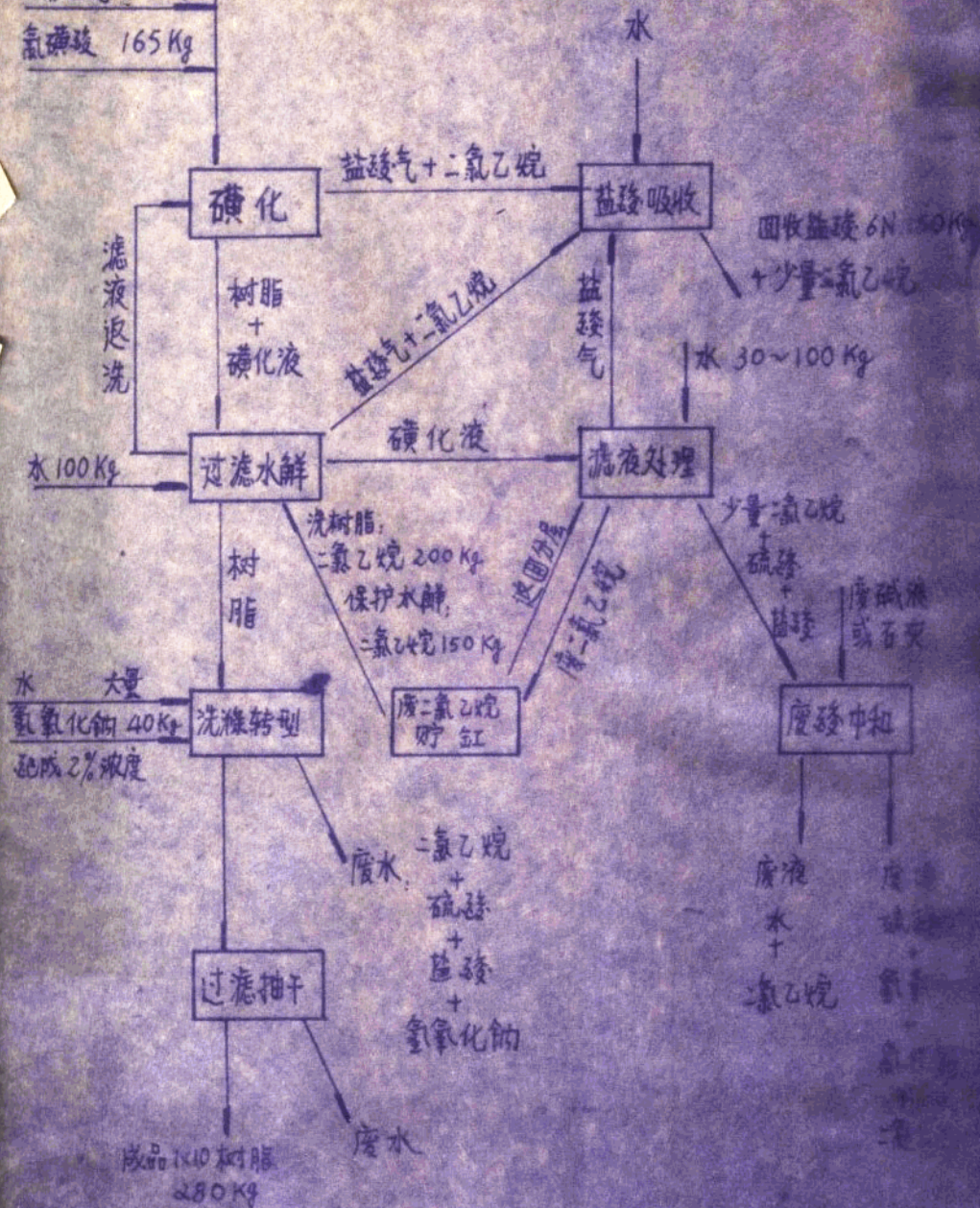


图3. 氯磺酸磺化流程方框图

原书缺页