

# 顺丁橡胶装置溶剂降耗分析与对策

陆合承\*

(中科(广东)炼化有限公司化工三部,广东 湛江 524076)

**摘要:**根据顺丁橡胶装置溶剂走向及平衡情况分析发现,溶剂损耗来源主要集中在尾气、残液排放和油罐排水3个方面。通过选择先进的三釜凝聚技术、改造凝聚釜搅拌、升级改造湿溶剂罐脱水装置、降低聚合配方及优化残分排放操作等手段,可以将溶剂单耗控制在28 kg/t的国内先进水平。

**关键词:**顺丁橡胶;溶剂单耗;降耗;改造;优化

中图分类号:TQ333.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0211-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.044

## Analysis and countermeasure of reducing solvent consumption in cis-1,4-polybutadiene rubber plant

LU He-cheng\*

(Chemical Division 3, Zhongke (Guangdong) Refinery & Petrochemical Company Limited, Zhanjiang 524076, China)

**Abstract:** China's cis-1,4-polybutadiene rubber (BR) production plants adopt solution polymerization process with hexane as solvent. At present, the unit solvent consumption lies in a general high level. On the base of solvent routing and balance-analysis, solvent loss mainly happens in three aspects such as end gas, residual liquid discharge and oil tank dewatering. By selecting the advanced three-kettle coagulation technology, renovating the paddle in coagulation tower, upgrading the dehydration device in the wet solvent tank, reducing the polymerization formula and optimizing the residual emission operation, the unit solvent consumption can be controlled at 28 kg per tons of BR, which is China's advanced level.

**Key words:** cis-1,4-polybutadiene rubber; unit solvent consumption; consumption reduction; renovation; optimizing

国内顺丁橡胶生产装置主要有镍系、钨系生产工艺,普遍采用以正己烷为溶剂的溶液聚合体系<sup>[1]</sup>。溶剂在顺丁橡胶装置中的作用<sup>[2]</sup>:一是可以使得各助剂、物料充分相溶,形成均相体系;二是稀释作用,降低胶液流体黏度,利于物料输送;三是撤去聚合反应产生的部分热量,利于聚合反应过程的传质传热。国内目前顺丁橡胶装置都存在溶剂单耗普遍偏高的情况,特别是三剂成本相对较低的镍系顺丁装置,溶剂的吨费用超过三剂合计吨费用的60%。据调查,国内顺丁橡胶装置溶剂单耗最低为28 kg/t,平均水平为32~36 kg/t。

如何降低溶剂单耗,成为每套顺丁橡胶装置的主要研究课题。笔者结合在顺丁橡胶生产装置的工作经验,根据溶剂走向及平衡情况,分析溶剂损耗的主要来源,针对性地提出降低装置溶剂单耗的措施,提高装置竞争力。

### 1 溶剂损耗来源分析

己烷溶剂在顺丁橡胶装置中的主要走向流程简述:己烷溶剂从精溶剂罐经泵送去聚合釜,反应生成

的胶液储存在胶液罐中;胶液罐气相通过碱洗塔吸收,胶液则在凝聚釜中闪蒸脱除出溶剂,溶剂与水的混合液先经过分层罐分离后,排掉底层的游离水,上层的油相物料回收到湿溶剂罐中;经过在湿溶剂罐中的再次分层,湿溶剂送往罐区的粗溶剂罐中,外购的己烷由罐车补充到粗溶剂罐中;粗溶剂作为原料送往脱水塔,分别经过脱水、脱重后制得精溶剂,并贮存在精溶剂罐中供聚合使用,而轻、重组分残液则送往储运部门装车处理。按35 kg/t溶剂单耗设计值,年产10万t的顺丁橡胶装置溶剂的年耗量达3500 t,溶剂的具体走向及物料平衡情况如图1所示。

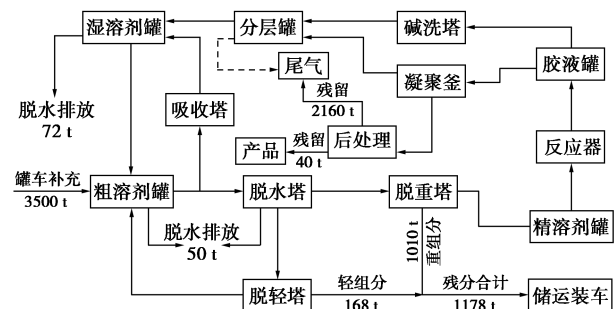


图1 顺丁橡胶装置溶剂走向及物料平衡图

收稿日期:2019-04-03;修回日期:2019-12-03

作者简介:陆合承(1986-),男,硕士,高级工程师,主要从事合成橡胶生产,通讯联系人,0759-8937513,381820953@qq.com。

### 1.1 产品中溶剂残留

顺丁橡胶最终产品中仍含有残留溶剂、水等轻组分,国内某 10 万 t/a 顺丁橡胶装置 1 年产品分析结果汇总表明,顺丁产品中残留的烃类含量达到 0.01%~0.04%,影响溶剂损耗 0.1~0.4 kg/t。

### 1.2 后处理尾气排放

顺丁橡胶装置后处理的尾气来自洗胶罐、脱水筛、挤压机、膨胀机及流化床等部位,主要是胶粒干燥过程中闪蒸出来的混合蒸汽,尾气中烃类含量 2 500~6 000 mg/m<sup>3</sup>。以 10 万 t/a 的装置产能为例,尾气排放量接近 100 000 m<sup>3</sup>/h,估算溶剂损耗超过 20 kg/t。

### 1.3 精制单元残液排放

#### 1.3.1 重组分排放

重组分主要来源有多方面:①聚合催化剂残留;②外购粗溶剂中的 C<sub>7</sub>、C<sub>8</sub> 及以上的烃类;③丁二烯自聚物或阻聚剂等。当重组分在溶剂系统内累积时,溶剂脱重塔的底部温度会随之上升。若精溶剂中重组分含量过多,则造成聚合反应下降或不聚等问题。因此,生产装置常常以溶剂脱重塔的塔底温度为主要控制参数,根据塔底温度的上升情况将重组分从塔底排出系统。重组分残液排放操作造成的溶剂损耗在 10 kg/t。

#### 1.3.2 轻组分排放

轻组分主要是溶剂中的 C<sub>5</sub> 及以下烃类,以及催化剂三氟乙醚配合物水解产生的乙醚等小分子<sup>[3]</sup>。主要通过脱轻塔回流罐部分外排,减少轻组分在溶剂系统的累积,降低聚合反应波动的风险。轻分排残操作造成的溶剂损耗约在 1.7 kg/t。

### 1.4 各油罐脱水操作或水罐“跑油”

粗溶剂或湿溶剂罐底部都有游离水累积,必须及时排泄,避免游离水大量进入精制系统,容易引发停车事件。各油罐脱水操作造成的溶剂损耗约在 1.2 kg/t。

### 1.5 采样损耗

定期的采样分析是监控装置生产运行情况的重要手段。在胶液、溶剂等采样操作过程中,不可避免地存在溶剂损耗的情况。因采样操作造成的溶剂损耗约在 0.01 kg/t。

### 1.6 检修倒空

装置检修,特别是含有溶剂或胶液的系统检修,从退料倒空到蒸煮处理阶段,都存在溶剂损耗的现象。据不完全统计,单条由 3 个 30 m<sup>3</sup> 聚合釜组成的聚合生产线,每检修一次损失溶剂可达 3 t。

10 万 t/a 的顺丁橡胶装置每次全停大修损失溶剂可达 20 t。

综上所述,顺丁橡胶装置溶剂损耗主要集中在尾气、残液排放、油罐排水、胶粒残留等方面,各关键节点的溶剂损耗情况如表 1 所示。

表 1 顺丁橡胶装置溶剂损耗来源一览表

损耗来源	单耗/(kg·t <sup>-1</sup> )	比重/%
尾气	20.60	58.86
排残	11.78	33.66
油罐排水	1.22	3.49
胶粒残留	0.40	1.14
其他	1.00	2.86

## 2 降耗的分析与对策

由表 1 可知,溶剂损耗主要集中在尾气、残液排放和油罐排水 3 个方面。相应地,关于如何降低顺丁橡胶装置的溶剂单耗,可从以下几个方面去考虑:①降低系统杂质,减少残留;②提高溶剂回收率;③减少排放浪费。

## 3 降耗的具体措施

选择先进的三釜凝聚和闪蒸法预凝聚技术,升级改造凝聚搅拌,优化调整凝聚工艺,可提高溶剂回收率,减少尾气及产品中溶剂残留。降低聚合催化剂配方,优化重/轻组分残液排放操作,升级油罐脱水及油水分离装置等,可减少溶剂排放的浪费。

### 3.1 选择先进的凝聚工艺技术

国内三釜凝聚工艺最先在 SBS 橡胶装置试行,经过多年推广,目前三釜凝聚工艺已经成为合成橡胶生产装置的主流方向。有研究表明,顺丁橡胶装置采用三釜凝聚工艺,可节省蒸汽消耗 25% 以上,并至少降低橡胶中 50% 的溶剂残留量,同时后处理尾气中的烯烃含量也大幅减少<sup>[4]</sup>。

三釜凝聚工艺的技术特点:溶剂与水的混合蒸汽由 1<sup>#</sup>釜顶逸出,经冷凝后回收,影响着整个系统的溶剂回收率;而产品溶剂残留量、后处理尾气烃含量与 3<sup>#</sup>釜的胶粒水状况紧密相关。为此,常常通过提高凝聚温度或降低凝聚压力来提高胶粒中溶剂的脱除及闪蒸效果,达到减少产品溶剂残留和提高溶剂回收率的目的。但提高温度或降低压力的操作将带来蒸汽消耗的增加,为了平衡蒸汽消耗与溶剂损耗关系,结合实际生产经验,三釜凝聚工艺各釜控制参数如表 2 所示。

表2 三釜凝聚工艺控制参数

	温度/°C	压力/kPa
1#凝聚釜	88±2	40±5
2#凝聚釜	102±2	80±10
3#凝聚釜	100±2	8±3

此外,合成橡胶装置目前也普遍采用闪蒸法预凝聚技术,提高了溶剂的气化速率<sup>[5]</sup>,有利于溶剂的分离。根据热平衡定律,以某顺丁橡胶装置为例,溶剂闪蒸率要达到95%,喷嘴热水温度控制不应低于96°C。

### 3.2 凝聚釜搅拌改造

凝聚釜搅拌是凝聚单元的核心设备,搅拌直接影响到胶粒在釜中的分散效果。如果胶粒分散不均,容易引起胶粒结团,不仅限制了溶剂的脱除,甚至可能造成生产线停工。凝聚工艺在由二釜凝聚向三釜凝聚的升级过程中,生产线处理能力也同步提升,但凝聚釜搅拌的升级改造却略显滞后。

以某顺丁橡胶装置2#凝聚釜为例,控制液位在70%左右,而传统的凝聚釜搅拌只有4层桨叶,最顶层的桨叶对应的液位在52%~60%,无法达到最佳的搅拌效果,导致2#凝聚釜内顶层漂浮着一层胶粒层。经过探索与论证,在68%的液位层再增加1对桨叶,大大提高了搅拌效果,生产线运行周期由半年延长至18个月,不仅稳定生产,溶剂单耗和蒸汽消耗也大幅降低。凝聚釜搅拌改造示意图如图2所示。

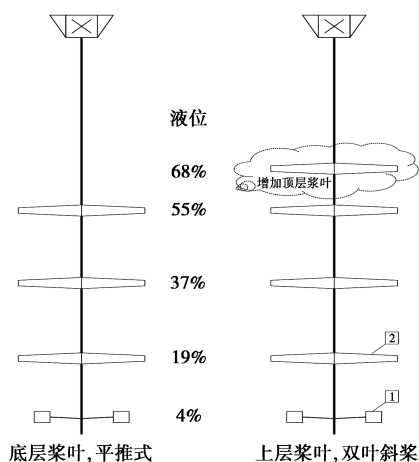


图2 凝聚釜搅拌改造示意图

经过核算,凝聚工艺调整及搅拌改造可降低溶剂单耗3 kg/t。

### 3.3 湿溶剂罐脱水装置升级改造

湿溶剂罐没有专门的脱水装置,仅靠操作人员

间歇打开底部倒淋阀进行脱水。该操作存在以下弊端:①由于油水界面控制在液位变送的零位以下,无法精确监控油水界面;②排水过度不仅造成溶剂损耗增加,而且可能引起外排污水油含量超标,引发环保事故;③脱水不及时,粗溶剂夹带游离水,可能造成精制系统瘫痪,导致装置停车。为了更高效地脱水,杜绝排放浪费和避免环保事故,应进行以下2方面的改造,具体参考图3。

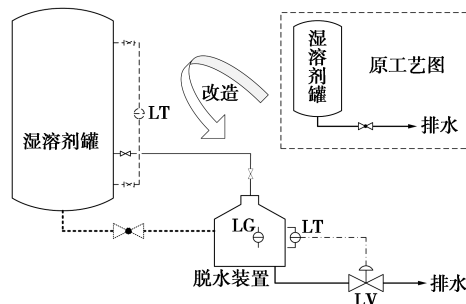


图3 湿溶剂罐脱水装置工艺简图

(1)增加带界面变送计的脱水装置,增强监控力度。

(2)增设脱水调节阀,提高控制水平。

同理,罐区的粗溶剂球罐也要设置脱水装置。通过升级改造湿溶剂罐的脱水工艺,可降低溶剂单耗0.2~0.5 kg/t。

### 3.4 工艺操作优化

#### 3.4.1 聚合配方调整

降低聚合催化剂的配方,减少催化剂组分在溶剂系统内的残留,从源头上减少残液排放量。由表3可知,聚合催化剂配方降低10%,残液排放量可以减少20 kg/h,溶剂单耗降低1 kg/t。

表3 催化剂配方与溶剂排残流量对应表

催化剂配方 (AL-Ni-B)	重组分量/ (kg·t <sup>-1</sup> )	轻组分流量/ (kg·t <sup>-1</sup> )
0.35-0.9-0.9	120	40
0.32-0.8-0.8	108	34
0.3-0.78-0.78	100	29
0.28-0.7-0.7	90	22

注:AL-Ni-B表示的是各催化剂与丁二烯(Bd)的摩尔比,单位分别是AL/Bd( $\times 10^{-4}$ )、Ni/Bd( $\times 10^{-5}$ )、B/Bd( $\times 10^{-4}$ )。

#### 3.4.2 分散剂加注量调整

在目前的合成橡胶生产中,凝聚工艺的分散剂主要以同时带有亲水、亲油基团的双性表面活性剂为主。以选用多聚羧酸钠盐为例,在热水与搅拌的

共同作用下,将胶液凝析为粒径 8~12 mm 的胶粒,不仅可以防止胶粒黏连结团,还使得溶剂更容易从胶粒与热水中剥离出来。分散剂加入量过少,胶粒粒径大,溶剂脱除困难,且胶粒易结团。分散剂加入量过多,一是胶粒太碎,易造成脱水筛堵塞,影响运行周期;二是胶粒润滑,两机剪切生热不足,产品挥发分偏高。

在凝聚温度、压力不做调整的情况下,调整分散剂的加入量,通过监控 3<sup>#</sup>釜热水中的溶剂含量情况,查找出合理的加剂范围是 100~180 mg/kg(分散剂在热水中的含量)。3<sup>#</sup>釜热水中的溶剂含量与加剂量关系如表 4 所示。

表 4 不同剂量分散剂热水中的溶剂含量

分散剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )	40	60	80	100
溶剂质量分数/%	0.30	0.22	0.16	0.13
分散剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )	120	150	180	200
溶剂质量分数/%	0.12	0.11	0.10	0.10

#### 3.4.3 残分排放操作优化

(1) 提高脱重塔底温度,控制在 90~98℃,减少外排量。当脱重塔的塔底控制温度由 95℃ 提至 98℃ 时,重组分残液排放流量可减少 30 kg/h,并且采出的精溶剂符合聚合反应使用要求。

(2) 排残操作,间歇排放改为低流量长排,减少间歇排放误差和不可控性。尤其是脱重塔底的重组分排放间歇操作时,经常出现停排期间由于物料冷却,堵塞滤网、管道、流量计及机泵出入口单向阀,在下次投用时无法及时恢复,不仅影响排残操作的进度与质量,也增加了清理作业负担。往往为了加快排残速度,而选择超量程或走流量计旁路的方式执行,造成排残操作失控。经过优化,残分外排流量得到有效控制,溶剂单耗降低 1~2 kg/t。

#### 3.4.4 检修倒空方案优化

(1) 系统内的溶剂油或胶液在倒空时,首要选择是按原正常流程往后续系统推进。例如,聚合釜的溶剂油或胶液利用氮气,压去胶液罐,接着按正常操作进行喷油或喷胶去凝聚釜。

(2) 在系统最低点外接软管装桶收集溶剂废液。如聚合釜底管线较粗,即使在氮气作用下,残留溶剂仍无法全部压去更高位的胶液罐。比较合理的做法是在釜底线低点倒淋处外接软管,残留溶剂装桶收集。

(3) 对装桶收集的溶剂油进行分类管理,按物

料情况分成纯溶剂、油水混合物、胶液、含杂质废液等几个主要类别,并做好相应标记。在检修完毕、恢复生产时,其中纯溶剂可直接回收至湿溶剂罐,油水混合物及胶液可由风动桶抽送经临时流程去凝聚釜,进行凝聚系统预热同时回收该部分的溶剂。含杂质的溶剂油则按相关的安全环保规定进行处理,不建议回收。

#### 3.4.5 其他操作

(1) 精确采样,减少采样浪费。

(2) 改造油水分层设备,提高油水分离效果。

(3) 提高己烷采购质量标准,正己烷质量分数由 60% 提高至 80%,可大幅度降低轻/重组分排残量。

#### 3.5 溶剂单耗降低结果

经过一系列的优化与改造,顺丁橡胶装置溶剂单耗降低了 7 kg/t,可稳定控制在 28 kg/t,达到国内先进水平。

## 4 结论

顺丁橡胶装置溶剂损耗来源主要集中在尾气、残液排放和油罐排水 3 个方面。可通过技术改造、操作优化等手段,提高溶剂回收率并减少排放浪费。具体措施及效果如下。

(1) 选用三釜凝聚工艺,调整凝聚条件和分散剂用量,升级改造凝聚搅拌,提高溶剂回收率。可降低溶剂单耗 3 kg/t。

(2) 降低聚合催化剂配方,从源头上减少残液排放量,可降低溶剂单耗 1 kg/t。

(3) 优化重/轻组分残液排放操作,减少溶剂排放的浪费。可降低溶剂单耗 1~2 kg/t。

(4) 升级油罐脱水及油水分层装置、精准采样、优化检修倒空操作、提高溶剂采购质量标准等,可降低溶剂单耗 2 kg/t 以上。

#### 参考文献

- [1] 赵仕权,董为民,张学全,等.合成顺丁橡胶用稀土催化剂的开发进展[J].合成橡胶工业,2008,31(2):81-86.
- [2] 黄健,何连生.镍系顺丁橡胶生产技术[M].北京:化学工业出版社,2008:33.
- [3] 康佃英.减少尾气放空量降低丁二烯单耗[J].石化技术,1994,(3):152-154.
- [4] 陈力军,罗军,候志强.三釜凝聚工艺在顺丁橡胶生产中的运用[J].合成橡胶工业,2013,36(1):7-11.
- [5] 黄健,何连生.顺丁橡胶装置闪蒸法预凝聚技术的探讨[J].合成橡胶工业,2011,34(3):167-169.■