

# 10 万 t/a 乳聚丁苯橡胶工艺技术改进及应用

宋守刚, 赵美玉

(山东齐鲁石化工程有限公司, 山东 淄博 255400)

**摘要:** 山东齐鲁石化工程有限公司 10 万 t/a 乳聚丁苯橡胶(ESBR)原工艺中存在如下问题: 滗析器聚合现象严重; 苯乙烯汽提塔操作稳定性差; 单体回收工段的废水直接送污水处理场; 丁二烯闪蒸系统闪蒸空间较小。经过技术改进后, 不仅解决了原工艺存在的技术问题, 而且降低了能耗、物耗, 取得了良好的经济效益和社会效益。

**关键词:** 乳聚丁苯橡胶; 技术改进; 应用

中图分类号: TQ330.53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0061-04

## Technical improvement for ESBR with production capacity of 100 kt/a and its application

SONG Shou-gang, ZHAO Mei-yu

(Shandong Qilu Petrochemical Engineering Co. Ltd., Zibo 255400, China)

**Abstract:** There are some problems which exist in the original ESBR process with the production capacity of 100 kt/a in Shandong Qilu Petrochemical Engineering Co. Ltd.: polymerism is serious for decanter, the operational stability of styrene stripper is poor, the waste water from the monomer recovery section is directly transported to the waste water treatment plant, the flash space of flash system in the butadiene plant is small etc. The problems which exist in the original process are resolved after the technical process improvement, the consumption of energy and materials is reduced, and both good social benefit and economic benefit are achieved.

**Key words:** ESBR; technical improvement; application

乳聚丁苯橡胶工艺是以丁二烯、苯乙烯为主要原料, 过氧化氢二异丙苯为引发剂, 甲醛次硫酸氢钠和乙二胺四乙酸铁钠盐为活化剂, 歧化松香酸钾和脂肪酸钠混合皂液为乳化剂, 水为分散介质, 用共聚方法生产丁苯胶乳。然后经过单体回收、胶乳掺混、无盐凝聚和后处理后生产块状丁苯橡胶。

山东齐鲁石化工程有限公司经过深入调研和分析, 认为随着我国汽车行业的飞速发展, 车用轮胎的需求有可能会成倍增长, 未来几年国内合成橡胶项目将会成为新的投资热点, 因此决定启动产能 10 万 t/a 乳聚丁苯橡胶工艺科研工作。在研究和总结国内外同类装置运行情况的基础上, 通过对工艺流程的优化以及对关键设备的技术改进, 开发完成了具有完全知识产权的合成丁苯橡胶生产技术, 解决了原工艺中存在的一系列问题, 装置的物耗、能耗达到国内先进水平, 具有设备国产化程度高、投资省、污

染物排放对环境的影响小等特点。

## 1 原工艺流程存在的问题及技术改进措施

### 1.1 单体回收滗析器系统

#### 1.1.1 原工艺流程存在的问题

原工艺采用一个 40 m<sup>3</sup> 的滗析器, 即水环式压缩机密封水与苯乙烯汽提塔顶凝液进入同一个滗析器, 采用负压操作, 气相回收丁二烯, 油相回收苯乙烯。在实际生产操作中存在 2 方面问题: ①在负压条件下, 丁二烯和苯乙烯互为聚合种子, 聚合现象比常压下更为严重, 易在滗析器内形成苞米花状聚合物, 聚合物一旦形成, 增长速度很快, 且爆炸危险度很高; ②滗析器排出的废水中苯乙烯含量超标, 其主要原因有三: 一是水环式丁二烯压缩机的密封水在压缩机内经过机械搅动充分混合, 呈乳化状, 不易分离; 二是滗析器负压操作, 增强了乳化; 三是滗析器

收稿日期: 2009-08-27; 修回日期: 2009-09-29

作者简介: 宋守刚(1964-), 男, 硕士, 高级工程师, 山东齐鲁石化工程有限公司副总经理、总工程师, 研究方向为石油加工工艺, 0533-7556856, Songsg@qpec.cn; 赵美玉(1965-), 女, 大学, 高级工程师, 0533-7534034, Yuzhk@163.com。

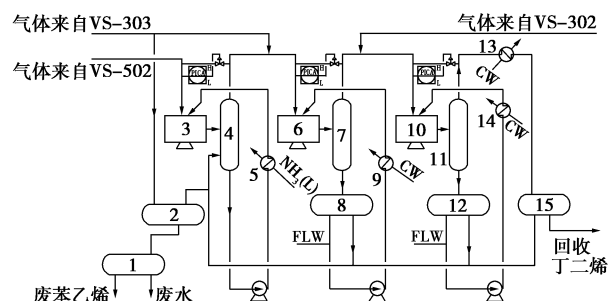
停留时间不足。

### 1.1.2 技术改进

在10万t/a乳聚丁苯橡胶工艺开发过程中,首先将丁二烯压缩机密封水系统与苯乙烯回收塔顶凝液分开,然后根据两部分物系的组成和流量情况设计了不同的回收工艺。

丁二烯压缩机的密封水在压缩机内经过机械搅动呈乳化状不易分离,但在负压情况下,丁二烯与苯乙烯互为聚合种子,更易形成苞米花状聚合物,影响装置的正常操作和安全,所以在密封水丁二烯闪蒸罐(V-406)中物料停留时间不宜过长。在V-406中设计了特殊的设备内件,一是为了增强丁二烯的闪蒸效果,减小高浓度丁二烯和苯乙烯共存发生聚合的可能性;二是避免分层的苯乙烯在V-406中积聚发生聚合产生危险;同时还可以根据生产负荷波动情况,通过调整V-406的液位以调整物料的停留时间。

苯乙烯汽提塔顶气相经过三级冷凝后凝液进入苯乙烯滗析器(D-501),油相苯乙烯返回原料罐区循环使用,水相去废水闪蒸罐,基本同原流程,只是为了保证滗析器有足够的停留时间和易于生产操作,将每条生产线各自设置一台适量容积的滗析器。改进后的工艺流程见图1。



1—密封水滗析器;2—密封水分离器;3—低段压缩机;  
4,7,11—密封水分离器;5,9,14—密封水冷却器;6—中段压缩机;  
8,12—密封水罐;10—高段压缩机;13—冷凝器;15—R-BD受槽

图1 丁二烯压缩系统流程图

### 1.1.3 技术改进后的效果

单体回收滗析器系统技术改进后与原工艺相比,有如下主要优点:

#### (1) 生产稳定性、安全性增强

单体回收滗析器系统技术改造后,压缩机密封水与苯乙烯汽提塔顶凝液分开,密封水中的丁二烯负压、快速回收,苯乙烯滗析器常压操作,在整个单体回收系统中未出现因产生端聚物造成生产停车的情况,增强了生产的稳定性和安全性,减少了物料及公用工程消耗及事故排放,同时收到了良好的环境

效益和经济效益。

(2) 废水中苯乙烯含量达到原设计值,减少了苯乙烯损失

原装置苯乙烯年均质量分数达 $2.372 \times 10^{-6}$ ,滗析器系统工艺技术改造后,回收系统废水中苯乙烯质量分数达到了设计值( $2 \times 10^{-4}$ ),按设计1t橡胶回收系统废水量为1.6t计算,每生产1万t橡胶可减少苯乙烯损失约35t,同时减小了污水处理系统的物耗、能耗。

## 1.2 丁二烯闪蒸回收系统改进

### 1.2.1 原工艺流程存在的问题

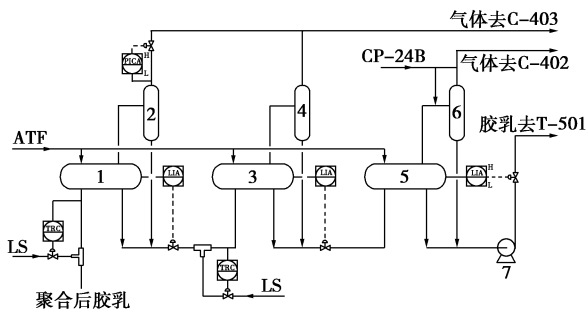
原工艺中泄料槽为立式设备,饱和蒸汽自设备底部加入,1#泄料槽(B-301)和2#泄料槽(B-302)的温度分别控制在 $50^{\circ}\text{C}$ 和 $55^{\circ}\text{C}$ 。实际生产中主要存在如下问题:①闪蒸空间较小,气相停留时间随着液位升高波动较大,闪蒸出的丁二烯中胶乳夹带严重,生产稍有波动,就会导致后续的丁二烯回收压缩机不能正常运转;②泄料槽闪蒸面积小,要求的闪蒸温度较高,影响了胶乳的稳定性,易产生凝胶,堵塞设备和管道;③回收系统温度高,也增加了产生丁二烯端聚物的危险性;④蒸汽自泄料槽底部加入,造成局部过热和过度蒸煮,易产生凝胶。泄料槽及后续系统管线和设备由于凝胶堵挂现象严重,每20~30天就必须清理一次,严重影响了装置的正常运转,而且每次清理都会产生一些废胶和大量废水,不仅浪费了资源,还增加了环境污染。

### 1.2.2 工艺流程的技术改进

根据原工艺中存在的问题,首先对导致问题的原因进行了详细的分析,然后根据胶乳物系的特殊性,从闪蒸面积与停留时间、沉降速度以及操作温度等因素的对系统操作的影响,经过详细的计算和多方案比选,在基本不改变泄料槽几何尺寸的前提下,将泄料槽由立式改为卧式,使闪蒸丁二烯中夹带胶乳的问题有较大改善;同时,将泄料槽由立式改为卧式后,闪蒸面积增大,可以大大提高丁二烯的闪蒸速率,且卧式泄料槽中的液层厚度较小,亦有利于提高闪蒸效果,降低操作温度,可以提高胶乳的稳定性,减少凝胶的产生以及由此引起的胶乳堵挂问题,也减小了回收系统产生丁二烯端聚物的可能性。

泄料槽由立式改为卧式后,设备内液层高度降低、液层面积增加,如果继续采用蒸汽从设备底部加入的方法进行加热,不但局部过热,产生凝胶的情况会加重,还会引起局部沸腾加剧导致胶乳夹带严重。为了解决蒸汽加热的问题,经过对多方面影响因素

的分析比较,决定采用“在线加热”,即在从聚合釜到泄料槽的胶乳管线上引入蒸汽进行加热。为了避免普通的接管方式引入蒸汽时,在蒸汽入口处与胶乳混合不均匀导致局部过热而产生凝胶,在蒸汽管线与胶乳管线相接处,采用了一特殊件 HX。此特殊件需要根据胶乳和蒸汽的压力、流量和物料特性,经过严格的计算,保证蒸汽与胶乳迅速均匀混合,以减少凝胶的产生,同时在外形设计上要减少挂胶的可能性。改进后的工艺流程简图见图 2。



1—1# 泄料槽;2—1# BK 分离器;3—2# 泄料槽;

4—2# BK 分离器;5—3# 泄料槽;6—3# BK 分离器;7—胶乳泵

图 2 丁二烯闪蒸系统流程图

### 1.2.3 技术改进后的效果

技术改进后与原工艺相比,有如下主要优点:

(1) 生产稳定性增强。泄料槽由立式改为卧式,操作温度平均降低  $10^{\circ}\text{C}$ ,有效改善了胶乳的稳定性,降低了负压回收系统产生的丁二烯端聚物的可能性;卧式泄料槽的蒸汽加热系统改为在线加热,消除了原立式泄料槽底部加热系统引起的局部过热和对胶乳的长时间蒸煮,也改善了胶乳的稳定性,减少了凝胶的产生。丁二烯回收系统管线和设备的堵挂现象明显减轻,清理周期由原来的 20~30 天增加到 60~70 天。

(2) 系统操作弹性增强。卧式泄料槽内液位控制在 20% 左右,闪蒸面积和气液分离空间增大,对聚合工段的生产波动适应能力增强;改造后泄料槽闪蒸出的丁二烯胶乳夹带现象明显减轻,系统操作弹性增强。

(3) 节能降耗。在正常运行情况下,卧式泄料槽的闪蒸面积比立式的大,在较低温度下即可保证了丁二烯与胶乳的充分分离。BK-301 和 BK-302 的操作温度比原操作温度平均降低  $10^{\circ}\text{C}$ ,生产 1 t 橡胶节约蒸汽用量约 76 kg。泄料槽系统清理周期增长,每条生产线每年至少可节约新鲜水 42 t,同时减少污水排放 42 t;在不增加原料消耗的情况下,生产 1 万 t 胶可增产 6 t,经济效益、环境效益明显。

(4) 操作方便。由于卧式泄料槽采用了在线加热系统,温度控制系统时滞小,控制系统灵敏度高,提高了操作精度,操作更方便。

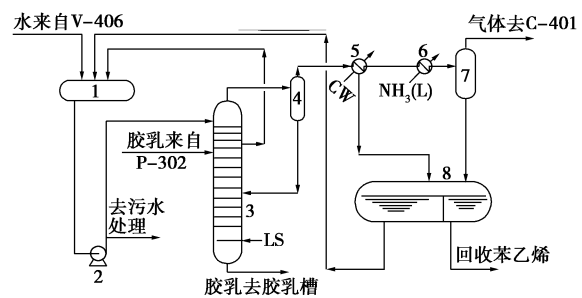
## 1.3 苯乙烯汽提塔技术改进

### 1.3.1 原工艺存在的问题

苯乙烯汽提塔有 12 块筛孔塔盘,上有 2 块压沫板,脱除了二烯的胶乳自上部第一块塔盘上进料,底部吹入蒸汽,将胶乳中的单体苯乙烯吹脱出去,由于胶乳中含有皂,塔板上液体极易发泡,尤其当生产有波动、蒸汽量增大的情况下,塔顶气相中胶乳夹带严重,塔操作稳定性差,导致塔底胶乳中残留苯乙烯含量超标,造成原料浪费、环境污染,甚至产品中挥发分超标,影响产品质量。

### 1.3.2 工艺流程、设备的技术改进

在苯乙烯汽提塔塔顶用 4 块筛孔塔盘代替现有的 2 块压沫板,将滗析器出来的废水自塔顶进料、从胶乳进料盘上侧线抽出。塔顶加入的废水一方面起到消泡的作用,减少塔顶气相中胶乳的夹带量,提高塔操作的稳定性;另一方面,当生产操作有波动时,尤其是生产负荷增加或胶乳中苯乙烯含量较高时,可通过调整加入废水量和侧线抽出量,使汽提塔接近精馏塔的操作,通过调整塔底蒸汽量,降低塔底胶乳中残留苯乙烯的含量,使其控制在规定的指标内,增加塔操作的稳定性。改造后的流程简图见图 3。



1—汽提塔缓冲罐;2—废水汽提塔进料泵;3—苯乙烯汽提塔;

4—汽提塔顶分离器;5—汽提塔冷凝器;6—氨冷凝器;

7—凝液分离器;8—汽提塔凝液滗析器

图 3 苯乙烯汽提系统流程图

### 1.3.3 技术改进后的效果

经技术改进后的新工艺与原工艺相比,有如下主要优点:

(1) 生产稳定性增强。塔顶加入的废水起到消泡和洗涤塔顶气相中胶乳的作用,减少了塔顶气相中胶乳的夹带量,提高了塔操作的稳定性。

(2) 有利于控制塔顶胶乳中残苯含量。当生产操作有波动,尤其是生产负荷增加或胶乳中苯乙烯

含量较高时,可通过调整加入废水量和侧线抽出量,使汽提塔接近精馏塔的操作,通过调整塔底蒸汽量,降低塔底胶乳中残留苯乙烯的含量,使其控制在规定的指标内,减少了苯乙烯消耗,保护了环境,提高了产品质量;塔顶加入回收废水的消泡和洗涤作用,对蒸汽量增加后塔操作的稳定性起到保障作用。

(3)降低排出废水中苯乙烯的含量。按 20℃ 时苯乙烯在水中的溶解度计算,来自滗析器的回收废水苯乙烯质量分数为  $2 \times 10^{-4}$ ,经过塔顶 3 层精馏塔盘后,侧线抽出的废水中苯乙烯质量分数为  $15 \times 10^{-5}$ ,排往污水处理场的苯乙烯减少了 5.2 t/a。

#### 1.4 单体回收系统废水精制回用

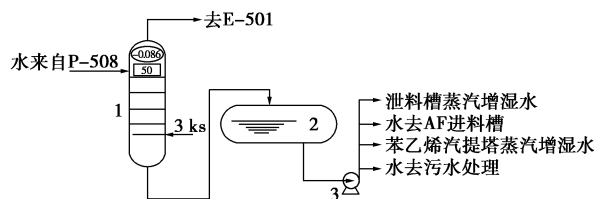
##### 1.4.1 原流程存在的问题

原单体回收工段的废水(丁二烯压缩机密封水和苯乙烯汽提塔塔顶冷凝水)经过滗析器脱除苯乙烯后,直接送污水处理场。污水量大,其中苯乙烯质量分数约  $2 \times 10^{-4}$ ,不仅浪费了资源,苯乙烯作为恶臭物质还将影响环境。

##### 1.4.2 技术改进

增加废水精制系统,采用低压蒸汽将单体回收工段的废水进行汽提脱除苯乙烯,使其苯乙烯质量分数降低到  $1 \times 10^{-5}$  以下。塔顶含苯乙烯的气相物料并入现苯乙烯汽提塔塔顶气相冷却回收系统,脱除苯乙烯的精制废水用于非聚合化学品的配制(如消泡剂等)及回收工段蒸汽降温水。经过汽提后的废水,其含氧量接近脱氧水,可以替代脱氧水的使用,但因为其中含有微量阻聚剂,不宜进入聚合系统,其中含有微量苯乙烯,所以可用于聚合后单体回收系统化学品的配制;同时废水中的苯乙烯得到了回收利用,减少了物料消耗,保护了环境。技术改进

后的流程见图 4。



1—废水精制塔;2—精制水贮罐;3—精制水泵

图 4 废水精制系统流程图

##### 1.4.3 技术改进后的效果

增加回收废水精制系统后,其主要效果如下:

(1)减少污水排放量 13 t/h,精制废水返到装置内代替部分脱盐水和脱氧水,每年分别减少脱氧水用量约 40 kt,减少脱盐水用量 64 kt;

(2)原排污废水中大部分苯乙烯得到回收,按原排废水中最低苯乙烯质量分数  $2 \times 10^{-4}$  计算,该系统可回收苯乙烯约 20.2 t/a;

(3)扣除增加的蒸汽、电和循环水消耗,每吨橡胶可降低能耗约 14.7 kg 标油。

## 2 技术应用

10 万 t/a 乳聚丁苯橡胶橡胶工艺开发完成后,成功对南京扬子-金浦石化公司实现技术转让,建成后装置一次开车成功,创造了国内第 1 套橡胶装置开车后不需停车整改即满负荷运行 2 年以上的奇迹,为业主创造了巨大的经济效益。随后以此技术为中石化齐鲁分公司橡胶厂建设 1 套 10 万 t/a 丁苯橡胶装置,并于 2009 年 6 月一次开车成功。目前采用该技术的福建涓洲湾氯碱工业有限公司丁苯橡胶项目正在顺利进行,预计于 2010 年 11 月投产。■

### 埃克森美孚化工在 2009 国际橡胶展会上展示其技术领导地位

在 2009 年 10 月 13—15 日于美国宾西法尼亚州匹兹堡举行的国际橡胶展会(Rubber Expo™)上,埃克森美孚化工将向全球橡胶行业展示其一贯的承诺和技术领导地位。公司为橡胶行业提供多种聚合物解决方案,包括特种弹性体、聚合物改性剂(PM)和丁基聚合物。展会期间,埃克森美孚化工将做一系列报告,展示其在所有产品领域的技术特长。报告所涉及的主题包括:改善了低温性能的茂金属三元(乙烯、丙烯和二烯炔)乙丙橡胶聚合物;设计用于低压(LV)和中压(MV)电缆绝缘层的传统 EP(D)M 弹性体、茂金属 EP(D)M 弹性体及其二元共混体的比较;传统三元(乙烯、丙烯和二烯炔)乙丙橡胶和茂金属三元(乙烯、丙烯和二烯炔)乙丙橡胶聚合物聚合工艺评述。

作为世界上茂金属和传统 EP(D)M 弹性体最大的制造

商之一,埃克森美孚化工通过推出新的三元(乙烯、丙烯和二烯炔)乙丙橡胶牌号不断扩大产品的性能范围。这些弹性体可应用于多种低温、模压和挤出产品,包括风雨密封条和胶管。

为了能够满足对 Vistalon™ 三元(乙烯、丙烯和二烯炔)乙丙橡胶不断增长的需求,并为产品种类的增加提供支持,埃克森美孚化工正在扩大在新加坡的产能,其中包括一套年产 30 万 t 弹性体装置。预计该装置将于 2011 年投产。

埃克森美孚化工在国际橡胶展会上还将展出了其多种 Elevast™ 聚合物改性剂(PM)。Elevast PM 是特种烃类油,可在广泛的使用温度范围内改善聚合物的力学性能,用于电线电缆、汽车、工业胶带、风雨密封条、胶管以及工业制品,如密封件、垫片和雨刷条。(宋伟波)