

技术进展

热塑性弹性体 SBS 的生产技术 现状和发展趋势

梁爱民

(中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院, 北京 102500)

摘要: 总体介绍了世界热塑性弹性体 SBS 的供需状况, 着重分析了聚合、闪蒸浓缩、汽提凝聚、后处理及溶剂回收等主要工艺单元的生产技术现状和特点, 讨论了聚合釜、闪蒸浓缩釜等关键设备的大小、结构对传质、传热及产品质量的影响, 剖析了二塔体系或三塔体系的溶剂回收精制工艺以及双釜并联或串联的汽提工艺的优缺点, 并分析了产品后处理直接干燥法和汽提干燥法工艺的能耗, 最后展望了 SBS 生产技术在品种牌号及工艺方面的发展趋势。

关键词: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS); 热塑性弹性体; 工艺优化; 节能技术

中图分类号: TQ333.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)07-0010-05

Production technology and development trend of SBS thermoplastic elastomer

LIANG Ai-min

(Research Institute of Beijing Yansan Petrochemical Corporation, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The worldwide output and demand for thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS) are introduced, the properties and application areas of different grades are compared, and the technical features of the main process units are emphatically analyzed, including polymerization, flashing, stripping, finishing and solvent recovery. The effects of size and structure of the key equipment such as the reactor and flashing tank on the heat transfer, mass transfer and product quality are also discussed. The advantages and disadvantages of several main processes e.g. the solvent recovery and purification process with the two or three column system, and the stripping process of double strippers connected in parallel and series are pointed out. The energy consumption of direct drying and stripping drying method used in the finishing section is analyzed. The development trend of SBS production technology in grades and process is envisioned.

Key words: styrene-butadiene-styrene block copolymer(SBS); thermoplastic elastomer; process optimization; energy-saving technology

1 生产发展现状

丁苯热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(简称 SBS)兼有塑料和橡胶的特性, 广泛应用于制鞋、塑料改性、沥青改性和粘合剂等领域。

1963 年美国 Phillips 石油公司首次用偶联法生产出牌号为 Solprene 的线型 SBS; 1965 年美国 Shell 化学公司采用三步顺序加料法开发出牌号为 Kraton D 的同类产品并实现工业化。此后, 随着 SBS 应用领域的不断扩大, 众多国家的石油化工企业进行了

SBS 工业技术的研究开发, 日本、英国、德国、法国、意大利、中国、韩国等约 12 个国家的 20 多家公司相继实现工业化生产, 到 2001 年总生产能力已近 90 万 t/a, 并仍以每年 7%~8% 的速度增长^[1], 特别是中国及东南亚周边国家发展迅速, 年总产量已达 40 多万 t。表 1 列出了世界现有韧性聚苯乙烯(TPS)的总生产能力, 由于 SBS 生产装置可同时生产苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)及 SBS 与 SIS 的氢化物, 表中只统计 TPS 的总产能, 其中约有 50% 为 SBS。

收稿日期: 2003-05-05; 修回日期: 2003-05-13

作者简介: 梁爱民(1962-), 男, 硕士, 高级工程师, 总工程师, 长期从事高分子合成与化学工程专业的技术开发工作, 010-69346201, liangaimin@rihpec.com。

表1 世界现有韧性聚苯乙烯生产能力 万 t/a

国家/地区	公司	商品名	产能	技术来源	投产年份
美国	Shell Oil Co.	Kraton D	17.0	本公司	1965
	Belpre, Ohio	Kraton G	4.5	本公司	1972
比利时	Fina Co.	Solprene	1.0	Phillips	1968
	Antwerp(mp)	Finaprene	7.0		
法国	Shell Oil Co.	Cariflex TR	6.5	Shell	1970
	Berre				
西班牙	Repsol YPF(mp)	Calprene	11.0	Phillips	1974
德国	Rheinische Olefinwerke AG	Cariflex TR	6.0	Shell	—
	(Shell/BASF 合资)	Wesseling			
墨西哥	Industrias Negromex SA	Salamanca	1.5	Phillips	1974
意大利	Enichem Elastomers Co.	Europrene	10.0	Phillips	1975
		SOLT			
美国	Ravenna(mp)				
	Firestone Synthetic Rubber and Latex Co.(mp)	Stereon	11.0	本公司	1980
日本	Shell JSR Elastomers KK	JSR TR	1.2	Shell	1984
	(Shell/JSR 合资)				
中国台湾	台湾合成橡胶公司	Taipol	5.5	Phillips	1988
美国	Dexco Polymer Co.	Vector	4.5	本公司	1991
中国湖南	岳阳石化总厂	巴陵牌	12.0	燕化	1991
美国	Enichem Elastomers Co.		4.0	燕化	1992
	Baytown, Texas				
日本	旭化成工业公司(mp)	Asaprene	6.3	Phillips	—
		Tufprene			
中国北京	北京燕山石化公司	燕山牌	6.0	燕化	1993
日本	大赛璐化学工业公司	—	0.5	—	—
韩国	LG 化学公司	—	5.0	本国	1995
韩国	锦湖石化公司	Kosyn KTR	3.5	本国	1995
中国台湾	奇美实业股份有限公司	Kibiton	12.0	—	1995
中国台湾	李长荣化工公司	—	12.0	—	1996
中国台湾	英全化工公司	—	6.0	—	1996
印度	ATV Projects India Ltd.	—	3.0	—	—
美国	Dexco Polymer Co.	Vector	1.15	Dow	1996
中国广东	茂名石化公司	—	5.0	Fina	1997
总计			163.2		

注:mp指多功能生产装置,可生产SBS也可生产SIS等其他TPS。

中国石油化工集团公司自20世纪70年代开始SBS成套工业技术的开发,并分别于1990年和1993年建成了2套万吨级SBS生产装置。国内目前已有3套SBS生产装置,总生产能力为22万t/a,除广东茂名石化公司5万t/a装置采用比利时Fina技术外,岳阳石化总厂(以下简称岳化)11万t/a装置和中国石油化工股份有限公司(SINOPEC)北京燕山分公司(以下简称燕山石化)6万t/a装置均采用燕山石化研究院开发的成套技术。

2 主要商品牌号及综合工艺技术水平

2.1 主要商品牌号

SBS牌号按分子结构形态可分为线型和星型两大类,从使用角度又分为充油型和非充油型。根据其应用领域的不同,按相对分子质量大小、苯乙烯含量和乙烯基含量的多少以及苯乙烯和丁二烯链段之间是否有过渡的无规段,又可分成众多牌号。

一般通用SBS牌号的苯乙烯质量分数为30%~45%,相对分子质量为10万~30万。在制鞋领域由于所要求的拉伸强度不高,同时为了降低成本,一般选用苯乙烯质量分数为40%的星型和线型充油牌号;在沥青改性领域,为提高沥青软化点,改善其低温屈挠性和高温流动性,同时考虑其在沥青中的溶解性,一般采用苯乙烯质量分数为30%的高相对分子质量的星型牌号;在塑料改性方面,为提高相容性,一般选用高苯乙烯含量和与塑料分子量相匹配的牌号;在粘合剂方面,热熔型和压敏型粘合剂所需牌号有所不同,一般压敏型粘合剂选用苯乙烯含量低、相对分子质量相对高的线型牌号。SBS典型商品牌号的性能及其应用领域见表2。

表2 SBS典型商品牌号及应用

结构类型	商品牌号	主要应用领域
线型	YH-SBS 1401、YH-SBS 1301、KRA- TON D1101、KRATON D1102、SOLT	制鞋、粘合剂及 改性领域
	166、VECTOR 2518、IICT 30-8-14	
星型	YH-SBS 4402、ASAPRENE 414、SOLT 6401、ASAPRENE 406	制鞋、沥青改性、 橡塑制品
	YH-SBS 4303、ASAPRENE 411、 KRATON D1184、SOLT 161C	
充油型	YH-SBS 4452、SOLT 475、CARIFLEX TR-4113、SOLT 176	充33%的环烷 油、制鞋和橡塑制品

2.2 综合技术水平

SBS是以苯乙烯、丁二烯为单体,以烷基锂

(RLi)为引发剂,以烃为溶剂,在四氢呋喃(THF)等醚类结构调解剂作用下,通过阴离子聚合而得到的丁苯嵌段共聚物。目前 SBS 生产技术主要来自美国 Phillips 公司、Shell 公司、日本和中国 SINOPEC 公司。其生产工艺是将合格的溶剂、丁二烯、苯乙烯、引发剂及活化剂等助剂按一定比例加入聚合釜引发聚合反应,反应后的胶液经闪蒸浓缩后送往胶液罐中混合,经 2 个汽提釜凝聚,绝大部分溶剂被蒸汽气化蒸出,聚合物变成胶屑。汽提出的溶剂经脱水、脱重、脱轻精制后循环使用。胶屑随水流出凝聚釜,脱去大部分水,再经洗涤、分水后经挤压脱水机和膨胀干燥机干燥,使胶粒中挥发分含量至合格,经冷却、包装得到最终产品。

反映工业装置综合技术水平的指标一是看牌号的系列化和产品的二嵌段含量及大分子峰的多少;二是看吨产品能耗、物耗和自动化控制水平。产品牌号、品质主要取决于聚合工艺,而能耗物耗主要取决于闪蒸浓缩、掺混和汽提、聚合物后处理及溶剂回收精制等主要工艺单元的技术水平,SINOPEC 技术目前处于世界先进水平,其消耗指标如表 3 所示。

表 3 SBS 工业生产消耗定额指标

指 标	SINOPEC 技术	国外某公司技术
生产规模/ $t \cdot a^{-1}$	25 000	25 000
单体质量/kg	1 015	1 015
溶剂质量/kg	35	30
引发剂和化学品质量/kg	3	3
稳定剂质量/kg	8	8
电/ $kW \cdot h$	500	550
蒸汽质量/t	5.6	5.0
冷却水体积/ m^3	250	350
工艺水体积/ m^3	20	20

注:以每吨干胶计。

2.2.1 聚合

聚合工艺主要采用间歇釜式溶液聚合法中的三步顺序加料法和偶联法,技术的关键是聚合配方和聚合釜的传质、传热效果及其运行可靠性,聚合釜设备的规模经历了 30、43、54 m^3 的发展过程。撤热方式主要有 3 种:夹套撤热;夹套和内冷管撤热;外循环撤热。聚合釜的搅拌形式一般是三四层桨,各层桨叶形式不同,以起不同的作用,安装方式有上置式悬臂桨和下置式支撑桨。目前 SBS 工业生产装置普遍采用的是 43 m^3 和 54 m^3 聚合釜,材质多采用碳钢和不锈钢的复合钢材,撤热方式有夹套撤热和夹套

与内冷管撤热 2 种,搅拌为上置式悬臂桨,控制系统多为集散控制系统(DCS),部分采用先进的过程控制技术(APC)。

2.2.2 闪蒸浓缩

从胶液中脱除溶剂的方法主要有 2 种:直接法^[2-3]和间接法。在工业上普遍采用的是蒸汽汽提的间接法,即聚合胶液经闪蒸浓缩至质量分数为 16%~25%后进入汽提釜汽提,使胶中溶剂的质量分数小于 0.5%,再通过机械挤压干燥法将挥发分脱除至产品的要求。由于此方法中有大量的热水作传热介质,同时汽提气中每吨溶剂约夹带 1 t 的蒸汽,动力消耗较高。如何在保证后续工段胶液输送和汽提效果的前提下尽可能地提高胶液浓度,是节省蒸汽消耗的一个有效途径。有关此方面的专利报道很多^[4-6]。

目前工业所采用的闪蒸工艺有 3 种:①自然闪蒸,采用绝热闪蒸的方法有效地利用聚合釜出来的 95℃的胶液到 75℃凝聚系统温度的这部分显热,自然闪蒸出一部分溶剂;②一次闪蒸,即胶液在进入闪蒸釜前,先预热到 107℃再闪蒸;③循环闪蒸工艺,用非绝热闪蒸的方法使聚合物胶液在闪蒸釜中被循环加热,以提高浓缩效果。

3 种工艺各具特点,但从节能角度看,与不闪蒸相比,采用自然闪蒸,每吨干胶可节省 0.4 t 蒸汽消耗;采用一次闪蒸每吨干胶节省 0.6 t 蒸汽消耗;采用循环闪蒸,当将胶液提浓 7%(质量分数)后,每吨干胶可节省 1.5 t 蒸汽消耗,3 种工艺的节能效果见表 4。由于一次闪蒸是利用聚合反应余热,闪蒸工艺设备投资少,而循环闪蒸节省蒸汽显著,因而采用此 2 种工艺的较多。

表 4 3 种闪蒸工艺的节能效果

	自然闪蒸	一次闪蒸	循环闪蒸
胶液温度/℃	82	83	83
E8204 能耗/kJ	271.85	558.31	1393.97
闪蒸釜能耗/kJ	3.60	3.60	9.08
闪蒸出溶剂质量/t	0.62	1.13	2.82
E8202 能耗/kJ	0	181.37	754.88
E8202 消耗蒸汽质量/t	0	0.082	0.34
汽提所需蒸汽质量 ^① /t	0.41	0.73	1.83
节省蒸汽质量 ^② /t	0.41	0.65	1.5

注:①指闪蒸出的溶剂量如用汽提所需的蒸汽量;②指闪蒸比汽提节省的蒸汽量;表中数据以每吨干胶计。

闪蒸釜的体积一般与聚合釜大小一致,有立式

和卧式2种,内构件有光釜和带外加热夹套及内部加热分布盘2种。一般自然闪蒸和一次闪蒸常采用卧式光釜,目的是扩大溶剂蒸发表面积。循环闪蒸工艺常采用带外加热夹套和内构件的立式釜。闪蒸釜的材质一般选用碳钢和不锈钢的复合钢板。

2.2.3 掺混和汽提

自1960年美国Phillips石油公司首次在顺丁橡胶生产中应用了双釜凝聚技术至今,国内外在双釜流程以及胶液乳化、喷嘴结等方面的节能优化研究报道不少^[7-15]。SBS工业生产装置采用过的凝聚工艺主要有3种:单釜凝聚工艺、双釜并联凝聚工艺和双釜串联凝聚工艺。由于单釜凝聚工艺蒸汽消耗较大,每吨干胶消耗8t蒸汽,工业上主要采用双釜并联和双釜串联凝聚工艺。

从常用的2种工艺特点看,双釜并联工艺易于控制,但能耗高,每吨干胶消耗3.2t蒸汽,而双釜串联工艺控制要求严,蒸汽消耗低,每吨干胶仅需2.6t蒸汽,且胶粒中残油率平稳。目前大部分先进的SBS生产装置均采用双釜串联工艺。

2.2.4 聚合物后处理

国际上有关胶液后处理脱除水及残余溶剂的方法的专利报道较多^[16-18],大体上可分为4种:①传统的湿法干燥:凝聚→脱水机→膨胀干燥机→产品;②传统的湿法干燥:凝聚→脱水机→长网或箱式干燥机→产品;③新型的湿法干燥:凝聚→脱水机→流化床干燥→产品;④新型的干法干燥:闪蒸浓缩→脱挥发分挤压机→产品。

目前,工业生产装置上主要采用的工艺有2种,一种是传统的湿法干燥,主要以FRENCH和ANDERSON机型为主;另一种是新型的湿法干燥,即只有一个深度脱水机,将胶料水分脱至4%左右进入流化床干燥箱,气流干燥至产品,主要以WELDING机型为主。干法干燥工艺(或直接干燥法)尚处在开发阶段,未见有工业化报道,但在溶聚丁苯橡胶(SSBR)、低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的生产上已工业化多年。此工艺如能用于SBS生产装置,每吨干胶的蒸汽消耗可下降约1.5t,除节省了整个汽提工序中近一半的蒸汽消耗外,由于回收的溶剂不含水分,经脱轻、脱重后可直接用于聚合,可大大简化溶剂回收精制工序的流程。

2.2.5 溶剂回收精制

溶剂回收精制是将凝聚工序送来的含有饱和水和重组分的湿溶剂以及从闪蒸釜送来的含有轻组分的干溶剂,分别经过脱水、脱重和脱轻后,供聚合循

环使用。有关溶剂回收精制工艺方面的专利报道很多^[19-20]。目前,工业生产装置有2种工艺流程:①二塔系,即脱水、脱重为一塔,脱轻为一塔;②三塔系,即脱水、脱重、脱轻各为一塔。二塔体系的优点是热能得到了充分的利用,与三塔体系相比每吨干胶可节省0.6t蒸汽,但由于成品溶剂是从侧线采出,质量控制要求高。三塔体系的优点是产品质量控制容易,但能耗高。目前较先进的SBS工业生产装置均采用二塔体系。

3 生产技术的发展趋势

3.1 牌号的多样化和市场的细分

从国内目前SBS的主要应用领域和产品结构看:SBS需求主要集中在制鞋业,所占比例一直在60%以上,沥青改性方面所占比例在15%左右徘徊,这与发达国家的消费特点有很大差别。到2003年,预计国内SBS主要消费领域仍在制鞋业,但聚合物改性、粘合剂方面的增长速度稍快,而沥青改性方面将有较大幅度增长,见表5。

表5 2003年国内SBS的消费结构及供求平衡预测

项 目	2003年(预测)
消费比例/%	
制鞋业	68.0
沥青改性	19.0
粘合剂	7.5
聚合物改性	2.0
其他	3.5
总消费量/万t	36.0
总产量/万t	30.0
总进口量/万t	6.0
总产能/万t·a ⁻¹	32.0
扩能空间/万t·a ⁻¹	4.0

注:数据来源为对各行业用户的调查结果。

在供求平衡方面,国内市场SBS总需求一直保持逐年快速增长势头,每年平均需进口16万t。国内现有SBS装置尚有12万t的扩能空间。在牌号精细化方面,将来的发展趋势是各大公司竞相开发有特殊功能的牌号,将市场细分,以谋求高额利润。

3.2 生产装置的多品种化

以烷基锂为引发剂的SBS与其他烷基锂引发的高聚物如SIS、SSBR、中乙烯聚丁二烯橡胶(MVBR)等产品在所用引发剂、单体、聚合反应特征以及工艺过程上具有很大的相似性,在生产工艺上,除后处理

设备有所不同外(干燥工艺及产品外观要求不同),很多工艺单元都可共用,即在一套生产装置上可生产多种产品。

从适应世界经济一体化以及从企业竞争的需要出发,新建的或将建的 SBS 生产装置都趋向于建成既能生产 SBS、SIS,又能生产 SBR、LCBR 等多品种锂系高聚物的联合装置,以提高装置的利用率及产品对市场需求的适应性。目前,从市场需求看,HIPS 所用 LCBR 的年需求量约为 2 万 t,其中绝大部分需依赖进口。氢化 SBS 作为 SBS 的深加工品种具有耐老化、透明的特点,被广泛应用于医疗器材、家用电器、汽车工业等领域,目前国内年需求约 7 000 t,全部依赖进口,售价是 SBS 的几倍。尽管氢化 SBS 的生产需在 SBS 原有装置上增加加氢单元和新的后处理单元,但它的巨大利润空间仍是 SBS 生产厂商追求发展的目标之一。

3.3 新引发体系和工艺的节能化

目前工业装置多采用以单锂(R-Li)为引发剂的顺序加料法和偶联法的聚合工艺,但此工艺生产的产品存在二嵌段(SB)含量高(5%~10%)、产品耐老化性能相对差的不足。为此,Dow、Dexco、Polymer、Buna、Phillips 和国内 SINOPEC 等 SBS 各主要生产厂商,相继进行了双锂(Li-R-Li)及多锂引发体系聚合工艺的开发,1990 年已有 Vector 等牌号面世,此体系可以减少 SBS 聚合过程中的第 3 步加料,产品不含或含微量二嵌段物,均聚物含量很少,产品的耐老化性能得到改善,并可生产单锂所无法生产的多臂产品,完全可在原有单锂 SBS 生产装置上实施。如能有效地降低引发剂的成本,此体系将是未来开发的热点。

在节能方面,将着重于能量的综合利用及新的节能工艺的开发。目前大部分 SBS 工业装置凝聚釜顶约有 100℃左右的溶剂和蒸汽混合气热能没有得到充分利用。燕山石化公司利用自己开发的吸收式热泵工业成套技术(AHT)成功地回收了 SBS 凝聚过程的低温废热,3 万 t/a SBS 工业装置实施结果表明:AHT 技术可回收此部分 40%的热能,每吨 SBS 将减少低压蒸汽消耗约 1.5 t。

在新工艺开发方面,为大幅度降低蒸汽消耗,将向直接干燥法方向发展,在传统的蒸汽汽提工艺中,由于汽液平衡所决定,每蒸发 1 t 溶剂需携带 1 t 多的蒸汽,为节省这 1 t 的消耗,可以通过直接干燥的方式解决,即将从聚合釜出来的胶液,经过闪蒸和浓

缩,直接进入排气式双螺杆挤出机,此工艺可以取消凝聚单元,大幅度降低蒸汽消耗,但需解决 SBS 成品中残余催化剂杂质的脱除,以及在干燥过程中物料的热老化降解等技术问题。

总之,SBS 工业生产技术未来的趋势是向品种的多样化、牌号的精细化和专用化以及工艺的节能化方向发展。

参考文献

- [1] 王德充.[J].石化技术,1998,5(3):173-181.
- [2] 日本合成ゴム株式会社.エラストマーの分離方法[P].JP特开昭59-33307A,1984-02-23.
- [3] Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. Flash-drying process for a solvent solution of a polymer or copolymer[P]. US 4906329, 1990-03-06.
- [4] Sumitomo Chemical Company Limited. Process for separating a polymer from a solution containing the same[P]. US 4942223, 1990-07-17.
- [5] The Fuestone Tire & Rubber Company. Method and apparatus for desolventizing elastomers[P]. US 3799235, 1974-03-26.
- [6] Sumitomo Chemical Co. Process for the separation treatment of polymer from polymer solution[P]. EP 59106, 1982-09-01.
- [7] Polysar Limited. Polymer recovery[P]. US 4504654, 1985-03-12.
- [8] Snam Progetti S. p. A. Process for recovering polymers from organic solutions[P]. US 3772262, 1973-11-13.
- [9] Japan Synthetic Rubber Co, Ltd. Process for the recovery of rubbery polymers[P]. US 3527741, 1970-09-08.
- [10] Stamicarbon N. V. Process for isolating organic compounds dissolved in an organic solvent[P]. US 3703502, 1972-11-21.
- [11] Phillips Petroleum Company. Separation of polymer of conjugated diene from a solution polymerization solvent using prestripping step[P]. US 4408039, 1983-10-04.
- [12] 宇部興産株式会社.ゴム状重合体を有機溶媒から分離する方法[P].JP特公平2-20651B2,1990-05-10.
- [13] Bayer Aktiengesellschaft. Method for the continuous recovery of organic polymers from solutions or emulsions thereof [P]. US 4914186, 1990-04-03.
- [14] 日本合成ゴム株式会社.ゴム状重合体の回収方法[P].JP特公平1-43764B2,1989-09-22.
- [15] 日本合成ゴム株式会社.重合体の分離回収方法[P].JP特公平2-18321B2,1990-04-25.
- [16] The Firestone Tire & Rubber Company. Method of removing volatiles from an elastomer[P]. US 3683511, 1972-08-15.
- [17] The French Oil Mill Machinery Company. Desolventizing apparatus[P]. US 3684252, 1972-08-15.
- [18] Phillips Petroleum Company. Solvent removal from polymer solutions [P]. US 4107422, 1978-08-15.
- [19] Phillips Petroleum Company. Solvent removal from polymer solution utilizing flashed vapor as a heat source[P]. US 4406750, 1983-09-27.
- [20] Phillips Petroleum Company. Solvent purification [P]. US 4418191, 1983-11-29. ■