

溶液聚合合成橡胶节能技术和节能型橡胶的开发

曹湘洪¹, 张爱民²

(1. 中国石化股份公司 北京 100029; 2. 中国石化集团燕山石化公司 北京 100250)

[摘要] 总结了燕山石化溶液聚合合成橡胶节能技术和节能型橡胶的开发情况。通过改进催化体系, 提高反应速度, 提高反应器的生产能力, 并在聚合反应器中采用带刮刀的搅拌器, 同时改进聚合、凝聚、溶剂回收的部分工艺及设备, 燕山石化顺丁橡胶的能耗不断下降, 达到世界先进水平。溶液聚合合成橡胶凝聚过程热泵技术的工业化, 使生产每吨胶可节约 1 MPa 的低压蒸汽 0.72 t。橡胶溶液直接脱挥, 聚丁二烯橡胶气相聚合工艺技术开发, 溶聚丁苯橡胶 (SSBR)、中乙烯基聚丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR)、苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体 (SBS) 等新型节能型合成橡胶的技术开发也在进行中, 其中 SSBR、SBS 技术已经工业化。

[关键词] 溶液聚合; 合成橡胶; 节能; 节能型橡胶

1 前言

开发节能技术及节能型新胶种是当今溶液聚合合成橡胶技术进步的重要内容。改进传统生产技术, 开发节能新工艺, 是开发溶液聚合合成橡胶节能技术的主要途径。中国石化集团公司北京燕山石化公司作为中国最大的溶液聚合合成橡胶生产商, 围绕生产的主要胶种——顺丁橡胶, 通过改进生产技术, 开发节能新工艺, 使吨胶能耗大幅度下降, 形成了具有特点的节能技术。轮胎是合成橡胶的主要应用领域, 轮胎的高性能化要求在高速行驶的情况下, 具有良好的安全性和耐用性, 并能降低汽车油耗。燕山石化公司希望能开发出综合性能更佳的节能型合成橡胶, 为此进行了积极的探索, 开发出了溶液聚合丁苯橡胶; 并进行了溶液聚合法生产乙基烯聚丁二烯、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶的研究工作; 还开发出了可大幅度降低非轮胎橡胶制品加工能耗的苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体 (SBS) 的生产技术。

2 溶液聚合合成橡胶节能技术开发

七大类通用合成橡胶中有四大类采用溶液聚合工艺生产, 即在溶剂的存在下, 单体聚合生成合成橡胶, 通过水析凝聚脱除未反应单体和溶剂, 含水胶粒经过脱水干燥得到产品, 溶剂及未反应单体经过回收工序循环使用的工艺路线, 其能耗高。因此, 研究开发溶液聚合合成橡胶的节能技术是极为重要的。

2.1 顺丁橡胶的节能技术

目前, 全世界的顺丁橡胶都采用溶液聚合生产, 在中国境内顺丁橡胶是生产能力最大的合成橡胶品种。燕山石化公司采用中国自行开发的技术于 1970 年建成中国第一套顺丁橡胶生产装置, 到 1996 年生产能力扩大到 12×10^4 t, 产品由单一牌号发展为六个牌号, 质量不断提高, 并长期出口国外。由于重视节能技术开发, 能耗不断下降, 达到世界先进水平 (见表 1)。

燕山石化顺丁橡胶的节能技术主要有:

2.1.1 改进催化体系, 提高反应速度, 大幅度提高

顺丁橡胶聚合生产线的生产能力 通过研究试验,改进催化体系的陈化工艺、加入第四组分后,加快了聚合反应速度,顺丁橡胶聚合时间由4 h缩短为2 h。解决了反应器的工程放大问题后,聚合反应器体积从12 m³放大至30 m³,这样使聚合工序的单线生产能力,由1.×10⁴ t/a提高到6×10⁴ t/a,为国外同类技术的两倍。并可减少了50%的机泵台数,同时采用对聚合物溶解性能较差的脂肪烃作溶剂,降低了橡胶溶液粘度,从而降低了反应器的搅拌功率,电耗大幅度下降,使燕山石化顺丁橡胶

的电耗达到国际同类技术中最为先进的水平。

表1 燕山顺丁橡胶(BR)每吨产品能耗指标
统计数据

Table 1 Key utility energy consumption for per ton of "yanshan" brand BR

	1978年	1986年	1994年	1997年	日本JSR
蒸汽/t	12.94	5.76	4.47	4.30	4.6
循环水/t		500	180	237	500
电/kW·h	443	343.5	210	220	410

表2 燕山石化顺丁橡胶单线生产能力和电力消耗

Table 2 Single line production capacity and power consumption of BYPC BR plant

	工业化初期	目前
催化剂陈化工艺及组份	Al/B、Al/Ni 二元陈化技术	Al/Ni 二元陈化 B 单加入第四组份
聚合时间/h	4	1.7~2
30 m ³ 反应器生产强度/t·m ⁻³ ·a ⁻¹	222	458
12×10 ⁴ t/a 聚合装置电机数/台	48	24
电耗定额/kW·h·t ⁻¹	443	222
单线生产能力/10 ⁴ t·a ⁻¹	1	6

表3 燕山石化与国外公司顺丁橡胶电力消耗对比

Table 3 Power consumption of BYPC BR vs BR of foreign producers

顺丁生产公司	日本 JSR	日本 Zeon	德国 Bayer	美国 Goodrich	燕化公司
电耗定额/kW·h·t ⁻¹	410	400	660	399	222

2.1.2 在聚合反应器中采用带刮刀的搅拌器 顺丁橡胶聚合反应器壁均有薄层挂胶,使反应器冷却夹套传热系数降低。为了控制反应温度,保证橡胶质量,燕山石化顺丁橡胶原生产工艺第一反应器采用低温进料,第二、第三反应器进料中加入一定数量的低温溶剂,以吸收大部分反应热,这样做降低了胶液的浓度,增加了凝聚和溶剂回收的蒸汽消耗。采用带刮刀的搅拌器后,使反应器表面挂胶及时清除,提高了热效率,在控制反应温度的前提下,第二、第三反应器进料中不再加入冷溶剂,提高了橡胶浓度,反应温度得到有效控制,降低了回收工序的能耗。

2.1.3 改进聚合、溶剂回收、凝聚的部分工艺及设备

1) 提高聚合门尼合格率,减少混胶操作

通过:a)改进未反应丁二烯的回收工艺,提高回收丁二烯纯度;b)改进聚合催化剂的计量系统,提高催化剂计量的准确性和稳定性;c)改进催化剂的第四组份的加入方式,使聚合门尼值合格率提高到98%,使反应器出口的胶液可以直接进入凝聚工序,减少不同门尼胶液的混配操作,既提高了质量又降低了电耗。

2) 优化回收工序工艺条件

通过:a)优化脱水塔、脱重塔、丁二烯回收塔、丁二烯脱水塔、丁二烯精制塔等塔的回流比;b)优化系统各塔的操作压力与温度,使回收装置的能耗不断下降(见表4)。

表4 回收每吨溶剂能耗比较

Table 4 Annual utility consumption of solvent recovery unit

年度	新鲜水/t	循环水/t	电/kW·h·t ⁻¹	蒸汽/t
1993	0.92	241.33	66.01	2.47
1994	0.78	227.61	62.13	2.46
1998	0.44	213.6	63.25	2.13

3) 优化凝聚及后处理生产工艺

通过:a)改进凝聚工艺,采用双釜流程,优化凝聚釜操作温度和压力,使蒸汽消耗大幅降

低；b) 改变凝聚釜中添加的分散剂配方及加入方式，采用新型胶液喷嘴，控制凝聚釜内胶粒大小并提高均一性，减少了蒸汽消耗；c) 改进胶罐排放气回收方式，降低冷冻水和循环水的消耗。

4) 开发新型高效凝聚釜搅拌器

表5 新型高效凝聚釜搅拌器和原搅拌器对比

Table 5 High efficiency polymer agitator vs. old agitator

搅拌浆	喷胶量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	液面可调范围/%	转速/ min^{-1}	实测功率/kW	釜内混和状况
原搅拌浆	33	10	115	63.1	宏观混合效果不好，液面积胶，生产周期较短
新型搅拌浆	50~55	60	115	61.1	整体循环流动良好，液面无积胶，生产周期较长

2.2 开发溶液聚合的新的节能工艺

2.2.1 热泵技术 橡胶从溶液聚合的胶液中分离出来，均采用水析法凝聚工艺，该工艺的蒸汽消耗占溶液聚合蒸汽总消耗量的1/3。同时外排大量90℃热水，凝聚过程产生的低品位热能，无法用常规方法进一步利用。燕山石化开发了利用溴化锂吸收式热泵回收凝聚过程低品位热能的技术，工艺流程见图1。该热源的能量利用率COP值可达0.25%~0.43%。凝聚循环热水通过热泵后，水温升高10℃以上，每t干胶的1MPa低压蒸汽消耗可降低0.72t。

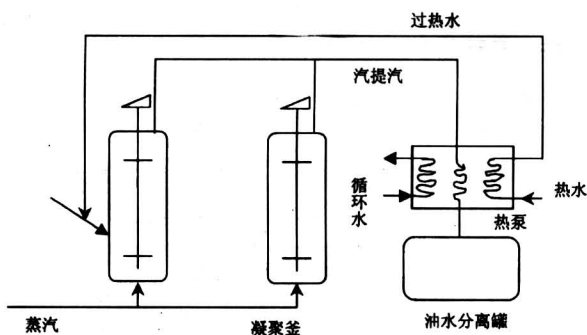


图1 热泵回收凝聚过程低品位热能示意图

Fig.1 Hinting drawing of recovered low grade heat energy from coagulating process by heat pump

2.2.2 直接脱挥工艺的开发研究 用蒸汽加热使溶剂及未反应单体从胶液中分离出来，橡胶溶液直接浓缩和干燥，能使后处理工序的能耗降低50%~60%。燕山石化在10t/a的溶聚1,2-聚丁二烯橡胶中试装置上采用三阶真空排气式单螺杆挤压机进行了直接脱挥工艺的研究。1,2-聚丁二烯溶液含溶剂30%~52%，先经薄膜蒸发器浓缩，将溶剂含量降至6%~16%。然后进入真空排气式

通过对凝聚釜搅拌器的研究开发出了搅拌混合性能及循环流量好、功率消耗低的新型搅拌器，使凝聚釜处理胶液的能力从33 m^3/h 提高到50 m^3/h 以上，降低了能耗（见表5）。

单螺杆挤压机。处理量为2.4~4.5 kg/h ，挥发份可降至0.1%~0.5%。目前正在研究更为先进的适用于其他溶液聚合合成橡胶的直接脱挥工艺。

3 开发合成橡胶的气相聚合工艺

气相聚合和溶液聚合工艺相比，不再使用溶剂，具有流程短，投资少，生产费用低等众多优点，能耗也大幅度降低。目前，世界各大跨国合成橡胶公司竞相研究开发这一工艺。热塑性乙丙橡胶气相聚合工艺（Spheripol技术）已经工业化^[1]，Union Carbide公司的乙丙橡胶气相聚合工艺（Unipol技术）工业装置于1998年投产^[2~4]。但开发以二烯烃为单体的合成橡胶气相聚合工艺有相当难度，必须克服防止粘结和提高气相聚合所必须的高效负载型催化剂效率的技术难题。橡胶的可填充性和可掺混改性使防止粘接增加了可能^[5~7]。高效茂金属催化剂的工业化将大大推动合成橡胶气相聚合高效负载型催化剂的发展。燕山石化与有关高等学校合作，正在进行聚丁二烯合成橡胶的气相聚合技术开发。

4 节能型合成橡胶生产技术的开发

汽车总能耗的20%是用于克服轮胎的滚动阻力，其中，胎面胶产生的滚动阻力占全部轮胎滚动阻力的40%。乘用车胎减少滚动阻力5%~7%，可节约燃料1%；载重车胎减少滚动阻力2%~4%，可节约燃料1%^[8]。但研究结果表明，当有利节油的滚动阻力减小时，轮胎的抗湿滑性能下降，安全性变差。轮胎的滚动阻力与抗湿滑性能均与使用的橡胶品种有关。现有的通用合成橡胶不可能同时满足轮胎所有的性能要求^[9]。乳聚丁苯橡胶

和天然橡胶制成的轮胎抗湿滑性好,但滚动阻力大,燃料消耗大;顺丁橡胶滚动阻力小,但抗湿滑性能差,制成的轮胎安全性不好。要得到节能性能与安全性能有较佳平衡的合成橡胶以满足轮胎高性能化的要求,必需开发有特殊结构的新胶种。

4.1 溶聚丁苯橡胶

研究表明,以丁基锂为引发剂的溶液聚合丁苯橡胶通过调节乙烯基含量及其它微观结构,可以同时兼有低的滚动阻力、高的抗湿滑性与良好的耐磨性能,制成的轮胎能同时满足对节能、高速安全、使用寿命和舒适性的要求。因此溶聚丁苯橡胶是世界合成橡胶中增长率最快的胶种之一,成为80年代以来世界丁苯橡胶发展的重点。燕山石化开发了采用单釜间歇聚合,以抽余油为溶剂,以丁基锂为引发剂,配合无规剂、偶联剂的溶聚丁苯橡胶生产技术,建成了 3×10^4 t/a溶聚丁苯橡胶工业装置。使用两台容积为 53 m^3 的聚合釜,可生产6个牌号的产品。表6比较了溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶的微观结构。

表6 燕化公司溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶微观结构

Table 6 Microstructure of BYPC SSBR and Emulsion BR

	燕化溶聚丁苯橡胶	乳聚丁苯橡胶
门尼值 ML	55	52
苯乙烯质量分数/%	25	23.5
顺式丁二烯质量分数/%	21	21.3
反式丁二烯质量分数/%	45	62.4
丁二烯-1,2质量分数/%	34	16.3

表7对比了燕化生产的溶聚丁苯橡胶与市场通用乳聚丁苯橡胶、顺丁橡胶硫化胶的物理机械性能以及表征滚动阻力在 60°C 时的 $\tan\delta$,表征抗湿滑性在 0°C 时的 $\tan\delta$ 数据。 60°C 时的 $\tan\delta$ 值低,滚动阻力小, 0°C 时的 $\tan\delta$ 值高,抗湿滑性好^[10,11]。表7数据说明溶聚丁苯橡胶既有低的滚动阻力,又有较好的抗湿滑性。

表7 燕化溶聚丁苯橡胶与市场通用乳聚丁苯橡胶、顺丁胶硫化胶物性比较

Table 7 Comparison in physical property of BYPC SSBR vs. general purpose emulsion BR vs. fluidized BR

	燕化 SSBR			SBR			BR		
	25	35	50	25	35	50	25	35	50
硫化条件 (145°C) /min	25	35	50	25	35	50	25	35	50
拉伸强度 /MPa	23.5	22.4	22.6	25.8	25.7	25.8	15.5	17.4	16.1
扯断伸长 /%	776	592	564	805	757	616	472	534	490
300%定伸强度 /MPa	9.0	9.3	10.2	6.2	7.6	9.3	7.5	7.7	7.6
0°C $\tan\delta$		0.55			0.178			0.04	
60°C $\tan\delta$		0.034			0.052			0.027	

用燕化溶聚丁苯橡胶制成了斜交轮胎和子午线轮胎,并分别进行了行车里程试验和油耗试验。试验结果(见表8、表9)表明溶聚丁苯橡胶制成的轮胎行驶里程高,而且具有明显的节能效果。

表8 燕化溶聚丁苯橡胶斜交轮胎实际里程实验

Table 8 Mileage test of BYPC SSBR tyre

	燕化溶聚 丁苯橡胶	乳聚丁 苯橡胶	顺丁橡胶
试验胎条数	12	12	12
累计模耗/ $\text{km}\cdot\text{min}^{-1}$	8451	8945	8085
行驶里程/km	119723	117244	117430

表9 燕化溶聚丁苯橡胶子午胎百公里油耗行车试验结果*

Table 9 Fuel consumption test of meridional tyre of

	BYPC SSBR		L
	对比胎	溶聚丁苯橡胶胎	
乘用车	6.88	6.63	
旅行车	8.22	6.50	

* 行车试验车速 110 km/h 时,百公里耗油。

4.2 乙烯基聚丁二烯橡胶

中乙烯基聚丁二烯橡胶具有好的耐磨性能和良好的抗湿滑性能。乙烯基含量为 $40\% \sim 50\%$ 的中乙烯基聚丁二烯橡胶,可代替乳聚丁苯橡胶1712,以达到降低滚动阻力的目的。这在美国已得到较普

遍的应用^[12]。由于它的合成单体仅需丁二烯，无需我国资源供应较紧张的苯乙烯，生产成本可低于溶聚丁苯橡胶，所以乙烯基聚丁二烯橡胶是适合我国目前国情的节能合成橡胶之一。

燕山石化和大连理工大学合作开发了中乙烯基聚丁二烯橡胶，并试制了轮胎进行了里程试验，结果表明，中乙烯基聚丁二烯橡胶的抗湿滑性优于顺式聚丁二烯橡胶和充油顺丁橡胶。用中乙烯基聚丁二烯和顺丁胶按1比1的比例制造的轮胎有较理想的综合性能平衡。又开发了改进型中乙烯基聚丁二烯橡胶，并合成了线型、星型、线型1,4-1,2-立构二嵌段、星型1,4-1,2-立构二嵌段四种中乙烯基聚丁二烯橡胶，正准备进行工业化试验，以期将这种节能合成橡胶，早日投放市场。

4.3 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯(SIBR)橡胶

近年来发达国家高性能轮胎发展很快。高性能轮胎应有更低滚动阻力，有利于降低油耗，而且要在兼顾其抗湿滑性能和抗磨损性能的前提下达到。高性能轮胎行车速度快，最高可达到Z级240 km/h，对抓着性能，特别是湿抓着性能和抗水滑性能的要求越来越严格。为满足高性能轮胎的要求，应开发滚动阻力比现有SSBR更小，而其抗湿滑性能和抗磨损性能也好的聚合物。GOODYEAR公司开发了苯乙烯-异戊二烯-丁二烯(SIBR)橡胶Siberflex2550^[13]，它由特定的不同链段组成，低温性能好，常温抓着性能好及滚动阻力小，生热少，有“集成橡胶”概念的结构形态，可以满足高性能轮胎的要求。燕山石化正在研究开发锂系低滚动阻力SIBR橡胶。

4.4 可大幅度降低非轮胎橡胶制品加工能耗的热塑性弹性体SBS

热塑性弹性体是一类在常温下具有橡胶弹性、高温下又显示其塑料热塑性的，能塑化成型的高分子材料。其高分子链同时串联某些化学组成不同的树脂段(如聚苯乙烯链段)和橡胶段(如聚丁二烯链段)。树脂段链段间的作用力形成物理“交联”或“缔合”，或具有在高温下能离解的化学键。由于具有特有的高分子结构，热塑性弹性体可用热塑性塑料加工设备进行加工，不需硫化，加工设备投资少，能耗低，工艺简单，加工周期短，生产效率高，加工费用低，边角料及废弃料可多次回收利用，节省资源，有利于环境保护。这种合成橡胶在

非轮胎橡胶制品中具有很大的竞争力，发展很快。1994~1999年世界热塑性弹性体的需求量年均增长率为5.5%，远高于合成橡胶的年均增长率。

燕山石化开发了丁二烯、苯乙烯热塑性弹性体SBS的生产技术，1991年和1994年分别在中国石化集团巴陵石化公司和本公司实现工业化，已形成 11×10^4 t/a的生产能力。产品被广泛用于制鞋、道路沥青改性，防水卷材，市场前景良好。该技术还转让给了意大利埃尼公司和中国台湾合成橡胶公司。

参考文献

- [1] Chem Week 1991,148(18):30
- [2] Cann K J, Hussein F D, Lee K H, et al. Process and catalysis for preparation of ethylene-propylene copolymer rubbers[P]. U S, US5342907. 1994
- [3] Eisinger R S, Hussein F D, Edwards D N, et al. Producing sticky polymers in a fluidized bed reactor[P]. U S, US5264506. 1993
- [4] Baker E C, Stakem F G, Noshay A, et al. Eur Pat Appl EP463609. 1992
- [5] Cann K J, et al. Gas phase production of polydienes[P]. WO 96/04322
- [6] Cann K J, et al. Gas phase production of polydienes[P]. WO 96/04323
- [7] MaRIA A A, et al. Termination of gas phase polymerization of conjugate die vinyl-substitute aromatic compounds and mixture their[P]. U S, US5731381.1998
- [8] Vera D G, et al. The environmental tire[A]. 141 Meeting Rubber Division, ACS[C], paper No 53, May 1992
- [9] Bond R, Mortion G F. Polymer[J], 1984, 25(1):132
- [10] Nordiek K H. model studies for the development of ideal tire rubber[A]. Rubber Division Meeting, ACS[C], paper No 48, May 1984
- [11] Dunn I R, Johneo R H. Trends and needs in automobile and track tires[A]. 138th meeting Rubber Division, ACS[C], paper No 6, Oct 1990
- [12] Marwede G W, et al. Current status of tire elastomers in Europe[J]. Kautsch + Gummi Kunstoffe, 1993, 46(5):380
- [13] Halase A, et al. SIBR for high performance in Europe [J]. RUBB J, 1990, 172(6):35

(cont. on p.69)

The Technical Scheme and Key Equipment for Solving the Difficult Technical Problems of Underground Radio Communications

Situ Mengtian

(*The Institute of China Electronic System Engineering Company, Beijing 100039, China*)

[**Abstract**] Two difficult technical problems in underground radio communications, i. e. weak signal reception and counter lightning pulses interference are described, and ways to solve these problems are proposed. The design scheme of the telegraph terminal used for weak signal reception and counter lightning pulses interference is exhaustively studied. The performances of this terminal are analyzed, and results of laboratory measure and field tests are also given.

[**Key words**] underground radio communications; weak signal reception; counter lightning interference

(cont. from p. 63)

The Energy-saving Technology for Solution Polymerization of Synthetic Rubber and the Development of Eenergy-saving Rubber

Cao Xianghong¹, Zhang Aimin²

(1. *China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100029, China* ;

2 *SINOPEC Yanshan petrochemical Co., Ltd., Beijing 100250, China*)

[**Abstract**] The article summarized the energy-saving technology for solution polymerization of synthetic rubber and the development of the energy-saving rubber in Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd. (BYPC). Through improving the catalytic system, enhancing the reaction speed, hence increasing the produce of the reactors, adopting the polymerization reactor equipped with a blade integrated agitator, as well as improvement of the process technology and equipment in the polymerization, coagulation and solution recovery sector, the energy consumption of cis-PBR in BYPC has been continuously decreasing and has reaching the international advanced level. The commercialization of the heat pump technology in the agglutination of the solution polymerization for the synthetic rubbers can help reduce the consumption of 1 MPa LP steam by 0.72 t per ton of rubber. BYPC is now working on the direct devolatilization of the rubber solution and the gas phase polymerization of Poly-butadiene rubber. Technology development is also undergoing for new energy-saving synthetic rubbers such as SSBR, mid-vinl-polybutadiene rubber, SIBR and SBS, among which the technology for SSBR and SBS have already been commercialized.

[**Key words**] solution polymerization; synthetic rubber; energy-saving; energy-saving rubber