

氯丁橡胶生产

四川长寿化工厂编

33.5

石油化学工业出版社

氯丁橡胶生产

四川长寿化工厂编

石油化学工业出版社

氯丁橡胶是通用合成橡胶大品种之一，本书介绍了氯丁橡胶生产的全过程，特别是注意结合了我 国氯丁橡胶生产上的技术特点。有基本理论介绍，也有具体实际内容，是一本面向工人的普及性读物。全书共分七章，从原料乙炔发生、单体氯丁二烯合成始，继至聚合、后处理、综合利用、安全生产以及主要设备均有所介绍。书末并附生产中所用主要化合物物理常数表、氯丁橡胶主要生产国家及各自产品类别、特性、用途三个附录。

本书除面向氯丁橡胶生产操作工人外，也可供有关领导干部，管理人员参阅。对技术人员、科研设计人员、有关大专院校师生亦有一定参考价值。

本书承青岛化工厂组织力量审查。

氯 丁 橡 胶 生 产

四川长寿化工厂编

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 $787 \times 1092^{1/8}$ 印张 6 $\frac{1}{4}$

字数 148 千字 印数 1—6,820

1977年1月第1版 1977年1月第1次印刷

书号15063·化136 定价 0.56 元

限国内发行

毛主席语录

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

绪论	1
一、合成橡胶发展近况	2
二、氯丁橡胶的生产概况	3
三、氯丁橡胶的资源路线	6
四、氯丁橡胶的前景	9
第一章 乙炔的生产	12
第一节 乙炔的物化性质和生产方法	12
一、乙炔的物化性质	12
二、乙炔的生产方法	14
第二节 电石法生产乙炔	18
一、乙炔的发生	19
二、乙炔的清淨	21
三、乙炔生产的工艺流程	23
第二章 乙烯基乙炔的生产	25
第一节 乙烯基乙炔的物理性质和化学性质	25
一、物理性质	25
二、化学性质	26
第二节 乙炔的二聚	27
一、乙炔二聚反应的机理概述	27
二、乙炔二聚反应的影响因素	33
三、乙炔二聚系统的工艺流程和主要设备	39
四、乙炔二聚系统的操作要点和控制指标	41
五、乙炔二聚反应系统常见故障及处理方法	41
第三节 乙烯基乙炔反应气的分离	43
一、气体吸收的基本原理	43
二、工艺条件的选择	45
三、吸收液中乙炔气的脱吸	47

四、工艺流程及主要设备	49
五、分离系统的操作要点和控制指标	51
六、常见故障及处理方法	52
第四节 乙烯基乙炔的精制	52
一、精馏的基本原理	52
二、影响解吸精馏的因素	54
三、乙烯基乙炔的精制	56
四、精制系统的工艺流程及主要设备	58
五、精制系统的操作要点和控制指标	58
六、常见故障及其处理	60
第五节 反应气中副产物的利用	61
一、二乙烯基乙炔的性质	61
二、设置油漆工序的原因	61
三、聚二乙烯基乙炔油漆的性质和用途	62
四、油漆工序的工艺流程及控制指标	64
第三章 氯丁二烯生产	66
第一节 氯丁二烯的物理性质和化学性质	66
一、物理性质	66
二、化学性质	68
第二节 氯丁二烯合成	70
一、合成原理及合成催化剂	70
二、合成反应的影响因素和工艺条件	74
三、合成系统的工艺流程及主要设备	80
四、控制指标和正常操作要点	83
第三节 氯丁二烯的精制	84
一、精制的目的和方法	84
二、精馏的工艺条件和塔型的选择	85
三、精制系统的工艺流程	89
四、精制系统的操作要点和控制指标	91
五、合成精制工段操作中常见故障及处理	93

第四章 氯丁二烯的聚合	95
第一节 高分子化合物的一般概念	95
一、高分子化合物的一般概念	95
二、制备高分子化合物的方法	96
第二节 氯丁二烯乳液聚合的一般原理	100
一、氯丁二烯自由基聚合的基本概念	100
二、氯丁二烯乳液聚合历程	103
第三节 影响氯丁二烯乳液聚合的因素	110
一、原材料的影响	110
二、操作条件的影响	125
第四节 通用型氯丁橡胶乳液聚合的生产方法	132
一、聚合工段的工艺流程及操作条件	132
二、各种物料的配制操作	134
三、聚合反应操作及设备	137
四、断链操作要点	143
第五章 胶乳后处理	144
第一节 乳状液凝聚的基本概念	144
第二节 氯丁胶乳的凝聚	148
一、凝聚原理	148
二、操作条件的选择	150
三、工艺流程和操作简述	152
四、操作注意事项	152
第三节 凝聚物的洗涤、脱水和干燥	153
一、干燥的基本原理和影响因素	153
二、操作控制	155
三、主要设备	160
第四节 其它后处理方法	160
一、冷冻转鼓法凝聚	160
二、红外线干燥	162
三、挤压脱水干燥	163

第五节 氯丁橡胶的质量要求和性能	165
一、氯丁橡胶的质量要求	165
二、氯丁橡胶的性能	165
三、氯丁橡胶的改性及主要品种	171
第六章 氯丁橡胶生产中的综合利用和污水处理	176
第一节 综合利用	176
一、废催化剂中铜的回收	176
二、尾气中乙炔和乙烯基乙炔的回收	177
三、废液中乙醛的回收和二氯丁烯处理	179
四、胶乳脱气回收单体和苯	183
第二节 污水处理	185
一、氯丁污水对水体的污染	185
二、污水处理方法概述	187
三、生化法处理氯丁污水	187
第七章 氯丁橡胶的安全生产	192
第一节 防爆	193
一、爆炸的分类及原因	193
二、氯丁橡胶生产中可能出现的爆炸事故及分析	195
三、防爆措施	197
第二节 防火	199
一、火灾的成因	199
二、防火与灭火	201
第三节 防毒	203
一、毒物与中毒	203
二、主要物料性质及中毒现象	203
三、预防措施	204
附录	206
一、氯丁橡胶生产中几种有机化合物的主要物理常数	206
二、氯丁橡胶主要生产国家一览表	208
三、国外氯丁橡胶的类别、特性及用途表	210

绪 论

橡胶是具有高弹性的材料。当其受外力作用时，发生形状的变化，外力解除后又能很快地恢复原状。同时它还具有很好的强度、伸长率、耐磨性、耐寒性、耐油、耐化学药品的稳定性以及不透水和不透气的性能，也具有极好的电绝缘性能。特别是合成橡胶发展以后，各种具有特殊性能的橡胶（如耐油、耐高温、耐低温、耐燃烧和耐辐射等性能）有了进一步发展，不断满足了国民经济各部门的需要。所以橡胶的用途极为广泛，无论是重工业、轻工业、农业、国防工业，特别是交通运输工业都离不开橡胶工业的发展，橡胶是国民经济中不可缺少的战略物资。如一架喷气式客机要用一万个橡胶零部件，共需500多公斤橡胶；一架轰炸机需要553公斤橡胶；一辆坦克需要805公斤橡胶；一辆载重汽车需要200多公斤橡胶；一艘排水量为三万吨的主力舰需要70000公斤橡胶；一台四匹马力的拖拉机需要100公斤橡胶；一座百万匹马力的排灌机械需要1200吨橡胶。其它如各种车辆、轮船、印染、造纸工业所用胶辊，工矿企业、农林生产用胶带、胶管、杂品以及日常生活用胶鞋、乳胶制品等也要耗用大量橡胶。

随着阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动的深入发展，对橡胶的需要量与日俱增，天然橡胶在数量和性能方面都远远不能满足要求。合成橡胶不仅能代替天然橡胶，还因具有一系列天然橡胶所不及的独特性能，所以近廿年来

得到了迅速发展。

一、合成橡胶发展近况

橡胶工业的发展迄今不过一百多年的历史，而合成橡胶的历史更短，从最早的甲基橡胶至今也只有五十多年的历史。合成橡胶的发展大致可分为三个大的阶段。从甲基橡胶问世以后至 1939 年为第一阶段，称为幼年时期。用金属钠为催化剂聚合 2,3-二甲基丁二烯制得的高聚物称为甲基橡胶，在此期间有小量生产。廿年代末期乳液聚合的方法开始出现，氯丁橡胶、丁苯橡胶开始有小量生产，丁腈橡胶也发表一些专利报告，聚硫橡胶及丁钠橡胶也开始产生。从 1940 年到 1959 年，即从第二次世界大战到 1959 年为合成橡胶发展的第二个阶段。在此期间，合成橡胶工业大规模工业化的速度很快，不少国家从事这方面的科研和生产。主要产品(如丁苯、丁腈、氯丁、丁钠、丁基、聚异丁烯等大品种橡胶)都以万吨以上的规模进行生产，总产量超过了天然橡胶。特种合成橡胶的科研和生产也得到了飞跃发展，如硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶等都大量投入生产。同时出现了定向聚合的合成橡胶。

从 1960 年到现在为第三阶段，不仅丁苯、氯丁、丁腈、丁基等老品种橡胶在数量和品种上有了较大的发展，在科学理论研究方面也有很大的进展。特别是阴离子配位定向聚合方面有了迅速的发展，不少新的品种如顺丁橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、溶液丁苯橡胶、氯醇橡胶、接枝嵌段共聚橡胶，以及国防军事工业所需的各种特种橡胶都得到了进一步的发展，使合成橡胶的发展进入新的阶段。特别具有重大意义的是合成天然橡胶(即聚异戊二烯橡胶)的出现，它使合成橡胶能全面代替天然橡胶，这使人类在认识世界和改造

世界方面都进入了新的境地。在分子合成及结构性能方面的研究也进入了新的领域。

近年来,随着石油化工的高速度发展,合成橡胶发展最快的主要品种为顺丁、异戊、乙丙、丁基、丁苯、丁腈、氯丁等,主要是由于它们用途广泛,石油化学工业又为它们的发展提供了极为丰富的原材料。

我国合成橡胶工业是解放后在毛主席的革命路线指引下,逐步发展起来的。解放前我国根本没有合成橡胶工业。解放后我国广大工人、技术人员在党的“独立自主、自力更生”的方针指引下,发扬了敢想、敢干、敢革命的精神,克服了国内外阶级敌人的破坏和干扰,使我国合成橡胶工业从无到有、从小到大,不仅能大量生产通用型丁苯、氯丁、丁腈、顺丁等品种,还能生产各种特种橡胶,满足国防和军事工业的需要。在科学研究方面也取得了较大的成绩。

二、氯丁橡胶的生产概况

氯丁橡胶是合成橡胶的主要品种,也是发展较早的老品种,早在1931年就有了这方面的科研报道,1935年正式投入生产。最早采用本体聚合,所得橡胶性能不好,加工困难。以后生产采用乳液法聚合,至今仍用此法生产。氯丁橡胶品种达20多种,有通用型的,也有特殊用途的;有固体橡胶,也有液体橡胶。它的用途极为广泛,到1973年全世界生产量达48万多吨,有十多个国家生产氯丁橡胶。各国生产的牌号虽不同,但生产的方法大致是相同的。根据它们的特性及用途可分为五大类:

第一类是通用型的氯丁橡胶。

这类橡胶国外称为G型胶。它是用硫黄及秋兰姆作调节剂,采用乳液聚合法制得,聚合后胶乳中再加入防老剂

(苯基- β 萘胺), 所以又称为 GNA 型胶。这类聚合物的结构较规整, 可作通用型的橡胶。我国生产的通用型氯丁橡胶属于此类橡胶。此外, 还有 GRT 型氯丁橡胶和 GT 型氯丁橡胶。GRT 型胶为氯丁二烯同苯乙烯共聚制得的, 也是采用硫黄及秋兰姆作调节剂, 它比 GN 型的稳定性较好, 抗结晶性能得到了改善。GT 型胶稳定性优良, 加工性能很好, 比较安全, 结晶性能相当于 GRT 型胶。

第二类是 W 型的通用型氯丁橡胶。

它是用非硫调节剂进行乳液聚合制得的橡胶, 生产工艺不同于 G 型橡胶。这类胶的稳定性很好, 主要是由于主链上不存在 S—S 键(过硫键)。在 G 型胶中, 由于主链上存在有 S—S 键, 它的键能远远低于 C—C 键(碳碳键)或 C—S 键(碳硫键)的键能, 在一定条件下容易断裂, 生成新的活性基团, 导致发生交联, 生成不同结构的贮存稳定性较差的聚合物。而 W 型的氯丁胶由于采用非硫调节剂, 所以制得的聚合物贮存稳定性很好。G 型胶只能放存 10 个月左右, 而 W 型胶可达 40 个月以上。W 型胶容易结晶, 在存放过程中容易变硬, 粘着性能消失。由于稳定性能好, 加工过程中不易焦烧, 不易粘辊, 适应范围较宽, 操作条件易掌握, 这些是 W 型氯丁橡胶的优点。此外还有 WMI、WHV、WRT、WX、WD、WB 等类型。

WMI 型胶的门尼粘度低, 可塑性很大, 便于加工, 适用于制作硬度高的橡胶制品。

WHV 型胶的门尼粘度高, 适用于制作填充剂用量多、成本低和硬度低的橡胶制品, 制品延伸性能好。

WRT 型胶的抗结晶性能优于 W 型和 GRT 型胶, 比 W 型胶硫化速度较慢, 适用于耐寒性的制品。WX 型胶塑性与

WRT 型胶基本相同，而结晶性能介于 W 型与 WRT 型胶之间。

WD 型胶的结晶性与 WRT 型基本相同，与 WHV 的门尼粘度相同。WB 型胶有突出好的加工性能，结晶性能与 WX 型胶相同。

第三类是粘合用的氯丁橡胶。

这类橡胶为结晶性很大的聚合物或共聚物，主要用作粘合剂。这类胶的品种有 AC 型、AD 型、HC 型、CG 型以及 AF 型等。CG 型胶是用硫及秋兰姆作调节剂制成的，它具有很好的粘着强度，可在低温硫化。AC 型胶是用非硫调节聚合制得的，它的结晶性较高，稳定性能好，且不易变色。HC 型胶的结晶性高，门尼粘度低。

第四类是特殊用途的氯丁橡胶。

这类胶多为膏状的聚合物，适用于制备膏状制品，也可作为氯丁橡胶的软化助剂。国外的 KNR 型胶属于此类胶，粘度低，为含固体橡胶较高的溶液，主要用作密封材料。FB 型胶的粘度较低，加工流动性很好。其中 FC 型胶为 FB 型的改进产品，加工稳定性好，粘度也很低，结晶性增大。

S 型的氯丁橡胶粘度很高，具有极大的刚韧性，专用于制造鞋底，可不用硫化。

Q 型胶相当于国产氯丙胶，具有很好的耐油性能，加工性能也很好，最近国外生产的 ILG 型胶具有丁腈胶的耐油性能，用于特殊粘合制品。

第五类是氯丁胶乳。

氯丁胶乳广泛用于国防工业、农业、交通运输及日用工业方面，制成各种胶乳制品。根据生产方法，胶乳的特性以及用途的不同大致分有十多类。我国在短期内，也制出了适

用于各方面要求的氯丁胶乳。

除上述五大类氯丁橡胶外，在加工过程中还利用不同材料的特性，改进氯丁胶的性能，扩大其使用范围。如与其它合成橡胶、天然胶以及合成树脂并用，制得了符合各方面要求的复合材料，还可以用机械方法制得接枝嵌段共聚物。

世界氯丁胶的生产能力（万吨）

年 份	美 国	英 国	法 国	西 德	日 本	苏联及 东 欧	共 计
1959	14.5	—	—	0.5	—	—	15.0
1960	14.5	2.0	—	0.5	—	3.0	20.0
1961	14.5	2.0	—	0.5	—	3.0	20.0
1962	14.5	2.0	—	0.5	0.8	3.0	20.8
1963	14.5	2.0	—	0.5	1.0	3.0	21.0
1964	14.5	2.0	—	1.5	1.4	3.0	22.4
1965	14.5	2.0	—	2.5	2.3	3.0	24.3
1966	14.5	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	26.5
1967	15.2	3.0	2.0	3.5	2.7	5.5	31.9
1968	15.2	3.0	2.0	3.5	3.7	5.5	32.9
1971	20.7	3.0	2.0	5.0	5.2	8.0	44.0
1972	17.7	3.0	3.0	5.0	6.8	8.0	43.5
1973	20.7	3.0	3.0	5.0	6.8	10.0	48.5

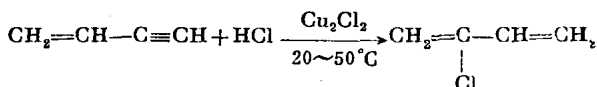
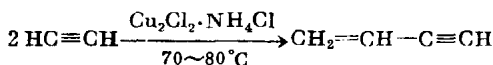
目前世界生产氯丁橡胶的主要国家及其生产能力见附录

一。

三、氯丁橡胶的资源路线

氯丁橡胶的资源是极为丰富的，如煤、石油气和天然气等都是生产氯丁橡胶的基本原料。采用什么技术路线是很重要的，在六十年代以前主要是利用电石制造乙炔的方法生产氯丁二烯单体。即乙炔二聚生成乙烯基乙炔，再与氯化氢作

用制得氯丁二烯。其反应如下：



此法生产氯丁二烯的路线比较成熟，缺点是消耗的电量很大。随着石油化工以及天然气的发展，近十多年来，已转向利用天然气和石油化工作原料，这无论从技术上、经济上、还是从资源上来看都比利用电石法制乙炔便利得多。我国有很丰富的天然气和石油，因此利用天然气和石油气制氯丁二烯是很有前途的。

天然气裂解反应制乙炔的化学反应如下：



从国内外来看，天然气制乙炔的技术已工业化，生产成本比电石法低得多。

近年来国内外已经注意从石油气为原料制取氯丁二烯。在石油裂解产物中含有大量的 C_4 化合物，可作为制造氯丁二烯的原料。 C_4 化合物的来源很丰富，如炼厂气，即石油炼制工厂加工原油时所生成的气体，其中含有约四分之一的 C_4 馏份，烯烃含量很高。从石油裂解制乙炔和丙烯过程中也产生出大量的 C_4 化合物，而且含量很高。如用管式炉裂解制乙烯时 C_4 馏份的产量约为乙烯产量的 30~40%，其中丁二烯约占 30% 左右，可以直接从 C_4 馏份中抽提丁二烯作为制取氯丁二烯的原料。不同裂解法制得的 C_4 馏份的组成是有

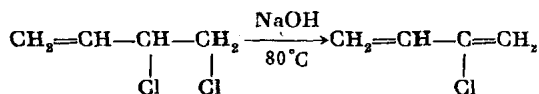
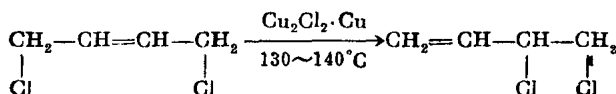
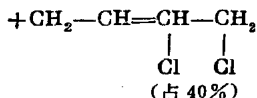
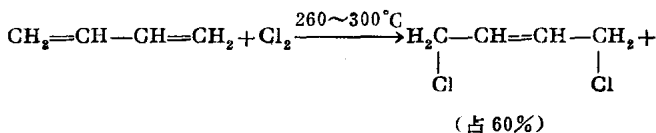
较大的差别的。如下表所示:

C₄ 馏份 的 组 成 和 含 量

裂解方式	原料油	C ₄ 馏份 组 成 和 含 量 %							
		正丁烷	异丁烷	异丁烯	丁烯-1	反丁烯-2	顺丁烯-2	丁二烯-1,3	C ₅ 以上
BASF 法	原油	3.7	1.1	1.95	11.5	5.6	7.6	50.6	200 ppm
管式炉法	石脑油	2~5	2~5	5~10	35~40	痕迹量	痕迹量	45~52	2~5
蒸汽裂解法	石脑油	2~5	—	20	35	17	17	25	少量
砂子炉法	40~60°C 汽油	4.5	—	28.2	—	31.8	31.8	35.5	—
低压水蒸汽法	—	1.3	0.3	34.2	16.5	10	10	37.7	—

从 C₄ 馏份中抽提出的丁二烯及丁烷、丁烯经过氯化、异构化、脱氯化氢等过程即可制得氯丁二烯。

丁二烯制氯丁二烯的反应过程如下:



用此法所得氯丁二烯的纯度如下：

组 成	含 量,重 量 %
2-氯丁二烯	>98.5
1-氯丁二烯	< 1.0
炔烃	< 0.2
3,4-二氯丁烯-1	<0.01
二聚体	<0.01
过氧化物	<1ppm
酮类	检查不出
烯类	检查不出

从 C_4 混合物也可制得氯丁二烯。

除上述方法外，还有如丁烷氯化，脱氢制氯丁二烯，乙炔同氯乙烯反应制氯丁二烯，乙炔同氯乙炔反应制氯丁二烯等方法，利用石油化工制取氯丁二烯是很有发展前途的。

我国石油及天然气极为丰富，改变现在生产氯丁二烯的技术路线是有基础的，也是很有前途的，它将会促进氯丁橡胶的大发展。

四、氯丁橡胶的前景

氯丁橡胶为 α -氯丁二烯的高聚物。它的分子结构比较规整，容易伸长结晶，强力很高，物理机械性能与天然胶相近似。由于分子中有极性基氯原子，具有很好的耐油、耐老化的性能。特别是具有耐臭氧的性能，仅次于丁基橡胶，超过其它通用橡胶。同时加工性能较好，所以用途广泛，既是一种较好的通用橡胶，也是特种橡胶。

氯丁橡胶具有防燃性，是煤矿、船舶、航空工业部门很好的电缆材料。同时广泛用作耐油制品，以及制作耐化学药