

中国合成橡胶工业总览

A Comprehensive Book of China Synthetic Rubber Industry



中国合成橡胶工业协会 编

中国计量出版社

中国合成橡胶工业总览

A Comprehensive Book of China Synthetic Rubber Industry



中国合成橡胶工业协会 编

中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

中国合成橡胶工业总览/中国合成橡胶工业协会编. —北京:中国计量出版社,2005.11
ISBN 7-5026-2260-8

I. 中... II. 中... III. 合成橡胶—橡胶工业—概况—中国—2005 IV. F426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 137236 号

内 容 提 要

本书是中国合成橡胶工业协会编辑出版的一部全面反映我国合成橡胶生产、发展概况、科研单位的综合性工具书。主要内容包括:合成橡胶发展概况、生产装置、企业风采、产品规格、生产及科研机构、科技成果和世界合成橡胶工业介绍等,全方位对我国合成橡胶工业的发展历史和现状进行了详尽的分述,真实地反映了我国合成橡胶工业的全貌。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话(010)64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

河北省地勘局欣航测绘院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

★

889mm×1194mm 16 开本 印张 25.25 字数 600 千字

2005 年 11 月第 1 版 2005 年 11 月第 1 次印刷

★

印数 1-2000 定价:228.00 元

前 言

我国合成橡胶工业从1958年四川长寿化工厂的氯丁橡胶投产以来,已跨过了47年的发展历程。长期以来,合成橡胶作为战略物资,受到举国上下的高度重视。在技术进步和市场需求的推动下,我国合成橡胶工业发展迅速,2004年我国合成橡胶消费量达238万吨,产量达137万吨,消费量居世界第一,生产能力和产量居世界第三。我国已经成为世界合成橡胶生产和消费大国,也是世界合成橡胶市场最具发展活力的国家之一。

我国合成橡胶工业主要是立足自主创新发展起来的,自行开发的顺丁橡胶成套生产技术和SBS成套生产技术,先后荣获国家科技进步特等奖和国家科技进步一等奖。现有的七大合成橡胶产品中,除异戊橡胶外,我国均实现了工业化生产。为了展示我国合成橡胶工业的发展状况,中国合成橡胶工业协会组织编辑出版了《中国合成橡胶工业总览》,重点介绍我国合成橡胶工业的发展历史、装置现状,产品牌号、科技成果、企业风采等,供关心合成橡胶工业的人士参考。

在《总览》编辑过程中,中国合成橡胶工业协会各成员单位及理事们给予了大力的支持,在此表示感谢。由于《总览》涉及面广,我们掌握的资料有限,不妥之处,请读者批评指正。

中国合成橡胶工业协会理事长 张勇

二零零五年十月

编写说明

《中国合成橡胶工业总览》由中国合成橡胶工业协会组织行业内的近百名专家和技术人员,从各供稿单位编撰人员提供的材料基础上,并结合查阅历次行业年会文集资料,经业内专家整理、编撰、审定而成。《中国合成橡胶工业总览》的编辑出版,是我国合成橡胶行业的一件大事。

《总览》全面介绍了中国合成橡胶的开发历史、装置现状、产品牌号、企业风采,系统地回顾和记录了合成橡胶行业的活动,展示了合成橡胶行业的主要科技成果,统计了国内合成橡胶的主要产品、主要原料丁二烯的生产能力和产量及主要经济指标,可供广大科技人员、相关管理部门和关心我国合成橡胶的工业发展的人士了解中国合成橡胶发展历史、生产企业的现状等,是一本可以作为案头书备查的资料。

在20世纪五六十年代,合成橡胶作为战略物资的发展,受到党和国家领导人的高度重视,并多次深入现场亲临视察和指示,给人们以极大鼓舞;改革开放以来,巨大的市场需求为合成橡胶提供了更大的发展机遇,并继续受到国家各级领导人的关心和支持,中国合成橡胶的发展为世人所瞩目。经历了数代科技人员艰苦奋斗、坚韧开拓,取得了顺丁橡胶生产技术国家科技进步特等奖和SBS开发国家科技一等奖为代表的丰硕成果。

未来20年是中华民族实现现代化的关键时期,是我国合成橡胶发展的难得机遇,我国的合成橡胶有着广阔的市场空间。我国虽然进入世界合成橡胶大国之列,但与国际先进水平及国内用户的需要相比,仍存在较大差距,因此,中国合成橡胶工业面临巨大的发展机遇,也面临极大的挑战。

回顾过去,展望未来。我国合成橡胶工业要积极开发实用新产品、新技术、新工艺、新设备,重点发展优势产品及国内市场急需而稀缺的产品,逐步完善自己的核心技术,进一步扩大具有核心技术产品的市场占有率,密切注视橡胶加工行业发展的用胶需要,满足不同用户不同产品的发展要求,进一步提高产品质量、降低消耗,为提高国际竞争力继续努力奋斗。

本书第一章由刘大华编纂,第二章由吴棟华编纂,第三章由张爱民编纂,第四章由李成国编纂,第五章由曹振纲编纂,第六、七、八章由程曾越编纂,第九章及附录一由鲍爱华编纂。

除了编审者付出辛勤劳动外,要特别感谢在生产和管理一线的科技人员在百忙中为本书提供了丰富的资料支持(见提供基础文稿人员名单)。

本书编辑出版,获得燕化公司合成橡胶事业部、齐鲁石化公司橡胶厂、巴陵石化公司合成橡胶事业部、锦州石化公司、兰州石化公司合成橡胶厂、上海高桥石化公司化工事业部、茂名石化公司化工事业部、中华化学工业有限公司、独山子石化公司乙烯厂、北京燕化公司研究院、镇江南帝化工有限公司、兰州石油化工研究院、山西合成橡胶集团有限责任公司、重庆长寿化工有限责任公司等协会成员单位的大力支持,在此深表感谢。

限于编辑技术水平,在资料的选裁、书稿的订正及最终文字加工等方面,难免有遗漏和不当之处,敬请读者批评指正。

《中国合成橡胶工业总览》编辑部

二零零五年十月

目 录

第1章 中国合成橡胶工业发展概况·····1	3.7 丁基橡胶·····116
1.1 概述·····1	3.8 苯乙烯类热塑性弹性体·····117
1.2 氯丁橡胶·····5	第4章 中国合成橡胶工业企业的发展历程和企业风采·····125
1.3 乳聚丁苯橡胶·····7	4.1 概述·····125
1.4 丁腈橡胶·····11	4.2 北京燕山石化股份有限公司合成橡胶事业部··126
1.5 顺丁橡胶·····13	4.3 中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂·····132
1.6 丁基橡胶·····19	4.4 吉林石化公司有机合成厂·····135
1.7 乙丙橡胶·····21	4.5 巴陵石化公司合成橡胶事业部·····140
1.8 苯乙烯类热塑性弹性体·····23	4.6 中华化学工业有限公司·····146
1.9 溶聚丁苯橡胶·····28	4.7 高桥石化公司化工事业部·····148
1.10 异戊橡胶·····32	4.8 兰州石化分公司合成橡胶厂·····151
1.11 其他合成橡胶品种·····35	4.9 茂名石化公司化工事业部·····155
第2章 合成橡胶工业生产装置·····44	4.10 大庆石化公司化工厂·····158
2.1 概述·····44	4.11 独山子石化公司乙烯厂·····160
2.2 丁二烯·····45	4.12 锦州石化公司·····162
2.3 苯乙烯·····58	4.13 重庆长寿化工有限责任公司·····163
2.4 异丁烯·····61	4.14 山西合成橡胶集团有限责任公司·····170
2.5 碳五分离生产异戊二烯·····63	第5章 工程咨询机构、科研院所、大专院校及公司简介·····177
2.6 三异丁基铝生产装置与丁基锂·····65	5.1 概述·····177
2.7 丁苯橡胶·····68	5.2 中国国际工程咨询公司·····177
2.8 顺丁橡胶·····72	5.3 中国石化咨询公司·····178
2.9 氯丁橡胶·····76	5.4 中国寰球工程公司·····179
2.10 丁腈橡胶·····79	5.5 中国科学院长春应用化学研究所·····181
2.11 乙丙橡胶·····81	5.6 中国石化北京化工研究院·····183
2.12 丁基橡胶·····83	5.7 中国石化集团兰州设计院·····184
2.13 苯乙烯类热塑性弹性体·····84	5.8 中国石化集团上海工程有限公司·····185
第3章 合成橡胶产品规格·····90	5.9 石油和化学工业规划院·····186
3.1 概述·····90	5.10 北京橡胶工业研究设计院·····186
3.2 丁苯橡胶·····90	5.11 中国石油化工股份有限公司北京燕山石化分公司研究院·····187
3.3 聚丁二烯橡胶·····98	5.12 兰州石化公司石油化工研究院·····188
3.4 氯丁橡胶·····102	
3.5 乙丙橡胶·····105	
3.6 丁腈橡胶·····110	

5.13 中国石油天然气股份有限公司吉林石化公司 研究院.....	189	附录一 世界合成橡胶统计及国际橡胶组织机构 简介	299
5.14 橡塑新型材料合成国家工程研究中心	191	附录二 中国合成橡胶工业协会章程.....	348
5.15 国家合成橡胶质量监督检验中心	191	附录三 中国合成橡胶工业协会成员名录.....	351
5.16 兰化胶乳研制中心	192		
5.17 锦州石化公司技术中心	193		
5.18 北京化工大学材料科学与工程学院.....	194		
5.19 大连理工大学化工学院高分子材料系	196		
5.20 青岛科技大学高分子科学与工程学院	196		
5.21 扬州大学化学化工学院	197		
5.22 青岛伊科思技术工程有限公司	198		
5.23 中国石油润滑油公司	199		
5.24 北京四华科技经济咨询有限公司	200		
5.25 北京海淀实华包装装备技术开发公司	200		
第6章 中国合成橡胶科技进步与科研成果汇编.....	201		
6.1 概述.....	201		
6.2 荣获国家级科技进步奖的项目和单位.....	201		
6.3 荣获省、部级科技进步奖(科技成果、科技发 明)项目和受奖单位	204		
6.4 荣获中国合成橡胶工业协会行业科技进步奖 项目及受奖单位.....	211		
6.5 国家专利	215		
6.6 合成橡胶行业年会及专业协作组年会优秀技 术报告题目	219		
第7章 中国合成橡胶行业活动记实	240		
7.1 概述.....	240		
7.2 行业活动概貌.....	242		
7.3 协会团队.....	256		
7.4 数字统计信息.....	260		
第8章 中国合成橡胶工业发展大事记	265		
8.1 概述.....	265		
8.2 大事记.....	265		
第9章 中国合成橡胶技术经济统计	279		
9.1 概述.....	279		
9.2 中国合成橡胶生产能力、产量与进出口量	280		
9.3 按公司合成橡胶生产能力.....	285		
9.4 中国丁二烯总生产能力与总产量.....	290		
9.5 按公司丁二烯生产能力与产量.....	293		
9.6 合成橡胶与丁二烯主要原料与公用工程消耗 指标.....	298		

第 1 章 中国合成橡胶工业发展概况

1.1 概述

我国合成橡胶的科研探索始于 20 世纪 50 年代初期,而工业化生产则从 50 年代末和 60 年代初期开始。1958 年在四川长寿建成的 2.0kt/a 氯丁橡胶生产装置和 1960~1962 年在兰州分别建成的由前苏联援建的 13.5kt/a 丁苯橡胶与 1.5kt/a 丁腈橡胶生产装置,标志着我国合成橡胶工业的创立。

回顾半个世纪以来我国合成橡胶工业的创业史,大体上经历了两个历史发展阶段。

1.1.1 全面科技攻关和自主开发阶段 (20 世纪 50 年代初至 80 年代初期)

(1) 氯丁橡胶

1951 年,原东北科学院(中国科学院长春应用化学研究所的前身)首先在实验室合成出以电石法乙炔为原料的氯丁橡胶。1953 年,该院在日产 20kg 的 100L 聚合釜扩试装置上制得通用型及苯溶性两种氯丁橡胶。与此同时,采用过硫酸钾为引发剂、脂肪酸皂为乳化剂的高温乳液聚合工艺,在进行了单体量为 100kg 的实验室扩大试验后,建成了 1t/a 的丁苯橡胶试验装置。1954 年,国家对科学院和工业部门的科研院所工作范围做出原则性分工的决定,于是 1955 年后,由沈阳化工试验所(化工部沈阳化工研究院的前身)继续进行了氯丁橡胶和聚硫橡胶的工业化开发研究。

1956 年,氯丁橡胶试验装置迁往四川长寿,并改建为月产 1t 的新装置;同期,丁苯橡胶试验装置迁往兰州并改建成以乙醇法丁二烯为原料的全流程扩试装置,聚硫橡胶则迁至锦西化工厂。上述三套装置的试验工作作为三种合成橡胶的工业化做了技术准备。

从 20 世纪 60 年代初到 80 年代初,在当时国内和国际环境条件下,我国对主要合成橡胶品种的生产技术进行了全面的科技攻关,力求独立自主地发展我国的合成橡胶工业。

1965 年,化学工业部首先围绕投产不久的氯丁橡胶组织了技术攻关。长寿化工厂在一年之内实现了一系

列的设备和工艺改造,试制成功非硫调节型氯丁橡胶、耐寒氯苯橡胶、粘接型氯丁橡胶及氯丁胶乳等新品种;在改造成功的基础上,大同与青岛的 2.5kt/a 的氯丁橡胶装置也于 1965 年和 1966 年相继建成投产。

(2) 丁苯橡胶

1965~1966 年,兰州合成橡胶厂采用兰化公司化工研究院的科研成果淘汰了从前苏联引进的以拉开粉为乳化剂的高温丁苯硬胶生产旧工艺,开始生产以歧化松香酸皂为乳化剂的低温丁苯软胶。该厂在随后的 10 余年间,又进一步改造了落后的聚合及后处理工艺设备,使丁苯橡胶的生产技术接近世界先进水平。

(3) 顺丁橡胶

从 1966 年起,在国家有关部、院、委(国家计委、中国科学院、化工部、石油部、第一机械工业部、高教部)的联合组织下,开始以顺丁橡胶为主,包括乙丙橡胶、丁基橡胶及异戊橡胶等品种的科技攻关会战。其中,顺丁橡胶乃是我国独立自主开发成功的代表品种。

20 世纪 60 年代初,中国科学院长春应用化学研究所及北京化工研究院先后分别开展了钴和镍催化体系合成顺丁橡胶的研制工作,发现采用镍系催化剂时,聚合的稳定性和聚合物的性能均优于钛系或钴系;中国科学院兰州化学物理研究所则在以钼系多元催化剂进行丁烯氧化脱氢制丁二烯的研究工作方面取得重要进展。在上述技术路线被确定为主攻方向并列入国家重点计划后,1965 年底,兰州化工研究院(即后来的兰化公司化工研究院,以下简称兰化院)首先建成 500t/a 丁烯氧化脱氢制丁二烯固定床及 30t/a 顺丁橡胶中间试验装置。此后,在锦州石油六厂也很快建成 6m³ 聚合釜为核心的千吨级顺丁橡胶中试装置。两个试验基地分别以苯和汽油为聚合溶剂的长周期聚合试验先后获得成功。1971 年 2 月,北京燕山石化公司合成橡胶厂以丁烯氧化脱氢制丁二烯为原料、以脂肪烃为聚合溶剂的 15kt/a 顺丁橡胶生产装置建成。随后集中全国技术力量再次攻关,解决了该装置丁二烯自聚物堵塔、聚合釜挂胶、污水

质量超标和橡胶质量不稳定等难题,使生产得以顺利进行;70年代后期和80年代初,又先后掌握了聚合系统微量水的控制、聚合釜结构的改进和大型化、溶剂回收工艺流程及凝聚釜和后处理设备的改造技术,在20世纪80年代后期,形成了具有中国特色并处于世界领先地位的顺丁橡胶生产技术。

我国是世界上研究开发稀土催化剂用于二烯烃聚合最早的国家,中国科学院长春应用化学研究所的科学家们为此做出了杰出的贡献。20世纪60年代初,他们开始探索稀土催化剂在丁二烯定向聚合中的应用,取得了突破性的进展。1964年,我国科技工作者在世界上首先公开发表了稀土催化体系 $YC_{13}-Et_3Al$ 用于丁二烯定向聚合的论文。70年代初,该所研制成功高活性的脂肪酸稀土和环烷酸稀土催化体系,1971年后与锦州石油六厂协作,在30L聚合釜模拟连续聚合试验装置和1.5m³釜的千吨级装置上进行了以环烷酸稀土三元催化体系合成顺丁橡胶的工业放大试验。结果表明:稀土体系聚合反应平稳,挂胶轻微,产品分子量较高,分子量分布较宽,具有较好的物理机械性能和加工性能。90年代后期,又围绕提高催化剂活性进行了改进。

(4) 乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶的科研开发

① 乙丙橡胶

在合成橡胶全面科技攻关中,乙丙橡胶、丁基橡胶和异戊橡胶的科研开发工作也都取得不同程度的进展。

1960年,北京化工研究院开始合成乙丙橡胶的研究,1962年建成50t/a扩试装置。1960~1965年期间,进行了非均相与均相催化体系、二元与三元共聚、常压与加压聚合工艺的研究,利用扩试装置还提供少量二元乙丙橡胶满足军工部门的需求。在科研取得阶段性成果的基础上,1972年在兰化公司合成橡胶厂建成2.0kt/a的半工业性常压聚合生产装置,采用三氯氧钒/倍半铝催化体系,以双环戊二烯为第三单体。1975年进行了联合技术攻关,引入加压聚合技术。1975~1977年,兰化公司合成橡胶厂又试产了用作油品黏度指数改进剂的低分子量二元乙丙共聚物。在此期间,长春应用化学研究所从事了合成乙丙橡胶的基础性研究,特别是在活化剂的作用、五九酸钒催化体系以及结构与性能相关性等应用性理论的研究。浙江大学在聚合反应、助剂影响以及聚合物分子结构的表征等方面也进行了一系列的研究。

② 丁基橡胶

1966年,兰州化工研究院开始淤浆聚合工艺合成丁基橡胶的实验室研究,1969年告一段落。因氯甲烷等原料问题一时难以解决,中试被搁置。1970~1977年,在

中国科技大学、山西燃料化学研究所等单位的合作下,开展了以三氯氧钒/倍半铝为催化体系,以加氢汽油为聚合溶剂,在-70℃聚合的连续溶液聚合的全流程试验,1973年在外冷式聚合釜中试装置上连续运转252小时,在此基础上完成了工业装置的预设计。但橡胶存在着收缩性较大影响加工的质量问题,虽经采用混合溶剂有所改善,但仍不理想。1978年,化工部决定恢复淤浆聚合工艺的开发并改造原于1965年建成的中试装置,1979年初,100t/a规模的中试装置建成,开始进行试验,同时还建成聚合釜容积为100L的冷模试验装置。1979~1983年期间,以聚合釜的稳定运转为中心,共进行了100余次的中间试验,并且根据概念设计的要求,按照工业开发的正规程序,全面开展了工艺、设备、工程、控制、分析测试以及加工应用的研究,并完成了万吨级丁基橡胶工业装置的技术经济评价。1983年,提出并着手实施中试装置技术改造方案,但后因上级主管部门决策变化,1983年5月停止试验工作。

③ 异戊橡胶

1965年,长春应用化学研究所开始钛催化体系合成异戊橡胶的研究,随后与吉林化工研究院(即后来的吉化公司研究院)合作进行了改性钛系异戊橡胶的放大试验,1970年开始转向性能更好的稀土异戊橡胶的合成研究,随后不久便建成100t/a的中试装置。经过10余次长周期运转试验,1975年完成中试和异戊橡胶里程试验;中试装置连续运转1500h以上,并在北京燕化合成橡胶厂的万吨级顺丁橡胶生产装置上进行了考核性试生产。

异戊橡胶和丁基橡胶用的单体异戊二烯,我国在60~70年代也进行了全面的研究。兰州、吉林、泸州、大连等地的研究单位先后从事过异丁烯和甲醛合成的二步法、一步法,乙炔丙酮合成法以及丙烯二聚法的生产全流程开发。此外,80年代,北京化工研究院完成了由裂解C₃馏分抽提异戊二烯的工业化开发,并与上海石化总厂合作建成了年处理量为25kt的工业试验装置。该装置投产后,为生产丁基橡胶和SIS提供了原料资源。

1.1.2 引进技术与国内开发相结合,合成橡胶工业生产快速增长阶段(80年代初以来)

在改革开放形势的推动下,20世纪80年代开始,引进国外先进技术及装置的步伐明显加快,以下是1980~2000年引进技术建成投产的合成橡胶装置。

表 1-1 1980~2000 年引进技术建成投产的合成橡胶装置

橡胶装置	引进国家及公司	生产能力(kt/a)	投产时间(年)	建设地址	备注
E-SBR	日本 JSR	80	1982	吉林省吉林市	现已扩大至 130kt/a
E-SBR	日本 Zeon	80	1987	山东省淄博市	现已扩大至 130kt/a
NBR	日本 JSR	10	1993	吉林省吉林市	
S-SBR	比利时 Fina	30	1997	广东省茂名市	多功能装置
LCBR	比利时 Fina	10	1997	广东省茂名市	多功能装置
SBS	比利时 Fina	10	1997	广东省茂名市	多功能装置
NBR	日本 Zeon	15	2000	甘肃省兰州市	
EPDM	日本 Mitsui	20	1997	吉林省吉林市	
IIR	意大利 PI	30	1999	北京市	

在这一时期,国内外、境内外合资建设合成橡胶生产装置的速度也明显加快,1986年,上海高桥石化-宝兰山公司 3kt/a 羧基丁苯胶乳装置建成;由台湾合成橡胶公司与有关单位合资建设的 100kt/aESBR 装置于 1998 年在江苏南通建成投产(2003 年扩大至 120kt/a);1986 年,上海高桥-宝兰山公司 20kt/a 羧基丁苯胶乳装置建成(现已扩大至 100kt/a);2003 年 10 月,江苏镇江南帝化工公司第一期工程完工,12kt/a 的丁腈橡胶装置投产。

80~90 年代,在大批引进装置投产之际,国内在锂系合成橡胶和乳聚橡胶等领域的科技开发工作方面取得了突破性进展。首先是苯乙烯类热塑性弹性体迅速实现工业化。兰化公司化工研究院率先于 1983 年在 7.3m³ 聚合釜中成功地进行了合成 SBS 的工业性试验。1984 年,岳化合成橡胶厂采用燕化公司研究院的中试技术首次进行千吨级工业试生产,填补了我国 SBS 工业化生产的空白。北京燕山石化公司研究院与岳化公司合成橡胶厂、北京化工大学、大连理工大学等单位合作,用 10 年左右时间完成了合成 SBS 的基础研究和工业化成套技术的开发,1989 年,我国第一套 10kt/aSBS 生产装置在岳化合成橡胶厂建成,1990 年投产。以后经多次改造扩建,2001 年,生产能力达到 100kt/a,2004 年达 120kt/a。采用燕化公司研究院开发的技术于 1993 年又在燕山石化公司合成橡胶厂建成了 20kt/aSBS 装置,后来又将其扩大至 90kt/a。90 年代中期,燕化公司研究院还完成了溶聚丁苯橡胶的工业化技术开发,并于 1996 年建成

30kt/a 的生产装置。此外,岳化合成橡胶厂还在 2000 年建成规模为 1kt/a 的 SIS 生产装置。80~90 年代,锂系合成橡胶的开发与工业化是继顺丁橡胶之后,我国在合成橡胶领域又一项重大技术开发成果,其中 SBS 合成技术曾向意大利和我国台湾出口。

20 世纪 80 年代中后期至 90 年代初,在中石化总公司的组织下,兰化院与兰化合成橡胶厂、北京化工大学及有关科研设计院所合作,开展了消化吸收和创新引进乳聚丁苯橡胶技术的研究以及新品种的开发,促进了我国 ESBR 生产技术的提高。与此同时,吉化公司有机合成厂和齐鲁石化公司橡胶厂对引进的 ESBR 生产装置也进行消化吸收和多次创新改造,开发新牌号,使产品质量和产量有了大幅度的提高。

同期,合成胶乳的科研开发工作也比较活跃,生产能力有了很大的提高。兰化院于 1963 年即首先研制了 SBRL-50 丁苯胶乳,1983~1985 年期间,又在较短时间内采用均相成核和高温聚合技术,试制成功造纸和地毯专用羧基丁苯胶乳,随后在兰化合成橡胶厂建成 2kt/a 生产装置。1990 年,齐鲁石化公司橡胶厂采用兰化技术,建设 10kt/a 羧基丁苯胶乳生产装置。1986 年,上海高桥石化公司化工厂与加拿大宝兰山(POLYSAR)公司合资建设 3kt/aXSBR 生产装置,1988 年,宝兰山公司新建 20kt/a 装置并将该生产装置转让给德国巴斯夫(BASF)公司后,更名为上海高桥-巴斯夫分散体有限公司,经几次改扩建,总生产能力已达 200kt/a,成为大陆目前最大的丁苯胶乳厂。

为了配合国内造纸工业的迅猛发展,进入 21 世纪以来,以羧基丁苯胶乳为代表的合成胶乳生产有了大幅度的增长。2003 年全国合成胶乳(以总固体含量 50%左右计)总生产能力估计在 500kt/a 左右。

改革开放 20 年来,我国合成橡胶工业生产有了跨时代的飞跃,除异戊橡胶外的主要胶种都具有工业生产规模,其中镍系顺丁橡胶、乳聚丁苯橡胶和苯乙烯类热塑性弹性体无论生产规模还是技术水平均达到世界先进水平;在消化吸收引进装置生产技术(如乙丙橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶)方面也富有创新成果;另外,我国已拥有独立研究开发合成橡胶新产品、新技术的能力,稀土催化体系顺丁橡胶、粉末橡胶、锂系多品种橡胶、新型热塑性弹性体等已陆续实现工业化生产。

根据中国合成橡胶工业协会(CSRIA)统计,我国目前合成橡胶及苯乙烯类热塑性弹性体的大型骨干企业共 15 家,2004 年生产能力已达 1282.5kt/a(包括南帝),产量达 1235kt 以上(包括 SBS,不包括合成胶乳及特种

合成橡胶)。从 1960 年至今,合成橡胶生产能力和产量的年均增长率一直保持在 10%以上,其中近 10 余年来的增长尤为迅速,2004 年的产量相当于 1990 年产量的 4 倍以上。1960~2004 年,我国合成橡胶生产能力与产量增长情况见表 1-1;各主要胶种产量增长情况见表 1-3。

表 1-2 我国合成橡胶生产能力与产量

单位:kt

年份	生产能力	产量
1960	15.5	3.6
1970	40.0	24.1
1980	120.0	121.7
1990	355.8	299.3
2000	1059.5	764.3
2004	1282.5	1235.4

表 1-3 1960-2004 年我国主要合成橡胶品种的产量

单位:kt

胶种	1960 年	1970 年	1980 年	1990 年	2000 年	2004 年
SBR ^①	3.37	12.55	36.23	167.24	291.30	467.42
BR ^②	--	9.25	73.21	106.87	288.69	397.65
CR	0.24	2.30	7.78	18.28	29.75	30.70
NBR	--	--	4.45	4.32	8.56	32.17
EPR	--	--	0.07	0.2	7.50	21.76
IIR	--	--	--	--	4.06	3.0
SBS	--	--	--	2.38	134.47	248.14

① 1997 年以后含 S-SBR

② 1997 年以后含 LCBR

经过近半个世纪的发展,我国已经进入世界合成橡胶生产和消费大国行列。2004 年我国合成橡胶生产能力与产量均位居世界第三位(次于美国和日本),合成橡胶消费量居世界第一位。但是目前仍然存在产品品种牌号少、部分产品生产技术水平偏低、产品供需矛盾仍较大等问题,1995 年以来,国产合成橡胶在国内市场的自给率仅为 60%左右。另外,合成橡胶生产企业与上下游

企业联系合作尚不够紧密;合成橡胶领域的一些前沿性科学技术也掌握得不够;产品在国际市场所占份额太小。为此,我们一定要坚持可持续发展方针,强化宏观调控,进一步调整产品结构,优化资源配置,加大科技开发力度,开拓创新,使我国的合成橡胶工业在国际市场中赢得应有的地位。

1.2 氯丁橡胶的科研开发与工业化

氯丁橡胶是研究开发较早的一种合成橡胶,1931年由美国 Du Pont 公司开始试生产,次年以商品名 Duprene 问市。美国 Du Pont 公司垄断氯丁橡胶市场近30年,直到20世纪50年代末,其他一些国家才陆续生产氯丁橡胶。

在国内,氯丁橡胶是研究开发最早的合成橡胶品种。中国科学院长春应用化学研究所于1950年即展开了氯丁橡胶的科研工作。1958年8月,我国第一套规模为2kt/a的氯丁橡胶生产装置于四川长寿建成;1965年和1966年,又在山西大同和山东青岛先后建成2.5kt/a的氯丁橡胶装置,后者于1998年停产。40余年来,各厂进行了大量的技术改造,技术水平和生产能力均大幅度提高,目前总生产能力已达53kt/a。

1.2.1 建国初期的科研工作

中国科学院长春应用化学研究所(以下简称应化所)于1950年6月首先开展氯丁橡胶的研制,当年12月28日,在实验室合成出氯丁橡胶样品。

氯丁橡胶单体——氯丁二烯的合成以电石法乙炔为原料,精制乙炔连续通过80℃的液相氯化亚铜催化剂,进行二聚反应生成乙烯基乙炔,继而与氯化氢加成生成氯丁二烯。氯丁二烯以过硫酸钾为引发剂,通过乳液聚合于40℃下聚合得到氯丁橡胶,产率可达70%以上。在实验室研究的基础上,于100L反应釜中进行了放大试验。

为了给工业化装置提供技术数据及适应国防工业的急需,1951年底建成20kg/d的中试装置,到1954年底,该装置共提供800余公斤的氯丁橡胶试产品。在此期间,沈阳化工研究院开展了合成氯丁橡胶的工业放大试验;1955年,四川长寿化工厂接收该中试装置,应化所从事氯丁橡胶的部分操作人员也于1956年调往四川长寿参与工业装置的筹建工作。

1.2.2 氯丁橡胶工业装置的建设及其技术改造

1955年,在氯丁橡胶中试的基础上以及前苏联专家的指导下,由化工部化工设计院开始进行2kt/a的以电石法乙炔为原料制取氯丁橡胶的生产装置设计;1957年7月15日,建设工程破土动工,1958年8月建成,11月14日生产出氯丁橡胶。这也是我国最早生产的合成

橡胶。但限于当时的生产技术水平,产品合格率低,橡胶的电石单耗高达7~8t,生产难以为继;化工部于1965年召开了“氯丁橡胶技术攻关座谈会”,随后组织全国有关科研、设计、生产等11个单位齐集长寿化工厂开展科技协作攻关。经过一年多的努力,采用一些重大的科研开发成果,对生产流程进行了有效的改造;如改造了乙烯基乙炔反应塔;将乙烯基乙炔精制流程的原解吸塔、脱乙炔塔、蒸馏塔及精馏塔四塔系改建成单一的解吸-精馏塔;改造了乙炔二聚反应塔,提高了催化活性;改造了反应气的冷却、吸收塔,用直接水冷塔代替原有的列管式冷却塔,将原常压填料吸收塔改为加压内冷筛板塔,并以二甲苯取代氯化苯作为吸收剂,使冷却和吸收效率大大提高;筛选出氯丁二烯用的高效阻聚剂取代原来的木焦油并改造了精馏塔系等等,从而使精馏塔的运转周期由7天延长到3个月;氯丁橡胶一级品率提高到近90%,电石单耗降至3.24t;全厂实现扭亏为盈。在技术攻关过程中,先后开发出以调节剂丁作为分子量调节剂的非硫调氯丁橡胶LDJ-230、氯丁二烯与苯乙烯共聚的结晶性较低的耐寒氯丁橡胶、粘接型氯丁橡胶LDJ-240、通用型氯丁胶乳、浓缩氯丁胶乳(附聚法)等新产品。与此同时,还显著改善了操作条件,减少了环境污染。长寿化工厂在技术攻关成果的基础上对原生产系统进行了全面的改造,1973年,该厂氯丁橡胶实际生产能力突破设计,达到7kt/a。

1960年,中国人民解放军总后勤部在山西大同兴建我国第二座氯丁橡胶生产厂,代号为414。一期工程规模年产氯丁橡胶2500t。1965年7月26日开始试生产。1966年,青岛化工厂也建成了同等规模的氯丁橡胶生产装置。

20世纪70年代以来,各生产厂进行了大量的技术改造,主要有以下方面:

① 聚合釜的大型化和密闭化 70年代初开始聚合釜的改造工程,将原1.5m³敞开式聚合釜改为7.3m³密闭式聚合釜,配以调速搅拌和仪表控制;改善了劳动条件,提高了产品质量。

② 氯丁二烯精馏塔的改造 1973年,氯丁二烯精馏塔由填料塔改为筛板塔,运行周期大大延长,操作人员的劳动强度大大减轻。1986年,进一步改进氯丁二烯精馏塔的操作条件。真空度由600mmHg提高至660mmHg,釜底温度由90℃降至70℃。减轻了釜底形

成的聚合物的堵塞状况,延长了塔的操作时间。

③ 污水水质达标 1973年9月,山西省化工厂在国内首次完成日处理8000t氯丁废水的化学、生物两级处理的设计,1977年10月正式投入生产,使污水总排放口水质达到国家排放标准。

④ 氯丁胶乳闪蒸法脱气 从1973年开始,山西省化工厂经过“管式法”模拟试验、“循环脱气法”试验、“真空闪蒸单程脱气法”试验等研究探索,1983年,氯丁胶乳闪蒸法脱除残留单体技术实现工业化,胶乳中单体残留量由原来的4%~5%下降到0.5%~1.0%,单程脱气效率稳定在95%左右,环境空气中氯丁二烯含量下降近99%。不仅降低了单耗,提高了成品胶的内在质量和贮存稳定性,而且减少了空气污染,减轻了污水处理的压力。

⑤ 采用冷冻转鼓后处理技术实现无盐凝聚 1986年,国内三家氯丁橡胶厂经过对国外多家公司的考察对比,分别从美国Du Pont公司引进一套已使用多年的年产能力1万吨的冷冻转鼓后处理装置,1988年建成试运转。经过多年的消化吸收改造,调整了一些品种的聚合配方和酸化等后处理工艺(例如黏结型LDJ-244及LDJ-232、LDJ-322等),改革了氧化-还原体系和抗氧剂以及终止剂体系,对引进设备进行了部分改进,大力推进了装置配件的国产化,最终使氯丁橡胶生产实现了无盐凝聚,产品的品质得到了根本性的提高,后处理生产用水大幅度降低;实际生产能力也于1994年达到设计指标。

⑥ 扩产改造 长寿化工厂于1988年立项,开始筹建年产1万t氯丁橡胶的新生产装置,1994年6月建成,12月化工试车;随后进行了部分设备厂房的改造,1995年6月进行第二次化工试车,逐步转入正常运行,1996年产量达到设计能力;后经几年的技术改造,新线生产能力已达18000t/a。2002年又对其老生产线进行了大修改造,总生产能力达到28000t/a。

1995年,山西省化工厂对生产线进行了国产化改造,氯丁橡胶年产量突破10000t。1996年进行15000t扩产技改,2001年再经25000t规模的产品重组改造,并于当年达标。

1.2.3 新产品的研制与新技术的开发

① 复合调节型氯丁橡胶 1970年山西省化工厂与成都工学院研制成LDJ-321(21型氯丁橡胶)混合调节型氯丁橡胶,用硫黄和调节剂丁复合调节分子量;产品贮存稳定性优于GNA型(即硫调型),加工性优于

W型(即非硫调型)。1975年11月1日工业化。

② 无苯终止剂 1974年研究成功无苯终止剂。即将终止剂通过研磨的方法制成悬浮液,代替以苯为溶剂制作的终止剂。山西省化工厂和长寿化工厂先后用其取代有苯终止剂,取得良好的终止和防老化效果。例如用于非硫调节氯丁橡胶LDJ-230的生产,产品门尼值波动较小;在干燥过程能克服有苯终止剂橡胶的胶带发软、粘网等缺点;可大大改善操作环境。

③ 非污染型氯丁橡胶 1979年后,长寿化工厂、山西省化工厂与青岛化工厂相继对非污染型氯丁橡胶进行了研究。研制成功GNA及21型非污染性氯丁橡胶。经过对多种抗氧剂的考察,选定以264替代防老剂丁,解决了氯丁橡胶贮存和使用过程中的“变黑”问题,不仅解决了污染问题,而且不影响橡胶的抗老化性能,成品胶各项性能指标合格。

1979~1982年,非污染型氯苯橡胶(LBJ-210,LBJ-211)先后进行了小试和中试,确定了聚合配方及聚合工艺条件。该产品结晶度低,适用于耐寒制品及柔软制品,相当于国外S-40V或WRT型氯丁橡胶。

④ 水乳型氯丁胶乳 长寿化工厂于80年代初研制了LDR-503型水基氯丁粘接胶乳,是以松香皂为乳化剂的氯丁二烯阴离子乳液聚合物。由于不使用有机溶剂,因而毒性小,成本低,不燃烧,能够粘被水湿润的表面。可用于纸张、棉布、纤维、皮革、木材等的粘合;经过适当配合,也可用于橡胶、合成纤维等材料的粘合,能部分代替溶剂型氯丁胶黏剂,还可通过硫化来提高胶膜的粘结强度和耐日光、耐热、耐油、耐老化、耐化学药品等性能。

⑤ 耐寒氯丁橡胶及氯丁胶乳 长寿化工厂于1987~1988年进行了回收氯丁二烯生产中副产物二氯丁烯的试验,将其经氯化、脱氯化氢、精馏转化为2,3-二氯-1,3-丁二烯(DCBD);以DCBD作为氯丁二烯共聚用的第二单体,制备结晶度较低、结晶速度较慢的耐寒氯丁橡胶。共聚时采用复合型乳化剂,调节剂丁为分子量调节剂。所得橡胶的物理机械性能与Du Pont公司WRT型产品相当。1994年,又完成了氯丁二烯与2,3-二氯丁二烯-1,3共聚硫调节氯丁橡胶(DCR114,与Du Pont GRT类似)的研制。产品物化性能达到美国杜邦公司GRT技术指标,具有良好的抗结晶性和机械加工性能,生胶邵尔硬度在常温下小于40。另外于1979年研制了耐寒氯丁胶乳LDR-411。

⑥ 接枝型氯丁橡胶 1991年,山西省化工厂与北京化工学院合作研究氯丁橡胶与MMA乳液接枝改

性,1993年完成小试。1992年,长寿厂完成了可接枝型氯丁橡胶的研制,对原CR244的终止体系进行调整,改善了原有CR244的色泽,保证了粘接型氯丁橡胶的接枝能力。1997年,可接枝粘接型氯丁橡胶CR248工业化。

⑦ 易加工型氯丁橡胶 长寿化工厂和山西省化工厂都进行了该产品的研究开发,1994年实现工业化。易加工型氯丁橡胶是由门尼黏度较低的溶胶组分与门尼黏度较高的凝胶组分按一定比例充分掺合,然后按通常氯丁橡胶的生产方法进行凝聚分离、干燥。凝胶组分系通过氯丁二烯与交联剂共聚的方法合成,交联剂用量7~8份,交联密度大于 10×10^{-6} 。溶胶组分则通过氯丁二烯乳液均聚而得。溶液的門尼黏度在50以下,用量在51%~54%。所得胶料混炼容易,不粘辊;挤出压延性能好,速度比LDJ-230快50%;该胶以三乙撑二胺替代NA-22作为硫化促进剂,可达到硫化速度适宜,硫化胶物性也得到改善的目的。易加工型氯丁橡胶的各项实测性能指标达到日本EM-40技术标准。

⑧ 氯丁二烯-氯乙烯共聚弹性体 青岛化工厂与青岛化工学院合作,以氯丁二烯和氯乙烯预聚物共聚制得一种阻燃性橡胶,其中氯乙烯预聚物分子量大于16万,含量在10%~25%。共聚物的物理机械性能显著优于相应的共混物,而且具有很好的耐化学药品性、耐油、耐溶剂、耐热、耐臭氧老化、导静电以及特别优良的阻燃性及良好的工艺加工性能。

⑨ 氯丁橡胶与聚氯乙烯并用胶 采用乳液共凝聚的方法制取并用胶。PVC的用量以10%较好,这时可得到有较高拉伸强度和较小永久变形的共混胶,共混胶在收缩率、耐油性能、阻燃性能等方面比LDJ-230氯丁橡胶有所改善,生产成本有所下降。

⑩ 阳离子氯丁胶乳 碱性阳离子胶乳不仅具有酸性阳离子胶乳的耐热、耐老化、粘结力强等性能,而且具有工艺简单、不污染环境、使用方便等优点,能在较宽的pH范围内使用,与硅酸盐和沥青有较好的相

容性,可用于沥青、水泥、纤维的改性。1980年至1984年,长寿化工厂先后进行了LDR-501Y和LDR-502Y阳离子胶乳的研制,确立了中试配方和工艺条件。后者相当于美国Du Pont 950型、日本东槽LC-50型、日本电化LK-50型产品。

山西省化工厂也以过氧化氢为引发剂、采用阳离子和非离子复合型乳化剂以及复合型调节剂、选用适宜的pH稳调剂合成了性能类似的阳离子氯丁胶乳。

长寿化工厂和山西省化工厂都进行了阳离子胶乳的应用开发,包括阳离子氯丁胶乳沥青、阳离子氯丁胶乳水泥及阳离子氯丁胶乳在粘结方面的应用等。

⑪ 乙炔二聚反应NS-02新型催化剂的应用 1983年,南开大学与山西省化工厂合作进行NS-02新型催化剂研制,1984年8月实验室研制成功,1985年2月实现工业化。新型催化剂运行平稳,反应效果好,此项目获1985年国家科学技术进步发明三等奖。

⑫ 低毒溶剂的氯丁橡胶黏合剂 采用乙酸丁酯-丙酮-120#汽油-甲苯、环己烷-丙酮-甲苯或正己烷-丙酮-甲苯混合溶剂取代传统的苯、甲苯等芳烃溶剂,可配制出涂刷方便、溶剂挥发快、粘结强度高、通用性强且剥离强度符合HG/T2493-93标准的低毒型氯丁胶黏剂。

1.2.4 工业装置的特点及其与世界先进水平的比较

国内氯丁橡胶生产能力虽已达到一定规模,但在品种的系列化方面尚有差距。我国生产的品种有CR321、CR322、CR232、CR244、CR248、CR232EP、CR121、CR122、CR 50LK胶乳;与国外相比,尚缺耐寒氯丁橡胶、高门尼氯丁橡胶两个系列。

我国氯丁橡胶生产与世界先进水平相比,仍有相当大的差距,主要表现在单耗高,合成工艺比较落后,控制水平低,副产物回收及综合利用水平不高,设备运行周期短等。

1.3 乳聚丁苯橡胶

乳聚丁苯橡胶(E-SBR)是由丁二烯和苯乙烯经乳液共聚而成的弹性体,1933年在实验室首次制得,1937年在德国实现工业化,迄今仍是合成橡胶中牌号最多、生产能力和产量最大的品种。

我国在解放初期即开始研究E-SBR的合成技术,最初采用热法聚合工艺并建立了模试装置。1960年,兰

州化学工业公司合成橡胶厂引进前苏联技术建成的13.5kt/a的硬丁苯橡胶生产装置投产。1962~1964年,兰化公司化工研究院开发出低温丁苯聚合工艺,随后,兰化合成橡胶厂采用此项技术将硬胶生产工艺改造为软胶,使产品质量有了根本性的改观,以后通过一系列的技术改造,产量也大幅度增长。

1982年12月,由日本合成橡胶公司(JSR)引进的80kt/aESBR装置于吉林化学工业公司建成投产。随后经过大量的消化吸收和创新改造,实现了无盐凝聚、助剂国产化、提高聚合转化率、B线增产丁腈橡胶等,生产能力和技术水平都有很大提高。

1987年7月,由日本瑞翁(Zeon)公司引进技术的另一套80kt/a E-SBR生产装置在山东齐鲁石化公司橡胶厂建成投产。1997~1998年,通过改扩建,生产能力提高至130t/a,生产技术水平也有很大提高。

1996年,由台橡股份有限公司(TSRC)、日本丸红株式会社及江苏南通石化总公司合资组建的申华化学工业有限公司成立,年产100kt的E-SBR生产装置于1997年1月开工建设,1998年9月投产。

20世纪80年代中期,引进技术的国产化问题被提到重要议事日程。1987年3月,中石化总公司发展部下发了编制“消化吸收引进E-SBR生产技术可行性研究报告”的通知,当年由中石化合成橡胶技术开发中心、兰化公司及兰州化工设计院联合完成了“消化吸收E-SBR引进技术概念设计”,根据概念设计的要求,1989~1990年,由兰化研究院、北京化工大学、浙江大学等单位合作进行了“快速高转化”聚合工艺及相关工程技术的研究,并建成2kt/a的中试装置;2000~2001年,该项研究成果陆续应用于兰化合成橡胶厂的E-SBR装置,获得良好效果。

经过40余年的持续努力,我国E-SBR的生产技术已达到世界先进水平,生产能力和产量也跃上一个新台阶。目前年生产能力已达到425kt/a;2004年产量达到459.5kt,占当年国内(不包括台湾省)合成橡胶总产量的37.5%。目前不少生产公司正在计划扩大生产规模,近期生产能力将会进一步提高。

1.3.1 早期的科研探索与成果

1951年,原东北科学院(现中国科学院长春应用化学研究所)从乙醇、苯等基本原料出发,开展了E-SBR的合成研究工作。生化研究室同时开展了由粮食及农副产品制乙醇及2,3-丁二醇,进而制取丁二烯、苯乙烯的研究,目的是为合成丁二烯提供原料和新的合成路线。

丁二烯和苯乙烯共聚采用脂肪酸皂为乳化剂,叔十二碳硫醇为调节剂;聚合温度为50℃;聚合时间约10h;聚合转化率大于80%。

为了检验实验室的研究成果,1951年开始筹建包括采用列别捷夫法由酒精合成丁二烯、以酒精和苯为原料合成苯乙烯以及丁二烯与苯乙烯乳液共聚的E-SBR

扩试装置,设计规模为日产丁二烯20kg(采用MgO-Cr₂O₃-硅藻土催化剂),苯乙烯5kg,E-SBR20kg。

1954年,原东北科学院与当时的东北化工局设计公司合作进行了合成丁二烯和苯乙烯的扩大试验,丁二烯的单程收率达到22%,苯乙烯单程收率达25%。后因科研机构体制变化,扩试装置于1956年迁往兰州合成橡胶厂,并进行了相应的改造;在以后的一段时间内,该装置成为培养兰化乃至全国合成橡胶专业技术人才的重要基地。

1.3.2 工业装置的建设与技术改造

1.3.2.1 工艺技术改造

(1) 热法聚合工艺的改造

1960年投产的我国第一套E-SBR装置采用30℃聚合的热法工艺,这是国外30年代采用的工艺。20世纪40年代,人们发现降低聚合温度可显著改进橡胶的物理机械性能,随后又采用氧化还原引发体系解决了较低温度下聚合速度慢的问题;40年代末,低温(5℃)聚合工艺开始大规模在工业生产中应用。1962~1964年,兰化公司化工研究院和兰化公司合成橡胶厂几乎同时进行了以歧化松香皂(分别以钡和碘作催化剂)取代拉开粉为乳化剂,以过氧化氢二异丙苯取代过氧化氢异丙苯为氧化剂,以叔十二碳硫醇取代调节剂丁为调节剂,以FeSO₄·7H₂O-甲醛次硫酸钠-EDTA钠盐取代对苯二酚-亚硫酸钠-氨为活化剂的5℃聚合工艺试验。后经工业化试验,在1965年12月,将兰化合成橡胶厂的热法聚合工艺改造为冷法聚合工艺,改产丁苯软胶。松香歧化采用金属钡为催化剂的固定床。新工艺显著提高了聚合速度和工艺稳定性,大大改善了产品质量,解决了原来硬胶生产带来的环境污染问题。1976年,又将固定床歧化松香装置改造为悬浮床,并且改进了导热油的加热方式,保证了产品质量和聚合工艺的稳定性。

(2) 产品新牌号的开发

最初由前苏联引进的丁苯橡胶装置只能生产一种丁苯硬胶,为了适应市场需求,各生产厂都大力开发了适销对路的新牌号,目前已有10多个牌号投入生产。

兰化公司合成橡胶厂于1975年后大量生产丁苯充油胶SBR-1712;1993年5月试产SBR-1502;2001年进行了快速高转化配方下的SBR-1500和SBR-1502工业试验并生产出合格产品,2002年又开发了快速高转化配方的SBR-1778的生产技术,生产出合格产品。此

外,兰化于80年代后期和90年代初还在不同规模的试验装置上采用共凝聚法试产过高苯乙烯结合量的丁苯橡胶,主要用于制鞋。

华南理工大学和兰州石化研究院相继对粉末丁苯橡胶进行了研究,华南理工大学用共凝聚的方法制得粒径不大于1mm的粉末丁苯橡胶;兰州石化研究院则将共凝聚和流化床干燥相结合,研制出交联型和非交联型的粉末丁苯橡胶;兰州石化合成橡胶厂于2003年建成年产3000吨的粉末丁苯橡胶生产装置。

吉化有机合成厂丁苯橡胶装置引进时只有4个牌号,1985年开始研究绝缘丁苯橡胶SBR-1503的制备技术,1987年7月投产。1986年又开始低充油胶(充油15~20份)的研制,1988年,SBR-1706-5投入生产。

80年代末,吉化有机合成厂还研制了填充50份高芳烃油的SBR-1714,应用于轮胎、胶管、胶带和防震材料制品。

1992~1993年,吉化有机合成厂也采用共凝法研制了高苯乙烯橡胶,产品达到日本同类产品HS 860的标准,1995年完成中型试验。

齐鲁石化公司橡胶厂大力开发丁苯橡胶新牌号的工作始于90年代中期。1999年开始采用DIP引发体系合成SBR-1778的研究工作,2000年4月在工业装置上进行了工业试验。为了满足轮胎抗滑高性能化的需求,2000年1月开始ESBR-1721的研制,2001年7月进行了工业试生产。

为了适应环保的要求,齐鲁石化公司、申华公司都开发了不含亚硝基物的环保型丁苯橡胶。例如,申华公司于1999年推向市场的SBR-1500E和SBR-1712E。

(3) 高聚合转化率的研究

传统ESBR聚合工艺的单体聚合转化率为60%左右。为了提高生产强度,降低能耗,吉化有机合成厂在北京化工大学的协助下,于1983年9月,将聚合转化率提高到62%,1990年初又完成65%聚合转化率的大生产试验。

(4) 快速高转化技术的开发

80年代后期至90年代初进行的“消化吸收E-SBR引进技术”工作,在深入综合分析引进装置生产技术水平的基础上,将最终目的锁定在快速高转化,即在聚合时间 (10 ± 2) h内达到 $70\pm 2\%$ 的聚合转化率。

此项开发工作中石化总公司的组织下,从1987年开始,2001年结束。首先由兰化公司、兰州石油化工设计院和中石化合成橡胶技术开发中心编制了“消化吸收引进ESBR生产技术的可行性研究报告”及概念设

计,1989~1990年,由兰化公司化工研究院和北京化工大学分别承担SBR-1500、1502、1712、1778四个牌号的模试研究;由北京橡胶工业研究设计院负责产品物性测试和加工应用研究;由浙江大学承担聚合釜放大及聚合反应工程研究,提出聚合釜放大依据及聚合搅拌功率和搅拌形式;1991~1992年,兰化公司化工研究院承担建设的2000t/aE-SBR中试装置建成,1993年,开展了四个牌号的系列放大试验。中试结果表明,采用优选的聚合配方及工艺条件,在 $5\sim 7^\circ\text{C}$ 的聚合温度及 (10 ± 2) h的聚合时间内,聚合转化率可达 $70\pm 2\%$,可以得到门尼值为 52 ± 6 的合格橡胶。

在此基础上,2000年,兰化合成橡胶厂进行了工业生产前的试验验证,最终确定了工业化配方和工艺条件,并对工业装置进行了相应的改造。2001~2002年,先后进行了快速高转化的SBR-1500,1502,和1778的试生产,结果表明,聚合反应正常,温度控制平稳;聚合物脱气后的凝胶含量小于1%,成品胶凝胶含量与国内外同类胶相当。在维持高转化率运转条件下连续试生产50天后,闪蒸槽内只有少量凝胶;各种牌号的ESBR质量完全达到国家标准,而且橡胶的300%定伸应力值有所提高。

(5) 凝聚技术的改造

1983~1984年,吉化有机合成厂采用天津化工研究院研制的高分子絮凝剂TXD-63取代传统的硫酸-食盐进行了胶乳的凝聚试验,考察与比较了正反凝聚工艺。1985年2月,此项技术应用于工业生产装置后,橡胶收率可达99%以上,所得胶粒孔隙度大,结构疏松,比食盐-硫酸凝聚时易于干燥;另一方面,降低了橡胶中的灰分和杂质含量,减少了水、电、汽的消耗。与传统凝聚法相比,每吨橡胶可降低成本20余元。

参照国外先进经验,在采用TXD-63为主凝剂后,又试用季铵盐作为助凝剂;与不加助凝剂相比,凝聚SBR-1500胶乳时,絮凝剂用量可节省50%;凝聚SBR-1502胶乳时可节省75%;凝聚产生的胶粒松散,易干燥,并可减轻凝胶在凝聚装置上的挂胶现象。

以后的生产实践中发现,使用TXD-63絮凝剂仍存在用量偏大,胶粒发粘的现象。1984年底,在研究工作中发现多乙烯多胺(PA)对凝聚的效果更好。1986年初开始PA絮凝剂的立项及研究,当年完成小试并建成1500t/a的PA生产装置。1988年,PA应用于工业生产。与TXD相比,凝聚剂用量减少了50%,产品的平均挥发分降低了14.3%,胶粒更加疏松,脱水机电耗降低了51%;产品的物理机械性能和加工性能优异,胶料具有

焦烧时间长,硫化速度快;硫化胶的磨耗仅为使用 TXD 时的 27.6%,而且耐热老化性能优良。

兰化公司合成橡胶厂在丁苯橡胶投产初期采用氯化钙-醋酸凝聚体系,1965 年改为软胶配方后,凝聚改用酸-盐体系,用的是多盐高 pH 值的凝聚配方,橡胶中的松香皂只有 40%~60%被硫酸转化为有机酸,灰分含量也高。1968 年,凝聚体系采用氯化钠加硫酸的低盐低 pH 值的大颗粒凝聚方法。1986 年进行了无盐凝聚工艺的改造,开始使用高分子絮凝剂 TXD(CA)和稀硫酸配制成溶液在线加入胶浆中进行絮凝,使产品的灰分和皂含量下降,设备腐蚀状况显著改善,橡胶的定伸应力提高。1990 年,在凝聚系统加入预硫化剂-三烷基氯化铵,使丁苯橡胶的 300%定伸应力大幅度提高;随后也改用 PA 絮凝剂,进一步优化了凝聚工艺。

(6) 各种助剂的国产化和优化

20 世纪 80 年代,各生产厂先后实现了全部助剂的国产化。其中,吉化有机合成厂采用自行开发的技术于 1985 年建成年产 3000t 的二乙基羟胺(终止剂和阻聚剂)生产装置。

1976 年,兰化公司合成橡胶厂将聚合用电解质氯化钾以碳酸钠和氢氧化钠为沉淀剂进行精制处理,去除其中的钙镁离子等杂质,使聚合速度和胶乳的稳定性得以提高。

1989 年 9 月,吉化有机合成厂将开发的新型低毒防老剂 PPD-B 取代了原先使用的污染性有毒的防老剂丁(PPNA),同时解决了防老剂乳化效果差的问题。1993 年 11 月,又改用自行开发的新型防老剂 8PPD。1994 年后,兰化合成橡胶厂也更换了防老剂丁,先后改用 8PPD 及酚类抗氧剂。

1.3.2.2 设备和操作系统的改造

(1) 兰化公司合成橡胶厂

1996~1998 年,该厂将原 12m³ 小釜改为 30m³ 大釜,搅拌形式由框式改为布鲁马金式,同时采用湿法温度控制技术,控制仪表则采用压力串级调节。改造后,原 23 台小釜两条线变为 10 台大釜一条线,从而提高了聚合釜的生产效率。聚合系统还进行了调节剂和乳化剂的多点加入改造,仪表控制系统由体积计量改为质量计量,由常规仪表改为智能摩尔仪表。

与聚合相配套,1993 年,将碳氢相配料系统由分批配料改为连续在线配料,采用椭圆表和智能化仪表计算,按比例跟踪题解流量,大大提高了配料的精确度,确保了油相和水相比值的稳定。改造后的转化率由 70%提高到 90%。1998 年以来,又采用质量流量计逐步淘汰体

积流量计,减少了工艺的波动性。2002 年,将碳氢相使用的输送泵改为屏蔽泵,减少了泄漏,降低了检修和维修劳动强度。

碳氢相配料系统改造后,水相配料改为批量仪控制,提高了配料精度。1996 年,将稀释水相改为浓缩水相,浓缩水相与脱盐水在线混合,进一步提高了水相均一性。对于小流量的水相助剂也采用计量表跟踪碳氢相进行比例调节。另外,水相又实施除氧剂加入工艺,使聚合诱导期缩短 1.5~2h。1998 年,又采用降低水比措施(200 份减至 190 份),减少了污水排放,提高了生产能力。1998 年以来,采用质量流量计逐步淘汰椭圆流量计,二次仪表逐步改用智能摩尔表,提高了整体计量控制水平。

脱气系统从早期的板环塔改造为大孔径筛板塔,还进行了脱气塔泡沫捕集器、新脱气不停车切换、胶浆预热器加热方式的改造。通过这些改造,使脱气系统连续运转周期从最初的一周延长到目前的半年左右。脱气塔改造后,蒸汽用量减少,挂胶状况改善,脱气后的胶浆中游离苯乙烯质量份数从 0.5%降至 0.2%以下,显著地降低了苯乙烯消耗。另外,在脱气系统安装了煤油吸收装置,降低了丁二烯单耗。为了防止过氧化物生成,在气相中加入高效阻聚剂二乙基羟胺,大大减少了停车次数。2002 年,又进行了压缩系统不停车处理过氧化物的改造。

橡胶脱水干燥系统摒弃了投产初期使用的长网洗涤-挤压脱水-多层厢式干燥工艺。1976 年开始采用挤压脱水-膨胀造粒-单层厢式干燥-压块成型流程。1990 年,借鉴吉化、齐鲁经验,自行设计开发生产能力达 40kt/a 的单程厢式干燥器,脱水胶进入干燥器前,先经锤式碎胶机。改造后,橡胶挥发分含量降低,质量进一步提高。

此外,兰化对填充油系统也进行了改造,使装置能兼产 SBR-1712 和 1778。

(2) 吉化有机合成厂

该厂投产以来为提高产量、挖潜增效,进行了近百次的改造。1983 年首先进行了干燥箱节能调控改造,收到良好的节能效果。1997 年,两条生产线各增加一台聚合釜,使生产负荷由 138t/d 提高到 145t/d。1998 年 8 月,两条线各增加一台凝聚槽,改善了凝聚效果,减少了碎胶损失。2000 年和 2002 年,又先后进行了包装线和干燥箱的改造。

在生产过程控制方面,1985 年 5 月,采用 PB-700、PC-1500 计算机,对 300[#] 单体混料,500[#] 胶浆掺合进行