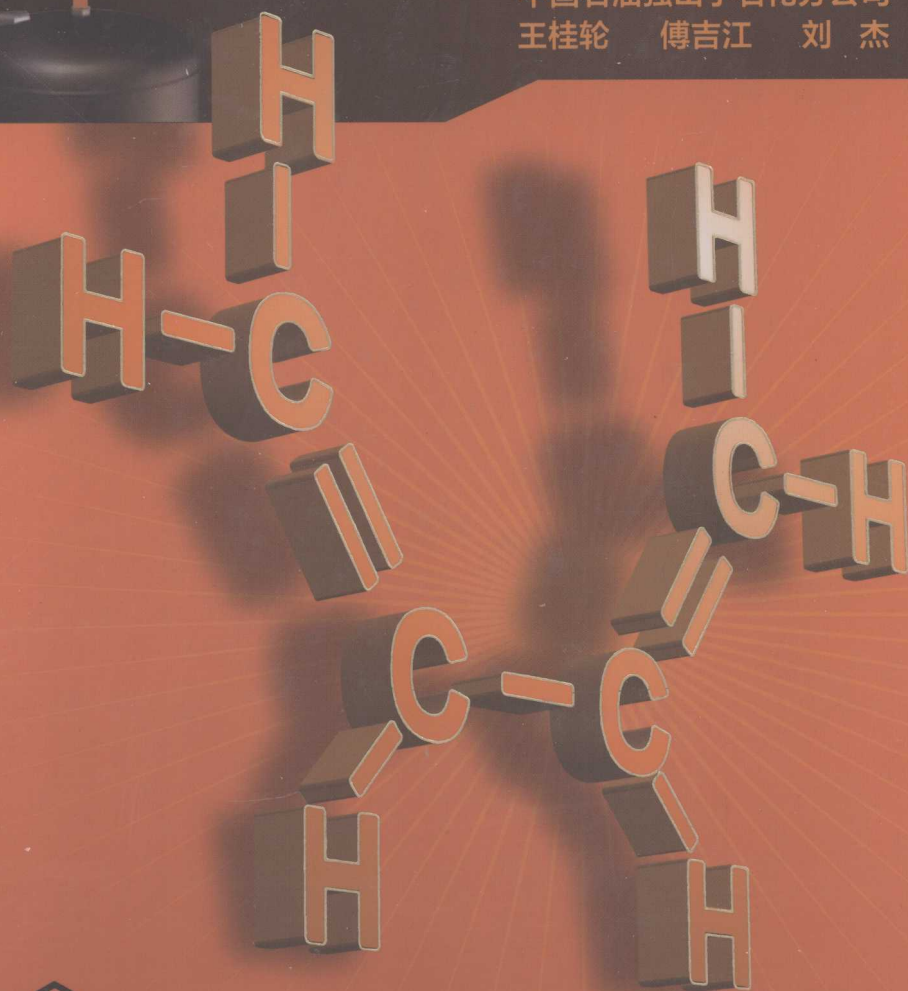


BUTADIENE POPCORN POLYMER
RESOURCE BOOK

丁二烯爆米花状 聚合物手册

国际合成橡胶生产商协会 (IISRP) 编

中国石油独山子石化分公司 组织翻译
王桂轮 傅吉江 刘杰 等 译



化学工业出版社

014005791

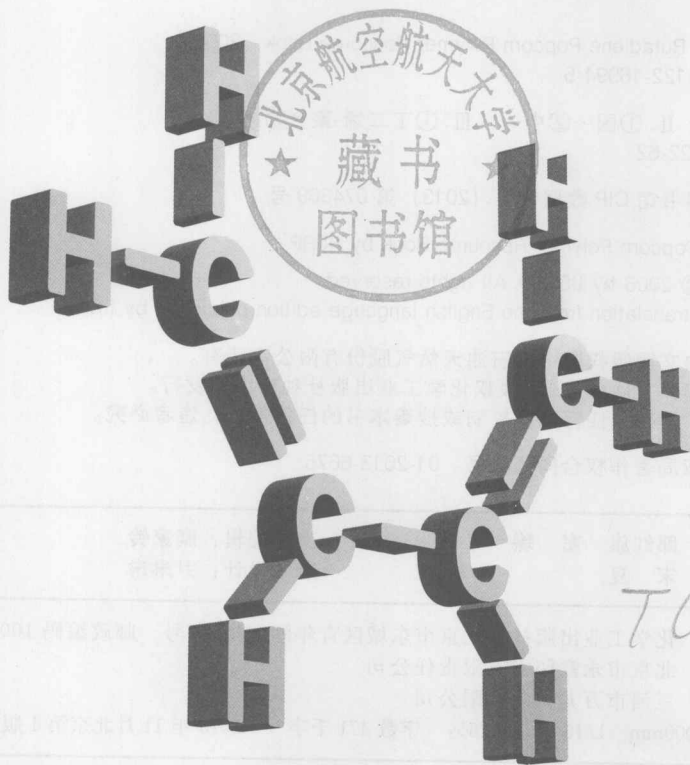
TQ221.22
01

BUTADIENE POPCOR POLYMER RESOURCE BOOK

丁二烯爆米花状 聚合物手册

国际合成橡胶生产商协会 (IISRP) 编

中国石油独山子石化分公司 组织翻译
王桂轮 傅吉江 刘杰 等 译



化学工业出版社



北航

C1692646

本书系统地介绍了丁二烯在生产、储运和使用等环节由于丁二烯爆米花状聚合物的产生所引发的安全危害,提供了丁二烯物料安全数据表、消防安全及紧急响应方面的有效措施。结合生产实际介绍了 Phillips 等化工厂的四起典型事故案例,同时提供了 Baker Petro-lite 等几家公司生产的丁二烯阻聚剂产品使用介绍。在技术论文部分详细介绍了丁二烯生产装置中爆米花状聚合物的反应与控制、模拟超压工艺容器的丁二烯综合性反应模型和泄压模型系统、丁二烯及其衍生物的爆米花状聚合物的反应特性、结垢环境中蒸馏塔的设计准则以及工业生产装置中氧化物对腐蚀、结垢、产品规格及安全的影响等诸多内容。

本书可供从事丁二烯及合成橡胶科研、生产、销售以及管理的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

丁二烯爆米花状聚合物手册/国际合成橡胶生产商协会编;
中国石油独山子石化分公司译. —北京: 化学工业出版社,
2013. 6

书名原文: Butadiene Popcorn Polymer Resource Book: 2006
ISBN 978-7-122-16994-5

I. ①丁… II. ①国…②中… III. ①丁二烯-聚合物-手册
IV. ①TQ221.22-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 074369 号

Butadiene Popcorn Polymer Resource Book by IISRP

Copyright © 2006 by IISRP • All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by IISRP.

本书简体中文版版权归中国石油天然气股份有限公司所有。

本书中文简体字版由 IISRP 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2013-6675

责任编辑: 郎红旗 窦 臻
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 康家铃
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 26½ 字数 471 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

序

丁二烯作为一种重要的有机化工原料，主要用于生产合成橡胶和 ABS。近年来，受到中东以及北美低成本乙烷裂解制乙烯的冲击，我国石油化工行业经营形势日益严峻。随着大量油页岩气（主要成分是乙烷）开采和利用，使丁二烯与乙烯产出比由 15.4% 降至 8.5%；加之汽车行业迅猛发展对合成橡胶需求大幅度增加，导致丁二烯市场相对短缺。2012 年丁二烯价格一度超过每吨三万元，丁二烯及合成橡胶成为我国石油化工行业赢利的大宗产品。丁二烯装置实现安全平稳生产对我国石油化工行业健康发展有着十分重要的意义。

丁二烯分子结构中有两个双键，其化学性质非常活泼，易燃易爆。在氧、铁锈以及含羰基等物质存在环境下，容易生成端基聚合物和过氧化聚合物等爆米花状聚合物。在适宜条件下，爆米花状聚合物极易发生链式反应，导致化学爆炸。文献上，国内外不乏重大安全事故的报道。因此，提高丁二烯安全生产，预防恶性事故发生是石化企业亟待解决的问题。

中国石油炼油与化工分公司对丁二烯安全平稳生产极为重视，在总结国内石化企业安全事故经验教训的基础上，制定并下发了“丁二烯物料生产储运安全管理规定”，编著出版了《丁二烯安全生产理论与实践》。通过各种渠道，借鉴西方国际大公司先进的技术标准、管理经验和安全做法，引进翻译出版了《合成橡胶手册》。2010 年再度与国际合成橡胶生产商协会 IISRP 合作，引进 *Butadiene Popcorn Polymer Resource Book 2006 version* 版权。IISRP 成立于 1960 年，拥有遍布全球的 40 多家会员单位。本书收集了 IISRP 会员单位丁二烯事故案例、应急预案以及工业生产指导性文件，首次向国内介绍 Shell、Dow 等著名公司的先进管理技术。

本书系统地介绍了丁二烯在生产、储运和使用等环节由于丁二烯爆米花状聚合物的产生所引发的安全危害，提供了丁二烯物料安

全数据表、消防安全及应急响应方面的有效措施。结合生产实际介绍了 Phillips 等化工厂的四起典型事故案例，同时提供了 Baker Petrolite 等几家公司生产的丁二烯阻聚剂产品使用介绍。在技术论文部分详细介绍了丁二烯生产装置中爆米花状聚合物的反应与控制、模拟超压工艺容器的丁二烯综合性反应模型和泄压模型系统、丁二烯及其衍生物的爆米花状聚合物的反应特性、结垢环境中蒸馏塔的设计准则以及工业生产装置中氧化物对腐蚀、结垢、产品规格及安全的影响等诸多内容。

本书具有较强的使用价值，可供从事科研、生产、销售以及管理的技术人员参考。希望本书的出版进一步推动国内丁二烯及合成橡胶的安全生产技术科学健康的发展。

中国石油天然气股份有限公司

徐福贵

2013 年 3 月 6 日

译者的话

中国石油天然气股份有限公司（以下简称中国石油）于 2002 年加入国际合成橡胶生产商协会 IISRP，结合国内石油化工生产经营的严峻安全形势，于 2010 年开始与 IISRP 谈判，历经 2 年最终达成合作协议。中国石油引进 *Butadiene Popcorn Polymer Resource Book* 英文版权，并组织翻译；化学工业出版社出版发行；中国石油独家享有该书中文版权。

本书基于 *Butadiene Popcorn Polymer Resource Book 2006 version* 英文版，按照协议中文版权仅限于前五章的内容。该英文版系非正式出版物，不仅收集了丁二烯爆炸案例、生产操作工业设计等指导性文件、应急预案以及爆米花状聚合物反应机理，还收录了大量的技术论文、专利和 PPT 幻灯片报告。第五章内容全部为 PPT 幻灯片报告，译者根据我国正规出版物出版规范要求，删除了 PPT 幻灯片报告等部分章节，最终中文版成稿包括第 1 章工业指导性文件、第 2 章工业生产事故、第 3 章工业应用和产品以及第 4 章技术论文等内容。

本书历经三年编译完成。在编译过程中，得到了中国石油天然气股份有限公司徐福贵副总裁的指导。中国石油独山子石化分公司提供全面支持和帮助，中国合成橡胶工业协会和中国橡胶工业协会给予指导和帮助。《丁二烯爆米花状聚合物手册》由王桂轮、傅吉江、刘杰负责全书的具体组织翻译和审定工作，其中第 1 章工业指导性文件由周兰负责翻译，第 2 章工业生产事故由杨爽负责翻译，第 3 章工业应用和产品由丁秀琴负责翻译，第 4 章技术论文由周兰、杨爽、丁秀琴三人合作完成翻译工作，傅吉江、杨丽芳对全书进行了统稿和审核。为保证本手册的内容质量，中国石油炼油与化工分公司组织专家进行了审稿。由于英文原版系非正式出版物，所以内容形式上存在很多不规范和不统一之处，中国合成橡胶工业协会的齐润通、张爱民、刘大华、冯志豪等老专家们下了很大工夫，

逐字逐句——校正修改，以上专家和领导为本书顺利出版付出了心血，在此一并表示感谢。

限于译者的理论水平和实践经验，书中难免有不妥之处，恳请广大读者批评指正。

译者的话

译者

2013年3月30日

介绍

前言

Foreword

《丁二烯爆米花状聚合物手册》由 IISRP 于 1995 年首次出版，IISRP 是国际合成橡胶生产商协会的简称，是一家国际性的合成橡胶生产行业协会。本手册以活页的形式编辑成册，从丁二烯的生产、储运和使用等方面介绍了丁二烯爆米花状聚合物所产生的安全危害。该手册旨在向读者提供一本有关丁二烯爆米花状聚合物的普及读物，从而提高丁二烯处理的安全性。

2005 年 8 月，本手册的硬拷贝文件已转成电子版 PDF 文件，可进行 Acraboat 检索。与此同时，启动了一个由 IISRP 董事长在 2005 年周年大会批准通过的新项目，目的是为了能够随时对丁二烯爆米花状聚合物信息进行更新，特别是在发生了多次和丁二烯相关的事故之后。该项目由协会技术/运作委员会执行，得到了项目顾问和编撰人员 Robert Richmond 的大力协助。更新的内容不仅涵盖了由 IISRP 所做的行业调查，还有从文献资料和互联网检索到的二次信息。

2006 年更新的手册有两个版本：一个供 IISRP 成员使用，另一个用于普及公众教育。成员版只供 IISRP 成员分享，非成员版不包括调查结果和某些保密信息，但会通过 Yahoo 网络销售的形式对公众开放。



简介

《丁二烯爆米花状聚合物手册》由 IISRP（国际合成橡胶生产商协会）美洲区技术/运作委员会设计编制。IISRP 是国际性合成橡胶生产行业协会组织，大约由四十家公司组成，其成员生产的合成橡胶约占全世界合成橡胶总量的 90%，是主要的丁二烯用户。

《丁二烯爆米花状聚合物手册》第一版于 1995 年 6 月出版。第二版正在出版准备阶段，除了增添新的内容外，还采用了光学字符识别软件（OCR）等现代电子技术。与第一版相比，第二版的版式和版面都有较大改进，实现了对原硬拷贝形式保存的旧文件内容的电子复制的功能。

丁二烯是一种化工原料，在全世界广泛用于各种化工产品和合成橡胶的生产。和所有危险化学品一样，必须采取预防措施以确保丁二烯的生产安全。本手册的主要内容就是探讨丁二烯的安全处理和爆米花状聚合物的控制措施，旨在向读者提供一本综合性的有关丁二烯爆米花状聚合物的普及读物，以提高丁二烯的安全处理水平。

现代工艺的其中一个成功之处就是能够对爆米花状聚合物进行识别，并找到了攻克它的方法。20 世纪 40 年代、50 年代的一个工作难题——爆米花状聚合物的预防和处理已得到了研究人员的充分认识，并且实施情况良好，但是探索新的预防和控制方法一直没有停止。

如今，曾经做过爆米花状聚合物识别、预防和处理培训的技术工人由于退休、公司合并等原因逐渐离开其工作岗位，使得对丁二烯爆米花状聚合物方面取得的工作进展又退回到了几十年前的状态。此外，以前可行的处理爆米花状聚合物的规章制度、措施、建议或方法现在已变得不可接受。

技术和运作委员会正在致力于将这些难得的、宝贵的爆米花状聚合物知识在其失传之前传授给下一代的工程师、安全总监和车间

工人们，使其在不需付出安全事故代价的前提下就能全部被大家所认识。

该手册拟在为工厂中负责爆米花状聚合物的检测，事故预防、消除和处理的人员提供帮助。协会为用户提供此手册是希望它能预防人员伤亡、社会或环境损害事故的发生，除此之外，协会将不承担任何责任。

手册中的信息来源广泛：例如学术研究、政府资助的研究项目、工业实践经验、文献资料评论及列举的参考资料等。本手册汇编的稿件是由行业内多个公司的员工提供的，这些公司大多数是国际合成橡胶生产商协会（IISRP）的成员。

技术/运作委员会在此感谢项目顾问和编者 Robert Richmond 先生，感谢他在本手册的资料收集和评估工作中花费的大量心血和时间。

编者寄语

对任何主题我们都可以从互联网上获得大量信息，但所获得的信息质量和有用性差异很大，这种情况也会在本项目中出现。

为了收集该手册中的信息，我们于 2005~2006 年期间拟定了“丁二烯爆米花状聚合物”关键检索词，在互联网上进行了几个月的信息检索。大部分的有用信息是通过二次检索、电话和电子邮件进行后续咨询后获得的。

所有从互联网上获得的信息都被认为是准确的，但是我们不能保证该信息的绝对准确和完整。该手册中的信息不应被视为是处理“爆米花状聚合物”所有问题的参考大全，它只是一些选编的信息，丁二烯加工方面的专家将会发现这些信息对预防“爆米花状聚合物”的形成以及了解形成的“爆米花状聚合物”对工艺、设备的影响非常有用。由于 1995 年版并没有被新版取代，所以此版本应与 1995 年版本一起使用。

成员版

该手册公共版选用的内容除了采用互联网检索外，还采用了在各成员公司中通过调查收集到的有用信息。

首先由编者和国际合成橡胶生产商协会的员工 AS TOC. Leon Loh 制定了成员调查问卷，然后将这些问题排成 Excel 电子表格，并通过电子邮件发给所有成员。收回的问卷经过汇总、整理，将回答者的身份删去后，用一个数码进行代替。

总共发出 60 份调查表，收到 22 份答复。第 7 章列出了所有已编码的答复。

根据问题编号，我们将各个问题的答复进行汇总并制成表格，然后将这些答复复制到每个表格中，在复制过程中没有对拼写或其他类似错误进行过更正。

两个回答者（AS09 和 FES02）使用了调查表的草稿形式，与最终的形式有很大不同。我们尽可能地按照新表格中的类似问题对答案进行了制表。

编者 Robert K. Richmond

2006 年 8 月

第 1 章 工业指导性文件

/ 1

1.1 丁二烯原料的安全处理和存储	/ 2
1.1.1 丁二烯的产品管理	/ 2
1.1.2 简介	/ 3
1.1.3 丁二烯原料的特性、组成和测试方法	/ 3
1.1.4 丁二烯原料的取样、处理和运输	/ 5
1.1.5 丁二烯原料的储存	/ 9
1.1.6 意外溢出、火灾和健康信息	/ 17
1.1.7 运输信息和管理规定	/ 23
1.2 丁二烯产品管理指导手册	/ 25
1.2.1 法律告知	/ 25
1.2.2 致读者	/ 26
1.2.3 手册的宗旨及使用	/ 27
1.2.4 有关产品管理的信息和责任管理	/ 27
1.2.5 责任管理的指导原则	/ 27
1.2.6 管理实践中的产品管理规范	/ 28
1.2.7 《丁二烯产品管理手册》的版本变更历史	/ 29
1.2.8 化学品识别、生产和使用	/ 29
1.2.9 健康及环境危害	/ 50
1.2.10 规章概述	/ 52
1.2.11 装卸、运输及储存	/ 56
1.2.12 消防安全及紧急响应	/ 78
1.2.13 术语、缩写及机构表	/ 82
1.3 丁二烯物料安全数据表	/ 85
1.3.1 含丁二烯的非可燃气态混合物物料安全数据表	/ 85
1.3.2 粗丁二烯物料（稳定的）安全数据表	/ 100
1.3.3 混合 C ₄ 产品物料安全数据表	/ 113

第2章 工业生产事故

/ 127

- 2.1 美国德克萨斯州菲利普斯化工厂爆炸事故 / 128
- 2.2 美国德克萨斯州 Ameripol Synpol 化工厂事故 / 136
- 2.3 法国拉瓦拉 Naphtachimie 化工厂事故 / 137
 - 2.3.1 事故表现和结果 / 139
 - 2.3.2 事故根源和相应情况 / 140
- 2.4 澳大利亚西部凯诺斯化工厂事故 / 143

第3章 工业应用和产品

/ 145

- 3.1 化学处理和工艺 / 146
 - 3.1.1 烷基胺 (Alkyl Amines) 化学品公司 DEHA 产品应用 / 146
 - 3.1.2 Baker Petrolite 公司 POLYFREE® 产品应用 / 147
 - 3.1.3 纳尔科公司生产的工艺防垢剂 / 167
 - 3.1.4 日本瑞翁 (ZEON) 公司的丁二烯回收工艺 / 169
- 3.2 阀座材料 / 172
 - 3.2.1 运行成功的丁二烯和苯乙烯装置 / 172
 - 3.2.2 E 型阀座 / 173
 - 3.2.3 专业应用 / 177
- 3.3 专家信息 / 178

第4章 技术论文

/ 179

- 4.1 丁二烯生产装置中爆米花状聚合物的控制 / 180
 - 4.1.1 序言 / 181
 - 4.1.2 概述和结论 / 182
 - 4.1.3 1,3-二烯烃的化学性质 / 191
 - 4.1.4 聚合物性质 / 194
 - 4.1.5 聚合机理 / 202
 - 4.1.6 自由基、过氧化物和聚合反应引发 / 217
 - 4.1.7 聚合反应阻聚剂和脱活作用 / 223
 - 4.1.8 金属钝化 / 234

4.1.9	讨论	/ 235
4.1.10	参考文献	/ 239
4.2	模拟超压工艺容器的丁二烯综合性反应模型	/ 240
4.2.1	概述	/ 240
4.2.2	1,3-丁二烯的热二聚反应/三聚反应以及逆反应动力学	/ 242
4.2.3	1,3-丁二烯的自由基聚合反应	/ 253
4.2.4	聚丁二烯“橡胶”状聚合物的热异构化、交联环化和分解	/ 270
4.2.5	丁二烯爆米花状聚合物	/ 276
4.2.6	丁二烯爆米花状聚合物的热异构化反应、交联反应和分解反应	/ 286
4.2.7	数字模拟计算机程序	/ 293
4.2.8	物理特性模型	/ 293
4.2.9	前期工作	/ 293
4.2.10	鸣谢	/ 293
4.2.11	参考文献	/ 294
4.3	装置的最后一道防御系统——泄压系统	/ 297
4.3.1	序言	/ 297
4.3.2	背景	/ 298
4.3.3	什么是 Ragagep?	/ 299
4.3.4	泄压系统和泄压设备	/ 300
4.3.5	储罐泄压系统评估	/ 302
4.3.6	丁二烯的反应性	/ 303
4.3.7	反应性化学品的处理	/ 306
4.3.8	反应性化学品的保护运行要求	/ 308
4.3.9	结论和建议	/ 310
4.3.10	参考文献	/ 311
4.4	1,3-丁二烯与丁二烯衍生物的爆米花状聚合物的反应性	/ 312
4.4.1	序言	/ 313
4.4.2	实验	/ 314
4.4.3	结果和讨论	/ 323
4.4.4	总结	/ 357
4.4.5	参考文献	/ 358
4.5	结垢环境中蒸馏塔设计准则	/ 358

4.5.1	序言	/ 360
4.5.2	总则	/ 360
4.5.3	结垢的形成机理	/ 360
4.5.4	操作条件对结垢现象的作用	/ 362
4.5.5	减少结垢现象的措施	/ 363
4.5.6	案例研究	/ 367
4.5.7	结论	/ 377
4.5.8	参考文献	/ 377
4.6	烯烃装置中氧化物对腐蚀、结垢、产品规格及安全方面影响概述	/ 378
4.6.1	前言	/ 379
4.6.2	合格产品	/ 379
4.6.3	进料杂质调查	/ 380
4.6.4	甲醇——主要的氧化物问题	/ 380
4.6.5	氧化物的形成及反应	/ 381
4.6.6	源自乙烷和氧气的氧化物	/ 381
4.6.7	热蒸汽裂化烯烃	/ 381
4.6.8	来自热裂解反应的 CO 和 CO ₂	/ 381
4.6.9	碳酸	/ 381
4.6.10	常用化学名称及特性	/ 382
4.6.11	有机酸和水的 pH 值	/ 383
4.6.12	氧化物的形成	/ 383
4.6.13	氧化物和工艺化学品	/ 384
4.6.14	其他氧化物	/ 385
4.6.15	丙酮	/ 385
4.6.16	苯酚化合物	/ 386
4.6.17	叔丁醇	/ 386
4.6.18	发酵产生有机酸	/ 386
4.6.19	石油中的氧化物	/ 387
4.6.20	环烷酸	/ 388
4.6.21	丁二烯反应及结垢	/ 388
4.6.22	丁二烯过氧化物	/ 389
4.6.23	丁二烯“爆米花状”聚合物	/ 390
4.6.24	丁二烯热聚合物及结垢	/ 390
4.6.25	丁二烯结垢及脱丙烷塔设计	/ 390

