

影响顺丁橡胶生产装置运行的原因分析

中图分类号:TQ333.2 文献标志码:B

影响顺丁橡胶(BR)生产装置产品质量和运行周期的因素较多,本工作分别从丁二烯精馏系统自聚物的形成、生产设备腐蚀和聚合系统凝胶生成3个方面对BR生产装置运行周期的影响进行分析,并提出相应的解决方案。

1 丁二烯自聚

BR生产装置系统中由于原材料(己烷、丁二烯、催化剂)工艺处理、生产设备管线锈蚀、操作人员的不当操作等会引入微量氧、过氧化物、铁锈、水等杂质,导致丁二烯端基聚合物的生成。许多研究表明,过氧化物和活性氧是引发丁二烯爆米花状聚合物生成的主要诱因。丁二烯自聚物的生成严重影响丁二烯精馏系统的长周期运行,对生产安全造成了严重威胁。

通过大量的调查分析,发现丁二烯精馏系统出现自聚物的原因有以下几点。

(1)丁二烯精馏系统的设备管线死角不易清理干净,一旦有丁二烯自聚物生成,便会成为“活性中心”,从而引发丁二烯自聚。

(2)装置检修后运行时,亚硝酸钠和二乙基羟胺的二次化学清洗时间不够,清洗浸泡不彻底。

(3)丁二烯系统过滤器在清理后没有置换或置换不合格,造成系统中微量氧的残留。

(4)装置长期运行期间,系统中的微量水和铁锈引发丁二烯过氧化物发生分解反应。

(5)丁二烯精馏系统计量设备的不稳定造成阻聚剂TBC(对叔丁基邻苯二酚)加入量不足。

具体解决措施如下。

(1)在设备检修期间严格监管,将系统管线设备的死角清理干净,消除隐藏的“活性中心”。

(2)设备检修后投入运行前,严格执行亚硝酸钠和二乙基羟胺的化学清洗操作规范,保证清洗时间。

(3)系统内管线、过滤器在清理后投入运行前用氮气置换至微量氧含量合格,防止人为将氧气带入系统。

(4)针对丁二烯精馏系统,严格控制阻聚剂

TBC的加入量,定时化验分析浓度,对计量泵定期校验。

2 设备腐蚀

在镍系高顺式BR的生产过程中,三氟化硼乙醚络合物是聚合反应的3种催化剂之一,部分未参与反应的三氟化硼乙醚络合物与冷油中的游离水反应,生成氢氟酸和硼酸等酸性物质,造成生产系统设备管线严重腐蚀。氢氟酸是对金属和合金腐蚀最为严重的卤化物之一,属于电解质溶液,其与金属的反应过程在水溶液中进行,同时伴随有电子(离子)的迁移,是典型的电化学腐蚀过程。氢氟酸是一种能破坏不锈钢表面钝化膜的介质,一旦表面钝化膜遭到破坏,氢氟酸就能迅速腐蚀不锈钢的机体,从而使不锈钢设备及管线遭到破坏。

具体解决措施如下。

(1)降低硼剂用量。由于三氟化硼乙醚络合物是生成氢氟酸和硼酸等酸性物质、造成设备管线严重腐蚀的主要因素,因此在生产中降低三氟化硼乙醚络合物用量可有效减少腐蚀性酸的生成量。在生产操作时精确计量,优化铝硼加入比例,在保证转化率及产品质量的同时,尽可能降低三氟化硼乙醚络合物的用量,提高三氟化硼乙醚络合物的利用率,不但可以减少系统酸性腐蚀性物质的产生,同时也减少了三氟化硼乙醚络合物浪费,避免了设备管线的严重腐蚀,降低了企业的生产成本。

(2)加碱中和。BR生产装置的回收油系统设有加碱中和系统,一般采用填装了鲍尔环的碱洗塔,使形成的酸性物质与碱液在接触的过程发生中和反应,但由于存在油包水现象,酸性物质与碱液不能充分有效接触,中和效果较差,油中仍存在少量酸性物质。在设备运行过程中碱洗塔不能及时调整碱液浓度与酸碱接触效果,pH值过大或过小都会对生产设备管线造成慢性腐蚀,在生产中使用效果并不理想。

(3)增加胶罐尾气脱酸碱洗系统。目前国内多家炼化企业在BR生产装置中增加了胶罐尾气脱酸碱洗系统,通过生产对比证明高分子纤维膜的应用可有效解决酸碱中和时存在的油包水现象,

减少了设备的腐蚀,延长了装置运行周期。

3 聚合釜挂胶

挂胶问题一直存在于溶液聚合生产镍系BR过程中,若不及时解决将严重影响产品质量和装置运行周期。BR生产装置的工艺人员不仅在设备结构上采取了很多改善措施,而且在溶剂和配方上也进行了大量研究,但都无法从根本上解决BR聚合系统的挂胶问题。挂胶与凝胶生成量有关,当聚合釜有大量凝胶生成时,不仅聚合系统(釜壁、搅拌器、出胶管线)挂胶严重,而且伴有胶团生成,严重时将会堵塞出胶管线,导致釜间压差急剧增大或造成搅拌器电流不稳定,严重影响BR生产装置安全平稳的运行。因此,研究凝胶的成因是解决挂胶问题的关键。

影响凝胶生成的因素如下。

(1)原材料质量。原料丁二烯中的有害杂质(如炔烃)参与聚合反应,使聚丁二烯分子链增长的过程中发生支化、交联反应,生成凝胶。因此当丁二烯中炔烃含量高时,聚合系统挂胶加重。

(2)催化剂用量。生产中原料质量不稳定会造成聚合反应减弱、转化率下降,为了提高聚合反应强度而调整配方,当原料质量波动时未对配方进行及时调整,造成催化剂使用过量。此外,催化剂计量系统计量不准确也有可能使催化剂配方失调,将促进丁二烯凝胶的生成,造成聚合釜中凝胶含量增加。

(3)聚合系统加水量。生产中如果聚合系统进料含水量偏高或丁二烯加水过量,消耗了铝,将会导致铝硼比升高,造成聚合系统挂胶严重。

(4)聚合釜反应温度和速度。生产中如果聚合釜反应温度过高,丁二烯链转移的速度大于链增长速度,将会生成大量支链,导致胶液中凝胶含量增加。釜反应速度过快,转化率过高,也会导致催化剂分散不均、局部浓度过高,促使小胶团大量形成。凝胶在BR的工业生产中难以根除,只能通过采取有效措施降低凝胶的生成量,从而减少聚合系统挂胶,以提高产品质量、延长装置运行周期。

具体解决措施如下。

(1)提高原材料质量。在实际生产中,聚合挂

胶与原材料质量息息相关,必须严格控制原材料质量标准,定期采样分析。

(2)控制催化剂用量。生产中需要密切关注催化剂的计量情况,定期标定计量系统和校验催化剂的配置浓度。计量系统和催化剂配置浓度的准确性直接影响反应和产品质量。产生波动时尽量通过进料温度和丁浓(丁二烯在系统中的含量)来调节反应,避免生产中频繁调整配方,造成聚合反应的长期波动。

(3)控制聚合系统加水量。对丁二烯加水系统的流量时刻关注,及时根据聚合系统进料水值的变化调整加水量,防止过量的水消耗催化剂,造成凝胶的生成。

(4)控制聚合釜反应温度和速度。将聚合反应温度严格控制在指标范围内,不可频繁波动,调节反应采用平和的操作,严防反应温度忽高忽低。釜的转化率不可太高,防止局部催化剂分散不均匀而造成胶团的生成。

4 结语

在BR的实际生产中,由于设备的长周期运行或外在原因造成装置非受迫性停运是不可避免的,通过减少和控制由于丁二烯精馏系统自聚、凝聚系统设备腐蚀和聚合系统挂胶而造成的受迫性停运,延长BR生产装置运行周期是可以实现的。通过采取上述切实有效的防范措施,从工艺和设备两方面减少和控制了装置受迫性停运。从BR长远发展上看,必须立足技术改造,从根本上消除装置运行周期短的弊端,使BR生产装置实现质量最佳化、产能最大化、效益最优化。

(中国石油四川石化有限责任公司 朱海亮)

佳通为两款GT子午线轮胎提高保修里程

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年4月4日报道:

佳通轮胎集团已经为GT乘用车和轻型载重子午线轮胎系列的两款轮胎增加了保修里程,这两款轮胎分别为Champiro Touring A/S和Savero HT2。

自2016年1月1日起购买的Champiro Touring