

Production Process Flow of SBS Unit

Yanqing Dong

Fujian Gulei Petrochemical Co., Ltd., Zhangzhou, Fujian, 363200, China

Abstract

This paper briefly introduces the process characteristics and multiple uses of SBS device, such as multi brand, high conversion, strong adaptability, convenient control, solvent recyclability, green environmental protection, etc. the device is composed of eight units: chemical preparation, polymerization, coagulation, post-treatment and packaging, solvent recovery and refining, intermediate tank farm, monomer refining and refrigeration station, The process flow of SBS, the elastomer material, is described in units.

Keywords

SBS (thermoplastic elastomer); DCS (distributed control system); polymer

SBS 装置生产工艺流程

董延青

福建古雷石化有限公司, 中国·福建漳州 363200

摘要

论文简单的介绍了SBS装置多牌号、高转化、适应性强、控制方便、溶剂可回收、绿色环保等工艺特点及多种用途,装置由化学品配制、聚合、凝聚、后处理和包装、溶剂回收与精制、中间罐区、单体精制和冷冻站共八个单元组成,分单元阐述了生产的弹性体材料SBS的工艺流程。

关键词

SBS (热塑性弹性体); DCS (集散控制系统); 聚合物

1 引言

SBS的生产原料是苯乙烯和丁二烯,生产技术主要有采用单锂引发剂的三步加料法、两步混合加料法、偶联法以及采用双锂引发剂的两步加料法等。

本项目采用中国石化北京化工研究院燕山分院开发的SBS生产技术。中国石化北京燕山石化公司研究院开发的SBS技术以有机锂为引发剂,将苯乙烯和丁二烯通过阴离子间歇式溶液聚合制造SBS。中国石化多年来一直致力于锂系阴离子聚合的研发,在该领域除拥有先进的SBS生产技术外,还拥有S-SBR和LCBR生产技术。

2 SBS 工艺特点及用途

2.1 工艺特点

本套装置采用的是单锂引发剂的三步加料法和偶联法,主要具有以下特点:

①生产过程采用单釜间歇式聚合,调节手段丰富,品种和牌号切换灵活,可满足柔性生产的要求。

②聚合速率快,单体转化率高。

③聚合体系适应性强,易于实现生产装置的多功能化。

④对杂质敏感,对原材料质量要求高,生产控制要求较为严格。

⑤整个操作由DCS系统顺控完成。

⑥聚合溶剂可回收循环利用。

⑦整个生产过程基本无三废,生产过程绿色环保。

2.2 性质及用途

可以提供线型、星型、充油、非充油的多种牌号,满足道路沥青改性、制鞋、建筑防水卷材、粘合剂及塑料改性等不同用途,产品性能指标与国外同类产品相当^[1]。

3 SBS 装置组成及工艺原理

3.1 SBS 装置组成

SBS装置分为化学品配制(100#)、聚合(200#)、凝聚(300#)、后处理和包装(400#)、溶剂回收与精制(500#)、中间罐区(600#)(溶剂罐和退料罐在界区内,原料依托一体化装置的产品罐区)、单体精制(700#)和冷冻站(800#)共八个单元。

3.2 工艺原理

丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体是由丁二烯和苯乙烯在

【作者简介】董延青(1984-),男,中国山东滨州人,本科,工程师,从事仪表自动化研究。

烃溶剂下共聚反应制备,该共聚反应为阴离子聚合反应。在烃溶剂中,单体丁二烯或苯乙烯在引发剂及活化剂存在条件下,在一定的压力和温度下进行聚合反应。首先,由引发剂引发单体的双键打开,发生链增长反应。在一定的聚合反应条件下,若不加入终止剂或引入其他杂质,生成的活性链基本不会发生链终止和链转移的副反应,直到所有的单体反应完全,其反应活性会一直保持下去,此时再加入单体,则活性链将会继续增长。若在反应过程中,加入终止剂,则活性聚合反应随即终止^[2]。

根据不同的工艺,可以生产两种不同的产品:线型和星型SBS。

3.2.1 线型丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体

采用三步顺序单体加入法获得线型丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体。

第一步:在正己烷和环己烷的混合溶剂中,首先加入苯乙烯,在一定温度,由正丁基锂引发苯乙烯进行苯乙烯聚合,生成苯乙烯-活性链。

第二步:待第一步中的苯乙烯反应完全后,向聚合釜体系中加入丁二烯,生成苯乙烯-丁二烯-活性链,并控制聚合反应温度。

第三步:待第二步中的丁二烯反应完全后,继续向聚合体系中加入另一部分苯乙烯,生成苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-活性链,待此部分苯乙烯反应完全后,向聚合体系中加入终止剂,经终止后得到线型丁二烯-苯乙烯弹性体。

3.2.2 星型丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体

采用两步顺序单体加入法获得星型丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体。

第一步:在正己烷和环己烷的混合溶剂中,首先加入苯乙烯,在一定温度,由正丁基锂引发苯乙烯进行苯乙烯聚合,生成苯乙烯-活性链。

第二步:待第一步中的苯乙烯反应完全后,向聚合釜体系中加入丁二烯,生成苯乙烯-丁二烯-活性链,并控制聚合反应温度。

第三步:向聚合釜体系中加入偶合剂(本装置采用四氯化硅作为偶合剂),通过活性链与偶合剂的多臂偶联反应获得星型丁二烯-苯乙烯弹性体。没有被偶联上的活性链还需通过加入终止剂来进行终止。

4 SBS 工艺流程

4.1 化学品配制单元

化学品配制单元包括引发剂系统、活化剂系统、偶合剂系统、终止剂系统、防老剂系统、环烷油系统、溶剂系统、苯乙烯系统和丁二烯系统。

根据工艺要求,引发剂、活化剂、偶合剂和终止剂由界区外提供,在配制工段设置储罐储存,无需配制直接使用。本装置采用两种防老剂进行复配,其中液体防老剂A由界

区外提供,无需配制直接使用,固体防老剂B需用溶剂配制成液体后再使用。各种原料在进入界区前或配制后需进行分析,分析合格后方可使用。

4.2 聚合单元

聚合工艺主要采用间歇釜式溶液聚合法中的三步顺序加料法和偶联法,技术的关键是聚合配方和聚合釜的传质、传热效果及其运行可靠性,整个聚合系统在热溶剂油运合格,气相空间氮气的氧和水含量都合格时方可开始投料,且整个聚合过程采用DCS操作,各股不同物料在自动控制系统中定量、有序地加入^[3]。

首先,在一定时间内,向聚合釜中加入50℃的定量溶剂。待溶剂进料完成后,需向聚合釜中补充加入少量的活化剂,使聚合釜中活化剂的浓度达到120ppm。

第一步,苯乙烯加料:向聚合釜中加入-2.5℃的定量苯乙烯,由于低温苯乙烯的加入,聚合釜内物料的温度会逐渐降低。待温度降低至45℃左右时,打开引发剂计量罐出料开关,向聚合釜中加入定量引发剂,首先引发苯乙烯聚合反应。

由于苯乙烯聚合反应为放热反应,若不采取撤热措施,则第一步苯乙烯所产生的聚合热可使聚合体系温度升高至60℃,且由于第二步丁二烯的最佳引发温度为55℃,因此需采取撤热措施,即向聚合釜加入引发剂的同时,开启聚合釜夹套、内冷管内的撤热水进料自动调节阀,控制撤热水的流量,争取在10min左右使聚合体系温度达到55℃。

第二步,丁二烯加料:待聚合釜温度达到55℃时,向聚合釜中加入0℃的定量丁二烯。低温丁二烯的加入会在短时间内引起聚合体系温度的小幅度降低,由于丁二烯为放热反应,且每单位质量丁二烯的放热量约为苯乙烯的2倍,因此聚合体系温度会很快上升,在绝热状态下,可使聚合体系的最高温度超过110℃。由于聚合釜夹套、内冷管中一直通有撤热水,可将此步骤中聚合体系的最高温度控制在100℃以内。

第三步,苯乙烯加料:加入丁二烯后,待聚合体系温度出现最高温度5分钟左右后,确认丁二烯已全部参与反应,此时向聚合釜中加入-2.5℃的另一部分苯乙烯,同时关闭聚合釜夹套、内冷管内撤热水进料调节阀。约15分钟后,此部分苯乙烯反应完全,可进行聚合釜出料操作。

生产星型丁二烯-苯乙烯弹性体时,前两步加料过程均与线型丁二烯-苯乙烯弹性体的生产相同,只是在第三步中与生产线型产品不同,不是加入另一部分的苯乙烯,而是加入定量的偶合剂,最终获得星型丁二烯-苯乙烯弹性体。

4.3 凝聚单元

本单元采用水蒸汽蒸馏、湿法脱气为原理,气液相全逆流,不等压不等温的三釜凝聚生产工艺流程。胶液经喷胶泵送来,在胶液进料混合器入口处与后处理单元送来的循环热水汇合后,通过混合器由1#汽提釜的下部喷入釜内。釜

底通入由2#汽提釜顶部流出的汽提气。1#汽提釜内有搅拌机。胶液借助热水、蒸汽和搅拌的作用使聚合物与溶剂分离，成为悬浮胶粒分散于釜内热水中，大量的溶剂汽、水蒸汽等作为汽提气由釜顶经过汽提气过滤器过滤掉夹带的胶粒后送入汽提气冷凝冷却器冷凝冷却。为利于胶粒在凝聚釜内的分散，由汽提剂计量泵将汽提剂配制罐内的汽提剂送入后处理来的循环热水泵入口管线，并在胶液进料混合中与胶液混合。

1#汽提釜液相中未充分脱除溶剂的胶粒随水相经1#水胶粒泵送往2#汽提釜。靠釜底加入的0.45MPaG低压蒸汽及搅拌的作用，继续脱除胶粒中的溶剂。胶粒水从2#汽提釜的下部经2#水胶粒泵送至微正压状态的3#汽提釜，2#汽提釜顶蒸出的少量溶剂油及水蒸汽等汽提气其热量可继续作为1#汽提釜的加热热源。在3#釜内降温、降压后的胶粒水液相经3#水胶粒泵送往后处理进行膨胀干燥，蒸出的少量溶剂油及水蒸汽等汽提气由3#汽提釜顶蒸汽喷射器抽入1#汽提釜后，也送至汽提气冷凝冷却器冷凝冷却。

4.4 后处理及包装单元

本单元包括后处理脱水干燥和称量包装两个部分，脱水干燥系统分为充油生产线和非充油生产线，称量包装为粒状袋装。

4.4.1 充油生产线脱水干燥系统

采用振动脱水筛、SDU和长网的形式。充油生产线在脱水筛中，来自凝聚单元的水胶粒中含水量由约97%降至50%左右，然后经SDU使水分降至1%~2%，再经长网干燥器得到含挥发组分为0.1%~0.2%的颗粒产品。

4.4.2 非充油生产线脱水干燥系统

采用振动脱水筛、挤压脱水机、膨胀干燥机以及流化床的形式。在脱水筛中，来自凝聚单元的水胶粒中含水量由约97%降至50%，然后经挤压脱水和膨胀干燥使水分降至1%~2%，流化床得到含挥发组分为0.1%~0.2%的颗粒产品。

4.4.3 称量包装系统

干燥后的最终产品，进入自动称量包装系统，经称量、缝包、金属检测、重量检测后，又皮带输送机送入后库进行码垛，再由叉车送往仓库。

4.5 溶剂精制单元

湿溶剂来自罐区湿溶剂罐，送至湿溶剂精制塔和脱重塔进行精制，再经溶剂吸附器深度吸附其中的微量水分，得到合格的精溶剂，送至罐区精溶剂罐。湿溶剂精制塔脱除湿

溶剂中的水分、轻组份和重组分。湿溶剂精制塔由侧线采出干溶剂产品，经湿溶剂塔进料预热器与进料换热后，再经侧线溶剂冷凝器冷凝后，进入干溶剂中间罐，经干溶剂泵送至溶剂吸附器，经分子筛吸附后送至罐区精溶剂罐；塔顶出料经塔顶冷凝器冷凝后，进入脱水回流罐，再由脱水回流泵送至罐区湿溶剂罐；塔底出料由脱重塔进料泵送至脱重塔。

4.6 中间罐区

中间罐区用于储存苯乙烯、环烷油、溶剂和丁二烯，本单元包括苯乙烯系统、环烷油系统、溶剂系统和丁二烯系统。

4.7 单体精制单元

单体精制单元用于精制苯乙烯和丁二烯单体，本单元包括苯乙烯吸附系统和丁二烯吸附系统。

4.8 冷冻站

来自配制单元、聚合单元、凝聚单元和后处理及包装单元的0℃冷冻水回水，可进入一个冷冻水缓冲罐暂存。

冷冻水缓冲罐保持微正压，严防呈负压操作，冷冻水经冷冻水循环泵进入冷冻机组中降温，降温至-10℃后供下游用户使用，然后再回至冷冻水缓冲罐往复循环。其中，部分0℃的冷冻水回水，经冷箱冷却水循环泵送往后处理单元供流化干燥包中的冷箱使用。

5 结语

本装置工艺过化学品程配制单元、聚合单元为间歇生产过程，其它单元为连续生产过程。化学品配制、聚合、凝聚、溶剂回收与精制、罐区和单体精制单元采用分散控制系统（DCS）系统进行集中控制，并监测后处理与包装单元相关的工艺参数。后处理单元机组的控制系统随机配套提供，现场设立控制室。在线微量水份分析仪实时监测水份的含量，如溶剂、苯乙烯和丁二烯水值，为获得满足聚合要求的进料组成提供保障。DCS对全装置工艺过程进行集中控制、检测、记录和报警，以提高操作管理水平，更好地发挥装置运行的经济效益。

参考文献

- [1] 陈中华, 慕书银. 国内SBS的改性研究及应用[J]. 弹性体, 1993, 3(2): 44-48.
- [2] 陈洪波. SBS产品市场现状及发展前景[J]. 化工技术经济, 2004, 22(11): 26-30.
- [3] 梁爱民. 热塑性弹性体SBS的生产技术现状和发展趋势[J]. 现代化工, 2003, 23(7): 10-14.