

防止丁二烯产品储存中自聚的措施

朱衣点

江苏斯尔邦石化有限公司

[摘要]丁二烯是一种性质非常活跃的共轭烯烃，易发生聚合反应，导致二聚体过量，影响产品质量，甚至引发爆炸事故。国内外丁二烯自聚合引发的爆炸事故很多，是由丁二烯和丁二烯端基聚合物产生的过氧化物引发的。因此，对于介质中含有丁二烯的丁二烯产品或装置的储存，应非常注意丁二烯的安全储存。

[关键词]丁二烯；聚合物；产生原因及影响因素；预防措施

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.1434

一、斯尔邦石化丁二烯储存现状

斯尔邦石化公司储运罐区设有4个2000m³合格丁二烯储罐、1个2000m³不合格丁二烯储罐。丁二烯装置将合格丁二烯通过管道输送至72-T-1301A/B/C/D储罐储存。该系统设有丁二烯冷却器（72-E-1301）和不合格丁二烯冷却器（72-E-1302）用于降温冷却，冷却器采用7℃冷冻水作为冷却介质。球罐外壁设有保冷，储存温度控制在27℃以下。储罐操作压力为0.35Mpa，安全阀整定压力为0.79Mpa，储罐压力由气相平衡线氮封旁路流量控制系统控制。该系统的作用是保持储罐内压力稳定，避免丁二烯气相自聚或混入空气。当罐内压力低于设定值时，氮气调节阀A自动开启，氮气进入罐内升压。当罐内压力高于设定值时，氮气调节阀a关闭，放空调节阀B打开，罐内气相通过调节阀B排入火炬系统泄压。

根据丁二烯储罐的日常分析表明，丁二烯产品的二聚体含量≤1000mg/L，水≤300mg/L，TBC50-150mg/L，夏季TBC上限150mg/L，冬季TBC下限50mg/L。

二、丁二烯自聚物的类型、性质和条件

丁二烯是石油化工的基础原料之一，也是丁苯乳液聚合的主要原料之一，属共轭二烯烃，因其化学性质十分活泼，所以在储存、运输、生产过程中极易产生自聚物，且极易发生自燃、爆炸、胀裂阀门及管道等事故。生产中常见的自聚物有二聚物、过氧化物、聚过氧化物、橡胶状自聚物、端聚物及糠醛聚合物等几种。

1. 丁二烯二聚体。丁二烯二聚物，化学上称为4-乙炔基环己烯，是室温下的液体和流体。它的沸点是116° F。它可以与丁二烯以任何比例混溶。丁二烯聚合达到一定量时，将直接影响丁二烯的聚合和安全生产。它的生成不需要催化剂，也没有阻聚剂，反应速度仅取决于温度，且为放热反应。通常，丁二烯二聚物没有易燃、易爆危险性，量多时则会影响生产过程中丁二烯的聚合，须经蒸馏除去，因而造成丁二烯的损耗。

2. 过氧化物。丁二烯过氧化物是一种由单元-C₄H₆-和-O-O-组成的聚合物，含有双化合物。化学公式为(C₄H₆O₂)_n，分子量为1000-2000。它是浅黄色或深棕色（含杂质）的油类物质，不易沉淀，可能会溢出。它比丁二烯重，几乎不溶于丁二烯。热敏感，存在氧气、锈蚀等。丁

二烯过氧化物再次成为自催化物，迅速自聚合形成丁二烯过氧化物自聚合物。在丁二烯中，聚合物沉积是分层的，很容易沉积在设备的死角。它极不稳定，在低温、摩擦、振动或与氧化物接触的情况下容易爆炸。

3. 末端聚合物是一种稻花型聚合物。终端聚合物是爆米花状的。聚合物是玻璃状和针状的。坚硬、易碎、易撕裂、无色、受铁锈和铁离子污染；深黄色、深棕色和棕色。不饱和，暴露于空气中；即使阀门管路被堵塞和断开，也可能会自燃。

4. 橡胶和海绵聚合物。它由许多丁二烯分子聚合而成。具有弹性，不溶于C₄和丁二烯，易堵塞设备和管道。橡胶状自聚物是一种丁二烯的热聚合物，与早期的丁钠橡胶性质相似，能溶于丁二烯和大多数有机溶剂。经分析，它是丁二烯长链聚合物和支链聚合物的混合物，其中大部分为长链聚合物（1，4加成），少部分为支链聚合物（1，2加成）。橡胶状自聚物随丁二烯进入聚合系统，故会影响橡胶的物理机械性能，并易堵塞设备和管路。

5. 自聚合丁二烯的生产条件。氧、水和锈是生产过氧化丁二烯的必要条件。根据丁二烯自聚合物的形成机制可以看出，除丁二烯醚外，其他丁二烯自聚合物需要氧气。从丁二烯过氧化物的分解反应公式可以看出，水和锈蚀参与过氧化物的分解反应，促进过氧化物自由基的形成，因此水和锈蚀可被视为过氧化物分解的催化剂。因此，避免丁二烯系统中出现氧、水和锈蚀是防止丁二烯自聚合形成的基本方法。氧含量和温度是形成丁二烯聚合物的重要条件。研究表明，丁二烯的自聚合速率与温度呈指数关系，特别是在27.6度时，而且随着温度的升高，丁二烯自聚合速率将迅速加快。因此，丁二烯的储存和运输温度必须低于3度丁二烯的储存压力越大，自聚合就越容易。通常，存储压力应为0.2至0.3MPa。

三、分析丁二烯自聚物形成条件

1. 由于丁二烯的化学性质非常活跃，当4-乙炔基环己烯在没有引发剂的情况下加热形成时，会发生二聚反应。温度越高，反应越强烈，即放热反应，形成恶性循环。丁二烯二聚体是一种常温液体，流动性好，沸点116℃。它可以与丁二烯按任何比例混合。如果丁二烯产品长时间处于静止状态，则会加速聚合。

2. 自聚合丁二烯爆炸原因。结果表明, 当含氧量比例大于1%时, 过氧化丁二烯的形成速度快于分解速度, 因此出现过氧化丁二烯自聚合物; 过氧化丁二烯的生成速度低于分解速度, 因此当丁二烯过氧化物自聚合器由于丁二烯末端聚合热外溢而受到冲击或迅速分解时, 它将爆炸。

四、丁二烯自聚合物的主要因素

1. 温度。温度是形成丁二烯自聚合物的决定性因素。合适的温度是丁二烯过氧化物形成的重要条件, 进而导致橡胶状聚合物、过氧化自聚合物、端基聚合物等聚合物的产生。过氧化物的生成速度和分解速度随温度的升高而加快, 有实验研究表明: 当温度小于300.15K时, 过氧化物稳定, 分解速度接近于零, 不易爆炸分解; 当温度大于344.15K时, 分解速度大于氧化速度, 总的反应转变为解聚反应, 此时过氧化物难以积累; 当温度在300.15~344.15K的范围内, 氧化速度迅速降低, 但氧在丁二烯中的溶解速度迅速增加, 所以在低温下, 只要有足够氧存在, 丁二烯仍可形成爆炸性过氧化物。

2. 系统中的不清洁因素, 如氧气和锈蚀。对安全生产威胁最大的是丁二烯过氧化物, 这是一种浅黄色或深棕色(含杂质)的油类物质, 不易沉淀。在氧气、锈蚀等的推动下, 将成为自催化物, 迅速自聚形成丁二烯过氧化物自聚合物, 会在高温、光照、冲击和摩擦下分解甚至爆炸。

3. 聚合抑制剂添加量。科学合理地控制聚合抑制剂的数量是最重要的。

4. 丁二烯浓度。丁二烯浓度越高, 端基聚合物增长越快, 聚合速度随丁二烯浓度增长而加快。将“聚合种子”活化后, 在328.15~338.15K恒温240h条件下的实验结果证明, 端基聚合物的增长倍数与丁二烯浓度呈指数关系。

5. 气相氧含量。氧是形成过氧化物的必要条件, 有实验研究表明, 在323.15K、氧分压大于4.993kPa时, 丁二烯主要生成过氧化自聚合物; 当氧分压小于4.993kPa时, 氧化速度降低, 主要生成端基聚合物; 当氧分压为0.267kPa时, 由于自由基较少, 发生碰撞而终止的机会较少, 因而其链长可增至很长, 生成大块的端基聚合物。当气相氧体积分数降到0.11%以下时, 无过氧化物生成, 因此控制设备内气相氧含量可防止过氧化物的产生。

6. 阻聚剂加入量。在生产过程中, 如不精心操作, 控制阻聚剂的加入量, 就会导致系统中产生大量的聚合物, 堵塞管线、阀门、泵腔, 影响装置的安全稳定生产。

7. 杂质。丁二烯原料的杂质有异丁烷、正丁烷、丙丁烷、异丁烯、反丁烯-2、顺丁烯-2, 其中后三者含量偏高, 体积分数分别占5%~6%, 3%~4%, 2%~3%, 它们与系统中存在的游离水、铁锈、氧发生作用, 生成丁二烯过氧化自聚合物和端基聚合物。

五、针对某石化丁苯橡胶装置聚合物的产生提出抑制措施

1. 控制检修质量。装置在检修过程中, 对检修设备内部的聚合物要彻底清除, 不能残留聚合物生成的“活性种子”; 检修后的设备投用前, 用氮气进行彻底置换、冲压查漏、气密等合格后, 方可投入使用。

2. 控制系统氧含量。在正常生产运行过程中, 氧进入系统的途径有很多种, 主要有管线、设备、阀门微漏, 空气中的氧进入, 逐渐积聚, 并向运行中的系统内渗入; 系统本身长期运行, 内部存在的不凝气体一直无法排出, 如氧气、氮气、二氧化碳等; 接收的新鲜丁二烯、新鲜苯乙烯及使用的其他助剂本身含有一定的氧气。针对上述的几种情况, 必须采取相应措施, 如加大乳化剂中除氧剂含量; 对闲置设备管线定期用氮气吹扫置换; 脱气单元岗位人员经常使用高压喷射泵将真空系统中不凝气体排出; 脱气单元煤油吸收系统中尾气超压排放压力设定由330kPa降低至300kPa, 增加排放次数。

六、丁二烯自聚合物产生的防范对策

丁二烯是苯乙烯丁二烯橡胶厂的主要原料。在丁二烯的储存、反应后单体的运输和回收过程中, 不可避免地存在导致丁二烯过氧化物生产的条件, 如高温、氧气、锈蚀等。因此, 必须限制丁二烯过氧化物的产生条件。

1. 严格控制系统的氧含量。在丁二烯储罐投入使用之前必须进行严格的脱盐钝化处理完全替换为 N_2 和气体丁二烯。物料只能在氧含量分析合格后才能接收, 储存温度应保持较低, 避免接触空气; 同时, 必须在聚合系统中加入吸氧剂, 这可以有效降低聚合系统中的氧含量; 此外, 所有储存设备都必须采用 N_2 密封, 以防空气进入系统。

2. 添加聚合抑制剂。根据实际生产情况, 可用不同的方法在不同阶段添加适当的聚合抑制剂, 如DEHA、TBC和na-2。通常使用连续加和间断加来减少系统中的自聚合物。最明显的是, 闪存罐近半年的清洗成本减半。

3. 定期清洁和更换设备。定期用过氧化物处理丁二烯储集层, 有效降低了丁二烯储集层的自聚力。它还消除了所产生的丁二烯自聚合体对管道的堵塞。

4. 控制温度, 缩短丁二烯的储存时间。在实际生产中, 通常采取降低丁二烯运输和储存温度、缩短储存时间、缩短回收周期等措施来抑制自聚合物的产生。

总之, 采取“严格控制丁二烯储存温度和系统含氧量、定期清洗设备中的杂质、有效添加聚合抑制剂”等措施, 可最大限度地减少自聚合物形成, 能够消除潜在的安全风险并降低生产成本。

参考文献

- [1] 王新利, 吴明, 李玉英. 防止丁二烯产品储存中自聚的措施[J]. 石油化工安全技术, 2005, 21(2): 17-18, 43.
- [2] 潘日霞, 郝志军, 姜涛, 等. 丁二烯中杂质对顺丁橡胶生产的影响分析[J]. 炼油与化工, 2011, 22(1): 23-25.