



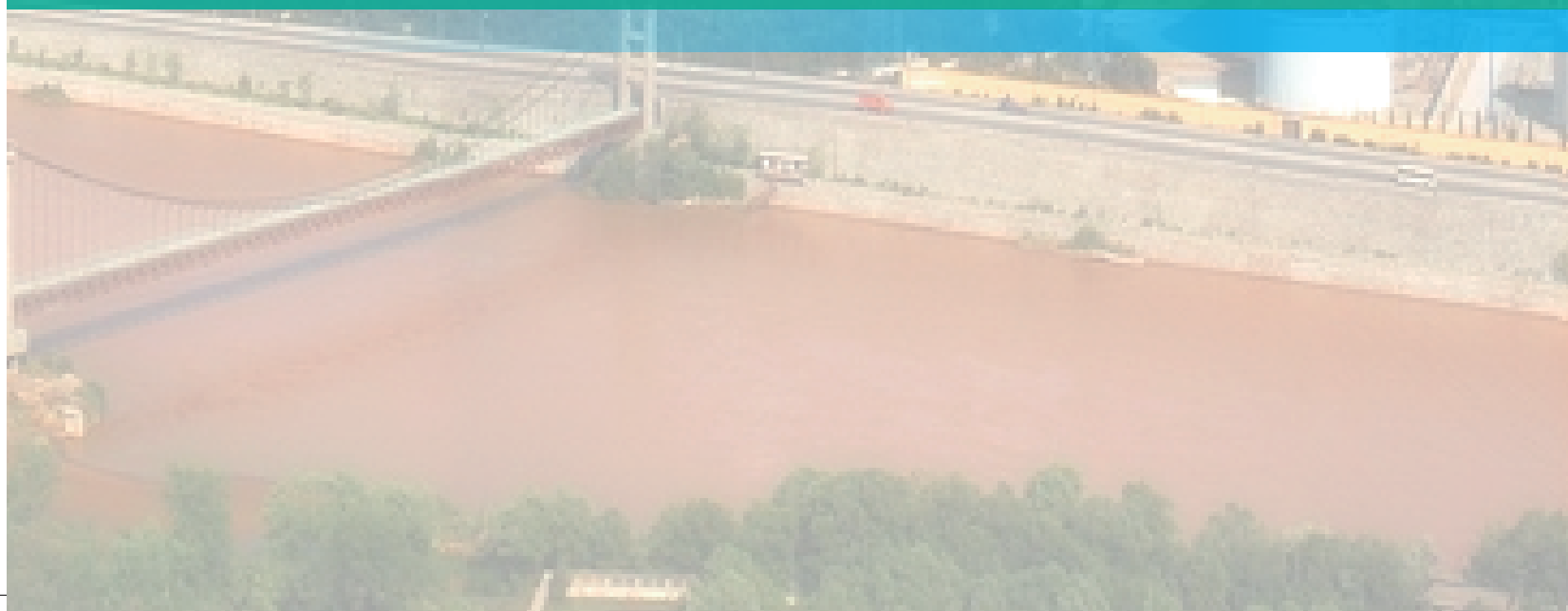
丁腈橡胶生产成套技术

2016年



中国石油天然气集团公司科技管理部

分享丁腈橡胶技术
创新协调共同发展！



目 录

1

简 介 / 4

2

特色技术 / 6

3

典型案例 / 13

4

科研装备 / 14

5

资质与标准 / 17

6

专家团队 / 20

7

技术与服务 / 22



中国石油天然气集团公司（简称“中国石油”，英文缩写：CNPC）系国家授权投资的机构和国家控股公司，是实行上下游、内外贸、产销一体化、按照现代企业制度运作，跨地区、跨行业、跨国经营的综合性石油公司，主要业务包括油气业务、石油工程技术服务、石油工程建设、石油装备制造、金融服务、新能源开发等。中国石油天然气集团公司 2015 年国内外油气产量当量 2.6 亿吨，原油加工量 1.96 亿吨，成品油销售量 1.74 亿吨，天然气销售量 1290 亿立方米。

2015 年，中国石油在美国《石油情报周刊》世界 50 家大石油公司综合排名中位居第 3 位，在《财富》杂志全球 500 家大公司排名中位居第 4 位。

中国石油天然气集团公司履行资源、市场和国际化战略，坚持“主营业务战略驱动，发展目标导向，顶层设计”科技发展理念和“自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来”的指导方针，以国家科技重大专项为龙头、公司重大科技专项为核心、重大现场试验为抓手、重大装备、软件、产品、标准为载体，持续推进科技进步，提升科技创新能力，取得一大批具有自主知识产权的先进实用技术。

丁腈橡胶生产成套技术就是具有代表性的重大创新成果之一。

奉献能源 创造和谐

1

简介

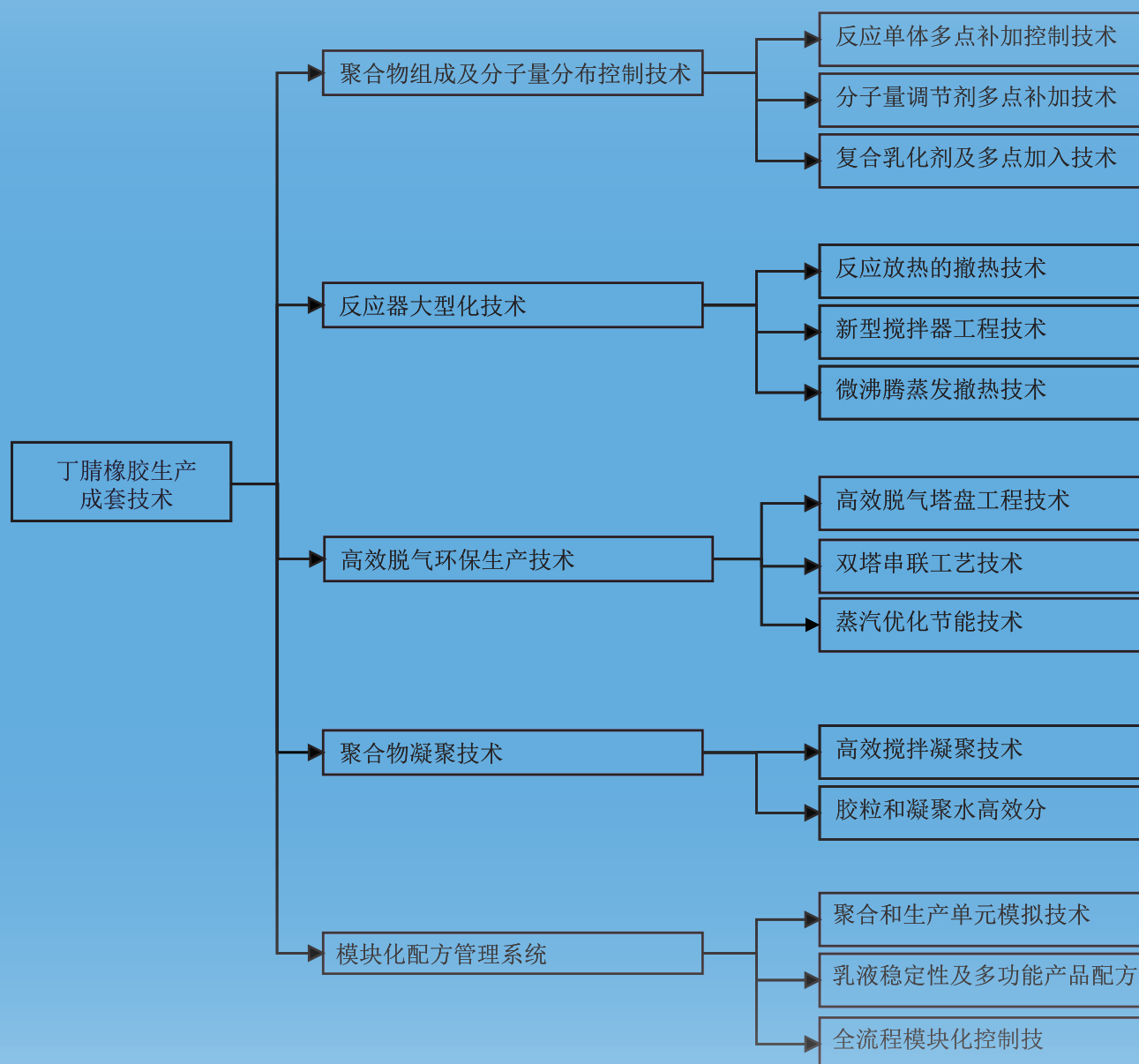
丁腈橡胶（NBR）是由丁二烯和丙烯腈采用低温乳液聚合技术制得的耐油性、耐磨性、耐热性较好且粘接力强的合成橡胶，具有优异的耐油、耐热和低透气性，主要用于生产耐油胶管、阻燃输送带或密封制品、电线电缆、胶粘剂、印刷和箱包制品等方面，是国防、能源、交通等领域不可或缺的战略物资。

高性能丁腈橡胶技术含量高，研制难度大。拥有自主知识产权的中国石油丁腈橡胶成套工业化技术，2009 年建成 $5 \times 10^4 \text{t/a}$ 丁腈橡胶装置，成为国内丁腈橡胶生产能力最大、牌号最多的企业。产品应用广泛，逐步走向世界。

$5 \times 10^4 \text{t/a}$ 丁腈橡胶装置建成后，先后开发和生产了 NBR1806、NBR2905、NBR2906、NBR2907、NBR3304、NBR3305、NBR3306、NBR3308、NBR4005、N21L、NBR3604 等牌号的新产品，形成丁腈软胶和丁腈硬胶两大品种，结合丙烯腈含量从 18% ~ 40% 四个系列、门尼黏度从 40 ~ 85 系列化产品格局。生产不同应用特点的丁腈橡胶产品，满足市场的各类需求。



丁腈橡胶产品



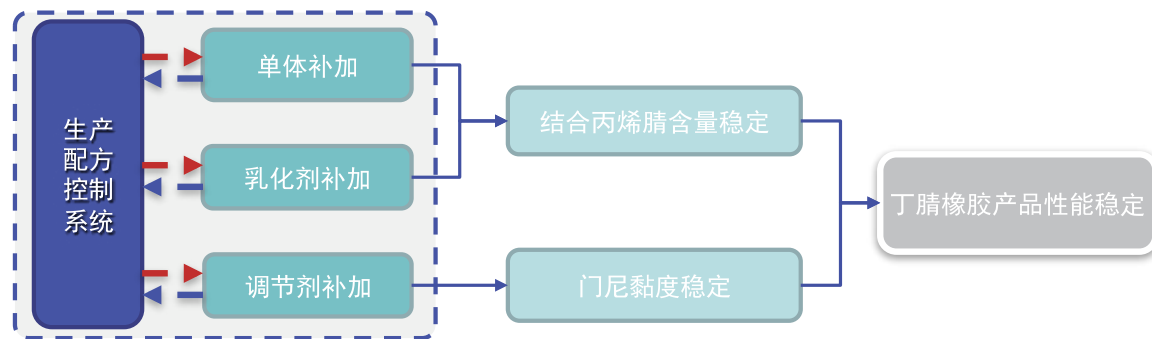
2

特色技术

2.1 聚合物组成及分子量分布控制技术

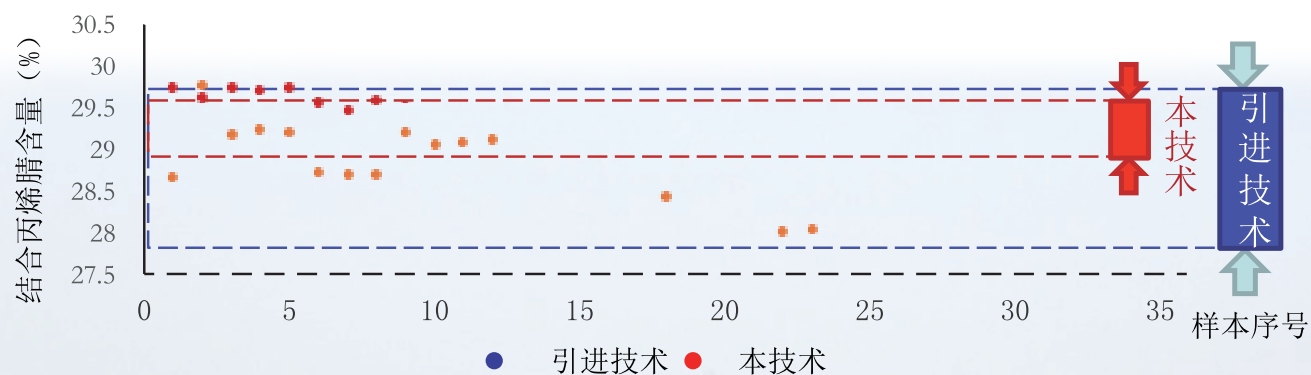
聚合物组成及分子量分布控制技术是解决丁二烯和丙烯腈竞聚率差异大，丙烯腈易溶于水，丁腈橡胶聚合物乳液稳定性、共聚物组成及门尼黏度稳定控制的有效手段。聚合物乳液稳定性主要通过改变乳化体系来改善，聚合物组成及分子结构控制主要通过聚合变化来实现。

技术主要包含反应单体、乳化剂及调节剂多点补加控制结合丙烯腈含量和门尼黏度的方法。全流程智能化、实时精准控制二者组合作用，实现丁腈橡胶结合丙烯腈含量和门尼黏度的稳定控制。



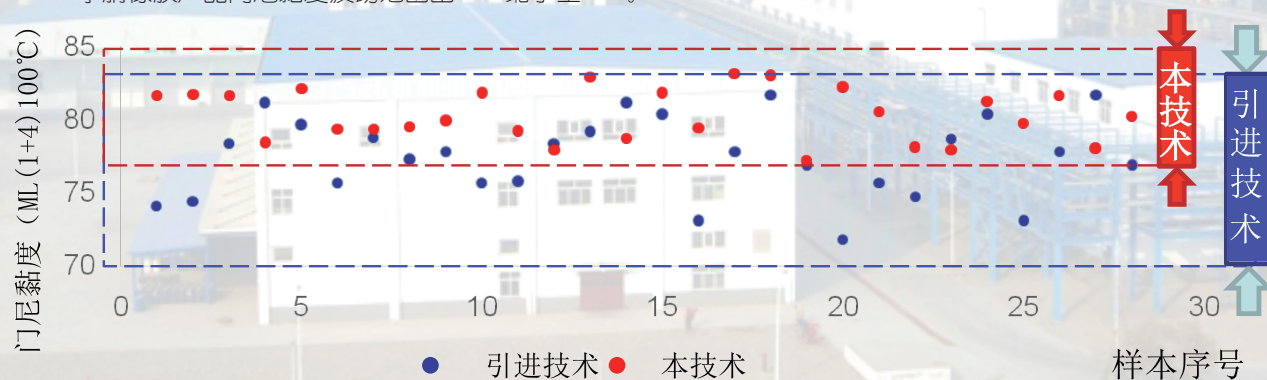
聚合物组成及分子量分布控制技术原理示意图

(1) 反应单体、乳化剂多点分次加入，实现反应器内组分浓度稳定，达到聚合反应速度、共聚物中结合丙烯腈含量稳定的目的，单点一次加入导致反应前期单体浓度高、反应速度快，而后期单体浓度低、反应速度慢，造成结合丙烯腈含量波动大的难题得到解决。技术配方控制系统有效协同，丁腈橡胶结合丙烯腈含量波动范围由 2.0% 缩小至 0.5%。



引进技术与本技术对比（含量波动范围）

(2) 调节剂多点分次补加，实现聚合全过程中共聚物分子量同等程度地调节，保持共聚物门尼黏度稳定，解决前期浓度高、调节幅度大使共聚物分子量小，后期浓度低、调节幅度小造成分子量大的问题，丁腈橡胶产品门尼黏度波动范围由 ± 5 缩小至 ± 3 。



引进技术与本技术对比（门尼黏度波动范围）

2.2 反应器大型工程化设计技术

聚合釜是丁腈橡胶生产的核心设备，是保证丁腈橡胶聚合连续稳定进行，解决物料混合均匀和及时撤出聚合反应热的关键。

单线生产能力最大的丁腈橡胶聚合釜，发明了三桨折叶式搅拌和四层竖式环形分布列管组合反应器，实现了反应物料多流向混合，浓度温度小梯度分布，解决了聚合釜大型化时均匀传质、快速撤热的难题，设计了目前全世界最大的丁腈橡胶聚合釜（ 50m^3 ）。



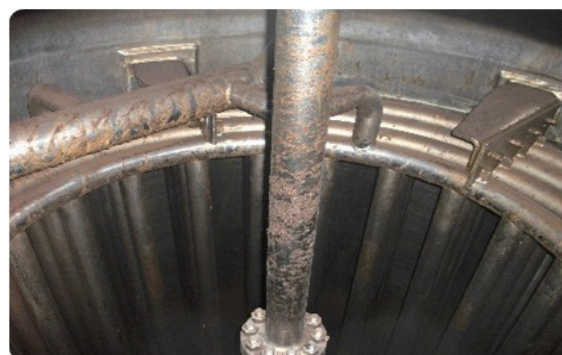
丁腈橡胶聚合反应釜

(1) 三桨折叶式搅拌使聚合反应器内物料实现轴径双向流，与同类技术相比，剪切力保持不变时，聚合釜内流体全体积翻转次数提高 46%。

(2) 多层竖式环形列管与单层簇式列管相比，共聚物乳液流动速度损失减少，列管外壁挂胶几率下降，保持较高的清洁度和传热效率，聚合釜运行周期延长 67%。

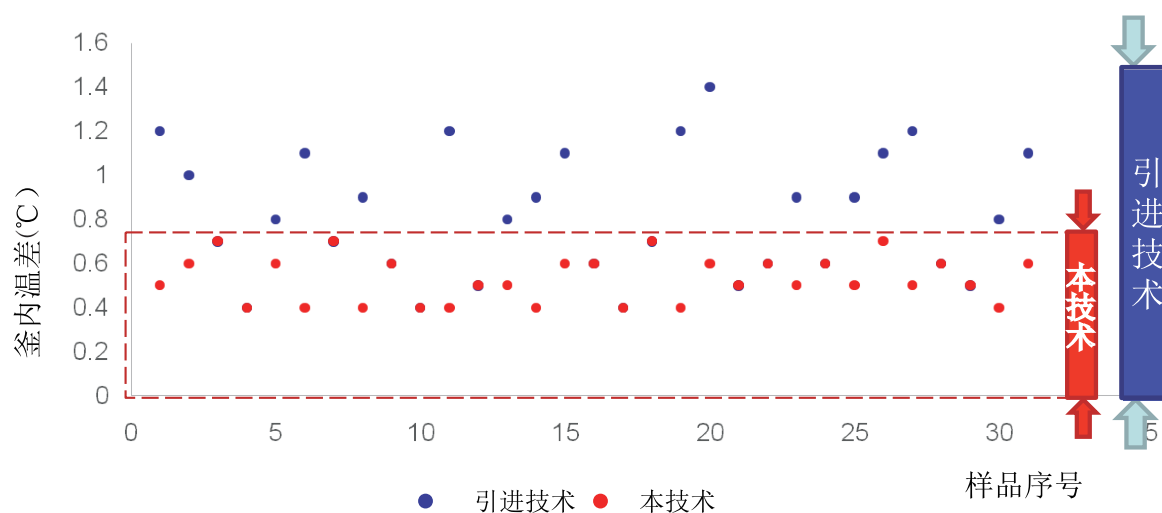


引进技术聚合釜运行 6 个月



本技术聚合釜运行 10 个月

(3) 三桨折叶式搅拌器与多层竖式环形列管组合，聚合釜反应热快速撤出，实现反应温度小梯度分布，釜内温差由 1.5℃ 降至 0.8℃。



引进技术与本技术对比（釜内温差）

2.3 高效脱气技术

高效脱气技术是保证丁腈橡胶产品中残留丙烯腈达到国际标准的关键。

丁腈橡胶高效脱气技术包括高稳定性共聚物乳液制备方法、非对称双向条形通道塔盘、双塔串联脱除残留丙烯腈工艺。解决了脱气单元运行周期短、残留丙烯腈含量高及丁腈橡胶产品中残留丙烯腈危害环境和人体健康危害的问题。

(1) 三元复合乳化体系实现了共聚物胶乳的高稳定性，解决了橡胶从乳液中析出使脱气塔塔盘及构件表面挂胶的问题，乳液稳定性提高 40% 以上，脱气塔运行周期延长两倍。



丁腈橡胶脱气单元

引进技术与本技术对比表（稳定性与运行周期）

项 目	引进技术	本技术	提高幅度
胶乳机械稳定性（%，质量分数）	≥ 2.8	≤ 1.5	+46 %
脱气塔运行周期（d）	20 ~ 40	90	+125 %

(2) 非对称双向条形通道塔盘和双塔串联脱除残留丙烯腈工艺代替传统对称塔板和单塔脱除工艺，解决了残留丙烯腈含量高的难题，残留丙烯腈脱除率提升 80%。

引进技术与本技术对比表（丙烯腈脱除率）

项 目	引进技术	本技术	提高幅度
脱气塔	筛板塔	不对称筛板塔	
残留丙烯腈（ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ）	500	100	80%

2.4 聚合物凝聚工程化设计技术

聚合物凝聚是将橡胶由液体状态转变为固体状态的一个重要过程。聚合物凝聚工程化设计技术采用高分子凝聚工艺，通过聚合物凝聚生产工艺，降低了废水排放量，减少了橡胶中的杂质，改善了产品质量。



丁腈橡胶生产装置

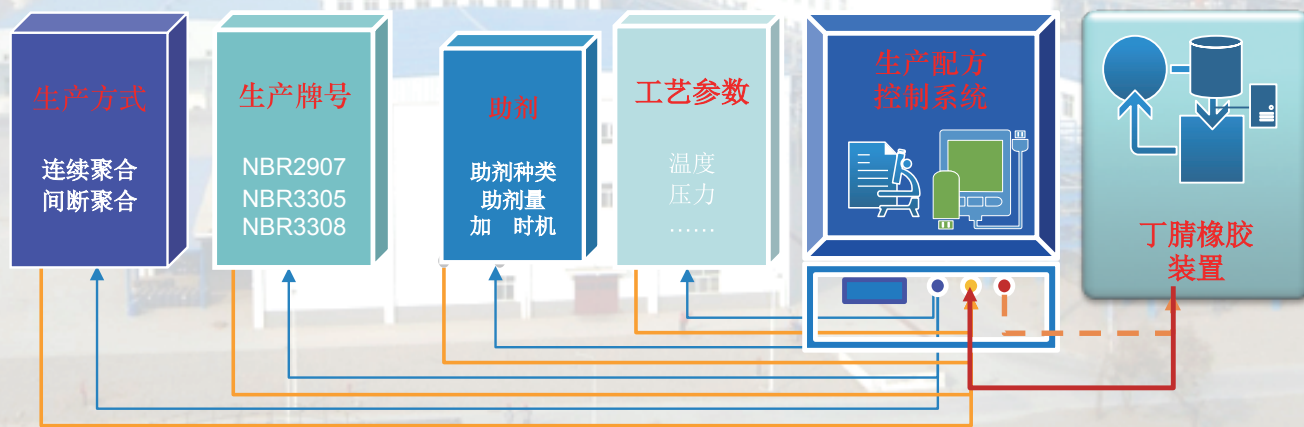
2.5 模块化配方管理系统

生产技术模块化配方管理系统是通过数字化模拟真实再现聚合反应、装置运行的数字模拟仿真技术，能够完整和准确地模拟丁腈橡胶装置整个工艺过程，与实际生产误差均低于 1.5%。

数字化模拟配方管理系统运用 Polymer Plus 软件，采用严格机理模型模拟丁腈橡胶生产过程，由实验室数据回归得到热力学参数，依据乳液聚合机理及数学模型计算得到反应动力学数据（活化能、指前因子），建立门尼黏度与物性数据对应关系的丁腈橡胶数字化模型。

按照需要生产的牌号及其配方，组合运行 40 多种原辅材料、添加量和时间等模块群，实现牌号、组成、工艺参数、聚合方式等全流程智能化、实时精准控制，可稳定控制丁腈橡胶结合丙烯腈含量和门尼黏度。

模块化配方管理系统适用于产品开发研制预先设计和生产异常诊断，实现化工产品精细化设计、装置运行精细化管理、装置设计精准化。



模拟化配方管理系统工作原理图

3

典型案例

丁腈橡胶生产成套技术应用表（部分）

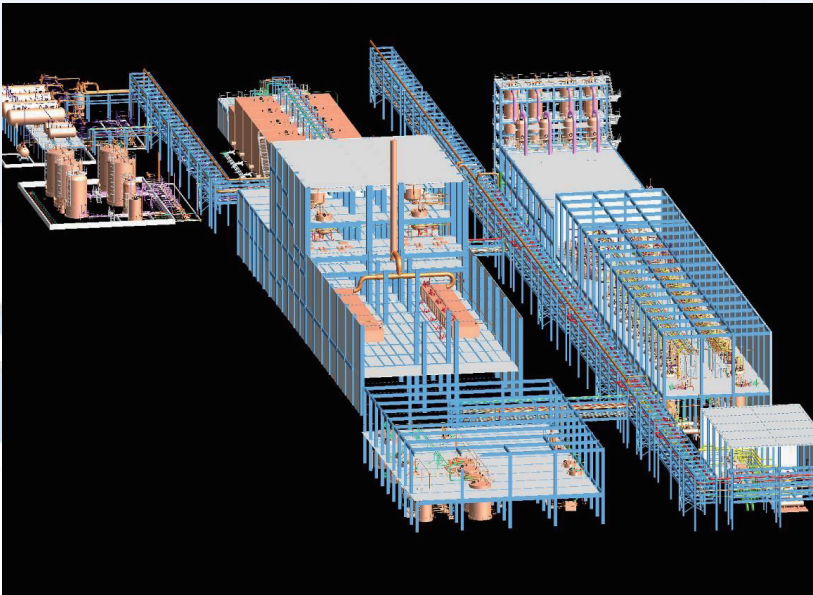
序号	应用单位	应用装置	应用起止时间
1	兰州石化	5×10 ⁴ t/a 丁腈橡胶生产装置	2009.9—至今
2	兰州石化	1.5×10 ⁴ t/a 丁腈橡胶生产改造装置	2011.6—至今

中国石油组织多年攻关，攻克丁腈橡胶产品化学组成和门尼黏度的控制、反应器大型化的传热传质、残留丙烯腈单体的脱除和功能化产品是 NBR 技术的关键，开发出具有自主知识产权的成套技术，实现了“两个第一、一个最大”：中国第一套具有自主知识产权的工业化丁腈橡胶生产技术；建成世界第一个完整的数字化丁腈橡胶装置系统；是世界单线生产能力最大的丁腈橡胶生产技术。三个系列 17 个牌号丁腈橡胶产品成功实现了工业化生产。为国产橡胶制品巩固国际市场份额赢得了先机（国内市场占有率 44%），也标志着中国石油合成橡胶技术走在了世界前列、中国石油丁腈橡胶技术的优势：丁腈橡胶的结合丙烯腈含量波动范围控制在 0.5%，优于国外技术 2.0% 的波动范围。

控制产品门尼黏度波动范围 ±3 优于国外技术 ±5 的指标。

新型聚合釜运行周期较国外技术聚合釜延长 67%。聚合釜釜内温差由 1.5℃降至 0.8℃。

反应后胶乳残留丙烯腈脱除率较国外技术提升 80%（反应后胶乳国外丙烯腈残留小于 400mg/L，本技术丙烯腈残留小于 100mg/L）。

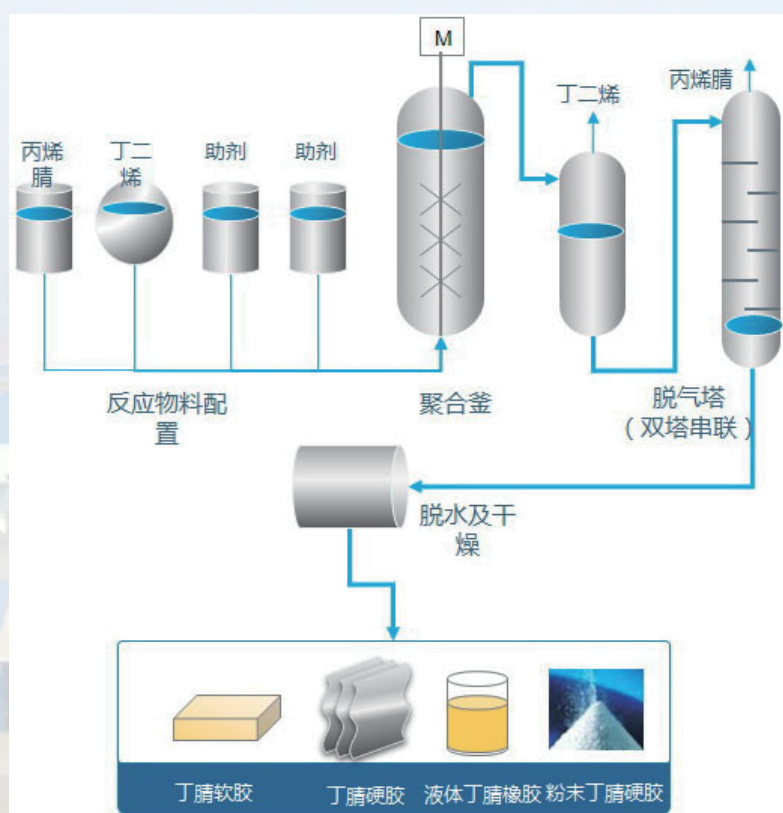


丁腈橡胶生产装置模型

4

科研装备

中国石油是国内唯一研究丁腈橡胶的企业，建立了完善的专业研究实验室，拥有多功能乳聚合成橡胶中试装备，可开展18%、29%、33%、40%四个系列的丁腈橡胶新牌号开发和生产；每个系列门尼黏度40～85。



丁腈产品的生产流程

4.1 技术支撑单位

1. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心

- (1) 中国石油石油化工研究院下属大型综合性研究开发机构。
- (2) 丁腈橡胶研发始于 1962 年，中国最早的乳聚合成丁腈橡胶开发机构。
- (3) 拥有微型、中型等各类分析设备（装置）百余套。
- (4) 拥有国际先进水平、装备完善的中试基地，能够进行各类丁腈橡胶中试研究。

2. 中国石油兰州石化分公司

- (1) 直属大型石油化工生产企业，合成橡胶重要生产基地。
- (2) 曾在中国首次开发生产出丁腈硬胶、丁腈软胶、液体丁腈橡胶和粉末丁腈橡胶。
- (3) 拥有 $6.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 丁腈橡胶生产能力。

3. 中国石油中国寰球工程公司

- (1) 国内首次开发出全球最大丁腈橡胶聚合釜（ 50m^3 ）等，推动了中国丁腈橡胶生产技术的进步。
- (2) 中国首次开发出生产技术模块化配方管理系统，可用于产品开发研制预先设计和生产异常诊断，实现化工产品精细化设计、装置运行精细化管理。
- (3) 拥有成套的催化剂生产工程化技术，催化剂年综合生产能力 500t。

4.2 丁腈橡胶研究中试基地

中试基地配套设施齐全，关键工装设备能力强，主要从事各类丁腈橡胶的合成、新产品和牌号研制及工艺的中试放大，主流产品年综合生产能力达 65000t。



丁腈橡胶研究工装设备及仪器



多功能连续乳液聚合中试装置

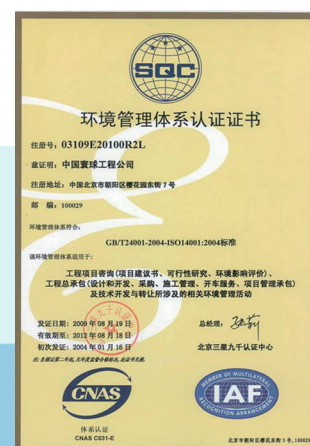
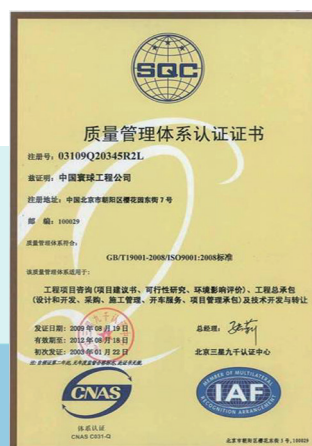
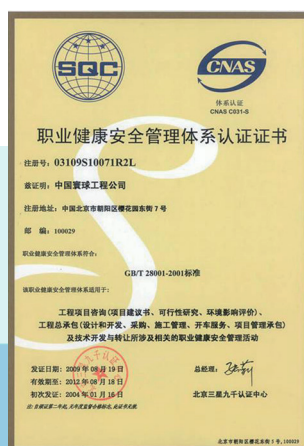
5

资质与标准

5.1 资质

通过 ISO9001 质量 / 保证体系、ISO14000 环境管理体系、OHSAS18000 职业健康安全管理体系等认证。

职业拥有多项工程设计资质证书；是中国石油的合成橡胶试验基地。



5.2 专 利

拥有专利 14 项，技术秘密 17 项。

丁腈橡胶生产成套技术专利表

序号	专利号	专利名称
1	ZL200710176679.X	一种高转化率丁二烯－丙烯腈共聚橡胶的制造方法
2	ZL200810101784.1	一种不饱和共轭二烯腈共聚物的制备方法
3	ZL200910117311.5	一种高腈基含量丁腈胶乳的制备方法
4	ZL200410046023.2	粉末橡胶的制造方法
5	ZL200510071103.8	一种丁腈橡胶的加氢方法
6	ZL200310115233.8	一种高转化率的胶乳的制备方法
7	ZL200710176673.2	一种交联型丁二烯－丙烯腈共聚橡胶的制备方法
8	ZL201010114230.2	一种原位杂化增强丁二烯－丙烯腈－异戊二烯共聚物的制备方法
9	ZL01123474.7	一种厚型浸渍制品衬里手套羧基丁腈胶乳的制备方法
10	ZL03145918.8	一种连续法凝聚制备粉末橡胶的方法
11	ZL201010130406.3	一种橡胶胶乳凝聚的方法
12	ZL02104394.9	氢化丁腈橡胶残余铈催化剂的脱除方法
13	ZL2012 1 0063796.6	丁腈聚合反应器
14	ZL201020046747.8	一种胶乳的凝聚设备

5.3 标准

产品标准 12 项，技术规范 3 项。

NBR-1704/2707/3604

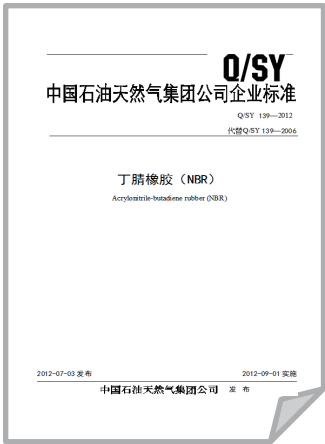
项 目	质量 指 标		
	NBR-1704	NBR-2707	NBR-3604
挥发份含量，%	≤ 0.80	0.75	0.8
灰份含量，%	≤ 1.00	1.00	1.00
丙烯腈含量，%	17.0 ~ 20.0	27.0 ~ 30.0	36.0 ~ 40.0
门尼黏度值，ML ^{100℃} ₁₊₄	40 ~ 65	70 ~ 90	40 ~ 65
拉张强度，MPa	≥ 19.8	29.0	25.5
伸长率，%	≥ 340	400	360
溶胀度，%	≤ 70	38	20

NBR-2905/2906/2907

项 目	质量 指 标		
	NBR-2905	NBR-2906	NBR-2907
外观	为块状微变色型橡胶，不应含有焦化颗粒、机械杂质		
挥发份，%	≤ 0.50	0.50	0.70
总灰分，%	≤ 0.75	0.75	0.75
结合丙烯腈，%	28.5 ~ 30.5	28.5 ~ 30.5	27.5~31.5
门尼黏度，ML ^{100℃} ₁₊₄	50 ~ 60	60 ~ 70	
35min 300% 定伸，MPa	8.0 ~ 15.0	9.0 ~ 15.9	9.5-14.9
拉伸强度，MPa	≥ 23.0	23.5	22.5
扯断伸长率，%	≥ 400	400	400

NBR-3304/3305/3306/3308

项 目	质量 指 标			
	NBR-3304	NBR-3305	NBR-3306	NBR-3308
外观	不应含有焦化颗粒、机械杂质			
挥发分，%（质量分数）	≤ 0.50	0.50	0.50	0.50
灰分，%（质量分数）	≤ 0.75	0.75	0.75	0.75
结合丙烯腈，%（质量分数）	32.5 ~ 34.5	32.5-34.5	32.5 ~ 34.5	32.5 ~ 34.5
门尼黏度，ML ^{100℃} ₁₊₄	40 ~ 50	50-60	60 ~ 70	75 ~ 85
300% 定伸应力，MPa	7.0 ~ 13.4	8.5-13.4	8.0 ~ 15.0	8.0 ~ 15.0
拉伸强度，MPa	≥ 24.5	25.5	25.5	25.5
扯断伸长率，%	≥ 420	460	450	450



6

专家团队

**王福善**

国务院政府特殊津贴专家，集团公司高级技术专家，教授级高级工程师。主要从事合成橡胶生产、科研管理，先后主持完成了丁苯、丁腈橡胶生产及工业应用成套技术攻关，所取得的科研成果在合成橡胶生产中得到广泛应用，推动中国石油丁腈橡胶生产工艺技术达到国际先进水平。先后获得获省部级科技进步奖 15 项。发明专利 25 件；制订产品标准 12 项、技术规范 3 项，发表论文 30 余篇。

电话：0931-7936028

E-mail：wfshan@petrochina.com.cn

**龚光碧**

国务院政府特殊津贴专家，集团公司高级技术专家，教授级高级工程师。长期从事并先后主持完成了合成橡胶工艺研究以及市场开发、生产技术服务工作，所取得的科研成果在合成橡胶工业中得到广泛应用，在丁腈橡胶国产化技术开发等方面起到关键作用。先后获得获省部级科技进步奖 10 项。发明专利 30 件。发表论文 30 余篇。

电话：0931-7982226

E-mail：gongguangbi@petrochina.com.cn

**刘吉平**

高级工程师。长期从事丁腈橡胶生产及工业应用技术攻关和产品市场服务工作，所取得的科研成果在丁腈橡胶生产中得到广泛应用，在丁腈橡胶生产成套工业化技术等方面起到关键作用。先后获得省部级科技奖励 2 项。授权专利 2 件。编制出版产品标准 12 件、技术规范 3 件。

电话：0931-7987252

E-mail：liujip@petrochina.com.cn



李 辉 高级技术专家，高级工程师。主要从事合成橡胶工程化技术研究以及工程技术服务工作。在丁腈橡胶反应器脱气塔方面获得多项重大科研成果，所取得成果在合成橡胶工程建设中得到广泛应用。先后获得国家、省部级奖励 6 项。获授权专利 1 件。发表论文 2 篇。

电话：0931-7999332

E-mail：lihui002@petrochina.com.cn



童俊国 高级工程师。长期从事合成橡胶工程化技术研究以及工程技术服务工作。在丁苯橡胶、丁腈橡胶等领域取得多项重大科研成果，所得的科研成果在合成橡胶工程建设中得到广泛应用。获得国家、省部级奖励 6 项。获授权专利 3 件。发表论文 2 篇。

电话：0931-7985399

E-mail：tongjg@petrochina.com.cn



梁 滔 集团公司高级技术专家，教授级高级工程师。长期从事合成橡胶工艺研究以及生产技术服务工作。在合成橡胶领域取得多项重大科研成果，所得的科研成果在合成橡胶生产中得到广泛应用。获得获省部级科技进步奖 5 项。获发明专利 20 件。发表论文 25 篇以上。

电话：0931-7987217

E-mail：liangtao1@petrochina.com.cn



齐永新 集团公司高级技术专家，教授级高级工程师。主要从事丁腈橡胶和液体丁腈橡胶工艺研究以及技术服务工作。在合成橡胶领域取得多项重大科研成果，所得的科研成果在丁腈橡胶生产中得到广泛应用。获得获省部级科技进步奖 8 项。获发明专利 30 件。发表论文 30 余篇。

电话：0931-7991051

E-mail：qiyongxin@petrochina.com.cn

7

技术与服务

7.1 服务

依托国内最大 $5 \times 10^4 \text{t/a}$ 丁腈橡胶生产装置，可提供生产操作与指导服务；依托自身的合成橡胶研究中心和中试基础，可提供工艺技术研究和新产品开发服务；依托完备的工程建设专业队伍，可提供合成橡胶工程转化、技术转让和工程建设全过程服务。

7.2 培训

中国石油旗下的兰州石化公司、石油化工研究院、中国寰球工程公司等建立了完善的售后服务体系，拥有集生产、科研、工程转化与建设于一体的专业技术人员，24 小时待命服务，可提供有效的技术支持和售后服务，及时解决生产、技术等诸多问题，为用户提供个性化、标准化技术培训，可根据用户要求制订相应的培训计划和技术指导，可实现理论、模拟、生产实际操作培训服务。



7.3 服务联系人

联系人：李辉先生

电 话：0931-7999332

Email：Lihui_002@petrochina.com.cn



中国石油科技管理部联系人：

刁 顺 先生
电 话：86-10-59986059
Email：sdiao@cnpc.com.cn
diaoshun@sohu.com

中国石油经济技术研究院联系人：

张 丽 女士
电 话：86-10-62065043
Email：zhangli024@cnpc.com.cn

中国寰球工程公司联系人：

李 辉 先生
电 话：0931-7999332
Email：Lihui002@petrochina.com.cn

Contact of Science & Technology Management Department,CNPC：

Mr. Diao Shun
Tel: 86-10-59986059
Email: sdiao@cnpc.com.cn
diaoshun@sohu.com

Contact of CNPC Economics & Technology Research Institute：

Ms. Zhang Li
Tel: 86-10-62065043
Email: zhangli024@cnpc.com.cn

Contact of China Huanqiu Contracting & Engineering CORP：

Mr. Li Hui
Tel: 86-931-7999332
Email: Lihui002@petrochina.com.cn

