

冷却工序：预防结垢的阻聚剂 AHM P500

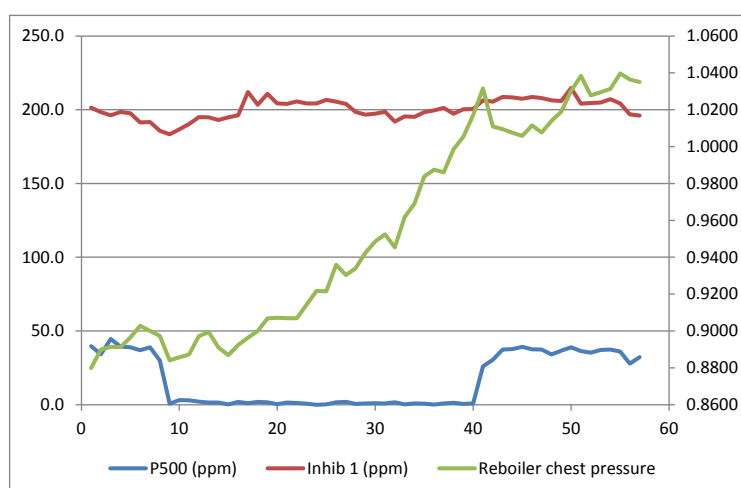
阻聚剂 **AHM P500** 是在 Nufarm 公司研发实验室研制开发的，用于较高温度的应用。这是一种稳定自由基阻聚剂，但在较高温下比其他 Tempo 类分子更稳定。

它可用于苯乙烯生产装置脱氢反应器与粗苯乙烯单体（SM）储罐之间的冷却工序，控制热交换器管内、翅扇式冷却器和油水分离器内的结垢。

除高温稳定性外，阻聚剂 **AHM P500** 还具有其他有用的特性：

- 它是一种纯液体形态，不需要溶剂就可以输送或泵送。
- 在-20°C与+50°C温度之间，其物理与化学性能稳定。
- 它不溶于水，这一点尤其重要。因为油水分离器内的水不会被污染，可重新用于产生锅炉蒸汽。
- 它与乙苯（EB）及苯乙烯完全混溶。
- 作为一种稳定自由基阻聚剂，它能防止二乙烯基苯（DVB）聚合，并防止不溶性交联聚合物的形成。

— 我们的工厂试验表明，单体在抑制交联污垢生成方面要强于其他产品



— 停止施加试验抑制剂后，再蒸馏锅内的压力会有所增加

— 重新开始施加试验抑制剂后，锅内压力的增长速度显著降低



精馏工序：作为缓聚剂的 NufarmDNBP

DNBP（2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚）是苯乙烯单体精馏过程中最常用的聚合控制添加剂。它同样适用于二乙烯基苯。经多年使用，业已证明其单独使用时是一种有效而可靠的缓聚剂，适用于所有装置结构，并适用于精馏工序中所有温度条件。

DNBP 可直接替代 2,4-二硝基苯酚（DNP）、2,4-二硝基邻甲酚（DNOC）和 2,4-二硝基对甲酚（DNPC）。这些被替代的硝基酚都是固体，在苯乙烯或乙苯中的溶解度很低，需要在现场进行人工处理。DNBP 是低熔点固体（35°C）且极易溶于乙苯，使其能从容器中泵送至加药储罐，无需人工处理。

- 苯乙烯生产中最广泛使用的聚合物控制添加剂。
- 这种缓聚剂，即使在工厂断电后可能发生的异常情况下，如泵故障、真空故障等情况下，也能提供持久的保护作用
- Nufarm 公司拥有一种专有技术工艺，可将残留的游离酸降至极低水平

NufarmDNBP 也可与新农稳定自由基产品结合使用，以较低的成本改善性能（见 **AHM 700 系列**）

Nufarm 公司依照欧盟 REACH 法规于 2010 年 11 月注册了 DNBP，并将继续支持这一有用、有价值的产品。

NufarmDNBP 可以几种不同的剂型提供。我们可随时评估新的混合物，以适应客户装置的特殊要求。

H507A：技术级 DNBP，熔融固体

H509A：50% DNBP 的乙苯溶液

H510A：70% DNBP 的乙苯溶液

H513A：75% DNBP 的乙苯溶液

所有的 NufarmDNBP 均在英国我们自己的工厂生产，并在出厂前经过质量检测。产品以 200L 大桶、1000L 中型方桶（IBC）以及国际标准集装罐的形式提供。

我们在从生产至质量管理及运输，乃至技术服务的任何时候及所有领域均以高质量为目标。



精馏工序：NufarmAHM 700 系列苯乙烯阻聚剂

阻聚剂 AHM700 系列是专门设计的聚合控制添加剂，以实现苯乙烯单体生产装置最有效的无故障运行。它们是 DNBP 缓聚剂与一种真阻聚剂的混合物，与其他常用材料相比，可展现大为改善的阻聚性能。其性能和经济性已在许多工厂的试用过程中得到证明，而且从工厂试用至正式使用的转换率为 100%，其效益已被证实。

- 容易处理的液态产品
- 出色的聚合物控制，而且相对于常规硝基酚产品，使用剂量大为减少
- 用量比率下降带来优越的经济效益，而且残渣焚烧时氮氧化物含量较低
- 单一产品兼有缓聚剂和阻聚剂的特性，故只需要一个储存和加药系统

NufarmAHM 700 系列包括几种不同的剂型，旨在适应各种装置条件。我们可以根据客户的特殊需要定制药剂。

阻聚剂选自我们的稳定自由基（SFR）产品系列及苯二胺类产品。

Nufarm公司最近开发了一种液状、无溶剂混合物，可降低运输成本和所需的产品处理工作量。

AHM 700 系列阻聚剂可以 1000L 中型方桶（IBC）及国际标准集装罐的形式提供。

案例：装置每年节约逾50万美元

参数	试用前	使用 AHM700	变化%
EB 分离器中的 DNBP, ppm	1250	900	-28
EB 分离器中的聚合物, ppm	3000	750	-75
SM 塔中的 DNBP, %	1.5	1.0	-33
SM 塔中的聚合物, %	6.5	3.5	-46



精馏工序：用于苯乙烯生产的环保型缓聚剂

缓聚剂 MB-1 是一种 Nufarm 专利制剂，与一种真阻聚剂结合，在苯乙烯中使用。

缓聚剂 MB-1 未被划分为有毒物质，提供了一种比缓聚剂 **DNBP** 更环保的替代品。

缓聚剂 MB-1 与一种真阻聚剂的结合，在苯乙烯精馏过程中提供了对聚合物的极佳控制，并成功地用于某些工业化苯乙烯精馏单元。

- 在高达 120°C 的温度下仍然有效
- **缓聚剂 MB-1** 未被划分为有毒物质
- 当蒸馏焦油焚化时，氮氧化物含量较低。
- 容易处理的液态产品

缓聚剂 MB-1 标准产品是含量为 55% 的乙苯溶液，但采用其他溶剂及其他溶液浓度也是可能的，敬请查询。

阻滞剂 S440 是很多苯乙烯装置中使用的商业产品，以醌甲基化物技术为基础。

阻滞剂 S440 以 40% 的乙苯溶液制成，但并未被列为有毒物质。与真正的抑制剂一起使用，可取得良好效果。

该产品不含氮，因此装置焦油在燃烧时不会释放氮氧化物。

阻滞剂 S450 是一款已获专利的新型阻滞剂，适用于所有苯乙烯装置。经过测试且已证明，它在高达 140°C 的温度下仍然有效，因此对于在较高操作温度下运行的装置以及与热回收系统一起运行的装置是很理想的产品。

此产品的开发，部分地得到欧洲区域发展基金的支持。



关于我们的绿色阻滞剂技术，Nufarm 资深的专业技术服务团队将从装置试验/介绍的各个方面对您进行指导。



用于丁二烯装置的 NufarmC4 阻聚剂

粗 C4 馏分由裂解炉产生并含有不同含量的有价值的 1,3-丁二烯单体，这些馏分可在现场加工，但也可运至和出售至远离上述裂解炉的工厂加工。

丁二烯在储存和运输期间可形成聚合物，即聚丁二烯橡胶以及与氧反应而生成的聚过氧化物，后者是极不稳定和危险的物质。

因此粗 C4 馏分在运输过程中需加以稳定，理想的产品是一种包含酚类抗氧化剂和稳定自由基的产品，以除去聚过氧化物和预防因碳自由基反应而形成任何聚丁二烯。

Nufarm 公司的 C4 阻聚剂 AHM E870 就是具有这些功能，一个大型丁二烯生产商已成功地使用了好多年。



用于丁二烯生产的 Nufarm 阻聚剂

丁二烯是采用几种不同的工艺从粗 C4 馏分中抽提和提纯的，所有工艺的基本原理都是用一种溶剂从其他物料组分中抽提出 1,3-丁二烯，然后通过精馏将该溶剂和丁二烯分离，最后在最终精馏步骤中提纯聚合级丁二烯。

在丁二烯精馏单元中可形成两类聚合物

- 聚丁二烯橡胶
 - 这是通过碳 - 碳自由基反应形成的，其特征是软聚合物。此反应过程可用稳定自由基阻聚剂加以抑制，Nufarm 纽发姆新农公司为丁二烯生产商提供这些化合物已有 15 多年。使用这些产品后，规定的两次停工期之间的运行周期通常可达 5 年。Nufarm 公司可为您的工厂提供定制的产品，并可通过我们的技术服务小组提供建议。
 - 可提供的产品如下
 - 阻聚剂 AHM B238（工业化使用达 16 年以上）
 - 阻聚剂 AHM B247（工业化使用达 13 年以上）
 - 阻聚剂 AHM B239（工业化使用达 10 年以上）
- 爆米花状聚合物
 - 这是因氧气侵入时形成的，其特征为由里向外增长的白色或黄色球状聚合物，并可因增长失控而损坏设备。丁二烯装置需严格地排除氧气，且在表压为数巴的正压下操作。要求具备优良的工程控制和操作控制以防氧气侵入，因为一旦引发了聚合，就没有任何阻聚剂能阻止爆米花状聚合物的增长。爆米花状聚合物在气相内增长且含有内部自由基位点的特点，意味着常规阻聚剂是无效的，而添加挥发性阻聚剂将会有污染产品的严重危险。Nufarm 公司的技术服务小组能提供关于行业最佳规范的建议，以防爆米花状聚合物的形成。



Nufarm 聚合抑制剂，针对 SBR 装置中的丁二烯

丁苯橡胶主要用于生产汽车和卡车轮胎，它通过溶液聚合或乳液聚合生成。

SBR 橡胶的生产过程会广泛应用到抑制剂和抗氧化剂，以确保生产流程顺利进行

- 在使用丁二烯移除稳定剂之前，会先对其进行再蒸馏处理
 - 抑制剂的用途如下
- 通过添加速止剂可停止聚合反应
 - *抑制剂的用途如下*
- 未反应的单体被分离出来，重新获取
 - 丁二烯先后通过快速蒸馏和真空蒸馏闪蒸被分离出来
 - 未反应的苯乙烯则在真空蒸馏塔中通过蒸气蒸馏分离出来
 - *抑制剂用于抑制此处的聚合反应*

Nufarm 是欧洲一个主要 SBR 生产商的供应商，向其提供抑制剂、抗氧化剂和技术服务



Nufarm 丙烯腈阻聚剂

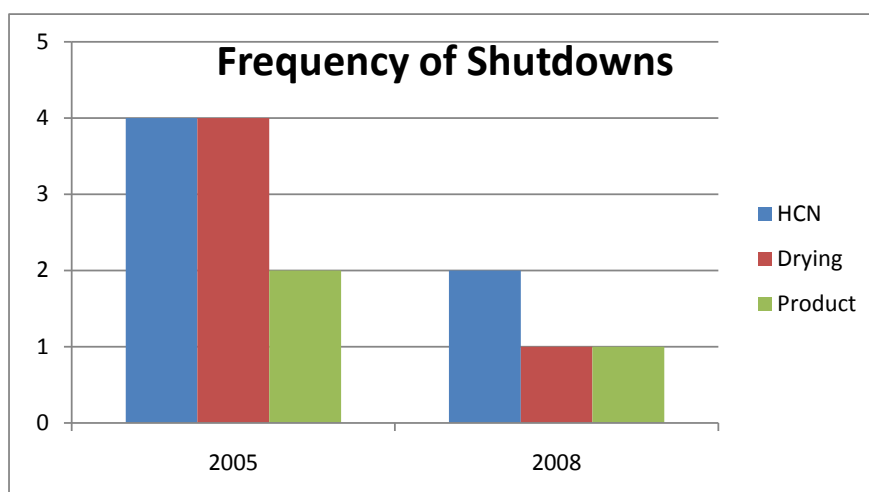
丙烯腈（ACN）生产主要采用 SOHIO 工艺，以丙烯、氨和空气（氧）为原料，产物为丙烯腈、水和氰化氢（HCN）。HCN 可作为商品（生产 MMA 的原料）回收，或焚化。ACN 的提纯过程基本上分为两部分（i）在水中急冷气态反应产物以回收 ACN，（ii）提纯 ACN 以获得聚合级产品。产品的提纯过程包括 HCN 精馏塔、干燥塔，以及最终产品精馏塔。

丙烯腈装置的 HCN 塔内会出现结垢，但这主要是 HCN 的阴离子聚合所致，无法用自由基阻聚剂加以控制。可以通过加酸及采用优良的工程技术，再结合使用分散剂来减轻结垢，使塔内无结垢。

丙烯腈的自由基聚合可导致塔板和再沸器结垢，但可用稳定自由基阻聚剂产品加以抑制。新农公司已开发出一种抑制丙烯腈聚合效果卓越的专有技术产品，如以下案例所示。

2005: 氢醌/苯二胺处理方案

2008: Nufarm 处理方案，阻聚剂 AHM N720



此装置年清洗费用大约减少了 57 万美元。除结垢减少外，AHM N720 还消除了之前处理方案中所需的人工操作，并减少了操作人员与丙烯腈的接触。Nufarm 处理方案还提高了两个澄清槽中 ACN 与水的分离速率，从而提高了装置效率。



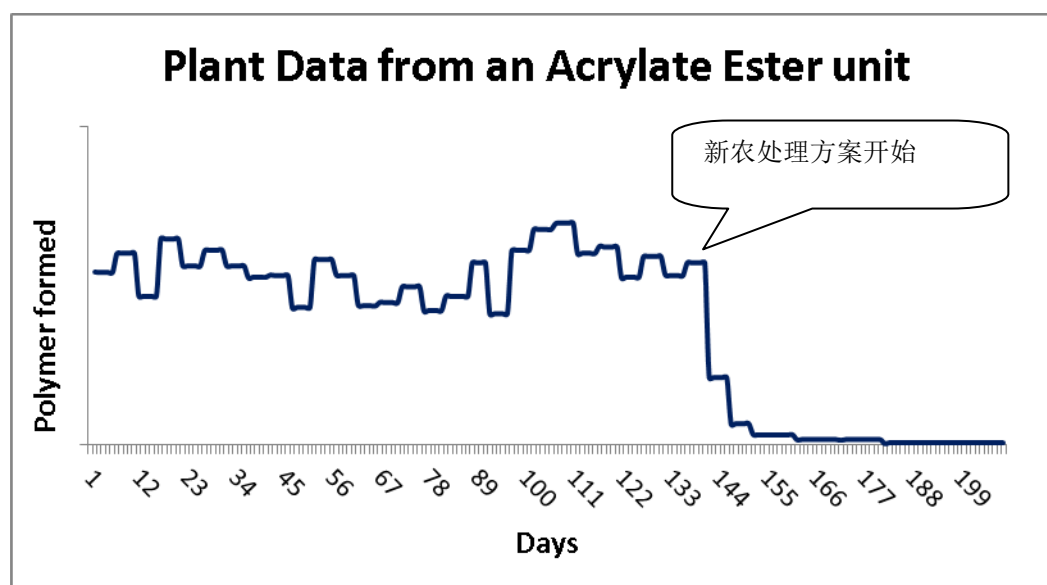
Nufarm 丙烯酸/丙烯酸酯阻聚剂

丙烯酸是一种高度腐蚀性单体，可极为迅猛地聚合。防止聚合不仅对提高装置效率，而且对工艺过程的安全都是至关重要的。聚合受许多竞争性因素的影响，包括装置的金属材质、不同区域内存在的水量、温度及存在的空气（氧）量，所有这些因素均影响丙烯酸聚合的趋势和速率。

Nufarm 公司稳定自由基阻聚剂已用于丙烯酸的精馏过程，通过我们自己的研究及与客户的紧密合作，Nufarm 公司在装置所有部位防止丙烯酸聚合方面得到了高水平的专门经验，我们的技术服务小组可针对装置的每个部位提供最佳产品的建议。

丙烯酸酯是通过丙烯酸与一系列不同的醇发生酯化反应而产生的。Nufarm 公司拥有在酯化反应器和提纯工序中都能预防聚合物结垢的产品。

如下所示的**案例**显示，正确的产品选择可以达到的结果。



在用 Nufarm 产品开始处理之前，该客户每天不得不多次清理泵的滤网，而现在只需在装置维修期间检查滤网。

抑制剂的耐酸性：并非所有抑制剂都具有相同的耐酸性能，在丙烯酸环境中，或在生产丙烯酸酯所用催化剂的环境中，某些抑制剂的稳定性要高于其他抑制剂。若抑制剂在酸性环境中降解，则会失去理想的抑制效果。Nufarm 统计了不同抑制剂的耐酸性，能为您的生产流程推荐最合适的产品。

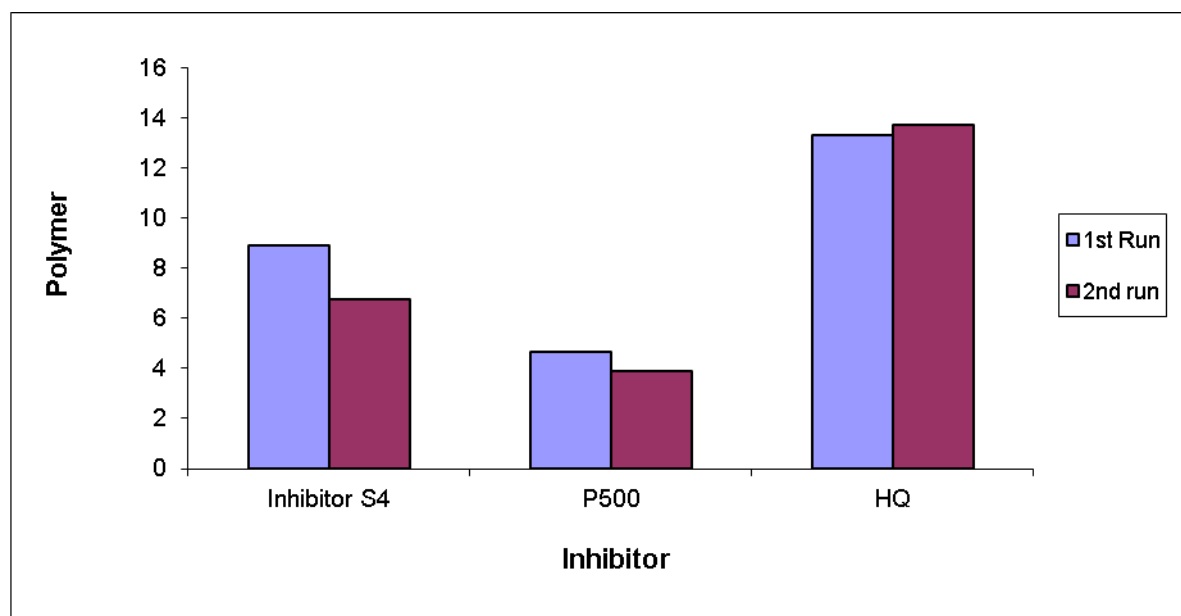


Nufarm 甲基丙烯酸甲酯阻聚剂

甲基丙烯酸甲酯（MMA）主要是采用 1930 年代开发的丙酮 氰醇（ACH）工艺路线制得的。最近璐彩特（Lucite）公司引进了阿尔法工艺，采用此工艺启动了第一个运行装置。

Nufarm 公司为采用这两种工艺的装置都提供了阻聚剂，我们的技术服务小组可根据装置中需要处理的部分，就产品选择提供建议。

ACH 工艺路线中主要的结垢位置之一是在反应器部分。下面的数据比较了两种 Nufarm 产品在这部分设备的典型条件下产生的功效。



数据显示，阻聚剂 S4 和 AHM P500（一种在酸性中更稳定的阻聚剂）与常规使用的氢醌相比，在减缓 MMA 聚合方面均展现出较高的功效。在酯化反应中，Inhibitor P500（抑制剂 P500）更多的分布在有机相中，因此，能在单体相中提供更高效率的抑制剂浓度。

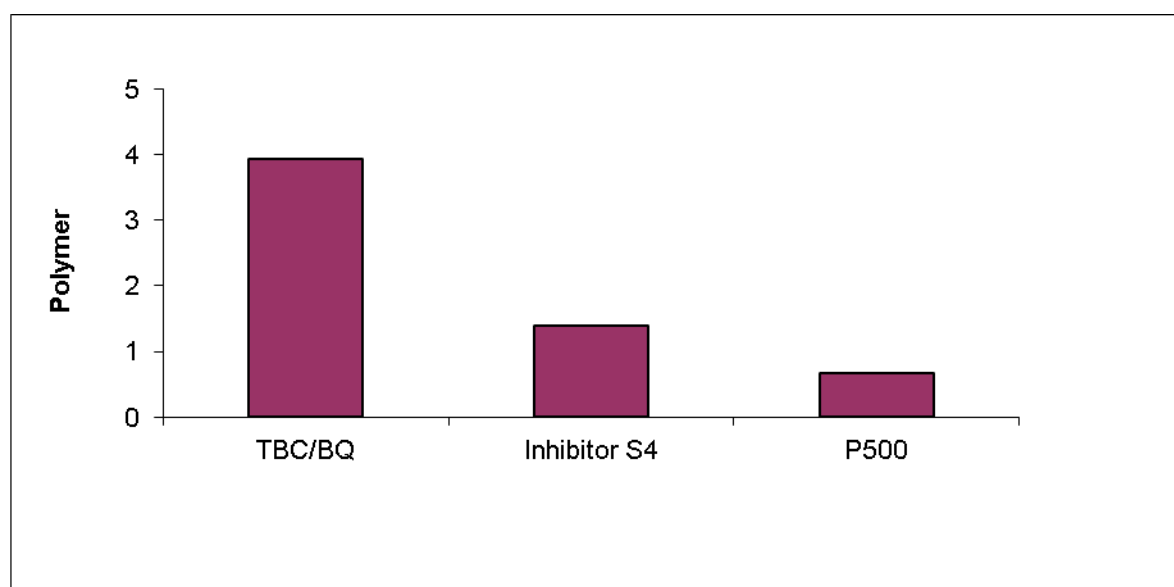
Inhibitor P500（抑制剂 P500）为新一代产品，现已投入商业使用。Nufarm 公司经验丰富、技术熟练的技术服务小组将在现场就工厂引入阻聚剂的所有方面为您提供指导。



Nufarm 醋酸乙烯酯单体阻聚剂

乙酸乙烯酯单体（VAM）需加以抑制，以防在精馏提纯过程中聚合。对于此单体而言，旧的阻聚剂技术目前已被稳定自由基产品取代。

Nufarm 目前正向一款欧洲 VAM 装置提供一种 SFR 产品 (AHM V180)。该产品为液态型产品，基本上免除了人工处理抑制剂的需求；如对苯醌和固体 SFR 等。这从很大程度上减少了操作员对单体蒸气的接触，同时简化了处理流程。该产品组合还包括一套自定义传送系统，以尽可能地简化产品处理流程。



上图比较了 Nufarm 阻聚剂产品（阻聚剂 S4 和 AHM P500）与常规使用的叔丁基邻苯二酚（TBC）及对苯醌（BQ）处理体系的功效。

这两种 Nufarm 产品均显著地减少了所形成聚合物的量。



用于乙烯系统的 Nufarm 抑制剂

石脑油或轻烃气体经“裂解”而生成一系列不饱和单体，这些单体可用于生产日常生活中所用的许多种聚合物。乙烯、丙烯和丁二烯以不同的量产生，并通过精馏过程分离。含有丁二烯的 C4 馏分可在异地提纯，也常作为商品出售。此外，还生成了 C5 以上的馏分。

自由基稳定剂在乙烯和丙烯提纯过程中的应用已久，它们还被用于压缩机系统，以防止结垢产生。Nufarm 公司工作人员具有多年的从业经验，能在加药位置和剂量方面提供建议，预防结垢。

目前，我们即可为脱丙烷塔和脱丁烷塔提供产品。

案例：2010 年，某公司因其脱丁烷塔结垢问题严重而与我们联系。停工清塔前的运行周期一般只有 150 天。Nufarm 处理开始于 2010 年 9 月，该装置在检修前运行了 4 年，在此期间没有发现污垢迹象，没有压力下降，蒸汽阀设置也没有改变。这种延长的运行周期可为生产效率和成本带来巨大效益。

Nufarm 压缩机阻聚剂

压缩机是乙烯裂解工艺最重要的设备之一，由于不饱和物质的存在如工艺流中的苯乙烯和丁二烯等，很容易造成沉积。有很多的处理方式，如利用洗油或水洗，分散剂，或阻聚剂。很多案例利用这些产品的组合来减少压缩机的沉积，Nufarm 能帮助您选择最好的产品组合和最佳的注入点。



用于碱洗塔的 Nufarm 抑制剂

气化的原料在热裂解过程中会生成酸性气体。从裂化气中移除这些酸性气体的首选方案是，使用稀释后的苛性碱溶液进行吸收。碱处理塔专为移除这些酸性气体而设计。

除酸性气体外，熔炉中还会生成含氧化合物，包括乙醛等羰基化合物。

绝大部分羰基化合物会被苛性碱溶液吸收，并在蒸馏塔内的环境下经历醇醛缩合反应。醇醛缩合的反应物的颜色由橙到红，特点鲜明。

随着反应的进行，该颜色会加深，并生成一种油滑、粘滞的液相碳氢化合物。若未做任何抑制处理，将会形成一种聚醛树脂材料。这属于污染物质，会在很多碱处理系统中形成粘性沉积。

Nufarm 的 Inhibitor AHM E830 (AHM E830 抑制剂)，可阻止碱处理塔中生成醇醛聚合物，并已获得业内认可。我们也能提供自由基抑制剂，以阻止塔内发生单体聚合。

Nufarm 的 inhibitor E830 (E830 抑制剂) 对红油的效果如下所示。从左至右，抑制剂数量逐渐升高，显示出对醇醛聚合物的抑制效果。



用于裂解汽油和裂解汽油加氢过程的 Nufarm 抑制剂

裂解汽油 (pygas) 是由石脑油裂解产生的较重分子 (C 5 +) 组成的馏分。它作为 BTX 单元的原料，以槽罐形式运输和交易。

Nufarm 公司提供裂解汽油稳定剂，可在运输过程中加入裂解汽油内，以防运输途中形成橡胶或聚合物。如果裂解汽油将要储存相当长时间，或在运输过程中将经历较热的天气时，这些稳定剂就尤其有用。

可对裂解汽油进行加氢处理 (氢化)，来从物料中除去不饱和化合物。此工艺是高温过程，再沸器和热交换器中易产生主要由苯乙烯和环戊二烯引起的结垢。

历史案例：BTX 装置中的催化重整装置 10 年来一直在用我们提供的稳定自由基 inhibitor AHM B239 (抑制剂 AHM B239) 进行处理。在处理前，该催化剂每年需要 2-4 次再生，处理后，便创造了 590 天的运行周期记录。



用于氯乙烯的 Nufarm 抑制剂

氯乙烯单体 (VCM) 是一种产量很大的单体，其柔性和刚性聚合物都有广泛的应用。最常用的生产工艺是通过二氯乙烷 (EDC) 生产。

EDC由乙烯与氯反应生成，此过程选择性很高，产生高纯度的EDC且产率高。将EDC于 15–30 个大气压 (1.5 至 3 MPa) 下加热至 500 °C时，EDC蒸气即分解产生氯乙烯和无水氯化氢。

即使停留时间和温度得到严格控制，也会产生大量的氯代烃类副产物。在实践中，EDC 转化率相对较低 (50%至 60%)。用冷的 EDC 对热解炉排出物进行急冷，以阻止不希望发生的副反应，所得汽液混合物再进入提纯系统。

在提纯过程中 VCM 本身不会引起严重的结垢问题，但裂解过程的某些副产品则会引起结垢。氯丁二烯可导致轻馏分塔结垢，但 Nufarm 公司可提供阻聚剂以防此塔内产生聚合物，并减少有价值产物的损失。

偏二氯乙烯是由 1,1,2-三氯乙烷经碱性脱氯而产生的，且在提纯过程中有聚合的倾向。基于我们过去在商业化装置中获得的经验，Nufarm 公司技术服务可提供建议使用最佳阻聚剂来阻止这一倾向。

