

丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料
(征求意见稿)

编制说明

标准起草工作组

2025 年 9 月

《丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料》（公示稿）

编制说明

“丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料（以下简称：碳四回收料）”是合成橡胶生产过程中的主要副产品之一，其主要用途是作为丁二烯抽提装置的原料或作为燃料使用。为深入贯彻习近平总书记资源综合利用的重要论述，加快推动绿色低碳循环发展，提高副产综合利用，中国石化扬子石油化工有限公司牵头，积极研究与实践生产后资源的回收利用，依据国家法律法规、产业政策、相关标准，提出制定团体标准《丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料》。该标准基于生产企业丁苯橡胶装置和顺丁橡胶装置资源综合利用的现状以及下游综合利用企业的需求，明确了“碳四回收料”的技术要求。标准发布实施后将为企业绿色生产、资源利用带来直接经济效益，并更好满足环境保护与综合利用的需求。

1 标准研制工作概况

1.1 立项

习近平总书记在党的二十大报告中指出：“大自然是人类赖以生存发展的基本条件。尊重自然、顺应自然、保护自然，是全面建设社会主义现代化国家的内在要求”，要求“统筹产业结构调整、污染治理、生态保护、应对气候变化，协同推进降碳、减污、扩绿、增长，推进生态优先、节约集约、绿色低碳发展”。

在国家政策层面，为加快推动绿色低碳循环发展，提高资源能源利用效率，助力实现碳达峰、碳中和目标，2021年12月，国家发展改革委、工业和信息化部印发《关于做好“十四五”园区循环化改造工作有关事项的通知》（发改办环资〔2021〕1004号），要求推进资源高效利用、综合利用，全面推行清洁生产，促进原材料和废弃物源头减量；具备条件的省级以上园区（包括经济技术开发区、高新技术产业开发区、出口加工区等各类产业园区），鼓励实施循环化改造，显著提升园区绿色低碳循环发展水平加强资源深度加工、伴生产品加工利用、副产物综合利用，推动产业资源化利用。

为了充分利用碳四回收料，使资源得到最大化配置，满足市场和创新的需要。针对尚无国家、行业标准的情况，中国石化扬子石油化工有限公司、江苏省化学化工学会等单位经研究讨论后，向江苏省化工行业协会提出团体标准《丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料》立项申请。

1.2 参加单位及工作组成员

根据团体标准制定要求，本文件起草过程中，注意把握标准制定应遵循的原则，由中国石化扬子石油化工有限公司牵头制定团体标准《丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料》。

为确保标准制定的质量水平，适用于行业推广使用，组织成立了团体标准起草工作组，由来自化工行业协会等各个方面的专业人员组成。

1.3 工作过程

该团体标准先后经历了调研、可行性分析及必要性论证、申报立项、提交草案、标准编制、征求意见、提交送审稿、专家审查等阶段。

2 国内外标准和生产情况调研

2.1 国内外产品标准情况调研

未查询到碳四回收料的相关国家标准、行业标准，也未查询到国外的先进标准。查询到团体标准 T/NJSS 009-2024《顺丁橡胶装置混合碳四回收料》，该物料为顺丁橡胶装置直出的混合碳四料，含有较多重组分杂质和聚合物。本次标准制定的碳四回收料后进入到闪蒸系统，利用混合物中各组分的沸点（挥发性）差异，通过降压实现快速、高效的气液分离，将原本物料中的丁二烯、C4 等有用组分提取出来，形成本次标准制定的碳四回收料，工艺路线存在区别。

国内相关混合碳四生产企业的企业标准，中国石化扬子石油化工有限公司企业标准 Q/SH 3060 001-2020《裂解碳四抽余油》，适用于蒸汽裂解制乙烯装置生产的碳四馏分经抽提丁二烯后分离得到的副产裂解碳四抽余油。项目设置为：碳四总量、碳五及碳五以上、1,3-丁二烯、1-丁烯、异丁烯。《中原乙烯混合碳四验收暂行质量指标》项目设置包括：碳四总量、1,3-丁二烯、碳三、碳五、乙烯基乙炔。

表 1 碳四回收料标准对照表

项目	T/NJSS 009-2024	Q/SH3060 001-2020	协议指标
碳四总量，%（质量分数）	≥ 95.0	98.0	99.0
碳五及碳五以上，%（质量分数）	≤ 3.0	1.0	-
1,3-丁二烯，%（质量分数）	≥30.0	≤0.4	≥45.0

1-丁烯，%（质量分数）	-	报告	-
异丁烯，%（质量分数）	-	报告	-
碳三，%（质量分数） ≤	-	-	0.5
碳五，%（质量分数） ≤	-	-	0.5
乙烯基乙炔，%（质量分数） ≤	-	-	实测
顺-2-丁烯含量，%（质量分数）	报告	-	-
总硫，mg/m ³ ≤	1	-	-
游离水	无	-	-

2.2 国内外生产情况调研

碳四回收料是合成橡胶生产过程中的主要副产品之一。由于其他烃类组分积累较多、有效组分含量较低，无法继续在橡胶装置循环使用。以往茂名分公司、齐鲁分公司等部分企业将其送回丁二烯装置重新抽提、精制处理。扬子石化丁苯橡胶装置和顺丁橡胶装置的碳四回收料，经过闪蒸系统处理，脱除重组分，顶部轻组分冷凝回收。部分企业将此类物料作为综合利用物料提供给下游丁二烯生产企业，下游企业将碳四回收料经 1，3-丁二烯抽提后，制成高纯度的丁二烯，重新综合利用，用于合成顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等多种产品，此外还可用于生产己二腈、己二胺、尼龙 66、1,4-丁二醇等有机化工产品以及用作粘合剂、汽油添加剂等，用途十分广泛。为了提高资源综合利用率，应开展标准的技术研究，对分析方法进行比选，开展产品质量和分析技术比较研究，统一技术标准，规范质量控制。

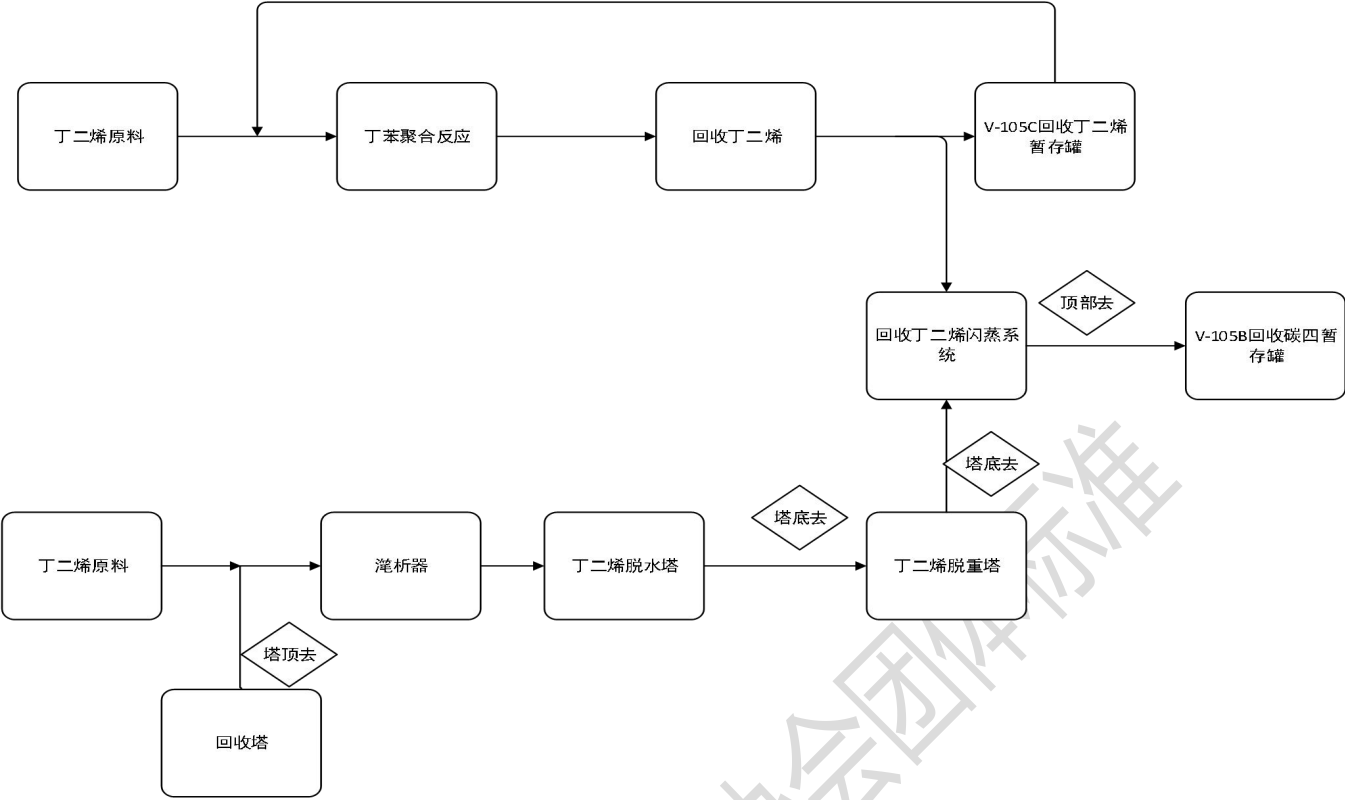


图 1 碳四回收料回收流程示意图

表 2 国内丁苯及顺丁橡胶生产商及其产能

企业名称		工艺技术	装置产能 (万吨/年)
中国石化所属及合资企业	高桥分公司	丁苯溶聚	4
	燕山分公司	顺丁镍系及稀土系+丁苯溶聚	15+3
	茂名分公司	顺丁镍系	10
	扬子石化有限公司	顺丁镍系+丁苯乳聚	10+10
	齐鲁分公司	顺丁镍系+丁苯乳聚	7+23
	巴陵分公司	顺丁镍系+丁苯溶聚	6+3
	福建省福橡化工有限责任公司	顺丁镍系	5
	合计		96
中国石油所属企业	吉林石化分公司	丁苯乳聚	14
	兰州石化分公司	丁苯乳聚	15
	抚顺石化分公司	丁苯乳聚	20
	大庆石化分公司	顺丁镍系	16
	四川石化有限责任公司	顺丁镍系及稀土系	15
	锦州石化分公司	顺丁镍系	3
	独山子石化分公司	顺丁镍系+丁苯溶聚	3+10
	合计		96

企业名称		工艺技术	装置产能 (万吨/年)
其他企业	申华化学工业有限公司	丁苯乳聚	18
	普利司通（惠州）合成橡胶有限公司	丁苯乳聚	5
	陆港石油橡胶有限公司	丁苯乳聚	10
	杭州宜邦橡胶有限公司	丁苯乳聚	10
	浙江维泰橡胶有限公司	丁苯乳聚	10
	辽宁北方戴纳索合成橡胶有限公司	丁苯溶聚	5
	镇江奇美化工有限公司	丁苯溶聚	4
	浙江传化合成材料有限公司	顺丁镍系及稀土系	15
	山东振华石油化工有限公司	顺丁镍系	10
	山东益华橡塑科技有限公司	顺丁镍系及稀土系	10
	淄博齐翔腾达化工股份有限公司	顺丁镍系	9
	山东盛玉化工有限公司	顺丁镍系	8
	台橡宇部（南通）	钴系	7
	浩普新材料科技股份有限公司（烟台）	顺丁镍系	6
	新疆蓝德精细石油化工股份有限公司	顺丁镍系	5
	山东万达化工有限公司	顺丁镍系	5
	辽宁胜友橡胶科技有限公司	顺丁镍系	4
	合计		141
总计			333

3 文件编制原则和主要技术内容说明

3.1 文件编制原则

本文件按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求进行。文件中采用的术语、定义均与通用的国内标准保持一致。文件中所引用的数据、技术要求除参照企业标准之外，均来自生产实践和相关文献资料。因此本文件具有科学性与严密性。

3.2 文件适用范围

本文件规定了丁二烯类合成橡胶装置碳四回收料的技术要求、取样、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存及安全。

本文件适用于以丁二烯为单体或主要单体之一生产丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶所生产经闪蒸系统处理的以丁二烯为主要成份的碳四回收料，主要作为丁二烯抽提装置原料或作为燃料使用。

3.3 技术指标的确定

根据各企业的生产实际情况，同时考虑下游综合利用企业的需求，碳四回收料设立 1,3-丁二烯含量、碳四总量、顺-2-丁烯含量、总硫、游离水、阻聚剂、二聚物项目。其各项指标说明如下：

3.3.1 1,3-丁二烯含量

1,3-丁二烯含量指标能够直接地体现丁二烯产品质量状况，工艺上也是根据 1,3-丁二烯含量进行反应控制，当 1,3-丁二烯含量低于装置控制指标时，不能再进行循环利用，切出回收作为碳四回收料。扬子石化的实测数据最大 69.8%，最小 50.3%。结合企业碳四回收料实物质量数据和下游综合利用企业的需求，设置 I 类品 1,3-丁二烯含量的指标为“ $\geq 50\%$ ”，II 类品 1,3-丁二烯含量的指标为“ $\geq 30\%$ ”。

3.3.2 碳四总量

从实际样品结果来看，含有少量碳三组分，大部分为正丁烷、异丁烷、反-2-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯等碳四组分，其他碳五及碳五以上烃类组分占比极小，下游企业无具体要求。扬子石化的实测数据最大 98.6%，最小 96.3%。为了体现碳四回收料实际情况，1,3-丁二烯等碳四组分以碳四总量形式体现碳四回收料的主要成分，设置 I 类品碳四总量的指标为“ $\geq 95\%$ ”，II 类品碳四总量的指标为“ $\geq 85\%$ ”。

3.3.3 顺-2-丁烯含量

从生产工艺来看，顺-2-丁烯不参与橡胶聚合反应，当工业用丁二烯中 1,3-丁二烯参与反应时，富集的顺-2-丁烯和未反应的 1,3-丁二烯在塔底采出，扬子石化的实测数据最大 27.3%，最小 22.9%。为了体现碳四回收料实际情况，设置顺-2-丁烯含量指标为“报告”。

3.3.4 总硫

下游用户对碳四回收料进行精制处理时，在抽提过程中有可能产生硫化氢，腐蚀装置，对环保产生不良影响，扬子石化的实测数据最大 0.7mg/m^3 ，最小 0.2mg/m^3 。结合企业实物质量数据和下游综合利用企业的需求，设置总硫指标为“ $\leq 1\text{mg/m}^3$ ”。

3.3.5 游离水

本项指标 GB 11174-2011 规定液化石油气无游离水。就现有资料来看，生产

企业和下游综合利用企业均未对水分进行质量要求。因此，本次制定参照国家标准设置为“无”。

3.3.6 阻聚剂（TBC）

本项指标 GB/T 13291-2021《工业用丁二烯》国家标准规定聚酯级、工业级均规定为“供需双方商定”。TBC 作为丁二烯的阻聚剂，主要作用是防止丁二烯在储存过程中的自聚。加入过少易引起丁二烯自聚，加入过多则必须进行脱除处理，否则会影响下游生产，一般来讲，罐车运输或船运时 TBC 加入量约在 25-150mg/kg，管道运输时只需 10-30mg/kg。我国许多生产厂二烯烃类橡胶装置碳四回收料情况复杂，许多单位的碳四回收料自用或送往邻近的下游综合利用企业综合利用，甚至可不加，免除使用前脱除过程，造成不必要浪费。另外各单位贮存时间、贮存条件和运输情况有一定差异，难以制订出一套各方都适用的指标。扬子石化的实测数据最大 200.6mg/kg，最小 36.6mg/kg。因此本次标准制定此项指标结合工艺安全生产指标和 GB/T 13291-2021 设置为“ $\geq 30\text{mg/kg}$ ”。

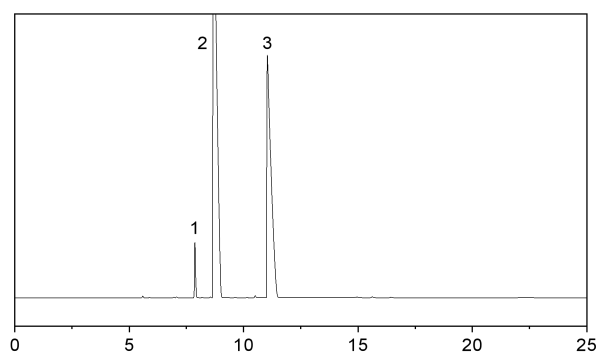
3.3.7 二聚物（以 4-乙烯基环己烯计）

二聚物的变化与贮存条件关系很大，一套合理的指标有利于相关单位关注丁二烯储存条件。扬子石化的实测数据最大 16154mg/kg，最小 1121mg/kg，平均值为 10544mg/kg。结合企业实物质量数据，设置指标为“ $\leq 10000\text{mg/kg}$ ”。

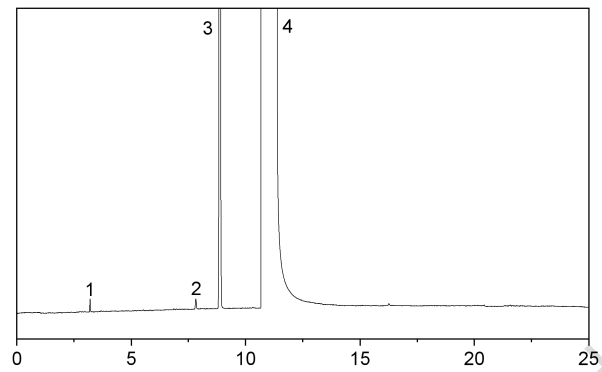
3.4 分析方法的确定

3.4.1 组成

碳四回收料中组成的测定，按照 GB/T 6017-2021《工业用丁二烯中纯度及烃类杂质的测定 气相色谱法》的规定进行测定，记录各组分含量。实际样品的典型色谱图见图 2。



1-反-2-丁烯 2-顺-2-丁烯 3-1,3-丁二烯
图 2 碳四回收料实际样品的典型色谱图



1-乙烷 2-反-2-丁烯 3-顺-2-丁烯 4-1,3-丁二烯
图 3 工业用丁二烯实际样品的典型色谱图

从色谱分析结果来看，碳四回收料中主要为烃类杂质（顺-2-丁烯、1，3-丁二烯）的富集，其主要组分含量见表 4。

表 4 碳四回收料主要组分含量

序号	组分	含量/%
1	反-2-丁烯	2.674
2	顺-2-丁烯	25.445
3	1,3-丁二烯	66.553
4	其他	5.328

表 5 工业用丁二烯主要组分含量

序号	组分	含量/%
1	乙烷	0.001
2	反-2-丁烯	0.001
3	顺-2-丁烯	0.135
4	1,3-丁二烯	99.863

利用 GB/T 6017-2021 进行分析，并对方法的重复性进行了考察，所得结果如表 6 所示，1,3-丁二烯含量最大绝对差值为 0.428%，符合 GB/T 6017-2021 第 10 部分重复性的要求，即“烃类杂质>0.0100%时，重复性限不大于其平均值的 10%”。顺-2-丁烯含量最大绝对差值为 0.216%，符合 GB/T 6017-2021 第 10 部分重复性的要求，即“烃类杂质>0.0100%时，重复性限不大于其平均值的 10%”。

表 6 碳四回收料主要成分重复性测定结果

样品	1, 3-丁二烯含量	碳四总量	顺-2-丁烯含量
1	65.401	97.862	24.421

样品	1,3-丁二烯含量	碳四总量	顺-2-丁烯含量
2	65.603	97.787	24.362
3	65.715	97.819	24.578
4	65.622	97.726	24.492
5	65.829	97.578	24.475
6	65.590	97.683	24.419
平均值/%	65.627	99.737	59.424
相对标准偏差/%	0.22	0.11	0.31
最大绝对差值/%	0.428	0.284	0.216
方法允差/%	6.563	-	2.442

3.4.2 总硫

碳四回收料中总硫的测定，按照 SH/T 0222-1992《液化石油气总硫含量测定法（电量法）》的规定进行测定。对实际样品进行了 6 次重复测定，考察重复性，所得结果如表 7 所示，其最大绝对差值为 0.03 mg/m^3 ，小于 0.05 mg/m^3 ，符合 SH/T 0222-1992 第 11.1 部分重复性“总硫含量 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ ，重复性为 $0.10X$ （其中 X （ 100 mg/m^3 ）为硫含量的算术平均值）”的要求。不同实验室重新测定 6 次的最大绝对差值为 0.06 mg/m^3 ，小于 0.13 mg/m^3 ，符合 SH/T 0222-1992 第 11.2 部分再现性规定，即“不同实验室各自提出的两个结果之差应不大于 $0.27X$ （其中 X （ 100 mg/m^3 ）为两个实验室提出结果的算术平均值）”。

表 7 碳四回收料总硫重复测定结果

样品	总硫
1	0.49
2	0.51
3	0.51
4	0.49
5	0.52
6	0.50
平均值/ mg/m^3	0.50
相对标准偏差/%	2.41
最大绝对差值/ mg/m^3	0.03
方法允差/ mg/m^3	0.05

表 8 碳四回收料总硫再现性测定结果

实验室	A	B
1	0.49	0.46
2	0.51	0.49
3	0.51	0.47

实验室	A	B
4	0.49	0.47
5	0.52	0.46
6	0.50	0.48
平均值/mg/m ³	0.50	0.47
相对标准偏差/%	2.41	2.47
最大绝对差值/mg/m ³	0.06	
方法允差/mg/m ³	0.13	

3.4.3 游离水

碳四回收料中游离水的测定按目测方法进行测试。碳四回收料实际样品中无游离水。

3.4.4 阻聚剂(TBC)

按照 GB/T 6020《工业用丁二烯中特丁基邻苯二酚（TBC）的测定》的规定进行测定。对碳四回收料实际样品进行了 6 次重复测定，考察重复性，所得结果如表 9 所示，其最大绝对差值为 10.69mg/kg，小于 12 mg/kg，符合 GB/T 6020-2008 第 3.7.1 部分重复性“TBC 含量为 50~300mg/kg 时，重复性限为 12mg/kg”的要求。

表 9 碳四回收料 TBC 含量重复测定结果

样品	碳四回收料
1	102.91
2	108.13
3	97.44
4	100.68
5	105.90
6	98.68
平均值/(mg/kg)	102.29
相对标准偏差/%	4.07
最大绝对差值/(mg/kg)	10.69
方法允差/(mg/kg)	12

3.4.5 二聚物（以 4-乙烯基环己烯计）

按照 GB/T 6015《工业用丁二烯中微量二聚物和残留抽提剂的测定 气相色谱法》的规定进行测定。对碳四回收料实际样品进行了 6 次重复测定，考察重复性，所得结果如表 10 所示，其最大绝对差值为 204.33mg/kg，小于 376.01 mg/kg，

符合 GB/T 6015-2021 第 10 部分重复性 “丁二烯二聚物组分含量>100 mg/kg，重复性限为其平均值的 10%” 的要求。

表 10 碳四回收料二聚物含量重复测定结果

样品	碳四回收料
1	3770.65
2	3793.16
3	3698.55
4	3768.93
5	3866.84
6	3662.51
平均值/(mg/kg)	3760.11
相对标准偏差/%	1.92
最大绝对差值, mg/kg	204.33
方法允差, mg/kg	376.01

3.5 检验分类

检验不分类，所有项目全部为出厂检验项目。

3.6 包装、运输和贮存

根据《首批重点监管的危险化学品安全措施和应急处置原则》（安监总厅管三〔2011〕142 号）中的相关规定，同时结合 GB 11174-2011 第 6 章的相关要求进行规定。

3.7 安全

根据《首批重点监管的危险化学品安全措施和应急处置原则》（安监总厅管三〔2011〕142 号）中的相关规定，同时结合 GB 11174-2011 第 8 章的相关要求进行规定。

4 涉及专利的情况

本文件的内容不涉及专利。

5 预期达到的社会效益及对产业发展的作用

依照本文件生产的碳四回收料将推动丁二烯类合成橡胶装置主要副产物碳四回收料资源再生利用、促进园区绿色、低碳建设，满足环境保护和市场需求，具有显著的经济效益和社会效益。

6 采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件起草前收集并参考了 Q/SH 3060 001-2020 的部分要求，未全文采纳。

7 与法律法规及现行国家、行业、地方标准的关系

本文件的制定符合现有法律法规要求，与现行国家、行业、地方标准协调一致。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

9 其他应予以说明的事项

无。

10 对本文件实施的建议

建议团体标准发布后，加大宣传力度，组织相关人员培训学习标准，做到知标准，懂标准，用标准。积极贯彻实施标准，满足生产企业和下游综合利用企业的实际需要，为相关部门提供技术依据。

江苏省化工行业协会团体标准

表 9 调研企业碳四回收料实物质量数据

序号	厂家	项目	1, 3-丁二烯含量, % (质量分数)	碳四总量, % (质量分数)	顺-2-丁烯含量, % (质量分数)	总硫, mg/m ³	游离水	阻聚剂(TBC)	二聚物 (以 4-乙 烯基环己烯计)
		指标	I 类≥50; II 类≥30	I 类≥95; II 类≥85	报告	≤1.0	无	≥30	≤10000
1	扬子石化	平均值	62. 5	97. 7	24. 2	0. 4	无	83. 9	10544
		最大值	69. 8	98. 6	27. 3	0. 7	无	200. 6	16154
		最小值	50. 3	96. 3	22. 9	0. 2	无	36. 6	1121
2	南京巨海	平均值	63. 1	96. 2	25. 7	0. 4	无	72. 4	3492
		最大值	74. 9	98. 3	29. 5	0. 8	无	155. 8	6697
		最小值	47. 1	87. 8	22. 4	0. 2	无	31. 2	496