

天然橡胶及其替代品(聚异戊二烯橡胶)的生产前景

A. S. Dykman

(SPS EUROCHIM, Ltd, Saint-Petersburg, Russia)

摘要:分析了最近 10 年天然橡胶市场上数量与质量的变化情况,指出了市场上存在供应不足的事实,研究了该情况形成的原因与后果,并对已知的异戊二烯单体生产技术进行了比较。结果表明,从经济、环保与工艺角度上看,欧化公司开发的液相合成技术是较为高效的方法,采用该方法生产的产品质量好、副产品可有效利用、生产成本相对低廉,且环境友好。

关键词:液体聚异戊二烯橡胶;合成;应用;增塑剂;干燥设备

中图分类号:TQ332;TQ333.3 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)03-0140-06

在过去的 15 年里,世界汽车业产量增幅超过 1.5 倍,年产量超过了 8 000 万辆。轮胎工业适应了汽车工业的发展速度,2009 年世界汽车轮胎产量达到了 10 亿条。根据轮胎制造商倍耐力公司预测,2015 年世界汽车轮胎市场容量将达到 1 900 亿美元,而 2011 年世界市场容量约为 1 500 亿美元。

目前轮胎生产既使用天然橡胶,也使用聚异戊二烯橡胶——天然橡胶的替代品,以及其他合成橡胶,如顺丁橡胶和丁苯橡胶。原材料的配比取决于产品的最终用途,如生产轿车轮胎,通常配比是 50%天然橡胶和 50%合成橡胶;而重型商用车轮胎则几乎 100%采用天然橡胶,原因是其耐磨性能好、强度高与柔韧性好。为此,轮胎工业几乎消耗了全球天然橡胶产量的 70%。

在某种程度上,天然橡胶和聚异戊二烯橡胶属于部分可替代产品,需求上存在交叉。一种产品价格上涨将带来需求的减少,同时也会带来对另一种产品需求的增加,具体到橡胶行业,天然橡胶和合成橡胶生产与消费结构的波动,完全有可能是因价格水平所致。

本文旨在研究天然橡胶,亦或其合成替代品——聚异戊二烯橡胶,保证不断满足轮胎工业发展方面的问题。过去几年天然橡胶市场上发生了质的变化,市场供应不稳定,而此种情况发生的原因与结果,以及可能的解决方法将在下文做详细研究。

1 天然橡胶生产和消费情况

2010 年全球天然橡胶产量达到了 1 030 万 t (1990 年为 500 万 t),即在过去的 20 年里增幅达到 106%。上述阶段的前 10 年里,年平均增长率为 3%,而在后 10 年,该增长率上升到 4.3%。在经济衰退期,天然橡胶产量出现下降,如 2009 年下降了 3.2%,降幅达到 32 万 t。不过这在很大程度上主要是因为天然橡胶生产国恶劣的气候条件所致。

天然橡胶主产国分别为泰国、印度尼西亚、马来西亚和越南,这 4 个亚洲国家天然橡胶产量占全球总产量的 90%。此外,印度、中国、斯里兰卡、柬埔寨与老挝也生产天然橡胶。非洲与南美洲产量分别占全球总产量的 4%和 2%。1990—2010 年全球天然橡胶产量变化趋势如图 1 所示。

印度尼西亚拥有世界上面积最大的橡胶树种

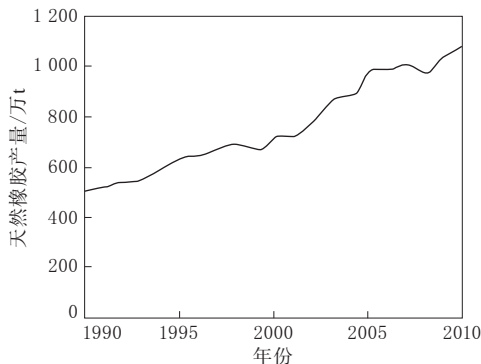


图 1 1990—2010 年全球天然橡胶产量变化趋势

植园,出口排名第2,仅次于泰国。而马来西亚在过去10多年里,降低了天然橡胶的出口份额,成为高附加值橡胶产品的生产国。印度和中国生产能力主要满足国内对天然橡胶的需要,所以这两国的天然橡胶产品几乎没有进入全球市场。越南的天然橡胶种植面积在过去10年里大幅增长,使其成为四大天然橡胶生产国之一。

根据国际天然橡胶研究组织(IRSG)提供的数据,虽然最近几年人们致力于扩大天然橡胶的种植面积,但在不久的将来大幅增加天然橡胶的市场供应是不现实的。因为在过去10年的前5年,除越南外,几大天然橡胶出口国的橡胶园面积在减少,而橡胶树种植后到产胶之前生长期为8~9年。在过去的7年主要天然橡胶出口国的三叶橡胶种植园总面积增加了9.1%,为48.9万 hm^2 。但增加面积的效果在2013年才开始显现,在2016—2017年才能充分体现。

目前发展中国家的天然橡胶消费量约占全球总消费量的70%。1990—2010年的20年时间里,全球天然橡胶消费量增长109%,即从509万t增大到1067万t。20世纪90年代,需求量年均增长率约为3.5%,21世纪前10年里,天然橡胶消费量年均增长率增大到3.8%。全球金融危机引起的经济滞涨导致对天然橡胶的需求下降,如2009年消费量下降约9.1%,消费量约为930万t。1990—2010年全球天然橡胶消费量变化趋势如图2所示。

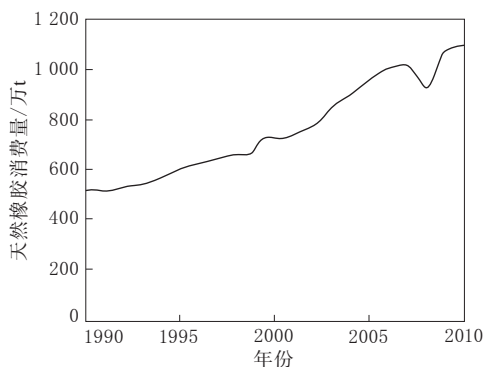


图2 1990—2010年全球天然橡胶消费量变化趋势

中国是全球天然橡胶消费最大的国家,年消费量为363万t,占全球总产量的34%。印度位列第二,年消费量为94.4万t,占全球总产量的

8.8%。美国位列第三,年消费量为90.81万t,占全球总产量的8.6%。日本、泰国和马来西亚的天然橡胶消费量分别占全球总产量的6.9%,4.3%和4.3%。

根据IRSG的预测,未来10年天然橡胶的需求量将以每年3.7%的速度增长,2020年将达到1540万t。主要消费国仍将是中国,其年均增长速度将保持在6.1%的水平。

最近几年轮胎工业的分散度大大提高。20世纪90年代和21世纪初轮胎市场上主要有固特异、米其林和普利司通3个跨国公司,他们全球市场的占有率超过56%。这种优势地位使得他们可以对天然橡胶生产商产生一定的压力。虽然目前他们仍然是最大的生产商,但由于中国与韩国厂商的出现,其市场份额已下降到44%(2009年年末数据),因此对天然橡胶生产商的压力减小,继而不会影响到天然橡胶的价格水平。

在分析天然橡胶生产与销售,确定其平衡关系,并评估已有的储备时,必须考虑到如下情况,即影响天然橡胶价格波动的主要因素是库存的使用水平,而不是库存量的变化。这是因为在过去20年里天然橡胶的消费量不断增长(经济滞涨期除外),而产量不能满足需求,库存量减少和库存使用率表现出明显的逆向关系。虽然2000年东南亚经济危机达到顶峰,天然橡胶库存量达到了250万t(根据不同的来源,为220万~270万t),但在接下来10年的需求非常旺盛,天然橡胶的库存量降至目前的130万t。

天然橡胶储备量评估表明,在过去20年里市场已经从90年代的供应良好(即能满足4个月以上连续供应),到20世纪初的平衡阶段(约3个月连续供应),再到目前的不能满足需求——即仅能满足1.5个月连续供应。这一事实对中长期市场价格趋势的理解是至关重要的,因为如有极其微小的需求与供求偏差,市场将快速反应,以恢复其安全值。虽然目前主要的供应商已经扩大了种植面积,但增加的供应首先补充库存,使库存量不再减少,然后才能恢复到合适的供应水平,但这一过程需要一些时间。因此,如果新种植园的天然橡胶供应从2013年才开始,那么在中期内,我们不

能够指望储备量有任何增加。据初步估算,世界天然橡胶储备量的绝对增长不会早于 2015 年。至于天然橡胶储备的使用率,考虑到天然橡胶的

消费增长情况,该指标可能在 2017—2018 年间下降到一个比较合理的数值。天然橡胶储备水平如表 1 所示。

表 1 天然橡胶储备水平

项 目	年 份									
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
生产量/kt	7 326	8 020	8 746	8 907	9 827	9 890	10 128	9 690	10 401	10862
消费量/kt	7 552	7 937	8 716	9 205	9 690	10 178	10 175	9 329	10 778	10 993
储备量/kt	1 807	1 890	1 920	1 718	1 855	1 567	1 520	1 881	1 504	1 373
储备率/月	2.9	2.8	2.6	2.2	2.3	1.8	1.8	2.4	1.7	1.5

从表 1 可以看出,最近 10 年里天然橡胶储备率水平上升的情况仅出现过 2 次,即 2006 和 2009 年,其中后者是由于世界产量下降所致。由于储备下降峰值不断增大,10 年期末达到 37.7 万 t,即 27%。这一数字不能不引起人们的担心,假设连续 2 年出现不良情况,国际天然橡胶储备将不能满足 2.5 个月的生产需要。

2 影响天然橡胶的因素及应对措施

导致天然橡胶市场供应不稳定的因素还有许多,而最主要的是气候条件。干旱季节橡胶树会落叶,不适合采集橡胶胶乳;而在雨季胶乳不凝聚,因此橡胶树会致死。过去 3 年,泰国与印度尼西亚暴雨和洪水对天然橡胶生产造成了重大损失。第 2 个重要因素是汇率的波动。美元对当地货币的贬值自然会弱化这个国家的竞争优势。最后还有一个潜在的威胁,即乌氏微环菌蔓延。乌氏微环菌会产生以下后果:①小橡胶树在雨季时会迅速或几乎完全落叶;②橡胶树苗会变弱,可能会彻底死去;③产量下降到 1 t · hm⁻² 或更低。1895—1911 年,巴西天然橡胶产量占全球总产量的 50%~60%,但随后急速下降。截至 1939 年,巴西完全失去其在天然橡胶生产领域的位置,年产量已下降到 1 万 t 以下。南美地区天然橡胶产量明显减少主要是由乌氏微环菌疫病引起的。当地橡胶树品种虽然具有一定的抗病能力,但与东南亚地区的橡胶树品种相比较,产量大大降低。

在长期受乌氏微环菌威胁的拉美地区橡胶树种植尝试证明,化学抗病方法太过昂贵且低效,采用化学物质直接长期作用于橡胶树来消除病菌也未取得成功。培育抗菌树种的努力也以失败而告

终,因为病菌极易发生突变,短时间内会形成新的寄生虫,破坏“被保护”橡胶树苗。因此,抗病研究的任务转化为寻找新的、能够不受乌氏微环菌影响的橡胶树品种。

米其林公司和法国农业国际合作中心共同在巴西进行抗病虫害品种项目的研究工作。通过研究,找到了一些防病虫害的品种,其中应对乌氏微环菌最有效的品种分别为 IAC 301, IAC 304, IAC 306 和 IAC 319 等,但其橡胶年产量分别为 889,992,723 和 795 kg · hm⁻²。而亚洲品种的年产量则可达到 1.8~2.0 t · hm⁻²。

目前,乌氏微环菌仅在拉丁美洲被发现,但专家认为该病菌在东南亚出现只是时间问题,而东南亚地区为目前世界上最主要的天然橡胶生产国。与此同时,东南亚地区国家防止乌氏微环菌入侵的主要手段仍然是采取隔离措施,阻断该病菌的国际间传播(首先是产胶国之间硬性的边境控制)。

1995 年,在联合国粮农组织框架内签署了亚太地区植物保护协议,其中特别强调了对输入区域物品在乌氏微环菌方面的检测标准。依据该协议成立了亚太地区植物保护委员会。东南亚地区天然橡胶生产国发起的防止乌氏微环菌渗透的倡议也得到了国际植物保护委员会、天然橡胶生产国协会和国际橡胶研究与发展理事会的支持。

为了控制乌氏微环菌的入侵,东南亚地区所有的天然橡胶生产国都制定了严格的规章制度,但这些措施集中于控制跨境的运输物流。但在自由跨境运输条件下要有效阻止乌氏微环菌的蔓延似乎不太可能。鉴于对此类威胁的认识,在进行

生物物种分类时,联合国将乌氏微环菌划归为生物武器。

3 聚异戊二烯橡胶发展情况

3.1 聚异戊二烯橡胶的特点

根据目前天然橡胶市场情况可知,不能指望其价格会显著下降,因为市场供应不足——世界天然橡胶储备只够 1.5 个月使用,另外还存在其他风险因素。在不久将来,市场出现任何变化都会引起市场参与者的强烈反应。

天然橡胶市场不稳定的情况,以及天然橡胶的高价格迫使轮胎企业必须考虑寻找其替代品。天然橡胶的类似产品为合成聚异戊二烯橡胶。与天然橡胶相比,合成聚异戊二烯橡胶的优势在于其生产不受外界的因素影响,仅受工业装置生产能力的调控,因而可以毫无阻碍地为轮胎工业提供原材料。另外,其可以储备产能,而不是具体的产品,需要时不受限制地为轮胎工业提供原材料。聚异戊二烯橡胶还有一个非常重要的优势就是价格。天然橡胶(SMR20)与合成聚异戊二烯橡胶(SKI-3)的平均价格变化趋势如图 3 所示。

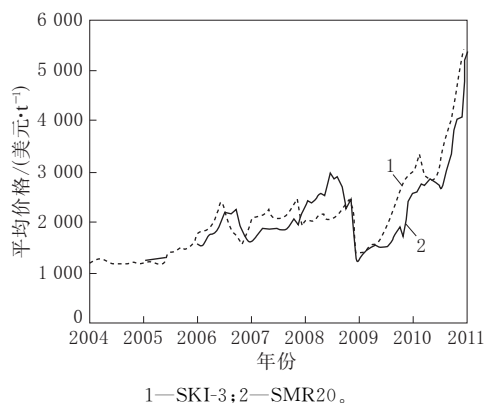


图3 SMR20与SKI-3平均价格变化趋势

此外,必须考虑到对天然橡胶的需求取决于终极产品的需求,主要是轮胎需求,而轮胎生产中天然橡胶只是一种组分。因此,天然橡胶市场行情的好坏,很大程度取决于追求降低自身产品中天然橡胶含量的轮胎生产商在工艺技术领域取得的成就,以及整个汽车工业的发展情况,而汽车工业对世界经济波动相当敏感。由此可以确定,天然橡胶的价格水平与石油价格紧密相关。石油价格上涨体现了全球经济的发展,同时会导致轮胎

工业中部分替代天然橡胶的合成橡胶的价格上涨。所以石油价格越高,天然橡胶生产就越有吸引力,而需求上升,价格就会上涨。石油和天然气价格浮动情况如图 4 所示。

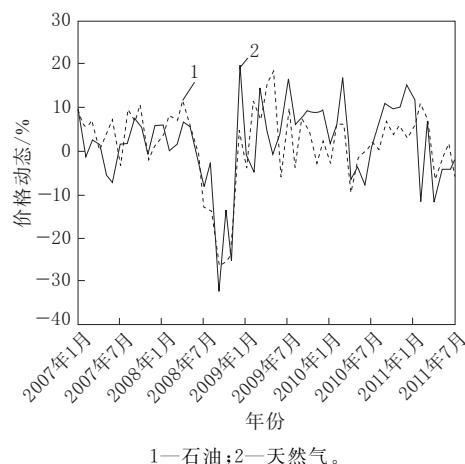


图4 石油和天然气价格浮动情况

根据天然橡胶与合成橡胶价格的相关性,及其与石油价格的关系,可以确信合成橡胶由于具有低成本与稳定生产等优点,将是轮胎工业具有发展前景的材料。

3.2 聚异戊二烯橡胶生产

20 世纪 50 年代出现了聚异戊二烯橡胶的生产工艺。当时创立了烯烃和双烯烃有规立构聚合理论,并开发了这一生产工艺,这使得人们有可能用异戊二烯生产合成橡胶(聚异戊二烯)。2010 年,全球聚异戊二烯橡胶总产能约 70 万 t,这一数字要比 2009 年高出 32.6%(但低于金融危机前的 98.1 万 t)。2010 年聚异戊二烯橡胶生产的快速恢复表明,未来聚异戊二烯橡胶市场需求将会上升。

目前全球异戊二烯单体总产能估计为 76 万~77 万 $t \cdot a^{-1}$ 。根据固特异和丹尼斯克公司的估计,2012 年异戊二烯单体潜在的市场容量可达 550 万 t。除生产聚异戊二烯橡胶之外,异戊二烯还可作为丁基橡胶、热塑性弹性体、维生素 E、杀虫剂、药品等生产的原材料。但全球总产量约 70% 的异戊二烯单体仍用于聚异戊二烯橡胶生产上。

工业化异戊二烯生产的 4 种方法分别为:裂解 C_6 馏分,抽提异戊二烯;异戊烷脱氢生产异戊二烯;异丁烯与甲醛经 4,4-二甲基二恶烷-1,3

(DMD)合成异戊二烯;液相合成异戊二烯。全球范围内,聚异戊二烯橡胶总生产量的50%由裂解C₅馏分获得。但应指出的是,异戊二烯是乙烯生产的副产品,当工艺路线发生变化时,聚异戊二烯的供应就成问题了。

近年来,国际市场油价高涨及受石油储量的限制,人们加大了对非石油原材料生产乙烯与丙烯的研究。目前主要有2条研究路线为裂解天然气、乙烷生产乙烯和甲醇制乙烯与丙烯。美国是世界上最大的乙烯生产国,原材料中液化天然气约占60%。由于运输成本低,在全球范围内石脑油仍占主导地位,约为52%。由于原材料成本约占乙烯价格的80%,可以预期天然气的使用将进一步增加。而值得注意的是,采用乙烷裂解获得的C₅馏分中异戊二烯的含量接近于零。不同原材料热裂解产品的质量分数如表2所示。

表2 不同原材料热裂解产品的质量分数

项 目	原材料			
	石脑油	丁烷	丙烷	乙烷
轻度裂解(770~790℃)				
异戊二烯质量分数	0.017	0.001	0.000	0.000
乙烯质量分数	0.256	0.374	0.338	0.524
丙烯质量分数	0.166	0.176	0.162	0.009
深度裂解(830~850℃)				
异戊二烯质量分数	0.011	0.001	0.000	0.000
乙烯质量分数	0.304	0.404	0.375	0.552
丙烯质量分数	0.146	0.146	0.139	0.010

目前全球14%的甲醇用于生产甲基叔丁基醚(MTBE),一种高辛烷值汽油添加剂,其全球年产能达到约1 800万t。但MTBE是有毒物质,难以生物分解,且易溶于水,对地下水污染大。经过几次泄漏事故后,2006年美国已禁止使用MTBE。欧盟国家也逐渐减少使用MTBE,考虑使用乙基叔丁基醚(ETBE)替代。因此大量的甲醇生产能力被闲置,要利用这些产能就可能使用Mobil,Lurgi,UOP和Norsk Hydro公司开发的乙烯与丙烯生产技术。有些生产商已开始购买这些技术的生产许可,但这些过程并不产生异戊二烯副产品。美国MTBE产量变化趋势如图5所示。

两步法异戊烷脱氢生产异戊二烯的主要缺点为原材料短缺与价格高。这因为异戊烷本身就是紧俏汽油组分。此外,由于热动力方面的原因,这

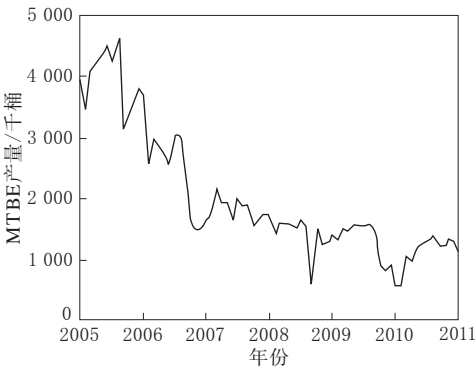


图5 美国MTBE产量变化趋势

种方法物耗(生产1t异戊二烯需要2t异戊烷)与能耗高。采用该方法生产的异戊二烯杂质含量高,使得聚合前的准备阶段变得很昂贵。尽管俄罗斯目前仍有2家工厂在运行,但从经济角度来看这种方法不能视为有前景的,这些厂商也没有增大产能的计划。

从提高全球聚异戊二烯橡胶产能的角度看,最有前途的异戊二烯单体生产工艺应是使用异丁烯和甲醛相互作用生产异戊二烯的方法,目前开发了3种类似方法分别为:①日本可乐丽公司的烯醛一步法;②二恶烷两步法,即使用异丁烯与甲醛经过4,4-二甲基二恶烷-1,3阶段生产异戊二烯;③液相法,即使用异丁烯与甲醛一步法生产异戊二烯。上述3种方法具备价格不高、原材料易得和产品纯度高特点。

从日本可乐丽公司的专利数据可以发现,该技术存在产能小、使用昂贵的材料哈氏合金、高沸点副产品量大等缺点。目前这些副产品还未能有效利用,且未见工业化应用实例。

两步法技术是前苏联1960—1970年间开发的,曾工业化应用,达到年产40万t异戊二烯单体。该技术的优点是产品纯度高、工业化应用时间长、副产品可有效回收利用,但该技术存在高物耗、高能耗、废水废气量大、副产品多等不足,从而显著地降低了聚异戊二烯橡胶与天然橡胶的竞争力,因此不得不开发更加先进技术。

20世纪90年代欧化公司与下卡姆斯克石油化工厂共同研发出更加节能降耗的液相法生产异戊二烯生产技术,以甲醛和含异丁烯的馏分作为生产原料。该方法中的异丁烯与甲醛发生反应,

形成二恶烷-1,3,然后在液相状态下与三甲基甲醇相互作用,进而生成异戊二烯。该技术成功地应用到下卡姆斯克工厂,替代早期的二恶烷两步法技术。该技术的实际应用结果显示出良好的经济效果。异戊二烯合成单体主要技术指标如表 3 所示。

表 3 异戊二烯合成单体主要技术指标

指 标	二恶烷两步法	液相法
异戊二烯产能/(kt·a ⁻¹)	93.5	180
异丁烯/t	1.21	1.15
甲醛/t	0.93	0.75
燃料气/(t·标准煤)	0.79	0.25
蒸汽/kJ	75 781.1	27 214.2
电能/(kW·h)	962	780
冷却水/km ³	1.34	0.89
冷量/kJ	3 851.86	1 046.70
副产品/t	0.52	0.36
废气/km ³	7.50	0.11
废水/m ³	19.0	5.6
COD/(mg 氧气·dm ⁻³)	1 863	860
甲醛含量/(mg·dm ⁻³)	983	50

从表 3 可以看出,与二恶烷两步法生产技术相比,液相法生产技术的优点是节约原材料与能源,即原材料消耗下降 7.5%,蒸汽消耗下降 45%,燃料气节约 62%,电能节约 4%,循环水减少 27%。传统异戊二烯合成方法存在高杂质含量的缺点,而液相法生产的异戊二烯则无此缺陷。

在环保方面,液相法生产的废水排放量减少了 68%,同时也减少了废水中有害物质的含量,废气排放量则减少 98%。

液相法合成异戊二烯单体是最有前景的生产技术,因为其具有低物耗、低能耗、环境友好等特点,以及目前为止最优的产品品质。另外该工艺的副产物可以有效利用。在不同生产阶段能够生产不同产品,如 MTBE、高辛烷值汽油、柠檬酸、维生素、防腐剂、消毒剂等。可以根据市场情况调整流程,生产不同的副产品。目前盘锦和运实业集团有限公司与欧化集团签订了液相异戊二烯合成技术生产许可协议,鞑靼斯坦共和国 Nizhnekamskneftekhim 公司采用液相异戊二烯合提法生产聚异戊二烯橡胶,年产能达到 18 万 t。

4 结语

与 C₅ 热裂解生产异戊二烯单体相比,由于可以联产不同的产品,采用液相法生产异戊二烯单体的成本明显较低。据预测,天然橡胶会出现短缺,价格会不断上升,甚至有可能出现供应中断的状况。与此同时,对天然橡胶的替代品——合成聚异戊二烯橡胶需求不断增长,使得液相法异戊二烯单体生产技术无论是从经济和环保角度,还是从技术角度都是最有前景的技术。

(SPS EUROCHIM. Ltd,文 丽译)

通用/福特轮胎压力监测系统工具

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2012 年 11 月 14 日报道:

Tech400SD 组合的轮胎压力监测系统 (TPMS)工具由美国 Bartec 公司研制,可通过车载自动诊断系统(OBD)识别通用和福特车辆新 TPMS 传感器 ID。Tech400SD 照片如图 1 所示。

公司 CEO Scot Holloway 称,很多用户反映钥匙链丢失,但使汽车进入配对模式越来越困难,甚至不得不把车开出去以完成重配对。通过 OBD II,通用和福特车辆可为我们的客户排除这些困扰,使重配对变得更快和更容易。

使用 Tech400SD,技术人员能通过非常简单的 3 步完成通用和福特模块装备的 TPMS 联接,



图 1 Tech400SD 照片

即:捕获、连接和编排。

TPMS 产品经理 Mike Rose 称,训练过程方便简单相当重要,如使用 Tech400SD 配对过程在丰田凯美瑞上与雪佛兰黑斑羚相同,意味着在国产和进口车上进行配对只需一个简单的方法,可节省大量时间。

(田军涛摘译 吴秀兰校)