专家论坛 SPECIAL REPORT

丁基橡胶的生产技术及国内外市场分析(一)

崔小明
(北京燕山石化公司研究院,北京 102500)

摘要:介绍了丁基橡胶的两种生产方法,分析了国内外丁基橡胶的生产消费现状及市场前景,并提出了我国丁基橡胶生产的发展建议。

关键词:丁基橡胶;生产;消费;市场前景

丁基橡胶(IIR)是异丁烯和异戊二烯在Friedel-Crafts催化剂作用下进行阳离子聚合反应生成的一种合成橡胶品种。它具有优良的气密性和良好的耐热、耐老化、耐酸碱、耐臭氧、耐溶剂、电绝缘、减震及低吸水等性能,在汽车内胎、水胎、硫化胶囊、气密层、胎侧、电线电缆、防水建材、减震材料、药用瓶塞、食品(口香糖基料)、橡胶水坝、防毒用具、粘合剂、内胎气门芯、防腐蚀制品、橡胶护舷、桥梁支撑垫以及耐热运输带等方面具有广泛的应用。丁基橡胶分为普通丁基橡胶和卤化丁基橡胶两大类,其中卤化丁基橡胶(HIR)又可分为氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR)两大类,其性能比普通丁基橡胶更加优越,因而应用越来越广泛。

近年来,世界丁基橡胶生产技术不断发展。新型聚合反应器、新的淤浆稳定技术、新的聚合工艺、新引发体系以及星型支化丁基橡胶、全饱和丁基橡胶等新产品不断被开发出来,有利地促进了世界轮胎等工业的发展。

1 丁基橡胶的生产方法

1.1 普通丁基橡胶的生产方法

目前,丁基橡胶的生产方法主要有淤浆法和溶液法两种。淤浆法是以氯甲烷为稀释剂,以H_2O-$AlCl_3$为引发体系,在低温下(-100℃左右)将异丁烯与少量异戊二烯通过阳离子共聚合制得丁基橡胶。该生产技术被美国埃克森公司和德国朗盛公司所垄断。溶液法是以烷基氯化铝与水的络合物为引发剂,在烃类溶剂(如异戊烷)中于-90~-70℃下,异丁烯和少量异戊二烯共聚而成。该技术由俄罗斯陶里亚蒂合成橡胶公司与意大利Pressindustra公司合作开发。目前,世界上仅俄罗斯的一家工厂采用溶液法生产丁基橡胶。

淤浆法丁基橡胶的生产主要包括聚合反应、产品精制、回收循环以及清釜4大部分。具体工艺过程为:

1. 聚合反应。在用丙烯作冷却剂的带夹套的配制槽内,将精制的异丁烯、异戊二烯单体按一定比例与溶剂氯甲烷配制成混合溶液。同时将催化剂级的无水粒状$AlCl_3$加到配制的氯甲烷混合溶液中并搅匀。单体溶液和催化剂溶液分别经两级丙烯和乙烯冷却至-100℃后送入聚合反应釜,经搅拌接触,单体在形成的阳离子$AlCl_3$-MeCl催化剂体系下发生聚合反应。这种悬浮聚合反应是在足够的低温下(-90℃以下)进行的,不到1 s反应便完成,反应热由通入反应釜内冷却列管的液态乙烯带出。

2. 产品精制。聚合后,含丁基胶粒的淤浆从聚合釜上部导出管溢流入闪蒸塔,在搅拌过程中与热水和蒸汽接触,未反应的单体和溶剂从塔顶蒸出,丁基橡胶淤浆进入真空脱气塔,为防止胶粒粘结,脱气塔内加入1.5%(与橡胶质量之比)分散剂(如硬酯酸锌或硬脂酸钙)和0.3%(wt)防老剂水悬浮液,或分子量大的多酚类脱气用抗氧剂如2,6对叔丁基-4甲酚(264)和1010等,含水胶粒混合物在真空脱气塔内脱除残余氯甲烷及未反应单体后送往后处理系统,经振动筛、挤压、脱水、压缩膨胀,在活性氧化铝上干燥,再经压片、称量、

包装得成品。

3. 回收循环。从闪蒸塔及真空脱气塔塔顶出来的未反应单体和氯甲烷气体经冷却除水，压缩冷却再脱水后，经中性氧化铝或沸石分子筛干燥精制送入回收精馏塔。为改进固体吸附干燥工艺，可采用乙二醇或二甘醇脱水精制法，从压缩机出来的氯甲烷与未反应单体混合物进入吸收塔下部，乙二醇从顶部加入，含水和氯甲烷的乙二醇送入解析塔，再生乙二醇循环使用。

4. 清釜。由于聚合过程催化剂分布不均匀，热量集中会造成局部过热或单体中有害物质的存在而形成低聚物附着在反应釜内壁上形成粘结挂胶，所以必须通过清釜过程对其进行处理。清理挂胶一般采用溶剂法，溶剂用加热至 60℃的己烷或石脑油，清理与置换时间约为 10 ~12 h。清釜液可经凝聚、干燥、回收其中的聚合物加以利用。

1.2　卤化丁基橡胶的生产方法

卤化丁基橡胶是丁基橡胶与卤化剂反应的产物。卤化反应包括氯化和溴化，卤化产物及操作条件和所用的卤化剂密切相关，主要的氯化剂有氯气、磺酰氯、N氯化琥珀亚胺、1,3二氯-5,5二甲基己内酰脲碘苯氯、一氯化碘、二氯化碘代苯等。主要的溴化剂有磺酰溴、1,3二溴-5,5二甲基己内酰脲碘苯溴、溴素、氯化溴、次溴酸钠、溴化硫、N溴化琥珀亚胺等，其中最常用的卤化剂是单质氯和溴。目前，卤化丁基橡胶的生产方法主要有干法和湿法 2种。

1.2.1　干法

干法又名干混卤化法，是将成品丁基橡胶和卤化剂通过螺杆挤压机，在机械剪切作用下，对丁基橡胶进行卤化。其反应装置包括进料区、反应区、中和区、洗涤区和出料区等几个操作区。

1. 进料区。干燥的粉末状或粒状丁基橡胶（挥发分质量分数为 1% ~5%）在低剪切速率、室温、1.38MPa压力下进入挤压反应器。在进料区设有限制挡板（常选择多螺纹螺杆），以便将进料区和下面的反应区分开，并防止反应物料返回泄漏。丁基橡胶在进料时，一般需要添加一定量的稀释剂，作用是降低丁基橡胶的粘度，使卤化剂和丁基橡胶混合更加均匀，并且还可以降低丁基橡胶的温度，不会因过热产生分子链的断裂，减少副反应的发生。常用的稀释剂是挥发性的饱和碳氢化合物和氯化碳氢化物，如戊烷、己烷、氯甲烷、氯仿、四氯化碳等，加入量一般为丁基橡胶用量的 5% ~10%。

2. 反应区。从进料区过来的丁基橡胶物料在反应区与卤化剂反应，生成卤化丁基橡胶和卤化氢。丁基橡胶的粘度一般通过添加稀释剂、控制聚合物的分子量以及反应温度来实现。反应温度一般在 120℃以下较好。在反应过程中，一般通过控制反应温度和停留时间来控制副反应的发生，防止卤化剂在聚异丁烯或其它位置上发生取代反应，生成过多的副产物，影响最终产品的性能。卤化剂的加入量在卤化反应中十分重要，卤化剂加入太少，卤化反应不完全；卤化剂加入太多，易使丁基橡胶发生过卤化现象。卤化剂的用量是根据丁基橡胶中不饱和烯烃的量来定的，以每个不饱和烯烃的双键上含有一个卤原子为基准。加入量是通过控制卤化剂和丁基橡胶的进料速率来实现的。另外，卤化剂的注射点也很重要，一般在压力 1 ~1.38MPa下，采用多点加入法进行操作。

3. 中和区。反应生成的卤化丁基橡胶和卤化氢由反应区直接进入中和区，用碱溶液洗涤，使卤化氢与碱溶液迅速发生中和反应，除去反应产物中的卤化氢，钝化未反应的卤化剂，并且防止设备腐蚀。一般使用的碱溶液为碱金属或碱土金属（如 K、Na、Ca等）的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐等，其中最常用的中和剂是 NaOH溶液。

4. 洗涤区。已中和的卤化丁基橡胶进入洗涤区，用一种或多种水流对橡胶进行洗涤，以除去橡胶中的有害杂质，水流和橡胶物料并行或逆向流动。为提高卤化丁基橡胶的稳定性，在卤化胶脱气后处理时需加入脱气抗氧剂和稳定剂，抗氧剂一般为酚类 1076，稳定剂一般为硬脂酸钙或硬脂酸钙与环氧基化合物（环氧化大豆油），稳定剂的加入量一般为 0.5%（wt）。为了防止结成细片，在沉淀槽中加入硬脂酸锌或其它防老保护剂。

5. 出料区。进入出料区的物料，经过分离系统，将在进料区添加的有机稀释剂分离出去循环使用。卤化丁基橡胶被转移到普通橡胶生产设备上，通过挤压、脱水、干燥等工序，最后包装得到卤化丁基橡胶成品。

1.2.2 湿法

湿法又名溶液法，是丁基橡胶在溶液中与卤化剂进行反应生产卤化丁基橡胶的工艺方法。丁基橡胶溶解可选用的溶剂多种多样，主要有四氯化碳、氯仿、丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、异己烷、环己烷、3甲基戊烷、新己烷、2,3二甲基丁烷、正庚烷以及芳烃类化合物苯、甲苯或者它们的混合物等，最常用的溶剂为正己烷。

丁基橡胶的湿法卤化方法很多，丁基橡胶与卤化剂在反应罐中进行卤化生成卤化丁基橡胶是最重要的一种方法。丁基橡胶溶于己烷溶液中，配制成粘度为 2000～4000 cP的胶液，卤化剂氯、溴或氯化溴储存于液压罐中，经过多支管通过流量计和控制阀（若卤化剂为液态也可直接用计量泵）计量后进入混合器，与此同时，已配好的胶液经计量泵输送进入混合器，与卤化剂混合进行卤化反应。为了使胶液与卤化剂快速均匀混合，混合器中装有喷射卤化剂的喷雾器，与卤化剂导管相连接，喷雾器连同导管都由防腐材料制成，喷雾器上开有孔，孔的大小约为 100μm，也可在喷雾器的位置上使用两个液—液混合器。卤化剂和己烷在第一个混合器中预先混合，液相卤化剂与胶液两种液相流体再进入第二个混合器充分混合。丁基橡胶溶液和卤化剂流经混合器与反应管时，一定要保证雷诺数 $Re<100$，这样才可以保证流体经过混合器和反应管时，呈现层流，避免湍流的发生，提高反应的效率。卤化反应的温度为 16～38℃时，压力为 0.014～0.21MPa。卤素的加入量一般为溶液中丁基橡胶质量的 4%。反应时间要根据温度、压力、卤素的量等参数来确定。卤化反应完成后，采用工业上常用的方法对产物进行中和、洗涤、干燥等处理，最后得到目的产物卤化丁基橡胶。

2 世界丁基橡胶的供需现状及发展前景

目前，世界上只有美国、德国、俄罗斯、意大利少数几个国家拥有丁基橡胶的生产技术，其中美国埃克森公司和德国朗盛公司的丁基橡胶生产技术和新产品开发能力在世界上处于绝对领先地位，卤化丁基橡胶（HIIR）生产技术和生产装置也只有这两家公司拥有。根据合成橡胶国际生产者协会（IISRP）最近统计，2006年全世界共有 9个国家的 13套装置生产丁基橡胶，年总生产能力为 104.0万 t，其中北美地区的年生产能力为 36.6万 t，约占世界丁基橡胶总生产能力的 35.19%；西欧地区的年生产能力为 28.6万 t，约占世界总生产能力的 27.50%；亚太地区的年生产能力为 25.0万 t，约占世界总生产能力的 24.04%；独联体的年生产能力为 13.8万 t，约占世界总生产能力的 13.27%。其中埃克森公司的丁基橡胶总年生产能力为 49.7万 t（含合资企业产能），约占世界丁基橡胶总生产能力的 47.78%；朗盛公司的总年生产能力为 22.5万 t，约占世界总生产能力的 21.63%。全球现有的丁基橡胶生产装置中，采用埃克森公司专利技术的有 6套，其中 3套可兼产卤化丁基橡胶；采用朗盛公司生产技术的装置有 2套，均可生产丁基橡胶和卤化丁基橡胶；罗马尼亚和中国的各 1套装置目前只能生产丁基橡胶。2006年世界丁基橡胶的主要生产厂家情况见表 1所示。

表 1 2006年世界丁基橡胶的主要生产厂家情况

生产厂家名称	地址	年产能/万 t	主要产品
比利时朗盛公司	Antwerp	11.5	IIR、CIIR、BIIR
加拿大朗盛公司	Sarnia	11.0	IIR、CIIR、BIIR
法国埃克森美孚化学公司	Notre Dame de Gravenchon	5.6	IIR、CIIR、BIIR
英国埃克森美孚化学公司	Fawley	11.0	IIR、CIIR、BIIR
美国埃克森美孚化学公司	得克萨斯州 Baytown	10.6	IIR、CIIR、BIIR
美国埃克森美孚化学公司	路易斯安那 Baton Rouge	15.0	IIR、CIIR、BIIR
日本丁基公司*	Kashima	7.0	IIR、CIIR、BIIR
日本丁基公司*	Kawasaki	8.0	IIR、CIIR、BIIR
日本合成橡胶（JSR）公司	Kashima	7.0	IIR、CIIR、BIIR
罗马尼亚 Pitesti公司		0.5	IIR
俄罗斯 Nizhnekamskneftekhim公司	Nizhenkamsk	9.0	IIR、CIIR、BIIR
俄罗斯 Sibur公司	Toliyatty	4.8	IIR、CIIR、BIIR
中国石油化工公司北京燕山石化公司	北京燕山	3.0	IIR
世界合计		104.0	

注：*为日本合成橡胶与埃克森美孚化学公司各占 50%的合资企业。

2007年 7月，朗盛公司将加拿大萨尼亚生产厂的丁基橡胶产能扩充了 42%，并计划进一步扩能，该工厂丁基橡胶的年产能将达到 15万 t。此外，朗盛公司宣布计划投资 4亿欧元（约 5.377亿美元）在亚洲新建一套年产 5万 t的丁基橡胶生产装置，新址有可能选在新加坡、马来西亚和泰国。另外，中国也计划将现有装置丁基橡胶年生产能力扩建到 4.5万 t，另外还计划新建年产 9万 t卤化丁基橡胶的生产装置。届时世界丁基橡胶的生产能力将大幅度增加，预计到 2011年，全世界丁基橡胶的总生产能力将达到约 123.5万 t。

在过去几年中，世界丁基橡胶的总消费量呈稳定增长的趋势，年增长率一直保持在 2%左右。最近两年需求量有所增加，年均增长率达到约 5%。2004年全世界丁基橡胶的总消费量为 84.8万 t，2006年增加到约 94.8万 t，其中卤化丁基橡胶的消费量所占比例超过 75%。预计今后几年，世界丁基橡胶的需求量将以年均约 2%的速度增长，到 2011年总消费量将达到 110万 t左右。其中，美国的消费量将达到约 28万 t，西欧的消费量将达到约 27万 t，日本的消费量将达到约 9万 t。

（未完待续）

罗门哈斯推出新型橡胶与金属胶粘剂

罗门哈斯公司近日推出商品名分别为 Megum 3110、4100和 5382的 3种新型胶粘剂，用于橡胶与金属的粘合。它们是该公司橡胶-金属胶粘剂产品系列中的最新品种，专门用于要求粘合力强，而含铅和其他重金属污染物极少的场合。Megum 3110是一种预稀释的胶粘剂，用作底涂层；Megum 4100是一种经溴化处理的高性能聚合物，属溶剂型胶粘剂，用作中涂层；而 Megum 5382也是一种溶剂型胶粘剂，用作表面涂层，其铅或其他重金属含量、溶剂中的氯含量或其他消耗臭氧层的化学品含量均低于允许值。这类新产品用于粘接橡胶与金属，其应用成本或涂覆单位面积所需的费用大大低于市售的其他类型胶粘剂。

郭　毅

KRAIBURG和 OBO轮胎公司合力开发四叶式立交花纹轮胎

四叶式立交花纹轮胎具有独特的胎面花纹设计，由许多小块的四叶式立交花纹组成。这种创新型花纹设计可保护地面，同时具有足够的牵引性能。与其它种类的花纹块相比，四叶式立交花纹轮胎的胎面花纹部位可保持干净。该轮胎花纹是轮胎翻新专家 KRAIBURG和 OBO轮胎公司根据胎面的性能而优化设计，合力开发的产品。

四叶式立交花纹轮胎可应用于不损坏地面的条件，例如，橄榄球场、高尔夫球场、乘坐的竞技场、公墓、野营的地面或者细煤渣铺设的跑道等。

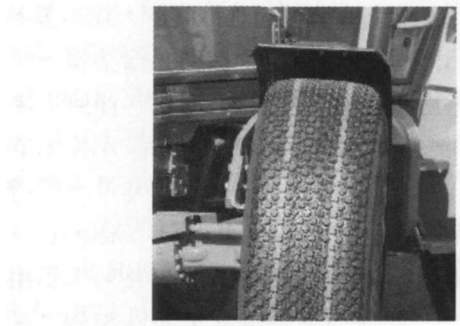

图 1　四叶式立交花纹轮胎

向怀远

Federal公司推出高性能轮胎

我国台湾 Federal公司近日宣布，将推出英雄系列乘用轿车轮胎——Atlanta AR01。

该产品胎面部位具有 4条纵向花纹沟，可提高轮胎的排水性能和在高湿路面条件下的抓着性能和操纵性能；胎肩部位的刀槽花纹可将噪声减少到最小化；中心条可提高轮胎的操纵性。在计算机优化设计的辅助下，利用 CAD设计出该花纹，成功抑制了轮胎的振动和共振频率，提高了安静度与舒适度。Hero AR01是一款高性能轮胎，目前有 195/55R15和 205/55R16两种规格可满足市场的需求。

苏　博