

乳聚丁苯橡胶生产技术进展

张洪林, 于 鹏

(中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要:介绍了国内乳聚丁苯橡胶的生产装置和技术发展现状,以及国外的技术发展
趋势,对我国乳聚丁苯橡胶行业发展提出了建议。
关键词:乳聚丁苯橡胶;技术进展

1 国内乳聚丁苯橡胶(ESBR)生产状况

我国现有 6 套 ESBR 生产装置,详见表 1。第一套装置由中国石油兰州石化公司于 1960 年建成投产,2007 年生产能力为 5.5 万 t,2008 年兰州石化又新增 2 条采用自主知识产权技术的生产线,增加了 10 万 t 环保型 ESBR 生产能力;第二套装置由中国石油吉林石化公司于 1982 年建成投产,采用 1976 年从日本 JSR 公司引进的低温乳液聚合技术,目前装置的 ESBR 年生产能力已达 16 万 t;第三套装置由中国石化齐鲁石化公司 1978 年成套引进日本瑞翁公司的技术和设备,于 1987 年建成投产,目前年生产能力达到 13 万 t,2008 年齐鲁石化正在扩建两条生产线,将新增年

生产能力 10 万 t,2009 年投产后齐鲁石化 ESBR 总产能将达到 23 万 t;第四套 ESBR 生产装置由中华化学工业有限公司于 1998 年建成投产,最初的年生产能力为 10 万 t,通过进一步的挖潜改造,目前该装置的 ESBR 年生产能力已达 18 万 t;第五套为南京扬子石化金浦橡胶有限公司于 2007 年 6 月投产的 10 万 t ESBR 装置;第六套是普利司通公司在广东惠州新建的年产 5 万 t ESBR 生产装置,采用日本 JSR 公司技术,2008 年建成投产。2007 年国内 ESBR 总生产能力为 59.5 万 t,2008 年达 77.5 万 t,2009 年将达到 87.5 万 t。此外,中国石油抚顺石化公司计划新建一套年产 10 万 t ESBR 生产装置。

表 1 我国 ESBR 生产厂家情况

生产厂家	年生产能力/万 t			生产技术来源	主要产品牌号
	2007 年	2008 年	2009 年		
中国石油兰州石油化工公司	5.5	15.5	15.5	前苏联	SBR1500,1500E,1502,1503,1712
中国石油吉林石油化工公司	14.0	16.0	16.0	日本 JSR 公司	SBR1500,1502,1712,1778,1503,1706
中国石化齐鲁石化公司	13.0	13.0	23.0	日本瑞翁公司	SBR1500,1502,1507,1516,1712,1723,1778,1714,1721,1779/31,1779/39,1500E,1502E,1712E,1721E
江苏南通中华化学工业有限公司	17.0	18.0	18.0	中国台湾台橡公司	SBR1500,1502,1712,1723,1778,1721,1739,1500E,1712E
南京扬子石化金浦橡胶有限公司	10.0	10.0	10.0	中石化齐鲁石化公司	SBR1500,1502,1712
普利司通(惠州)合成橡胶有限公司	0	5.0	5.0	日本 JSR 公司	

自 20 世纪 80 年代起国内 ESBR 开始迅速发展,装置产能不断增大,技术也逐渐成熟,近几年实际产量超过装置产能。2002~2007 年我国 ESBR 产量的年均增长率为 14.7%。

近年国内主要生产厂家的实际 ESBR 产量见表 2 所示。

表 2 近年我国主要生产厂家 ESBR 产量 万 t

生产厂家	2005 年	2006 年	2007 年
中国石化齐鲁石化公司	15.49	15.79	16.12
中国石油吉林石油化工公司	14.85	16.53	16.26
中国石油兰州石油化工公司	4.44	4.69	4.80
江苏南通中华化学工业有限公司	16.64	19.93	21.36
南京扬子石化金浦橡胶有限公司	0	0	6.21
合计	51.42	56.94	64.75

2 国内ESBR技术现状

2.1 不断优化创新,技术日趋完善

中石油兰州石化公司具有自主知识产权的年产10万t环保型ESBR装置已开车成功,产品质量合格,用户满意。该装置在低成本、清洁生产和环保化、生产以及制备、分子结构控制、新产品开发5项关键技术上取得了重大突破,装置的整体性能赶超国内先进水平,产品符合欧洲REACH法规的要求。

中国石化齐鲁石化公司在消化、吸收国外引进技术的基础上,结合生产实际情况,对原日本瑞翁公司的技术进行了一系列优化,在工艺流程、工艺条件、设备国产化及自动化、助剂国产化及应用环保助剂、新产品开发等方面进行了大量的技术改进和创新,降低了装置的物耗和能耗,并形成了自己的专有技术。具有自主知识产权的年产10万tESBR成套技术工艺包于2005年8月通过了中国石油化工集团公司专家组的鉴定。南京扬子石化金浦橡胶有限公司依托此技术建设的10万tESBR装置于2007年5月投产,一次投料开车成功,装置运行正常,产品质量达到国内先进水平。

齐鲁石化的主要技术改进及科研成果如下。

1. 工艺流程优化。包括:(1)对回收系统的苯乙烯脱气塔及流程进行改造,大大降低了胶乳和废水中的残留苯乙烯含量,降低了苯乙烯单耗,改造后苯乙烯脱气塔的运行周期平均增长了两倍多;(2)将丁二烯回收系统的立式回收丁二烯泄料槽改为卧式,增大闪蒸表面积,减少泄料槽内胶乳发泡导致压缩机冲浆事故的发生;(3)凝聚进料系统实现在线混合,避免了设备的腐蚀,凝聚效果好;(4)对干燥系统进行全面改造,针对干燥热风能量利用率低的缺点,重新设计、改造了干燥箱排风流程,保证了橡胶产品质量,并大大减小了蒸汽用量,降低了装置能耗,废气排放量也大幅下降;(5)新增一套充油系统,实现了双线同时生产充油胶,增加了装置生产能力,有利于品种切换。

2. 工艺条件优化。通过优化工艺条件,如调整配方、适当提高聚合温度、提高聚合转化率、缩短聚合反应时间,每条生产线的日产量均比设计值高10%。

3. 设备国产化及自动化。包括:(1)采用国

产自动称、压块机、薄膜热合机、全自动包装机等设备,提高了后处理系统的技术含量,提高了生产效率,减轻了职工的劳动强度,在国内橡胶生产企业得到了推广应用;(2)DCS控制系统改造提高了装置自控水平;(3)胶乳输送泵国产化,由进口的离心泵改为双螺杆泵,经过多次实验,获得成功,泵运行情况良好。

4. 助剂国产化。通过助剂评价试验及生产调整,ESBR所用的26种助剂全部实现了国产化,保证了生产及产品质量的稳定。

5. 应用环保型助剂。开发了环保型终止剂并用于生产不含亚硝基化合物的ESBR。将新型引发剂过氧化氢蒎烷(PHP)应用在ESBR聚合过程中。污染型防老剂的更新换代,如将SBR1500所用的防老剂由有毒有害的防老剂D改为低毒高效的8PPD,用户反馈情况良好。

2.2 开发新牌号,形成系列产品

国内ESBR企业不但能生产通用的SBR1500, SBR1502, SBR1503, SBR1712等牌号,而且还自行开发了SBR1778, SBR1721, SBR1516, SBR1779/31, SBR1779/39, SBR1714, SBR1507, SBR1723, SBR1739, SBR1500E, SBR1502E, SBR1712E和SBR1721E等多个牌号。

不同牌号的ESBR技术指标见表3。

其中近期新开发的产品如下。

1. 低门尼粘度SBR1507

中国石化齐鲁石化公司开发的低门尼粘度SBR1507的门尼粘度值为36,具有优异的加工性能。SBR1507特别适用于对某些物理性能要求适中,对加工工艺性能有较高要求或特殊要求的橡胶制品生产。通过增加填料的填充量,提高所需性能,适当降低生产成本,它也可推广应用到通用橡胶制品领域。如在输送带覆盖胶配方中SBR1507完全可以替代SBR1502和SBR1500。由于SBR1507门尼粘度低,加工性能好,工艺操作比较方便,可节能5%左右。

2. 高结合苯乙烯含量的SBR1516和SBR1721

中国石化齐鲁石化公司、申华化学工业有限公司开发的高结和苯乙烯含量的SBR1721和中国石化齐鲁石化公司开发的高结合苯乙烯含量的SBR1516的结合苯乙烯含量皆为40%,由于苯乙

表 3 ESBR 产品系列及技术指标

产品系列	牌 号	门尼粘度	结合苯乙烯含量/%	填充油品种及用量/份	产品特点
非充油系列	SBR1500	52	23.5	0	普通
	SBR1502	52	23.5	0	普通
	SBR1507	36	23.5	0	普通
	SBR1516	50	40.0	0	普通
充油系列	SBR1712	49	23.5	高芳烃油 37.5	普通
	SBR1714	51	23.5	高芳烃油 50.0	普通
	SBR1778	49	23.5	环烷烃油 37.5	符合 REACH 法规
	SBR1721	54	40.0	高芳烃油 37.5	普通
	SBR1779/31	54	31.0	高芳烃油 37.5	普通
	SBR1779/35	54	35.0	高芳烃油 37.5	普通
环保系列	SBR1502E	52	23.5	0	不含亚硝酸胺
	SBR1500E	52	23.5	0	不含亚硝酸胺
	SBR1712E	49	23.5	高芳烃油 37.5	不含亚硝酸胺
	SBR1721E	54	40.0	高芳烃油 37.5	不含亚硝酸胺
	SBR1739	54	40.0	芳烃油 37.5	符合 REACH 法规
	SBR1723	49	23.5	芳烃油 37.5	符合 REACH 法规

烯含量增加,必然会使硫化特性及物理性能发生明显变化。SBR1516 混炼胶的物理性能优于 SBR1502,硫化胶的硬度较高,耐屈挠性较好,抗湿滑性能好,缺点是生热高于 SBR1502。在胶鞋配方中应用 SBR1516,胶料的硬度明显提高,拉伸强度和撕裂强度也增加;在胶鞋围条配方中应用 SBR1516,胶料的挺性明显提高,可以较好地提高部件的花纹清晰度,改善成品鞋的外观质量;在胶鞋大底配方中应用 SBR1516,耐屈挠性能比使用 SBR1502 改善,且胶料的综合物理性能也有所提高,胶鞋的使用寿命延长。SBR1516 也可与其它胶种并用,用于轮胎胎面胶中以提高抗湿滑性能。

SBR1721 最突出的特点是具有优异的抗湿滑性能,已成为高速轿车轮胎胎面的理想胶种。在速度级别为 $190 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上的高性能轿车轮胎中,通常使用 SBR1712 和 SBR1721 并用胶,通过调节并用比来满足不同级别轮胎对抗湿滑性能的不同要求。在赛车轮胎胎面胶中,大比例或全部使用 SBR1721,能满足刹车安全性的要求。在轿车子午线轮胎中应用 SBR1721,所制得的轮胎抗湿滑性能优异,在冰雪及湿滑路面上行驶的牵引力提高,刹车制动距离明显缩短,耐磨性能较好,轮胎的行驶里程大大提高,使用寿命延长。

3. 不含亚硝酸胺的环保型 SBR1500E, SBR1502E, SBR1712E 和 SBR1721E

环境保护问题已引起人们的重视,亚硝酸胺、多

环芳烃等属于有毒有害物质,发达国家已经制定了许多相关的限制法规,包括严格限制产品中某些化学品的含量,如生产轮胎所用的橡胶原料中不能含有会生成亚硝酸胺的化学品。因此生产商必须放弃使用在橡胶生产和加工过程中可能产生亚硝酸胺的助剂。为此申华化学工业有限公司更换了由二硫代氨基甲酸盐、二乙基羟胺和亚硝酸钠组成的会产生亚硝酸胺的聚合终止剂,开发了环保型品种 SBR1712E,中国石化齐鲁石化公司开发了 SBR1502E, SBR1712E 和 SBR1721E,中国石油兰州石化公司开发了 SBR1500E。不含亚硝酸胺的环保型 ESBR 与普通 SBR 的物理性能基本没有差异。

4. 符合欧盟 REACH 法规的 SBR1723 和 SBR1739

高芳烃油最重要的用途之一是用作 SBR 的填充油。在高芳烃油中含有多种低稠环芳烃油 PAHs(又称 PCA),其中一部分被归为 2 类致癌物质。2010 年 1 月 1 日开始,只有符合欧盟 2005/69/EC 规定的橡胶油[用 DMSO 抽提物含量表示的 PCA 即 PAHs 含量必须小于 3%,其中 8 种受限 PAHs 的含量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且苯并(a)芘的含量必须小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]才能直接销售和在轮胎中使用。而且按 REACH 规定,在轮胎中总的 PAHs 含量应小于轮胎质量的 0.1%(即 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

环保芳烃油是将高芳烃油进一步抽提,去除

大部分多环芳烃,使其多环芳烃的含量小于3%,从而大幅度降低毒性。目前国内还没有工业化产品问世,国外生产商主要为Hansen & Rosenthal公司。江苏南通申华化学工业有限公司已经开始试用其环保芳烃油试生产SBR1723和SBR1739,中国石化齐鲁石化公司也试用其产品试生产SBR1723。SBR1723与SBR1712的外观和物理性能相近,加工性能和综合性能较好。SBR1739与SBR1721的外观相近,但具有优异的强伸性能和抗湿滑性能。相似的产品已经在欧洲等发达国家的轮胎公司投入使用,目前出口量较大的国内轮胎企业也开始进行环保芳烃油应用试验。

5. 高充油量的SBR1714

中国石化齐鲁石化公司开发了充油量为50份的高充油SBR1714。SBR1714和SBR1712相比,虽然充油量更高,通过改变炭黑填充量和硫化体系等方法,进行适当的配方调整,完全可以在橡胶制品中以SBR1714取代SBR1712,从而降低产品成本,取得更好的效益。应用评价试验表明:SBR1714可以替代SBR1712应用于胶管、胶带和农业轮胎胎面胶等橡胶制品的生产。

3 国外ESBR发展趋势

3.1 差别化、专业化

近年来SBR生产企业不断推出适应不同应用领域的新产品、新牌号。传统的低温ESBR产品的结合苯乙烯含量大多为23.5%,为满足市场需求,很多结合苯乙烯含量较高或较低的产品牌号应运而生,其中结合苯乙烯含量为40%左右的有SBR1721, SBR1516, SBR1513, JSR1013N, SES-1013, JSR0202, NIPOL9526, NIPOL9529等,结合苯乙烯含量为15%~17%的有E10102和E10204,结合苯乙烯含量为4.5%~6.5%的有E10104和美国ISP公司的8107等。另外,由于粉末SBR易加工,粘合性能及生胶强度高,其用量正在逐年增加,美国ISP公司可生产不同结合苯乙烯含量的6个牌号粉末SBR,包括1006crumb, 1009crumb, 1012crumb, 1013crumb, 1502crumb和4503crumb。

3.2 功能化、高性能化

为了适应市场对轮胎品质要求的不断提高,

生产企业通过对相对分子质量及分布、支化度、不同单体含量、玻璃化温度和微观结构等进行调节来改善橡胶性能,橡胶原材料在向功能化、高性能化方向发展。

高性能轮胎用ESBR:(1)预交联SBR。合成预交联SBR的典型方法是在SBR分子链间引入离子交联键,即在原来的丁二烯-苯乙烯乳聚标准配方中加入少量的第三单体进行三元共聚,所加第三单体有胺类、酯类、硅氧烷类、含有氨基和/或羟基或羧基的第三单体。所得预交联ESBR的加工性能、滚动阻力、抗湿滑性、耐磨性以及拉伸强度等性能指标均优于普通ESBR,可满足“绿色轮胎”的要求。(2)结合苯乙烯含量在40%左右的SBR,表现出优异的抗湿滑性能,使其成为高速轿车轮胎胎面胶的理想胶种,通常用在速度级别为190 km·h⁻¹以上的高性能轿车轮胎中。目前国外一些规模较大的SBR生产厂家如美国ISP弹性体公司、美国固特异轮胎橡胶公司、德国拜耳公司、道/BSL Olefinverund公司、日本合成橡胶公司、日本瑞翁公司以及韩国锦湖石化公司等均已实现工业化生产,且产量逐年增加。

3.3 环保化

近年来在ESBR环保方面的工作重点是开发应用不含亚硝胺的ESBR产品。通常采用的终止剂二甲基二硫代氨基甲酸钠与亚硝酸盐反应后会产生副产物N-亚硝基二甲胺,并在聚合物凝聚与干燥过程中大量地散发出来,其浓度大大超过吸烟室的亚硝胺浓度,对人体十分有害。应用新型终止剂和终止方法,不仅能使橡胶产品中不含亚硝胺,作业现场的致癌物浓度也可降到1.0 μg·m⁻³以下。目前欧洲有些企业的产品已基本实现不含亚硝胺。

4 国内ESBR行业发展建议

4.1 不宜新建装置,应改造现有装置

随着ESBR产能不断扩增,必须防止产能过剩,今后不宜再建新的生产线,应对现有装置进行改造更新,尤其是采用大型聚合釜(60~80 m³),再通过工艺改进及工艺条件优化,将单体转化率提高到74%以上,提高聚合温度(8~10℃)和生产过程自动化控制水平,进一步增加

单线生产能力,从而达到增加产能,降低消耗的目的。

4.2 加快环保型芳烃填充油源的开发

高芳烃油最重要的用途之一是用作 SBR 的填充油,SBR1712,SBR1714,SBR1721,SBR1779/31 和 SBR1779/35 都采用高芳烃油作为填充油。在高芳烃油中含有多种低稠环芳烃油 PAHs(又称 PCA),其中一些被归为二类致癌物质。欧盟的 2005/69/EC 规定从 2010 年开始执行,因此我们必须在 2010 年之前停止生产以高芳烃油作为填充油的合成橡胶,目前环保型芳烃填充油完全依赖进口,价格昂贵,应尽快生产出高芳烃油的替代品,以满足合成橡胶填充油和轮胎及橡胶制品加工油的急需。

4.3 加快环境友好与清洁型助剂的应用

在 ESRB 生产中,引发剂一般采用过氧化氢异丙苯(DIP)、过氧化氢对孟烷(PMHP)。目前欧美及亚洲多数 SBR 厂家普遍使用过氧化氢蒽烷(PHP)。PHP 有很多优势:(1) PHP 有机挥发物含量比 DIP 和 PMHP 低,更为环保;(2) PHP 引发速度比 PMHP 约快 10%,比 DIP 约快近一倍;(3) PHP 是美国 Millennium 公司生产的一种中间体,年产 6 万 t;而全世界引发剂的年需求量只有 4 500~5 000 t,因此 PHP 的供应非常充足并且经济可靠。原先使用 PMHP 或 DIP 的固特异、Ameripol、General Tires、Enichem、Kunho 等公司纷纷改用 PHP,效果良好,不但没

有影响橡胶质量,而且在设备和技术上无需很大改动,仅仅需要对配方中还原剂与引发剂的比例做适当调整。由 PMHP 改用 PHP 后所制备橡胶的门尼粘度由原来的 57 降至 49,后期加工更加容易,并可减少 TDM 的用量。我国也应尽快采用 PHP 引发剂代替 DIP 和 PMHP。

由于环保与污水排放标准提高,ESBR 使用的助剂中应尽量减少苯酚、甲醛等有机物的含量,以确保排放污水合格。目前 ESRB 使用的防老剂中游离酚含量在 1%以上,污水中存在苯酚,为确保污水排放达标,应采用游离酚含量在 0.3%以下的环保型苯乙烯化酚(淄博市临淄峰泉化工有限公司生产)。

4.4 差别化生产

国内虽然形成了 ESRB 系列产品,但是目前仍以 SBR1500,SBR1502 和 SBR1712 为主。应利用目前 ESRB 供方市场的优势,完善销售体制,加强产销研各环节的紧密合作,制定激励政策,加快新产品的推广,将性能好、有市场应用前景的高结合苯乙烯含量的 SBR1516,SBR1721 以及高充油量的 SBR1714 尽早推向市场,实现差别化生产,从而降低生产成本,提高总体效益。

4.5 增加充油牌号的产量

在生产上除差别化战略外,应重点考虑增加充油牌号 ESRB 的产量,发达国家充油牌号的产量占 ESRB 总产量的 60%~70%,而国内 2007 年充油牌号产量仅占 ESRB 总产量的 39%。

Kraiburg 公司在马来西亚 建 TPE 装置

日前,德国 Kraiburg TPE 公司宣布在马来西亚 Selangor 建设热塑性弹性体(TPE)装置,产品供应亚洲市场。新装置的产能为 2000 t,员工约 50 人。

马来西亚 TPE 装置将与公司在德国 Bavaria 和美国 Duluth 的两个生产基地一样,采用 DIN EN ISO 9001:2000 质量管理标准,该标准比地区标准更严格。

据 Kraiburg TPE 公司统计,过去三年公司销

售额增长了 25%,达到 1 亿欧元。2007 年该公司美国装置的生产能力提高了约 30%。

郭 奕

▲据中国石油和化学工业协会公布的“中国石油和化工行业上半年固定资产投资报告”统计,2008 年上半年石油和化工主要行业投资情况显示,合成橡胶、胶鞋、合成纤维单体及聚合物、轮胎的投资金额分别为 223 396 万元、65 410 万元、365 622 万元、1 187 233 万元,同比分别增长 50.3%,69.1%,-12.6%,0.78%。

晓 白