

# 异戊橡胶合成技术与发展前景

萧楠

异戊橡胶即顺式 1, 4-聚异戊二烯橡胶(简称 IR), 由于其分子结构和性能与天然橡胶非常类似, 故具有“合成天然橡胶”之称, 能够替代天然橡胶广泛应用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋等橡胶加工领域, 是合成橡胶中综合性能最好的胶种之一, 产量仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶, 位居第三位。随着我国汽车和轮胎工业及其他橡胶制品的快速发展, 我国橡胶消耗量迅猛增长, 2004 年国内橡胶消耗量高达 419 万 t 左右, 国内产量远远不能满足需求, 需要大量进口, 2004 年合成橡胶和天然橡胶的进口量分别 109.5 万 t 和 128 万 t, 其中异戊橡胶的进口量为 31766t。近年来国内大型石油化工装置建设加快, 副产出大量的 C<sub>4</sub> 和 C<sub>5</sub> 资源, 而且国内异戊二烯橡胶的合成技术有一定基础, 因此我国异戊橡胶开发与生产值得关注。

1 生产技术

异戊橡胶的生产过程分为单体生产和聚合物生产两个部分, 单体异戊二烯合成路线比较多, 不同公司开发的聚合过程区别不大。

1.1 异戊二烯合成技术

异戊二烯来源方式很多, 化学合成方法按原料路线分主要有: 异丁烷脱氢法; 异丁烯与甲醛催化合成分解法; 异戊烷两步催化脱氢法等。从化学合成法可以看出主要是利用 C<sub>4</sub> 或者 C<sub>5</sub> 资源分离出的原料, 再进行化学合成得到异戊二烯, 而石油烃高温裂解制备乙烯就副产大量的 C<sub>5</sub> 馏分, 馏分含有 30 多种沸点接近的组分, 其中利用价值较大、含量较多的为异戊二烯、间戊二烯和环戊二烯, 其含量分别在 22%(wt, 下同)、16%左右波动, 因此采用 C<sub>5</sub> 馏分提取方法更为直接, 本文将重点介绍 C<sub>5</sub> 馏分分离异戊二烯方法。

表 三种异戊二烯分离技术情况比较

|               | 二甲基甲酰胺法                                                                 | 乙腈法                                                        | N-甲基吡咯烷酮法                                                          |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 开发及使用企业       | 日本瑞翁公司、英国 BP 公司                                                         | 美国 Esso 公司、美国 Atlantic Richfield 公司、日本合成橡胶公司               | 德国 BASF 公司、拜耳公司                                                    |
| 工艺流程          | C <sub>5</sub> 馏分先进行热聚, 分离出双环戊二烯, 然后进入萃取精馏塔进行二次萃取精馏、解吸、精馏。              | C <sub>5</sub> 馏分先蒸馏, 去除炔类, 水洗后与溶剂接触进入萃取蒸馏塔进行处理, 而后再进一步精馏。 | C <sub>5</sub> 首先与溶剂混合预洗, 将环戊二烯等抽出, 然后进入萃取精馏塔中进行多次精馏。              |
| 收率(以原料中异戊二烯计) | 90%左右                                                                   | 90%~93%                                                    | 95%以上                                                              |
| 工艺特点          | 二甲基甲酰胺对异戊二烯溶解度大, 用量少, 操作费用低, 副产双环戊二烯产品, 但是工艺过程复杂, 设备较多, 先分离出环戊二烯影响产品收率。 | 乙腈是生产丙烯腈副产, 来源丰富, 价格低廉, 萃取精馏条件缓和; 但是水洗环节增加过程复杂性, 操作要求比较高。  | 溶剂无毒, 不采用热二聚除去环戊二烯, 产品收率高, 产品质量与前二者比较稍差, 工艺过程相对简单, 溶剂价格较贵, 溶解性能一般。 |

工业上应用的分离方法均为溶剂萃取蒸馏法, 加入选择性溶剂改变裂解 C<sub>5</sub> 馏分的相对挥发度, 通过蒸馏达到分离异戊二烯的目的。分离过程包括环戊二烯分离、萃取蒸馏、异戊二烯精制和溶剂回收。不同公司拥有自己典型的分离工艺, 其中区别主要在溶剂选择上, 常用溶剂有乙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。其中工艺过程基本上是先提取出双环戊二烯后, 然后采用溶剂萃取精馏技术得到异戊二烯, 通常异戊二烯产品

分为两类, 一是聚合级异戊二烯, 纯度≥95%, 还有化学级异戊二烯, 纯度≥99.5%。表 1 为三种异戊二烯分离技术情况比较。

异戊二烯的分离均采用溶剂萃取精馏法, 溶剂的选择是非常关键的, 除上述介绍的三种主要溶剂外, 还有意大利 Snam 公司的 N-甲酰吗啉法、法国石油研究院的二甲基亚砷法、拜耳公司开发的苯胺法、日本煤气化学公司的 β-甲氧丙腈法等, 但是由于溶剂的综合性价比尚没有超过目前

三种溶剂法,至今没有推广使用,但是随着科技进步,其中部分溶剂展现了良好发展势头,如 N-甲酰吗啉法等。

另外国外还开发出共沸蒸馏法技术,利用异戊二烯可以形成共沸组成的性质,首先蒸出比  $C_5$  馏分中比共沸组成沸点低的组分,在利用  $C_5$  馏分中的正戊烷,或者另外在补加一定量的正戊烷,与异戊二烯形成共沸组成蒸出。该工艺特点是工艺流程简单,操作能耗低,适于含正戊烷较多的  $C_5$  馏分和正戊烷存在对异戊二烯进一步使用无影响的情况,美国固特异公司就采用该技术在法国建设年产能 4 万 t 的工业化装置。

## 1.2 聚合技术

聚合技术的关键是催化体系的选择,目前国外尤其是全球主要的异戊橡胶生产国俄罗斯主要采用  $TiCl_4-Al(iBu)_3$  (四氯化钛-三异丁基铝)催化体系,俗称铝钛催化剂,我国最早开始研究也是集中在铝钛催化剂方面,后来我国吉化研究院、燕山石化、北京橡胶工业研究设计院、长春应化所等科研机构联手开发了稀土催化剂生产异戊橡胶,以下将主要介绍国外铝钛催化剂异戊橡胶聚合过程及国内稀土催化剂异戊橡胶的研究情况。

### 1.2.1 俄罗斯异戊二烯聚合技术

俄罗斯异戊橡胶聚合主要分四个单元:(1)是催化剂配制,催化剂基础成份为  $TiCl_4$  和  $Al(iBu)_3$ ,催化剂配制以甲苯为溶剂;(2)聚合和凝聚,原料异戊二烯用丙烷制冷系统冷却至  $10 \sim 15^\circ C$ ,然后用胶粒干燥,进一步冷却至  $3 \sim 10^\circ C$ ,计量后加入催化剂进入聚合反应器,每两个聚合反应器串联为一组,反应器内装有笼式旋叶带活动刮板的搅拌器。反应过程物料温度升至  $45 \sim 50^\circ C$ ,离开第一反应器的物料,在第二反应器中维持聚合温度升至  $65^\circ C$ 。从管线向反应物料中注入终止剂甲醇和抗氧化剂 BTC-60,破坏催化剂,终止反应。物料在一中间容器中静置一段时间,通过高速混合器用水把聚合物送入洗涤塔,分解后的催化剂和甲醇均进入水相,通过沉降分离,循环使用。聚合物相在两个串联的立式容器中用蒸汽吹脱未反应的单体及溶剂,单体和溶剂在脱气塔顶冷凝回收。脱气前在聚合物相内加入硬脂酸钙,以防止聚合物在脱气后结成大块,脱气后的聚合物凝聚成块装与水分离,送干燥成型单元。(3)

干燥、压块。块状聚合物含水达 40%,经过振动筛干燥和螺杆挤压,靠机械压缩脱水,使水含量降到 10%,经过第二螺杆挤压机,挤压升温到  $200^\circ C$ ,在出口膨胀降压,胶块水含量下降至  $0.3\% \sim 0.5\%$ ,经称量,压成为 30kg 重的胶块即可包装。(4)溶剂及单体回收,脱气回收的凝液(溶剂异戊烷、甲苯及少量未反应异戊二烯)经 25% 氢氧化钠水溶液洗涤,软水洗涤,进入共沸精馏塔脱水,使水含量降至  $5 \times 10^{-6}$  以下。处理后的溶剂含有  $5\% \sim 7\%$  的异戊二烯,引入新鲜单体,使其浓度达  $16\% \sim 18\%$ ,送入精馏塔分去甲苯及高沸物,原料返回聚合。甲苯经过三个精馏塔,分离提纯得到干燥甲苯,送去配制催化剂。

### 1.2.2 国内技术开发

国内对异戊橡胶研究较早,但未工业化生产的主要原因可能是因为合成产品与合成橡胶相比价格较贵,另外由于原料来源比较少,也导致合成橡胶成本较高。最早国内开发出的稀土催化剂异戊橡胶在吉化研究院 170L 聚合釜上进行了两次 1500h 的全流程的长周期运转,并在燕山石化公司顺丁橡胶生产装置的  $12m^3$  聚合釜和后处理装置上进行工业放大试验,共提出了 20t 橡胶,并在国内几家轮胎厂进行轮胎加工试验;后来为了进一步提高稀土异戊橡胶的技术经济指标,又在 580L 聚合釜上进行大量实验,并通过原化工部组织的鉴定。所得到成果主要有,中试稀土异戊橡胶各项质量指标都已达到日本和美国产品水平;每千克稀土催化剂的生产能力达到  $240 \sim 310kg$  胶,是日本可乐丽公司的 2~2.5 倍;意大利斯纳姆公司的 2.7 倍以上;聚合釜生产能力达到  $210 t \cdot m^{-3}$ ,与国外水平相当;从生产流程上比较,由于稀土橡胶不需加醇类终止剂及中和水洗,因此胶液后处理流程简单,单体溶剂回收采用一塔流程。

## 2 国内外生产与消费

异戊橡胶工业化生产始于 20 世纪 60 年代初。60 年代末期由于天然橡胶暴涨及西方国家石油化工的快速发展解决了廉价的单体来源问题,全球范围内出现了异戊橡胶热,前苏联、日本、意大利、法国、美国相继扩大生产规模,到 20 世纪 70 年代由于世界范围内出现两次石油危机,加上天然橡胶种植面积扩大,国内多套异戊橡胶装置

关闭, 20 世纪 80 年代初除东欧和前苏联装置开工外, 几乎所有西方装置都处于停产状态, 由于前苏联和东欧一些国家不能生产天然橡胶, 又远离天然橡胶的产地, 出于战略考虑, 高度重视和保护异戊橡胶的发展, 20 世纪 90 年代初俄罗斯和东欧异戊每年橡胶的产能高达 93.5 万 t, 占世界产能的近 80% 左右。经过多次起伏, 近年来全球异戊橡胶的消费量又开始缓慢回升, 目前全球每年生产能力约为 78 万 t 左右, 其中美国 9 万 t; 日本 7.3 万 t; 俄罗斯 50.2 万 t; 罗马尼亚 9.1 万 t; 荷兰 2.5 万 t。2004 年产量约为 52 万 t, 其俄罗斯产量约占全球产量的 80% 左右。全球主要生产家有俄罗斯有 8 套生产装置, 罗马尼亚的普罗耶什蒂化工厂, 日本合成橡胶和瑞翁公司, 荷兰的壳牌化学, 美国固特异轮胎橡胶公司等。

目前我国没有异戊橡胶生产装置, 因此需求主要依赖进口, 2001 ~ 2004 年我国异戊橡胶的进口量和单价分别为: 8096t, 每吨 910 美元; 14359t, 每吨 798 美元; 37343t, 每吨 1082 美元; 31766t, 每吨 1238 美元; 可以看出异戊橡胶进口量在增长, 进口单价也呈现较大增长幅度。

随着我国轮胎及橡胶制品工业的迅猛发展, 我国成为世界第二大橡胶消费国, 成为全球轮胎和橡胶制品的主要生产基地, 由于产业发展过快, 导致原材料对国际市场的依赖度增强, 2004 年我国天然橡胶进口 128 万 t, 占国内天然橡胶表观消费量的 70%; 合成橡胶进口量为 109.5 万 t, 占国内合成橡胶表观消费量的 46.3%。从上面数据可以看出我国橡胶资源尤其天然橡胶资源对外依赖过于严重。

要改变我国目前橡胶尤其是天然橡胶严重依赖进口的局面, 主要措施是加快合成橡胶的生产量和使用比例, 因为天然橡胶容易受到种植胶土地资源限制, 业内专家认为我国天然橡胶种植面积未来很难有明显的增长, 从近年来我国天然橡胶的产量也可以看出这一点, 1997 ~ 2004 年我国天然橡胶的产量分别为 44.4 万 t、45.0 万 t、46.0 万 t、44.5 万 t、46.4 万 t、46.8 万 t、48 万 t、52 万 t, 可以看出过去 7 年里我国天然橡胶产量增长幅度并不大, 而且未来几年内我国天然橡胶产量将维持在 60 ~ 70 万 t 之间, 年产量最高不会超过 70 万 t。随着我国天然橡胶产量严重供应不

足, 一方面国内应加大进口产量, 另一方面使用合成橡胶替代部分天然橡胶使用。由于异戊橡胶分子结构和使用性能与天然橡胶十分类似, 因此异戊橡胶成为最理想的替代品, 假设目前天然橡胶的使用量的 20% 由异戊橡胶来替代, 按目前天然橡胶使用量计算则每年需要异戊橡胶量为 36 万 t, 可见我国异戊橡胶市场潜力之大。

### 3 发展条件及建议

轮胎工业基本上属于传统制造和劳动密集型行业, 随着发达国家逐步将轮胎工业的生产和销售重心转移到劳动力相对低廉的亚洲地区, 尤其是中国大陆, 目前我国已经成为世界轮胎和其他橡胶制品生产与供应的中心, 因此橡胶在我国未来的需求将保持长久快速增长的态势, 天然橡胶和合成橡胶的市场需求和发展前景十分看好。但是决定和影响异戊橡胶未来发展的关键因素在于生产成本与天然橡胶相比是否具有市场竞争力, 而影响生产成本的因素很多, 其中原料供应、合成技术水平和天然橡胶价格走势是其中主要因素。

#### 1. 原料供应有保障

异戊橡胶主要原料是异戊二烯, 主要来自乙烯裂解副产  $C_4$  和  $C_5$  馏分, 以前由于国内乙烯装置普遍规模小, 而且布点比较分散, 因此要将几个乙烯厂的  $C_4$  和  $C_5$  馏分集中到一起进行分离提纯才可以达到经济规模, 集中运输协调本身就需要很大费用, 从而提高了馏分分离产品价格, 而不具备市场竞争力和经济效益, 因此长期以来前我国大部分裂解  $C_5$  馏分作为乙烯裂解炉的燃料, 化工综合利用率很低, 国内仅上海石化公司于 1993 年建设了年产 2.5 万 t 的综合利用装置, 经济效益和生产并不理想。但是随着近年来我国乙烯工业生产能力与产量快速增加, 2004 年我国乙烯产量约为 630 万 t, 表观消费量达到 1730 万 t 左右 (包括进口乙烯和乙烯衍生物的乙烯当量), 国内供求缺口较大, 国内诸多拥有乙烯装置的石化企业计划扩建乙烯装置, 如上海石化、齐鲁石化、茂名石化、吉林石化、大庆石化、兰化公司、独山子石化等, 这些企业 2002 ~ 2005 年新扩建年生产能力将增加 221 万 t; 此外几套大型合资乙烯装置也将建成投产, 如南京扬巴一体化年产 60 万 t 乙烯项目; BP 公司与上海石化合资的赛科石化年产 90 万 t

乙烯项目; 埃克森福建石化年产 80 万 t 的乙烯项目; 中海油与壳牌公司在惠州合作的年产 80 万 t 乙烯项目都将在 2005 年前建成投产。根据以上项目建设情况预计 2005 年我国乙烯的总产能将达到 1100 万 t。另外陶氏化学与天津石化合资年产 100 万 t 乙烯项目、埃克森与广州石化合资年产 100 万 t 乙烯项目、镇海炼化筹建年产 100t 乙烯项目、上海漕泾化工园区计划建设的年产 100 万 t 乙烯项目也将在未来几年内投入建设, 预计 2010 年我国乙烯总生产能力将突破 1500 万 t。由于我国主要以液态烃为原料制取乙烯, C<sub>5</sub> 馏分产量较大。因此 2004 年国内可以利用的裂解 C<sub>5</sub> 资源约为 75 万 t, 2005 年和 2010 年将分别达到 110 万 t 和 150 万 t, 可见我国裂解 C<sub>5</sub> 资源非常丰富, 仅上海地区就拥有数百吨乙烯的年生产能力, 为集中利用 C<sub>5</sub> 资源提供机遇, 以 2005 年我国可利用 110 万 t C<sub>5</sub> 馏分来计算, 国内仅采取分离方法就可以获得 24 万 t 异戊二烯资源, 按异戊橡胶消耗定额来计算, 国内异戊二烯资源能够满足每年 22 ~ 23 万 t 的异戊橡胶生产要求, 因此未来国内异戊橡胶供应不成问题。

## 2. 天然橡胶价格走强

异戊橡胶的经济效益主要取决于原料异戊二烯单体价格和天然橡胶的价位, 因此天然橡胶价格高低是非常关键的。目前我国每年需要从国外进口 120 万 t 以上天然橡胶, 由于近年来东南亚一些国家联手保护天然橡胶价格, 控制生产量, 天然橡胶库存量下降, 多年来产量小于消耗量, 因此 2004 年下半年国际市场上天然橡胶暴涨到每吨 1200 美元, 我国进口天然橡胶的 2/3 来自泰国、越南、印尼和马来西亚 4 个国家, 2005 年初由于海啸及国内市场巨大需求等因素导致价格进一步上涨, 目前国内期货市场上天然橡胶上涨到每吨 13000 元左右, 给许多轮胎生产企业带来巨大的

压力, 就此许多业内人士预测未来国际市场上天然橡胶价格不会回落到以前低价位, 将在相当时间内保持目前较高价位运行。目前国内异戊二烯的价格约为每吨 8000 元左右, 若国内继续加大 C<sub>5</sub> 馏分规模化回收, 并加强技术完善, 可以再将异戊二烯价格降低一点, 若异戊二烯价格以每吨 8000 元计, 按目前我国异戊橡胶的生产技术水平, 天然橡胶每吨售价在 13000 ~ 13500 元, 建设异戊橡胶装置在经济方面是可行的。

## 3. 合成技术基本成熟

经过多年的研究与开发, 目前我国异戊橡胶及其原料异戊二烯合成技术基本成熟, 除上海石化公司 1993 年建设了生产能力 2.5 万 t 的 C<sub>5</sub> 馏分综合利用装置, 并于 2003 年扩大到 4 万 t 外, 国内北京化工研究院、吉化研究所、扬子石化研究院等多家也都相继开发比较成熟的异戊二烯分离提纯技术, 技术水平与国外同类水平相当。特别值得指出的是, 我国稀土异戊橡胶的科研水平达到世界先进水平, 为我国发展异戊橡胶提供了技术保障。

## 4 结 语

发展异戊橡胶不仅可以改变我国天然橡胶严重依赖国外的不利现状, 还可以解决我国乙烯装置建设过快带来的大量副产如何消化的问题, 同时目前国际、国内市场上天然橡胶供求紧张, 价格暴涨, 我国橡胶消耗量又逐年快速增长, 可以说异戊橡胶迎来了难得的发展机遇, 但是考虑到异戊橡胶项目技术含量高、投资额大, 橡胶产品作为战略物资对国计民生影响较大, 因此大型石化企业最好能够利用自身异戊二烯资源, 或者有实力的企业在靠近资源附近建设规模化异戊橡胶装置, 同时能够争取国家有关部门的政策优惠和支持, 以促进我国异戊橡胶工业尽快产业化。

(上接第 9 页)

试验从 6 月初开始, 至 8 月底结束, 历时 3 个月, 试验配方和生产配方都没有出现裂纹。

## 3 结 论

### 1. 在载重轮胎胎侧胶配方中应用防老剂

BLE-W 代替防老剂 BLE, 经物理机械性能试验、热空气老化试验、日光老化试验, 对胶料性能无不良影响, 能够满足使用要求。

2. 在生产中应用防老剂 BLE-W 代替防老剂 BLE, 能够减少因包装袋破损造成的原材料损失, 减少生产现场的环境污染, 并有利于生产操作。