

## 行业发展 SPECIAL REPORT

# 对苯二胺类橡胶防老剂技术进展及 市场需求分析

吕咏梅

(中石化南京化学工业公司,江苏南京 210048)

**摘要:**介绍对苯二胺类橡胶防老剂的生产现状以及防老剂 4020, 4010NA 和 3100 的生产技术进展,分析对苯二胺类橡胶防老剂市场前景,并对其未来发展提出避免盲目扩张、加快技术提升、重视原料配套等建议。

**关键词:**对苯二胺类橡胶防老剂;生产技术;市场需求;防老剂 4020;防老剂 3100;防老剂 4010NA

橡胶防老剂按化学结构可以分为萘胺类、喹啉类、酚类对苯二胺类和二苯胺类等,其中性能优异、适合用于轮胎尤其是子午线轮胎的主要是对苯二胺类和喹啉类防老剂,而对苯二胺类防老剂以防护性能最佳而被广泛应用,多年来我国把推广应用对苯二胺类防老剂,降低有致癌危险的萘胺类防老剂使用比例作为橡胶助剂产业结构调整的重点。

对苯二胺类橡胶防老剂的主要品种有防老剂 4010, 4010NA (N-异丙基-N'-苯基对苯二胺), 4020[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺], 3100[N-苯基-N'-(邻甲苯基)对苯二胺为主的混合物]和 H 等近 10 个。目前防老剂 4010 已经被淘汰,而防老剂 H 因为性价比不佳等因素影响,用量很小,所占比例不足对苯二胺类橡胶防老剂的 3%。目前国内外主要使用的对苯二胺类橡胶防老剂为防老剂 4010NA 和防老剂 4020,近年来防老剂 3100 产量有所增长,但是所占比例仍然较小。因此以下主要介绍防老剂 4010NA 和 4020。

### 1 生产现状

鉴于全球市场竞争日趋激烈,从 20 世纪末开始国外橡胶防老剂主要生产厂家以兼并、重组、剥

离等形式不断调整,以适应当前橡胶及助剂工业的发展需求。目前国外主要对苯二胺类橡胶防老剂生产企业有美国首诺富莱克斯公司、美国科聚亚公司、捷克爱格富集团、德国朗盛公司和韩国锦湖公司,这 5 家公司对苯二胺类橡胶防老剂产量占世界市场份额的 50% 左右。

由于对苯二胺类橡胶防老剂合成技术有一定难度,部分品种还需要原料配套,因此国内对苯二胺类橡胶防老剂生产企业并不多,其中防老剂 4010NA 和 4020 生产企业更少,目前国内共有 6 家生产企业,其中主要的 2 家企业中石化南京化学工业公司和山东圣奥化工有限公司的生产能力占全国生产能力的 80% 左右,另外泰安飞达助剂有限公司、江苏东龙化工有限公司、朗盛铜陵公司、中国东北助剂总厂建有规模不等的对苯二胺类橡胶防老剂生产装置。防老剂 3100 主要生产企业为南京宏燕化工厂、句容兴春化工厂等。

近年来我国对苯二胺类橡胶防老剂产能与产量快速增长。2009 年国内对苯二胺类橡胶防老剂生产能力为 13.5 万 t,产量为 10.3 万 t(装置开工率略低的主要原因是部分新建生产装置处于调试期)。2002~2009 年国内对苯二胺类橡胶防

老剂产量分别为 2.01 万 t, 2.22 万 t, 3.42 万 t, 3.76 万 t, 5.31 万 t, 7.06 万 t, 8.96 万 t, 10.30 万 t, 年均增长率约为 26.2%, 与同期国内轮胎产量年均增长率 22.6% 相差不大, 略高于轮胎产量年均增长率。近年来我国防老剂 4020 和 4010NA 产量变化情况见表 1。

随着产量快速增长, 我国橡胶防老剂从 2005 年开始由净进口转向净出口。近年来我国橡胶防老剂的进出口情况见表 2。从进出口数据看, 2006~2008 年净出口量基本上稳定在 5000 t 左右。2009 年国内橡胶防老剂进口量为 14396 t, 出口量为 8807 t, 是近年来首次净进口, 主要原因

是国外轮胎行业受到金融危机影响比较严重, 市场需求萎靡, 而国内轮胎产量继续增长, 市场需求比较旺盛。根据市场调查, 出口防老剂品种主要是噻啉类和二苯胺类, 对苯二胺类橡胶防老剂出口量较小; 进口品种主要是对苯二胺类橡胶防老剂, 另外有少量酚类和亚磷酸酯类橡胶防老剂进口。从进出口额数据也可以明显看出近年来我国橡胶防老剂出口量大于进口量(2009 年除外), 但是进口平均单价远高于出口单价, 因为我国出口的橡胶防老剂主要是价格相对比较便宜的防老剂 RD 和二苯胺类橡胶防老剂, 进口的橡胶防老剂是价格相对较高的对苯二胺类橡胶防老剂。

表 1 2002~2009 年我国对苯二胺类橡胶防老剂产量

万 t

名 称	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年
防老剂 4010NA	1.08	1.25	1.52	1.71	1.63	1.90	1.88	2.42
防老剂 4020	0.92	0.95	1.88	2.02	3.63	5.06	6.96	7.69
其他对苯二胺类橡胶防老剂	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.10	0.12	0.19
总计	2.01	2.22	3.42	3.76	5.31	7.06	8.96	10.30

表 2 2002~2009 年我国橡胶防老剂进出口情况

项 目	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年
进口量/t	12807	13652	14748	12570	9954	10278	12636	14396
进口额/美元	29836296	32006344	35037974	45239046	35100740	33751732	48734859	49174641
出口量/t	1398	1657	4862	13236	15053	14598	18192	8807
出口额/美元	1873774	2410182	8984932	37552137	36774980	27512290	42422710	14760623
净进口量/t	11409	11995	9886	-666	-5099	-4320	-5556	5589

根据国内产量和进出口数据推算, 2009 年国内对苯二胺类橡胶防老剂市场消费量约为 10.8 万 t。

由于市场需求强劲及良好的发展前景, 国内主要橡胶防老剂生产企业产销两旺, 而且有多家企业正在或计划扩建对苯二胺类橡胶防老剂生产装置。

## 2 生产技术进展

### 2.1 防老剂 4020 和 4010NA

防老剂 4020 和 4010NA 传统生产工艺分别是 4-氨基二苯胺与甲基异丁基酮、4-氨基二苯胺与丙酮在铜催化剂存在下, 在一定压力下进行缩合加氢反应。铜系催化剂价格便宜, 不易中毒, 也便于连续化生产, 但是反应转化率低, 产品质量稍差, 此外在生产过程中会有极少量的铜系催化

剂混入产品, 对轮胎质量产生影响。目前国内先进生产工艺基本采用贵金属催化剂, 在高压釜内进行缩合加氢反应, 反应转化率高、产品质量好, 因此防老剂 4020 和 4010NA 合成技术进展主要集中在贵金属催化剂催化加氢缩合方面。

据美国橡胶公司专利报道, 采用 5% 的铂/碳为催化剂, 可以得到 100% 收率的防老剂 4020, 制备实例如下: 在一个 170 mL 不锈钢高压釜中, 加入 21.4 g 4-氨基二苯胺、34.9 g 甲基异丁基酮和 0.325 g 铂/碳催化剂, 升温到 180~185 °C, 在 98~588 N 压力下反应 45 min, 冷却、过滤出催化剂, 滤液蒸馏得到 100% 收率的防老剂 4020, 其纯度为 99%。

美国专利 USP 5535541 提出采用 3% 的铂/碳

催化剂制备防老剂 4020, 制备实例如下: 52 g 4-氨基二苯胺、100 g 甲基异丁基酮及 0.3 g 铂/碳催化剂加入 1 L 的高压釜中, 氮气和氢气置换后升温到 170~175 °C, 在 392 N 压力下反应 95 min, 冷却、过滤去催化剂, 蒸去溶剂得到 71 g 纯度为 95.9% 的防老剂 4020。

日本专利 JP 59123148 则采用 1% 的铂/碳催化剂, 在加氢前将原料 4-氨基二苯胺进行预处理后, 可以得到高质量和高收率的防老剂 4020, 具体工艺过程如下: 在装有搅拌器、温度计、进气管和出气管的高压釜中加入经过预处理的 4-氨基二苯胺 74 g、甲基异丁基酮 120 g、1% 的铂/碳催化剂 1.33 g, 用氮气置换后, 当温度上升到 140 °C 时保持釜内氢气压力为 294 N, 反应 4 h, 冷却, 过滤出催化剂, 滤液用异丙醇稀释, HPLC 分析防老剂 4020 收率为 99.4%, 未反应的 4-氨基二苯胺含量为 0.3%, 副产物甲基异丁基酮含量为 1%。

另一个日本专利则采用硫化铂/碳为催化剂, 将催化剂预先经过钝化处理, 140 °C 下可以得到高收率和高质量的防老剂 4010NA 和 4020, 而且催化剂可以多次套用, 以降低生产成本。制备实例: 在 500 mL 搅拌式高压釜中加入经过减压蒸馏(190~210 °C/667 Pa) 馏分的 4-氨基二苯胺 148 g、丙酮 139 g 及硫化铂/碳催化剂 0.3 g, 用氮气和氢气置换后升温到 140 °C, 在压力 294 N 下反应 5 h, 可以得到收率为 99% 的防老剂 4010NA, 催化剂经过 5 次套用后, 活性未见下降。若将丙酮更换为甲基异丁基酮, 反应温度提升到 160 °C, 反应 2 h 后, 可以得到收率为 99% 的防老剂 4020, 催化剂套用 10 次后催化活性不降低。

Devent 等研究了一系列的贵金属催化剂还原烷化 4-氨基二苯胺或 4-硝基二苯胺合成对苯二胺类橡胶防老剂后得出结论, 铂是最好的催化剂。

## 2.2 防老剂 3100

防老剂 3100 是典型的后效型橡胶防老剂, 可以有效地弥补目前主导的对苯二胺类防老剂 4020 和 4010NA 早期防护效果好而后期略差的缺点, 在轮胎工业中用量在不断增大。由于防老剂 3100 是烃基化二芳基对苯二胺类混合物, 对产

品纯度没有具体要求, 但是对产品熔点要求比较高。传统的防老剂 3100 合成技术是采用对苯二酚、苯胺和邻甲苯胺进行缩合而得, 由于原料来源和价格不同, 近年来国内外对多种生产技术进行了研究。

国内比较先进的工艺过程为: 在反应器中加入邻甲苯胺 200 g、苯胺 180 g、对苯二酚 190 g 及无水氯化铁催化剂 11.25 g, 在 180~260 °C 进行缩合反应, 然后水逐渐被蒸出, 直到理论出水量为零为止, 降温至 200 °C, 再加入中和剂三聚磷酸钠 30 g, 对催化剂进行中和, 在真空中蒸出过剩的原料胺类化合物, 不溶性盐过滤排除, 滤液即为防老剂 3100, 产品中铁含量不大于  $100 \times 10^{-6}$ 。

由于产品是混合物, 因此可以考虑采用其他更为廉价的胺类化合物来替代目前使用的胺类化合物。固特异公司发表专利, 采用廉价的混合二甲苯胺替代部分苯胺和邻甲苯胺, 实验表明, 采用以下摩尔比的原料胺均可以得到理想的产品熔点, 如苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲苯胺: 混合甲基苯胺摩尔比为 25: 25: 20: 30; 苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲苯胺: 混合甲基苯胺摩尔比为 17.93: 32.07: 26.67: 23.33; 苯胺: 邻甲苯胺: 混合二甲苯胺: 混合甲基苯胺摩尔比为 32.07: 32.07: 26.67: 9.19, 合成出的防老剂 3100 熔点均为 90 °C。制备实例: 用 3 mol 对苯二酚、5 g 催化剂氯化铁及少量用作恒沸带水甲苯为基准, 按上述配料比, 将原料胺加入带有分水器的反应器中, 在搅拌下将物料逐渐加热至 250 °C, 同时蒸出反应水, 保温 4 h, 当出水量达到近 6 mol 时, 反应完成, 冷却, 加入饱和碳酸钠水溶液进行中和, 在 250 °C, 减压至 667 Pa 下蒸出易挥发组分, 过滤出无机盐, 得到熔点为 90 °C 的防老剂 3100。

## 3 市场需求分析

目前国内橡胶防老剂市场需求量为 10.8 万 t 左右, 而年生产能力约为 13.5 万 t, 实际具有竞争能力的生产装置年生产能力为 12 万 t 左右, 产能基本可以满足市场需求, 但是从未来发展和竞争力来看, 我国对苯二胺类橡胶防老剂市场仍然值得期待, 有良好的发展前景。主要理由如下。

1. 汽车工业快速发展。2009年我国汽车产量已经达到1379万辆,成为全球第一大汽车生产与消费国,按照国际市场的基本规律,当经济实用型轿车价格除以人均GDP值达到2以后汽车千人保有量会迅速提升,目前我国许多地区经济实用型轿车价格与人均GDP值比值在2~3之间,因此未来20年将是我国汽车尤其是轿车消费快速发展的时期。国家也着力将汽车工业作为国民经济支柱产业,因此国内汽车工业发展前景良好。

2. 橡胶工业稳步发展。近年来我国橡胶工业发展迅速,主要橡胶制品如胶管、胶带、胶鞋等产品产量均居世界第一,2005年起我国轮胎产量也位列世界第一,尽管2008年下半年受到国际经济危机的冲击,2009年又遭受轮胎特保案影响,但是2009年我国轮胎产量仍增长18.11%,其中子午线轮胎产量同比增长14.59%。远远高于国民经济增长速度。未来一段时间内,我国轮胎产量将保持相对平稳的增长速度。

3. 原料供应充足。对苯二胺类橡胶防老剂的基础原料为苯胺、硝基苯和丙酮,近年来我国苯胺和丙酮工业发展迅猛,目前我国已经成为全球最大的苯胺和硝基苯的生产国。2009年我国苯胺生产能力约为166万t,装置开工率仅为60%左右,2010年国内将建成多套苯胺装置,新增苯胺生产能力44万t左右,预计到2010年年底国内苯胺总生产能力达到210万t左右。未来几年内我国苯胺装置年生产能力将过剩50万t以上,而硝基苯作为苯胺的原料,几乎所有装置都是与苯胺装置一起建设,因此硝基苯的生产能力也会随着苯胺生产能力的过剩而过剩。丙酮由于和苯酚联产,近年来由于苯酚下游市场需求强劲,国内建设了大量苯酚/丙酮装置,丙酮生产能力过剩的趋势越来越明显。防老剂4020生产用中间体甲基异丁基酮主要以丙酮为原料,以前需要大量进口,近年来中石油吉林石化公司、台湾李长荣(丹阳)公司、浙江宁波善高公司均建设了万吨级规模生产装置,中石化上海高桥石化公司计划建设规模更大的甲基异丁基酮生产装置。目前我国苯胺、丙酮的生产规模、技术水平与国外相比差距较小,价格偏低,质优价廉的原料保证了我国对苯二胺

类橡胶防老剂在市场上的竞争力。

4. 生产技术达到一定水平。国内对苯二胺类橡胶防老剂生产历史较长,目前国内对苯二胺类橡胶防老剂合成技术水平与国外差距较小,而其专用的中间体对氨基二苯胺合成技术与国外先进技术相比几乎没有差距,而且目前国内对苯二胺类橡胶防老剂及其中间体生产工艺均属于绿色清洁工艺,没有环境污染的问题,不会受到日益严格的环保要求的影响。

随着我国对苯二胺类橡胶防老剂的不断发展,未来出口潜力较大,根据国内外生产现状及竞争力分析,预计2015年我国对苯二胺类橡胶防老剂的净出口量将达到2万t左右,加上国内需求量,总需求量将达到16.4万t左右。我国对苯二胺类橡胶防老剂未来市场前景看好。

#### 4 发展建议

从对苯二胺类橡胶防老剂生产现状、未来市场需求、国内原料和生产技术等方面对我国对苯二胺类橡胶防老剂发展提出以下建议。

1. 避免盲目扩张建设。尽管国内对苯二胺类橡胶防老剂市场前景较好,但是不宜再盲目扩张建设。国内对苯二胺类橡胶防老剂主要生产企业中石化南京化学工业公司和山东圣奥化工有限公司具有各自的竞争优势,企业规模较大,技术水平较高,并且有一定原料配套,竞争力很强;其次对苯二胺类橡胶防老剂属于精细化学品,尽管市场需求前景较好,但是毕竟市场容量有限,市场需求不可能无限制快速扩张,因此应在技术条件、原料配套、市场销售网络等具备一定基础的前提下,投资发展对苯二胺类橡胶防老剂,形成生产规模化、中间体合成清洁化、下游产品系列化的具有国际竞争力的一体化装置。

2. 加快技术提升。在橡胶助剂生产领域,对苯二胺类橡胶防老剂合成技术相对复杂,目前我国防老剂4020合成技术与国外相比稍落后。国内防老剂4020生产一般采用铜为催化剂,而国外多数采用贵金属如铂为催化剂,因此产品质量和收率比国内产品好。目前国内不少生产厂家也在加快铂催化剂的应用研究,不过尚未工业化。因

此今后国内要加快橡胶防老剂 4020 及原料 4-氨基二苯胺的合成技术的完善与提升,工业化生产技术完善具有一定的磨合周期和工程化效应,因此谁先加大研究力度,并将成果应用于生产,谁就能够在技术上领先一步。

3. 重视原料配套。对苯二胺类防老剂 4010NA 和 4020 的主要原料是 4-氨基二苯胺,该中间体主要用于生产这 2 种橡胶防老剂,因此国内很少有企业单独生产 4-氨基二苯胺而不生产防老剂的,国外市场尤其是亚洲周边国家 4-氨基二苯胺供应非常紧张,如果仅仅建设防老剂 4010NA 和 4020 装置就有可能在市场上买不到 4-氨基二苯胺,因此最好能够配套建设原料 4-氨基二苯胺装置,建议采用清洁工艺硝基苯法替代目前以对硝基氯化苯为原料的甲酰苯胺法,这样可以大大降低 4-氨基二苯胺制造成本。另外 4-氨基二苯胺及防老剂 4010NA 和 4020 生产均需要氢气,由于氢气不宜运输,因此建议在化肥、氯碱等拥有副产氢的企业或者附近建设 4-氨基二苯胺及防老剂 4010NA 和 4020 生产装置,当然也可

以采用甲醇裂解制氢和煤制氢,但是这样会使生产成本增高。

4. 加大系列产品开发力度。目前国内主要对苯二胺类橡胶防老剂企业主要生产防老剂 4010NA 和 4020,很少考虑一些具有良好市场前景的小吨位品种,国内生产企业应重视系列产品如防老剂 3100,4030 和 4050 等品种的开发与生产。目前国内防老剂 3100 年生产能力约 3000 t,随着我国工程机械轮胎尤其是巨型工程机械轮胎的快速发展,未来防老剂 3100 需求增长速度较快,预计 2015 年我国防老剂 3100 的需求量加出口量将达到 6000~6500 t。目前国外防老剂 4030 年生产能力约为 6000 t,国内没有生产,原料为对苯二胺和 5-甲基-2-已酮,其中对苯二胺国内产能严重过剩,5-甲基-2-已酮进口渠道畅通,我国生产防老剂 4030 的原料供应没有问题。防老剂 4050 性能与防老剂 4020 差不多,主要优点是液体,易分散,目前国内没有生产,国外年生产能力为 3000~4000 t,所需要的主要原料为对氨基二苯胺和 5-甲基-2-已酮。

## 米其林在华推出 2 款创新性节油轮胎

日前,米其林宣布向中国市场推出 2 款创新无内胎卡车节油轮胎——315/80 R 22.5 XZA 2+ Energy 和 12 R 22.5 X Coach Energy XZ 轮胎,为中国卡客车用户提供了 2 个经济、安全、可靠的轮胎解决方案。

据介绍,米其林 315/80 R22.5 XZA 2+ Energy 是又一款采用米其林 Energy 节油技术的全轮位无内胎轮胎,可有效节省燃油,使用寿命也 longer,滚动阻力显著降低,在正常使用条件下可减少燃油消耗。该规格轮胎主要针对高速长途运输卡车用户,具有更高的可翻新性能,可帮助卡车用户有效降低过高的运输成本。而米其林 12 R22.5 X Coach Energy XZ 轮胎运用了米其林耐久技术,面向中长途高速客运和货运,适用于平直的高速公路、国道及省道路况。胎冠双波纹沟槽具有独特的花纹互锁结构,极大地改进了轮胎的耐磨性,

为轮胎安全行驶提供了更有力的保障,也延长了轮胎的使用时间和里程寿命。此外,采用米其林 Energy 技术的特殊胎冠、胎侧及胎圈部位胶料也使轮胎实现了更低的滚动阻力。与米其林 12 R XZE 2+ 轮胎相比,该款轮胎的滚动阻力下降 10%,在长途高速行驶中可有效节省燃油消耗。

数据显示,车辆燃油成本约占长途高速运输车队年总成本的 40%,而米其林此次推出的 2 款产品,加上之前发布的 295/80 R 22.5 XZA 2+ Energy 和 11 R 22.5 XZA 2+ Energy 轮胎,以及 10.00 R 20, 11.00 R 20 和 12.00 R 20 三种规格的 XZA 2 Energy 轮胎,丰富了米其林 Energy 系列产品线,可帮助车队每年节省 1.2% 的总成本。米其林面向有内胎和无内胎市场提供的多款节油轮胎产品覆盖了我国绝大部分卡客车轮胎市场,为用户提供更全面的产品选择。

明 月