

我国顺丁橡胶的发展概述

苏忠魁,李雷雷,李宝,刘新月,张峻,肖函

(山东裕龙石化有限公司,山东 龙口 265700)

摘要:概述我国顺丁橡胶(BR)的发展状况。“十三五”期间,我国BR行业继续呈现产能过剩、新增装置少、产量小幅增长态势,BR供应量和需求量的年均增长率分别为6.2%和5.5%;2021年,我国BR产量约为104万t,较2020年增长1.6%,进口量约为23万t,较2020年下降24%,出口量约为9万t,较2020年增长25%;“十四五”期间,我国将有35万t·a⁻¹新建BR装置投产,稀土BR产能增大将缓解BR同质化现象,高端产品供需平衡差距将进一步缩小。

关键词:顺丁橡胶;稀土顺丁橡胶;产能;产量;供需

中图分类号:TQ333.2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2022)07-0317-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.07.0317



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

顺丁橡胶(BR)是我国合成橡胶中采用自主开发技术生产的胶种之一,其以丁二烯为单体,采用不同催化体系(镍系、稀土、锂系及钴系)和聚合方法(溶液法、乳液法及本体法)合成,具有弹性高、耐磨性能好、滞后损失小、动态性能优异及耐低温性能良好等特点。BR是仅次于丁苯橡胶(SBR)的第二大合成橡胶,具有良好的发展前景^[1-5]。本文概述我国BR生产、供需及技术发展状况。

1 我国BR发展历程

1.1 生产装置

由于国外BR生产企业对我国实施技术封锁,我国于20世纪60年代开始BR技术的研究工作。1966年我国曾组织BR生产技术的开发攻关会战,范围包括单体、聚合、凝聚干燥、溶剂回收等,涵盖了BR工业化生产的全过程^[6]。

1971年,我国第1套独立自主开发并拥有自主知识产权的1.5万t·a⁻¹BR装置建成投产,但投产后由于反应釜挂胶、管线堵塞严重,导致装置无法长周期运行。1973年我国又组织了BR工业化大

生产攻关会战,主要攻克BR装置“一堵、二挂、三污水、四质量”等问题,解决了制约装置长周期运行的所有问题。1976年我国第1套BR装置达产标志着我国BR技术打破了西方国家的技术封锁和垄断,之后我国BR装置如雨后春笋般涌现。1985年“BR生产新技术”荣获“国家科学技术进步特等奖”^[7-9]。

表1示出了我国BR生产装置情况。

“十二五”期间,在BR高盈利的驱使下,全国各地纷纷上马BR项目,BR行业经历了前所未有的快速发展,但产品同质化现象严重,部分高端BR仍依赖进口。自2016年“十三五”规划供给侧改革实施以来,BR产能增速放缓,部分装置建设及投产时间延期,部分装置长期闲置或经技术改造生产其他牌号或胶种。例如2016年中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司采用中国科学院长春应用化学研究所技术,在原BR装置基础上进行技术改造,可生产1.5万t·a⁻¹稀土BR;2016年华宇橡胶有限责任公司将BR装置改造生产苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS);2017年浙江传化合成材料有限公司利用BR装置中一线改造生产稀土BR;2020年中国石油四川石化有限责任公司1条镍系BR生产线采用国外进口技术改造生产稀土BR

作者简介:苏忠魁(1986—),男,山东东明人,山东裕龙石化有限公司工程师,学士,主要从事高分子材料合成及改性研究工作。

E-mail: suzhongkui123@126.com

表1 我国BR生产装置情况

| 企业名称 | 投产时间 | 产能/ ($\text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$) | 备注 |
|-------------------------|------------|--|--|
| 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司 | 1971年 | 15 | 含 $3 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 稀土BR |
| 中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司 | 1974年 | 3 | |
| 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司 | 1977年 | 7 | |
| 中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司 | 1979年 | 12 | 2016年停产,2019年拆除 |
| 中国石化上海高桥石油化工有限公司 | 1994年 | 12 | 2015年停产,2017年拆除 |
| 中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司 | 1995年 | 3 | 可生产 $1.5 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 稀土BR |
| 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司 | 1997/2012年 | 16 | 2套 $8 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 装置 |
| 南京扬子石化橡胶有限公司 | 2005年 | 10 | 原南京扬子石化金浦橡胶有限公司,从2021年1月停车至今 |
| 华宇橡胶有限责任公司 | 2009年 | 10 | 2套 $5 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 装置,其中一套装置于2017年停产,2021年12月重启,另一套装置于2016年改产SBS |
| 台橡宇部(南通)化学工业有限公司 | 2009年 | 7.2 | 钴系BR |
| 新疆蓝德精细石油化工股份有限公司 | 2011年 | 5 | |
| 福建省福橡化工有限责任公司 | 2011年 | 5 | 2017年停产至今 |
| 山东威特化工有限公司 | 2011年 | 5 | 原山东万达化工有限公司,2020年5月重启 |
| 振华石油控股有限公司 | 2012年 | 10 | 原山东华懋新材料有限公司,2021年5月重启 |
| 中国石油化工股份有限公司茂名分公司 | 2013年 | 10 | |
| 淄博齐翔腾达化工股份有限公司 | 2013年 | 5 | |
| 浙江传化合成材料有限公司 | 2013年 | 10 | 可生产 $5 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 稀土BR |
| 辽宁胜友橡胶科技有限公司 | 2013年 | 8 | 2018年停产至今 |
| 中国石油四川石化有限责任公司 | 2014年 | 15 | 可生产 $5 \text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ 稀土BR |
| 浩普新材料科技股份有限公司 | 2016年 | 6 | |

等。截至“十三五”末,我国有20家企业先后从事BR的生产,年生产能力达170万t以上,其中60%以上的BR产能集中在中国石油化工股份有限公司和中国石油天然气股份有限公司,两家公司对BR市场具有定价话语权。近年来,民营企业BR产能占比逐渐增长。2020年部分民营企业长期停产的BR装置相继进行生产重启。

1.2 生产工艺

根据催化剂的不同,BR可分成镍系、钛系和稀土系BR。我国BR生产工艺主要为:(1)在环烷酸镍、三氯化硼乙醚络合物、三异丁基铝及微量水存在的条件下,以“铝镍陈化,稀硼单加”的形式引发丁二烯进行定向立构规整聚合制备镍系BR,产品顺式-1,4-结构质量分数大于96%;(2)在以环烷酸钨或新癸酸钨或异辛酸钨为主催化剂、氢化二异丁基铝或其与三异丁基铝的混合物(氢铝或烷基铝)为助催化剂、氯代烷基铝为氯源及外加丁二烯存在的条件下,以四或五元催化剂引发丁二烯进行定向立构规整聚合制备稀土BR,产品顺式-1,4-结构质量分数大于97%^[10-12]。

1.3 BR消费结构

我国BR消费结构为:轮胎 69.6%,聚合物改性[高抗冲聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)] 15.2%,胶带和胶管 5.8%,鞋 5.0%,其他橡胶制品 4.4%^[13]。随着全球绿色轮胎的发展,对BR的需求也将继续增大^[14-16]。预计“十四五”期间,我国BR行业将继续面临产能过剩与产品同质化现象并存的局面。

2 BR生产技术进展

为提高BR产量,降低能耗和生产成本,扩大BR应用市场,我国橡胶企业技术人员不断地对现有的BR催化体系以及工艺条件进行深入优化,开发出了镍系BR与稀土BR共线生产装置,研究了氯化BR、环氧化BR等以占领塑料改性领域。

周家海等^[17]开发出了一种镍系BR和稀土BR的连续制备工艺。该工艺能够在不停车清釜的条件下,通过向聚合装置的聚合反应单元中连续引入丁二烯、己烷与镍系催化剂、稀土催化剂中的一种催化剂进行聚合反应,得到镍系BR胶液或稀土

BR胶液,再将胶液引入凝聚单元进行凝聚,得到镍系BR或稀土BR,实现了在同一套装置上镍系BR和稀土BR的柔性切换生产,且相互不影响反应活性。

马志涛^[18]通过对BR挤压脱水机的进料斗、下料斗、螺杆、锥筒体、模板与切刀等进行改进,实现了挤压脱水机进料段吃料稳定,保证了膨胀干燥机的连续稳定运行和产品质量,出口压力不大于0.8 MPa,出口温度为90~110℃;新的无笼条结构设计,改善了胶料进料不畅的问题,安装方式可靠,降低了胶料的泄漏率,避免了清理时需要全机分解而产生的工作量和劳动强度大等问题;无笼条BR挤压脱水机改善了厂房环境,有利于工人操作和维护。

林彩虹等^[19]开发出了一种用于稀土BR聚合原料混合的强制紊流器,其出口直接与第一聚合釜入口法兰相连,避免引发剂与丁二烯、己烷在反应器外提前接触,防止提前反应导致管路堵塞和局部高温,保证聚合釜内的反应平稳进行,生产出门尼粘度和相对分子质量分布稳定的稀土BR,提升了产品品质。

王瑜等^[20]开发出了一种用于稀土BR的催化剂半连续生产装置,包括主催化剂配制釜、助催化剂配制釜。该装置能够通过反应器内的搅拌和反应器外循环研磨,显著提升催化剂分布的均匀程度,防止催化剂沉降导致催化剂损耗、阻塞、质量不稳定,进而减少对后续反应效果的影响。

赵青松等^[21]开发出了支化BR制备方法及其混炼方法,即使用射线对BR进行辐照使其支化改性,制备出的支化BR平均支化指数为 $0.5 \times 10^{-5} \sim 11 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,产品支化程度较高,用其制得的混炼胶和硫化胶具有很好的物理性能和加工性能。

孙伟等^[22]开发了一种环氧化中高乙烯基BR的制备方法,即在氮气保护下,将中高乙烯基BR溶解于有机溶剂中得到胶液;将胶液与有机羧酸进行酸化得到酸化产物;将酸化产物与相转移催化剂混合得到混合物;将溶有钨酸盐的过氧化氢溶液滴加到混合物中进行环氧化反应;将环氧化反应得到的产物依次进行中和、洗涤后,干燥得到环氧化中高乙烯基BR(总环氧化度为6%~20%,

顺式-1,4-结构单元的环氧化度为5%~10%,反式-1,4-结构单元的环氧化度为0.5%~10%)。

3 我国BR供需分析

2019年12月全球范围内暴发了新冠肺炎疫情,随着疫情蔓延,我国BR供需情况发生变化。

随着国家大力发展的“7+1”大型炼化一体化项目的建设完成及配套乙烯装置的陆续投产,新增丁二烯产能集中释放,丁二烯供应紧张局面得到了改善。我国BR发展呈现总体向好态势,供应量年均增长率为6.2%左右,需求量年均增长率为5.5%。“十三五”期间我国BR供需情况如表2所示。

表2 “十三五”期间我国BR供需情况 万t

| 项目 | 2016年 | 2017年 | 2018年 | 2019年 | 2020年 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 产量 | 84.0 | 92.0 | 95.4 | 100.6 | 102.3 |
| 进口量 | 22.4 | 26.8 | 19.4 | 20.2 | 39.4 |
| 总供应量 | 106.4 | 118.8 | 114.8 | 120.8 | 141.7 |
| 出口量 | 2.4 | 4.2 | 4.7 | 4.8 | 7.2 |
| 表观需求量 | 104.0 | 114.6 | 110.1 | 116.0 | 134.5 |

2021年为“十四五”开局之年,随着新冠肺炎疫情的控制,我国BR需求增速变化较小。2021年国内部分新建丁二烯装置相继投产,丁二烯产能迅速扩大。据报道,2021年国内累计有53万t丁二烯新产能释放,丁二烯总产能达到542万t·a⁻¹,较2020年增长11%。在国内货源充足的情况下,丁二烯价格回落,进口依赖度进一步降低。BR行业利润看涨,2020年部分长期停产的BR生产装置相继开车复产,2020—2021年开车复产的BR装置如表3所示。

表3 2020—2021年开车复产的BR装置

| 企业名称 | 复产时间 | 产能/(万t·a ⁻¹) |
|------------|----------|--------------------------|
| 山东威特化工有限公司 | 2020年10月 | 5 |
| 振华石油控股有限公司 | 2021年9月 | 10 |
| 华宇橡胶有限责任公司 | 2021年12月 | 5 |

2021年我国BR产量约为104万t,较2020年增长1.6%;进口量约为23万t,较2020年下降24%;出口量约为9万t,较2020年增长25%。

“十四五”期间我国计划新增BR生产装置如表4所示。

从表4可以看出,“十四五”期间,我国将有35

表4 “十四五”期间我国计划新增BR生产装置

| 企业名称 | 产能/(万t·a ⁻¹) | 计划投产时间 |
|--------------|--------------------------|--------|
| 浙江石油化工有限公司 | 10 | 2022年 |
| 中科(广东)炼化有限公司 | 10 | 2022年 |
| 山东裕龙石化有限公司 | 15 | 2024年 |

万t·a⁻¹的BR生产装置建成投产,且装置都具备镍系/稀土BR切换生产能力。稀土BR较镍系BR具有优异的耐屈挠性能、更好的抗湿滑性能和更低的滚动阻力,可以生产高性能绿色轮胎^[23-25]。新增稀土BR装置可缓解我国BR同质化竞争现象,解决高端产品依赖进口的问题,提高国产BR的市场竞争力。

4 相关政策法规

在“中国制造2025”和“工业4.0”时代的背景下,为了引导我国合成橡胶行业健康有序地发展,我国相继出台了一系列扶持政策以促进企业转型升级,提升企业竞争力。

(1) 2015年5月发布《中国制造2025》,明确将合成橡胶列入大力推动突破发展的十大领域材料之一,发展溶聚SBR和稀土橡胶等。

(2) 2016年12月发布《新材料产业发展指南》,明确进一步健全新材料产业体系,下大力气突破一批关键材料,提升新材料产业保障能力,支撑中国制造实现由大变强的历史跨越,逐步扩大前沿新材料应用领域。

(3) 2020年1月实施《产业结构调整指导目录(2019年)》,指出稀土BR开发与生产属于国家鼓励类石油化工产业,符合国家产业政策要求。

(4) 2021年4月发布《关于明确先进制造业增值税期末留抵退税政策的公告》,将初级形状BR的出口退税率由2018年的10%提高到13%,这将有利于提高BR出口量。

5 我国BR发展前景展望和建议

(1) 在国家安全、经济、环保三方面政策要求日益严格的背景下,环保型合成橡胶产品将是行业发展的必然趋势,稀土BR将得到进一步发展。

(2) 随着欧盟绿色轮胎标签法规的实施,以及5G等新技术带动相关行业的发展,我国“十四五”期间BR的年需求量约为140万t。

(3) BR行业应引进国外先进技术,支持国内核心技术的开发,持续改善我国BR行业产品同质化现象,稳步提升装置开工率。

(4) 高端BR仍将保持较大的进口量,尤其是性能优异的稀土BR产品,随着我国镍系/稀土BR多功能装置的投产,BR进口量将会逐渐减少。

(5) 我国BR生产企业应加强与下游轮胎企业的合作,形成双赢的局面。

参考文献:

- [1] 赵旭涛,刘大华.合成橡胶工业手册[M].北京:化学工业出版社,2006:452-487.
- [2] 李成益,王斌.我国顺丁橡胶市场及经济性分析[J].石油化工技术与经济,2017,33(5):19-23.
- [3] 丁长胜.顺丁橡胶行业进展和转型升级[J].化学工业,2015,33(12):12-17.
- [4] 李建成,王雪,赵姜维,等.低顺式聚丁二烯橡胶及其制备方法和HIPS树脂及其制备方法和ABS树脂[P].中国:CN 109503746A,2019-03-22.
- [5] 牛忠福,郎秀瑞,姜波.稀土催化剂制备条件对丁二烯与异戊二烯共聚合的影响[J].橡胶工业,2018,65(10):1113-1119.
- [6] 陈家磊.中国顺丁橡胶生产技术发展的历史考察[J].自然辩证法通讯,2015,37(4):81-87.
- [7] 薛兴楠,陈生友,汪正安.我国顺丁橡胶的生产和市场概况[J].橡胶科技,2017,15(9):14-17.
- [8] 常敏.丁二烯橡胶市场分析及前景展望[J].中国石油和化工经济分析,2019(9):62-64.
- [9] 姜连升.顺丁橡胶产业化的创新开拓之路[EB/OL].<https://www.docin.com/p-388554564.html>.2012-04-22.
- [10] 黄健,何连生.镍系顺丁橡胶生产技术[M].北京:化学工业出版社,2008:12-15.
- [11] 张一峰.稀土顺丁橡胶:风景虽好前路漫漫[J].中国石油和化工,2017(11):57-59.
- [12] 佚名.窄分布支化稀土顺丁橡胶实现产业化[J].轮胎工业,2021,41(5):330.
- [13] 冷琳.白炭黑增强硅橡胶/顺丁橡胶复合材料结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2020.
- [14] 崔小明.国内外聚丁二烯橡胶的供需现状及发展前景[J].中国橡胶,2017,33(17):33-35.
- [15] 李婷婷.新型稀土配合物及其催化共轭烯烃聚合的研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [16] 陈建煌.国产稀土顺丁橡胶的基本特性及其填料补强的研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [17] 周家海,陈华锋,朱梦斌,等.镍系顺丁橡胶和稀土系顺丁橡胶的连续制备工艺[P].中国:CN 111848849B,2021-02-19.
- [18] 马志涛.顺丁橡胶挤压脱水机的设计与改进[J].橡塑技术与装

- 备,2021,47(15):50-52.
- [19] 林彩虹,徐济明,王春钢,等.一种用于稀土顺丁橡胶聚合原料混合的强制紊流器[P].中国:CN 212680677U,2021-03-12.
- [20] 王瑜,代全权,白晨曦.一种用于稀土顺丁橡胶的催化剂半连续生产装置[P].中国:CN 213995707U,2021-08-20.
- [21] 赵青松,解希铭,曲亮靓,等.支化聚丁二烯橡胶及其制备方法及其混炼胶[P].中国:CN 106589425B,2019-08-20.
- [22] 孙伟,徐林,赵姜维,等.一种环氧化中高乙烯基聚丁二烯橡胶及其制备方法和应用[P].中国:CN 107459591B,2020-12-18.
- [23] 张洪林.稀土BR的生产现状及发展建议[J].橡胶工业,2009,56(6):374-379.
- [24] 云霄,王伟,闫平,等.国产稀土顺丁橡胶在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中的应用研究[J].轮胎工业,2017,37(4):211-215.
- [25] 张铁柱,张志强,周志峰.稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(6):439-442.

收稿日期:2022-01-06

An Overview of Development of Butadiene Rubber in China

SU Zhongkui, LI Leilei, LI Bao, LIU Xinyue, ZHANG Jun, XIAO Han

(Shandong Yulong Petrochemical Co., Ltd, Longkou 265700, China)

Abstract: In this paper, the development of butadiene rubber (BR) in China was summarized. During the 13th Five Year Plan period, China's BR industry continued to show excess capacity, few new installations and a small increase in output. The average annual growth rate of BR supply and demand was 6.2% and 5.5% respectively. In 2021, China's BR output was about 1 040 000 t, an increase of 1.6% over 2020, the import volume was about 230 000 t, a decrease of 24% over 2020, and the export volume was about 90 000 t, an increase of 25% over 2020. During the 14th Five Year Plan period, new BR units with the capacity around 350 000 t · a⁻¹ would be put into operation in China. The increase of rare earth BR production capacity would alleviate the phenomenon of BR homogenization, and the gap between supply and demand of high-end products would be further narrowed.

Key words: BR; rare earth BR; capacity; output; supply and demand

韩泰轮胎与步乐斯合作推出高抓地力运动鞋

日前,韩泰轮胎公司与运动品牌步乐斯(Pro-Specs)合作推出了一款运动鞋。这款运动鞋将屡获大奖的韩泰Kinergy 4S2(H750)全天候轮胎的胎面花纹设计应用在鞋底上,抓地力非常高并且在雨雪等各种天气下都有优异的表现。

轮胎和运动鞋都承担着与地面接触、安全移动的责任,受此启发,韩泰轮胎与步乐斯开展合作,将轮胎与运动鞋设计经验结合,旨在打造兼具高安全性和高性能的运动鞋。采用H750胎面花纹设计的运动鞋将限量生产6 500双,有Blade HK和Airsky HK两个版本,其中Airsky HK版使用了韩泰橙的颜色设计。

韩泰H750是一款优秀的全天候轮胎,具有出色的干、湿、雪地性能,并具有三峰雪花标识。它的宽侧槽可以改善湿牵引性能并且加速排水,锯

齿形的V型胎面设计保证了优秀的操控性和出色的雪地性能。这款轮胎推出以来获得了业界的广泛肯定,在多次轮胎测试中夺冠。

韩泰轮胎品牌实验室副总裁Jimmy Kwon表示,“我们很高兴将韩泰轮胎标志性产品优秀的抓着和排水性能应用到运动鞋上,让消费者获得更安全的运动体验。未来我们将不断创新。”

近年来,韩泰轮胎积极投入跨行业品牌合作。2021年,韩泰轮胎与鞋类品牌YASE合作推出了用回收轮胎制作的环保鞋,还与游戏“跑跑卡丁车”合作推出游戏中的车辆和道具。此次韩泰轮胎与步乐斯合作推出应用H750胎面花纹设计的高抓地力运动鞋,让还没有开始轮胎消费的年轻人有机会体验韩泰轮胎的技术,加深对韩泰轮胎的印象。

(韩泰轮胎公司)