

编者按:

近日,南化公司苯胺-橡胶助剂产业链项目在福建古雷石化基地开工。众所周知,橡胶需要经过塑炼、混炼、压延或压出(挤出)、成型和硫化等一系列工序才能成为制品。为使橡胶在较广的温度范围内具有高弹性、小塑性,同时抑制降解,促进交联反应,改善橡胶的加工性能,通常在橡胶的加工过程中添加各种助剂,如硫化助剂(硫化剂、促进剂、活化剂和防焦剂)、防护助剂(补强助剂、防老剂、抗臭氧剂、光稳定剂、紫外光吸收剂、有害金属抑制剂、防霉剂)、加工助剂(增塑剂、增黏剂、流动改性剂、均匀剂、分散剂、隔离剂、脱模剂)、特殊助剂等。本版推出专题,介绍中国石化助力橡胶“增塑”“防老”的精彩实践。

本版文图由 郑瑞 蔡进 张健 孙丽颜 陈子佩 彭东岳 罗龙 裴昱 提供

高性能橡胶的高端“朋友圈”

多才多艺的橡胶助剂,帮助橡胶“增塑”“防老”



橡胶也要练“瑜伽”

顾名思义,橡胶增塑剂是在橡胶“塑炼”工艺中使用的助剂。橡胶是富有弹性且具有韧性和相当强度的高聚物,具有长分子链结构。橡胶增塑剂的加入对橡胶大分子起包围、阻隔作用,进而增加分子间距离,降低分子间作用力,使橡胶的可塑性、流动性增加,由强韧的高弹性状态转变为柔软的塑性状态,便于后续轮胎加工过程中进行压延、压出等成型操作。同时,增塑剂还能改善橡胶的物理机械性能,比如降低橡胶硬度和定伸应力、赋予橡胶较高的弹性、提高橡胶的耐寒性等。



环保型橡胶增塑剂

客户反馈

“2019年,我们开始使用济南炼化的环保型橡胶增塑剂。该产品质量稳定,与原料相容性好,能够显著提高轮胎的抓着力和制动性,可以替代同类进口产品,多环芳烃符合国内外环保法规要求,而且比国外同类产品价格更有优势、供应更加及时。我们再也不用受制于国外原料的供货周期了,生产出的环保型轮胎稳定出口欧盟。”
——杭州某轮胎企业



济南炼化员工精心操作确保橡胶增塑剂产品顺利出厂。

产品名片

1. 什么是环保型橡胶增塑剂?

环保型橡胶增塑剂是生产环保型轮胎橡胶的关键添加剂之一,使用后显著改善轮胎橡胶的弹性、柔韧性和可塑性,其产品质量及使用性能对轮胎橡胶质量具有决定性作用。

2. 环保型橡胶增塑剂具有什么特性?

环保型橡胶增塑剂经权威机构BIU(德国环境致癌物生化研究所)和SGS(瑞士通用公证行)检测,芳碳含量逾22%,多环芳烃含量满足欧盟REACH法规及我国国家标准中环保指标要求,具有稠环芳烃含量低、芳碳率高、橡胶亲和力好、加工性能优越等特点,产品质量及使用性能达到国际先进水平。

技术情况

炼化企业加工润滑油基础油的副产物糠醛抽出油富含芳烃,经济价值较低,是生产环保型橡胶增塑剂的理想原料。石科院创新开发高沸点抽出油溶剂法降凝(REP)与环保橡胶增塑剂ARE抽提(REP-ARE)成套技术,以低成本的糠醛抽出油生产出符合欧盟标准的环保型橡胶增塑剂,助力企业实现效益最大化。

企业足音

济南炼化:全产全销市场占有率不断提升

济南炼化依托胜利油田临盘采油厂所产原油,采用石科院REP-ARE专利技术,成为国内唯一能连续稳定生产A1820环保型橡胶增塑剂的企业。

济南炼化统筹优化基础油和增塑剂两个系列产品的生产,通过调整糠醛精制装置抽提深度,增加抽出油中增塑剂理想组分含量;优化酮苯装置溶剂比、原料冷点温度、滤机温洗程序等关键参数及工序,有效去除高凝点组分满足产品倾点要求;增塑剂装置长期保持满负荷运行,精细调整优化溶剂比、剂剂量、抽提温度等关键参数,在确保产品质量合格稳定的前提下,最大限度增产增供增塑剂产品。2023年,济南炼化环保型橡胶增塑剂销量首次突破2.4万吨,比上年增长20%,创历史新高。

目前,济南炼化环保型橡胶增塑剂保持全产全销,已逐步替代客户常用的进口产品,市场占有率不断提升。

石科院:持续改进技术提升关键质量指标

石科院与济南炼化紧密合作,深入分析原料及理想产物的分子结构组成及构效关系,先后解决助剂重结晶、抽出油降凝、循环利用等多项技术难题,形成REP-ARE成套技术,经业内专家鉴定达到国际先进水平。国内多家橡胶和轮胎生产企业的实际生产应用证明,采用石科院REP-ARE成套技术生产的环保型橡胶增塑剂,可作为绿色轮胎加工用油生产乳聚和溶聚丁苯橡胶,生产出的轮胎性能指标达行业最高标准。

石科院还针对REP-ARE成套技术进行持续改进,目前已形成ARE二代抽提技术,可进一步提高环保型增塑剂理想组分的萃取选择性并强化液滴传质,使产品芳碳率进一步提升,关键质量指标优于国际同类产品。

专家观点

提质升级改造 增供高端特色产品

嘉宾:济南炼化润滑油部经理 方磊

济南炼化适合作为生产环保型橡胶增塑剂的原料(以ARE装置原料计)约15.5万吨/年,而装置实际处理能力仅7万吨/年,大量适合原料未能充分利用。而环保型橡胶增塑剂产品长期供不应求,有必要消除装置瓶颈,扩大环保型橡胶增塑剂产能,进一步满足市场需求,做优做强中国石化环保型橡胶增塑剂品牌。

今年以来,济南炼化环保型橡胶增塑剂提质升级改造项目基础设计获集团公司批复。项目实施后,装置年加工能力将从7万吨提高到15万吨,环保型橡胶增塑剂年产量可从2万吨提高到6万吨,产品产量小与替代进口需求大之间的矛盾得到有效缓解。济南炼化将成为国内环保型橡胶增塑剂主力供应商,生产更多高质量绿色环保增塑剂产品。

橡胶“防老”有秘诀

橡胶防老剂的主要作用是阻止或降低生胶和橡胶制品在存放和使用中受到氧、臭氧、光、热、机械疲劳、金属离子、溶剂、化学腐蚀性、微生物及高能辐射等因素影响而产生老化现象,保持橡胶制品长久的使用寿命和性能。

当前国内市场销售上百种橡胶防老剂,TMQ橡胶防护助剂占比约30%、防老剂6PPD占比约55%。其中,TMQ橡胶防护助剂早在半个多世纪前就用于

轮胎、胶管、胶布、胶鞋、帆布及其他一般工业橡胶制品。随着制造技术的发展,目前TMQ橡胶防护助剂已广泛应用于各种天然橡胶和合成橡胶制品的防护,成为橡胶防老剂的主要品种。而防老剂6PPD适用于天然橡胶和合成橡胶,广泛应用于充气轮胎部件、实心轮胎、输送带、胶管、胶布、汽车缓冲支架、橡胶活节及通用橡胶工业制品中,起防护作用。

客户反馈

“十几年前,我们就开始使用南化公司的橡胶防老剂,用于工程子午胎及其他高性能轮胎。南化公司研发生产的橡胶防老剂产品质量过硬,和其他品牌产品相比使用效果更好。南化公司还上新了橡胶防老剂包装线,码包更规整,给我们提供了质量可靠产品。”
——山东某轮胎生产公司

TMQ 橡胶防护助剂

产品名片

1. 什么是TMQ橡胶防护助剂?

TMQ橡胶防护助剂是2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉二三四聚合体的总称,是一种性能优异的通用型橡胶防老剂,可显著提升橡胶抗热氧老化、抗臭氧老化、抗屈挠龟裂等防护性能。

2. TMQ橡胶防护助剂有哪些特性和用途?

该助剂具有优秀的抗热氧老化性能,适用于天然橡胶和除氯丁橡胶外的其他合成橡胶;与其他抗屈挠龟裂及抗臭氧老化性能优异的防老剂并用,广泛用于生产各种工业橡胶制品;具有抗氧化性能,几乎适用于在各种应用情景下的所有类型弹性体,温度适用范围广。

市场情况

TMQ橡胶防护助剂的用量与橡胶的产量有着密切的关系。目前,我国防老剂TMQ年产量约为12万吨,占世界总产量的60%以上,生产企业多集中在江苏、山东、河北等地,中国石化南化公司是主要生产厂家之一。

企业足音

南化公司:累计产销差异化TMQ产品超19万吨

长期以来,国内防老剂企业众多、竞争激烈,但生产工序成盐、缩聚、中和等单元大多仍采用传统的间歇釜式操作,生产设备体积大、劳动强度高。

为提升产品质量,满足高端汽车子午线轮胎的生产要求,提高工艺安全性,2010年,南化公司研究院组建攻关团队,围绕防老剂TMQ产品性能研究、生产工艺优化革新等进行攻关,2013年成功开发普通型TMQ橡胶防护助剂与高含量型TMQ联产工艺技术。高含量型TMQ产品纯度更高,应用性能更优异。2016年,南化公司首次自主研发TMQ橡胶防护助剂连续化生产技术,2018年建成首套全连续法生产TMQ装置,可从源头上控制并提高产品质量,满足高端汽车子午线轮胎的生产要求。2023年,南化公司橡胶防老剂产品TMQ被国际权威认证公司TUV南德意志集团认证为碳中和产品。

截至目前,南化公司已产销差异化TMQ橡胶防护助剂产品超19万吨,销售至多家全球顶尖的下游用户企业,年出口量逾8000吨。

专家观点

科技攻关为产品增“绿”

嘉宾:南化公司绿色橡胶助剂研发创新团队科研开发副主任 师 管庆宝 韦志强

国内防老剂6PPD传统生产是铜系催化剂合成工艺,新开发的贵金属催化剂固定床连续化生产工艺与铜系催化剂工艺相比,反应条件温和,温度降低40%,压力降低60%,副反应得到有效抑制,废液量更少,成品质量更高。南化公司国内首次开发的TMQ提质增效技术和TMQ连续化技术先后在3万吨/年TMQ生

产装置成功应用;开发的固体酸替代盐酸催化合成TMQ技术,在缩合反应阶段已具备中试应用条件;普通型TMQ联产高含量型TMQ技术、差异化TMQ技术,产品质量和生产成本具有显著竞争优势,能够满足国内外大多数客户的使用需求。新一代防老剂6PPD和TMQ橡胶防护助剂工艺技术均符合化工行业绿色、低碳

发展方向。目前,南化公司绿色橡胶助剂研发创新团队开启了新一轮产品增“绿”科技攻关,积极推进6PPD和TMQ技术的升级换代;大力推广自主研发的贵金属催化剂生产防老剂6PPD的全套绿色连续化生产工艺及连续化、差异化、废水减量技术,引领行业健康绿色发展。

防老剂6PPD

产品名片

1. 什么是防老剂6PPD?

防老剂6PPD是对苯二胺类橡胶助剂,与橡胶的相容性较好,不易喷霜和挥发,在胶料中分散性好,对胶料有软化作用,对硫化影响不大,具有优良的抗氧、抗臭氧、抗屈挠龟裂性能,对铜锰等有害金属有较强的抑制作用,可用于轮胎等多种橡胶制品,也可作为聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸树脂的热氧稳定剂。

2. 防老剂6PPD有哪些用途?

防老剂6PPD是广泛应用于橡胶和塑料制品中的添加剂,均匀分散在胶料中,对橡胶制品起到保护作用,可显著延长橡胶制品的使用寿命。

市场情况

防老剂6PPD国内市场竞争激烈,原料、产品价格波动大,对技术的先进性要求高。目前国内防老剂6PPD生产规模较大的几家公司,如圣奥化学、尚舜化工、中国石化南化公司等防老剂6PPD产能约30万吨/年,占全球市场份额的80%以上。近几年,国内防老剂6PPD实际产能约22万吨/年,保持小幅波动。

企业足音

南化公司:突破技术瓶颈 实现技术升级

随着轮胎橡胶行业迈向中高端,研发不含铜离子的防老剂6PPD高端绿色生产工艺势在必行。南化公司研究院绿色橡胶助剂研发创新团队持续优化研发方向,从2013年研究非铜系催化剂制备防老剂6PPD的间歇、连续工艺,到2015年研究贵金属催化剂的间歇、连续工艺,再到2020年开发工业化生产技术,完成了防老剂6PPD生产技术工艺包编制、工业化应用及技术推广。

南化公司自主制备贵金属催化剂,2021年采用自主研发贵金属催化剂制备防老剂6PPD工业化试验取得成功,2022年建成全球首套1.2万吨/年贵金属催化剂固

定床连续化生产装置。

2023年5月,南化公司橡胶防老剂产品6PPD被国际权威认证公司TUV南德意志集团认证为碳中和产品。该系列产品成功实现了产品全生命周期零碳排放,成为全球首例获得权威认证的橡胶防老剂碳中和产品。今年3月,中国石化南化新材料有限公司苯胺-橡胶助剂产业链在福建古雷开发区精细化工园开工,其采用的防老剂6PPD生产技术就是南化公司自主研发的贵金属催化剂固定床连续化生产技术。截至目前,南化公司贵金属催化剂固定床连续化生产装置已生产2万余吨产品。



南化公司员工检查防老剂6PPD产品外包装。



南化公司防老剂TMQ生产装置。



济南炼化环保型橡胶增塑剂生产装置。