



中国橡胶助剂工业 的清洁生产

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会
国家橡胶助剂工程技术研究中心

中国商业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中国橡胶助剂工业的清洁生产 / 中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 国家橡胶助剂工程技术研究中心编著.
-- 北京 : 中国商业出版社, 2011. 9

ISBN 978-7-5044-7429-2

I . ①中… II . ①中… ②国… III . ①橡胶助剂 – 无污染工艺 – 研究 – 中国 IV . ① TQ330.38

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 192285 号

责任编辑 张超美

中国商业出版社出版发行
010-63180647 www.c-cbook.com
(100053 北京广安门内报国寺 1 号)
新华书店总店北京发行所经销
北京顶佳世纪印刷有限公司印刷

*

889 × 1194 毫米 大 16 开 17 印张 280 千字
2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷
定价 126.00 元

* * * *

(如有印装质量问题可更换)



编委会

主 编：许春华

副主编：王传华

编 委：（按姓氏笔画为序）

王农跃 王志强 王树华 刘安华

刘经福 张新民 陈 松 陈毅敏

连加松 高 波 徐承秋 陶全保

唐志民 梅冬生 熊伟华

秘 书：王延栋



橡胶助剂专业委员会

10年华诞
2001-2011





由中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会与国家橡胶助剂工程技术研究中心共同编制出版的《中国橡胶助剂工业的清洁生产》一书与广大读者见面了，她的出版将为我国橡胶助剂工业提高清洁生产水平提供重要指导。

《中国橡胶助剂工业的清洁生产》以目前中国橡胶助剂工业做大做强的关键技术“清洁生产”为中心，阐述了行业贯彻“清洁生产”的理念和全世界有关“清洁生产”的相关法规，针对目前行业急需组织科技攻关，亟待解决的有关清洁生产工艺的重点项目进行详细论述，并收集、选编了行业中骨干企业的具体生产实例，为企业提供了具有重要参考价值的资料。该书的出版必将为在橡胶助剂行业工作的广大科技工作者提供重要的文献宝库，必将为促进橡胶助剂行业的清洁生产起重要的推动作用，同时为全球橡胶助剂的清洁生产工艺技术的发展作出贡献。

2011年是中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会成立十周年的日子；十年来，中国橡胶助剂工业始终遵循行业提出的“大力推进橡胶助剂工业的清洁生产”的意见和“坚持科技进步，以节能、环保、安全为中心打造企业名牌、打造世界名牌”的发展方针，坚持科学发展、做大做强，企业集约化

序言

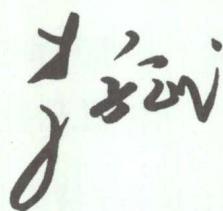
程度、产品集中度大幅提高。

2008年科技部下达了国家重点科技支撑计划项目“橡胶助剂的清洁工艺和特种功能性产品开发”，项目的实施大大提升了橡胶助剂工业的科技水平。如今，我国橡胶助剂的产量已由2001年仅10余万吨发展至80余万吨，占全球总产量50%以上，绿色环保助剂的产品产量占90%以上，节能减排取得显著效果，并建成了包括各类橡胶助剂和先进技术的完整工业体系，建立了国家级技术中心，获得数项国家科技进步奖，进入世界领先行列。

在中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会成立十周年之际，《中国橡胶助剂工业的清洁生产》一书作为礼物献给橡胶助剂专业委员会十年华诞，与2009年出版的《中国橡胶助剂工业科技发展报告》构成姐妹篇，献给对中国橡胶助剂工业发展作出贡献的各级领导、广大科技工作者和所有关心支持中国橡胶助剂工业发展的人们，并共同展望中国橡胶助剂工业的未来。

祝愿中国橡胶助剂工业的明天更美好！

中国石油和化学工业
联合会会长
李勇武





第一章 中国橡胶助剂工业的现状概述

1.1 中国橡胶工业的现状	4
1.1.1 各类橡胶产品持续稳定发展	4
1.1.2 建立创新机制、坚持科学发展	6
1.2 中国橡胶助剂工业现状概述	9
1.2.1 基本情况	9
1.2.2 产品与产量	10
1.2.3 企业发展	12
1.2.3.1 企业集约化程度和产品集中度大幅提高	12
1.2.3.2 企业创新能力的提高	13
1.2.3.3 “十一五”期间橡胶助剂行业取得的重要科技成果	14

第二章 橡胶助剂清洁生产国内外相关法规、 限制及要求

2.1 联合国关于清洁生产的定义	19
2.2 中华人民共和国清洁生产促进法	20

目 录

2.3 德国“危险物质技术规则”	21
2.4 美国劳工部相关公告	22
2.5 “大力推进我国橡胶助剂清洁生产”的意见	23
2.6 《欧盟化学品注册、评估、授权和限制制度》	24
2.7 欧盟其他相关法规	27

第三章 产品结构调整及有毒有害产品的替代

概 述	34
3.1 橡胶助剂行业十年产品结构调整的整体情况	35
3.2 防老剂产品结构调整	40
3.3 促进剂产品结构调整	42
3.4 硫化剂产品结构调整	44
3.5 加工助剂产品结构调整	44
3.6 橡胶助剂剂型结构的调整	45
3.7 有毒有害产品的替代和新品开发	46



第四章 橡胶助剂的清洁生产工艺技术

概 述	50
4.1 橡胶硫化促进剂M清洁工艺技术	53
4.1.1 促进剂M的合成技术路线	55
4.1.1.1 缩合反应	55
4.1.1.2 促进剂M粗产品的精制方法	59
4.1.2 国外橡胶硫化促进剂M生产的技术现状	62
4.1.2.1 美国富莱克斯公司	62
4.1.2.2 美国氰胺公司	64
4.1.2.3 日本大内新兴	65
4.1.2.4 日本住友化学	66
4.1.2.5 捷克技术贸易公司	66
4.1.3 国内橡胶硫化促进剂M的生产技术	66
4.1.3.1 促进剂M合成的反应机理	66
4.1.3.2 促进剂M国内技术现状	68
4.1.3.3 国内橡胶硫化促进剂M的生产技术的进展	72
4.2 橡胶促进剂DM清洁生产工艺进展	89
4.2.1 氧气、双氧水氧化法新工艺生产DM	90
4.2.1.1 传统方法生产DM	90

目 录

4.2.1.2 双氧水作氧化剂制备DM（濮阳蔚林）	92
4.2.1.3 氧气作氧化剂生产促进剂DM	94
4.3 次磺酰胺类促进剂的清洁生产工艺	103
4.3.1 NS和CZ生产技术的国内外情况介绍	105
4.3.1.1 以次氯酸钠氧化剂制备NS、CZ	105
4.3.1.2 以双氧水为氧化剂合成NS和CZ	106
4.3.1.3 氧气氧化法合成CZ和NS	107
4.3.1.4 其他氧化法	109
4.3.2 促进剂NS绿色清洁生产工艺技术实例（阳谷华泰）	109
4.3.2.1 次氯酸钠法合成NS工业化进展	110
4.3.2.2 双氧水氧化法合成NS工艺进展	111
4.3.2.3 氧气氧化法合成NS技术开发进展	115
4.4 对苯二胺类橡胶防老剂及中间体合成技术进展	131
4.4.1 国内外生产现状	132
4.4.2 对苯二胺类防老剂技术进展	133
4.4.2.1 防老剂4020和4010NA	133
4.4.2.2 对氨基二苯胺（RT-培司）生产技术进展（圣奥化工）	134
4.5 防老剂RD的清洁生产工艺	150
4.5.1 防老剂RD的国内外现状	151



4.5.1.1 国外现状	151
4.5.1.2 国内生产现状	153
4.5.2 防老剂RD的性质及合成反应机理	154
4.5.2.1 防老剂RD的性质	154
4.5.2.2 生成单体的缩合反应机理	154
4.5.2.3 聚合反应的聚合度与聚合体结构	157
4.5.3 防老剂RD性能要求的提高	157
4.5.4 防老剂RD工艺技术的进展	160
4.5.4.1 一步法合成工艺	160
4.5.4.2 两步法合成工艺	162
4.5.4.3 无溶剂法制备防老剂RD的新工艺	163
4.5.4.4 固体酸为催化剂生产RD的清洁生产技术（科迈化工） ..	164
4.6 高热稳定性不溶性硫黄（IS）生产技术	171
4.6.1 不溶性硫黄系列产品的质量控制指标	174
4.6.2 不溶性硫黄的生成机理	175
4.6.3 不溶性硫黄的生产方法	177
4.6.3.1 一步法生产工艺	178
4.6.3.2 两步法生产工艺	178
4.6.4 高热稳定性不溶性硫黄生产技术（山东尚舜）	179

目 录

4.6.4.1 尚舜化工生产技术简述	179
4.6.4.2 工艺条件优选	180
4.6.4.3 高热稳定性不溶性硫黄的生产设备	183
4.6.5 稳定剂	184
4.6.6 万吨级生产线实施情况	185
4.6.6.1 产品质量控制	186
4.6.6.2 工业化生产所需主要设备	187
4.6.6.3 操作过程	187
4.6.6.4 产品的测试分析	188
4.6.6.5 安全措施	196
4.7 预分散橡胶助剂生产工艺与应用研究	197
4.7.1 国内外发展现状	198
4.7.1.1 技术开发进展	198
4.7.1.2 国内外生产状况	199
4.7.2 预分散体橡胶助剂的技术开发	203
4.7.2.1 关键技术	203
4.7.2.2 生产工艺流程（连连化学）	204
4.8 其他	223
4.8.1 环保型橡胶硫化促进剂TBzTD技术及应用研究进展	223



4.8.1.1 TBzTD清洁合成工艺	224
4.8.1.2 应用性能研究	226
4.8.1.3 TBzTD替代TMTD进展	237
4.8.2 橡胶塑解剂DBD的清洁生产	239
4.8.2.1 2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物的合成	241
4.8.2.2 2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物为基础的 高效塑解剂的复配技术	244
4.8.2.3 2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物为基础的 高效塑解剂使用效果	245
4.8.3 硅烷偶联剂全封闭生产路线	247
4.8.3.1 概述	248
4.8.3.2 物料装卸、储存的控制管理，有效避免了非生产过程 产生污染	249
4.8.3.3 人、机、料、法、环的有效管理，控制生产过程的污染	249
4.8.3.4 技术创新、整体规划，减少副产物、提高产率	250
4.8.3.5 循环生产、副产物有效利用，减少三废	250
4.8.3.6 三废的专项治理	251

目 录

第五章 中国橡胶助剂工业展望

5.1 中国橡胶工业和相关行业的发展	254
5.1.1 “十二五”我国橡胶行业的发展	254
5.1.2 我国汽车工业中短期发展预测	254
5.2 坚持科技进步，实现我国橡胶助剂民族工业 高起点的跨越	256



中国橡胶助剂工业 的清洁生产

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会
国家橡胶助剂工程技术研究中心

湖北工业大学图书馆



01308194

TQ 330.38 / 4



中国商业出版社

C

第一章



中国橡胶助剂工业的现状 概述

1.1 中国橡胶工业的现状

1.1.1 各类橡胶产品持续稳定发展

1.1.2 建立创新机制、坚持科学发展

1.2 中国橡胶助剂工业现状概述

1.2.1 基本情况

1.2.2 产品与产量

1.2.3 企业发展

1.2.3.1 企业集约化程度和产品集中度大幅提高

1.2.3.2 企业创新能力的提高

1.2.3.3 “十一五”期间橡胶助剂行业取得的重要科技成果