

轮胎工业用更安全的操作油

Paul W H T, Juergen E P

摘要:在欧洲,立法和公众压力正在使欧洲市场上的操作油性质发生变化。这引起欧洲橡胶行业对不使用有潜在致癌危险芳香油的新型轮胎和橡胶配方进行评述。本文对这一状况进行了研究,并探讨了美国市场上可能出现的动态,介绍了不同产品的需求量以及北美操作油和润滑基油制造不断变化的局面。提供了轮胎配合用新一代操作油的制造方法及各种竞争油类性能的对比数据。

中图分类号:TQ330.38⁺7 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2002)05-0295-05

由润滑油原料生产者提供的芳香操作油一直被选作汽车轮胎制造中广泛应用的 NR 和 SBR 的填充油。在美国由职业安全与健康管理局 (OSHA) 编写的 29 CFR1910、欧洲在 EU 材料法规 67/548/EEC 和其它一些国家法规中,均公认芳香油是一种具有潜在毒性和致癌性的物质。目前它们仍在轮胎生产中继续使用,但欧洲正在将其逐步淘汰,并且已经开始积极研究它们的替代品。本文将评述欧洲操作油的发展情况、北美润滑基油生产的基本战略,并考察何种油类处理法可适应快速变化的基油加工领域。

1 欧洲的形势

1984 年国际癌症研究会 (IARC, 世界卫生组织的一部门) 发表的“化学品对人类致癌危险性评价的专论”第 33 卷包括了部分矿物油 (润滑基油及其衍生产品), 首次将芳香油与皮肤癌联系起来。它的油类研究结果是按照基油的生产方法分类的。1993 年 EU 材料法规 67/548/EEC 确认, 如化学文摘服务公司 (CAS) 专用编号所定义的芳香油必须列入致癌物类。芳香油类需要标注表明毒性的标记“T”和说明“能导致癌症”的 R45。随后, 这一法规又进一步将其范围扩展至润滑基油, 确认了潜在毒性与按照 IP346 方法用二甲亚砜 (DMSO) 抽出物测定的多环芳香烃含量的关系。对于大多数润滑基油, 以多环芳香烃质量分数小于 0.03 作为划分无致癌作用的界限。因此操作油生产者常常被要求提供其产品的 DMSO 抽出物、PCA、多环芳香烃 (PAH) 或多核芳香烃 (PNA)

的含量。

瑞典 KEMI 1994 年发表的研究报告中强调了有潜在危害性油类在胎面胶中的使用所引起的环境问题。它估计在瑞典仅轮胎磨耗每年就有大约 14 t PAH 进入环境中, 它比汽车尾气排放危害更大。一个由与美国环境保护机构类似的德国组织发起的研究对 PAH 的估计稍有不同。在德国每年的轮胎磨耗量大约为 6 万 t, 其中包含的 PAH 可达 17 t。使用同样方法得到的瑞典和美国的估计数字分别为 3 和 53 t a⁻¹。但是这些估计数与轮胎磨耗中的 PAH 总量有关, 但没有区分固着在胶料中的油与游离油。估计数据见表 1。

在这种形势下, 欧洲轮胎工业贸易组织 (BLIC) 与国际合成橡胶生产者学会 (IISRP) 共同宣布将在轮胎中使用无毒性油类。确定可替代油类的基本准则如下:

- ® 替代品无致癌作用;
- ® 在欧洲能保证大批供应的足够数量 (20 万 ~ 25 万 t a⁻¹);
- ® 与通用橡胶相容, 对产品的性能无不良影响;

表 1 进入环境中的 PAH 估算 t a ⁻¹			
项 目	德国	瑞典	美国 (估计)
轮胎使用量	710 000	60 000	2 200 000
轮胎磨耗量	60 000	10 000	190 000
磨耗残渣中的 PAH 量	< 17	< 3	< 53

注:磨耗残渣中油质量分数小于 0.2, 每千克油中 PAH 含量小于 1.4 g。

® 成本有效性产品;

® 可从多种供应渠道获得。

有几种操作油最初被确定为芳香油的替代品。由于 IARC 开始的研究和后来的法规没有谈到残留油的潜在危害(未蒸馏的油),精炼工业制定了一些方案供 BLIC 选择。考虑的可选择产品包括:

® 处理环烷油;

® 残留芳香烃抽出物(RAE);

® 处理残留芳香烃抽出物(TRA E);

® 处理蒸馏芳香烃抽出物(TDAE);

® 称作中间抽提溶剂化物的处理烷烃蒸馏物(MES)。

BLIC/ IISRP 研究机构在 1998 年的总结报告中指出,在欧洲只有 MES 或 TDAE 满足芳香油替代品的所有要求,但对 TDAE 的可得性提出质疑。即使有一些不完整的关于毒性和产品标记的历史和现行规定,但对残留产品的危害还是不够确定。环烷油没有被列为替代品之一是由于在欧盟除了进口外它只有两个供应来源。

壳牌公司随后的工作表明,MES 类物质可以通过溶剂抽提或者加氢处理降低 PCA 含量的方法生产。这说明 MES 具有橡胶和轮胎工业所期望的良好的加工和供应适应性。

最近,一些欧洲汽车制造商对用安全油生产的轮胎产生很大兴趣。1998 年德国汽车制造商联合会 VDA 公布了新的汽车零部件产品的技术规范。它规定润滑剂中苯并芘的最大限量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这一限量也被明确地用于轮胎填充油。苯并芘已经被证明并众所周知是致癌性最大的 PAH 类物质之一。

2 MES 和 TDAE 生产方案

生产 MES 或 TDAE 的传统(第 1 组)基油设备配置可能也适合于第 2 组基油的生产,因为在大多数情况下,可将一个严格的加氢处理系统加入到传统的流水线中,以降低硫和芳香烃含量。

无论是采取溶剂抽提还是加氢处理作为浓缩步骤生产 MES,都需要伴随脱蜡过程,以除去直链和支链烷烃。最初的筛选工作表明,由于蜡组分对橡胶和轮胎配方有不良影响,因此尽管成本

较高,仍有必要保留脱蜡步骤。由于 MES 的生产会产生一些非深度抽提蜡残液,因此处理它和传统蜡残液的中间设备是必要的。此外,还需要用于严格抽提和中间抽提脱蜡产品的分离设备。这些增加的设备表明,生产 MES 产品需要在生产常规重中性基油基础上增加资金投入。

英国和其它一些国家的专利已大体上叙述了 TDAE 的生产方法。TDAE 的生产原理是再抽提蒸馏芳香烃抽出物以分离其多环组分,作为二次抽出物,TDAE 中 PCA 含量较低。完成这一过程有 2 种简单的方法:第 1 种是再次使用现存的溶剂抽提装置,它会造成装置的生产能力下降及在转换回去生产传统基油时带来污染问题;第 2 种是投入二次抽提装置,处理从传统基油产品中得到的芳香烃抽出物。无论何种途径,TDAE 的生产都要增加资金投入,包括油的蒸发和再循环溶剂使用带来的额外能量成本、新添设备的投入及潜在的专利权税等,且据报道,低 PCA 含量的 TDAE 的产量很低。因此,在目前使用的芳香油成本较低的情况下,TDAE 油只有大幅抬高市场价格才能弥补其投入大、产量低以及与产品生产有关的额外运转成本。而且,随着美国基油市场需求发生改变,以蒸馏芳香烃抽出物为原料的 TDAE 的原料来源将出现短缺。

3 美国基油生产

1997 年汽车润滑剂用基油需求量约为 475 万 t,约占基油总需求量的 50%。汽车市场上的基油分类情况见表 2。

汽车润滑剂市场是最大的润滑基油市场,对它的要求是轿车和载重汽车制造商制定的。他们对润滑基油的要求有以下两点:

® 通过改善基油的氧化和热稳定性延长换油期限。这可通过降低油的芳香烃含量和改善油的挥发性达到。

® 要求润滑油能减小摩擦以进一步提高发动机燃料的效率,由此帮助改善总平均燃料经济性(CAFE)。这就要求提高油的粘度指数(降低粘度随温度的变化率,扩大使用温度范围)和降低绝对粘度。

为了满足 2000 年开始实行的汽车的新要求,

表 2 美国石油学会提供的替代油种类

项 目	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组
种类	HVI 基油	VHVI 基油	XHVI 基油	PAO	酯类
生产装置	传统装置	HDC 或现代、传统装置	HDC	化学装置	化学装置
粘度指数	80 ~ 120	80 ~ 120	> 120	—	—
饱和物质量分数 (ASTM D 2007)	< 0.9	> 0.9	> 0.9	—	—
硫质量分数	> 0.000 3	< 0.000 3	< 0.000 3	—	—

注: HVI—高粘度指数; VHVI—较高粘度指数; XHVI—超高粘度指数; HDC—氢化裂解。

按照新规定第 1 组基油将不能再作为小轿车的发动机油。同样,在 2001 年柴油发动机载重汽车市场上很可能也要采取更严格的技术规范(现称 PC-9)。以上规范的改变,将使第 2 或 3 组基油的需求量达到约 305 万 t a⁻¹。

还没有第 2 或 3 组基油生产装置的基油生产者有两种选择来适应汽车市场需求的变化,投入新的基础设备用于流行的氢化裂解和异构脱蜡技术,或者增加更严格的生产程序改进现有的第 1 组基油生产设备。第 3 种选择是不做任何改变,退出在基油市场上占很大比例的新品种油类的竞争。这些变化在供过于求的市场上正在发生,采用更新换代新技术使产量增加,从而使供给量增大。

美国国家石油化学和精炼者联合会(NPRA)的调查报告公布了北美润滑剂油装置的生产能力。它最近已经开始详细公布所有第 1 和 2 组基油产品生产厂的生产能力。1999 年第 2 组或更高级的基油需求量达到基油总需求量的 50 % 左右。由此可以看出,有必要迅速向第 2 组(或更高级)基油的生产设备转变。而这一需求在 NPRA 1998 年的报告中没有反映。

从美国近 10 年抽提设备运转能力的变化可以看出,由于供求不平衡造成的竞争压力及先进技术对传统抽提技术的替代,烷烃基油生产设备的生产能力呈下降趋势。最后一家用于烷烃高粘度指数基油生产的基础溶剂抽提工厂 1974 年在肯塔基州建立。随后,两个世界级的氢化裂解工厂在美国建成,一个严格的加氢处理(后来变为氢化裂解)装置也在加拿大投产。这些工厂不产生芳香油。对于增加转化装置生产第 2 组基油的基油精炼厂来说,采用抽提和加氢处理装置相结合将是最佳方式,这样可以产生较少的芳香烃,因为与溶剂抽提相比,严格加氢处理有产量和生产成

本方面的优势。

欧洲人希望发展降低轮胎制造商成本的替代油类。芳香油是溶剂精炼过程的副产品,生产者不想卖这些有毒性标记的产品,它们成为催化转化装置生产汽油的部分原料,汽油是大多数精炼厂最大和最基本的产品。MES 不是精炼厂作为副产品生产的,因而它会与润滑剂产品中使用的重中性基油争夺原料。因此它需要较高的代用价格。TDAE 的生产不存在这个问题,但是它的产率只有 30 % ~ 40 % (体积比),再加上增加的加工和资金投入,TDAE 的生产成本也比传统芳香油高。

4 轮胎操作油的供需情况

抽提能力不代表生产厂 MES 的生产能力。抽提装置在封闭工作系统中运行,在此不同粘度的原料分别进入基本胶料。为了如期望的提供与二烯丙基醚物理性能相似的无毒油,只有重馏分原料是适合的。这一馏分通过抽提装置的过程比较慢,且从大多数石蜡基原油中抽提的产率比较低。

表 3 示出了两种常见原油典型的真空蒸馏各馏分产量。从表 3 可以看出,适于生产润滑剂原油的重馏分产率比其它典型馏分低。理论上精炼厂可以通过放宽沸点范围来提高产率,但要以牺牲中馏分和残余组分的产率为代价。而实际上,由于受到真空蒸馏操作中抽真空的极限和避免不

表 3 第 1 组基油装置的典型产率结构 %

项 目	原油来源	
	阿拉伯	布伦特北海
轻馏分回收率	7.6	8.1
中馏分回收率	9.8	9.4
重馏分回收率	6.8	7.0
短残余物回收率	21.1	14.1

稳定物质产生热降解的最高操作温度的限制,从残余馏分中摄取的馏分深度是有限的。另外,重馏分很难通过溶剂脱蜡装置分馏,因为蜡在这一馏分中是处于正异链烷烃结构之间的不稳定形态,而且在残余组分中微晶结构占主要地位。因此这些蜡的混合物很难从重馏分中分离,得到的蜡产品不如石蜡或微晶蜡理想。

欧洲的报告提出轮胎用无毒油的市场需求量为 20 万~25 万 t a^{-1} ,美国市场需求与其基本相同。全球轮胎操作油市场需求量可达到 75 万 t a^{-1} 。

5 替代产品及其胶料性能

表 4 示出了 TDAE、NAP(一种处理过的环烷油)和 2 种 MES 油等几种替代候选油类与目前轮胎胶料中使用的 DAE 的对比数据。MES1 是氢化处理制造的,而 MES2 是一种溶剂抽提油。表 5 示出了这些油(TDAE 除外)用于无油 E-SBR 基本参比配方的胶料性能。这些胶料硫化后做进一步胶料测试。由表 5 可以看出,MES、NAP 和 DAE 硫化胶的性能,如拉伸强度、定伸应力、硬度、弹性、磨耗等非常相似。MES 胶料的撕裂强度稍低。

优良的湿路面抓着性能对于需要高驾驶安全性的现代轿车轮胎是很重要的。0 时的阻尼特性常用来表征湿路面抓着性能。使用芳香油

(DAE)的胶料 0 时的 $\tan\delta$ 值较高,表明其在 NAP 和 MES 之后同样具有很好的湿路面抓着性能。

以 60 下的 $\tan\delta$ 值表征的轮胎低滚动阻力性能,与低油耗节能量有直接关系。与现行的 DAE 基油相比,NAP 和 MES 在这方面稍占优势。

由表 5 还可以清楚地看出,使用环烷油 NAP 或石蜡油 MES 的胶料效果基本相同。尽管如此,为获得类似的胶料性能有必要对不同轮胎配方进行调节。表 5 还表明 MES1 和 MES2 胶料性能接近,因此两种 MES 油是可互换的。

操作油供应商感兴趣的是选择加氢处理还是溶剂抽提方法来生产 MES。这两种不同途径得到的 MES 产品的主要区别是,加氢处理方法得到的 MES 产品颜色浅得多且硫含量小。但是值得注意的是可达到不依赖于加工途径或原料来源的“万能”MES 技术规范要求,从而提供一种全球可利用的候选操作油。

表 5 所示的结果表明,处理环烷烃油类也可作为轮胎市场上适合的操作油。欧洲的 BLIC/IISRP 研究机构没有提出关于这一方案的建议。无论是美国石油工业、聚合物生产厂,还是轮胎生产厂都没有建立统一的规范。尽管如此,高粘度、低芳香烃、高闪点以及 PCA 质量分数小于 0.03 (可能对 PAH 化学品有额外的要求,如苯并芘含

表 4 DAE 替代品的特性数据

项 目	DAE	TDAE	NAP	MES1	MES2
颜色 (ASTM D 1500)	D8.0	D8.0	5.5	2.0	7.0
密度 (ASTM D 4052, 15 $^{\circ}\text{C}$) / (kg m^{-3})	1 002	939	938	909	910
折射率 (ASTM D 1298, 20 $^{\circ}\text{C}$)	1.570	1.520	1.512	1.501	1.501
闪点 (ASTM D 93) / $^{\circ}\text{C}$	260	264	252	266	273
倾点 (ASTM D 97) / $^{\circ}\text{C}$	+ 30	+ 27	- 15	- 15	- 6
运动粘度 (ASTM D 445, 40 $^{\circ}\text{C}$) / ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	1 500	210	785	175	132
运动粘度 (ASTM D 445, 100 $^{\circ}\text{C}$) / ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	31	14.5	25.0	14.2	12.2
粘重常数 (ASTM D 2140)	0.957	0.880	0.863	0.840	0.845
碳型分配 (Ca/ Cn/ Cp, ASTM D 2140) / %	41/ 31/ 28	19/ 23/ 58	11/ 43/ 46	12/ 30/ 58	12/ 32/ 56
硫质量分数 (ASTM D 2622)	0.04	0.028	0.010	0.004	0.018
苯胺点 (ASTM D 611) / $^{\circ}\text{C}$	50	74	85	99	94
陶土凝胶分析 (极性/ 芳族/ 饱和, ASTM D 2007) / %	10/ 70/ 20	2/ 43/ 55	2/ 51/ 47	1/ 42/ 57	1/ 52/ 47
PCA 质量分数 (DMSO, IP 346)	0.20	0.013	0.012	0.014	0.007
苯并芘含量 (Grimmer 分析) / (mg kg^{-1})	25	< 1	< 1	< 1	< 1
玻璃化温度 / $^{\circ}\text{C}$	- 43	- 58	- 43	- 63	- 66

表 5 无毒候选油胶料的实验室物理性能试验结果				
项 目	DAE	NAP	MES1	MES2
拉伸强度/ MPa	21.6	21.5	20.1	20.1
300 %定伸应力/ MPa	14.5	16.1	15.6	15.5
邵尔 A 型硬度/ 度	69	67	67	68
回弹值 (E70-E23)/ %	16	14	13	13
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	21	20	15	17
磨耗量 (金刚砂40)/ mm ³	134	128	135	125
tan δ(0 °)	0.336	0.350	0.338	0.331
tan δ(60 °)	0.182	0.161	0.169	0.165

量)的要求显然是必要的。尽管没有现成的数据可以表明市场的供应能力,但应该注意的是,尽管大多数环烷烃精炼厂的原始生产能力很小,但蒸馏和加氢处理产品的产量相当高,美国有 10 个处理厂。但从 NPRA 公布的关于环烷烃润滑油装置生产能力的数据看,每年生产 20 万 t 处理重环烷烃蒸馏产品是不大可能的。

6 轮胎操作油的前景

目前瑞典及欧洲其它国家用无毒操作油改变轮胎配方已经在进行之中。轮胎工业的目的似乎是为了避开立法限制自愿放弃芳香油而重新制定

配方。这一目标是否能达到仍需拭目以待。尽管目前在美国似乎还没有发生这种改变,但通过对从欧洲进口的新型轿车上安装的新型轮胎的了解,消费者的认识将会提高,因为将需要有类似或同样性能的替换轮胎。因此人们将关注美国的轮胎操作油是否会像欧洲一样发生变化,但重点在全球化的产品和配方上,欧洲轮胎制造商已经对地区的环境问题作出响应,美国迟早也要开始考虑。

充分的研究已经证明:(1) MES 可以以一些烷烃原油为原料,利用传统的或改装的第 2 组基油生产装置进行生产;(2)如果没有可互换的替代操作油,TDAE 和处理过的环烷烃抽出物也是可以接受的。无论是汽车润滑剂要求的变化,还是连带的经济情况,都将使能否得到美国市场需要的足够 MES 和 TDAE 产品成为另一个需要考虑的问题。

(吴淑华摘译 涂学忠校)
译自美国 ACS RDM 1999 秋季
会议论文集 ,Paper No. 35

天津赛象科技股份有限公司开发出撕布机

中图分类号:TQ330.4 文献标识码:D

日前,天津赛象科技股份有限公司成功地开发出一种轮胎生产专用小型设备“撕布机”,现已完成调试并正式投产运行,受到了用户的好评。

撕布机由下列装置构成:导开装置、垫布收取装置、横向调节机构、展平机构、调偏装置、等分装置、帘布撕裂装置、牵引辊、导向立辊和卷取装置。

该机的工作过程为: 将大卷宽幅胶帘布置于导开装置上,垫布收取装置的驱动系统可将垫布随帘布导开同步收取卷好;在帘布导开时,如果帘布卷放置不对中,可通过横向调节机构随时进行人工调节。在传送帘布过程中,展平装置可保证帘布平整传送,调偏装置是一组调偏电气控制系统,控制调偏辊的摆动,使帘布保持正确位置进入等分装置内。在气缸的驱动下,等分装置切开的帘布端头被送入撕裂装置内,在撕裂轴的作用下使帘布按切口等分撕成条状,然后将帘布

条按间隔的交插规律分别导入上下设置的牵引辊上,在牵引辊的牵动下,帘布条分别被送入上下两组设置的双排导向立辊内。双排导向立辊能迫使帘布条正确对准卷取装置上与卷取轴相连的塑料芯套外圆表面,在卷取轴与牵引辊共同靠紧且相互驱动下,使帘布条整齐地缠卷到塑料芯套上。

当帘布条连续缠卷至规定尺寸(Φ150 mm)后,即可自动切断帘布条,逐个抬起卷取装置,将缠卷好的帘布条卷盘连同塑料芯套从卷取轴上取下,并重新在卷取轴上装一个新的塑料芯套,便可开始新的一盘帘布条的缠卷作业。

实际应用证明,该撕布机满足了工艺条件要求,实现了将大卷覆胶帘布自动导开、自动传送、自动等分、自动撕裂、自动卷取,可完全取代人工作业,大大提高了生产效率,同时提高了撕布质量,保证了帘布条卷取的整齐和均匀一致。

(天津赛象科技股份有限公司 学 鸿供稿)