

环保型橡胶填充油中芳烃及多环芳烃组成研究

程仲芊, 凌凤香

(抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用气相色谱-质谱联用方法分析研究不同工艺处理所得环保型橡胶填充油中的芳烃及多环芳烃组成。结果表明:选择性催化剂对三环以上芳烃的饱和率比参照催化剂高 13.3%;选择性加氢工艺产品中 18 种多环芳烃的饱和率达到了 6.68%~100%;高于 400 °C 馏分油溶剂抽提后的样品中苯并[a]芘的脱除率为 16.64%;高于 450 °C 馏分油与高于 400 °C 馏分油中 18 种多环芳烃含量比值基本大于 1。

关键词:环保型橡胶填充油;组成;芳烃;多环芳烃;气-质联用

中图分类号:TQ330.38⁺4 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)04-0245-04

针对芳烃和多环芳烃的危害以及潜在危害性,各国相继出台了相应的环保法规,限定接触物质中多环芳烃的含量。目前已发现 10 000 多种多环芳烃化合物^[1],苯并[a]芘是第 1 个被发现的强致癌性多环芳烃,其危害性很明确^[2-3]。橡胶制品中使用橡胶填充油的目的是改善配方组分的相容性。橡胶填充油中含有质量分数约为 0.30 的芳烃,是馏分油溶剂精制装置富集芳烃的抽出油^[4-5]。为了适应环保法规,有必要推广环保型橡胶填充油^[6],要求其多环芳烃(PAHs)的质量分数小于 0.03,其中苯并[a]芘含量小于 1 mg·kg⁻¹,苯并[a]芘等 8 种关键多环芳烃含量之和小于 10 mg·kg⁻¹。本工作采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法分析不同工艺处理环保型橡胶填充油中芳烃和多环芳烃的组成。

1 实验

1.1 试剂

环己烷、二甲亚砜(DMSO)、多环芳烃、二氯甲烷,均为市售品。

1.2 仪器

Agilent 7890 型气相色谱仪和 5975C 型质谱仪,美国安捷伦科技有限公司产品;旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产品。

作者简介:程仲芊(1972—),女,辽宁北镇人,抚顺石油化工研究院高级工程师,硕士,主要从事色谱、质谱等仪器分析工作。

1.3 分析条件

溶剂萃取条件:萃取溶剂 DMSO,反萃取溶剂 质量分数为 0.04 的氯化钠水溶液,萃取溶剂体积 100 mL,萃取次数 2,萃取时间 20 min,萃取温度 (23±2) °C。

GC-MS 条件:弹性石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.10 μm,进样口温度 300 °C,传输线温度 290 °C,柱箱初始温度 50 °C,升温速率 2.5 °C·min⁻¹,终止温度 310 °C,载气流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 1.0 μL,离子源温度 220 °C,四极杆温度 150 °C,电离方式 EI 源,检测形式 离子扫描。

1.4 操作方法

称取约 4.00 g 的试样,用 45 mL 环己烷溶解,加入 100 mL 环己烷平衡过的 DMSO,在 (23±2) °C 下萃取并收集 DMSO 萃取液,用 40 mL 环己烷和 400 mL 质量分数为 0.04 的氯化钠水溶液反萃取多环芳烃到环己烷溶液中,最后蒸发环己烷溶液。

溶剂萃取得到的环保型橡胶填充油中多环芳烃样品依据一定的比例用二氯甲烷稀释,移取到自动进样器的样品瓶中备用。将配好的试样转移到气质联用仪中,汽化后进入色谱柱分离,然后进入质谱检测器检测,用外标曲线法定量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对芳烃组成的影响

为了提高环保型橡胶填充油的质量和产量,

需要选择合适的催化剂,因此使用选择性加氢催化剂和参照催化剂对高芳烃油中的芳烃进行加氢处理,所得芳烃产物数据见表 1。

表 1 选择性加氢处理催化剂和参照催化剂所得
各类芳烃质量分数

项 目	原料	参照 催化剂	选择性加 氢催化剂
一环芳烃	0.179	0.234	0.318
二环芳烃	0.214	0.165	0.157
三环芳烃	0.137	0.093	0.069
四环芳烃	0.098	0.030	0.021
五环芳烃	0.015	0.008	0.006
未鉴定芳烃	0.051	0.030	0.025
总芳烃	0.694	0.560	0.596
三环以上芳烃	0.301	0.161	0.121
芳烃转化率/%		19.3	14.1
三环以上芳烃饱和率/%		46.5	59.8

从表 1 可以看出,选择性加氢催化剂处理的芳烃油芳烃总量损失小,芳烃转化率比参照催化剂低 5.2 个百分点,生成的一环芳烃质量分数比参照催化剂高 0.084,三环以上芳烃饱和率比参照催化剂高 13.3 个百分点,产品中的芳碳数(C_A值)变化不大,因此选择性加氢催化剂处理芳烃油比参照催化剂更适合生产环保型橡胶填充油。

2.2 加氢工艺对芳烃组成的影响

加氢工艺对处理糠醛抽余油芳烃非常重要,应尽量减少双环和单环芳烃的饱和,将产品芳烃饱和程度控制在一定范围内,以满足产品 C_A 值要求。对原料油和加氢后的产品进行 GC-MS 分析,结果见表 2 和 3。

从表 2 可以看出:原料油经过选择性加氢工艺处理后胶质的饱和率为 47.4%,噻吩类组分最大饱和率在 50% 以上;三环的饱和率出现了负值,是因为在选择性加氢过程中,胶质以及四环、五环和噻吩在加氢过程中可能出现断环现象,从而增大了三环芳烃的含量。

从表 3 可以看出:原料油经过加氢以后,18 种多环芳烃的饱和率为 6.68%~100%;萘、茈、茈烯和茈等出现了负饱和率,再次验证了胶质以及四环、五环和噻吩在加氢过程中有可能出现断环现象。

2.3 高于 400 ℃ 馏分油溶剂抽提前后芳烃组成
糠醛抽余油加氢后分离得到高于 400 ℃ 馏分

表 2 原料油及其加氢后产品的芳烃组成分析

组 分	芳烃质量分数		饱和率/%
	原料油	加氢后	
菲类	0.041	0.054	-31.7
环烷菲类	0.062	0.056	9.7
总三环芳烃	0.103	0.110	-6.8
茈类	0.040	0.035	12.5
茈类	0.027	0.024	11.1
总四环芳烃	0.067	0.059	11.9
茈类	0.018	0.016	11.1
二苯并蒽	0.004	0.005	-25.0
总五环芳烃	0.022	0.021	4.5
苯并噻吩	0.016	0.008	50.0
二苯并噻吩	0.010	0.009	10.0
萘苯并噻吩	0.010	0.005	50.0
总噻吩	0.036	0.022	38.9
未鉴定芳烃	0.084	0.078	7.1
总芳烃	0.643	0.652	-1.4
胶质	0.078	0.041	47.4

表 3 原料油及其加氢后产品的多环芳烃组成分析

组 分	多环芳烃含量/(mg·kg ⁻¹)		饱和率/%
	原料油	加氢后	
萘	0.77	17.09	-2 120.11
茈烯	0.07	0.20	-201.83
茈	0.38	13.51	-3 421.33
茈	3.28	43.04	-1 212.30
菲	38.30	17.67	53.87
蒽	27.11	13.70	49.47
荧蒽	4.77	4.45	6.68
茈	16.80	13.41	20.18
苯并[a]蒽	18.10	0.17	99.07
茈	68.41	15.04	78.02
苯并[b]荧蒽	1.43	0.32	77.64
苯并[j]荧蒽	1.43	0.16	88.82
苯并[k]荧蒽	0.15	0.00	100.00
苯并[a]茈	6.01	3.82	36.44
苯并[e]茈	0.16	0.08	50.00
茈苯[1,2,3-cd]茈	0.40	0.40	0.00
二苯并[a,h]蒽	0.00	0.00	0.00
苯并[g,h,i]茈	0.35	0.09	74.29
PAHs	0.193 2 ¹⁾	0.179 3 ¹⁾	7.19

注:1)质量分数。

油,将其进行溶剂抽提,除掉多余的多环芳烃,使之达到环保型橡胶填充油的指标要求。高于 400 ℃ 馏分油抽提前后的分析结果见表 4 和 5。

从表 4 可以看出,抽提后高于 400 ℃ 馏分油中多环芳烃的总脱除率为 21.8%,总噻吩的脱除率最小,四环和五环芳烃脱除率基本相同,都在 57% 以上。

表 4 高于 400 ℃ 馏分油抽提前后芳烃组成				
组 分	芳烃质量分数		脱除率/%	
	抽提前	抽提后		
菲类	0.066	0.036	45.4	
环烷菲类	0.052	0.031	40.3	
总三环芳烃	0.118	0.067	43.2	
芘类	0.034	0.018	47.0	
蒽类	0.025	0.007	72.0	
总四环芳烃	0.059	0.025	57.6	
芴类	0.019	0.006	68.4	
二苯并蒽	0.003	0.001	66.6	
总五环芳烃	0.022	0.007	68.1	
苯并噻吩	0.004	0.004	0	
二苯并噻吩	0.011	0.007	36.3	
苯并[a]蒽	0.004	0.004	0	
总噻吩	0.018	0.015	16.6	
未鉴定芳烃	0.085	0.048	43.5	
总芳烃	0.656	0.513	21.8	

表 5 高于 400 ℃ 馏分油抽提前后 18 种多环芳烃含量				
组 分	多环芳烃含量/(mg · kg ⁻¹)		脱除率/%	
	抽提前	抽提后		
萘	1.05	0.12	88.6	
萘烯	0.07	0.04	36.5	
萘	0.06	0	100.0	
芴	0.34	0.17	49.6	
菲	0.78	0.58	26.0	
蒽	0	0	0	
荧蒽	0.41	0.26	36.6	
芘	1.41	0.57	59.7	
苯并[a]蒽	0.98	0.05	95.4	
蒽	22.16	11.80	46.7	
苯并[b]荧蒽	0.62	0.11	83.0	
苯并[j]荧蒽	0.62	0.11	83.0	
苯并[k]荧蒽	0.15	0	100.0	
苯并[a]芘	3.82	3.18	16.6	
苯并[e]芘	0.78	0.17	78.1	
茚苯[1,2,3-cd]芘	0.78	0.16	79.2	
二苯并[a,h]蒽	0	0	0	
苯并[g,h,i]芘	0.34	0.17	50.0	
PAHs	0.208 4 ¹⁾	0.054 3 ¹⁾	73.9	

注:同表 3。

从表 5 可以看出,从四环芳烃芘到五环芳烃苯并[g,h,i]芘脱除率大多数超过了 50%,只有苯并[a]芘的脱除率为 16.6%。苯并[a]芘是致癌性最强的一种多环芳烃,因此在溶剂抽提过程中,需要优化抽提条件,使苯并[a]芘脱除得更彻底。

2.4 不同馏分段馏分油抽提后芳烃组成

将同一加氢条件的生成油分成高于 400 ℃ 和高于 450 ℃ 两个馏分油,溶剂抽提后的馏分油用

溶剂萃取分析多环芳烃的含量,18 种多环芳烃的组成分析结果见表 6。

表 6 不同馏分段馏分油抽提后的 18 种多环芳烃组成				
组 分	高于 400 ℃ 馏	高于 450 ℃ 馏	B/A	
	分油抽余含量	分油抽余含量		
	(A)/(mg · kg ⁻¹)	(B)/(mg · kg ⁻¹)		
萘	0.20	0.21	1.04	
萘烯	0.04	0.04	1.00	
萘	0.04	0	0	
芴	0.13	0.14	1.04	
菲	0.50	0.56	1.13	
蒽	0	0.05	0	
荧蒽	0.27	0.35	1.30	
芘	0.83	2.35	2.83	
苯并[a]蒽	0.09	0.10	1.04	
蒽	0.05	0.11	2.07	
苯并[b]荧蒽	0.11	0.22	2.07	
苯并[j]荧蒽	0.11	0.22	2.07	
苯并[k]荧蒽	0	0	0	
苯并[a]芘	0.06	0.06	1.04	
苯并[e]芘	2.26	2.58	1.14	
茚苯[1,2,3-cd]芘	0.17	0.17	1.04	
二苯并[a,h]蒽	0.17	0.36	2.07	
苯并[g,h,i]芘	0.12	0.23	1.92	
抽提后 PAHs	0.043 0 ¹⁾	0.048 6 ¹⁾	1.13	
抽提前 PAHs	0.121 0 ¹⁾	0.139 0 ¹⁾	1.15	

注:同表 3。

从表 6 可以看出,高于 450 ℃ 馏分油与高于 400 ℃ 馏分油中 18 种多环芳烃含量比值基本大于 1。因此在同样的抽提条件下,高于 400 ℃ 馏分油比高于 450 ℃ 馏分油更容易加工成环保型橡胶填充油。

3 结论

(1)与参照催化剂处理芳烃油相比,选择性加氢催化剂处理芳烃的饱和率低,芳烃总量损失小,油品的 C_A 值变化小,保证了环保型橡胶填充油与橡胶的相容性。

(2)糠醛抽余油经加氢工艺处理后,多环芳烃饱和率在 6.68%~100%之间,根据芳烃不同的饱和率可以判断多环芳烃加氢的难易程度。

(3)糠醛抽余油加氢工艺生产的高于 400 ℃ 馏分油经溶剂抽提前后样品中从四环芳烃芘到五环芳烃苯并[g,h,i]芘脱除率大多超过了 50%,只有苯并[a]芘的脱除率为 16.6%,因此在溶剂

抽提过程中,应优化抽提条件,使苯并[a]芘脱除得更彻底。

(4)高于 450 ℃馏分油与高于 400 ℃馏分油抽提后 18 种多环芳烃含量比值基本大于 1。因此要得到高于 450 ℃的环保型橡胶填充油,需进一步优化溶剂萃取条件,才能得到优质的环保型橡胶填充油。

参考文献:

- [1] 熊良钺. 溶剂萃取脱除橡胶油中多环芳烃试验探讨[J]. 润滑油, 2011, 56(1): 56-60.
- [2] IARC. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data [A]. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemi-

cals to Humans[C]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1983: 211.

- [3] IARC. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes [A]. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans [C]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1984: 148.
- [4] 汪洋, 许立兴, 李晓欧. 润滑油抽出油制取橡胶填充油的研究[J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(2): 36-38.
- [5] 李文深, 李晓欧, 刘洁, 等. 润滑油抽出油的综合利用研究[J]. 化学与黏合, 2009, 31(1): 41-44.
- [6] 徐桦, 张洪法. 糠醛抽出油在橡胶工业方面的研发与应用[J]. 润滑油, 2005, 20(5): 42-45.

收稿日期: 2014-10-16

软控创新巨型轮胎两次法成型工艺

中图分类号: TQ330.6 文献标志码: D

2015年2月12日,软控股份有限公司(以下简称软控)传出消息,该公司与美国维柯轮胎技术公司经过4年多的合作研发,突破了巨型轮胎成型鼓和正反包装置等关键技术瓶颈,创新了两次法成型工艺,成功完成了胎圈直径为144.78~160.02 cm(57~63英寸)巨型全钢工程机械子午线轮胎成型重大装备的研制和生产。该装备较国外同类产品价格低,生产的巨型全钢工程机械子午线轮胎寿命长,打破了国外在巨型轮胎装备领域的技术封锁和市场垄断。

据了解,该成型装备价格仅为国外同类型装备的1/3~2/3,采用该设备生产的巨型轮胎使用寿命长达10 000 h,超过国外巨型轮胎9 000 h的水平,并远超国内巨型轮胎的寿命。该项技术合作的成功,不仅打破了国外公司在巨型工程机械子午线轮胎制造技术方面的封锁,填补了国内空白,同时还大大拉低了巨型全钢工程机械子午线轮胎成型装备的市场价格,可缓解我国矿山用轮胎产品依赖进口的局面。

巨型全钢工程机械子午线轮胎成型重大装备是巨型工程机械子午线轮胎制造的核心设备,目前基本被米其林、普利司通和固特异这3家世界轮胎生产巨头垄断,他们占据了全球巨型轮胎市场99%的份额。同时,国外公司为实现现在巨型轮胎成型装备上的垄断,巨型全钢工程机械子午线

轮胎成型机多为自供,对其高度保密,不允许参观。

软控相关负责人称,由于巨型全钢工程机械子午线轮胎成型装备项目刚刚结题,目前还没有在国内大规模推广该成型装备的计划。这个装备主要针对巨型轮胎生产企业,有其特定的企业客户群,采取一对一的服务,目前在国内企业中刚开始使用。未来该装备的市场情况还要取决于巨型轮胎生产能力的发展。可以肯定的是,软控最终会把该装备推广到国外巨型轮胎市场。

(摘自《中国化工报》,2015-02-13)

一种便于生活用橡胶手套

中图分类号: TQ336.7 文献标志码: D

由安徽同丰橡塑工业有限公司申请的专利(公开号 CN 104013141A,公开日期 2014-09-03)“一种便于生活用橡胶手套”,涉及的橡胶手套包括指部和掌部。其中,指部与掌部相连,指部和掌部内部均设有圆毛,圆毛连接刺毛,刺毛连接毛皮;掌部通过连接拉链连接袖筒,袖筒为沙漏状(长为20~30 cm),袖筒中部和顶部均设收紧口;指部、掌部和袖筒均由顺丁橡胶薄片制成。该产品可以作为棉手套、薄手套、长筒手套、短筒手套及其各种组合手套使用,达到一种手套多种使用的目的,不仅极大地方便了人们的生活,而且有助于延长手套实际使用寿命。

(本刊编辑部 赵敏)