

新 产 品 新 技 术

轮胎用环境友好型橡胶填充油的研究开发

孙井侠, 黄 鹤, 刘海澄
(中油辽河石化公司研究所, 辽宁盘锦 124022)

摘 要: 欧盟已出台法规, 在轮胎和橡胶生产行业禁用有毒多环芳族化合物超标的橡胶填充油。本研究在对国内外环境友好型橡胶填充油的质量指标进行调研的基础上, 对用辽河环烷基原油生产的橡胶填充油的环保性能进行了初步评价, 并在实验室以辽河环烷基原油馏分油为原料进行了环境友好型高芳烃油替代品的试验研究。初步试验结果表明, 采用辽河石化公司现有的润滑油生产工艺, 以辽河环烷基原油馏分油为原料, 通过适当调整工艺条件可以生产出 C_A 值在 12% 左右的环境友好型橡胶填充油, 质量与国外推荐的环烷型高芳烃油替代品相当。
关键词: 法规; 环境友好; 橡胶填充油; 多环芳族化合物

橡胶填充油是橡胶加工的重要原材料之一。近年来随着世界范围内环保意识的加强, 环保法规的日益严格以及对橡胶用油研究的深入, 深色橡胶产品及轮胎生产加工用橡胶油含有较多的可致癌的苯并芘等多环芳族化合物, 对环境和健康有害的问题已被正式提出。在轮胎生产中限用及逐步淘汰有毒橡胶填充油的议案已在欧洲通过, 自 2010年 1月 1日起在轮胎生产中将全面禁止使用有毒橡胶油。

目前国际认可的关于橡胶填充油毒性的检测标准是以 IP346方法测定的多环芳族化合物含量是否小于 3% (质量百分数) 来划分有无致癌性。

因此, 橡胶填充油生产企业开始积极寻找替代品, 轮胎生产企业也开始调整生产工艺, 以适应新橡胶用油及轮胎物理性能的要求。辽河油田具有丰富的环烷基原油资源, 其环烷烃、芳烃含量高, 是生产橡胶填充油的理想原料。

本研究瞄准国内外环境友好型橡胶填充油的新标准, 以辽河环烷基原油资源为原料, 以 IP346分析结果为依据, 进行了环境友好型橡胶填充油的研制工作。初步试验研究工作表明, 利用环烷基原油馏分油, 采用辽河石化公司现有生产工艺, 适当调整工艺参数, 可以生产出与国外同类填充油质量相当的环保型轮胎用橡胶填充油产品。

2 国内外环境友好型橡胶填充油的质量指标

2.1 国外的环境友好型橡胶填充油

自上世纪 90年代起, 国外对高芳烃油的潜在毒性和对环境的影响进行了研究论证, 出台淘汰高芳烃油的法令的态势日趋明朗, 欧洲的许多橡胶填充油生产企业开始研究开发高芳烃油的替代品, 但由于资源、加工技术、生产成本等诸多问题, 被推荐为芳烃油取代品的产品种类不一, 质量指标也不一致。目前, 在国外采用较多的有三类产品, 其典型理化性质见表 1。

表 1 国外推荐的环保橡胶填充油的典型理化性质			
项 目	处理芳烃油	浅抽油	环烷油
色度	8 0	2 0	1. 5
密度 (15℃) / (kg· m ⁻³)	939 0	909 0	921. 0
运动粘度 / (mm ² · s ⁻¹)			
40℃	210 0	175 0	220 0
100℃	14. 5	14. 2	13. 3
闪点 (开) /℃	264	266	226
倾点 /℃	>27	-15	-18
中和值 / (mgKOH· g ⁻¹)	—	—	0. 01
折光率 n_D^{20}	1. 520	1. 501	1. 505
粘重常数 VGC	0. 880	0. 840	0. 854
碳型分析 /%			
C_A	19. 0	12. 0	12. 0
C_N	23. 0	32. 0	—
C_P	58. 0	56. 0	—
多环芳族化合物含量 /%	1. 3	1. 4	2. 0

注: 多环芳族化合物含量检测用 IP346方法, 下同。

由表 1可以看到, 处理芳烃油 C_A 值较高, 为

19%，而浅抽油和环烷油的 C_A 值都在 12%左右。据有关资料介绍，处理芳烃油虽然与原用芳烃油性质最为接近，但生产成本低，产量也较低。所以从资源和供应量来看，浅抽油和环烷油取代原芳烃油的可能性较大。

2 2 国内环境友好型橡胶填充油的质量要求

国内充油橡胶生产企业和轮胎厂也对芳烃油问题做出了积极的反应，并积极寻找芳烃油替代品。如国内某轮胎企业就提出拟出口的轮胎全部采用环保轮胎油，其对环境友好型橡胶填充油的质量指标要求见表 2。

表 2 某轮胎企业用环保橡胶填充油的指标要求			
项 目	检验指标	典型值	检验方法
色度	<3.0	1.5	ASIM D1500
密度 (15℃)/(kg·m ⁻³)	911~931	921	ASIM D4052
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)			
40℃	198~242	220	ASIM D445
100℃	—	13.3	ASIM D445
闪点(开)/℃	>206	226	ASIM D93
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	<0.03	<0.01	ASIM D974
苯胺点/℃	—	92	ASIM D611
折光指数(20℃)	—	1.505	ASIM D1747
粘重常数 VGC	0.847~0.867	0.854	ASIM D2501
芳烃含量 C_A /%	—	12.0	ASIM D2140
多环芳族化合物含量/%	<3.0	2.0	IP346

由表 2 可以看出，该轮胎企业提出的环保轮胎油的指标与表 1 中所列环烷油为同一种油，说明国外生产的环烷型环境友好型橡胶填充油的质量指标已得到国内轮胎生产企业的认可。

3 实验室试验研究工作

3 1 辽河石化公司橡胶填充油质量现状

辽河石化公司已开发有环烷型橡胶填充油产品。为考察其现有质量能否满足环保要求，选择在橡胶行业应用较广的 10[#]、18[#] 橡胶填充油成品，用 IP346 方法对其多环芳族化合物含量及其它相关性质进行了分析(见表 3)。

由表 3 可以看到，10[#] 橡胶填充油的多环芳族化合物含量为 2.3%，18[#] 橡胶填充油的多环芳族化合物含量为 1.8%，都符合多环芳族化合物不大于 3% 的环保指标要求。说明在辽河石化公司目前的生产工艺和操作条件下，可以生产出多环芳族化合物含量满足环保要求的环烷型橡胶填充油，但与国外推荐的环境友好型橡胶填充油相

比，其 C_A 值偏低，在 7%左右，不能满足轮胎行业用橡胶填充油的技术要求。

表 3 辽河石化环烷型橡胶填充油的理化性质		
项 目	10 [#]	18 [#]
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	922.1	935.1
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	8.6	17.9
闪点(开)/℃	214	228
凝固点/℃	14	24
折光率 n_D^{20}	1.5022	1.5093
粘重常数 VGC	0.8671	0.8655
苯胺点/℃	88.0	91.0
碳型分析/%		
C_A	7.0	7.4
C_N	52.4	50.0
C_P	40.6	42.6
多环芳族化合物含量/%	2.3	1.8

3 2 试验原料的选择和确定

参照国内外环境友好型橡胶填充油的开发和应用情况，结合 SBR 充油胶对填充油的粘度、闪点等技术指标的要求，初步选定以辽河石化公司蒸馏装置生产的减二、减三线脱酸油作为研制环境友好型橡胶填充油的原料。两种原料的性质见表 4。

表 4 环保橡胶填充油的原料性质		
项 目	减二脱酸油	减三脱酸油
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	947.1	958.4
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)		
40℃	169.0	862.0
100℃	9.6	21.5
闪点(开)/℃	217	232
折光率 n_{D20}	1.5238	1.5296
粘重常数 VGC	0.8950	0.8912
碳型分析/%		
C_A	22.4	22.0
C_N	40.4	39.0
C_P	37.2	39.0
多环芳族化合物含量/%	11.1	10.0

由表 4 可以看出，减二、减三线脱酸油 C_A 值都在 20%左右，多环芳族化合物含量相对较低，可作为研制 C_A 为 12% 的环境友好型橡胶填充油的原料。

3 3 环境友好型橡胶填充油的研制

3 3 1 脱氮—白土精制试验考察

由环境友好型橡胶填充油的技术要求可知，在满足环保要求的前提下，最好保留足够多的与橡胶相容性好的芳烃和环烷烃。为此，考虑辽河

石化公司现有生产工艺,以减三线脱酸油原料为例,加入 1%脱氮剂和 15%白土进行了试验考察。考察结果表明,精制油 $\mathbb{I}346$ 分析的多环芳族化合物含量由原料的 10.8%降至 8.2%,降幅不大,说明采用脱氮—白土工艺深度精制也不能达到很好地脱除多环芳族化合物的目的。

3.3.2 环烷基馏分油的浅度糠醛精制试验

由于辽河石化工业装置目前生产的环烷型橡胶填充油 C_A 值较低,不能满足轮胎行业用橡胶填充油的技术要求,为此决定在实验室以减二、减三线脱酸油为原料探索通过浅度精制,试制出 C_A 值在 12%左右的环境友好型橡胶填充油的可行性。试验在实验室小型连续式糠醛抽提装置上进行,试验条件及精制油样的性质见表 5。

表 5 减二线、减三线脱酸油糠醛精制试验结果		
项 目	减二脱酸油	减三脱酸油
塔顶温度 /℃	80	80
塔中温度 /℃	80	80
塔下温度 /℃	50	50
剂油质量比	1.0	1.0
密度 (20℃) / (kg·m ⁻³)	926.8	942.8
运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹)		
40℃	122.1	599.0
100℃	8.9	18.4
折光率 n_D^{20}	1.5084	1.5159
比折光度 RI	1.0450	1.0445
粘重常数 VGC	0.8718	0.8747
碳型分析 /%		
C_A	13.0	13.0
C_N	44.0	46.0
C_P	43.0	41.0
多环芳族化合物含量 /%	3.8	2.7

从表 5 数据可以看出,减二、减三线脱酸油在塔顶、塔中温度 80℃、塔底温度 50℃、剂油比 1 的抽提条件下,精制油的 C_A 值都在 13%左右,同时减三线脱酸油精制油的多环芳族化合物含量能够满足多环芳族化合物不大于 3%的环保要求,但减二线脱酸油精制油的多环芳族化合物含量偏高,不能满足环保要求。说明对于减二线脱酸油要采用更苛刻一些的精制条件才能将多环芳族化合物含量降至环保标准要求以下,但 C_A 值会因此有所降低。考虑辽河石化公司现有润滑油生产工艺中脱氮—白土工艺可以进一步降低多环芳族化合物含量,对减二糠精油进行了脱氮—白土补充精制考察。精制条件及精制油性质见表 6。

表 6 脱氮—白土试验条件及油样性质	
项 目	减二糠精油
多环芳族化合物含量 /%	3.8
脱氮—白土精制条件	
脱氮剂加入量 /%	0.5
白土处理温度 /℃	170
白土加入量 /%	5
精制后多环芳族化合物含量 /%	3.3

采用上述实验室浅度精制的减二白精油、减三线精制油进行了环保轮胎油的调合试验。调合比例及性质见表 7。

表 7 调合环保轮胎油的理化性质	
项 目	结果
调合比例 /%	
减二糠精油	48.0
减三糠精油	52.0
密度 (20℃) / (kg·m ⁻³)	934.9
运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹)	
40℃	238.4
100℃	12.8
闪点 (开) /℃	220
比折光度 RI	1.0446
粘重常数 VGC	0.8733
碳型分析 /%	
C_A	13.0
C_N	45.0
C_P	42.0
多环芳族化合物含量 /%	2.8

从表 7 可以看出,调合油样的 C_A 值为 13%,多环芳族化合物含量为 2.8%,40℃粘度为 238.4mm²·s⁻¹,各项主要指标都满足表 2 中所列环保轮胎油的质量指标要求。由此看,以辽河环烷基原油馏分油为原料,适当调整现有生产工艺条件,可以生产出与国外推荐轮胎生产用环境友好型橡胶填充油质量相当的橡胶填充油。

4 结语

1. 欧盟出台指令禁止在充油胶和轮胎行业使用有毒芳烃超标的橡胶填充油,对轮胎行业生产用橡胶填充油提出了新的环保质量指标要求,国内橡胶填充油生产企业应紧跟环保形势,加快环境友好型橡胶填充油的开发工作。
2. 辽河环烷基原油芳烃含量高,以其环烷基馏分油为原料,采用适当工艺条件可以生产出与国外产品质量相当的轮胎用环境友好型橡胶填充油。