

瞄准市场缺口 加快橡胶填充油开发

张洪林

(中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要: 介绍国内橡胶填充油生产情况和发展趋势, 概述国外环保填充油的生产情况, 建议我国应该大力发展环保型环保填充油, 以增强企业的竞争能力。
关键词: 合成橡胶; 橡胶填充油; 环保型填充油

合成橡胶填充油按 ASTM D2226 标准可分为高芳烃油、芳烃油、环烷油和石蜡基油。其中芳烃油和高芳烃油含有较高的极性化合物, 与丁苯橡胶等有优良的共混性, 用其填充的橡胶具有良好的加工性, 较大的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度, 但缺点是有污染、弹性较低、低温性能差; 环烷烃油的沥青质和极性化合物的含量虽然较低, 但与橡胶也有较好的共混性, 为非污染型产品, 用其制备的充油橡胶颜色稳定、弹性更优; 石蜡基油

的饱和烃含量最高, 与橡胶的共混性差, 并不适于作橡胶填充油。

1 国内橡胶填充油生产情况

国内生产芳烃油的厂家较少, 主要有大连石油分公司、辽河石化公司、济南炼油厂、大港石化公司和克拉玛依石化公司等, 前 3 家企业分别炼制石蜡基、环烷基和中间基原油, 年产能力为 3 万~5 万 t(见表 1)。

表 1 国内高芳烃油生产企业产品综合对比

项 目	大连石油分公司	济南炼油厂	辽河石化公司
牌号	减三线 35 #	减三、减四线混合(无比例限制)	减二、减三线按比例混合 KA150
原油	石蜡基	中间基	环烷基
工艺	脱蜡、糠醛抽提精制	脱蜡、糠醛抽提精制	加氢、糠醛抽提精制、白土吸附
年产能/ 万 t	4~5	3~4	4~5
产品特点	闪点高、粘度高、芳碳含量高、环碳含量低、链碳含量高	居于二者之间	闪点低、粘度低、密度大、芳碳含量高、环碳含量高、链碳含量低

另外, 苏州久泰集团公司以中粘度基础油为原料, 并用调控手段建成了年产 6 万 t 的 JT-X 系列橡胶油和芳烃填充油(调和油)装置。

生产环烷油的厂家有克拉玛依石化公司、辽河石化分公司、荆门石化公司等。其中克拉玛依分公司的环烷油质量较好, 是国内合成橡胶生产企业主要采用的填充油, 其他企业的产品主要在橡胶制品生产中用作操作油、加工油和软化剂等。

2 充油橡胶发展情况

目前, 乳聚丁苯橡胶 SBR1712, SBR1714, SBR1721, SBR1779, 溶聚丁苯橡胶 SBR1534 以

及聚丁二烯橡胶 BR9073 等需要芳烃油或高芳烃油作填充油; SBR1778, 热塑性丁苯橡胶 YH805、YH815(巴陵)、F675、F475B(茂名), 热塑性弹性体(SBS)4452(燕山)以及 BR9053 等都需要环烷烃油作填充油; SBR1723 和 SBR1739 等则需填充符合 REACH 法规的芳烃油。

发达国家 SBR 充油产品的产量占总产量的 60%~70%, 而 2007 年我国 SBR 充油品牌产量仅占总产量的 40%, 其根本原因在于可适用的填充油源缺乏。芳烃含量是充油橡胶对油的质量指标中最重要的一项, 芳烃含量越低, 产品变黄速度越慢, 品质越高。由于原油品质及生产工艺存

在差距,国产橡胶油的品质及稳定性大多难以达到充油橡胶的使用要求,因此我国批量生产的芳烃油橡胶品种只有 SBR1712 和 SBR1534 两个牌号, SBR1714, SBR1721, SBR1779 和 BR9073 尚未形成规模化生产。

济南炼油厂加工的原油属于中间基油,芳烃含量和环烷烃含量都较高,是国内生产芳烃型橡胶填充油较为理想的原料,但由于产量有限,生产的芳烃油仅供齐鲁石化公司;辽河石化公司生产的芳烃油质量不稳定,且仅供兰化公司;考虑到运输问题,齐鲁石化公司、高桥石化公司和南京扬子石化金浦橡胶公司均未采购克拉玛依石化公司的芳烃油。高桥石化公司所用芳烃油是苏州久泰集团公司生产的调和油,南京扬子石化金浦橡胶公司则全部使用台湾中油公司的产品。

燕山石化公司的 SBS4452、巴陵石化公司的 YH805 和 YH815、茂名石化公司的 F675 和 F475B 均以克拉玛依石化公司的环烷烃油作填充油,齐鲁石化公司的 SBR1778 采用辽河石化公司的烷烃油。

3 环保替代产品的研究开始起步

高芳烃油中含有多种稠环芳烃油 PAHs(又称 PCA),欧盟在 2005/69/EC 中对其中 8 种强致癌性 PAHs 做了严格限制,其含量总和必须小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中苯并(a)芘(Bap)小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外,REACH 法规规定轮胎中使用的 PAHs 含量应小于轮胎质量的 0.1%(即 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。目前国内符合欧盟 2005/69/EC 规定的橡胶填充油完全依赖进口,价格昂贵。

预计 2010 年全球对环保填充油的需求量约为 140 万 t,而现在全球的供应量只有 40 万 t,缺口极大。目前环保填充油的生产商主要为德国汉胜-罗圣泰集团公司,提供深加工的芳烃油(TDAE)。其汉堡工厂生产 VIVATEC500 和 SX500 两种牌号产品,泰国工厂基本具备生产条件,试生产了环保型芳烃油 VIVATEC500。新达洋(宁波)有限公司是太阳公司和汉胜公司的合资公司,所经营的环保型填充油为汉胜公司所产。

总部设在瑞典的尼纳斯公司现有环烷基原油的年生产能力为 72 万 t,约占全球总产量的 24%。

尼纳斯石油(上海)有限公司可提供达到欧洲浅抽油(MES)和 TDAE 标准的环保油品,年产能为 30 万 t,其中 NYTEX 4700 与深加工的芳烃油相当, NYTEX 8450 符合欧洲 TDAE 标准。

因优异的强伸性能和抗湿滑性能,与 SBR1723 和 SBR1739 相似牌号的 SBR 已在欧洲的轮胎公司使用,国内轮胎出口企业也开始进行相关应用试验,但国内还没有企业生产环保填充油,申华化工公司试产的 SBR1723 和 1739、齐鲁试产的 SBR1723 所需环保填充油均是由新达洋(宁波)有限公司提供的 VIVATEC500 和 SX500。国内环烷基原油资源主要集中在辽河和克拉玛依两地。以环烷基原料生产芳烃型橡胶填充油的企业主要有大港石化公司、辽河石化公司和克拉玛依石化公司。其中辽河石化公司的产量居多,但对其环保性能的提高还有大量工作要做。

辽河石化公司在实验室以辽河环烷基润滑油馏分油为原料,采用加氢脱酸-糠醛白土工艺进行了高芳值环保型橡胶填充油的研制,研制中尽量保留与橡胶相容性好的环烷烃和芳烃,除去了有毒的多环芳烃。在实验室试制了 3 种不同粘度牌号的环保型橡胶填充油,其 PAHs 含量能满足环保的要求。

克拉玛依石化公司环烷基环保型橡胶填充油是重质环烷基馏分油,粘度大,PAHs 含量在 7%~8%。该公司将其进行特殊的工艺处理后,能试生产出 PAHs 含量低于 3%的高粘度橡胶填充油,其适用于 SBR 和 BR 等,满足对高档子午线轮胎使用过程非致癌物质排放的环保需求,兼顾对高性能和绿色环保的要求。

橡胶填充油的生产企业主要以环烷油为原料,而且环烷油的生产具有一定的资源优势和技术优势,因此环烷油作为芳烃油替代品的可能性最大。另外与 MES 和 TDAE 相比,环烷油的生产工艺不需要大的变动和调整。

4 发展建议

使用环保芳烃油可以降低生产和使用橡胶过程中致癌苯环对人的危害,是橡胶填充油发展的趋势。目前我国还不能自产环保芳烃油,进口油品价格昂贵,来源又不能完全保障,环保芳烃油的

稳定供应已经成为制约环保型充油 SBR 生产的瓶颈。建议相关企业尽快对传统高芳烃填充油进行加氢改质研究,或通过抽提方法降低其中多环芳烃的含量,从而生产出满足符合 REACH 法规的橡胶填充油。

目前国内合成橡胶生产企业主要使用克拉玛依石化公司环烷油作填充油,产品来源单一,有一

定的采购风险和供应的不确定性。为确保填充环烷油的橡胶正常生产,应通过各种技改措施提高装置的油品质量,增强企业市场竞争力。可考虑改变所炼制原油的品种,由中间基原油改为环烷基原油,以提高所生产的环烷油与橡胶的相容性;也可采用高压加氢技术,对现有装置进行改造,提高芳烃转换为环烷烃的效率。

工程机械轮胎帘布筒贴合机研制成功

近日,桂林中昊力创机电设备有限公司研发的工程机械轮胎帘布筒贴合机通过印度 JK 公司的验收。

工程机械轮胎帘布筒贴合机由主机、后导开装置、抱紧皮带传动装置、滑架传动装置、上导开装置、激光标线装置、倒卷传动装置(2套)、电加热刀装置(2套)、吹气管、贴边装置、包边装置、电气控制系统组成。

该设备填补了国内巨型工程机械轮胎帘布筒贴合机的空白。该产品具备如下创新点:可适应多种规格的帘布筒制作,且改变尺寸时方便快捷;贴合压力可单独调节,按需要设定;独立的帘布筒卸出装置和拉出减摩装置,确保帘布筒卸出方便,减少设备损坏;操作简单,减少操作工人,降低成本;设备精度高,帘布筒两端周长的最大误差 5 mm,皮带安装了自动纠编系统,最高精度可达 ± 3 mm;为了确保操作安全,增设急停装置,为了方便维修,电气设计为模块化的接插件;为了满足客户需求,增加贴边装置、激光对中装置、压胶辊装置(辅助除去层间气泡)及胶片剥离装置(导开胶片的辅助剥离)。

陈维芳 陈原佳

导热性能超过金属的碳纤维填料

一种导热性优于金属(如银、铜)的高导热填料即将由帝人公司(Teijin)在日本投入中试生产。这种名为 Raheama 的材料是一种碳纤维填料,旨在用于电子工业或汽车工业(在这些领域电子装置往往紧密地放置在一起)的散热元件生产。

帝人公司自 2004 年起一直在研发此种填料,

帝人技术创新中心目前正准备上马一套年产 50 t 的中间试验装置,预计全面运转后年产量可达 500 t 以上。

Raheama 由 50 ~ 200 μm 的纤维构成,这样的纤维丝是用直径约 8 μm 的圆截面石墨纤维切成的。帝人公司称,这种填料的分散性良好,因为其热膨胀系数与陶瓷相当,用这种材料制造的元件尺寸稳定性特别好。Raheama 还具有导电性,这使它适用于预防静电和屏蔽无线电波。到目前为止,Raheama 有 2 种标准规格,一种单独或与其它填料并用用作塑料和橡胶的填料,适用于模压加工且分散性好;另一种则具有较高的热辐射性能,只添加少量即可获得高度的导热性材料,而随着其用量的增大,其材料的导热性可达到超高的水平。

Raheama 的一项可预见的特殊用途是用于发光二极管(LED)的散热片。试验表明,填充 Raheama 的聚碳酸酯片的导热性可与铝媲美。

朱永康

固特异推出新型工程机械子午线轮胎

据美国《轮胎评论》报道,固特异公司推出一种废矿石起重机用子午线轮胎,它可提高矿山的生产效率和降低作业成本。这种轮胎采用特定的全天候胎面胶,胎面花纹深度达 24/32 英寸,胎面具有较长的寿命和良好的耐磨性能;胎侧设有保护筋,胎肩采用特定的设计,以平衡胎面压力;另外,采用该公司特有的技术,能够封住胎面深达 1/4 英寸的刺孔。目前,已上市的这类轮胎的规格为 315/80R22.5,速度等级为 L 级,速度能力为 4 700 kg。

郭 轶