

环保芳烃油的研究现状及发展前景

孙元碧¹, 陈 宏², 胡 浩²

(1. 中海油气开发利用公司, 北京 100010; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:环保芳烃油是目前环保橡胶油中性能最好的品种。随着欧盟环保指令的实施运行, 环保橡胶油已从研究阶段进入正式应用阶段。介绍环保芳烃油的国内外研究现状以及发展趋势, 分析欧盟指令对环保芳烃油发展的影响, 提出今后的发展方向。

关键词:环保芳烃油; 橡胶油; 环保指令

由于轮胎和橡胶行业所惯用的芳烃油的多环芳烃(PCA)含量通常较高, 欧洲橡胶工业联合会(BLIC)和国际合成橡胶生产者学会(IISCP)共同宣布于2010年1月1日起在轮胎中使用无毒橡胶油, 自此环保橡胶油已从研究阶段进入到正式应用阶段。其中, 环保芳烃油(Treated Distillate Aromatic Extract, 简称TDAE)是能够满足欧盟2005/69/EC指令规定的经处理的芳烃油, 也是所有环保橡胶油中性能最好的品种, 而我国目前还没有正式工业化的产品, 大部分TDAE依赖进口。

我国是轮胎年产量世界第一的国家, 出口轮胎的数量占我国轮胎产量的40%左右, 大部分产品销往欧美等发达国家。欧盟环保指令的实施给我国轮胎出口带来了严峻的考验, 提出了更高的要求。这需要我国橡胶和轮胎行业积极应对, 进行橡胶油的升级换代, 以减轻其对我国轮胎出口的不利影响。

1 TDAE 简介

1.1 特点

根据通常的分类方法, 把石蜡烃的碳原子数占整个油的碳原子数的50%以上者称为石蜡油, 把环烷烃的碳原子数占30%~40%者称为环烷油, 把芳香烃的碳原子数占35%以上者称为芳烃油。我国通常是采用未精炼或精炼程度很低的矿

物油作为橡胶操作油, 其中轮胎制造的橡胶操作油多采用炼油副产品高芳烃油。

为应对欧盟环保法令, 欧洲、美国、日本的轮胎橡胶油专业公司及石油公司纷纷推出环保橡胶油产品。目前, 国内外研究和推荐较多的有3类芳烃油替代品, 第1种是TDAE, 第2种是浅抽油(MES), 第3种是环烷油(NAP)。由于原油性质和工艺上的差异, 形成了不同的特色产品。TDAE经过提炼处理后对环境无害, 且在化学组成上最接近芳烃油, 使用性能也最好, 但价格较高; MES是无毒的石蜡油, 任何一家炼油厂都可以生产, 但其与橡胶的相容性差, 且容易喷出表面, 其使用性能不如TDAE; NAP在目前也是很有前景的替代产品, 其产量稳定, 与橡胶的相容性尚可, 性能介于TDAE和MES之间。

近年来, 国外一些公司又开发出了性能和价格居于TDAE和MES之间的剩余芳烃提取油(RAE), 以及以环烷油与渣油为原料制成的调和油等环保橡胶油品。这些产品各有特色, 且具有价格优势, 也得到了一定的推广应用, 但在应用性能上均逊于TDAE。综合比较所有满足环保要求的油品, TDAE与橡胶的相容性最好, 是目前公认的芳烃油的最佳替代品。

我国是轮胎和橡胶制品生产和出口大国, 国产传统橡胶油多为芳烃油, 其中含有的多环芳烃类化合物具有致癌等毒性, 无法越过欧盟等地

设置的环保壁垒。TDAE 是目前国内外高性能轮胎及制品中的首选环保油品,为保持国际市场份额,我国不得不大量进口 TDAE。使用进口产品既无法保证来源,也因价格昂贵而令橡胶轮胎企业难以承受。因此,国内企业应该加快 TDAE 的产业化进程,并加强其应用性能的研究与开发,积极应对已经实施应用的欧盟环保指令。

1.2 生产路线

TDAE 的生产路线主要有如下几种。

(1)润滑油溶剂精制抽出油芳烃油→蒸馏(溶剂精制)/加氢处理→TDAE;

(2)石蜡基或环烷油润滑油馏分油→浅度溶剂精制(浅度加氢处理)→精制油→深度溶剂精制→TDAE;

(3)石蜡基或环烷油润滑油馏分油→溶剂精制→抽出油→溶剂精制(加氢处理)→TDAE。

在上述 TDAE 生产工艺路线中,工艺路线 1 一般为橡胶油专业公司采用,是将各炼油厂的芳烃油集中处理,一种方法是采用蒸馏或溶剂精制将大部分多环芳烃除去,得到满足欧盟环保指令的精制芳香基橡胶油,该工艺投资少,工艺简单成熟,但收率低,成本高;另一种方法是采用加氢处理工艺,使用专用催化剂,将芳烃油中的稠环芳烃转化为非稠环芳烃,从而得到符合欧盟环保指令的芳香基橡胶油,该方法收率高,但一次投资高,专用加氢催化剂开发难度较大。

工艺路线 2 和工艺路线 3 是在炼油厂生产润滑油基础油的同时生产 TDAE,工艺路线 2 是采用二次精制方案,首先对馏分油进行浅度精制,只除去多环芳烃,再进行深度溶剂精制,得到润滑油基础油和 TDAE。工艺路线 3 实际上与工艺路线 1 是相似的,只是在炼油厂中工艺参数调节更灵活。

2 国内外 TDAE 研究现状

国外 TDAE 的研究工作开展比较早,已经实现工业化。目前,能提供 TDAE 的企业有德国德国汉胜-罗圣泰(Hansen&Rosentha,简称 H&R)集团公司、瑞典尼纳斯公司、法国道达尔公司、新日本石油公司和日本能源公司等。国内仅见

TDAE 的相关研究报道,尚无工业化实例。

2.1 国外研究现状

国外对环保橡胶油的研发工作起步较早,早在 20 世纪 90 年代,已经着手开发能够替代传统高芳烃油的环保橡胶油。到了 20 世纪末期,欧洲国家率先开发出了 TDAE 和 MES 产品,并得到了 BLIC 的推荐认可。而在美国,由于环烷基原油资源丰富,则以环烷基资源开发出了能够替代芳烃油使用的 MES 替代品,同时针对欧洲和美国等国家的环保法规要求开发出了能够用于橡胶加工行业的环烷油产品。

目前环保橡胶油的生产商主要为德国 H&R 集团公司,其提供深加工的 TDAE。其汉堡工厂生产 VIVATEC500 和 SX500 两种牌号的 TDAE 产品,泰国工厂基本具备生产条件,试生产了 VIVATEC500 牌号产品。美国太阳公司和德国 H&R 集团公司在我国宁波合资成立了新达洋(宁波)有限公司,经营德国 H&R 集团公司生产的环保橡胶油。由于还没有内资企业正式生产环保橡胶油,申华化工公司试产 SBR1723 和 SBR1739、齐鲁分公司试产 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。

尼纳斯公司总部设在瑞典,现有环烷基油品年生产能力 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盟环保指令的 MES 和 TDAE 等环保油品,年生产能力为 30 万 t。

法国道达尔公司已于 2010 年 1 月 1 日起正式停止生产芳烃油,目前生产 MES, TDAE, RAE 和 NAP 多种环保橡胶油品。其生产的 TDAE 主要有 PLAXOLENE25 和 PLAXOLENE50 两种牌号,该产品是充分考虑到橡胶工业生产工艺的实际特点以及日益严格的环保要求,去除对橡胶制品生产和性能以及对环保有不利影响的成分特别精制而成,符合欧盟的环保要求,芳烃含量高。

此外,国际各大石油公司如壳牌公司、Ergon 公司等则纷纷与跨国轮胎制造商合作,推出 MES 型环保橡胶油,以应对欧盟环保指令的正式实施。

2.2 国内研究现状

国内芳烃油没有统一的质量标准,生产芳烃油的原料也较杂,有以石蜡基、中间基原料的糠醛精制抽出油为原料生产的,有以环烷基原油糠醛抽出油生产的,也有以催化回炼油或焦化蜡油糠醛抽出油为原料生产的,均以企业标准生产。我国以环烷基原料生产芳烃型橡胶油的企业主要是大港石化公司、辽河石化公司和克拉玛依石化公司,以及后来居上的中海油气利用开发公司。其中,大港石化公司产品较少,克拉玛依石化公司主要开发 MES 型环保油。由于原油性质和工艺上的差异,我国环保橡胶油形成了不同的特色产品。

2.2.1 辽河石化公司

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油的研制,研制中尽量保留与橡胶相容性好的环烷烃和芳香烃,除去了有毒的多环芳烃。目前已试制了 3 种不同粘度牌号的环保型橡胶油,其多环芳烃含量能满足欧盟环保的要求。

2.2.2 克拉玛依石化公司

克拉玛依石化公司环烷基环保橡胶油的重质环烷基馏分油,粘度大,多环芳烃含量在 7%~8%。该公司将其进行特殊的工艺处理之后,试生产出多环芳烃含量低于 3% 的高粘度橡胶油,可适用于丁苯橡胶、顺丁橡胶等,满足高档子午线轮胎使用过程致癌物质排放量的环保要求,兼顾了高性能和环保需求。克拉玛依石化公司采用高压加氢工艺生产环烷型橡胶油后,其芳烃油产量减小,对 TDAE 的研究报道也较少。

2.2.3 中海油气利用开发公司

中海油气开发利用公司和中海沥青股份有限公司以中海绥中 36-1 减三线馏分油为原料,通过糠醛二次抽提工艺,利用糠醛对不同烃类选择性的差异,经调整精制条件,有效地保留了单环芳烃、双环芳烃以及环烷烃,去除了多环芳烃、链烃、胶质和沥青质等非理想组分,研制出符合欧盟指令的 TDAE,该项目已于 2009 年 6 月通过了中国石油和化学工业协会的鉴定。中国海洋石油总公司的渤海湾原油属于典型环烷基原油,具有高环

烷烃、高芳烃的特点,是生产环保芳烃油的理想原料。

2.3 国内外研制的主要 TDAE 典型性质对比

石油系芳烃油因生产所用原油及工艺不同,其理化性质和化学组成差异很大。不同的化学组成对胶料和硫化胶的性能具有不同的影响。芳烃油中的烷烃和环烷烃对胶料的增塑性作用较大,且能改善硫化胶的生热、弹性和耐寒性能,但烷烃含量过高,造成与橡胶相容性不好,易喷出表面,产品形状和加工工艺不理想。芳香烃能增大胶料的粘合性,且能使硫化胶保持较高的强度,但对硫化胶的生热有一定影响。因此,理想的芳烃油应具有适宜的化学组成。

粘度、苯胺点、闪点是表征芳烃油组成和物理性质的主要质量指标。物理性质不同的芳烃油对硫化胶性能具有不同的影响。油的粘度是衡量其与聚合物之间粘度是否适应的一个指标,同时也用以反映油品的流动特性。粘度既影响胶料的塑性又影响硫化胶的物理性能。使用低粘度芳烃油,能使硫化胶具有较低的硬度和低温弹性,但挥发损失大;使用高粘度的芳烃油能提高硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率,降低定伸应力,但耐寒性和弹性降低。苯胺点高低可以在一定程度上反映油品的极性大小及油品的组成,苯胺点高,芳烃含量小,与橡胶相容性不好;反之,苯胺点越低,表示芳烃含量越高,与橡胶相容性越好,加工工艺性能越好。闪点是芳烃油不可缺少的重要指标,既关系挥发性,又是胶料混炼、加工以及贮存过程中安全管理上的一个重要指标。因此,好的芳烃油应兼顾各项指标,具有较好的综合性能,才能满足子午线轮胎的生产技术要求。

在普通芳烃油指标的基础上,还必须关注 TDAE 多环芳烃含量和碳型结构。多环芳烃含量必须符合欧盟的环保指标小于 3%,碳型组成可以表征油品中芳香烃含量(C_A)、环烷烃含量(C_N)和石蜡烃含量(C_P)。

国内外研制的主要 TDAE 典型性质对比见表 1。

表 1 列出了国内外几家重点企业研制的 TDAE 产品的典型理化性质。其中德国 H&R

表 1 国内外研制的主要 TDAE 典型性质对比

项 目	德国 H&R 公司		辽河石化公司	中海油气开发利用公司
	VIVATEC500	VIVATEC400		
粘度(100 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19.6	20.0	19.3	23.4
密度/(kg·m ⁻³)	942	950	958	961
折光率 n _D ²⁰	1.528	1.523	1.523	1.524
PCA/%	2.6	<3.0	2.25	2.9
闪点/℃	271	250	228	230
倾点/℃	24	22	5	-6
苯胺点/℃	68		68	71
碳型组成分析/%				
C _A	25	27	18	18
C _N	31	27	47	48
C _P	44	46	35	34

公司 TDAE 产品的生产原料为石蜡基原油,辽河石化公司和中海油气开发利用公司 TDAE 产品的生产原料为环烷基原油。

德国 H&R 公司生产的 TDAE 产品 C_A 值较高,达到 25%以上,其 100 ℃粘度在 20 mm²·s⁻¹ 左右,闪点、倾点都较高,闪点在 250 ℃以上,倾点在 22 ℃以上。

辽河石化公司研制的 TDAE 产品 C_A 值比德国 H&R 公司生产的 TDAE 低,粘度与苯胺点与德国 H&R 公司生产的 TDAE 接近。中海油气开发利用公司研制的 TDAE 产品粘度较高,C_A 值比德国 H&R 公司产品低,苯胺点比德国 H&R 公司产品稍高。

从表 1 可以看出,2 种国产 TDAE 产品符合橡胶油的欧盟环保指标,性能比较接近。由于生产原料不同,国内产品的综合理化指标与德国 H&R 公司产品有一些差异。

近年来,国产 TDAE 在应用性能方面也做了大量的工作。相关研究机构的应用试验结果显示,添加国产 TDAE 的橡胶,无论是胶料混炼性能,还是轮胎的耐磨性以及抗湿滑性等关键指标,均与添加芳烃油及国外同类 TDAE 产品的橡胶相近,某些性能还更优越。虽然 TDAE 与橡胶相容性不及芳烃油,一些应用性能上还存在些许不足,但随着轮胎加工设备的不断进步,这些性能可以通过对橡胶配方适当优化而得到改进。总的来看,国产 TDAE 的开发前景十分广阔。

3 欧盟环保指令对轮胎橡胶油产品的影响

1994 年欧盟化学品分类与标示机构将多环芳烃质量分数大于 3%的芳烃油归为致癌物及毒性物质。欧洲议会和欧盟理事会于 2005 年 12 月 9 日签署了 2005/69/EC[关于限制稠环芳烃(PAHs)的指令],实施日期为 2010 年 1 月 1 日。指令规定,直接投入市场的添加油或用于制造轮胎(客车轮胎、轻型和重型卡车轮胎、医用车轮胎及摩托车轮胎)的添加油中 8 种 PAHs 的限量为:苯并[a]芘(BaP)含量低于 1 mg·kg⁻¹,且 8 种 PAHs 总含量低于 10 mg·kg⁻¹。8 种限制芳香烃见表 2。

表 2 欧盟环保指令 8 种限制芳香烃

名 称	英文缩写	CAS 号
苯并[a]芘	BaP	50-32-8
苯并[a]蒽	BaA	56-55-3
苯并[k]荧蒽	BkFA	207-08-9
苯并[e]芘	BaP	192-97-2
苯并[j]荧蒽	BjFA	205-82-3
蒽	CHR	218-01-9
二苯[a,h]并蒽	DBaA	53-70-3
苯并[b]荧蒽	BbFA	205-99-2

环保橡胶油的检测目前还没有统一的国家标准或行业标准,因此,在环保橡胶油的理化指标上,除了环保指标都采用欧盟环保指令规定的统一标准外,其它指标都是各生产企业根据具体应用领域自定相应的企业标准,采用的分析试验方法也有一定的差别。对于橡胶油是否合乎该指令

要求,实际工作中可采用英国石油协会 IP346 方法,测定橡胶油中用二甲基砷苯萃取出的多环芳烃含量,质量分数如不超过 3%,就认为该橡胶油符合该指令要求。

目前,国内外广泛使用的橡胶油主要为润滑油溶剂精制抽出油、催化裂化循环油或焦化循环油经溶剂抽提后的抽出油及催化裂化外甩油浆等,这类油的稠环芳烃含量一般在 30%~40%,大大高于欧盟环保指令的要求。为应对欧盟环保法令,必须对正在使用的芳香基橡胶油进行改进及替代。

总的来看,对替代油的基本要求是(1)无致癌作用;(2)原料充足,保证供应;(3)与通用橡胶相容性好,对橡胶制品无不良影响;(4)成本可接受。从需求量看,世界橡胶用芳烃油的市场需求量在 200 万 t 左右,其中欧洲市场需求量为 30 万 t,而世界环保油的供应量还不足 50 万 t。

欧盟环保指令的出台使得芳烃油替代品的研发工作势在必行,国外芳烃油的替代品存在生产成本高,供应、产量不足的问题。我国是轮胎消耗大国,也是轮胎出口大国,在环保指令正式实施后对环保橡胶油的需求量将更大,也将面临更大的挑战。

4 结语

我国的环保橡胶油的研制开发刚刚起步,尚待形成生产规模。发达国家丁苯橡胶充油产品的产量占丁苯橡胶总产量的 60%~70%,而我国丁苯橡胶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资源缺乏。芳香烃含量是充油橡胶对油的质量指标中最重要的一项,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充芳烃油橡胶品种不多。

由于国产石油系橡胶油的生产本来历史不长,规模尚待扩大,现在又要升级换代到新型环保橡胶油,因而任重而道远。考虑到环保橡胶油的巨大的市场前景和可观的经济效益,以及我国轮胎出口对环保橡胶油的大量迫切需求,在欧盟环保指令已开始正式实施的大环境下,相关润滑油生产企业必须根据自己原油和加工工艺的特点,利用以环烷基原油开发芳烃油替代品的资源优势和技术优势,与轮胎制造商紧密合作,尽快开展环保轮胎橡胶油的开发和大规模批量生产,以满足我国橡胶生产商和轮胎制造商的不同需求。

黄海公司启动年产 500 万套半钢子午线轮胎项目

日前,青岛黄海橡胶股份有限公司启动年产 500 万套半钢子午线轮胎技术改造项目。该项目总投资 5 亿元,预计 2011 年年底建成投产。

2009 年下半年以来,在国内不少轮胎企业出口受阻的情况下,黄海公司呈现产销量增长的可喜局面,尤其是半钢子午线轮胎供不应求。据统计,2010 年 1~5 月,仅海外客户的订单就超过 5000 万美元,因无法满足市场需求,黄海公司不得已放弃部分订单,并不时地调整品种规格,以期最大程度地满足用户。

为进一步满足用户需要,黄海公司经过慎重决策后,于 2009 年 3 月着手申报了年产 500 万套半钢子午线轮胎技术改造项目,拟在青岛市城阳

区金岭工业园厂区预留空地上建设年产 500 万套半钢子午线轮胎生产厂房和公用工程设施,新增年产 300 万套的半钢子午线轮胎设备,待达产后搬迁位于李沧区厂区的半钢子午线轮胎生产设备,形成年产 500 万套半钢子午线轮胎的生产能力。

新项目产品方案根据当前轮胎的发展趋势、国内外市场的需求,对黄海公司现有轮胎生产布局进行了调整,除将畅销的高性能轮胎和 SUV 半钢子午线轮胎比例扩大到 70%外,还将引进关键生产设备,在工艺上采用低碳环保的氮气硫化等新技术。目前,该项目在中国化工橡胶总公司及青岛市有关部门支持下,通过了青岛市的环境评价、安评审查及项目核准。

陈维芳