

合成橡胶填充油概况

张洪林, 于 鹏

(中国石化齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要: 介绍了国内芳烃型和环烷型合成橡胶填充油的生产 and 应用情况, 欧盟相关法规对填充油及轮胎产品中多环芳烃的限制和要求; 分析了国内芳烃油替代品的研发状况和展望; 提出了填充油发展的三点建议。

关键词: 橡胶填充油; 芳烃油; 环烷油; 环保

按 ASTM D2226 标准, 合成橡胶填充油可分为高芳烃油、芳烃油、环烷基油和石蜡基油 4 类, 对其性能要求主要包括: (1)挥发性小, 闪点一般在 235 °C 以上; (2)与基础胶有良好的亲和性和互溶性; (3)沥青质和蜡以及极性化合物和不饱和化合物含量低; (4)凝固点低。

芳烃油和高芳烃油的极性化合物含量较高, 与丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)和顺丁橡胶(BR)有优良的共混性, 用其填充的 SBR, NBR 和 BR 具有良好的加工性能, 拉伸强度和撕裂强度高, 缺点是弹性较低, 低温性能差, 产品有污染性。

环烷油的沥青质和极性化合物的含量较低, 与 SBR, NBR 和 BR 有较好的共混性, 为非污染型, 用其制备的充油橡胶的颜色稳定, 可用于生产浅色的制品, 且弹性优于填充芳烃油的 SBR。

石蜡基油的饱和烃含量最高, 与 SBR, NBR 和 BR 的共混性差, 不适于用作橡胶填充油。

油品性质对充油橡胶的塑性、硫化速度、疲劳生热、应力-应变性能等都有很大的影响, 选择 SBR 充油用油品时, 应将其作为重要的考虑因素。

用作橡胶填充油的芳烃油和高芳烃油的芳烃含量(C_A)为 40% 左右, 环烷油中的环烷烃含量(C_N)为 40% 左右, 石蜡基油中的石蜡烃含量(C_P)为 65% 左右。

目前, SBR1712, SBR1714, SBR1721, SBR1779, SBR1534 以及 BR9073 等用芳烃油和高芳烃油填充油; SBR1778、YH805、YH815(巴

陵)、F675、F475B(茂名)、SBS4452(燕山)以及 BR9053 等用环烷油作填充油; SBR1723 和 SBR1739 等需要用符合 REACH 法规的芳烃油作填充油。

1 国内橡胶填充油现状

1.1 芳烃型橡胶填充油的生产情况

国内生产芳烃油的厂家较少, 只有济南炼油厂、大连石油分公司、辽河石化公司、大港石化公司和克拉玛依石化公司等几家。

大连石油分公司炼制用原油采用大庆生产的石蜡基原油, 生产出的高芳烃油闪点高、粘度高、芳烃含量高、环烷烃含量低、石蜡烃含量高。

辽河石化公司、大港石化公司和克拉玛依石化公司炼制用原油是环烷基原油, 生产出的高芳烃油闪点低、粘度低、密度大, 芳烃含量高、环烷烃含量高、石蜡烃含量低。

济南炼油厂炼制用原油采用胜利油田临盘采油厂生产的中间基原油, 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, 所生产的高芳烃油性能介于以石蜡基原油和环烷基原油生产的产品之间。

大连石油分公司、辽河石化公司和济南炼油厂 3 家企业的年生产能力基本上在 3 万 ~ 5 万 t, 都不高, 产品各具代表性, 对比见表 1。济南炼油厂和大连石油分公司都采用“反序”生产工艺, 炼油厂减压蒸馏的减三线或减四线经过溶剂脱蜡工序, 再经糠醛抽提精制, 生产润滑油基础油, 剩余

表1 各厂高芳烃油产品对比

项 目	大连石油分公司产品	济南炼油厂产品	辽河石化公司产品
牌号及组成	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	石蜡基油	中间基油	环烷基油
工艺特点	有脱蜡工序	有脱蜡工序	无脱蜡工序
年生产能力/万 t	4~5	3~4	4~5
产品特点	闪点高、粘度高、芳碳高、 环碳低、链碳高	介于大连石油分公司 和辽河石化公司产品之间	闪点低、粘度低、密度大、 芳碳高、环碳高、链碳低

部分即为高芳烃油。辽河石化公司因为是以环烷基原油为原料,因此没有脱蜡工序,生产工序为加氢、糠醛抽提精制、白土吸附。

因各家的原油产地不同,生产工艺也略有不同,生产出的高芳烃油的质量也有一定的差别,其技术指标一般按用户的要求协商后制定。

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 JT-X系列橡胶油和芳烃填充油(调和油)生产装置。

1.2 环烷型橡胶填充油的生产情况

目前国内生产环烷油的厂家有克拉玛依石化公司、辽河石化公司、荆门石化公司等。克拉玛依石化公司的产品质量较好,可供橡胶生产企业用作填充油,其他企业的产品主要在下游橡胶制品厂用作橡胶加工油和软化剂等。辽河石化公司的环烷油是其研究所的新产品,生产工艺与高芳烃油相似,增加了脱色工序,适当提高了闪点和粘度。

1.3 橡胶填充油的使用情况

目前常年批量生产的充芳烃油的橡胶品种只有SBR1712和SSBR1534两个牌号,SBR1714,SBR1721,SBR1779和BR9073未形成规模化生产。

济南炼油厂加工用原油属于中间基原油,芳烃含量和环烷烃含量都较高,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仅供兰州石化公司;克拉玛依石化公司由于同华东地区距离较远,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有限公司均未采购该公司的芳烃油。

目前,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有限公司所用芳烃油则全部从我国台湾中油公司

(CPC Corporation)进口。

燕山石化的SBS4452、巴陵石化的YH805和YH815、茂名石化的F675和F475B使用克拉玛依石化公司的环烷油作填充油,齐鲁石化的SBR1778采用辽河石化公司研究所的环烷油作填充油。

充油橡胶对环烷油的质量指标要求中最为重要的一项是芳烃含量,它影响产品的黄变性,芳烃含量越低,产品变黄的速度越慢,产品品质越高。荆门石化公司产品的芳烃含量控制在2.5%左右,而克拉玛依石化公司的指标则可以控制在0.5%以下。造成这种差异的原因之一是生产环烷油产品的原油品质有差异。一般来说,环烷基原油生产出的环烷油具有芳烃含量低、环烷烃含量高、颜色浅、耐光和耐氧化性能好,与橡胶相容性好等特点,比较适用于生产耐高温、耐紫外线、浅色的SBS橡胶制品。国内只有辽河油田、大港油田和克拉玛依油田所产原油属于环烷基原油,荆门石化公司炼制的原油产自南洋、江汉等油田,属于中间基原油,生产出的环烷油的环烷烃含量相对较低,直链烃含量高,石蜡烃含量比克拉玛依环烷油的高,与橡胶的相容性略差。二是生产工艺的差距。克拉玛依石化公司采用高压加氢技术,压力在15MPa以上,芳烃转换成环烷烃的效率高,几乎实现了100%转化,而荆门石化公司采用中压加氢技术,压力小于8MPa,芳烃无法彻底转化成环烷烃。

在发达国家充油橡胶中,充油SBR的产量占60%~70%,而2007年国内充油橡胶产量仅占总产量的40%,其根本原因在于适用的填充油油源匮乏。

2 环保方面的要求

在高芳烃油中含有多种稠环芳烃油PAHs

(又称 PCA), 其中一些被归为二类致癌物质(见表 2)。因此, 欧盟在 2005/69/EC 指令中对其中 8 种强致癌物 PAHs 进行了严格限制, 详见表 3。

欧盟指令 2005/69/EC 限定无毒橡胶油的条件为: (1) 以按照石油学会标准 IP 346 测试的二甲基亚砷抽提物含量作为 PAHs 的评价指标, 二甲基亚砷抽提物含量表示的 PCA (即 PAHs) 含量必须小于 3%; (2) 8 种受限 PAHs 的含量小于

10 mg · kg⁻¹, 其中苯并(a)芘的含量必须小于 1 mg · kg⁻¹。

从 2010 年 1 月 1 日开始, 不符合欧盟 2005/69/EC 规定的橡胶油不能直接销售和在轮胎中使用。而且按 REACH 法规规定, 在轮胎中总的 PAHs 含量应小于轮胎质量的 0.1% (即 1 000 mg · kg⁻¹)。

目前环保填充油的生产商主要是德国汉胜-

表 2 高芳烃油中 PAHs 的一些重要理化性质

序号	名 称	持久性 ¹⁾	生产富集型 ¹⁾	致癌性(二类) ²⁾
1	苯并(a)芘 [BaP]	+	+	(+)
2	苯并(e)芘 [BeP]		+	+
3	苯并(a)蒽 [BaA]	+	+	+
4	二苯并(a, h)蒽 [DBA _h A]	+	+	+
5	苯并(b)荧蒽 [BbFA] +	+	+	+
6	苯并(k)荧蒽 [BkFA]			-
7	苯并(j)荧蒽 [BjFA]	+	+	+
8	蒽 [CHR]	+	+	+
9	芘			-
10	茚并(1, 2, 3-Cd)芘	+	+	-
11	苯并(g, hi)芘	+	+	-

注: 1) 持久性和生产富集型判别原则自 TGD《欧盟现有化学品技术指导原则文件计划》, 按欧盟分类表(KIFS 2001: 3); 持久性和生产富集型为“+”者, 为二类致癌物质, 空白表示缺少数据。2) 引自国际癌病研究文集(IPCS), 1998。+ 表示二类致癌性物质; (+) 表示动物试验表现出致癌性, 但未被列入致癌物的物质。

表 3 限制的 PAHs 及限制值

序号	名 称	英文缩写	欧盟 柏林专家会议建议	欧盟指令 2005/69/EC	欧盟标准 DIN EN ISO 22
1	萘		✓		✓
2	蒽 ¹⁾		✓		✓
3	二氢蒽 ²⁾		✓		
4	芘		✓		✓
5	菲		✓		✓
6	蒽	CHR	✓	✓	✓
7	蒽		✓		✓
8	苯并(a)蒽	BaA	✓	✓	
9	二苯并(a, h)蒽	DBA _h A	✓	✓	✓
10	荧蒽		✓		✓
11	苯并(b)荧蒽	BbFA	✓	✓	✓
12	苯并(k)荧蒽	BkFA	✓	✓	
13	苯并(j)荧蒽	BjFA		✓	
14	芘		✓		✓
15	苯并(a)芘	BaP	✓	✓	✓
16	苯并(e)芘	BeP		✓	
17	苯并(g, hi)芘 ³⁾		✓		✓
18	茚并(1, 2, 3-Cd)芘		✓		✓
限制值/(mg · kg ⁻¹)		PAHs 接触皮肤时间 < 30 s > 30 s	8 种 PAHs 总和 < 10, 其中 BaP < 1		13 种 PAHs 总和 < 0.4, 其中萘和菲 < 0.2, 其中 11 种 PAHs < 0.1
		16 种 PAHs 总和 < 200 < 10, 其中 BaP < 20 < 1			

注 1) 另一中文译名为萘嵌戊烷或 1, 2-二氢蒽; 2) 另一中文译名为蒽烯; 3) 另一中文译名为苯并(g, hi)二萘嵌苯或 1, 12-萘并。

罗圣泰集团公司(Hansen & Rosenthal Group), 现有两家工厂能够生产, 汉堡的工厂生产 VIVATEC500 和 SX500 两种牌号, 泰国的工厂基本具备生产的条件, 试生产了环保型芳烃油 VIVATEC500。新达洋(宁波)有限公司为太阳公司和汉胜公司的合资公司, 其经营的环保型填充油为汉胜公司所产。

目前国内还没有环保填充油生产商, 南通中华化工公司试产 SBR1723 和 SBR1739、中石化齐鲁石化公司试产 SBR1723 所需的环保填充油都是由新达洋(宁波)有限公司提供的汉胜公司的 VIVATEC500 和 SX500。

预计, 2010 年全球芳烃环保填充油需求量约为 140 万 t, 而现在全球供应量只有 40 万 t, 缺口极大。主要供应商在德国, 提供深加工的芳烃油 TDAE, 其价格昂贵。

尼纳斯公司是全球最大的环烷基油专业生产和供应商, 现有年生产能力 72 万 t, 约占全球总量的 24%。公司生产环烷基油已有 60 年的历史, 采用成熟先进的加氢处理炼制工艺也已近 30 年, 并且长期以来一直使用委内瑞拉重质环烷基原油(委内瑞拉国家石油公司持有公司 50% 的股份), 稳定的原油来源和成熟的炼油工艺保证了产品的稳定性和高品质, 可以提供满足欧洲 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。

3 国内芳烃油替代品的开发

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。因此应尽快生产芳烃油替代品, 以满足合成橡胶填充油和轮胎及橡胶制品加工油的急需。

替代油(环保橡胶填充油)的基本特点: (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。

3.1 芳烃型环保填充油

国内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 3 家。从资源和产量看, 大港石化

公司较少, 克拉玛依石化公司采用高压加氢工艺生产环烷基橡胶填充油后, 其芳烃油产量也较小, 只有辽河石化公司生产的芳烃型橡胶填充油居多, 但从其环保性能的初步评价结果看, 还有大量工作要做。

3.2 环烷基环保填充油

国内环烷基原油资源主要集中在辽河和克拉玛依两地。辽河石化公司和克拉玛依石化公司都是从 20 世纪 90 年代开始橡胶填充油产品的开发和应用研究, 试生产出了具有各自不同特色的产品。

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, 分析结果见表 4。

表 4 辽河石化公司实验室研制的环保型橡胶填充油的理化性质

项 目	1 [#] 油	2 [#] 油	3 [#] 油	试验方法
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	934.9	942.8	936.8	GB/T 1884
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				GB/T 265
40℃	238.4	599.0	688.3	
100℃	12.8	18.4	23.8	
闪点(开)/℃	217	232	252	GB/T 3536
凝固点/℃	12	18	22	GB/T 510
折光率 N _D ²⁰	1.5121	1.5159	1.5152	ASTM D1747
粘重常数 VGC	0.8788	0.8747	0.8607	GB/T 8029
苯胺点/℃	86.0	87.0	87.6	GB/T 262
碳型分析/%				GB/T 8029
CA	13.0	13.0	13.0	
CN	45.0	46.0	39.0	
Cp	42.0	41.0	48.0	
PCA 含量/%	2.8	2.7	2.7	IP 346

由表 4 可见, 以辽河石化公司环烷基润滑油馏分油试制的 3 种环保型橡胶填充油, 其 PCA 含量能满足环保的要求, 且芳烃含量为 13%, 达到甚至超过了国外 MES 和 NAP 标准的芳烃含量水平。可以看出, 利用辽河环烷基润滑油馏分油可以研制出与国外芳烃油替代品理化性质相当的环保型橡胶填充油。

克拉玛依石化公司的环烷基环保橡胶填充油是重质环烷基馏分油, 粘度大, PCA 含量在 7%~8% 之间, 在对其进行特殊的工艺处理之后, 能试生产出 PCA 含量低于 3% 的高粘度橡胶填充油。

利用环烷烃对橡胶具有较好的相容性,它既能满足橡胶加工所需的良好相容性和易加工性能,又能符合环保要求。克拉玛依石化公司试生产的环烷型环保橡胶填充油的性质见表 5。

表 5 克拉玛依石化公司环烷型
环保橡胶填充油的理化性质

项 目	指 标	测试方法
运动粘度(100 °C)/(mm ² ·s ⁻¹)	18~21	GB/T 265
相对密度(20 °C)	0.915~0.935	SH/T 0604
闪点(开口)/°C	230~250	GB/T 3536
倾点/°C	-6.0	GB/T 3535
PCA 含量/%	<3	IP 346
苯胺点/°C	94~98	ASTM D611
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	<2	GB/T 264
碳型分析/%		ASTM D2140
C _A	7~10	
C _N	40~42	
C _P	48~50	

克拉玛依石化公司环烷型环保橡胶填充油具有如下特点:(1)PCA 含量符合欧盟 2005/69/EC 规定,安全无毒,无致癌危险;(2)保留了单、双环轻质芳烃和天然环烷烃结构,苯胺点适中,极性介于石蜡烃和芳香烃之间;(3)与 SBR 的相容性好,抗渗出,稳定性好;(4)优良的低温使用性能;(5)碳型分析芳烃含量可达 10%,该填充油适用于 SBR 和 BR 等,其填充的 SBR 和 BR 可满足高档子午线轮胎使用过程中非致癌物质排放的要求,兼顾高性能和绿色环保需求。

3.3 芳烃油替代品研发的展望

目前以石蜡基原油为原料的润滑油生产企业尚未有满足 MES 和 TDAE 标准的芳烃油替代品的研制报道。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。而且按 MES 和 TDAE 标准,环烷油的生产工艺不需要进行大的变动和调整。

4 建议

1. 增加芳烃油资源供应。随着合成橡胶的发展,国内芳烃油资源不足的问题日益突出。建议结合相关炼油企业生产情况,增加定点生产企业或提高现有炼油厂产量,满足橡胶生产企业需求。

2. 加快环保型芳烃油开发。使用环保芳烃油可以降低生产和使用橡胶制品过程中致癌的苯环物质带来的危害,是大势所趋。目前我国还不能自产环保芳烃油,进口油品价格既贵,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,降低多环芳烃含量,从而生产出符合欧盟法规要求的橡胶填充油。

3. 开发生产环烷油。目前橡胶填充用环烷油基本上由克拉玛依石化公司生产,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,建议尽快采取各种技改措施,提高装置的油品质量,增强市场竞争力。可考虑改变所炼制原油的品种,由炼制中间基原油改为炼制环烷基原油,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转化率。

参考文献:略

普利司通推出 M749 载重汽车和 公交汽车驱动轮胎

普利司通轮胎公司近日宣布,该公司推出一款载重汽车和公交汽车驱动轮胎——M749 轮胎。该款轮胎采用独特的配方和胎面花纹设计,在湿路面和干路面条件下具有良好的耐磨性能、制动/驱动性能、操纵性能和舒适性能,使用寿命较长。该款轮胎可安装在直径 17.5、19.5 和

22.5 英寸的轮辋上,其规格为:205/75R17.5, 215/75R17.5, 225/75R17.5, 235/75R17.5, 245/70R17.5, 265/70R17.5, 9.5R17.5, 245/70R19.5, 265/70R19.5, 285/70R19.5, 305/70R19.5, 12R22.5, 13R22.5, 275/70R22.5, 285/60R22.5, 295/60R22.5, 295/80R22.5, 305/70R22.5, 315/60R22.5, 315/70R22.5, 315/80R22.5 和 495/45R22.5。

罗永浩