

芳烃油替代品的研发和应用展望

孙井侠

(中油辽河石化公司研究所, 辽宁 盘锦 124002)

摘要: 欧盟颁布的环保指令 2005/69/EC 提出, 将于 2010 年 1 月 1 日起在轮胎和充油胶生产中全面禁用芳烃油等有毒橡胶油。芳烃油替代品的研发引起国内外轮胎生产商的高度关注。本文介绍了国外几种芳烃油替代品的研发情况及生产工艺, 国内橡胶填充油生产企业以及环保橡胶油的生产情况, 对国内芳烃油替代品的研发和应用前景进行了展望。

主题词: 芳烃油; 替代品; 研发; 环保; 应用

芳烃油具有与橡胶良好的相容性以及能够赋予轮胎良好的抗湿滑性等优越性能, 在国内外充油胶和轮胎企业得到广泛的应用, 但随着国外发达国家对其毒害性研究的深入, 芳烃油中含有致癌性多环芳烃, 会对人体和环境造成危害的问题已得到公众的认同。欧盟关于在轮胎生产中禁用芳烃油等有毒橡胶填充油的指令已于 2005 年年底出台, 将于 2010 年 1 月 1 日起在轮胎生产中全面禁止使用有毒橡胶油。因此, 充油胶和轮胎行业中所使用芳烃油的替代品的生产和应用引起了橡胶油生产企业和轮胎生产商的高度关注。

本文从介绍国外芳烃油替代品的研发情况入手, 结合国内橡胶填充油的生产资源和技术情况, 对国内芳烃油替代品的开发和应用前景进行了展望。

1 芳烃油替代品的基本特性要求

自瑞典 KEMI1994 年发布了芳烃油对环境的潜在危害性以来, 迫于公众对环境和人身健康高度关注的压力, 欧洲橡胶工业联合协会 (BLIO) 和国际合成橡胶生产者学会共同宣布将在轮胎中使用无毒性油类, 并确定了可替代油类的基本准则: (1) 替代品无致癌作用; (2) 保证供应; (3) 与通用橡胶相容, 对产品的性能无不良影响; (4) 有助于降低成本。在无致癌作用这一条中, 2005 年出台的欧盟指令 2005/69/EC 中明确了这一特性的限定条件为: (1) 根据 IP346 方法测定的多环芳族化合物 (PCA) 的含量必须小于 3%; (2) 苯并芘含量小于 1 ppm; (3) 8 种特定多环芳烃的总含量小于 10 ppm。

2 国外芳烃油替代品的研发情况

2.1 生产工艺及典型理化性质

目前, 在国外被研究和推荐较多的有三类产品。一是 TDAE(处理芳烃油), 二是 MES(亦称浅抽油), 三是 NAP(环烷油)。TDAE 是对原芳烃油再精制除去有毒多环芳烃后生产而成; MES 的生产工艺有两种, 一是由石蜡基原油馏分油浅度溶剂精制后再脱蜡精制而成, 一是由石蜡基原油馏分油采用加氢工艺浅度精制后脱蜡精制而成; 环烷油是由环烷基原油馏分油经溶剂精制或加氢精制工艺精制而成。表 1 列出了国外几种 DAE(芳烃油) 替代品的一些典型分析数据。

油品碳型分析中的 C_A 值和苯胺点的大小反映出油品中芳烃含量和极性化合物的多少, 也反映出与极性橡胶相容性的好坏。在油品分子量大小相近时, 芳烃和环烷烃含量高的油品苯胺点低。由表 1 可以看出, 在几种替代品中, TDAE 的 C_A 值为 19%, 数值最大; 苯胺点为 74℃, 数值最小, 因此最接近 DAE。从其闪点和倾点都较高看, 应是由石蜡基润滑油馏分溶剂精制抽出油精制而成。两种 MES 产品和 NYTEX820 的 C_A 值都为 12%, NAP 的 C_A 值也与其相差不多, 为 11%。可见国外环烷油和浅抽油的 C_A 值都在 12% 左右。从苯胺点看, 这几种替代品稍有区别, 在粘度相近的情况下, 加氢工艺生产的 MES 的数值比溶剂抽提工艺生产的 MES 的稍大。表中所列的 NAP 和 NYTEX820 都是环烷油, 但 NAP 的粘度和密度都比 NYTEX820 的大, 苯胺点却较低, 这可能是由于 NAP 不是加氢产品 (从其色度可以看出), 含有较多环烷烃的缘故。

表 1 国外 DAE 替代品的特性数据

分析项目	DAE	TDAE	NAP	MES ₁	MES ₂	NYTEX820	试验方法
颜色	D8 0	D8 0	5 5	2 0	7. 0	1 5	ASIM D 1500
密度 (15°C) / (kg·m ⁻³)	1002	939	938	909	910	921	ASIM D 4052
折射率 D ₂₀ ²⁰	1. 570	1. 520	1. 512	1. 501	1. 501	1. 505	ASIM D 1298
闪点 / °C	260	264	252	266	273	226	ASIM D 93
倾点 / °C	30	27	- 15	- 15	- 6	- 18	ASIM D 97
运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹)							ASIM D 445
40°C	1500	210	785	175	132	220	
100 °C	31 0	14 5	25 0	14. 2	12. 2	13 3	
粘重常数	0. 957	0. 880	0. 863	0. 840	0. 845	0. 854	ASIM D 2140
碳型分析 / %							ASIM D 2140
C _A	41	19	11	12	12	12	
C _N	31	23	43	30	32	—	
C _P	28	58	46	58	56	—	
硫质量分数	0. 040	0. 028	0. 010	0. 004	0. 018	0. 0006	ASIM D 2622
苯胺点 / °C	50	74	85	99	94	92	ASIM D 611
PCA / %	20 0	1 3	1 2	1. 4	0. 7	2 0	IP346
苯并芘 / (mg·kg ⁻¹)	25	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	Grimmer 分析

注: MES₁由加氢工艺生产而成, MES₂由溶剂精制工艺生产而成, NYTEX820 为尼纳斯公司加氢环烷油产品。

2.2 国外芳烃油替代品试制的胶料的性能

有关资料中介绍了将 TDAE NAP 和两种 MES 产品等几种替代候选油类以及目前轮胎胶料中使用的 DAE(芳烃油)用于无油乳聚丁苯橡胶(ESBR)的试验对比数据。MES NAP 硫化胶的性能如拉伸强度、定伸应力、硬度、弹性、磨耗等和 DAE 的非常相近, MES 胶料的撕裂强度稍低; DAE 试制的胶料 0 °C 时的 $\tan\delta$ 值较高, 表明其具有很好的湿路面抓着性能, 与之相比, MES 和 NAP 胶料 0 °C 时的 $\tan\delta$ 值较小; 但在表征轮胎低滚动阻力性能的 60 °C 下 $\tan\delta$ 值方面, NAP 和 MES 却比 DAE 稍占优势。

尼纳斯公司也将其环烷基油产品 NYTEX840 和 DAE TDAE MES 进行了对比应用试验, 同样发现使用这几种不同增塑剂的硫化胶的回弹性、磨耗、撕裂强度、邵尔 A 型硬度都十分接近。MES 和环烷油的结果几乎相同, DAE 略好, TDAE 居中。DAE 的拉伸强度较大, MES 和环烷油的略低一些。在湿附着力和滚动阻力方面, 不同增塑剂配方的橡胶表现出大致相同的湿附着力, MES 和环烷油制成的橡胶的滚动阻力较好。

综上所述, 国外研究表明, 芳烃油和各种代用品制得的胶料综合性能差别不大, 应用性能上的一些不足可以通过对橡胶配方适当优化后得到改进。

3 国内橡胶填充油生产情况

3.1 国内芳烃型橡胶填充油生产情况

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, 皆与下游用户协商后以企业标准生产。以环烷基原料生产芳烃型橡胶填充油的企业主要有三家, 大港石化公司、辽河石化公司和克拉玛依石化公司。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型橡胶油后, 其芳烃油产量也较少, 目前来看, 应以辽河石化的产量居多, 但从对其环保性能的初步评价结果看, 还不能满足欧盟的环保要求。

3.2 国内环烷型橡胶填充油生产情况

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 年代中期开始进行橡胶填充油产品的开发和应用研究, 由于原油性质和工艺上的差别, 已形成了各自不同的特色产品系列。

3.2.1 克拉玛依石化公司原料及产品性质

克拉玛依石化公司目前采用全氢型高压加氢工艺生产环烷基橡胶油, 其环烷基原料性质见表 2 产品性质见表 3。

表 2 克拉玛依环烷基馏分油典型数据

原料名称	减二线	减三线	减四线	试验方法
粘度/(mm ² ·s ⁻¹) 100℃	7.52	12.15	20.07	GB/T265
闪点(开)/℃	185	215	255	GB/T267
凝固点/℃	-29	-15	-5	GB/T510
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	7.3	7.1	5.4	GB/T264
碳型分析/%				ASTMD2140
C _A	12	11	12	
C _N	40	38	38	
C _P	48	51	50	

表 3 克拉玛依环烷基橡胶油典型值

项目	KN4006	KN4008	KN4010	试验方法
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				
40℃	52.6	109.0	166.1	GB/T265
100℃	5.92	8.85	10.50	GB/T265
闪点(开)/℃	188	200	215	GB/T3536
倾点/℃	-32	-27	-24	GB/T3535
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	894.4	899.5	905.2	GB/T1884
苯胺点/℃	95.0	>100	>100	GB/T262
折光率 N _D ²⁰	1.4870	1.4900	1.4920	ASTMD1747
粘重常数 VGC	0.843	0.838	0.841	ASTMD2501
碳型分析				
C _A /%	1	1	1	GB/T8029
C _N /%	50	50	50	
C _P /%	49	49	49	
PCA/%	1.0	1.0	1.0	P346

由表 2 可以看出, 克拉玛依石化公司环烷基润滑油馏分油的 C_A 值较低, 都在 12% 左右, 加工生产低芳烃含量的橡胶填充油比较容易。

从表 3 可以看出, 克拉玛依石化公司采用加氢工艺生产的环烷型橡胶填充油碳型中 C_A 值很低, 苯胺点较高, PCA 含量也仅为 1.0%, 说明其芳烃含量较低, 是一种较好的环保橡胶油。但由于其 C_A 值太低, 可能不能作为芳烃油的替代品用于轮胎的生产。

3.2.2 辽河石化公司原料及产品性质

辽河石化公司自 1996 年以来一直采用加氢脱酸—糠醛白土工艺生产环烷型橡胶填充油, 所用原料典型性质见表 4。由表 4 可以看出, 与克拉玛依环烷基原料相比, 辽河石化公司原料的 C_A 值高出近一倍, 说明其芳烃含量较高, 生产低芳烃含量橡胶填充油比较困难。

从表 5 可以看出, 辽河石化公司生产的普通环烷型橡胶填充油的 PCA 含量小于 3.0%, 同样满足环保要求。与克拉玛依橡胶填充油相比, 其 C_A 值较高, 在 7.0% ~ 9.0% 左右, 但与国外推荐

的 MES 及环烷油相比, 其 C_A 值仍然偏低。

表 4 辽河环烷基润滑油馏分油的性质

项目	减二线	减三线	减四线	试验方法
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	947.1	958.4	965.1	GB/T1884
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹) 100℃	9.65	21.53	34.90	GB/T265
闪点(开)/℃	217	232	252	GB/T3536
凝固点/℃	10	18	22	GB/T510
折光率 N _D ²⁰	1.5238	1.5296	1.5385	ASTMD1747
碳型分析/%				
C _A	22.4	22.0	26.2	GB/T8029
C _N	40.4	39.0	29.4	
C _P	37.2	39.0	44.4	

表 5 辽河石化普通环烷型橡胶填充油的性质

项目	6#	10#	18#	试验方法
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	905.9	922.1	935.1	GB/T1884
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹) 100℃	5.50	8.56	17.89	GB/T265
闪点(开)/℃	217	232	252	GB/T3536
凝固点/℃	10	14	20	GB/T510
折光率 N _D ²⁰	1.4973	1.5022	1.5093	ASTMD1747
VGC	0.8884	0.8671	0.8655	GB/T8029
苯胺点/℃	81.0	88.0	91.0	G/B/T262
碳型分析/%				GB/T8029
C _A	9.4	7.0	7.4	
C _N	43.2	52.40	50.0	
C _P	47.4	40.6	42.6	
PCA/%	2.2	2.3	1.8	P346

在实验室以辽河环烷基润滑油馏分油为原料进行了高 C_A 值环保型橡胶填充油的试制, 研制过程中尽量保留与橡胶相容性好的环烷烃和芳烃, 去除有毒多环芳烃。

实验室试制了 3 种粘度牌号的环保橡胶填充油, 其分析结果见表 6。

表 6 实验室研制的辽河环保油的理化性质

项目	1#	2#	3#	试验方法
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	934.9	942.8	936.8	GB/T1884
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				GB/T265
40℃	238.4	599.0	688.3	
100℃	12.8	18.4	23.8	
闪点(开)/℃	217	232	252	GB/T3536
凝固点/℃	12	18	22	GB/T510
折光率 N _D ²⁰	1.5121	1.5159	1.5152	ASTMD1747
粘重常数 VGC	0.8788	0.8747	0.8607	GB/T8029
苯胺点/℃	86.0	87.0	87.6	G/B/T262
碳型分析/%				GB/T8029
C _A	13.0	13.0	13.0	
C _N	45.0	46.0	39.0	
C _P	42.0	41.0	48.0	
PCA/%	2.8	2.7	2.7	P346

从表 6看,以辽河石化公司环烷基润滑油馏分油试制的 3种环烷型橡胶填充油 PCA含量都满足不大于 3.0%的环保要求,且 C_A值都为 13.0%,达到甚至超过了国外 MES和环烷油的芳烃含量的水平。由此可以看出,以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。

4 国内外芳烃油替代品应用展望

4.1 国外芳烃油替代品生产及需求情况

在欧洲, BLIC/ IISRP研究机构在 1998年的总结报告中指出,只有 MES或 TDAE满足芳香油替代品的所有要求。

从 MES的生产工艺看, MES的生产需要重馏分原料,而石蜡基油重馏分的产率较低,它会与润滑油产品中使用的重中性基础油争夺原料。另外,由于 MES的生产需要在生产常规重中性基础油基础上增加资金投入,得到的蜡产品也不如石蜡或微晶蜡理想,因此它的代用成本较高。 TDAE的产率只有 30%~40%(体积比),再加上增加的加工和资金投入, TDAE的生产成本也比传统芳烃油高。由此可见, MES和 TDAE都已不具备原芳烃油价位较低的优势。而且其产量也受到原料来源及性质的限制。

在美国,石蜡基原油主要用于生产内燃机润滑油,此外,随着对 II类、II类超高粘度指数的基础油需求量的增加,使得传统抽提装置大部分被加氢处理装置代替,芳烃油的产量已经很少。另外美国拥有环烷基原油资源,因此 TDAE和 MES在美国的产量应很少。芳烃油替代品应以环烷油为主,但未见其研发报道。从需求量看,欧洲的报告指出轮胎用无毒橡胶油的市场年需求量为 20万~25万 t,美国市场需求量与其基本相同。全球轮胎操作油市场年需求量可达到 75万 t。从 NPRA公布的关于美国环烷基润滑油装置生产能力的数据看,每年生产 20万 t处理重环烷油是不大可能的。因此国外无毒橡胶油的需求应存在缺口。

4.2 国内芳烃油替代品研发展望

随着国际知名轮胎企业在国内投资的增大,国内大型企业子午线轮胎出口量的增加以及发展环境友好的绿色环保产品的趋势,代替芳烃油作为填充剂应用于充油胶和轮胎生产的环保橡胶油

必将引起极大的关注,其需求量也相当可观。

目前以石蜡基原油为原料的润滑油生产企业尚无 MES及 TDAE的研制报道,橡胶油的生产企业主要以环烷基原油为原料,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 TDAE和 MES相比,环烷油的生产不需要大的工艺变动和调整,因此,在生产成本和推广应用上也具有一定优势。国内环烷油生产企业,尤其是像辽河石化公司这样拥有高芳烃含量环烷基资源的企业应加紧与下游用户的合作,开发满足国内充油胶和轮胎生产需要的芳烃油替代品。

5 结语

1. 欧盟环保法令的出台使得芳烃油替代品的研发工作势在必行。
2. 国外芳烃油替代品存在生产成本高, 供应、产量不足的问题。
3. 国内芳烃油替代品的开发尚是空白, 但具有以环烷基原油开发芳烃油替代品的资源优势和技术优势, 应加紧相关研发工作。

(上接第 4页)

5 莱茵化学技术解决方案

1. 二硫代磷酸锌盐 NR汽车减震件, 改善抗硫化返原, 降低成品动态生热, 提高使用寿命;
- 2 环保型 EPDM汽车密封条硫化体系快速硫化、无彩虹表面、降低废品, 提高耐热性能;
- 3 白炭黑轮胎胶料加工助剂及耐热抗硫化返原硫化体系, 降低动态生热, 改善动态力学性能;
- 4 AEM或 ACM橡胶加工稳定性和防粘组合体系, 稳定储存门尼粘度, 改善脱模;
- 5 CR CSM CPE非 ETU 非过氧化物硫化体系, 无毒, 改善抗撕裂强度;
- 6 EPDM CR动力传动胶带增强用预分散芳纶短纤维, 改善动态性能, 延长使用寿命;
- 7 ECO胶料无铅环保硫化组合体系, 优良物理力学性能且不伤害耐热性;
- 8 二烯烃橡胶用无锌加工助剂莱茵散 43 可改善炭黑分散; 而无致癌性 PAHs加工助剂莱茵新 TT 100或莱茵新 260 可部分代替芳烃油改善加工性能。

(完)