

辽河环保橡胶油系列产品的开发和应用

孙井侠, 年成春, 张 戢, 吴 冰, 董克学, 周海英

(中国石油辽河石化分公司, 辽宁 盘锦 124002)

摘要:介绍中国石油辽河石化分公司利用辽河油田环烷基原油开发的环保橡胶油产品的理化性质和应用情况,并与国外同类产品进行对比。辽河油田环烷基原油馏分油的环烷烃和芳烃含量较高,是制备环保橡胶油的理想原料;采用加氢-糠醛组合精制工艺生产的SBR1778和SBR1778E专用环保橡胶油得到良好应用,NAP10,NAP14和AP19环保橡胶油的理化性质与国外同类产品相当,其在子午线轮胎中应用效果良好。

关键词:橡胶油;环保;环烷基原油;充油丁苯橡胶;子午线轮胎

中图分类号:TQ330.38⁺4 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)11-17-04

环烷基原油是一种比较稀少的原油资源。环烷基原油具有环烷烃含量高、凝固点低、溶解性好等特点,是生产橡胶油的优选原料。辽河油田低凝固点环烷基原油年产量在200万t以上,由油田特定管道输送至中国石油辽河石化分公司(简称辽河石化)加工。为合理利用辽河油田丰富的环烷基原油资源,开发高附加值环烷基特色的产品,辽河石化自1996年以来一直把橡胶油作为辽河油田环烷基原油特色产品进行开发,经过不懈努力,辽河石化已成功开发了充油丁苯橡胶SBR1712, SBR1778, SBR1714填充油和热塑性弹性体以及轮胎胶料增塑剂等产品,其中芳烃型橡胶油芳烃含量高、与橡胶相容性好,在充油丁苯橡胶生产企业和轮胎生产企业应用良好,显示了辽河油田环烷基原油在开发橡胶油方面的优势。

辽河石化目前橡胶油年产量为15万~20万t。为满足欧盟有关多环芳烃(PAHs)限制2005/69/EC指令,辽河石化建立了稠环芳烃(PCA)的IP346检测体系,可对生产的橡胶油环保指标进行全面评价。辽河石化已开发出SBR1778和SBR1778E专用环保橡胶油以及NAP10, NAP14和AP19环保橡胶油。这些产品的环保性能够通过世界权威检测部门SGS和BIU的认证,其中SBR1778和SBR1778E专用环保橡胶油以及NAP10

和AP19环保橡胶油实现了批量生产,为满足国内橡胶油的市场需求做出了贡献。

1 辽河油田环烷基原油馏分油特点

环烷基原油的共同特点是饱和烃含量低,环烷烃含量高,表现为粘温性能较差,不宜生产对粘温性能要求较高的内燃机油。而不同的环烷基原油又会由于产地和形成地质条件的不同而在内在性质差异明显。辽河油田环烷基原油馏分油的理化性质见表1(C_A , C_N 和 C_P 分别为芳碳率、环烷碳率和链烷碳率)。

从表1可以看出,辽河油田环烷基原油馏分油

表1 辽河油田环烷基原油馏分油的理化性质

项 目	常二线	常三线	减二线	减三线
密度(20℃)/ ($Mg \cdot m^{-3}$)	0.908 4	0.935 3	0.956 3	0.964 1
运动粘度/($mm^2 \cdot s^{-1}$)				
40℃	10.04	75.63	290.53	1 760.90
100℃	2.56	6.68	10.99	25.80
凝固点/℃	-15.0	8.0	10.0	13.0
酸值/[$mg(KOH) \cdot g^{-1}$]	2.70	4.92	4.37	3.41
闪点(开)/℃	148	182	204	237
折光率 n_D^{20}	1.499 1	1.519 4	1.531 5	1.533 0
硫质量分数 $\times 10^3$	1.973 1	2.575 6	2.501 3	2.055 9
氮质量分数 $\times 10^3$	0.447 8	1.538 7	2.292 6	2.073 9
粘重常数	0.881 9	0.888 7	0.901 7	0.894 5
碳型分布/%				
C_A	17.0	22.9	26.5	23.0
C_N	44.5	40.5	39.0	39.5
C_P	38.5	36.6	34.5	37.5

作者简介:孙井侠(1968—),女,江苏徐州人,中国石油辽河石化分公司高级工程师,学士,主要从事润滑油工艺研究及产品开发工作。

芳烃含量较高,其 C_A 值几乎是国内其他环烷基馏分油的2倍,因此使用辽河油田环烷基原油馏分油研制 C_A 值较小的橡胶油时,需要提高精制程度。

但轮胎胶料和深色充油橡胶要求橡胶油在符合环保要求的情况下,尽可能有较高的芳烃含量,以保证其与橡胶良好的相容性。辽河油田环烷基原油馏分油的性质正好符合了这种要求,因此辽河油田环烷基原油馏分油应是研制具有较高芳烃含量环保型橡胶油的理想原料。

2 辽河石化橡胶油生产装置及生产工艺

辽河石化橡胶油生产工艺为:常减压蒸馏→加氢脱酸→糠醛精制→液相脱氮→白土补充精制。生产装置由蒸馏装置、加氢脱酸装置、糠醛白土精制装置构成。蒸馏装置主要用于加工辽河油田环烷基原油;加氢脱酸装置处理能力为 $30\text{万 t}\cdot\text{a}^{-1}$;糠醛白土精制装置加工能力为 $25\text{万 t}\cdot\text{a}^{-1}$,该装置全部采用分散式控制系统(DCS)仪表集中控制操作系统,并于1996年一次试车成功。为适应辽河油田环烷基原油的加工需求,糠醛白土精制装置在2000年之后进行了多次改造,尤其是针对高芳烃环保橡胶油的生产需求,在实验室开发的具有自主知识产权技术基础上,对装置精制系统及其配套工艺设备进行了比较全面的适应性改造,改造后的装置对加工各种油品的适应能力逐步提高,装置运行周期不断延长、技术水平和自动化水平不断提高,在国内同类装置中已处于先进水平。

3 辽河石化环保橡胶油系列产品的研发和应用

3.1 SBR1778和SBR1778E专用环保橡胶油

SBR1778专用环保橡胶油是在SBR1778生产过程中加入,用以降低成本、改善橡胶加工性能的特种工艺油。理想的SBR1778专用环保橡胶填充油不仅要求油品的颜色浅、非污染,还应具有与橡胶相容性好、挥发性小、加工性能和操作性能良好、对硫化胶无不良影响的特点。辽河石化在2004年前后与中国石化齐鲁石化公司合作,成功地开发出了满足其生产技术要求SBR1778专用环保橡胶油并实现了工业化应用。

2005/69/EC环保指令对橡胶油中的有毒PAHs进行管控,规定出口到欧盟的橡胶油及其充油橡胶和轮胎的8种PAHs含量小于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,苯并(a)芘含量小于 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时对充油橡胶生产过程中的其他助剂也提出了环保要求。中国石油兰州石化公司(简称兰州石化)基于环保充油橡胶用户的要求,开发出了全面使用环保助剂的SBR1778E,迫切需要能够满足SBR1778E技术要求的环保橡胶油。

辽河石化在以往开发SBR1778专用环保橡胶油的基础上,结合SBR1778E的环保及技术要求,通过与中国石油兰州化工研究中心合作,成功完成了环保充油SBR1778E的实验室研发,并在兰州石化工业装置上进行了批量生产,工业化产品各项指标和环保指标均达到设计要求,填补了国内环保SBR1778E的空白。

辽河石化SBR1778E专用环保橡胶油在保证色度良好,硫、氮杂质含量更低的情况下,保留了较高的环烷烃含量和适度的芳烃含量,与橡胶具有优良的相容性,PAHs含量满足欧盟环保法规要求,环保指标通过了SGS和BIU的检测认证,目前该产品已经实现稳定生产和供应。

SBR1778E专用环保橡胶油的理化性质见表2。

表2 SBR1778E专用环保橡胶油的理化性质

项 目	批 次		指 标
	201101	201102	
色度	≤1.0	≤1.0	≤1.0
运动粘度/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)			
40℃	94.27	94.79	
100℃	8.15	8.01	7~13
闪点(开)/℃	202	205	200
折光率 n_D^{20}	1.5007	1.5009	
PCA质量分数 $\times 10^2$	1.02	1.22	≤3.0
苯并(a)芘含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	未测出	未测出	≤1
8种PAHs含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	未测出	未测出	≤10
粘重常数	0.8555	0.8559	
碳型分布/%			
C_A	10.4	10.8	7~13
C_N	40.1	39.7	
C_P	49.5	49.5	

3.2 NAP10和NAP14环保橡胶油

3.2.1 理化性质

随着高芳烃油对环境引发的潜在毒性被研究论证,高芳烃油已不能继续用于出口环保轮胎和充油橡胶的生产,欧洲的许多橡胶油生产企业注重研发高芳烃油的替代品,除了环保芳烃油(TDAE)产品外,浅度溶剂抽提油(MES)和环烷油由于保留了适量的芳烃,在取代芳烃油应用于

轮胎生产中也取得了较好的效果。辽河石化利用辽河油田环烷基原油中重质馏分油芳烃含量较高的特点,选择加氢精制和溶剂精制的联合精制路线,通过优化调整精制工艺参数,研制出了能够满足环保轮胎要求的NAP10和NAP14环保橡胶油。

辽河石化NAP10和NAP14环保橡胶油与国外同类产品的理化性质对比见表3。

从表3可以看出,以辽河油田环烷基原油馏分

表3 辽河石化NAP10和NAP14橡胶油与国外同类产品的理化性质对比

项 目	辽河石化环保橡胶油		国外环保橡胶油	
	NAP10	NAP14	NYTEX840	NYTEX 832
密度(15℃)/(Mg·m ⁻³)	0.942 9	0.942 1	0.924 0	0.921 0
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	18.82	19.21	18.50	13.30
苯胺点/℃	89	85	96	92
闪点(开)/℃	230	224	248	226
折光率n _D ²⁰	1.515 0	1.516 5	1.508 0	1.505 0
PCA质量分数×10 ²	2.1	2.5	<3.0	2.0
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	未测出	<10	<10	<10
碳型分布/%				
C _A	12.2	14.1	13.0	12.0
C _N	47.4	42.9		
C _P	40.4	43.0		

油为原料制备的NAP10和NAP14环保橡胶油的PCA和8种PAHs含量均满足环保要求,C_A值大于12%,理化性质达到甚至某些指标超过国外环烷油。

3.2.2 在轮胎中的应用

辽河石化NAP10环保橡胶油在2010年实现了工业化生产。为考察其在轮胎中的应用效果,先后在北京橡胶工业研究设计院进行了多次子午线轮胎胎面胶和胎侧胶应用试验,并与国外TDAE进行了对比。结果表明,与添加TDAE的胶料相比,添加辽河石化NAP10环保橡胶油的胶料混炼工艺性能、硫化特性和主要物理性能相近。在取得以上试验结果的基础上,辽河石化在青岛黄海橡胶股份有限公司(简称黄海公司)进行了225/45ZR17轮胎试制,结果见表4。

从表4可以看出,胎面胶使用辽河石化NAP10环保橡胶油制备的试验轮胎强度性能、耐久性能、高速性能、脱圈阻力和滚动阻力与黄海公司生产轮胎相当。

在取得以上良好应用效果的基础上,辽河石化对NAP10环保橡胶油进行了推广应用,目前已在山东和安徽等多家轮胎企业实现批量供应,其

表4 辽河石化NAP10环保橡胶油用于胎面胶试制成品轮胎性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
强度性能试验	触及轮辋未穿	触及轮辋未穿
耐久性能试验累计行驶时间/h	34	34
高速性能试验最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	270	270
脱圈阻力/N	11 135	11 138
滚动阻力指数	10.15	10.45

使用性能获得用户认可。

3.3 AP19环保橡胶油的研发和应用

在取代芳烃油的环保橡胶油中,TDAE综合性能最佳,对生产技术要求也最高。辽河石化自2005年着手开发此类产品,在实验室利用辽河油田环烷基原油馏分油先试制出了C_A值在15%以上的高芳烃环保橡胶油,之后又逐步提高产品C_A值和收率,最终试制出了C_A值为20%、与国外先进水平相当的AP19高芳烃环保橡胶油,在高芳烃环保橡胶油开发和生产上取得较大突破,已经形成了具有自主知识产权的多项专利技术。

AP19橡胶油工业产品与国外同类产品的理化性质对比见表5。

表5 AP19环保橡胶油与国外同类橡胶油理化性质对比

项 目	辽河石化产品		国外同类产品	
	AP19-2	AP19-1	VIVATEC500	VIVATEC700
密度(15℃)/(Mg·m ⁻³)	0.951 4	0.953 6	0.942 0	0.948 0
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	17.8	10.39	19.6	29.0
苯胺点/℃	71	60	68	87
闪点/℃	238	203	271	250
折光率n _D ²⁰	1.524 4	1.522 0	1.528 1	1.523 0
PCA质量分数×10 ²	2.5	2.0	2.6	2.8
苯并(a)芘含量/(mg·kg ⁻¹)	未测出	未测出		
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	1.1	1.1		
碳型分布/%				
C _A	20.3	20.0	25	20
C _N	38.5	47.6	31	34
C _P	41.2	32.4	44	46

从表5可以看出,由辽河油田环烷基原油馏分油研制的AP19环保橡胶油运动粘度较低,PCA、苯并(a)芘和8种PAHs含量均满足欧盟环保标准要求,是一种优质的环保橡胶油。

4 结语

(1) 辽河油田环烷基原油馏分油环烷烃、芳烃

含量较高,是研制环保橡胶油的理想原料。

(2) 辽河石化利用辽河油田环烷基原油资源,采用加氢-糠醛组合精制工艺生产的SBR1778和SBR1778E专用环保橡胶油以及NAP10,NAP14和AP19环保橡胶油的理化性质与国外同类产品相当,在环保充油SBR和子午线轮胎生产中应用效果良好。

收稿日期:2016-07-04

Development and Application of Environmentally Friendly Rubber Oil Products

SUN Jingxia, NIAN Chengchun, ZHANG Jian, WU Bing, DONG Kexue, ZHOU Haiying

(CNPC Liaohe Petrochemical Company, Panjin 124002, China)

Abstract: This paper presents the physical and chemical properties and application of environmentally friendly rubber oils produced using naphthenic crude oil from Liaohe Oilfield by CNPC Liaohe Petrochemical Company, and compares them with similar foreign products. The naphthenic and aromatics content of the naphthenic crude distillate from Liaohe Oilfield is high which makes it an ideal raw material for the preparation of environmentally friendly rubber oil. SBR1778 and SBR1778E environmentally friendly rubber oil which are produced by hydrogenation-furfural refining process are now widely used. NAP10, NAP14 and AP19 environmentally friendly rubber oil show similar physical and chemical properties as foreign products and are well applied in radial tires.

Key words: rubber oil; environmentally friendly; naphthenic crude oil; oil-extended styrene butadiene rubber; radial tire

卡博特组建气相法白炭黑合资企业

中图分类号:TQ330.38⁺3 文献标志码:D

卡博特中国(上海)公司与内蒙古乌海恒业昌有机硅有限公司(HYC)组建了合资企业,将投资6 000万美元在乌海建设年产8 000 t气相法白炭黑生产装置。卡博特持有合资公司的80%股份,

HYC持有20%股份。新装置预计从2017年初开始建设,2019年建成。该项目将使卡博特满足气相法白炭黑市场不断增长的需求。

目前卡博特在我国上海、邢台、江西和天津拥有4个生产基地。乌海气相法白炭黑生产装置将成为卡博特在全球的第7套气相法白炭黑生产装置。

(钱伯章)