

环烷基减三线馏分油生产橡胶增塑剂的工艺研究

张翠贞, 焦祖凯, 薛洪健, 许海龙

[中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司, 山东 青岛 266500]

摘要:以环烷基减三线馏分油为原料,采用高压加氢工艺制备橡胶增塑剂。结果表明,环烷基减三线馏分油经过高压加氢工艺制备的增塑剂A的性质符合GB/T 33322—2016中芳香基矿物油A1220的指标要求,经过高压加氢精制-临氢降凝工艺和贵金属补充精制工艺制备的增塑剂B的性质符合HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016的指标要求。

关键词:环烷基减三线馏分油;橡胶增塑剂;高压加氢工艺;临氢降凝工艺;贵金属补充精制工艺

中图分类号:TQ330.38^{†4}

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2020)05-0381-03

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0381



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

为了提高胶料的弹性、柔韧性和加工性能,通常添加矿物性增塑剂。我国分别于2017年4月1日和7月1日发布实施了HG/T 5085—2016《橡胶增塑剂 环烷基矿物油》和GB/T 33322—2016《橡胶增塑剂 芳香基矿物油》。通过制定标准,规范了橡胶增塑剂市场,为行业先行者提供了进一步发展的契机。

近年来,中国石油天然气集团有限公司、中国石油化工集团有限公司和中国海洋石油集团有限公司(简称中海油)等企业利用环烷基资源(具有凝点低、芳烃和环烷烃含量高、无需脱蜡、低温流动性好等特点)进行橡胶增塑剂的开发和生产。国内橡胶增塑剂的加工工艺主要是全加氢工艺和加氢-溶剂精制组合工艺^[1-8]。

本工作以中海油环烷基减三线馏分油为原料,采用高压加氢工艺制备符合标准要求的橡胶增塑剂(以下简称增塑剂)。

1 实验

1.1 原料油

环烷基减三线馏分油,取自中海油某炼油厂的常减压蒸馏装置。其主要性质见表1,表中 C_A 、 C_N 和 C_P 分别为芳烃、环烷烃和链烷烃的含量,

作者简介:张翠贞(1984—),女,山东广饶人,中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司高级工程师,硕士,主要从事润滑油生产工艺管理及新产品开发工作。

E-mail:zhangczh@cnooc.com.cn

表1 环烷基减三线馏分油的主要性质

项 目	实测值	测试标准
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	0.945 3	SH/T 0604—2000
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	20.99	GB/T 265—1998
酸值(以KOH计)/(mg·g ⁻¹)	2.34	GB/T 7304—2014
凝固点/℃	-8	GB/T 510—2018
开口闪点/℃	250	GB/T 3536—2008
硫质量分数×10 ²	0.25	GB/T 11140—2007
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	1 890	SH/T 0657—2007
BaP含量/(mg·kg ⁻¹)	5.9	EPA 8270D—2014
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	105.9	EPA 8270D—2014
碳型分布/%		ASTM D 2140—2008
C_A	20.3	
C_N	33.1	
C_P	46.6	

PAHs为多环芳烃,BaP为苯并(a)芘。

1.2 主要设备和仪器

400 mL固定床加氢试验装置,迈瑞尔(上海)有限公司产品;1 kg·h⁻¹溶剂精制装置,沈阳施博达仪器有限公司产品;CANNON CAV-2100型运动粘度测定仪,美国凯能仪器公司产品;PHO-TON硫含量分析仪和氮含量分析仪,美国PHOTONLAB公司产品;HFP370型开口闪点测定仪,德国HERZOG公司产品;倾点仪,法国ISL公司产品;PFX-i系列赛博特色度仪,德国Lovibond公司产品;JSB0902型紫外光安定性测定仪和JSQ3201型热安定性测定仪,湖南津市石油化工仪器有限公司产品。

1.3 生产工艺

原料油经过高压加氢工艺脱除PAHs,制备符

合GB/T 33322—2016中芳香基矿物油A1220性能要求的增塑剂A;原料油经过三段高压加氢工艺[高压加氢精制(脱硫、脱氮、脱芳烃)-临氢降凝工艺和贵金属补充精制]制备符合HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016性能要求的增塑剂B。

两种增塑剂的生产工艺流程如图1所示。

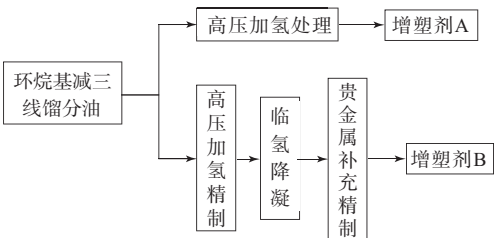


图1 两种增塑剂的生产工艺流程

2 结果与讨论

2.1 高压加氢工艺

齐邦峰等^[9]在反应温度为340 ℃、体积空速为0.5 h⁻¹、氢油体积比为1 000 : 1的条件下以不同氢分压对环烷基减压馏分油的8种PAHs进行加氢脱除试验,结果表明空间位阻较大的BaP和苯并(e)芘(BeP)受氢分压影响较大,经低、中压加氢难以脱除。因此本工作以高压加氢工艺,采用市售加氢处理催化剂,研究在反应压力、体积空速和氢油体积比固定的条件下反应温度对环烷基减三线馏分油加氢生成增塑剂A的PAHs和稠环芳烃油(PCA)含量的影响,结果见表2。

表2 反应温度对环烷基减三线馏分油加氢生成增塑剂A的PAHs和PCA含量的影响

项 目	反应温度/℃				
	300	310	320	330	340
8种PAHs含量/ (mg · kg ⁻¹)	13.9	7.6	2.1	0.9	0.5
PCA质量分数×10 ²	6.1	5.2	3.4	2.3	2.0

从表2可以看出,随着反应温度的升高,增塑剂A的PAHs和PCA含量均呈减小趋势。

增塑剂A的主要性质见表3。从表1和3可以看出,与环烷基减三线馏分油相比,增塑剂A的PAHs含量明显减小,C_A减小,C_N增大,但两者之和变化很小,即高压加氢工艺保持了环烷基油的特性,保证了增塑剂A与橡胶的相容性,增塑剂A的性能满

表3 增塑剂A的主要性质

项 目	增塑剂A	参比样 ^[8]	芳香基矿物油A1220指标 ^[1]
密度(20 ℃)/(Mg · m ⁻³)	0.933 2		
运动粘度(100 ℃)/ (mm ² · s ⁻¹)	18.13	23.30	16~26
开口闪点/℃	252	241	≥210
倾点/℃	-6		≤15
硫含量/(mg · kg ⁻¹)	416.7		
BaP含量/(mg · kg ⁻¹)	<0.5	0.2	≤1
8种PAHs总含量/(mg · kg ⁻¹)	0.9	6.8	≤10
碳型分布/%			
C _A	12.6	10.0	≥12
C _N	40.1	35.5	
C _P	47.3	54.5	

注:1)GB/T 33322—2016。

足GB/T 33322—2016中芳香基矿物油A1220的指标要求。此外,增塑剂A的C_A和C_N均大于参比样,即与橡胶的相容性更好。

2.2 三段高压加氢工艺

2.2.1 高压加氢精制-临氢降凝工艺

高压加氢精制工艺主要是对环烷基减压馏分油进行脱硫、脱氮及脱芳烃,用于制备硫含量小于10 mg · kg⁻¹、氮含量小于2 mg · kg⁻¹的加氢生成油;临氢降凝工艺是通过裂解反应降低生成油的倾点,确保目标产品满足HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016的指标要求。

以环烷基减三线馏分油为原料,采用市售催化剂,在高压加氢精制段和临氢降凝段的反应压力均为15 MPa、氢油体积比均为1 000 : 1、体积空速分别为0.5和1.0 h⁻¹的条件下反应温度对加氢生成油目标馏分收率和氮含量的影响见表4。

从表4可以看出,随着反应温度的升高,生成油的氮含量大幅减小,倾点明显降低。当高压加

表4 反应温度对环烷基减压馏分油加氢生成油目标馏分收率和氮含量的影响

项 目	试验条件			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
反应温度/℃				
高压加氢精制段	355	360	365	365
临氢降凝段	350	350	360	365
目标馏分收率 (≥420 ℃)/%	88.92	85.24	82.77	81.51
氮含量/(mg · kg ⁻¹)	49.8	11.2	1.9	1.5
倾点/℃	-6	-6	-12	-15

氢精制段反应温度升至365℃和临氢降凝段反应温度升至360℃时,生成油的氮含量达到贵金属催化剂的进料要求(小于 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),倾点为 -12°C ,满足HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016的指标要求(倾点低于 -10°C)。

2.2.2 贵金属补充精制工艺

贵金属补充精制工艺是为了进一步饱和生成油中的烯烃、芳烃等不饱和烃,以提高目标产物的光热稳定性。

采用3[#]试验条件的生成油经蒸馏后得到的馏分油($\geq 420^\circ\text{C}$)为原料,进行贵金属补充精制,工艺条件如下:氢分压 15 MPa,反应温度 240℃,体积空速 1.0 h^{-1} ,氢油体积比 500:1,制备的增塑剂B的主要性质见表5。

表5 增塑剂B的主要性质

项 目	实测值	环烷基矿物油 N4016指标 ¹⁾
收率(相对于减三线馏分油)/%	82.10	
密度(20℃)/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.916 2	
运动粘度(100℃)/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	15.77	15~17
开口闪点/℃	224	≥ 220
倾点/℃	-15	≤ -10
赛博特色度	$> +30$	$\geq +20$
紫外光稳定性/赛氏号	+16	$\geq +5$
热稳定性/赛氏号	+20	$\geq +10$
硫含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.1	≤ 10
氮含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.8	≤ 10
水分含量	痕迹	痕迹
碳型分布/%		
C_A	0	≤ 1
C_N	54.1	≥ 40
C_P	45.9	

注:1)HG/T 5085—2016。

从表5可以看出,采用环烷基减三线馏分油通过高压加氢精制-临氢降凝工艺和贵金属补充精制工艺制备的增塑剂B的收率较高, C_A 为0, C_N 较大,且赛博特色度及紫外光稳定性和热稳定性均

超过HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016的指标要求。

3 结论

(1)中海油环烷基减三线馏分油的 C_A 和 C_N 较大,是优良的橡胶增塑剂生产原料油。

(2)中海油环烷基减三线馏分油经过高压加氢工艺制备的增塑剂A的性质符合GB/T 3332—2016中芳香基矿物油A1220的指标要求,且 C_A 和 C_N 之和高达52.7%,品质优异。

(3)中海油环烷基减三线馏分油通过高压加氢精制-临氢降凝工艺和贵金属补充精制工艺制备的增塑剂B的性质符合HG/T 5085—2016中环烷基矿物油N4016的指标要求,具有良好的使用性能。

参考文献:

- [1] 于恩强,付玉娥,马景光,等. 国内环保轮胎橡胶油产品与市场现状[J]. 润滑油,2012,27(1):12-17.
- [2] 付玉娥,孙元碧,陈宏. 国产环保橡胶油在胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(4):230-234.
- [3] 刘怀兰. 环保橡胶油的开发与研究进展[J]. 中国化工贸易,2015,21(3):101-102.
- [4] 田义斌,张翠侦,马莉莉,等. 环烷基减三线馏分油生产环保橡胶油工艺研究[J]. 石油炼制与化工,2017,48(6):69-73.
- [5] 杨新华,吕贞,藏明虹,等. 环保橡胶软化剂NAP10在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2012,59(12):725-728.
- [6] 孙井侠,黄鹤,刘海澄. 轮胎用环境友好型橡胶填充油的研究开发[J]. 橡胶科技市场,2007,5(9):13-15.
- [7] 王玉章,吴艳萍,施昌智,等. 环保型芳烃橡胶填充油抽提工艺开发与工业应用[J]. 石油炼制与化工,2011,42(7):1-4.
- [8] 杨新华,吕贞,蔡烈奎,等. NAP10环保轮胎橡胶油的开发及应用[C]. 中国汽车工程学会燃料与润滑油分会第十四届年会论文集. 兰州:中国汽车工程协会,2010:186-190.
- [9] 齐邦峰,宋君辉. 环烷基减压馏分油加氢脱除8种多环芳烃的研究[J]. 石油化工高等学校学报,2017,30(5):15-22.

收稿日期:2019-11-25

朗盛亚太应用开发中心落户上海化工区
2020年3月19日,朗盛集团在线举行“质善稳进·臻启未来”2019年财报发布会,正式宣布朗盛集团亚太应用开发中心(AADC)落户上海化工区。

朗盛集团亚太区总裁钱明诚表示,尽管全球经济形势严峻,朗盛集团将继续推动亚太应用开

发中心以及综合生产基地项目在上海化工区的落地。自2019年11月,上海化工区与朗盛集团签署应用开发中心合作意向以来,双方团队始终保持高频率的交流合作,化工区凭借与朗盛集团高度契合的发展理念、完善的配套条件和高效专业的服务能力,赢得了朗盛集团的青睐与信任。

(摘自《中国化工报》,2020-03-31)