

全氢法高压加氢工艺 生产优质环烷基橡胶油产品

尹 宏

(中国石油克拉玛依石化分公司 新疆 834000)

摘要:中国石油克拉玛依石化分公司利用独特的环烷基稠油资源,采用全氢法生产的优质环烷基橡胶油可用于多种橡胶加工工艺过程,提供良好的使用性能,并向橡胶加工企业相关的技术支持与特定产品的联合开发。

近年来,我国橡胶制品业发展迅速,各种橡胶制品产量都有大幅度增长,自行车胎、胶鞋和再生胶产量均居世界首位。轮胎制造业是我国合成橡胶的最大消费用户,其产值和生胶耗量均占橡胶制品业的 50% 左右。预测,近期内轮胎产量可能以每年 7% 的速度继续增长,2005 年轮胎制造业约需各种合成橡胶 130 万 t。胶鞋制造业也是合成橡胶的重要消费领域,到 2005 年我国橡胶制品制造业预计需要合成橡胶 240 万 t。

在早期的橡胶工业中,由于橡胶填充油的性能不稳定,一直被作为低档的橡胶软化剂。随着合成橡胶工业的发展,对橡胶加工油的需求也迅速增加。根据各种橡胶制品的性能和用途不同,与其配合的填充油用量和品种都有较大的差别。一般来讲,轮胎等有色橡胶制品中主要使用芳烃型填充油。近年来,透明、浅色及彩色橡胶制品的需求增长较快,要求其具有较好的质量和外观,具有更好的抗氧化性和抗褪色性能,尤其是高档产品,需要使用白色橡胶填充油。由于国内基本不生产,目前橡胶制品生产企业一般使用进口的白油。根据橡胶制造行业的特点和要求专门生产的橡胶用白油非常少。

近年我国的橡胶制品行业取得了较快的发展,一方面是国外一些公司纷纷在中国建厂设店,尤其是制鞋行业。我国东南沿海一带集中了大大小小的上千家独资或合资的制鞋企业;另一方面,国内汽车、电子、家用产品、制药等行业的发展迅速,为橡胶制品的发展提供了广阔的市场空间。

尤其是随着人们物质文化水平的提高,对于各种橡胶制品的质量和外观要求越来越高。黄色不透明的成品油只能用作低档橡胶填充油;普通水白色透明白油可作中档橡胶填充剂;长期不变色的高档橡胶填充油可用于高档透明鞋底料、白色鞋底料及彩色鞋底料等要求色彩统一、色差小、经久耐用而不变色的橡胶制品。因此,经过深度精制的橡胶填充油的市场近年来有所发展。另外,人们对生活用品的要求以及工人对生产加工过程的要求特别注重环保和身体健康,用户要求所用产品必须无毒害作用,比如在医用制品(医用药瓶胶塞、医用胶管等),生活用品(高压锅密封圈、胶管、胶带)及玩具等橡胶制品中使用白油。

1 橡胶填充油分类

1.1 石蜡基橡胶填充油

经过深度加氢精制处理的高级石蜡基橡胶加工用白油,在结构上都有一个主要的饱和环和长石蜡基侧链(至少有 55% 的 C_p -石蜡基碳原子),处于高度饱和状态。饱和度高、芳香烃成分少,因而具有更好的抗氧化性和抗褪色性能。但这种根据橡胶制造行业的特点和要求专门生产的橡胶行业专用加工油和填充油在市面上很少见。此产品市场虽然不小,但实际消费量极低。

1.2 环烷基橡胶填充油

在第二次世界大战期间,合成橡胶工业得到了飞速发展。环烷基橡胶填充油也是在此时得到了发展。它是由不含石蜡的环烷基原油精炼得到

的浅色、非污染型橡胶填充油,具有初始颜色好、色稳定性高、与橡胶的相容性好的特点,主要用于丁苯橡胶中。环烷基橡胶油分子结构有类似芳烃碳的环烷结构和类似直链碳的支链结构,具有与橡胶的相容性好、加工容易、低温性能好、挥发损失小、加入量多、稳定性优良等特点,通常可适合各种橡胶,它是目前世界公认的橡胶油的理想品种。

1.3 芳香基橡胶填充油

当橡胶的颜色深浅无关紧要时,使用深色的高芳烃油则具有很多优点。例如,可提高橡胶的加工性能、降低成本等。芳香基填充油的生产方法通常是利用生产润滑油后的减压蒸馏的抽余油,经进一步蒸馏,脱除轻组分和残留的酚类后得到的。

以下是美国太阳石油公司推荐的橡胶油分类方法及适用范围。

表1 美国太阳石油公司的橡胶填充油分类

序号	种类	VGC 范围	碳原子类型		
			Cp/%	Cn/%	Ca/%
1	石蜡基	0.790~0.819	75~35	20~35	0~10
2	类环烷基	0.820~0.849	65~50	25~40	0~15
3	环烷基	0.850~0.899	55~35	30~45	10~30
4	类芳香基	0.900~0.939	45~25	20~45	25~40
5	芳香基	0.940~0.999	35~20	20~40	35~50

注: Cp%, Cn% 和 Ca% 分别表示填充油中石蜡烃、环烷烃和芳香烃型碳原子所占的百分比。

表2 各种橡胶选用的 VGC 范围

橡胶种类	推荐的 VGC 范围
丁基橡胶	0.8~0.865
乙丙橡胶	0.8~0.9
三元乙丙橡胶	0.8~0.94
异戊橡胶	0.8~0.94
天然橡胶	0.8~0.94
顺丁橡胶	0.8~0.94
丁苯橡胶	0.8~0.98
氯丁橡胶	0.825~0.98
丁腈橡胶	0.94

2 克拉玛依橡胶填充油

近年来,中石油克拉玛依石化公司相继开发生产了多种橡胶填充油产品。1997 年克拉玛依石化厂试制成功并投产的 K371 浅色非污染型环烷基橡胶填充油接近世界名牌 SHELL371 的水平,投放市场深受用户欢迎。1996~2000 年,以稠油为原料开发各种牌号的环境烷基橡胶油系列产

品合计达 10 万 t 以上。

为提高环烷基润滑油质量品质以适应国内及国际市场的需要,公司投资兴建了年产 30 万 t 润滑油高压加氢装置。该装置采用中石化北京石油化工科学研究院自主开发的工艺技术,由中石化北京设计院进行工程设计,2000 年 12 月 9 日试车一次成功,各项主要技术指标和产品质量均达到或超过设计值。该装置具有以下特点:

该装置采用石科院提供的工艺技术,工艺流程为加氢处理—常压汽提—临氢降凝—加氢补充精制—常减压分馏,是我国第一套采用国内技术的润滑油高压加氢装置,主要工艺流程特点如下:

1. 该装置的操作压力为 16MPa,产品精制深度非常高;

2. 加工流程灵活,可适用于多种产品的加工。

目前克拉玛依公司主要提供以下 4 个系列的橡胶油填充油产品:

2.1 KNH 系列深度精制型高档环烷基橡胶填充油

该产品采用高压加氢为主体的组合工艺生产,产品中不含胶质、沥青质,芳烃含量极低、260nm 紫外吸光度小、在光照及高温条件下光、热稳定性优良,属于环保型环烷基橡胶油。由于采用了深度精制,产品的紫外光强化照射 6h 后赛波特颜色为 +17 号;160℃ 加热 4h 后的赛波特颜色为 +22 号。

目前该橡胶油已在众多厂家推广应用,特别适合于合成橡胶中热塑性弹性体 SBS 的充油和制鞋业白色 TPR 粒料的生产,其橡胶制品的耐黄变性能为 4.5 级,达到了目前国际上对高档橡胶制品耐黄变性能的技术要求。

2.2 KN 系列高档环烷基橡胶填充油

以克拉玛依环烷基原油减二、减三线馏份为原料,采用我公司 2000 年底投产的由 RIPP 开发的加氢处理、临氢降凝、加氢补充精制全氢型三段高压加氢工艺技术生产的 KN4006 橡胶油具有理想橡胶油的诸多优点:颜色水白、无味、环烷烃含量高、芳烃含量低、碳型结构 CN 大于 40%,与橡胶的相容性好。该系列产品经加入抗紫外、抗热氧化复合剂后,质量达到国际知名品牌 SHELL-FLEX6371UV 和 Nyflex222B 的水平,目前用于岳化、茂化和燕化橡胶厂,使用效果良好。

2.3 YT 系列通用型环烷基橡胶填充油

该系列产品采用克拉玛依环烷基原油减二、减三线馏份为原料,采用适度的高压加氢精制深度,产品的适用范围较广,具有环烷烃含量高、芳烃含量低、与橡胶的相容性好的特点。

2.4 KP 系列橡胶填充油

该系列产品采用稠油组份脱沥青油经深度高压加氢精制而成,与橡胶的相容性好、粘度大、颜色浅(为水白色,其赛氏比色大于+20),加工的橡胶摩擦力及摩擦力的老化性能有非常良好的表

现,完全达到国外同类产品的质量指标,其中部分指标还优于国外产品,经有关橡胶生产企业试用,KP6030 的使用性能与 SUN-2280 完全相当并可替代使用。

以上 4 个系列的橡胶填充油产品是以高压加氢为主体加工工序生产而成的,其典型数据见表 3。

克拉玛依 KP 橡胶填充油可用于三元乙丙胶等橡胶制品的生产,与国际品牌橡胶油性能对比见表 4。

表 3

项目	KNH4006	KNH4010	KN4006	KN4010	YT-6	YT-10
运动粘度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	46.12	101	56.68	166.1		
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.558	9.204	6.056	10.50	5.949	10.56
赛波特色度/号	+30	+30	+25	+30		
闪点(开口)/℃	201	220	198	210	181.5	210
倾点/℃	-34	-27	-33	-24	-20	-22
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	886.7	894.5	898.1	905.2	899.4	910.4
苯胺点/℃	98.1	99.5	94.9	99.2		
折光率(20℃)	1.4834	1.4842	1.4882	1.4923	1.4899	1.4959
粘重常数	0.8355	0.8217	0.8466	0.8410	0.8486	0.8473
蒸发损失/%	1.87	0.98	1.80	0.97		
紫外吸收(260nm)	<0.1	<0.1	<0.1	0.210		
碳型分布/%:CA	0	0	0	0	1.9	2.4
CN	51.9	41.1	46.3	50.8	47.1	49.5
CP	48.1	58.6	53.7	49.2	51.0	48.1
白土-硅胶组成分析:沥青质	0	0	0	0		
极性物质	0.05	0.1	0.11	0.11		
总芳烃	1.08	1.12	4.50	7.46		
饱和烃	98.87	98.78	95.39	92.43		

表 4

项目	KP6025	KP6030	SUNPAR2280	SUN P2250	SHELLFLEX810
外观	清亮透明	清亮透明	清亮透明	清亮透明	清亮透明
运动粘度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	380.7	622.8	481.0	481.0	501
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	24.83	32.82	31.2	31.2	33
赛波特色度	+24	+24	<-10	<-10	—
闪点(开口)/℃	268	292	313	300	324
倾点/℃	-9	-9	-15	-9	-9
总酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	<0.01	<0.01	—	0.01	—
苯胺点/℃	131.0	134.1	129	126	126
折光指数(20℃)	1.4848	1.4862	1.4898	—	1.4905
折光指数(30℃)	1.4812	1.4794	1.4860	—	1.4867
粘重常数(VGC)	0.7925	0.7876	0.792	0.8189	0.8025
紫外吸收(260nm)	0.035	0.032	1.82	—	1.9
蒸发损失(107℃×22h)/%	0.30	0.075	0.03	—	0.1
碳型分布/%:CA	0	0	4	3	7.2
CN	31.2	25.8	25	30	18.8
CP	68.8	74.2	71	67	74.0

2.5 KA 系列芳香基橡胶填充油

该系列产品采用非高压加氢型组合工艺,与美国太阳油公司的 SUNDEX 芳香基橡胶填充油性质相当,部分指标优于对方。对比见表 5。

从下表的数据可以看出,克拉玛依石化公司的高芳烃橡胶填充油的主要性质达到了美国太阳油公司 SUNDEX 的水平,在总芳烃含量、折光指数等代表总芳烃含量的指标上还优于美国太阳油

公司的 SUNDEX。

为进一步提高环烷基橡胶油的产品质量,满足高档橡胶制品生产用白油的需求,克石化公司正在投资新建一套润滑油深度芳烃饱和加氢装置,在 17MPa 的临氢条件下,采用贵金属催化剂,完成对橡胶油中剩余芳烃的饱和,经过该装置的深度精制,橡胶油可以达到食品级白油的质量标准,完全可以满足高档橡胶制品的用油要求。

表 5 高芳烃橡胶填充油与太阳油公司产品性质对比

厂商	SUNDEX 典型特性		KA 典型特性		试验方法
粘度范围	790	8125	8520	8520	
粘度/(mm ² ·s ⁻¹),37.8℃	702	1511	2072	2629	GB/T265
98.9℃	18.33	27.13	18.24	19.47	
40℃	—	—	1559	1959	
100℃	—	—	17.04	18.18	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.993	1	1043.4	1053.9	GB/T1884
倾点/℃	+21	+21	+13	+15.5	GB/T3535
闪点(开口)/℃	215.5	226.6	227.0	241.0	GB/T267
苯胺点/℃	36	35	—	—	GB/T262
折光指数(20℃)	1.5684	1.5725	1.6438	1.6481	ASTMD1747
分子量:文献值	378	391	—	—	ASTMD2502
实际查	493	540	475	480	
硫含量/%		0.5	0.655	0.666	ASTMD5453
氮含量/%		0.1	0.1628	0.1637	ASTMD4629
碱性氮含量/%		—	0.05	0.051	SH/T0162
粘重常数	0.954	0.953	1.004	1.017	ASTMD2501
挥发度(107℃)/mg	1.2	0.5	0.98	0.31	GB/T7325
组成分析/%:沥青质	0.1	0.1	2.0	2.9	SH/T0607
极性物质	10.4	13.5	17.0	23.6	
芳香烃	73.2	73.4	70.2	63.1	
总芳烃	83.6	86.9	87.2	86.7	
饱和烃	16.3	13	10.8	10.4	

(上接第 17 页)

原料和制备使用过程的绿色化成为 21 世纪橡胶着色剂发展的最大特点之一。

2. 无机着色剂的超细化和纳米化。由于无机着色剂兼具补强和填充的作用,因此在橡胶制品加工中大量应用,但是添加量大会影响橡胶制品的耐老化、耐迁移和透明性等多种性能;而超细和纳米级橡胶着色剂易分散且不影响其加工性能,产品色泽鲜艳,目前国外纳米二氧化钛、氧化锌等已经开始使用,国内也进行了大量的研究与尝试,因此纳米技术在今后的彩色橡胶制造中将发挥独特而又重要的作用。

3. 橡胶色母粒的开发与使用。色母粒目前最主要的有纤维级和塑料级色母粒,色母粒着色工艺简单、使用方便、易分散、无污染、着色均匀且没有色差,目前国内在塑料和纤维工业中广泛应用。橡胶色母粒研究与开发起步较晚,目前有部分塑料色母粒应用在橡胶制造中,今后要逐渐采用国产颜料代替进口颜料,色母粒中要加入很多助剂,尤其重要的是分散剂,应根据不同橡胶塑料制品开发出多种性能优异的分散剂,以提高色母粒的分散性和着色均匀性,重点开发橡胶专用色母粒,向高浓度、超高浓度和多功能或特殊功能的色母粒发展,以赋予橡胶制品更加鲜艳的色彩。