

中碱值烷基水杨酸钙新工艺的标定与运行分析

余 华*

(兰州石化三叶公司, 甘肃 兰州 730060)

摘要:兰州石化三叶公司为满足润滑油厂添加剂的标准要求,新建一套添加剂联合反应装置,该装置采用一步烷基化新工艺。装置运行标定情况表明,烷基化反应后,烷基水杨酸酸值可达 135 mg/g,高碱度化反应后,烷基水杨酸钙碱值可达 181 mg/g。二氧化碳的流量和通入量对碱值有很大影响,流量控制在 0.83 kg/min 比较适宜。钙化反应结束后升温蒸馏,釜内压力对产品浊度影响很大,严格控制压力在 0.006 MPa 以下。

关键词:烷基水杨酸钙;新工艺;标定;运行分析;中碱值

中图分类号:TE624.82

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0192-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.045

Calibration and operation analysis of a new production process for medium base calcium alkyl salicylate

YU Hua*

(Sanye Company, PetroChina Lanzhou Petroleum Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract: To meet the standard requirements of lubricating oil factory for additive, Sanye Company of PetroChina Lanzhou Petroleum Company constructs a new joint reaction unit to produce additive, which uses a new one-step process. Unit calibration data show that the acid number of alkyl salicylic acid after alkylation reaction can reach 135 mgKOH·g⁻¹. The total base number (TBN) of calcium alkyl salicylate synthesized by high basicity reaction can reach 181 mgKOH·g⁻¹. The flow and intake of carbon dioxide have a great influence on the TBN. Flow shall be controlled at 0.83 kg·min⁻¹. In the process of heating distillation after calcification reaction, the pressure in the kettle has a strong effect on the product turbidity. The pressure must be controlled strictly below 0.006 MPa.

Key words: calcium alkyl salicylate; new process; calibration; operation analysis; medium base

烷基水杨酸钙是一种由表面活性剂分子及碱性组分构成的胶体润滑油添加剂,具有优异的高温清净性、水解安定性、酸中和能力及抗氧化安定性^[1]。而且碱值越高其各种性能越好。目前,碱值高一些的烷基水杨酸钙盐已成为研究重点。

传统的中碱值烷基水杨酸钙制备过程比较复杂,主要分为 6 步反应,10 余道工序,导致生产成本过高以及环保问题严重。以苯酚为原料与 α -烯烃经烷基化反应制备烷基酚,再以 NaOH 将烷基酚中和成烷基酚钠,再与 CO₂ 进行羧基化反应,所得烷基水杨酸钠产物用硫酸或盐酸酸化生成烷基水杨酸,最后与氢氧化钙中和成烷基水杨酸钙,再通入二氧化碳与过量的氢氧化钙反应生成碳酸盐作为碱性储备,最终形成胶体结构的清静剂产品。由于强酸强碱的使用,对设备腐蚀极为严重^[2-3]。

兰州石化三叶公司为满足润滑油厂添加剂的

标准要求,新建一套添加剂联合反应装置。该装置采用中国石油兰州润滑油研发中心的一步烷基化新工艺。由中国石油兰州寰球工程公司负责工程设计,采用 DCS 集散控制系统对各个生产工段进行集中控制,所有参数送 DCS 进行指示、记录、调节和报警操作。投料一次开车成功,生产出合格产品。

1 工艺流程

兰州石化三叶公司添加剂联合反应装置主要包括烷基化反应、钙化反应、产品蒸馏 3 大工段。首先在釜 R-1 中 α -烯烃与水杨酸在甲基磺酸催化剂作用下 122℃ 进行烷基化反应,生成烷基水杨酸中间产品;其次烷基化液进入釜 R-2 中加入汽油进行稀释,离心分离出过量的水杨酸,液体经二次沉降分离出催化剂;再次烷基化液经釜 R-3 进行钙化反应,初

期加入汽油、甲醇、基础油、烷基苯磺酸和氢氧化钙 52℃ 进行中和反应,然后通入二氧化碳进行高碱度化反应,反应完成后慢慢升温蒸馏,升温至 105℃ 恒温蒸馏,蒸出甲醇、水和部分汽油,降温至 60℃ 后再

加入汽油,沉降离心分离;最后钙化液进入釜 R-4 升温至 178℃ 减压蒸馏,蒸出汽油后降温至 100℃,经过滤作为中碱值烷基水杨酸钙产品送出装置。流程示意图见图 1。

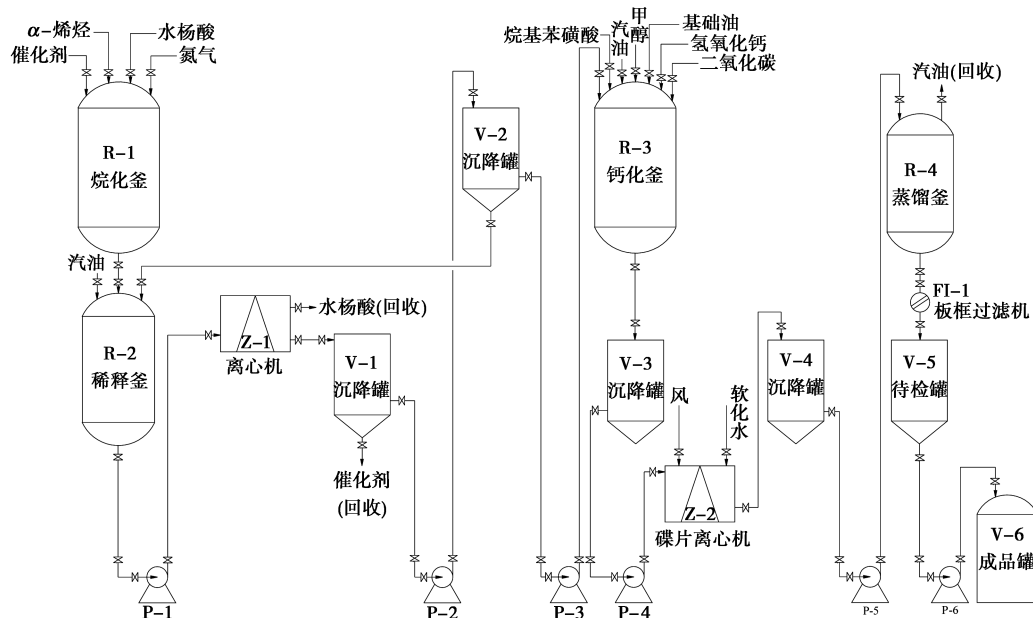


图 1 添加剂联合反应装置工艺流程示意图

一步烷基化工艺流程简单,生产工序少,操作方便,有助于降低生产成本;不使用强酸强碱,可达到绿色环保生产。

2 装置标定

装置按照 100% 负荷进行标定,标定时原料主要性质见表 1,主要工艺条件见表 2。

表 1 原料主要性质

原料	项目	质量指标	标准(试验方法)
α-烯烃	α-烯烃含量/%	≥90.0	AAM5484
	C ₁₆ 、C ₁₈ 烯烃总含量/%	≥90.0	AAM5466
水杨酸	水杨酸含量/%	≥99.0	HG/T 3398—2003
	苯酚含量/%	≤0.20	
	干品初熔点/℃	≥156.0	
甲基磺酸	含量/%	≥99.0	Q/DZKH 002—2007
	色度(铂-钴)/号	≤50	
汽油	馏程:初馏点/℃	≥80	GB/T 6536
	120℃ 馏出量/%	≥98.0	
	硫含量/%	≤0.05	SH/T 0253
甲醇	甲醇含量/%	≥98.0	LSJ. ZB 016
烷基苯磺酸	酸值/(mg·g ⁻¹)	≥110	GB/T 264
氢氧化钙	氢氧化钙含量/%	≥95.0	HG/T 4120

二氧化碳	二氧化碳含量/%	≥99.0	GB/T 6052
	游离水含量/%	≤0.4	
基础油 VII50	酸值/(mg·g ⁻¹)	≤0.02	GB/T 264
	运动黏度(40℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	28.0~ 34.0	GB/T 265
	闪点/℃	≥200	GB/T 3536

表 2 标定主要工艺条件

项目	设计值	标定值
烷基化反应控制温度/℃	115~130	122
钙化反应控制温度/℃	45~60	52
钙化反应通入二氧化碳的流量/(kg·min ⁻¹)	0.73~0.93	0.83
钙化蒸馏控制温度/℃	100~115	105
钙化蒸馏釜内压力/MPa	≤0.015	≤0.006
产品减压蒸馏控制温度/℃	175~185	178

从表 2 可以看出,装置运行标定的各项指标值都在设计值范围之内。烷基化反应过程较平稳好控制,控温 122℃ 反应 8 h,中间产品烷基水杨酸酸值可达 135 mg/g(质量指标:酸值≥100 mg/g)。钙化反应控温 52℃ 反应 1 h,然后通入 CO₂ 进行高碱度化反应,通气流量对产品碱值有很大影响,标定 CO₂

流量控制在 0.83 kg/min 比较适宜。钙化反应后升温蒸馏,釜内压力大小对产品浊度影响非常大,控制在 0.006 MPa 以下比较适宜。

3 影响因素分析

在工业生产中,重点控制钙化反应过程,分为中和和高碱度化反应 2 个阶段,第一阶段中和反应易控,第二阶段高碱度化反应及反应后蒸馏过程中需要严格控制关键因素。下面以钙化反应一釜做影响因素分析,投料量见表 3。

表 3 钙化反应釜投料量 kg

原料	烷化液	汽油	甲醇	氢氧化钙	基础油	烷基苯磺酸
投入量	1800	1900	1420	300	900	200

3.1 高碱度化反应通入二氧化碳的流量的影响

投料完成后,升温至 52℃ 反应 1 h 后,通入 CO₂ 进行高碱度化反应,这一过程是钙化反应的重点。通入 CO₂ 的流量对产品碱值有很大影响,结果见图 2。

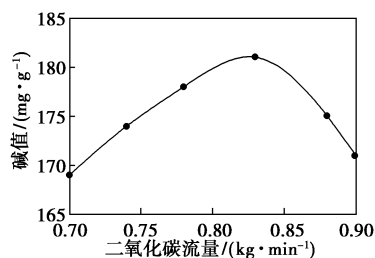


图 2 二氧化碳流量对碱值的影响

从图 2 可以看出,刚开始随着 CO₂ 的通入,产品碱值不断升高,当通入 CO₂ 的流量增至 0.83 kg/min 时,产品碱值最高,可达 181 mg/g,而后随着 CO₂ 流量的增加碱值反而下降了,所以通入 CO₂ 的流量为 0.83 kg/min 比较适宜。这是因为随着通入 CO₂ 流量的不断增大,气流增大造成湍流,有利于气液接触传质传热,CO₂ 得以有效利用,产品碱值不断升高。但气流过大,接触停留时间短,CO₂ 的利用率降低,反应不完全,产品碱值下降。

3.2 高碱度化反应通入二氧化碳的量的影响

以 0.83 kg/min 的流量通入 CO₂ 进行高碱度化反应,通入二氧化碳的量对产品碱值的影响见图 3。

从图 3 可以看出,随着 CO₂ 不断通入,产品碱值逐渐升高,当通入 CO₂ 的量达到 120 kg 时产品碱值高达 181 mg/g,再通入 CO₂,产物碱值反而下降了,所以通入 CO₂ 的量以 120 kg 为宜。在实际生产

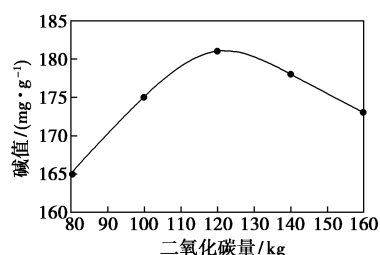


图 3 二氧化碳量对碱值的影响

中,要严格控制 CO₂ 的量不能过量,不然不但产物碱值下降,而且造成成本偏高。这是因为产品碱值与分散于胶束中无机碱性组分含量有关,其含量愈高,碱储备愈好。中和反应时,烷基水杨酸与 Ca(OH)₂ 反应生成烷基水杨酸钙分子在油中形成反相胶束。高碱度化时,CO₂ 与胶束中溶解的 Ca(OH)₂ 生成 CaCO₃,被表面活性剂包覆形成胶体粒子。初期形成 CaCO₃ 较少,分散于胶束中形成较小的胶体粒子。继续通入 CO₂,CaCO₃ 逐渐增多,胶体粒子逐步增大,产物碱值不断升高。当 CaCO₃ 增多到形成胶核的重力与表面活性剂的分散力达到平衡时,胶体粒子的粒径基本稳定,产品碱值达到最高;当胶核的重力大于表面活性剂的分散力时,胶体粒子变得不稳定而聚集,最后形成固体渣沉淀,造成产物碱值下降^[4]。

3.3 钙化蒸馏过程中釜内压力的影响

钙化反应结束后,蒸馏出甲醇、水和部分汽油。在蒸馏过程中,釜内压力对产品浊度影响很大,结果见表 4。

表 4 钙化蒸馏釜内压力对产品浊度的影响

样品编号	1	2	3	4	5	6
釜内压力/MPa	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008
产品浊度(20%)/JTU	58.5	60.0	62.0	67.5	81.5	82.0

从表 4 可以看出,釜内压力控制在 0.006 MPa 以下,产品浊度[浊度(20%) ≤ 80 JTU]符合标准。因为浊度随着温度的升高会小幅增加^[5],所以要控制在一定温度下恒温蒸馏。温度升高,气相增多,釜内压力相应增加,控制温度也就相应地控制了釜内压力。但釜压控制在很低的程度很难,尽力控制在 0.006 MPa 以下,主要采取了以下措施:一是尽量慢速升温蒸馏,尽可能地稳定温度,进而控制压力;二是将钙化工序脱醇水系统醇水接收罐放空线接入真空系统,使得脱醇水时钙化釜内压力 ≤ 0.006 MPa,

(下转第 196 页)

3 工艺流程

MTBE 自催化蒸馏塔底来进入萃取蒸馏塔,自萃取防胶剂储罐来的萃取防胶剂经萃取防胶剂泵升压后与原料 MTBE 一起混合进萃取蒸馏塔进行萃取蒸馏。塔顶低硫 MTBE 经冷凝器冷却后进入塔顶回流罐。液相低硫 MTBE 经回流泵升压后,一部分作为萃取蒸馏塔顶的回流,其余部分经冷却器冷却到 40℃ 后,作为最终产品送出装置。

萃取蒸馏塔塔底的高硫组分,大部分经塔底重沸器加热返回到萃取蒸馏塔底,小部分经高硫组分冷却器冷却后经高硫组分泵送出装置,流程如图 1 所示。

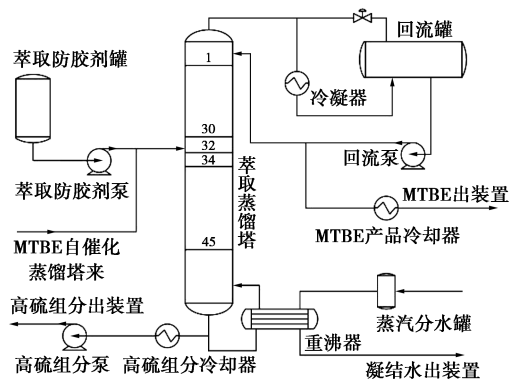


图 1 新增 MTBE 产品脱硫工艺流程

(上接第 194 页)

以控制钙化液浊度 ≤ 80 JTU, 稳定产品质量;三是蒸馏气化线上加伴热,使气相迅速进入冷凝器,从而达到控制釜压的目的。

4 结论

工业应用结果表明,烷基化和中和反应平稳易控,高碱度化和反应结束后产品蒸馏过程控制因素多而复杂,必须要严格控制,才能生产出符合标准、质量稳定的产品。

(1) 烷基化反应后,烷基水杨酸酸值可达 135 mg/g。

(2) 高碱度化反应后,烷基水杨酸钙碱值可达 181 mg/g。

(3) 高碱度化反应过程中二氧化碳流量和通入量对碱值有很大影响,一定要严格控制这 2 个影响因素,流量控制在 0.83 kg/min 比较适宜,通入量根据生产一釜的量按比例调整。

4 改造效果

新增 MTBE 产品脱硫装置经稳定运行一段时间后,采取同期脱硫前和脱硫后 MTBE 进行总硫含量分析,如表 2 所示,可以看出无论是 7 月份较低的 25.56 $\mu\text{g/g}$ 还是 2 月份较高的 164.10 $\mu\text{g/g}$,经萃取蒸馏后 MTBE 总硫含量都降到 10 $\mu\text{g/g}$ 以下,脱硫效果显著。

表 2 MTBE 脱硫前后硫含量对比

月份	脱硫前/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱硫后/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱硫率/%
2 月	164.10	8.11	95.1
3 月	87.31	3.96	95.5
4 月	51.97	4.29	91.7
5 月	39.43	7.26	81.6
6 月	33.91	7.67	77.4
7 月	25.56	5.19	79.7
8 月	36.48	8.14	77.7

5 物耗、能耗分析

根据设计,物耗(萃取防胶剂)消耗定额 0.65 kg/t,能耗(折标油)15.63 kg/t,见表 3。

经统计,新增脱硫单元从 2 月 2 号开始投产至 8 月 31 号为止,MTBE 生产总量 60 375.5 t,萃取防

(4) 钙化反应结束后升温蒸馏,釜内压力对产品浊度影响很大,严格控制压力在 0.006 MPa 以下,以控制钙化液浊度 ≤ 80 JTU, 稳定产品质量。

一步烷基化工艺流程简单,生产工序少,操作方便,有助于降低生产成本;不使用强酸强碱,可达到绿色环保生产。为公司生产中碱值烷基水杨酸钙盐添加剂提供了经济、高效的技术方案。

参考文献

- [1] 顾海波,程伟,李进,等.烷基水杨酸钙不同取代异构体的含量测定[J].润滑油与燃料,2016,26(4):29-34.
- [2] 姚文钊,付兴国,刘雨花,等.中碱值烷基水杨酸钙的新型制备技术及产品性能研究[J].润滑油,2008,23(6):46-51.
- [3] 梁依经,管飞,顾海波,等.不同工艺制备中碱值烷基水杨酸钙性能研究[J].润滑油,2017,32(3):39-43.
- [4] 刘依农,付兴国,刘维民.高碱度烷基水杨酸钙碳酸化反应过程研究[J].石油学报,2000,16(4):26-30.
- [5] 刘依农,段庆华,张耀.散射光浊度仪测定金属清洗剂浊度的研究[J].石油炼制与化工,2017,48(2):100-105. ■