

环烷基减压馏分油生产橡胶增塑剂 工艺研究

王 凯*

(中海油炼化化工科学研究院, 山东 青岛 266500)

摘要:以环烷基减压馏分油为原料,通过糠醛精制-加氢处理-临氢降凝-加氢补充精制等工艺组合,可以生产 3 种橡胶增塑剂产品: C_A 值大于 40% 的高芳烃非环保橡胶增塑剂,性质不低于市场同类产品水平;满足 GB/T 33322—2016 中 A1820 指标要求的芳香基环保橡胶增塑剂;满足 HG/T 5085—2016 中 N4016 指标要求的环烷基橡胶增塑剂。通过该工艺组合,可以大大提高环烷基减压馏分油的附加值。

关键词:糠醛;加氢;增塑剂

中图分类号:TQ41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0198-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.046

Study on technology for producing rubber plasticizer from naphthenic vacuum distillate

WANG Kai*

(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Qingdao 266500, China)

Abstract: Three kinds of rubber plasticizer are produced through a combined process composing of furfural refining, hydrotreating, hydrodewaxing and hydrorefining, and using naphthenic vacuum distillate as raw material. One of three kinds is non-green with a C_A value more than 40%, and its performance is not inferior to similar products sold in the market. The second kind is an environmental friendly aromatic-based rubber plasticizer, which can meet the requirements for A1820 in GB 33322—2016 GB/T. The last one is a kind of naphthenic rubber plasticizer, which can meet the requirements for N4016 in HG/T 5085—2016. The added value of naphthenic vacuum distillate can be improved greatly through the combined process.

Key words: furfural; hydrogenation; plasticizer

近年来,传统高芳烃橡胶增塑剂对人类健康的危害及环境的污染受到普遍的重视,欧盟关于轮胎生产中禁用有毒橡胶增塑剂的指令于 2005 年出台,并从 2010 年 1 月 1 日开始实施。指令规定:直接投入市场的橡胶增塑剂或用于制造轮胎(客车轮胎、轻型和重型卡车轮胎、农用车轮胎及摩托车胎)的橡胶增塑剂中 8 种特定芳烃的限量为苯并[a]芘(BaP)低于 1 mg/kg 且 8 种特定芳烃总含量低于 10 mg/kg^[1-2]。目前国内轮胎行业发展迅速,随着环保法规的实施,对环保橡胶增塑剂的需求量也在逐年上升,但目前国内外只有几家公司能够生产,缺口较大,国内轮胎生产企业每年都要从国外进口大量的环保橡胶增塑剂。

环烷基原油的减压馏分一般富含芳烃与环烷基,蜡含量很低,具有高黏度、高酸值、黏温性能差等特点,针对环烷基油特点,国内已有多家企业采用全氢型工艺生产无色低芳橡胶增塑剂,取得很好的经济效益。目前中国石油天然气股份有限公司已成

为国内无色低芳橡胶增塑剂的主要供应商,中海油泰州石化公司作为新生主力军已经有产品进入市场^[3-5]。

本文中研究了以中海油自产环烷基减压馏分油为原料,通过加氢脱酸、糠醛抽提、三段高压加氢工艺生产环保及非环保芳烃基橡胶增塑剂、环烷基橡胶增塑剂等产品。与目前炼厂以减压馏分油只生产单一橡胶增塑剂相比,能取得更高的经济效益。

1 原料性质及增塑剂生产工艺路线

环烷基减压馏分油取自中海石油炼化有限责任公司下属企业常减压工业装置,性质见表 1。

表 1 环烷基减压馏分油性质

减压馏分油	分析结果
20℃ 密度/(g·cm ⁻³)	0.9565
100℃ 运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	22.67
闪点(开口)/℃	252
残炭/%	0.10

收稿日期:2018-09-21;修回日期:2019-03-07

作者简介:王凯(1983-),男,硕士,高级工程师,主要从事润滑油及石油化工产品相关工艺和催化剂开发,通讯联系人,wangkai5@cnooc.com.cn。

续表

减压馏分油	分析结果
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	3300
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	2300
PCA/%	10.6
C _A /%	21.8
C _N /%	37.2
苯并[a]芘/(mg·kg ⁻¹)	17.7
PAHs 含量/(mg·kg ⁻¹)	153.7
馏程/℃	
2%	401
50%	453
95%	482

碳型分布/%

C _A	8.4	9.7	13.5	14.7	≥12
C _P	46.0	44.3	43.6	41.6	报告
C _N	45.6	46.0	42.9	43.7	报告
苯并[a]芘/(mg·kg ⁻¹)	未检出	未检出	未检出	未检出	≤1
8 种 PAHs/(mg·kg ⁻¹)	未检出	未检出	2.2	2.7	≤10
PCA/%	0.86	0.90	1.02	1.10	≤3

橡胶增塑剂工艺路线如图 1 所示。

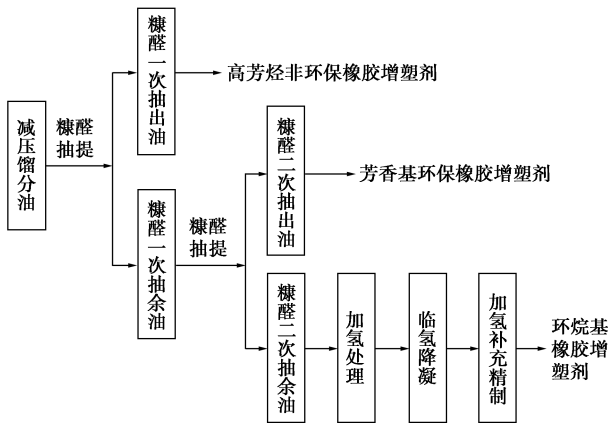


图 1 橡胶增塑剂工艺路线

2 结果与讨论

2.1 糠醛精制工艺研究

以环烷基减压馏分油为原料,通过糠醛一次抽提工艺,制备不同 C_A 值的一次抽余油。糠醛一次抽提的条件及试验结果见表 2。

表 2 糠醛一次抽提的条件及试验结果

样品编号	F-1 余 F-2 余 F-3 余 F-4 余				A1220 (GB/T 33322)
	操作条件				
剂油质量比	1.5:1	1.5:1	0.8:1	0.6:1	
温度梯度/℃	65/90	55/80	50/65	50/65	
停留时间/min	50	50	50	50	
收率(对一次抽余油)/%	70.2	70.7	74.0	75.6	
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.9321	0.9340	0.9402	0.9455	报告
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	19.32	19.35	19.71	20.05	16~26
闪点(开口)/℃	230	236	231	232	≥210

从表 2 中数据可知:①通过糠醛单段抽提工艺可以制备 C_A 值大于 12% 的环保橡胶增塑剂,并且橡胶增塑剂的收率大于 75%,产品满足 GB/T 33322—2016(橡胶增塑剂芳香基矿物油)中 A1220 指标要求;②其他条件不变时,随萃取温度升高或剂油质量比升高,所得抽余油的收率、PCA、C_A 值降低,说明萃取温度及剂油质量比升高,油品中的芳烃更易被萃取,通过合理降低萃取温度及降低剂油质量比,可制备满足要求的高收率环保橡胶增塑剂。

由于高 C_A 值的环保橡胶增塑剂对于橡胶企业生产有重要意义,虽然满足轮胎操作油的生产需要 C_A 值不小于 12% 即可,但橡胶合成企业希望 C_A 含量尽量高,从而可以提供更高的经济效益。

以环烷基减压馏分油为原料,采用糠醛两段抽提工艺生产高芳烃含量的环保橡胶增塑剂。参考糠醛一段抽提工艺的结果,综合考虑,采用 F-1 条件作为糠醛两段抽提工艺中第一段抽提工艺条件,进行第二段抽提工艺的选择及优化。一段抽提抽出油的性质如表 3 所示(即 F-1 条件的抽出油),二段抽提抽余油和抽出油性质如表 4、表 5 所示。

表 3 糠醛精制一次萃取抽出油性质

样品编号	F-1 出
产品收率及性质	一次抽出油
收率(对一次抽余油)/%	29.8
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.0213
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	45.82
折光率(20℃)	1.5831
闪点(开口)/℃	253
碳型分布/%	
C _A	43.5
C _P	34.4
C _N	22.1

从表 3 中数据可知,糠醛两段抽提工艺中,通过糠醛一次萃取、一次抽出油的 C_A 值已大于 40%,而对应的一次抽余油的 C_A 值小于 9%,PCA 含量很低,只有 0.9%,这表明馏分油中的多环芳烃绝大部

分进入到一次抽出油中,可以作为良好的非环保的橡胶增塑剂使用,性质达到国内外市场同类产品水平。

表 4 一次抽余油糠醛精制操作条件及二次抽出油产品性质

样品编号	F2-1 出	F2-2 出	F2-3 出	A1820 (GB/T 33322)
操作条件				
剂油质量比	2.5:1	3.0:1	3.5:1	
温度梯度/℃	90/120	90/120	95/125	
停留时间/min	50	50	50	
收率(对一次抽余油)/%	24.3	27.9	34.1	
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9636	0.9626	0.9586	报告
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	27.89	27.54	26.54	16~26
闪点(开口)/℃	252	250	251	≥220
倾点/℃	2	3	2	报告
碳型分布/%				
C _A	20.5	20.4	18.7	≥18
C _P	37.2	37.8	38.8	报告
C _N	42.3	41.8	42.5	报告
苯并[a]芘/(mg·kg ⁻¹)	0.9	0.5	未检出	≤1
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	3.5	1.6	0.9	≤10
PCA/%	2.92	2.84	2.47	≤3

表 5 一次抽余油糠醛精制操作条件及二次抽余油产品性质

样品编号	F2-1 余	F2-2 余	F2-3 余
工艺条件			
剂油质量比	2.5:1	3.0:1	3.5:1
温度梯度/℃	90/120	90/120	95/125
停留时间/min	50	50	50
收率(对一次抽余油)/%	75.7	72.1	66.9
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.9215	0.9189	0.9177
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	16.93	17.44	17.71
残炭/%	<0.05	<0.05	<0.05
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	832	701	636
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	162	132	107
碳型分布/%			
C _A	2.4	2.1	1.5
C _P	46.9	47.6	47.7
C _N	50.7	50.3	50.8

由表 4 数据可知,利用一次抽余油为原料,通过糠醛二次抽提,得到的二次抽出油(环保橡胶增塑剂)C_A值大于 18%,并且 PCA 含量、苯并[a]芘及 PAHs 含量均符合环保要求,性质满足 GB/T 33322—2016(橡胶增塑剂芳香基矿物油)中 A1820

指标要求。

由表 5 数据可知:①一次抽余油通过糠醛二次抽提后,二次抽余油的 C_A 值可低于 2%,即油品的芳烃含量极低,但硫含量及氮含量仍较高,光、热安定性不可能满足环烷基橡胶增塑剂指标要求,亦即不能直接作为低芳橡胶填充油使用,只能作为低档的基础油使用,因此,提高二次抽余油的附加值对油品经济效益的提高具有重要意义;②与环烷基减压馏分油相比,硫含量及氮含量大幅降低,作为后续处理的原料,可以明显降低加氢处理反应温度。

2.2 高压加氢工艺研究

以环烷基减压馏分油糠醛二次抽余油为原料,通过加氢处理-临氢降凝-补充精制工艺生产环烷基橡胶增塑剂时,由于硫含量、氮含量、C_A 值较低,可以降低加氢处理的反应苛刻度,从而提高产品的经济效益。首先进行加氢处理试验研究,所用原料为 F2-3 余条件的大样,试验条件及结果见表 6。

表 6 加氢处理条件试验研究

名称	H1-1	H1-2	H1-3
工艺条件			
反应压力/MPa	15	15	15
反应温度/℃	320	340	350
体积空速/h ⁻¹	0.5	0.5	0.8
氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1
收率/%	98.5	99.9	99.9
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.9216	0.9142	0.9083
20℃折光率	1.502	1.4978	1.4948
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	15.91	12.62	10.04
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	27.1	4.6	4.5
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	3.7	<1.0	<1.0
碳型分布/%			
C _A	3.9	2.5	2.1
C _P	47.2	48	48.5
C _N	48.9	49.5	49.4

从表 6 中数据可知:①当加氢处理反应温度高于 340℃时,得到的加氢处理生成油中的硫含量、氮含量较低,均能满足后续加氢催化剂的进料要求;②将加氢反应温度提高至 350℃,体积空速提高至 0.8h⁻¹,得到的加氢处理生成油中的硫含量、氮含量满足后续加氢催化剂的进料要求,有利于提高炼厂经济效益;③从加氢处理反应温度看,与以馏分油为原料相比(反应温度范围一般在 360~380℃,空速不高于 0.5h⁻¹),加氢处理的苛刻度大大降低。

根据表 6 中研究结果,进行后续临氢降凝试验

研究,试验条件及结果见表7所示。

表7 加氢处理+临氢降凝试验条件及结果

	H2-1	H2-2	H2-3	H2-4
工艺条件				
氢分压/MPa	15.0	15.0	15.0	15.0
反应温度/°C	350/360	360/360	360/360	360/370
体积空速/h ⁻¹	0.8/1.5	0.8/1.5	0.8/2.4	0.8/2.4
氢油体积比	1000:1	1000:1	1000:1	1000:1
≥340°C馏分收率/%	92.3	85.5	89.1	88.2
100°C运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	15.54	11.41	13.66	14.34
闪点/°C	240	235	240	237
倾点/°C	-18	-18	-12	-15
碳型分布/%				
C _A	0.6	0	0	0
C _P	48.5	48.8	47.7	47.3
C _N	50.9	51.2	52.3	52.7

由图7数据可知:①由H2-1及H2-2数据可知,其他条件相同,当加氢处理反应温度从350°C升高至360°C时,油品的倾点、闪点基本相当,满足相应黏度等级低芳橡胶增塑剂指标要求,但收率降低6.8%、100°C运动黏度从15.54 mm²/s降至11.41 mm²/s,因此,从经济效益看,采用低加氢处理反应温度具有较高的经济效益;②由H2-2及H2-3数据可知,当临氢降凝催化剂体积空速由1.5 h⁻¹升至2.4 h⁻¹时,临氢降凝生成油的倾点升至-12°C,卡边满足相应黏度油品指标要求,因此临氢降凝段体积空速采用1.5 h⁻¹。

以H2-1条件进行大样制备,所得临氢降凝生成油直接进行后续补充精制试验研究,结果如表8所示。

表8 补充精制条件及试验条件和结果

名称	H2-1-1	H2-1-2	H2-1-3	H2-1-4	N4016 (HG/T 5085)
工艺条件					
反应压力/MPa	15.0	15.0	15.0	15.0	
反应温度/°C	250	250	250	240	
体积空速/h ⁻¹	0.5	1.5	2.0	2.0	
氢油体积比	800:1	800:1	800:1	800:1	
≥340°C馏分收率/%	91.7	91.7	91.9	92.0	
100°C运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	15.63	15.79	15.55	15.47	15~17
倾点/°C	-18	-18	-18	-18	≤-10
闪点(开口)/°C	238	238	237	235	≥220
260 nm紫外吸光度	0.01	0.03	0.02	0.02	≤0.40
赛波特颜色/号	>+30	>+30	>+30	>+30	≥+20

碳型分布/%

C _A	0	0	0	0	≤1
C _N	46.4	46.1	46.0	46.1	≥40
C _P	53.6	53.9	54.0	53.9	报告
VGC	0.8446	0.8449	0.8451	0.8452	报告
光安定性/赛波特色号	+19	+21	+21	+18	≥+5
热安定性/赛波特色号	+28	+28	+28	+23	≥+10
16种芳烃含量/ (mg·kg ⁻¹)	未检出	0.6	未检出	0.7	≤10

由表8数据可知:①由H2-1-1、H2-1-2及H2-1-3数据可知,其他条件不变,体积空速升高时所得油品的倾点、闪点、100°C运动黏度、收率、热安定性等基本相当,光安定性略有变化,均满足HG/T 5085—2016(橡胶增塑剂环烷基矿物油)中N4016指标要求;②H2-1-4与H2-1-3数据相比,补充精制温度降低10°C后,其他性质基本相当,只有热安定性下降6个赛波特色号,但仍然满足N4016橡胶增塑剂指标要求。

3 结论

以环烷基减压馏分油为原料,通过糠醛精制-加氢处理-临氢降凝-加氢补充精制等工艺组合得到3种增塑剂产品,具体包括:①C_A值大于18%的高芳烃环保橡胶增塑剂,性质满足GB/T 33322—2016(橡胶增塑剂芳香基矿物油)中A1820指标要求;②C_A值大于40%的高芳烃非环保橡胶增塑剂,产品指标不低于国内外市场同类产品水平;③性质满足HG/T 5085—2016(橡胶增塑剂环烷基矿物油)中N4016指标要求的环烷基橡胶增塑剂。通过对环烷基减压馏分油的综合加工利用,提高了馏分油的附加值,且在生产环烷基橡胶增塑剂N4016过程中,与直接以馏分油为原料相比,加氢处理的反应苛刻度大大降低,间接降低了投资费用,生产投入明显降低,经济效益大幅提高,具有较高的工业转化意义。

参考文献

- [1] 辛秀婷,熊春珠,周勇,等.克拉玛依石化公司环保型橡胶填充油[J].橡胶科技市场,2009,7(17):20-23.
- [2] 吕涯,裘峰,尹玖黎.环境友好型高芳烃橡胶填充油的现状和探索[J].合成橡胶工业,2010,33(2):88-91.
- [3] 马利花,白生军,于林会.全氢工艺生产高档橡胶填充油研究[J].润滑油,1999,14(2):15-17.
- [4] 刘广元,康小洪,郭庆洲.SBS橡胶填充油的加氢应用技术[J].石化技术,2005,12(3):59-62.
- [5] 杨文中,蔡烈奎,马莉莉,等.环烷基减压馏分油生产橡胶增塑剂的工艺研究[J].润滑油,2013,44(8):51-53.■