

高芳烃环保型 A0709 橡胶增塑剂的开发

顾善龙*, 张向英

(中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏泰州 225300)

摘要:为满足环保指标不断升级的国家标准要求,在中海油气(泰州)石化有限公司环烷基高压加氢润滑油基础油装置原设计基础上,通过创新调整工艺流程,优化操作参数,以环烷基 SZ36-1 减二线、减三线原料油为原料,生产出达到 GB/T 33322—2016 国家标准的 A0709 高芳烃环保型橡胶增塑剂。

关键词:高芳烃;环保型;A0709;橡胶增塑剂

中图分类号:TQ41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0229-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.047

Development of environmentally friendly rubber plasticizer A0709 with high aromatic hydrocarbon content

GU Shan-long*, ZHANG Xiang-ying

(CNOOC Oil & Gas (Taizhou) Petrochemical Co., Ltd., Taizhou 225300, China)

Abstract:In order to meet the escalating national standard requirements for environmental protection indicators, on the basis of the original process design for naphthenic base oil plant of CNOOC Oil & Gas (Taizhou) Petrochemical Co., Ltd., the process is innovatively adjusted and the operational parameters are optimized. A0709, an environmentally friendly rubber plasticizer containing high content of aromatic hydrocarbons, is produced from VGO#2 and VGO#3 feedstocks originating from naphthenic crude oil SZ36-1. A0709 can reach China's GB/T 33322—2016 national new standard.

Key words:high aromatic hydrocarbon content; environmentally friendly; A0709; plasticizer for rubber

随着全球环保意识的提高,绿色环保材料开发与应用越来越受重视。早在 2010 年欧洲橡胶工业联合协会和国际合成橡胶生产者学会共同宣布在轮胎生产中全面禁用有毒橡胶增塑剂^[1-3]。我国作为轮胎制造大国,环保橡胶增塑剂的需求量也一直呈快速增长的趋势,同时我国制定了 GB/T 33322—2016《橡胶增塑剂—芳香基矿物油》标准来对国内市场橡胶增塑剂产品进行规范,该国标产品芳烃含量适中,不仅能满足与橡胶的相容性,也能满足欧洲环保要求,能在环保橡胶制品生产中得到广泛应用^[4]。

中海油气(泰州)石化有限公司(下文简称泰州石化)环烷基高压加氢润滑油基础油装置设计以绥中 SZ36-1 原油的减二线、减三线馏分油为原料,采用壳牌加氢处理/临氢降凝-加氢后精制两段串联全加氢工艺,主要生产 U30 变压器油、N4006 橡胶增塑剂、N4010 橡胶增塑剂等。在以上设计基础上,通过调整工艺流程,优化操作参数,生产出满足 GB/T 33322—2016 的 A0709 高芳烃橡胶增塑剂。

1 工艺流程调整

图 1 为原设计加工减二、减三线蜡油生产 N4006、N4010 低芳烃橡胶增塑剂示意图,通过将二

段反应旁路、减二线抽出中断,即采用加氢处理/临氢降凝一段加氢工艺来生产 A0709 高芳烃橡胶增塑剂,流程调整示意图见图 2。

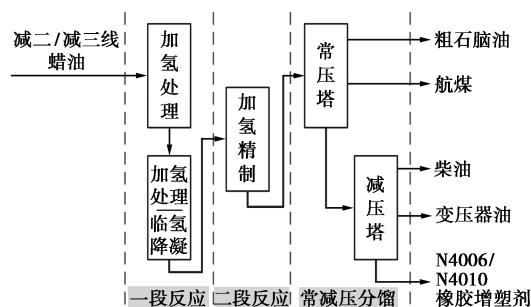


图 1 原设计流程

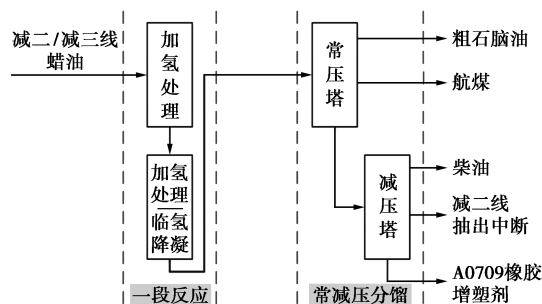


图 2 调整后的流程(二段反应旁路、减二侧线抽出中断)

收稿日期:2020-11-09;修回日期:2021-07-27

作者简介:顾善龙(1988-),男,硕士,工程师,主要从事润滑油基础油的生产管理工作,通讯联系人,gushl@cnooc.com.cn。

2 一段反应催化剂种类及空速

一段反应催化剂种类及空速见表 1。

表 1 一段反应催化剂种类及装填用量

催化剂名称	形状	规格/ mm	体积空 速/h ⁻¹	功能
加氢保护剂	中空圆柱体	8.0	43.2	脱除颗粒杂质
加氢保护剂	中空圆柱体	4.8	43.2	脱除颗粒杂质
加氢保护剂	中空圆柱体	3.2	43.2	脱除颗粒杂质
脱金属剂	三叶草	2.5	1.4	脱金属
加氢处理剂	三叶草	1.3	0.3	脱硫、脱氮、脱芳烃
脱蜡降凝剂	圆柱体	1.6	3.1	催化脱蜡

3 原料性质

以绥中 SZ36-1 减二线、减三线蜡油为原料生产 A0709 高芳烃橡胶增塑剂,原料油性质见表 2。

表 2 原料油性质

项目	泰州石化	泰州石化
	SZ36-1 减二线	SZ36-1 减三线
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	949.2	958.65
色度/号	3	4
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	1516.4	1201
倾点/℃	-6	2
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	3125.4	2465.1
初馏点/℃	327.4	299.5
10%/℃	339.9	380.4
50%/℃	377.4	418.38
90%/℃	413.4	439.95
95%/℃	425.3	447.61
终馏点/℃	441.2	474.22
黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	7.51	15.02
芳烃/%	51.28	38.05

4 工艺参数优化

生产 A0709 高芳烃橡胶增塑剂优化后的主要工艺参数见表 3。加工 SZ36-1 减二线、减三线时脱金属剂床层平均温度(BAT)分别控制在 316、319℃,主要脱除原料油中的机械杂质、金属杂质;加氢处理床层平均温度分别控制在 331~349、331~352℃,主要脱除原料中的氧、硫、氮、芳烃,用来控制

A0709 橡胶增塑剂硫含量、氮含量、芳烃含量、酸值、苯胺点;脱蜡降凝床层温度分别控制在 341、344℃,通过择形催化裂化来控制 A0709 橡胶增塑剂倾点;常减压系统通过控制常减压炉出口温度、塔顶压力、塔顶温度等来控制 A0709 闪点、运动黏度。

表 3 生产 A0709 橡胶增塑剂主要工艺参数

项目	泰州石化 SZ36-1	泰州石化 SZ36-1
	减二线	减三线
加工量/(t·h ⁻¹)	18	18
补充新氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	2981	2342
一段氢油比	1764	1861
脱金属剂床层 BAT/℃	316	319
加氢处理第一床层 BAT/℃	331	331
加氢处理第二床层 BAT/℃	339	340
加氢处理第三床层 BAT/℃	349	345
加氢处理第四床层 BAT/℃	348	352
脱蜡降凝床层 BAT/℃	341	344
反应系统压力/MPa	14.9	14.9
常压炉出口温度/℃	298	299
减压炉出口温度/℃	330	340
常压塔顶压力/MPa	0.12	0.12
常压塔顶温度/℃	112	107
常压塔顶压力(绝)/kPa	10	10
常压塔顶温度/℃	81	82
减压塔底抽出温度/℃	235	245

5 产品性质

生产出的 A0709 橡胶增塑剂主要性质与 GB/T 33322—2016 指标见表 4。

表 4 A0709 高芳烃橡胶增塑剂性质

项目	泰州石化	泰州石化	GB/T 33322—2016
	SZ36-1 减二线原料	SZ36-1 减三线原料	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	919	929.6	报告
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)			
40℃	88.22	214.3	报告
100℃	8.5	11	7~11
闪点(开口)/℃	196	214	≥190
倾点/℃	-21	-15	≤15
苯胺点/℃	86	82	≤90

续表

项目	泰州石化	泰州石化	GB/T 33322—2016
	SZ36-1 减二线原料	SZ36-1 减三线原料	
色度/号	0	0	≤1.5
酸值/(mg·kg ⁻¹)	<0.5	<0.5	≤0.5
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	39.9	46.8	报告
机械杂质(质量分数)/%	无	无	无
水分(体积分数)/%	无	无	痕迹
稠环芳烃(PCA)质量 分数/%	<1	<1	<3
碳型分析/%			
C _A	9	9.2	≥7
C _N	51.6	51.4	报告
C _P	39.4	39.4	报告
十六种多环芳烃(PAH _s) 之和/(mg·kg ⁻¹)	<1	<1	≤10

根据表4可以看出,加工SZ36-1减二线、减三线原料生产出来的减底油各项指标满足GB/T 33322—2016中A0709的指标要求,另外冯涛等^[4]利用加氢脱酸-溶剂精制-白土精制组合工艺加工SZ36-1减二线馏分油制备出A0709橡胶增塑剂,其C_A为11.2%、倾点为-7℃、PCA为2.3%、PAHS为2.6 mg/kg,而泰州石化加氢处理/临氢降凝一段加氢工艺生产出的A0709橡胶增塑剂C_A为9%、倾点为-21℃、PCA<1%、PAHS<1 mg/kg,相比之下泰州石化生产出的A0709橡胶增塑剂C_A较低些,但低温流动性、环保性能更优。

6 总结

(1)通过调整原有加氢处理/临氢降凝-加氢后精制两段串联全加氢工艺流程,采用加氢处理/临氢降凝一段加氢工艺,以环烷基SZ36-1减二线、减三线馏分油为原料油,优化操作条件,开发出满足国家标准GB/T 33322—2016《橡胶增塑剂—芳香基矿物油》的A0709高芳烃环保型橡胶增塑剂。

(2)本体系加工SZ36-1减二线、减三线时生产A0709橡胶增塑剂的最佳条件:脱金属剂空速1.4 h⁻¹,加氢处理剂空速0.3 h⁻¹,脱蜡降凝剂3.1 h⁻¹;反应系统压力均为14.9 MPa;脱金属剂床层平均温度(BAT)分别控制在316、319℃;加氢处理床层平均温度分别控制在331~349、331~352℃;脱蜡降凝床层温度分别控制在341、344℃,收率达到93%。

(3)本体系加工SZ36-1减二线、减三线时生产出的A0709橡胶增塑剂倾点分别为-21、-15℃;C_A分别为9%、9.2%;PCA<1%;PAHS<1 mg/kg,具有较高的橡胶相容性、较好的低温流动性及环保性能。

参考文献

- [1] 田义斌,张翠贞,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.
- [2] 蔡烈奎,杨文中,张卉,等.糠醛萃取-高压加氢组合工艺生产高芳橡胶增塑剂的研究[J].石油天然气与化工,2018,47(3):6-11.
- [3] 王凯.环烷基减压馏分油生产橡胶增塑剂工艺研究[J].现代化工,2019,39(4):198-201.
- [4] 冯涛,于恩强,刘洪安,等.减二线馏分油生产橡胶增塑剂A0709的工艺研究[J].石油炼制与化工,2018,49(7):34-36. ■

赢创扩大在奥地利的SEPURAN®气体分离膜产能

赢创将在其位于奥地利舒尔夫林的生产基地新建一座中空纤维纺丝厂,用于生产SEPURAN®气体分离膜,从而满足氮气、氢气和天然气应用市场的强劲需求。新工厂投资数千万欧元,计划于2023年第一季度投产,并创造约30个新工作岗位。

(1)用于气体分离的聚合物膜技术

新建的中空纤维纺丝厂是赢创2017年开始运行的生产线的同级别设施。该工厂通过多个工艺步骤将高性能聚合物加工成中空纤维丝。这些工艺步骤是SEPURAN®膜技术的核心。赢创是全球唯一一家高选择性气体分离膜后向一体化制造商。得益于在聚合物化学领域深厚的专知积累,赢创可在基础材料(高性能聚合物)的开发阶段就对分离膜的性能进行调整,从而生产出能够承受极限压力、极端温度、强劲耐用的高选择性分离膜。

(2)成为分离膜的市场领导者

赢创纤维、泡沫和分离膜产品线负责人 Iordanis

Savvopoulos 博士说:“通过扩大舒尔夫林基地的产能,我们向客户发出了一个重要信号——赢创对未来的市场充满信心,并将继续支持客户的发展。新建中空纤维纺丝厂也明确表明了我们在未来几年内成为膜分离技术市场领导者。”

SEPURAN®膜可以从气体混合物中分离甲烷、氮气、氢气等气体。赢创膜技术的优势在于实现更高效精准的气体分离。用于高效制氮的SEPURAN®氮气膜可用于飞机油箱惰化系统等场景;SEPURAN® Noble膜可以从输送甲烷-氢气混合气体的天然气管道中选择性地提取氢气;SEPURAN® NG膜则能够对高二氧化碳含量的天然气进行高效处理。

赢创在邻近的兰精基地生产气体分离膜的基础材料高性能聚酰胺聚合物,并在舒尔夫林基地加工成中空纤维丝。(杨惠莹)