

高硫柴油制备硫化切削油的研究

刘 齐*, 韩冬云, 李丹东, 曹祖宾
(辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以中大中国石油公司催化裂化柴油为原料,经氧化-萃取工艺对柴油进行脱硫得到合格的低硫柴油。同时,脱硫工艺过程中会产生一部分硫质量分数高的柴油,这部分高硫柴油很难处理。笔者研究了高硫柴油制备硫化切削油的工艺过程。首先通过蒸馏切除轻馏分来提高高硫柴油的闪点、黏度、硫质量分数,然后采用酸、碱精制进行脱色脱臭,提高其氧化安定性,制得合格的基础油,再加入防锈剂、抗磨剂等添加剂制备硫化切削油。结果表明,加入防锈剂、抗磨剂后制备的硫化切削油各项性能指标均符合标准硫化切削油的要求,具有良好的防锈、润滑、抗磨等性能,是一种可以在极压条件下使用,性能较好的硫化切削油,添加剂用量少,生产成本低。

关键词:高硫柴油;硫化切削油;极压剂

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0117-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.028

Preparation of sulfide cutting oil from high sulfur diesel

LIU Qi*, HAN Dong-yun, LI Dan-dong, CAO Zu-bin

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Using catalytic cracking diesel oil from Zhongda China Petrol Company as feedstock, diesel oil with low sulfur content is obtained after sulfur is removed through the oxidation and extraction process. But a part of diesel oil with high sulfur content is also produced in desulfurization process, which is hard to be treated. In this study, the preparation process of sulfide cutting oil from high sulfur diesel is investigated. The base oil is firstly prepared by appropriate distillation for increasing the flash point, viscosity, sulfur content of high sulfur diesel oil, then decolorizing and deodorizing with acid and alkali refining for increasing oxidation stability of raw materials. The sulfide cutting oil was subsequently prepared by adding proper amount of rust preventive agent and extreme pressure additive into the base oil. The experimental results indicate that the resultant sulfide cutting oil has good rust, lubrication and anti-wear performance, which can meet the requirements of the standard sulfide cutting oil. Particularly, it is also a kind of good sulfide cutting oil that can be used under the condition of extreme pressure with small dosage and low production cost.

Key words: high sulfur diesel; sulfide cutting oil; extreme pressure agent

近年来随着我国加工进口中东高含硫原油的增加^[1],如何降低轻柴油的硫质量分数成为各炼油厂的技术关键。氧化脱硫技术发展较早,并且工艺研究越来越多。在获得低硫柴油的同时也得到一部分高硫柴油。高硫柴油因硫质量分数较高而难于利用,考虑到这部分柴油中有大量的有机硫化物,这样的柴油具有一定的极压抗磨性^[2],可利用其制备一种硫化极压切削油。

硫化切削油是一种活性极压金属切削油,是由精制石蜡油和植物油经硫化处理而成,同时添加油性剂、极压剂、防锈剂等添加剂而制成,润滑性能优良^[3]。主要用于提高金属加工光洁度^[4],延长刀具使用寿命,并带走积屑,提高生产效率。具有良好的极压性,但异味大,对皮肤有刺激。但其配制工艺简单,价格低廉,润滑性能优良,因此,至今仍有较大市场。他是我国20世纪50年代从苏联引进的切削液品种,后被列为原石油部部颁标准,长期被广泛地用于各种表面质量要求较高的低速重负荷加工,如各

种齿轮加工、螺纹加工、拉削加工及某些孔加工^[5]。

笔者将中大中国石油公司催化裂化柴油氧化脱硫产生的高硫柴油作为原料研制一种硫化切削油。制得的硫化切削油本身具有一定的极压抗磨性^[6],不需要添加极压抗磨剂或只需添加少量极压抗磨剂,添加剂用量少,生产成本低,这是利用高硫柴油研制硫化切削油的最大优点。

1 实验部分

1.1 原料及主要性质

实验原料采用中大中国石油公司催化裂化柴油,性质如表1所示。

表1 中大石油催化裂化柴油主要性质

项目	数值
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9037
冷滤点/℃	-17
黏度(50℃)/(mm ⁻² ·s)	3.28
闪点(闭口)/℃	55

续表

项目	数值
十六烷值(计算)	32.2
$w(\text{总硫})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	5080
凝固点/ $^{\circ}\text{C}$	-19
比色/号	4.0

1.2 实验方法

利用催化剂和氧化剂对中大中国石油公司催化裂化柴油氧化后,柴油中的硫醚、噻吩等硫化物被氧化为亚砷及砷等有机硫化物,然后利用相似相溶原理,用有机溶剂作为萃取剂,将极性有机硫化物从柴油中萃取出来^[7],得到萃取柴油和萃取相(萃取剂+有机硫化物)。将萃取相加热到一定温度,蒸馏回收萃取剂,得到高硫柴油。再对高硫柴油进行常压蒸馏,切去部分轻馏分,对剩余油品进行精制处理,添加适量添加剂后制得所需硫化切削油。具体工艺过程如图 1 所示。

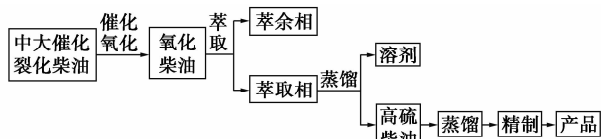


图 1 硫化切削油制备工艺

2 结果与讨论

中大中国石油公司催化裂化柴油经催化氧化、萃取、蒸馏等工艺过程实现含硫化合物的分离,得到低硫柴油,同时产生废料高硫柴油,所得高硫柴油及中石化硫化切削油的主要性质如表 2 所示。

表 2 高硫柴油及中石化硫化切削油的主要性质

项目	高硫柴油	硫化切削油
外观、气味	黑色刺激性气味	棕色有臭味
黏度(50 $^{\circ}\text{C}$)/(mm $^{-2}\cdot\text{s}$)	5.85	20~25
闪点(闭口)/ $^{\circ}\text{C}$	55	≥ 140
$w(\text{硫})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	13218	> 17000
水分	无	无

由表 2 可知,原料油的黏度、闪点比中石化硫化切削油略低,为制备合格的硫化切削油,采取了常压蒸馏切割、酸、碱精制,加防锈剂等措施,以提高油品的闪点及氧化安定性。

2.1 常压蒸馏切割改善高硫柴油性质

原料油闭口闪点为 55 $^{\circ}\text{C}$,比中石化硫化切削油低很多,采用常压蒸馏的方法切出部分轻馏分,可满

足硫化切削油对闪点的要求。原料油切除轻馏分后闪点、黏度及硫质量分数都随之改变,他们随拔出率的变化曲线如图 2 所示。

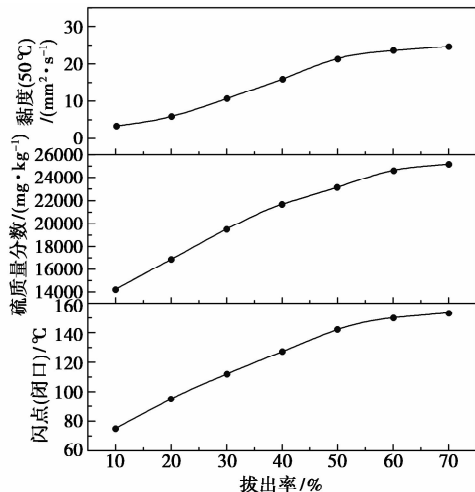


图 2 闪点、黏度、硫质量分数随拔出率变化曲线

从图 2 中可以看出,随着拔出率的增加,油品闪点、黏度及硫质量分数均不断提高。这是因为拔出率增加,油品的沸点升高,相对分子质量增大,馏分变重,因此油品的闪点得到提高,油品的黏度也随着油品沸点的升高及密度的增加而增大,同时随着油品的馏分变重,油品的硫质量分数也得到提升。在拔出率为 50% 时,闪点、黏度、硫质量分数等满足切削油质量指标的要求。从原料油的蒸馏数据看,切割点为 290 $^{\circ}\text{C}$ 左右。经蒸馏拔出 50% 轻馏分后的高硫柴油性质如表 3 所示。

表 3 蒸馏拔出轻馏分后的高硫柴油性质

项目	数值
外观、气味	黑色有刺激性气味
运动黏度(50 $^{\circ}\text{C}$)/(mm $^{-2}\cdot\text{s}$)	21.3
安定性实验(-10 $^{\circ}\text{C}$)	合格
闪点(闭口)/ $^{\circ}\text{C}$	140
$w(\text{总硫})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	23140
水溶性酸碱	无
机械杂质质量分数/%	≤ 0.06
水分	无

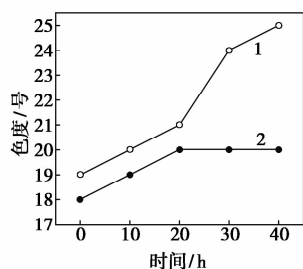
2.2 油品精制

因蒸馏过程中产生少量沥青质、胶质使得油品发黑,影响油品质量及安定性,必须采用简单易行的酸碱精制处理。

由于浓硫酸可以与油品发生氧化、硫化等复杂的化学反应而除去沥青质、胶质,另外还能除去影响油品安定性的不饱和烃,因此先采用浓硫酸进行精

制。碱洗之后除去油品中大部分的酸性化合物,其中含氧类化合物占大部分,比如环烷酸、酚类以及少量的醇类化合物,同时除去酸洗之后的残余酸以及酸酯。另外,碱洗可以改善油品稳定性,使油品在一定时期内不变色,是一种简单有效的处理方式。

取蒸馏后的油品,加入质量分数约2%的浓硫酸(98%),沉降完全后分出酸渣,再加入NaOH(30%)水溶液4%,沉降完全后分出碱液。经酸、碱处理后的油品的色度变化如图3所示。



1—碱洗前;2—碱洗后

图3 碱洗对油品稳定性的影响

蒸馏切割轻馏分后油品的颜色为较深的黑褐色,经过酸精制后颜色变为棕色透明。取部分样品进行碱洗,观察碱洗后油品的色度随时间的变化,结果如图3所示。经过酸精制后油品的色度降到19号效果较好,碱洗后油品的色度进一步降低到18号,但随着放置时间的延长,经过碱洗的样品色度刚开始略有上升后基本保持在20号左右,而未经过碱洗的油品色度在相同时间内却变回25号,说明碱洗可以增加油品的稳定性。

2.3 硫化切削油性能评价

2.3.1 不同硫化切削油质量分数对极压性的影响

由于自制的硫化切削油中含有大量有机硫化物,这些有机硫化物具有一定的极压抗磨性,因此将中大中国石油公司催化裂化柴油作为基础油,制得的硫化切削油作为极压添加剂加入其中作四球试验,测试硫化切削油的极压抗磨性能,试验温度为常温。测试后的最大无卡咬负荷(P_B)如表4所示。

表4 不同硫化切削油添加量对极压性的影响

w (硫化切削油)/%	0	10	15	30	35
P_B /kg	28	38	41	41	40

由表4可见,催化裂化柴油抗磨性能较差, P_B 值仅为28 kg,而当使用硫化切削油作为极压添加剂时,催化裂化柴油的抗磨性得到明显提升,硫化切削油的质量分数对油品的极压性影响较大,质量分数

为15%时,极压效果最好,最大无卡咬负荷 P_B 达到41 kg。

2.3.2 防锈性能的测试

防锈剂是金属加工用油及金属表面处理行业中必不可少的重要产品之一,其作用是防止工件生锈,能在金属表面形成牢固的吸附膜,以抑制氧及水特别是水对金属表面的接触,使金属不致锈蚀。利用目前应用较为广泛的磺酸钡防锈剂测试不同质量分数下的防锈性能,如表5所示。

表5 磺酸钡质量分数对防锈性能的影响

w (磺酸钡)/%	0	1	2	3	4
湿热实验	1 d	3 d	5 d	5 d	5 d
	有锈蚀	有锈蚀	无锈蚀	无锈蚀	无锈蚀

由表5可见,未加入防锈剂时,湿热实验1 d有锈蚀,加入防锈剂后防锈性能大大提升,加入质量分数为2%防锈剂即有较好的防锈效果,湿热试验5 d无锈蚀。

2.3.3 抗氧化安定性能

通常油品久置空气中会因氧化而变色,产生酸性氧化物、胶质等,并有微量沉淀产生。加入0.5%酚类抗氧化剂可显著提高油品的安定性,放置1个月,油品颜色没有明显变化,而未加抗氧化剂的油品在2个星期内颜色开始变深。

2.3.4 与标准硫化切削油的比较

所制备的硫化切削油极压性能、防锈性能、氧化安定性等各项性质都很好。与标准硫化切削油的性质比较如表6所示。

表6 自制硫化切削油与标准硫化切削油性质对比

项目	自制硫化切削油	硫化切削油	试验方法
外观	棕色无气味	棕色有臭味	
运动黏度(50℃)/(mm ² ·s)	20.2	20~25	GB/T 265
安定性实验(-10℃)	合格	合格	SH/T 0364
闪点(闭口)/℃	142	≥140	GB/T 267
w (总硫)/(mg·kg ⁻¹)	21680	>17000	GB/T 387
腐蚀(钢片,50℃,3 h)	合格	合格	GB/T 378
水溶性酸碱	无	无	GB/T 259
w (机械杂质)/%	≤0.06	≤0.06	GB/T 511
水分	无	无	GB/T 260

由表6可以看出,自制硫化切削油性质指标基本符合硫化切削油的要求,他是由高硫柴油制得的,主要成分为油溶性有机硫化物,抗磨性能及防锈

(下转第121页)

引入到脱氢枞酸骨架上,合成一系列新型含氰基吡啶杂环的脱氢枞酸衍生物(图1),并以单纯疱疹病毒I型(HSV-1)为测试靶标,测试这些衍生物的抗病毒活性。

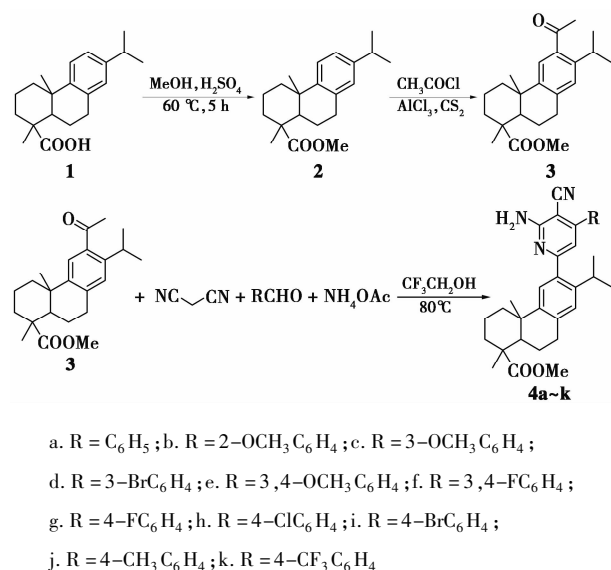


图1 目标化合物4a~4k的合成路线

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱分析仪; Bruker

(上接第119页)

性能良好,同时具有油品的一般特性,能与其他油品调和和使用。

3 结论

(1)中大中国石油公司催化裂化柴油采用氧化脱硫工艺生产低硫柴油,同时产生难于利用的废料——高硫柴油。利用这部分高硫柴油制备硫化切削油产品,是将工艺废料高硫柴油变成副产品,有一定的经济效益及社会效益。

(2)高硫柴油经蒸馏切去50%轻馏分,闪点为140℃,黏度(50℃)为21.3 mm²/s,硫质量分数为23 140 μg/g,符合硫化切削油基础指标要求。经过精制后油品性质进一步得到改善,颜色变浅,具有更好的稳定性。

(3)所制得硫化切削油中的硫化物以油溶性的有机硫化物为主,经测试,具有良好的极压抗磨性能。加入适当的防锈及抗氧添加剂后,具有良好的

DKX500型核磁共振光谱仪; Agilent-5973 质谱仪(ESI源)。松香(工业级),购自广西梧州松脂厂;脱氢枞酸,参照参考文献[7]中所述的方法制备;其余试剂购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 脱氢枞酸甲酯的合成

将无水甲醇500 mL和脱氢枞酸(化合物1, 0.5 mol)混合搅拌并加热至60℃后,缓慢滴加浓硫酸(质量分数为98%)5 mL。回流反应完全后,减压蒸除甲醇,在乙醇中重结晶获得脱氢枞酸甲酯(化合物2),纯度为97.2%,产率为80.2%。

1.3 12-乙酰基脱氢枞酸甲酯的合成

将脱氢枞酸甲酯(化合物2, 0.05 mol)、AlCl₃(0.2 mol)和CS₂ 100 mL混合搅拌均匀后滴加乙酰氯(0.2 mol)。于室温下反应结束后,将反应液倒入冰水(500 mL)中,用100 mL乙醚萃取3次,合并有机相用无水MgSO₄干燥,减压浓缩得粗产品,在甲醇中重结晶获得12-乙酰基脱氢枞酸甲酯(化合物3),纯度为92.5%,产率为81.7%。

1.4 含吡啶环的脱氢枞酸衍生物(化合物4a~k)的合成通法(以化合物4a为例)

将12-乙酰基脱氢枞酸甲酯(化合物3, 1 mmol)、丙二腈(1 mmol)、乙酸铵(2 mmol)、苯甲醛(1 mmol)和三氟乙醇5 mL混合搅拌。回流反应

氧化安定性及防锈性能。该硫化切削油基础性指标符合标准硫化切削油指标要求,所需添加剂少,节省成本。

参考文献

- [1] Srivastava. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels[J]. RSC Adv, 2012, 2(3): 59-783.
- [2] 邓健. 有机硫化物极压抗磨添加剂的研制[J]. 湖北化工, 2003, (2): 15-17.
- [3] 罗新民. 金属加工用油产品与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [4] 褚家荣, 陈九根. 金属切削液的研究现状及发展趋势[J]. 润滑与密封, 2004, 165(5): 131-133.
- [5] 周耀华, 张广林. 金属加工润滑油(2版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [6] 岳聪伟, 姜旭峰, 徐文迪. 有机硫型极压抗磨剂的发展研究[J]. 广东化工, 2015, 42(4): 41-42.
- [7] ZHU W S, LI H M, GU Q Q, et al. Kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxo-molybdenum amino acid complexes in water-immiscible ionic liquids[J]. J Mol Catal A Chem, 2011, 336(1/2): 16-22. ■