

减四线馏分油生产环保橡胶油的工艺研究

王 凯,杨文中,薛洪健,马莉莉,张 卉,曹逸飞

[中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司,山东 青岛 266500]

摘要:以减四线馏分油为原料,通过糠醛精制工艺及加氢精制工艺生产环保橡胶油,研究工艺条件对产品性质的影响,并对两种工艺的优缺点进行比较。结果表明:通过糠醛抽提工艺及加氢精制工艺均可得到芳碳率为12%左右的环保橡胶油,但加氢精制工艺的收率高达97%以上,比糠醛抽提工艺的收率高10个百分点以上。

关键词:减四线馏分油;糠醛工艺;加氢工艺;环保橡胶油

中图分类号:TQ330.38⁺4 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)11-0680-03

随着人们环保意识的增强,作为橡胶制品重要原材料之一的橡胶油(也称为橡胶填充油、软化剂、增塑剂)的安全性也倍受关注。

橡胶填充油大多数是通过石油加工得到的产品,天然石油和精炼程度较低的石油产品中含有许多危害人体健康的物质。医学研究证明石油产品中的多环芳烃(PAHs)有致癌、致畸、致突变性,可参与生物及人类机体的代谢,具有很强的毒性,对生态环境和人体健康构成严重威胁,属致癌物质,因此要严格控制其含量^[1]。

欧洲议会和欧盟理事会于2005年12月9日签署了2005/69/EC《关于限制稠环芳烃(PAHs)的指令》,并于2010年1月1日开始实施。指令规定:直接投入市场的橡胶油或用于制造轮胎(客车轮胎、轻型和重型载重轮胎、农用车轮胎及摩托车轮胎)的橡胶油中8种PAHs的限量为:苯并[a]芘含量低于1 mg·kg⁻¹,且8种PAHs总含量低于10 mg·kg⁻¹。

本工作研究以减四线馏分油为原料,通过糠醛精制工艺与加氢精制工艺分别制备环保橡胶油,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 原料油

减四线馏分油(中海石油炼化有限责任分公

作者简介:王凯(1983—),男,山东潍坊人,中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司工程师,硕士,主要从事润滑油工艺研究及产品开发。

司产品)的理化特性如表1所示。

表1 减四线馏分油的理化特性

项 目	分析结果	分析方法
100 °C运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	30.65	GB/T 265—1988
苯胺点/°C	80	GB/T 262—2010
酸值(KOH)/(mg·g ⁻¹)	2.01	GB/T 7304—2014
残炭质量分数×10 ²	0.79	ASTM D 4530
PCA质量分数	0.089	IP 346
芳碳率(C _A 值)/%	19.4	ASTM D 2140
PAHs质量分数×10 ⁶		
苯并[a]蒽	1.5	EPA 8270D
蒽	2.5	EPA 8270D
苯并[b]荧蒽+苯并[j]荧蒽	5.1	EPA 8270D
苯并[k]荧蒽	未检出	EPA 8270D
苯并[e]芘	9.9	EPA 8270D
苯并[a]芘	3.1	EPA 8270D
二苯并[a, h]蒽	3.4	EPA 8270D
总和	25.5	EPA 8270D

1.2 试验装置

糠醛萃取及蒸馏试验装置,沈阳施博达仪器仪表有限公司产品,进油量为3 kg·h⁻¹;加氢试验装置,迈瑞尔实验设备(上海)有限公司产品,配置2台反应器,总体催化剂装填量为400~600 mL,所用催化剂均为市售加氢精制剂。

2 结果与讨论

2.1 糠醛抽提工艺生产环保橡胶油

根据糠醛对烃类选择性溶解的特性,将减四线馏分油中适量的PAHs萃取出来,使得到的精制油既满足欧盟的环保要求,又保证一定芳烃含量,满足环保橡胶油的要求。影响糠醛抽提工艺的主

要因素为剂油质量比和抽提温度。当剂油质量比不变时,随着抽提温度的升高,糠醛溶解能力增强,精制油收率降低;在一定范围内,当抽提温度不变时,随着剂油质量比的增大,精制油收率降低^[2]。因此剂油质量比和抽提温度对于产品收率的影响具有协同效应。

在糠醛萃取中试装置中进行糠醛抽提试验,试验结果如表2所示。

表2 减四线馏分油糠醛抽提试验条件和检测结果

项 目	条件1		条件2	
试验条件				
剂油质量比	基准+3		基准	
抽提温度/℃	基准+3		基准	
停留时间/min	基准+3		基准	
产品种类	精制油	抽出油	精制油	抽出油
收率/%	82.7	16.4	86.6	13.4
100℃运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	24.36	118.11	27.37	127.40
PCA质量分数	0.009	—	0.014	—
C _A 值/%	11.6	44.0	12.7	45.9
PAHs质量分数×10 ⁶				
苯并[a]蒽	未检出	—	未检出	—
蒽	未检出	—	未检出	—
苯并[b]荧蒽+苯并[j]荧蒽	未检出	—	未检出	—
苯并[k]荧蒽	未检出	—	未检出	—
苯并[e]芘	未检出	—	未检出	—
苯并[a]芘	未检出	—	未检出	—
二苯并[a,h]蒽	未检出	—	未检出	—
总和	未检出	—	未检出	—

注:分析方法同表1。

从表2可以看出,随着剂油质量比的增大与抽提温度的升高,抽出油的收率增大,精制油的收率减小,100℃运动粘度、PCA含量均下降,C_A值也下降但仍在12%左右,苯并[a]芘及PAHs含量均未检出。这表明在此条件范围内,糠醛将非环保组分基本萃取出来,得到的精制油即为性质优良的环保橡胶油。糠醛精制所得到的抽出油芳烃含量很高,可以作为沥青改性组分使用。

2.2 加氢工艺生产环保橡胶油

2.2.1 环保橡胶油性质

以减四线馏分油为原料,通过加氢精制工艺进行生产环保橡胶油试验。加氢工艺生产环保橡胶油的精制条件及产品性质如表3所示。

从表3可以看出:(1)当反应温度高于300℃时,所得产品的PCA及8种芳烃含量已满足要求,并且C_A值也较高,满足环保橡胶油的要求;(2)反

表3 减四线馏分油加氢精制条件及产品性质

项 目	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
试验条件					
氢分压/MPa	基准	基准	基准	基准	基准
反应温度/℃	270	280	290	300	310
体积空速/h ⁻¹	基准	基准	基准	基准	基准
氢油体积比	基准	基准	基准	基准	基准
收率/%	97.1	97.1	98.1	98.2	97.0
100℃运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	29.99	29.64	29.29	28.85	28.05
PCA质量分数	0.036	0.034	0.031	0.026	0.020
C _A 值/%	15.2	14.5	13.8	12.8	11.7
PAHs质量分数×10 ⁶					
苯并[a]蒽	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
蒽	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
苯并[b]荧蒽+苯并[j]荧蒽	2.6	1.9	1.4	未检出	未检出
苯并[k]荧蒽	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
苯并[e]芘	4.3	3.2	2.3	1.3	0.6
苯并[a]芘	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
二苯并[a,h]蒽	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
总和	6.9	5.1	3.7	1.3	0.6

注:同表2。

应温度低于290℃时,橡胶油的PCA质量分数虽然大于0.03,但8种芳烃含量小于10×10⁻⁶,苯并[a]芘的含量未检出,两者满足欧盟环保要求;(3)其他条件相同时,随着反应温度的升高,橡胶油的100℃运动粘度、C_A值、PCA和8种芳烃含量均下降,这说明芳烃随着反应温度升高进一步加氢生成烷烃或环烷烃;(4)从8种多环芳烃随温度的变化趋势可以看出,苯并[e]芘含量虽然随温度升高一直降低,但没有完全加氢,这表明与其他7种多环芳烃相比,苯并[e]芘加氢难度较大。

2.2.2 生产工艺条件

(1) 加氢反应温度对碳型分布的影响

随着加氢精制温度的变化,橡胶油的碳型分布发生变化,具体如图1所示。

从图1可以看出,随着反应温度的升高,橡胶油的C_A值下降,环烷碳率(C_N)值上升,烷基碳率(C_P值)不变,且C_A值下降与C_N值上升的量一致。这表明在270~310℃反应温度范围内,主要进行的是芳烃的加氢生成环烷烃的反应,环烷烃并没有发生加氢开环反应,这样不仅降低了多环芳烃含量,得到满足欧盟环保要求的环保橡胶油,而且可增加产品中环烷烃的含量,提高产品的性质。

(2) 加氢反应温度对芳烃含量的影响

各类芳烃的含量如C_A值、PCA含量、8种芳烃

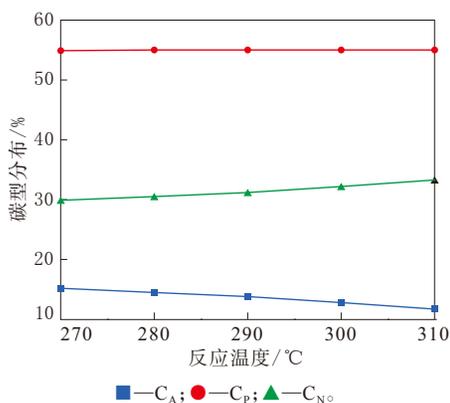


图1 加氢反应温度对产品碳型分布的影响

含量是影响环保橡胶油产品性质的最重要指标。加氢精制过程中反应温度对C_A值、PCA含量、8种芳烃含量的影响如图2所示。

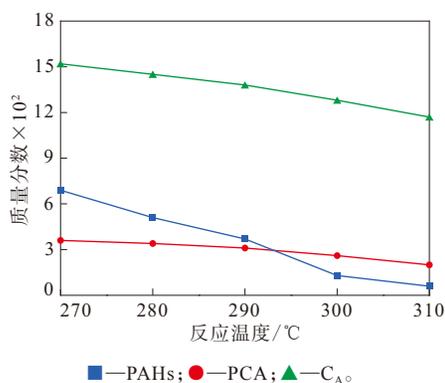


图2 加氢反应温度对芳烃含量的影响

从图2可以看出：(1)随着反应温度的升高，加氢精制所得橡胶油的C_A值、PCA含量和PAHs含量均下降，其中PAHs含量下降速率最快，C_A值次之，PCA含量下降最慢；(2)反应温度从290 °C升到300 °C时，PAHs含量降幅增大，基本脱除干净，PCA质量分数从0.031降低到0.026，达到环保要求；(3)使用该种加氢精制催化剂，C_A值比PCA含量下降速度快，因此要得到C_A值更高的环保橡胶油，需要对加氢精制催化剂进行优选，使其能更有选择性地脱除油品中的多环芳烃，尽量保留油品中的理想芳烃组分。

一种极强耐热性橡胶手套

中图分类号：TQ336.4⁺2 文献标志码：D

由青岛国航祥玉技术服务有限公司申请的专利(公开号 CN 104788764A, 公开日期 2015-07-22)“一种极强耐热性橡胶手套”，涉及的橡胶手套配方为：丁苯橡胶 20~45，氯丁橡胶

2.3 不同工艺生产的环保橡胶油的性质对比

C_A值作为橡胶油的一项重要指标，直接影响橡胶油的填充量，从而直接影响企业的经济效益。从糠醛抽提工艺及加氢精制工艺所得的结果来看，两种工艺均能得到C_A值达12.7%左右的环保橡胶油。糠醛抽提工艺与加氢精制工艺生产的环保橡胶油的主要性质如表4所示。

表4 不同工艺生产的环保橡胶油的主要性质

项目	糠醛抽提工艺	加氢精制工艺
PCA质量分数	0.014	0.026
C _A 值/%	12.7	12.8
收率/%	86.6	98.2

从表4可以看出，通过糠醛抽提工艺及加氢精制工艺生产的环保橡胶油C_A值相当时，加氢精制工艺所得的环保橡胶油PCA质量分数较高，但仍满足小于0.03的要求。采用两种工艺所得的橡胶油苯并[a]芘含量及PAHs含量均满足欧盟的环保要求。但加氢精制工艺得到的环保橡胶油收率可达98.2%，比糠醛抽提工艺得到的橡胶油收率高11.6个百分点，基本不产生低附加值产品，因此在生产C_A值为12%的环保橡胶油时，加氢精制工艺远远优于糠醛抽提工艺。

3 结论

以减四线馏分油为原料，通过糠醛抽提工艺和加氢精制工艺均可得到C_A值大于12%的环保橡胶油；但加氢精制工艺收率可达97%以上，远远高于糠醛抽提工艺，C_A值相当时，加氢精制工艺收率可比糠醛抽提工艺高10个百分点以上。

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] 刘井杰,曹祖宾,王海超,等. 糠醛抽出油制取橡胶填充油的研究[J]. 化学与粘合,2009,31(6):36-38.

收稿日期:2016-05-16

10~16,喷雾炭黑 4~7,石墨粉 4~6,硅藻土 20~37,蒙脱土 3~5,古马隆树脂 1.5~3,氧化镁 2~4,松香 3~6,增塑剂DOP 4~6,硫化剂 4~9,促进剂CZ 3.5~6. 该橡胶手套具有优异的耐热性能和耐老化性能,使用寿命大幅延长。

(本刊编辑部 赵敏)