



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604674 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210048263. 0

(22) 申请日 2012. 02. 28

(71) 申请人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

申请人 中海石油化学股份有限公司

(72) 发明人 付玉娥 于恩强

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C10G 67/02 (2006. 01)

C08K 5/01 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种环保橡胶油填充油及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环保橡胶填充油及其制备方法。该方法包括如下步骤：(1) 对减三线馏分油进行加氢处理得到加氢处理油；(2) 将所述加氢处理油置于抽提塔中进行一次抽提，在所述抽提塔的塔顶得到提余液，回收溶剂后得到一次精制油；在所述抽提塔的塔底得到提取液，回收溶剂后得到一次抽出油；(3) 将所述一次精制油置于抽提塔中进行二次抽提，在所述抽提塔的塔顶得到提余液，回收溶剂后得到二次精制油；在所述抽提塔的塔底得到提取液，回收溶剂后得到二次抽出油即为所述环保橡胶填充油。本发明提供的环保橡胶填充油芳烃含量高，芳香碳质量百分含量可达到 19 ~ 26%，与橡胶的相容性好，加工性能优越，在轮胎制造过程中使用，更能够赋予轮胎良好的抗湿滑性等优越性能。

1. 一种环保橡胶填充油的制备方法,包括如下步骤:
 - (1) 对减三线馏分油进行加氢处理得到加氢处理油;
 - (2) 将所述加氢处理油置于抽提塔中进行一次抽提,在所述抽提塔的塔顶得到提余液,回收溶剂后得到一次精制油;在所述抽提塔的塔底得到提取液,回收溶剂后得到一次抽出油;所述一次抽提的溶剂为糠醛或二甲基吡咯烷酮;
 - (3) 将所述一次精制油置于抽提塔中进行二次抽提,在所述抽提塔的塔顶得到提余液,回收溶剂后得到二次精制油;在所述抽提塔的塔底得到提取液,回收溶剂后得到二次抽出油即为所述环保橡胶填充油;所述二次抽提的溶剂为糠醛或二甲基吡咯烷酮。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述减三线馏分油为中海 SZ36-1 减三线馏分油。
3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述加氢处理的温度为 $280^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$,氢气与所述减三线馏分油的体积份数比为 $(200 \sim 600) : 1$,加氢处理的体积空速为 $0.8\text{h}^{-1} \sim 2.0\text{h}^{-1}$,氢分压为 $3.2\text{MPa} \sim 6.4\text{MPa}$ 。
4. 根据权利要求1-3中任一所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述加氢处理的加氢处理催化剂为 RL-1 型润滑油加氢处理催化剂。
5. 根据权利要求1-4中任一所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述抽提塔塔顶的温度为 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,塔底的温度为 $45^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$;所述溶剂与所述加氢处理油的质量份数比为 $(1.2 \sim 3.0) : 1$ 。
6. 根据权利要求1-5中任一所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述抽提塔塔顶的温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 135^{\circ}\text{C}$,塔底的温度为 $75^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$;所述溶剂与所述加氢处理油的质量份数比为 $(2.0 \sim 3.0) : 1$ 。
7. 权利要求1-6中任一所述方法得到的环保橡胶填充油。

一种环保橡胶油填充油及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环保橡胶油填充油及其制备方法,属于石油产品加工领域。

背景技术

[0002] 当前,国内以轮胎生产为代表的橡胶加工业发展迅速,对橡胶油的需求量也在逐年上升。但随着 2010 年的到来,进入欧盟市场的轮胎中已全面禁止使用多环芳烃超标的芳烃油。美国和日本也都相继制定了限制在轮胎中使用芳烃油以及禁止在该区域销售使用该油品轮胎的时间表。这导致部分出口国外的轮胎必须使用环保橡胶油才能在市场上生存,因此各轮胎出口企业对环保橡胶油具有巨大的市场需求。但是,国外的该类产品价格昂贵,且供应难以保障。国内方面,中海油的环保橡胶油于 2009 年进入市场,但供应量有限。因此,拓宽环保橡胶油的供应,提高产品质量与收率,具有重大的经济价值和社会意义。

[0003] 当前环保橡胶油生产技术主要有两种:加氢精制和溶剂精制。通常,中高压加氢精制生产的环保橡胶油很容易满足环保指标,但是由于加氢过程中芳烃被大量饱和或者发生裂解,造成该类产品的芳烃含量极低,难以满足轮胎橡胶油的使用要求。而溶剂精制通过溶剂对馏分油或者渣油原料进行多次抽提精制,并脱除其中的多环芳烃等有毒物质,可以很好的实现芳烃的选择性分离,最终产品保留了较高的芳烃含量,性能与芳烃油较为接近。国内目前已公开的专利 200810224694.1 以及 200810224695.6,提供了以 SZ36-1 减线馏分油为原料,通过溶剂精制来生产环保橡胶油的方法。利用该方法所生产的产品性能与芳烃油相当,但存在着产品收率较低的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种环保橡胶填充油及其制备方法,该橡胶填充油具有芳烃含量高;环保,无毒无致癌作用的特点。

[0005] 本发明提供的一种环保橡胶填充油的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 对减三线馏分油进行加氢处理得到加氢处理油;

[0007] (2) 将所述加氢处理油置于抽提塔中进行一次抽提,在所述抽提塔的塔顶得到提余液,回收溶剂后得到一次精制油;在所述抽提塔的塔底得到提取液,回收溶剂后得到一次抽出油;所述一次抽提的溶剂为糠醛或二甲基吡咯烷酮;

[0008] (3) 将所述一次精制油置于抽提塔中进行二次抽提,在所述抽提塔的塔顶得到提余液,回收溶剂后得到二次精制油;在所述抽提塔的塔底得到提取液,回收溶剂后得到二次抽出油即为所述环保橡胶填充油;所述二次抽提的溶剂为糠醛或二甲基吡咯烷酮。

[0009] 上述的制备方法中,所述减三线馏分油可为中海 SZ36-1 减三线馏分油。

[0010] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述加氢处理的温度可为 280℃~330℃,具体可为 280℃、310℃或 330℃,氢气与所述减三线馏分油的体积份数比可为 (200~600):1,具体可为 200:1、400:1 或 600:1,加氢处理的体积空速可为 0.8h⁻¹~2.0h⁻¹,具体可为 0.8h⁻¹、1.5h⁻¹ 或 2.0h⁻¹,氢分压可为 3.2MPa~6.4MPa,具体可为 3.2MPa 或 6.4MPa。

[0011] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述加氢处理的加氢处理催化剂可为 RL-1 型润滑油加氢处理催化剂。

[0012] 上述的制备方法中,步骤(2)中,所述抽提塔塔顶的温度可为 70℃~100℃,具体可为 70℃、90℃或 100℃,塔底的温度可为 45℃~80℃,具体可为 45℃、60℃或 80℃;所述溶剂与所述加氢处理油的质量份数比可为 (1.2~3.0):1,具体可为 1.2:1、2.2:1 或 3:1。

[0013] 上述的制备方法中,步骤(3)中,所述抽提塔塔顶的温度可为 100℃~135℃,具体可为 100℃、120℃或 135℃,塔底的温度可为 75℃~115℃,具体可为 75℃、90℃或 115℃;所述溶剂与所述加氢处理油的质量份数比可为 (2.0~3.0):1,具体可为 2:1、3:1 或 4:1。

[0014] 本发明还提供了由述方法得到的环保橡胶填充油;以 GB/T 265 方法进行测定,所述环保橡胶填充油在 37.8℃下的运动粘度为 710~1311mm²/s,在 100℃下的运动粘度为 19.36~23.24mm²/s;以 GB/T 1884 方法测定,所述环保橡胶填充油在 20℃下的密度为 0.9497~0.9618g/cm³;以 GB/T 262 方法测定,所述环保橡胶填充油的苯胺点为 68~73℃;以行业标准 SH/T 0725-2002 方法测定,所述环保橡胶填充油的结构族组成为芳香碳质量百分含量 19~26%,烷链碳质量百分含量 25-36%,环烷碳质量百分含量 45~49%,多环芳族化合物质量百分含量小于 3%;苯并芘质量百分含量小于百万分之一,8 种稠环芳烃(苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽和二苯[a,h]并蒽)的质量百分含量为百万分之一到百万分之十。

[0015] 本发明提供的环保橡胶填充油芳烃含量高,芳香碳质量百分含量可达到 19~26%,与橡胶的相容性好,加工性能优越,在轮胎制造过程中使用,更能够赋予轮胎良好的抗湿滑性等优越性能;并且多环芳族化合物(PCA)的质量百分含量小于 3%,苯并芘的质量百分含量小于百万分之一,8 种特定多环芳烃的总质量百分含量小于百万分之十,因此无毒、无致癌作用;同时本发明提供的环保橡胶填充油的制备方法所用原料为资源丰富的中海绥中 36-1 原油。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明提供的环保橡胶填充油的制备方法的流程图。

具体实施方式

[0017] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0018] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0019] 实施例 1、环保橡胶填充油的制备

[0020] 制备过程如图 1 所示的流程图。

[0021] (1) 以中海 SZ36-1 减三线馏分油(中海沥青股份有限公司,产品名为 SZ3#,详见:<http://www.zhonghaibitumen.com>)为原料,通过低压加氢精制装置进行加氢处理,得到加氢处理油;加氢条件为:氢分压 6.4Mpa,反应温度 280℃,体积空速 2.0h⁻¹,氢油比 600:1,加氢处理催化剂为 RL-1 型润滑油加氢处理催化剂(中国石化长岭炼油化工有限责任公司);

[0022] 2) 以上述得到的加氢处理油为原料,在抽提塔中用糠醛进行抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为一次精制油,提取液去除糠醛后即为一次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 70℃,塔底温度为 45℃,糠醛与减线馏分油的质量比为 1.2 : 1;

[0023] 3) 将上述得到的一次精制油在抽提塔中进行二次抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为二次精制油,提取液去除糠醛后即为二次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 135℃,塔底温度为 115℃,糠醛与上述一次精制油的质量比为 4 : 1;

[0024] 上述得到的二次抽出油即为环保橡胶填充油,其各性能参数如表 1 所示。

[0025] 实施例 2、环保橡胶填充油的制备

[0026] 制备过程如图 1 所示的流程图。

[0027] (1) 以中海 SZ36-1 减三线馏分油(中海沥青股份有限公司,产品名为 SZ3#, 详见:<http://www.zhonghaibitumen.com>) 为原料,通过低压加氢精制装置进行加氢处理,得到加氢处理油;加氢条件为:氢分压 3.2Mpa,反应温度 310℃,体积空速 1.5h^{-1} ,氢油比 400 : 1,加氢处理催化剂为 RL-1 型润滑油加氢处理催化剂(中国石化长岭炼油化工有限责任公司);

[0028] (2) 以上述得到的加氢处理油为原料,在抽提塔中进行抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为一次精制油,提取液去除糠醛后即为一次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 90℃,塔底温度为 60℃,糠醛与上述减线馏分油的质量比为 2.2 : 1;

[0029] (3) 将上述得到的一次精制油在抽提塔中进行二次抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为二次精制油,提取液去除糠醛后即为二次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 120℃,塔底温度为 90℃,糠醛与上述一次精制油的质量比为 3 : 1;

[0030] 上述得到的二次抽出油即为环保橡胶填充油,其各性能参数如表 1 所示。

[0031] 实施例 3、环保橡胶填充油的制备

[0032] 制备过程如图 1 所示的流程图。

[0033] (1) 以中海 SZ36-1 减三线馏分油(中海沥青股份有限公司,产品名为 SZ3#, 详见:<http://www.zhonghaibitumen.com>) 为原料,通过低压加氢精制装置进行加氢处理,得到加氢处理油;所述加氢条件为:氢分压 6.4Mpa,反应温度 330℃,体积空速 0.8h^{-1} ,氢油比 200 : 1,加氢处理催化剂为 RL-1 型润滑油加氢处理催化剂(中国石化长岭炼油化工有限责任公司);

[0034] 2) 以上述加氢处理油为原料,在抽提塔中进行抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为一次精制油,提取液去除糠醛后即为一次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 100℃,塔底温度为 80℃,糠醛与上述减线馏分油的质量比为 3 : 1;

[0035] 3) 将上述一次精制油在抽提塔中进行二次抽提,塔顶得到提余液,塔底得到提取液;提余液去除糠醛后即为二次精制油,提取液去除糠醛后即为二次抽出油;抽提条件为:塔顶温度为 100℃,塔底温度为 75℃,糠醛与上述一次精制油的质量比为 2 : 1;

[0036] 上述得到的二次抽出油即为环保橡胶填充油,其各性能参数如表 1 所示。

[0037] 实施例 4、实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的性质

[0038] 以国家标准 GB/T 265 测定环保橡胶填充油的运动粘度;以国家标准 GB/T 1884 测

定环保橡胶填充油的密度 (20℃) ;以国家标准 GB/T 262 测定环保橡胶填充油的苯胺点 ;以行业标准 SH/T 0725-2002 测定环保橡胶填充油的结构族组成 ;根据 IP346 方法测定环保橡胶填充油的多环芳族化合物 (PCA) 的含量 ;以 Grimmer 方法测定环保橡胶填充油的苯并芘和 8 种稠环芳烃的含量。

[0039] 实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的性质测定结果如表 1 所示。

[0040] 表 1 实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的性质

项 目		实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0041] 运动粘度 (mm ² /s)	37.8℃	710	1152	1311
	100℃	19.36	21.3	23.24
密度 (20℃) (g/cm ³)		0.9497	0.9579	0.9618
苯胺点 (℃)		73	69	68
[0042] 结构族组成 (%)	芳香碳 C _A	19	24	26
	烷链碳 C _P	36	28	25
	环烷碳 C _N	45	48	49
多环芳族化合物 (PCA) (%)		2.1	2.5	2.7
苯并芘 (%×10 ⁻³)		未检出	未检出	未检出
8 种稠环芳烃 (%×10 ⁻³)		3.2	4.5	5.1

[0043] 实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的性质测定结果表明,实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的芳香碳 C_A 质量百分含量为 19%、24% 和 26%, 因此,具有很高的芳香烃含量,在使用时与橡胶的相容性会更好,加工性能也会更好 ;其次实施例 1、2 和 3 制备的环保橡胶填充油的 PCA 质量百分含量为 2.1%、2.5% 和 2.7%, 小于规定的质量百分含量 3%, 说明实施例 1、2 和 3 的环保橡胶填充油是无毒、无致癌作用的。

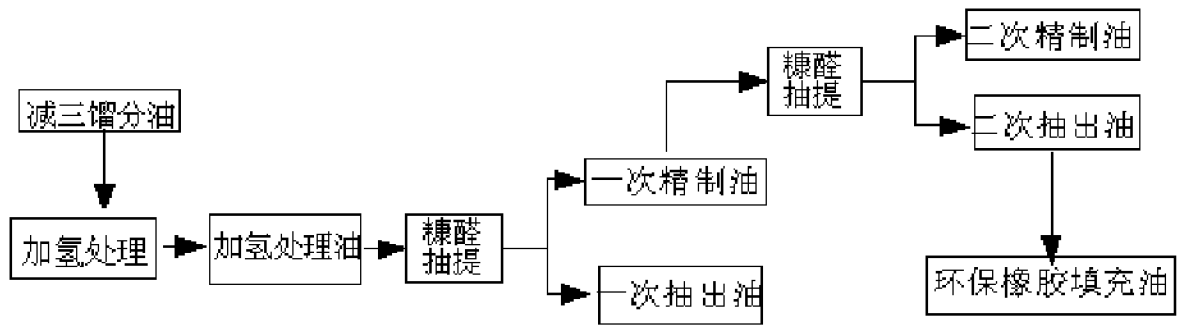


图 1