

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10C 1/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510018058.X

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1752182A

[22] 申请日 2005.9.29

[21] 申请号 200510018058.X

[71] 申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石化集团洛阳石油化工工程公司

[72] 发明人 赵晓青 黄新龙 霍宏敏 秦如意
王洪彬 胡艳芳 张亚西

[74] 专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司
代理人 郭中民

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种芳烃型橡胶填充油的生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种芳烃型橡胶填充油的生产方法,属于煤化工领域;主要用于解决现有的利用石油加工产品及副产品生产芳烃型橡胶填充油的方法所存在的原料不足、产量有限、产品质量不稳定的问题。本发明方法,首先是将煤焦油馏分和氢气混合后送入加氢反应器,在一定的反应条件下与 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂接触反应,脱除煤焦油馏分中的硫、氮杂质及胶质、沥青质;之后将加氢反应产物送入气体分离及稳定系统,分离出氢气、干气、硫化氢和氨以及液化气,得到液体产物;最后将该液体产物送入分馏塔进行分馏、切割,得到 360℃ 以上馏分,该馏分即为本发明芳烃型橡胶填充油产品。本发明用于利用煤焦油馏分加氢改质生产合格的芳烃型橡胶填充油。

1、一种芳烃型橡胶填充油的生产方法，其特征在于由以下步骤组成：

A. 煤焦油馏分和氢气混合后进入加氢反应器，与 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂接触反应，脱除煤焦油馏分中的硫、氮杂质及胶质、沥青质，反应条件为：氢分压 8.0~14.0MPa，反应温度 370~390℃，体积空速 0.6~1.0h⁻¹，氢油体积比 1000~1200，反应后反应产物导出加氢反应器；

所述 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂，以氧化物干基计，MoO₃ 占催化剂总重量的 15~25w%，NiO 占催化剂总重量的 2~6w%，P₂O₅ 占催化剂总重量的 3~8w%，其余为无定形硅酸铝载体；

B. 步骤 A 得到的反应产物经换热、冷却后进入气体分离及稳定系统，分离出氢气、干气、硫化氢和氨以及液化气后，得到液体产物；

C. 将步骤 B 得到的液体产物在分馏塔中进行分馏、切割，得到 360℃ 以上馏分，该馏分即为芳烃型橡胶填充油产品。

一种芳烃型橡胶填充油的生产方法

技术领域

本发明属于煤化工领域，涉及一种芳烃型橡胶填充油的生产方法。

背景技术

橡胶填充油是一种用于生产充油橡胶的特种用油。橡胶充油后，加工性能和使用性能都能得到改善，同时增加了橡胶产量，降低了成本。我国天然橡胶的产量有限，合成橡胶在橡胶行业中占有很大的比例。随着我国合成橡胶技术的进步、产量的提高，充油橡胶的产量也在迅速增加，因此橡胶填充油的需求量也与日俱增；其中，芳烃型橡胶填充油与各类橡胶相容性好、充油量大，因此用量也最大。

目前，国内仅个别石油炼厂利用直馏抽出油直接作为芳烃型橡胶填充油，数量有限，质量也很不稳定，难以满足不同橡胶厂的不同要求，影响了充油橡胶的生产，致使一些橡胶生产厂需进口填充油。CN1022844C 公开了一种利用蜡油生产高价值产品的方法，采用溶剂抽提与其它技术优化组合对劣质蜡油进行加工而生产芳烃型橡胶填充油。CN87105674A 公开的一种方法，是将催化裂化的重馏分油经过沉降、澄清、过滤后得到的澄清油作为芳烃型橡胶填充油。这些方法尽管工艺技术成熟、生产流程简单，但产量有限，不易形成规模。同时，由于石油资源的不断减少，为了充分合理地利用石油资源，各大炼油厂都把重油轻质化作为研究的课题，最大限度地生产轻质燃料，以提高炼油厂的生产能力。因此，利用炼油厂副产的部分重油来生产芳烃型橡胶填充油远不能满足市场需求。所以，寻求新的原料来源以生产合格的芳烃型橡胶填充油具有十分重要的现实意义。

我国是一个煤资源十分丰富的国家，煤化工过程副产的煤焦油具有天然原油的特性，如何有效地利用煤焦油是煤的综合利用的重要环节。通常的方法是用化工方法生产苯、吡啶等化工产品，但该方法分离或提纯难度较大，不易形成规模；也有将煤焦油经过酸洗、碱洗后用作燃料油，但该方法产生的酸渣、碱渣难于处理，污染严重，燃料油也不符合环保标准。因此，充分合理地利用丰富的煤焦油馏分生产高价值产品至关重要。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：现有的利用石油加工产品及副产品生产芳烃型橡胶填充油的方法所存在的原料不足、产量有限、产品质量不稳定的问题。

为解决上述问题，本发明采用的技术方案是：一种芳烃型橡胶填充油的生

产方法，其特征在于由以下步骤组成：

A. 煤焦油馏分和氢气混合后进入加氢反应器，与 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂接触反应，脱除煤焦油馏分中的硫、氮杂质及胶质、沥青质，反应条件为：氢分压 8.0~14.0MPa，反应温度 370~390℃，体积空速 0.6~1.0h⁻¹，氢油体积比 1000~1200，反应后反应产物导出加氢反应器；

所述 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂，以氧化物干基计，MoO₃ 占催化剂总重量的 15~25w%，NiO 占催化剂总重量的 2~6w%，P₂O₅ 占催化剂总重量的 3~8w%，其余为无定形硅酸铝载体；

B. 步骤 A 得到的反应产物经换热、冷却后进入气体分离及稳定系统，分离出氢气、干气、硫化氢和氨以及液化气后，得到液体产物；

C. 将步骤 B 得到的液体产物在分馏塔中进行分馏、切割，得到 360℃ 以上馏分，该馏分即为芳烃型橡胶填充油产品。

采用本发明，具有如下的有益效果：(1) 本发明利用石油加工工业中常规的固定床加氢装置及工艺流程，工艺技术成熟，生产流程简单；(2) 本发明对原料没有特殊的要求，可以充分利用工业煤干馏装置所生产的煤焦油馏分，原料来源广，处理能力大；(3) 采用本发明方法生产的芳烃型橡胶填充油，其硫含量低于 500μg/g，氮含量低于 1000μg/g，芳烃含量不低于 90w% (w% 表示重量百分数)；安定性好，而且无毒、无异味，对环境无不良影响；(4) 在芳烃型橡胶填充油需求量不断增加而石油供应日趋紧张的情况下，本发明为生产芳烃型橡胶填充油开拓了新的原料来源。本发明方法适于大规模地生产芳烃型橡胶填充油，可解决芳烃型橡胶填充油产量不足的问题。此外，利用煤焦油馏分加氢改质生产合格的芳烃型橡胶填充油是一条崭新的思路，迄今为止尚未见到有关这方面的报道；所以说，本发明又为煤焦油的综合利用提供了新的途径。

下面结合具体实施方式和实施例对本发明作进一步详细的说明。具体实施方式和实施例并不限制本发明要求保护的范围。

具体实施方式

本发明芳烃型橡胶填充油的生产方法，由以下步骤组成：

A. 煤焦油馏分和氢气混合后进入加氢反应器，与 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂接触反应，脱除煤焦油馏分中的硫、氮杂质及胶质、沥青质。煤焦油馏分是指在煤化工行业现有的工业煤干馏装置上分离出酚、萘及焦油沥青后的煤焦油，其硫含量一般为 0.3~1.0w%，氮含量一般为 0.4~1.2w%，初馏点一般不低于 150℃，干点一般不超过 530℃，芳烃含量一般为 75~90w%，胶质和沥青质含量一般为 5~15w%。加氢反应器采用常规固定床加氢反应器，并采用单程通过的操作

方式。煤焦油馏分和氢气混和后，一般经换热器、加热炉预热到 330~350℃后从加氢反应器的上部进入加氢反应器，在加氢反应器内并流向下流动。煤焦油馏分和氢气在加氢反应器内的反应条件为：氢分压 8.0~14.0MPa，反应温度 370~390℃，体积空速 0.6~1.0h⁻¹，氢油体积比 1000~1200。反应后反应产物从加氢反应器的下部导出加氢反应器。

所述 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂，为担载在无定形硅酸铝载体上的 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂；以氧化物干基计，MoO₃占催化剂总重量的 15~25w%，NiO 占催化剂总重量的 2~6w%，P₂O₅占催化剂总重量的 3~8w%，其余为无定形硅酸铝载体。催化剂的孔容一般为 0.3~0.5ml/g，比表面一般为 330~400m²/g；形状为球形，直径一般为φ1.5~3mm。该催化剂具有较强的脱硫、脱氮能力，并可脱除煤焦油馏分中的胶质及沥青质。该催化剂系采用石油加工工业中常规的加氢改质催化剂制备方法制备。

B. 步骤 A 得到的反应产物经换热、冷却后进入气体分离及稳定系统，分离出氢气、干气、硫化氢和氨以及液化气后，得到液体产物。其中，气体分离及稳定系统包括依次相连的高压分离器、低压分离器和稳定塔。步骤 A 得到的反应产物在换热、冷却设备中经换热、冷却至常温(30~50℃)后进入高压分离器，分离出绝大部分氢气、大部分干气(C₁~C₂组分)、大部分硫化氢和氨、少量液化气(C₃~C₄组分)，然后进入低压分离器；在低压分离器中分离出剩余的大部分液化气、大部分硫化氢和氨、残余氢气和干气，之后进入稳定塔；在稳定塔中分离出残余的液化气、硫化氢和氨。上述过程中，高压分离器分离出的脱除了大部分硫化氢和氨杂质后的富氢气体循环使用。上述的气体分离及稳定系统及其操作过程、操作条件均是常规的，与石油加工常规固定床加氢装置中的相同。

C. 将步骤 B 得到的液体产物(C₅及以上组分，由稳定塔流出)在分馏塔中进行分馏、切割，分离出 360℃及以下馏分，得到 360℃以上馏分，送入产品罐。该 360℃以上馏分即为芳烃型橡胶填充油产品。上述的 360℃以上馏分，是指液体产物的 360℃以上至其终馏点的馏分。所述的分馏塔为常压分馏塔，其操作条件采用常规操作条件。

上述本发明工艺方法所生产的芳烃型橡胶填充油，其硫含量低于 500μg/g，氮含量低于 1000μg/g，芳烃含量不低于 90w%，胶质和沥青质含量不高于 2w%；初馏点高于 360℃，干点不超过 550℃；安定性好，而且无毒、无异味，对环境无不良影响。

实施例

实施例 1

在小型试验装置上进行试验。该装置的加氢反应器为 100ml 固定床加氢反应器，分馏塔为具有 17 块理论塔板的实沸点蒸馏装置。试验所加工的煤焦油馏分为某工业煤干馏装置生产的煤焦油(已分离出酚、萘及焦油沥青)，其主要性质参见表 1。100ml 固定床加氢反应器内装填担载在无定形硅酸铝载体上的 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂，其 MoO₃ 含量为 22.8w%，NiO 含量为 3.4w%，P₂O₅ 含量为 4.8w%，其余为无定形硅酸铝载体。催化剂的孔容为 0.38ml/g、比表面为 363m²/g，形状为球形，直径为 ϕ 2.0mm，该催化剂在使用前采用常规预硫化工艺进行预硫化，待催化剂活性稳定后，再进行工艺条件考察试验(以下实施例同此)。

在实施例 1(以及以下的实施例 2 和实施例 3 中)，试验装置的气体分离及稳定系统仅设置高压分离器，未设置低压分离器和稳定塔。

操作过程中，上述的煤焦油馏分和氢气混合后从加氢反应器的上部进入加氢反应器，与 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂接触反应。试验采用单程通过的操作方式对煤焦油馏分进行加氢改质。反应后反应产物从加氢反应器的下部导出，冷却至常温后进入高压分离器，在高压分离器内将大部分氢气、干气、硫化氢和氨以及少量的液化气分离出去。之后进入缓冲罐，在常规操作条件下用氮气进行气提，将剩余的液化气以及残余的氢气、干气、硫化氢和氨分离出去。分离出上述气体后得到的液体产物(C₅及以上组分)由缓冲罐流出，送入实沸点蒸馏装置进行分馏。在实沸点蒸馏装置中切割出 360℃ 及以下的轻馏分，得到 360℃ 以上馏分；该 360℃ 以上馏分即为本发明芳烃型橡胶填充油产品。

上述分离过程中，高压分离器分离出的富氢气体不循环使用。

实施例 1 中，加氢改质工艺条件(即加氢反应器的反应条件)及 360℃ 以上馏分(指 360℃ 以上至终馏点的馏分，即本发明的芳烃型橡胶填充油；以下实施例同此)的产品性质参见表 2。为了考察对比，表 2 中一并列出了中国石油化工股份有限公司制定、执行的芳烃型橡胶填充油企业标准。由表 2 可以看出，实施例 1 所得到的芳烃型橡胶填充油的硫含量为 368 μ g/g，氮含量为 826 μ g/g，芳烃含量为 94.1w%，胶质和沥青质含量为 1.7w%；安定性好，而且无毒、无异味，对人体和环境无不良影响。

实施例 2

按实施例 1，所不同的是加氢改质工艺条件以及 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂的组分含量及物理参数。加氢改质工艺条件及 360℃ 以上馏分的产品性质参见表 2。

所用 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂的 MoO_3 含量为 20.5w%，NiO 含量为 4.6w%， P_2O_5 含量为 5.9w%，其余为无定形硅酸铝载体。催化剂的孔容为 0.40ml/g、比表面为 $375\text{m}^2/\text{g}$ ，形状为球形，直径为 $\phi 2.5\text{mm}$ 。

实施例 2 所用的试验装置、煤焦油馏分、加工步骤以及其它未说明的操作过程，均与实施例 1 相同。

由表 2 可以看出，实施例 2 所得到的芳烃型橡胶填充油的硫含量为 $352\mu\text{g}/\text{g}$ ，氮含量为 $786\mu\text{g}/\text{g}$ ，芳烃含量为 93.5w%，胶质和沥青质含量为 1.5w%；安定性好，而且无异味，是一种对环境友好的产品。

实施例 3

按实施例 1，所不同的是加氢改质工艺条件以及 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂的组分含量及物理参数。加氢改质工艺条件及 360°C 以上馏分的产品性质参见表 2。所用 Mo-Ni-P 加氢改质催化剂的 MoO_3 含量为 18.1w%，NiO 含量为 5.4w%， P_2O_5 含量为 6.8w%，其余为无定形硅酸铝载体。催化剂的孔容为 0.42ml/g、比表面为 $388\text{m}^2/\text{g}$ ，形状为球形，直径为 $\phi 2.8\text{mm}$ 。

实施例 3 所用的试验装置、煤焦油馏分、加工步骤以及其它未说明的操作过程，均与实施例 1 相同。

由表 2 可以看出，实施例 3 所得到的芳烃型橡胶填充油的硫含量为 $375\mu\text{g}/\text{g}$ ，氮含量为 $844\mu\text{g}/\text{g}$ ，芳烃含量为 94.8w%，胶质和沥青质含量为 1.8w%；产品质量好，而且无毒、无异味，具有环保型产品的特点。

表1 煤焦油馏分的主要性质
(实施例1~实施例3)

项目	
密度, 20℃, kg/m ³	1135.2
残炭, w%	1.41
倾点, °C	1
粘度, 100℃, mm ² /s	3.926
硫含量, µg/g	7147
氮含量, µg/g	9036
芳烃含量, w%	82.1
胶质和沥青质含量, w%	9.3
馏程 (D2887), °C	
IBP/10%	154/242
50%/90%	340/429
95%/FBP	464/513
气味	刺激性臭味

表2 加氢改质工艺条件及 360℃以上馏分的产品性质
(实施例 1~实施例 3)

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	芳烃型橡胶 填充油企业 标准
加氢改质工艺条件				
氢分压, MPa	9.0	11.0	13.0	
反应温度, °C	390	370	380	
体积空速, h ⁻¹	0.8	0.6	1.0	
氢油体积比	1000	1100	1200	
360℃以上馏分 产品性质				
沸程, °C	362~520	363~521	364~523	/
密度, 20℃, kg/m ³	1084.5	1082.8	1088.6	≤985.0
开口闪点, °C	233	231	235	≤220
倾点, °C	19	18	20	≥25
粘度, 100℃, mm ² /s	23.04	22.86	23.25	20.0~26.0
折光指数, n _D ²⁰	1.5792	1.5768	1.5826	1.55~1.60
硫/氮含量, μg/g	368/826	352/786	375/844	/
芳烃含量, w%	94.1	93.5	94.8	≤85.0
胶质和沥青质含量, w%	1.7	1.5	1.8	/
水分, v%(v%表示体 积百分数)	无	无	无	≥0.05
气味	无异味	无异味	无异味	/