

助溶剂/糠醛二次抽出油的研制

张 卉,马莉莉,王 凯,宋君辉,张海洪

[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:在糠醛中加入助溶剂(醇类复合溶剂),对纯糠醛减三线浅度一次抽出油进行二次抽提(中试),研究二次抽提的优化条件。结果表明:二次抽提优化条件为助溶剂质量分数 0.02,抽提温度 55 ℃,剂(糠醛和助溶剂)/油(一次抽出油)质量比 1.6,停留时间 50 min;在优化条件下制备的二次抽出油芳碳率和收率较大,苯并[a]芘和8种多环芳烃含量较小。助溶剂/糠醛二次抽出油可用作环保型芳烃橡胶油。

关键词:糠醛抽出油;助溶剂;抽提;环保型芳烃橡胶油

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ414.99 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)02-24-04

糠醛精制油(抽出油)一般含有大量的单环、双环及多环芳烃(PAHs),其总芳烃质量分数超过0.5,甚至接近0.7,其他组分有饱和烷烃和少量胶质和沥青质。由于糠醛抽出油具有PAHs含量和硫氮含量大、粘度高等特点,不宜用作催化裂化原料,因此糠醛抽出油过去一般用作重质燃料油,附加值低。为充分利用糠醛抽出油的高芳烃组分,可将其进行二次抽提,生产高芳烃橡胶油,以提高其使用价值^[1]。然而由于糠醛一次抽出油的重质化,采用纯糠醛的二次抽提缺点^[2]凸显:①糠醛消耗量大;②抽出油的收率低;③糠醛对油中环烷酸等非烃类化合物萃取不足。另外,纯糠醛二次抽出油中PAHs含量较大^[3]。因此,利用纯糠醛二次抽提生产的橡胶油难以满足欧盟REACH法规和2005/69/EC指令要求^[4]。

本课题在糠醛中加入醇类复合溶剂作助溶剂(以降低糠醛对芳烃的选择性),对纯糠醛一次抽出油进行二次抽提,以降低二次抽出油的PAHs含量,制备满足符合欧盟环保要求的环保型芳烃橡胶油。

1 实验

1.1 主要原材料

(1)糠醛减三线浅度一次抽出油:运动粘

作者简介:张卉(1985—),女,福建福州人,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,主要从事润滑油产品和生产工艺研究工作。

度(100 ℃) 33.47 mm²·s⁻¹,芳碳率(C_A) 40.7%,苯并[a]芘含量 32.5 mg·kg⁻¹,8种PAHs含量 454.9 mg·kg⁻¹,酸值 8.21 mg(KOH)·g⁻¹。可以看出一次抽出油的粘度高,C_A大,苯并[a]芘含量和8种PAHs含量也大。根据相似相溶的原理,用纯糠醛直接进行二次抽提,可能会出现溶剂和原料油完全溶解、无法分层的现象^[5]。

(2)助溶剂:醇类复合溶剂,既可以用作路易斯酸,也可以用作路易斯碱,对抽出油中非理想组分(如胶质、沥青质和短侧链重芳烃等)的选择性及溶解能力强,不与油品互溶,也不与油品发生化学反应,密度大,易回收,化学性质稳定,无毒,不易燃易爆。

1.2 工艺步骤

本研究采用糠醛抽提及精馏中试装置,将助溶剂加入糠醛中,对糠醛减三线浅度一次抽出油进行二次抽提,进行溶剂回收后获得二次抽出油,即环保型芳烃橡胶油。

2 结果与讨论

糠醛抽提(精制)是为了将油品中的多环芳烃去除,同时保留大部分链烷烃、环烷烃及少环带侧链芳烃。糠醛对烃类选择性由高到低的顺序为链烷烃、环烷烃、芳烃。进一步分析,糠醛对链烷烃的选择性远高于环烷烃和芳烃,当油品中环烷烃和芳烃较多时,糠醛的选择性不够。将醇类复合溶剂作助溶剂加入糠醛中,可以提高溶剂对环烷

烃的选择性^[6],降低对芳烃的选择性,使混合溶剂的选择性和溶解能力达到最佳。

2.1 抽提条件确定

2.1.1 助溶剂含量

在抽提温度为55℃、剂(糠醛和助溶剂)/油(一次抽出油)质量比为1.2、停留时间为50 min的条件下,助溶剂含量对二次抽出油 C_A 和收率的影响如图1所示。

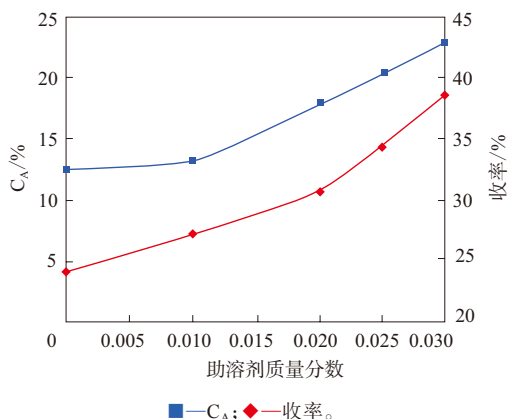


图1 助溶剂含量对二次抽出油 C_A 和收率的影响

从图1可以看出:随着助溶剂含量增大,二次抽出油的 C_A 和收率均增大,说明加入助溶剂后糠醛对芳烃的选择性下降;与不加助溶剂相比,当助溶剂质量分数为0.03时,二次抽出油 C_A 达到24%,增大约12%,收率达到37.5%,增大约13%,但苯并[a]芘含量为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超出环保要求,同时抽提液中出现絮状物,这说明助溶剂在糠醛中溶解度有限;当助溶剂质量分数为0.02时,二次抽出油 C_A 达到18%,且苯并[a]芘含量为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,8种PAHs含量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,符合欧盟环保要求。因此,助溶剂质量分数确定为0.02。

2.1.2 抽提温度

提高抽提温度可以缩短抽提达到平衡的时间,提高抽提程度,但一次抽出油的芳烃含量较大,其与糠醛的临界溶解温度较低,因此应取适当的抽提温度^[7]。在助溶剂质量分数为0.02、剂/油质量比为1.2、停留时间为50 min的条件下,抽提温度对二次抽出油 C_A 和收率的影响如图2所示。

从图2可以看出:与纯糠醛二次抽出油相比,在不同抽提温度下加入助溶剂的糠醛二次抽出油 C_A 略有增大,收率增大较明显;随着抽提温度的

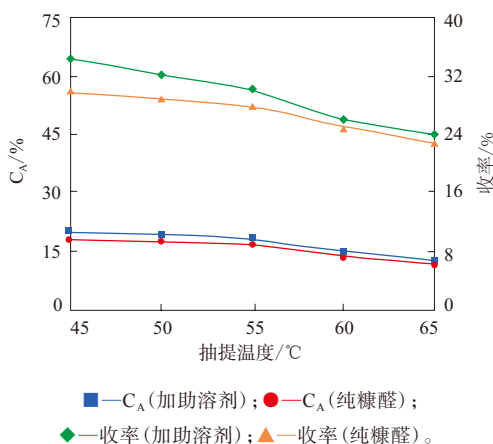


图2 抽提温度对二次抽出油 C_A 和收率的影响

升高,二次抽出油的 C_A 和收率均减小,这是因为溶剂的溶解能力增强,更多的非理想组分被萃取出来;当抽提温度低于55℃时,二次抽出油的 C_A 和收率减小较缓,当抽提温度大于55℃时,二次抽出油的 C_A 和收率减小较快;当抽提温度为65℃时,二次抽出油的 C_A 减至12.0%,收率减至24.0%,与纯糠醛二次抽出油相差不大。为保证二次抽出油 C_A 和收率较大,抽提塔热负荷较小,抽提温度确定为55℃。

2.1.3 剂/油质量比

在一定抽提温度下,适当加大剂/油质量比,可以提高糠醛抽提程度,改善抽出油质量,但也会造成抽提塔热负荷及溶剂回收能耗增大。然而由于一次抽出油的芳烃含量大,为保证二次抽出油收率,剂/油质量比不宜超过2.0。在助溶剂质量分数为0.02、抽提温度为55℃、停留时间为50 min的条件下,考察剂/油质量比对二次抽出油 C_A 和收率如图3所示。

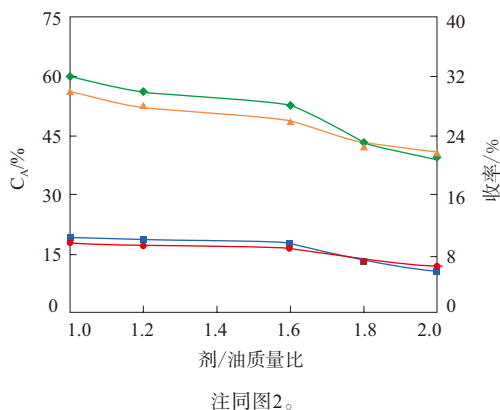


图3 剂/油质量比对二次抽出油 C_A 和收率的影响

从图3可以看出:与纯糠醛二次抽出油相比,在剂/油质量比小于1.8时,加入助溶剂的糠醛二次抽出油 C_A 略有增大,收率有一定增大;随着剂/油质量比增大,二次抽出油的 C_A 和收率均减小,这也是因为溶剂对非理想组分的溶解能力增强;当剂油比为1.2时,虽然二次抽出油的 C_A 和收率均较大,但苯并[a]芘含量为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超出环保要求;当剂/油质量比达到1.8时,加入助溶剂的糠醛二次抽出油的 C_A 和收率与纯糠醛二次抽出油相当。另外,剂/油质量比增大,抽提塔负荷增大和溶剂回收成本增加。综合考虑,剂/油质量比确定为1.6。

2.1.4 停留时间

停留时间是指溶剂和油的接触时间,停留时间直接影响溶剂对非理想组分的抽提效果。在助溶剂质量分数为0.02、抽提温度为 55°C 、剂/油质量比为1.6的条件下,停留时间对二次抽出油 C_A 和收率的影响如图4所示。

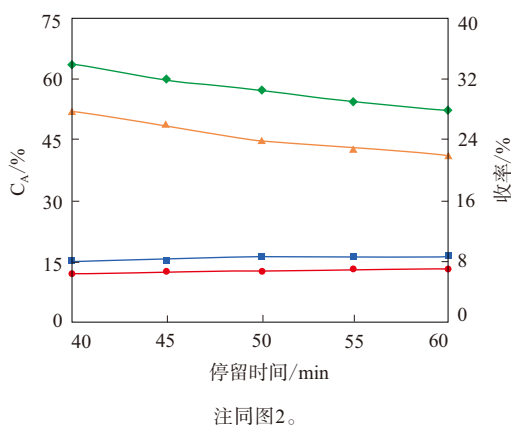


图4 停留时间对二次抽出油 C_A 和收率的影响

从图4可以看出:与纯糠醛二次抽出油相比,在不同停留时间下加入助溶剂的糠醛二次抽出油 C_A 和收率均明显增大;随着停留时间延长,二次抽出油的 C_A 略有增大,收率减小。由于停留时间过长会降低操作效率,停留时间确定为50 min。

2.2 优化抽提条件及产品性质

综合上述,对纯糠醛一次抽出油进行二次抽出的优化条件为:助溶剂质量分数 0.02,抽提温度 55°C ,剂/油质量比 1.6,停留时间 50 min。在优化条件下制得的二次抽出油性质见表1。

表1 优化抽提条件制得的二次抽出油性质

项 目	加助溶剂的二次抽出油	未加助溶剂的二次抽出油	原料油(一次抽出油)
收率/%	30.7	24.1	
C_A /%	18.1	12.0	40.7
苯并[a]芘含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.9	0.7	32.5
8种PAHs含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2.0	1.5	454.9
运动粘度(100°C)/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	22.13	21.52	33.47

从表1可以看出,加入助溶剂的糠醛二次抽出油较纯糠醛二次抽出油的收率增大6.6%, C_A 增大6.1%,苯并[a]芘含量和8种PAHs含量较原料油均有明显下降,且均符合欧盟环保要求,说明加助溶剂的糠醛抽出二次油的收率增大,理想组分少环长侧链芳烃和总芳烃含量提高,即加助溶剂可以明显降低糠醛对芳烃的选择性。加助溶剂的糠醛抽出二次油可作为环保型芳烃橡胶油。

3 结论

对纯糠醛一次抽出油进行二次抽提时,在糠醛中加入助溶剂(醇类复合溶剂),可有效降低糠醛对芳烃的选择性,提高对环烷烃的选择性。在糠醛中加入助溶剂的二次抽出优化条件为:助溶剂质量分数 0.02,抽提温度 55°C ,剂/油质量比 1.6,停留时间 50 min。在此条件下,二次抽出油的 C_A 和收率较大,同时苯并[a]芘及8种PAHs含量较小。助溶剂/糠醛二次抽出油可用作环保型芳烃橡胶油。

参考文献:

- [1] 张忠诚. 糠醛抽出油的综合利用[D]. 济南:山东大学,2006:3.
- [2] 曹群,陈海丽,刘井杰,等. 润滑油抽出油糠醛精制生产橡胶填充油的研究[J]. 当代化工,2010,39(4):363-368.
- [3] 邹雯姝,唐晓东,曹约良,等. 改善润滑油糠醛精制选择性的实验研究[J]. 炼油技术与工程,2009,39(8):20-24.
- [4] 郭新军. 环保橡胶油的开发及应用[J]. 轮胎工业,2013,33(2):73-77.
- [5] 熊良铨,吕贞,刘亚娟,等. 溶剂萃取脱除橡胶油中多环芳烃试验探讨[J]. 润滑油,2011,26(1):56-60.
- [6] 魏斯钊,相养冬,张世杰,等. 环烷基润滑油糠醛精制的瓶颈分析[J]. 天然气与石油,2002,20(3):39-41.
- [7] 张利. 中海绥中36-1馏分油生产润滑油基础油研究与工业化[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2009:39.

收稿日期:2016-07-22

Two Stage Extraction Oil of Furfural Refining with Co-solvent

ZHANG Hui, MA Lili, WANG Kai, SONG Junhui, ZHANG Haihong

[CNOOC (Qingdao) Heavy Oil Processing Engineering Technology Research Center Co., Ltd, Qingdao 266500, China]

Abstract: In this paper, two-stage extraction method of pure furfural extraction oil was studied by adding alcohol-based co-solvent, and the extraction parameters were optimized. The results showed that the optimal conditions were as follows: the mass fraction of the co-solvent was 0.02, the extraction temperature was 55 °C, the mass ratio of the extraction agent (furfural and co-solvent) and oil (primary oil from first stage extraction) was 1.6 and the residence time was 50 minutes. The contents of benzo[a]pyrene and 8 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the product were relatively low, and the yield and aromatic content were quite high. The two stage extraction oil of furfural refining with co-solvent could be used as environmentally-friendly aromatic rubber oil.

Key words: furfural extraction oil; co-solvent; extraction; environmentally-friendly aromatic rubber oil

橡胶行业多项制修订国家标准即将实施

中图分类号: TQ336; T-652.1 文献标志码: D

日前, 国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会批准多项国家标准, 其中《汽车涡轮增压器用橡胶软管 规范》等多项与橡胶行业相关的国家标准(如表1所示)将于2017年7月1日实施。

表1 近期将实施的橡胶行业制修订国家标准

标准号	名称	代替标准号	实施日期
GB/T 1186—2016	压缩空气用织物增强橡胶软管 规范	GB/T 1186—2007	2017年7月1日
GB/T 1687.1—2016	硫化橡胶 在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第1部分: 基本原理	GB/T 15584—1995	2017年7月1日
GB/T 1687.3—2016	硫化橡胶 在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分: 压缩屈挠试验(恒应变型)	GB/T 1687—1993	2017年7月1日
GB/T 8289—2016	浓缩天然胶乳 氨保存离心或膏化胶乳 规格	GB/T 8289—2008	2017年7月1日
GB/T 8300—2016	浓缩天然胶乳 碱度的测定	GB/T 8300—2008	2017年7月1日
GB/T 31334.4—2016	浸胶帆布试验方法 第4部分: 干热收缩率		2017年7月1日
GB/T 33206—2016	汽车多楔带性能试验方法		2017年7月1日
GB/T 33322—2016	橡胶增塑剂 芳香基矿物油		2017年7月1日
GB/T 33324—2016	胶乳制品中重金属含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法		2017年7月1日
GB/T 33326—2016	平板太阳能集热器用橡胶密封条		2017年7月1日
GB/T 33330—2016	锦纶6浸胶帘子布技术条件和评价方法		2017年7月1日
GB/T 33331—2016	锦纶66浸胶帘子布技术条件和评价方法		2017年7月1日
GB/T 33380—2016	大型橡胶软管组合件 拉伸试验		2017年7月1日
GB/T 33381—2016	汽车涡轮增压器用橡胶软管 规范		2017年7月1日
GB/T 33382—2016	内铠装输泥橡胶软管及软管组合件		2017年7月1日
GB/T 33384—2016	胶鞋术语		2017年7月1日
GB/T 33402—2016	硅橡胶混炼胶 一般用途		2017年7月1日
GB/T 33426—2016	胶鞋 有机锡化合物含量试验方法		2017年7月1日
GB/T 33427—2016	胶鞋 多环芳烃含量试验方法		2017年7月1日
GB/T 33428—2016	聚丙烯酸酯橡胶 通用规范及评价方法		2017年7月1日
GB/T 33429—2016	硅橡胶混炼胶 高撕裂强度型和高拉伸强度型		2017年7月1日
GB/T 33430—2016	硅橡胶混炼胶 电线电缆用		2017年7月1日

(本刊编辑部)