

多级萃取生产环保型橡胶填充油的工艺研究

刘思彤, 石薇薇, 曹祖宾*, 任 灿

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 多级萃取脱除中海 36-1 环烷基馏分油中的稠环芳烃制备环保橡胶填充油。考察工艺条件对精制油收率和 PCA 质量分数的影响。采用柱色谱法将组分依次分离为饱和分、单环、双环和多环芳烃 4 个组分。研究发现, 单级萃取将多环芳烃质量分数从 14.51% 降至 6.88%, 多级萃取后多环芳烃质量分数降至 4.29%; 单环、双环芳烃总质量分数始终维持在 17%~18%。采用 FT-IR 对油品进行了表征。确定实验最佳操作条件为萃取温度为 30℃、剂油质量比为 2:1、萃取级数为 2, 此时精制油收率为 57.67%, PCA 质量分数为 2.87%, C_A 值为 9.52%, 100℃ 运动黏度为 17.38 mm²/s, 基本满足国内外典型环烷型橡胶填充油质量标准。

关键词: 稠环芳烃; 多级萃取; 分离; FT-IR; 环保橡胶油

中图分类号: TQ330

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0175-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.040

Study on production process of environmental friendly rubber extender oil by multistage extraction

LIU Si-tong, SHI Wei-wei, CAO Zu-bin*, REN Can

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The environmental friendly rubber extender oil is prepared through removing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from CNOOC36-1 naphthenic fraction oil by using *N*-methyl pyrrolidone as extractant. The effects of process conditions on the yield of refined oil and PAHs content in refined oil are investigated. The column chromatography method is used to separate the components of oil into four groups such as saturate components, monocyclic aromatics, bicyclic aromatics and polycyclic aromatic hydrocarbon. It is found in study that the mass fraction of PAHs can drop from 14.51% to 6.88% by single stage extraction, and 4.29% by multistage extraction, while the total mass fraction of monocyclic aromatics and bicyclic aromatics always maintains at 17% - 18%. The refined oil is characterized by FT-IR. The optimal experimental operation conditions are determined that the extraction temperature is 30℃, the ratio of extractant to oil is 2:1, number of extraction stages is 2. Under the optimal conditions, the yield of refined oil is 57.67%, the content of PAHs in refined oil is 2.87%, C_A of refined oil is 9.52% and the kinematic viscosity at 100℃ is 17.38 mm²·s⁻¹, the product basically meets the China's and foreign typical quality standard for naphthenic rubber extender oil.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; multistage extraction; separation; FT-IR; environment friendly rubber extender oil

橡胶填充油作为石油软化剂, 广泛应用于橡胶加工行业, 是一种改善橡胶拉伸性能、降低胶料黏度、降低加工成本^[1-2]的操作配合剂, 是合成橡胶工业的一个重要分支^[3]。芳烃质量分数不仅与橡胶油和橡胶相容性好坏及相应硫化胶的滚动阻力有关, 还会影响橡胶油与橡胶的相容性以及产品的使用性能^[4]。欧盟^[5]签署实施的《关于限定稠环芳烃的指令》规定 8 种特定稠环芳烃 (PAH₈) 总量小于

10 μg/g, 苯并芘含量小于 1 μg/g, 采用 IP346 检测方法测定石油馏分油中多环芳香族化合物 (PCA) 质量分数小于 3%。重质油组分分离常用手段有分子蒸馏、分子沉淀法和色谱法^[6-8], 其中使用最广泛的是液相色谱柱色谱, 常以硅胶和氧化铝作为吸附剂研究对简单化合物的分离性能^[9-12]。

实验以中海 36-1 环烷基馏分油为原料, 以 NMP 为溶剂, 考察温度、剂油比和多级萃取对抽余

收稿日期: 2017-04-17; 修回日期: 2017-08-28

作者简介: 刘思彤 (1993-), 女, 硕士生; 曹祖宾 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为清洁燃料生产技术与重质油加工等, 通讯联系人, 024-56860937, caozubin974@163.com。

油收率和 PCA 质量分数的影响,确定最佳反应条件。重点利用柱色谱法将油品的烃类组分分离,并计算出各组分质量分数和 NMP-芳烃体系中溶剂对各组分的溶解度和选择性系数。利用 FT-IR 对油品进行谱学分析。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验选用中海 36-1 环烷基馏分油为原料,基本性质参数见表 1。试剂: N-甲基吡咯烷酮(NMP)、60~90℃ 石油醚、苯、无水乙醇、环己烷、二甲基亚砜(DMSO)、氯化钠、无水硫酸钠。

表 1 原料油基本性质

项目	参数	检测方法
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9508	SH/T 0604
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)		ASTM D445
40℃	925.58	
100℃	21.07	
折光率(20℃)	1.5276	ASTM D1747
PCA/%	12.72	IP346
相对分子质量	400	SH/T 0730
族组成/%		ASTM D2140
C _A	22.86	
C _R	58.96	
C _N	36.10	
C _P	41.04	

1.2 实验方案

多级萃取工艺流程见图 1。

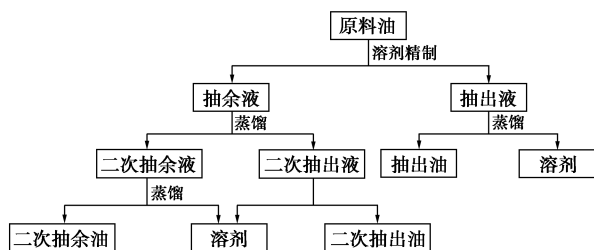


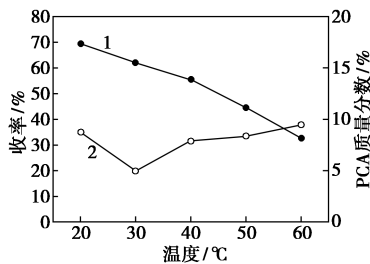
图 1 多级溶剂萃取工艺流程

2 工艺条件对环烷基馏分油精制效果的影响

2.1 萃取温度的影响

以 NMP 为萃取剂,在剂油质量比为 2:1,单级萃取的条件下,研究萃取温度对精制油收率和 PCA

质量分数影响,见图 2。由图 2 可知,温度升高,溶剂溶解能力加强,收率逐渐降低。30℃ 时,PCA 质量分数最低,为 4.99%,继续升高温度,PCA 质量分数反而增大,这是因为温度升高,NMP 选择性降低,故温度控制在 30℃ 较合理。

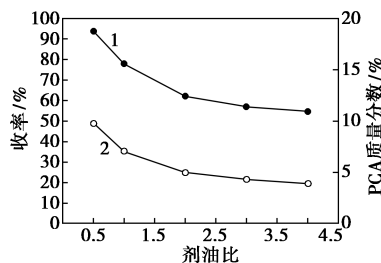


1—精制油收率;2—PCA 质量分数

图 2 萃取温度对精制油收率和 PCA 质量分数的影响

2.2 剂油质量比的影响

以 NMP 为萃取剂,在萃取温度为 30℃,单级萃取的条件下,剂油质量比对精制油收率和 PCA 质量分数影响,结果见图 3。由图 3 可知,随着剂油比的增大,收率和 PCA 质量分数都呈下降趋势,这是因为原料油中重组分较多,适当地增大剂油比有利于组分分离;当剂油比增至 4:1 时,收率为 54.68%,PCA 质量分数为 3.92%,仍大于欧盟环保限量要求的 3%。



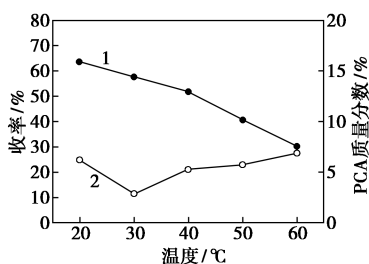
1—抽余油收率;2—PCA 质量分数

图 3 剂油比对抽余油收率和 PCA 质量分数的影响

2.3 多级萃取的影响

以 NMP 为萃取剂,在剂油质量比为 2:1、萃取级数为 2 的条件下,多级萃取对精制油收率和 PCA 质量分数影响,结果见图 4。由图 4 可知,在同一剂油比和萃取温度下,多级萃取收率明显低于单级萃取,PCA 质量分数先降低后升高。当萃取级数为 2 时,精制油 PCA 质量分数最低,为 2.87%,此时收率为 57.67%。

以 NMP 为溶剂,在剂油质量比为 2:1、萃取温度为 30℃ 的条件下,单级萃取和多级萃取得到的精



1—抽余油收率;2—PCA质量分数

图4 萃取级数对抽余油收率和PCA质量分数的影响

制油的性质对比见表2。由表2可知,与单级萃取相比,PCA质量分数从4.99%降至2.87%,收率、100℃的运动黏度和 C_A 值差别不大,精制油性良好,因此,多级萃取明显优于单级萃取。

表2 单级、多级萃取精制油性性质对比

项目	单级萃取	多级萃取
收率/%	62.04	57.67
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9453	0.9338
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)		
40℃	534.17	453.61
100℃	21.25	17.38
折光率(20℃)	1.5106	1.5075
PCA/%	4.99	2.87
相对分子质量	480	421
族组成/%		
C_A	10.51	9.52
C_R	65.40	61.84
C_N	54.89	52.32
C_P	34.60	38.16

2.4 产品性质

综上,确定最佳操作条件为:剂油质量比为2:1、萃取温度为30℃、萃取级数为2。由表2可知,原料油经多级溶剂萃取,PCA质量分数从12.72%降至2.87%,脱除率高达77.44%;收率为57.67%, C_A 值为9.52%,100℃的运动黏度为17.38 mm²/s,是满足使用及加工规格要求的环保橡胶填充油产品。

3 油品烃类组分组成及 FT-IR 谱图分析

3.1 烃类组分与分布

采用 Al₂O₃ 液相吸附色谱柱法^[13]分离油品中的烃类组分。由表3数据可知,单级萃取后,饱和分质量分数增至70.44%,多环芳烃质量分数降低至

6.88%;多级萃取后,饱和分质量分数趋于稳定;单环、双环芳烃总质量分数维持在17%~18%,保证了填充油与油品的互溶性及其加工性能;多环芳烃质量分数降至4.29%。

表3 原料油及 NMP 精制萃余相烃类组成 %

组分	饱和烃	单环芳烃	双环芳烃	多环芳烃
减三线馏分油	61.76	12.03	6.84	14.51
一次萃余液	70.44	11.27	7.01	6.88
二次萃余液	71.76	11.62	5.22	4.29

3.2 NMP-芳烃萃取平衡体系

平衡分配系数 K 反映了溶质在两相中的迁移能力及分离效能,选择性系数 β 表示溶剂对组分萃取能力的大小。根据表4计算得到各组分在体系中的平衡分配系数 K 以及各组分相对于饱和分的选择性系数 β 见表5。由表5可知,随着烃类结构的多环化,溶剂萃取能力逐渐增加;随着环数的增加,同一类芳烃分配系数也逐渐增大。NMP对多环芳烃的溶解能力约为其他组分的2.5倍,选择性系数约为5倍,可适当地降低剂油比,有选择性地脱除多环芳烃,提高芳烃纯度。

表4 二次萃取相、萃余相烃类组成 %

组分	饱和烃	单环芳烃	双环芳烃	多环芳烃
萃取相	33.31	16.12	14.51	29.90
萃余相	71.76	11.62	5.22	4.29

表5 NMP-芳烃体系各组分的分配系数及相对于饱和分的选择性系数

组分	饱和烃	单环芳烃	双环芳烃	多环芳烃
平衡分配系数	0.4642	1.3873	2.7797	6.9697
选择性系数	1	2.9886	5.9883	15.0149

3.3 油品的 FT-IR 表征结果

图5分别为原料油、一次抽余油和二次抽余油的红外光谱图。3 000~2 800 cm⁻¹为烷烃和环烷烃的C—H伸缩振动吸收峰,2 920、2 850 cm⁻¹为亚甲基吸收峰。1 600 cm⁻¹处出现的尖峰是由芳香基C=C骨架振动引起的,1 500~1 350 cm⁻¹为烷烃和环烷烃的C—H变形振动吸收峰。843 cm⁻¹处出现的峰是由BghiP与BaP对应邻接的2H的C—H面外振动引起的,821.5 cm⁻¹处出现的峰是由Ft与BkF对应邻接的3H的C—H面外振动引起的,812 cm⁻¹处为BghiP的基团特征峰,617 cm⁻¹处为Ft

的基团特征峰。

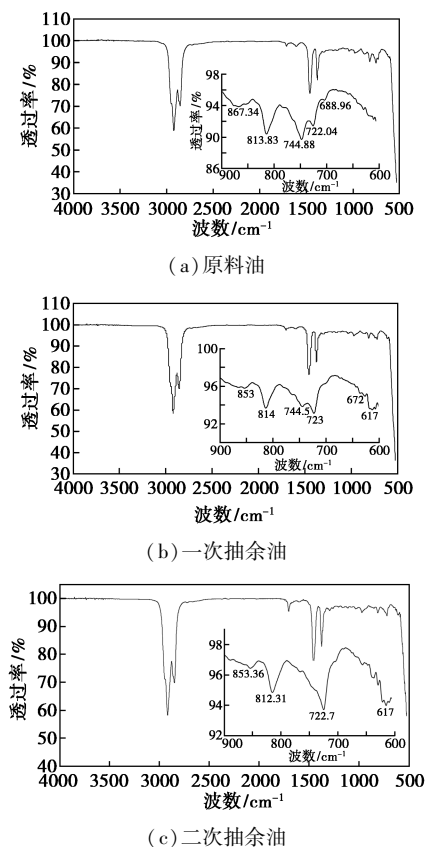


图 5 3 种油品的红外光谱图

3 种油品在 814、722 cm^{-1} 处均有取代芳烃的尖峰,且随着萃取级数的增加,芳烃两相邻 H 原子被取代的苯环面外弯曲振动越强,吸收峰强度越大,多环芳烃越少,即 PCA 质量分数越低,同样说明了在一定操作条件下,随着萃取级数的增加,多环芳烃质量分数降低。

4 结论

(1) 精制油收率随单级萃取温度升高、剂油质量比和萃取级数的增加而降低;PCA 质量分数随温度升高先降低后升高,随剂油质量比和萃取级数的增大而降低。

(2) 多级溶剂萃取工艺脱除 PAHs 的方法是切实可行的,且装置设备简单、易于操作。通过色谱柱分离法,原料油经单级萃取多环芳烃质量分数从 14.51% 降低至 6.88%,二次萃取后多环芳烃质量分数为 4.29%,同时单环、双环芳烃总质量分数始终维持在 17%~18%,保证了油品的加工及使用性能。

(3) 对 NMP-芳烃平衡体系研究发现,NMP 对

多环芳烃的溶解能力约为其他组分的 2.5 倍,选择性系数 β 约为其他组分的 5 倍,能够高效、有选择性地脱除 PAHs,为加工工艺条件的选择提供数据依据。因此,不论从经济、能耗还是环保角度考虑,NMP 多级萃取可以降低萃取温度和剂油质量比,优化操作条件,具有良好的发展前景。

(4) 中海 36-1 环烷基减三线馏分油在剂油质量比为 2:1,萃取温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,萃取级数为 2 的操作条件下,得到的精制油收率为 57.67%,PCA 质量分数为 2.87%,PAHs 脱除率达到 77.44%,残留溶剂为 0.63%,其族成分分布和烃类组成也得到改善。

参考文献

- [1] 李春笋,李晓鸥,李东胜,等.橡胶填充油生产研究进展[J].当代化工,2013,42(1):82-85.
- [2] 徐桦,张洪法.糠醛抽出油在橡胶工业方面的开发和应用[J].润滑油,2005,20(5):42-45.
- [3] Long J C. Rubber materials and their compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 74(3):493-497.
- [4] 付玉娥,于恩强,商希红,等.环保橡胶油的研究开发及工业化[J].润滑油,2011,(5):7-11.
- [5] 马书杰,马丙水,杨建湘.欧盟环保指令对轮胎橡胶油产品的影响及对策研究[J].润滑油,2009,24(2):6-10.
- [6] N·佩特罗夫.原油分子蒸馏所取得的最终馏出物的分离和鉴定[A].国际重油和渣油性质分析鉴定会论文集[C].北京:石油工业出版社,1989:142-145.
- [7] U·卢茨.常压和减压渣油的超临界抽提和短程蒸馏[A].国际重油和渣油性质分析鉴定会论文集[C].北京:石油工业出版社,1989:134-141.
- [8] 彭春兰,王仁安,李华,等.超临界流体萃取精密分离法评价减压渣油[J].石油炼制,1986,(12):43-45.
- [9] Suatoni J C, Swab R E. Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatographic Science, 1975, 13(8):361-366.
- [10] Popl M, Dolanský V, Mostecký J. The separation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Chromatography A, 1971, 59(2):329-334.
- [11] Popl M, Mostecký J, Dolanský V, et al. Adsorption elution chromatography of alkylbenzenes on alumina[J]. Analytical Chemistry, 1971, 43(4):518-521.
- [12] Popl M, Dolanský V, Mostecký J. Influence of the molecular structure of aromatic hydrocarbons on their adsorptivity on alumina[J]. Journal of Chromatography A, 1974, (91):649-658.
- [13] 李勇志,俞惟乐.对氧化铝和硅胶分离重质油族组分性能的新认识[J].石油学报:石油加工,1998,14(2):75-80. ■