

氨基功能化 SBA-15 接触精制废润滑油

刘国清^{1*}, 曾坚贤¹, 李友凤¹, 曾令玮¹, 丁洁¹, 汤程跃¹, 丁延庚²

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湘潭电化集团有限公司, 湖南 湘潭 411131)

摘要:以氨基功能化 SBA-15(NH₂-SBA-15)为吸附剂,对废润滑油进行接触精制研究。采用傅里叶变换红外(FT-IR)、热重(TG)、N₂物理吸附等手段对接触精制前后吸附剂样品进行表征。考察了剂油质量比、精制温度、接触时间等因素对再生油酸值的影响,并通过溶剂洗涤法对失活吸附剂进行再生。结果表明,接触精制废油后 NH₂-SBA-15 的表面及孔道中沉积有大量脂肪族有机化合物,其比表面积与孔容基本丧失,孔径大幅降低,200~600℃热重表征失重率约为 34.0%;在剂油质量比为 0.03,精制温度为 40℃,接触时间为 10 min 的条件下,再生油酸值可降低至 <0.01 mg(KOH)/g;吸附后 NH₂-SBA-15 经 4 次溶剂洗涤再生,接触精制废润滑油所得再生油酸值仍低于 0.03 mg(KOH)/g。

关键词:废润滑油;氨基功能化 SBA-15;接触精制;吸附;再生

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0059-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.015

Contact treating process of waste lubricating oil with amine functionalized SBA-15

LIU Guo-qing^{1*}, ZENG Jian-xian¹, LI You-feng¹, ZENG Ling-wei¹, DING Jie¹,
TANG Cheng-yue¹, DING Yan-geng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Xiangtan Electrochemical Group Co., Ltd., Xiangtan 411131, China)

Abstract: Regeneration of waste lubricating oil is conducted by contact treating process with amine functionalized SBA-15(NH₂-SBA-15). Fresh and used NH₂-SBA-15 samples are characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), thermo-gravimetric analysis (TG) and N₂ physical adsorption. The influences of adsorbent/oil mass ratio, treating temperature, contact time and regeneration of used NH₂-SBA-15 are investigated. The results show that there are a large amount of aliphatic organic compounds in the pores or on the outer surface of NH₂-SBA-15 adsorbents, which leads to the loss of specific surface area and pore volume, and significantly decreased pore diameter. The mass loss can reach about 34.0% between 200℃ and 600℃ in TG analysis. The relatively low acid value of regenerated oil (<0.01 mg(KOH)/g) can be obtained under the following conditions: 0.03 mass ratio of adsorbent and oil, 40℃ of treating temperature and 10 minutes of contact time. After regeneration of deactivated NH₂-SBA-15 for four times by solvent washing, the acid value of regenerated oil is still less than 0.03 mg(KOH)/g.

Key words: waste lubricating oil; NH₂-SBA-15; contact treating process; adsorption; regeneration

润滑油是一类具有高附加值的石化产品,可起到润滑、清洁、冷却、密封等作用,广泛应用于工业生产和日常生活各个领域。据统计,我国 2013 年润滑油需求量约为 685 万 t,是全球最大的润滑油消费市场^[1]。在使用过程中,润滑油由于空气氧化、热分解和杂质污染,使其理化性能降低,成为废润滑油^[2]。目前我国对每年产生的数百万吨废润滑油再生回收率不到 20%,相当一部分只是进行传统的丢弃、道路油化或直接焚烧处理,造成土壤及水系污染,使有害物质扩散释放到环境中,破坏生态系统^[2-3]。

在废润滑油再生方法中,吸附精制是利用天然或人工制造的吸附剂对废润滑油进行精制。在吸附过程中,吸附剂能脱除废润滑油中存在的各种杂质,明显改善油的质量,获得了广泛的应用^[2-3]。目前用于废润滑油再生的吸附剂主要有活性炭、活性白

土、硅藻土、蛋壳粉、硅胶等^[4-7],但采用高比表面积、规则介孔结构的 SBA-15 分子筛吸附再生废润滑油则尚未见报道,且现有吸附剂表面缺乏具有高吸附选择性与性能的功能基团,精制效果有限。笔者在前期工作基础上^[8-9],采用氨基功能化 SBA-15 (NH₂-SBA-15)为吸附剂,以油品酸值为评价指标,对废润滑油进行接触精制再生研究,考察剂油质量比、精制温度、接触时间等因素对再生油质量的影响,并采用傅里叶变换红外(FT-IR)、热重(TG)及 N₂物理吸附等手段对吸附剂进行表征,同时考察其重复使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

废润滑油样品由湘潭市某机械厂提供,其酸值

收稿日期:2015-07-24

基金项目:湖南省科技计划项目(2015JC3112);湖南省自然科学基金项目(14JJ4043,2015JJ6036);湖南省教育厅项目(15A061,15C0526);湖南省化学化工类专业校企合作人才培养示范基地资助项目(145812)

作者简介:刘国清(1982-),男,博士,讲师,研究方向为功能材料,通讯联系人,0731-58293545,dragwinners@126.com。

为 0.128 mg(KOH)/g;石油醚、无水乙醇、氢氧化钾和甲酚红,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;SBA-15、MCM-41,南京先丰纳米材料有限公司生产;层析硅胶(200~300目),青岛海洋化工厂生产;活性白土,南京亚东奥土矿业有限公司生产;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷(纯度>98%),阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 吸附剂的制备及处理

吸附剂的处理:取一定量活性白土、硅胶、MCM-41及SBA-15,分别于400℃的马弗炉中焙烧4h,备用。

功能化SBA-15的制备:将1.0g经焙烧处理的SBA-15样品在120℃下真空干燥12h,然后分散于60mL无水甲苯中,加入8mmol/g的硅烷化试剂,回流搅拌24h,用无水甲苯及无水乙醇多次洗涤,80℃真空干燥12h,封装备用。

1.3 吸附剂的表征

采用ASAP2010V402A型物理吸附仪表征样品的比表面积与孔容;采用Nicolet-380傅里叶红外光谱仪进行FT-IR分析;采用STA409PC热重-差热分析仪进行TG分析;采用国标GB264-1983进行油品酸值的测试。

1.4 接触精制实验

废油预处理:将废润滑油于70℃下静置24h后过滤,减压蒸馏除去其中含有的微量水,备用。

废油接触精制:取一定量经预处理废油于烧杯中,加入吸附剂样品,置于设定好温度的恒温水浴中,磁力搅拌一段时间,去离心分离,取上层清亮油液进行酸值分析。下层吸附剂经石油醚洗涤后进行表征或再生处理。

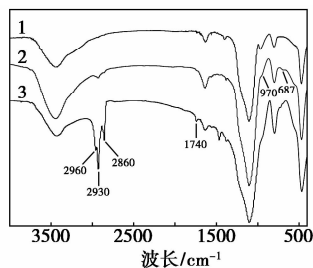
2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 红外光谱分析

SBA-15及吸附前后NH₂-SBA-15的红外谱图如图1所示。由图1可知,SBA-15在970cm⁻¹处出现Si-OH的伸缩振动峰,802cm⁻¹和472cm⁻¹处出现Si-O-Si的伸缩振动和弯曲振动峰^[10]。NH₂-SBA-15在970cm⁻¹处的Si-OH伸缩振动峰明显减弱,2960cm⁻¹与2860cm⁻¹处出现-CH₃的伸缩振动峰以及2930cm⁻¹处-CH₂的伸缩及弯曲振动峰,在687cm⁻¹处则出现弱的N-H弯曲振动峰,表明Si-OH与硅烷化试剂中的甲氧基(-O-

CH₃)发生反应,-NH₂已经成功键载在SBA-15表面^[11]。与之相比,吸附后NH₂-SBA-15的各处甲基特征峰明显增强,且在1740cm⁻¹新出现明显吸收峰,归属为醛类及羧酸类物质中C=O的伸缩振动^[12],表明其表面或孔道中吸附有大量脂肪族有机化合物,包括润滑油氧化生成的脂肪醛或羧酸类物质等。

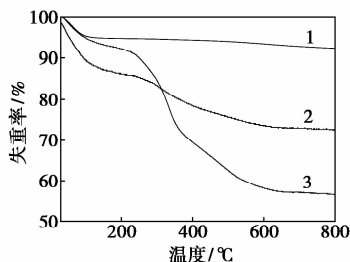


1—SBA-15;2—NH₂-SBA-15;3—吸附后NH₂-SBA-15

图1 接触精制废润滑油前后NH₂-SBA-15与SBA-15的FT-IR谱

2.1.2 热重分析

SBA-15与吸附前后NH₂-SBA-15的热重图如图2所示。由图2可知,SBA-15由于自身吸附水的脱去,在30~110℃升温过程中质量减轻。温度继续上升,其热重曲线趋于平缓。NH₂-SBA-15在200~600℃间有着明显的失重过程,为有机硅烷偶联剂的断裂及硅羟基的浓缩失水,此过程失重率约为12.4%。与之相比,吸附废润滑油后,NH₂-SBA-15在该温度区间失重显著增加,失重率约为34.0%,可归结为其表面及孔道中吸附的大量来自废润滑油脂肪族化合物的热分解或挥发。



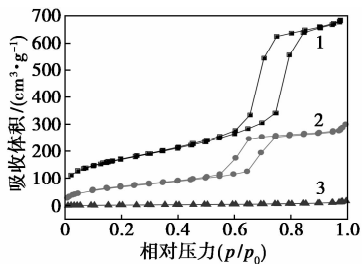
1—SBA-15;2—NH₂-SBA-15;3—吸附后NH₂-SBA-15

图2 接触精制废润滑油前后NH₂-SBA-15与SBA-15的热重图

2.1.3 N₂物理吸附分析

SBA-15与吸附前后NH₂-SBA-15的N₂吸附-脱附等温线如图3所示,其孔结构参数如表1所示。由图3可知,SBA-15与NH₂-SBA-15的N₂吸附-脱附等温线均为典型的第IV型曲线,说明均具有规整有序介孔结构。但NH₂-SBA-15的吸附-脱附等

温线向相对压力减小的方向移动,结合表1可知,这是因为 NH_2 -SBA-15 的孔道中嫁接有机功能基团,孔容与孔径减小。与前2类样品相比,吸附后 NH_2 -SBA-15 的吸附等温线与脱附等温线基本重合,其比表面积与孔容基本丧失,孔径大幅降低。这是由于接触精制过程中,大量有机脂肪族化合物覆盖于 NH_2 -SBA-15 外表面或者进入孔道,引起孔道堵塞,孔径减少。



1—SBA-15; 2— NH_2 -SBA-15; 3—吸附后 NH_2 -SBA-15

图3 接触精制废润滑油前后 NH_2 -SBA-15 与 SBA-15 的氮气吸附-脱附曲线

表1 SBA-15 与接触精制废润滑油前后 NH_2 -SBA-15 的孔结构参数

样品	孔容/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
SBA-15	1.08	881.21	6.65
NH_2 -SBA-15	0.49	246.74	5.67
吸附后 NH_2 -SBA-15	0.029	4.52	1.68

2.2 吸附剂的选择

2.2.1 载体的选择

以硅胶、活性白土、MCM-41 与 SBA-15 为吸附剂,在剂油质量比为 0.05,精制温度为 40°C ,接触时间为 20 min 的条件下对废润滑油进行接触精制,其孔结构参数与得到再生油酸值如表2所示。由表2可知,4种吸附剂均可一定程度吸附脱除废润滑油中酸性组分,其中 SBA-15 吸附性能尤佳。这是因为其拥有较大的比表面积及利于废润滑油中酸性组分扩散与吸附的介孔。因此,选用 SBA-15 为吸附剂的载体。

表2 不同吸附剂的孔结构参数及再生油酸值

样品	孔容/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	酸值/ [$\text{mg}(\text{KOH})\cdot\text{g}^{-1}$]
SBA-15	1.08	881.21	6.65	0.040
硅胶	0.91	350.33	7.85	0.057
活性白土	0.18	163.50	4.56	0.082
MCM-41	0.95	852.30	2.89	0.049

2.2.2 功能基团的选择

采用嫁接法,选取带不同功能基团($-\text{NH}_2$ 、

$-\text{Cl}$ 与 $-\text{CH}_3$) 的有机硅烷偶联剂对 SBA-15 进行表面改性,然后在剂油质量比为 0.05,精制温度为 40°C ,接触时间为 20 min 的条件下对废润滑油进行接触精制,得到再生油酸值如表3所示。

表3 功能化 SBA-15 接触精制再生油酸值

样品	酸值/[$\text{mg}(\text{KOH})\cdot\text{g}^{-1}$]
SBA-15	0.040
NH_2 -SBA-15	0.008
Cl -SBA-15	0.122
CH_3 -SBA-15	0.126

由表3可知, NH_2 -SBA-15 的吸附性能明显较优,获得再生油的酸值低于 $0.01 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 。这是因为 $-\text{NH}_2$ 中氮原子拥有未配对孤对电子,可与废润滑油中的酸性组分作用,同时还能与其含氧基团形成氢键,利于大颗粒絮团的形成,实现酸性组分的吸附脱除^[13]。因此,选取 NH_2 -SBA-15 为进一步探究的吸附剂。

2.3 接触精制工艺条件对再生油酸值的影响

2.3.1 剂油质量比对再生油酸值的影响

在精制温度为 40°C ,接触时间为 10 min 的条件下,考察剂油质量比对再生油酸值的影响,结果如图4所示。由图4可知,随着剂油质量比的增加,再生油酸值逐渐降低;当剂油质量比增加至 0.03,再生油酸值低于 $0.01 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$;继续提高吸附剂用量,酸值无明显变化。这是由于吸附剂用量较小时,吸附活性中心数量较少,酸性组分未能被完全吸附;随着吸附剂用量的增加,酸性组分更多地被其吸附,再生油酸值下降;当油中酸性组分浓度较低时,继续增加吸附剂用量则无明显效果,同时过高的剂油质量比使得吸附剂利用率下降。因此,适宜的剂油质量比为 0.03。

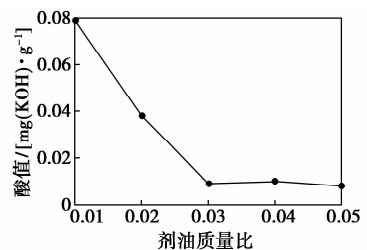


图4 剂油质量比对再生油酸值的影响

2.3.2 精制温度对再生油酸值的影响

在剂油质量比为 0.03,接触时间为 10 min 的条件下,考察精制温度对再生油酸值的影响,结果如图5所示。由图5可知,当精制温度低于 40°C ,再生油

的酸值随温度升高明显降低;精制温度为 40℃ 时,再生油酸值已低于 0.01 mg(KOH)/g;精制温度继续升高,再生油的酸值无明显变化。这是因为温度较低时,废润滑油黏度较高,从而阻碍了酸性组分的扩散与吸附;温度升高,废润滑油黏度降低,利于对酸性组分的化学吸附,再生油酸值急剧降低。但过高的温度易于加速废油的氧化过程,增加吸附负荷。因此,适宜的精制温度为 40℃。

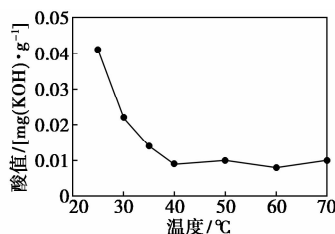


图5 精制温度对再生油酸值的影响

2.3.3 接触时间对再生油酸值的影响

在剂油质量比为 0.03,精制温度为 40℃ 条件下,考察接触时间对再生油酸值的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,当接触时间小于 10 min,再生油酸值随接触时间的延长而逐渐减小;当接触时间为 10 min 时,再生油酸值已低于 0.01 mg(KOH)/g;继续延长接触时间,再生油的酸值则基本保持不变。这是因为吸附开始时,吸附剂上的空白活性中心较多,废油中酸性组分吸附速度较快;随着吸附的进行,部分活性中心为吸附质覆盖,吸附速度急剧减小;当接触时间达到 10 min 后,吸附趋近平衡,再生油酸值不再有明显变化,且较长的接触时间降低了生产效率。因此,适宜的接触时间为 10 min。

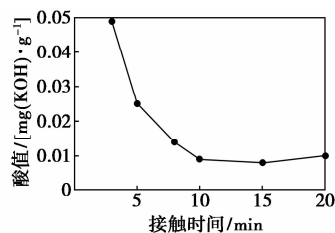


图6 接触时间对硅胶吸附精制再生油酸值的影响

2.4 吸附剂的再生

采用溶剂萃取法对吸附剂进行再生处理。将失活吸附剂置于索氏萃取器中,先后采用石油醚和无水乙醇分别回流萃取 5 h,然后于 70℃ 下烘干备用。在剂油质量比为 0.03,吸附温度为 40℃,吸附时间为 10 min 的条件下,考察吸附剂的再生次数对其吸附性能的影响,结果如表 4 所示。由表 4 可知,随着

再生次数的增加,再生油酸值逐渐增加。经 4 次溶剂洗涤再生,NH₂-SBA-15 吸附精制废润滑油得到的再生油的酸值仍低于 0.03 mg(KOH)/g,说明再生 NH₂-SBA-15 仍具有较好的吸附性能。

表4 再生次数对接触精制再生油酸值的影响

再生次数	1	2	3	4
酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	0.0015	0.019	0.024	0.028

3 结论

(1)接触精制废润滑油后,NH₂-SBA-15 表面及孔道内吸附位点覆盖有大量的脂肪族有机化合物,其比表面积与孔容基本丧失,孔径大幅下降,热重曲线在 200~600℃ 出现明显失重,失重率约为总重的 34.0%。

(2)在剂油质量比为 0.03,精制温度为 40℃,接触时间为 10 min 的条件下,NH₂-SBA-15 接触精制废润滑油所得再生油酸值可低于 0.01 mg(KOH)/g。

(3)经 4 次溶剂洗涤再生后,NH₂-SBA-15 接触精制废润滑油得到的再生油酸值低于 0.03 mg(KOH)/g。

参考文献

- [1] 高辉. 全球及中国润滑油市场概述[J]. 润滑油, 2014, 29(3): 6-10.
- [2] 戴钧樑, 戴立新. 废润滑油再生[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- [3] 张贤明. 工业废油处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [4] Kupareva A, Arvela P M, Murzin D Y. Technology for refining used lube oils applied in Europe: A review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88: 1780-1793.
- [5] 王华. 抽提絮凝-白土精制工艺再生废润滑油的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [6] Mohammed R R, Ibrahim I A R, Taha A H. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 343-351.
- [7] Kamal A, Khan F. Effect of extraction and adsorption on re-refining of used lubricating oil[J]. Oil & Gas Science and Technology, 2009, 64(2): 191-197.
- [8] 刘国清, 曾坚贤, 李友凤, 等. 一种吸附再生废润滑油的方法: 中国, CN104403776A[P]. 2015-03-11.
- [9] 刘国清, 王红丽, 李友凤, 等. 硅胶接触精制废润滑油[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(6): 1345-1350.
- [10] 赵东元, 万颖, 周午纵. 有序介孔分子筛材料[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- [11] 袁金芳, 李健生, 顾娟, 等. 氨基功能化短孔道有序介孔材料 H₂N-Zr-Ce-SBA-15 的合成及吸附性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(6): 1711-1716.
- [12] 黎小辉, 朱建华, 武本成, 等. 车用废润滑油中酸性组分的高分辨质谱分析[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(2): 341-347.
- [13] 徐晓宇, 沈健. Al-SBA-15 吸附脱除油品中氮化物的研究[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(4): 366-369. ■