

## 工艺与设备

## 废润滑油再生分子蒸馏窄分技术应用研究

尹英遂<sup>1,2,3</sup>, 冯明<sup>1</sup>, 黄卫星<sup>1</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 四川成都 610065; 2. 四川久远化工技术有限公司, 四川绵阳 621000; 3. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621000)

**摘要:**针对废润滑油再生过程设计了多级分子蒸馏新工艺,进行了基础油馏分的窄分技术研究。以汽修厂废内燃机油为实验材料进行了工艺验证,并在沙特石化产品公司废润滑油处理量3万t/a的再生厂中成功运用。分析结果显示,三级分子蒸馏馏分代表性指标分别符合MVI100、MVI250和MVI350基础油技术标准,总体收率92.1%。实践表明,废润滑油再生分子蒸馏窄分工艺可靠,能够得到多种优质的基础油产品,且具有较高的得率,为进一步完善分子蒸馏技术在废润滑油再生中的工业化应用提供了基础。

**关键词:**分子蒸馏;废润滑油再生;馏分窄分

中图分类号:TE624.2;TQ028.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0066-04

## Study on precise distills in waste oil regeneration by molecular distillation

YIN Ying-sui<sup>1,2,3</sup>, FENG Ming<sup>2</sup>, HUANG Wei-xing<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Sichuan Forever Chemical Engineering Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China; 3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

**Abstract:** The new technology of multi-stage molecular distillation is introduced for waste oil regeneration process, in which the precise distills of base oil is studied. It is proved to be effective by experiment with the material of waste engine oil from engine maintenance workshop, also successfully applied in the waste oil regeneration plant of Petroleum Products Company-Saudi Arabia with the treatment capacity of 30 kt/a. The cut from different molecular distillation stages is found to be comparable with typical standards of MVI100, MVI250 and MVI350, respectively, and the overall yield of 92.1% is got in the process. The practice shows that a sound method to get a high yield of good base oils proves to be reliable. It enhances the industrial application in waste oil regeneration with molecular distillation.

**Key words:** molecular distillation; waste oil regeneration; precise distills

减压蒸馏是废润滑油再生工艺中精制程度最深、再生效果最好的技术<sup>[1]</sup>。在常规减压蒸馏技术中,由于设备结构的限制,真空阻力较大;加之再生基础油沸程较长,上限沸点较高,因而常规减压蒸馏的蒸馏温度较高<sup>[2]</sup>,且易发生局部过热,造成废润滑油中的胶质、沥青质、添加剂变质成分等发生炭化、聚合、裂解等问题<sup>[3]</sup>。另外,釜底蒸馏残渣具有较大的黏度,难以从蒸馏器中排出,易造成设备堵塞,使得生产过程安全性降低。溶剂萃取<sup>[4-6]</sup>可弥补常规蒸馏的不足,但萃取过程所产生的废液、废渣等二次污染物,对环境造成较大的污染,基础油产品闪点的改善也因萃取剂的加入而更加困难。

分子蒸馏(Molecular distillation, 又称短程蒸馏, Short-path distillation)是一种高效的非平衡蒸馏技

术,具有蒸馏温度低、蒸发效率高等优点<sup>[7]</sup>,能够避免常规减压蒸馏过程中出现的问题<sup>[8]</sup>。由于废内燃机油等废油原料变质程度较深,且油源混杂,再生难度较大;利用多个分子蒸馏柱串联进行馏分切割,不仅可以得到较好的基础油回收率,还可以再生出不同黏度性质的基础油。现有文献报道中,仅有周松锐等<sup>[9]</sup>研究了该方法,但未详细论述。

作者以汽修厂内燃机油为原料,根据工艺设计以分子蒸馏技术进行馏分窄分,并对窄分后的各馏分进行性质分析。

## 1 实验部分

## 1.1 实验材料、仪器

原料:汽车修理厂废内燃机油,主要理化性质

收稿日期:2009-09-27

基金项目:科技部2008年科技型中小企业技术创新基金(09C26225102372);中国工程物理研究院军民两用技术开发项目(JM200710)

作者简介:尹英遂(1971-),男,博士生,高级工程师,研究方向为化工过程机械;黄卫星(1958-),博士,教授,博士生导师,通讯联系人, hwx58@

vip.163.com。

指标见表1。

表1 汽修厂废内燃机油主要理化指标

名称	检测值	参照标准
外观	深黑色	目测
气味	汽油、柴油及焦糊味	鼻闻
密度(20℃)/kg·m <sup>-3</sup>	880.70	GB/T 1884—92
黏度(40℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	67.28	GB/T 265—88
黏度(100℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	14.23	
酸值/mg·g <sup>-1</sup>	1.61	GB/T 7304—83
残炭质量分数/%	1.76	GB/T 268—87
灰分质量分数/%	0.78	GB/T 508—85
倾点/mg·g <sup>-1</sup>	-24	GB/T 3535—83
开口闪点/℃	192	GB/T 3536—88
水分质量分数/%	0.10	GB/T 260—77(88)
机械杂质质量分数/%	0.23	GB/T 511—88
硫含量/mg·kg <sup>-1</sup>	4040	GB/T 387—90
氮含量/mg·kg <sup>-1</sup>	1692	GB/T 9170—88
戊烷不溶物质量分数/%	14.1	GB/T 8926A

仪器: DZ-020型刮膜式分子蒸馏柱,有效蒸发面积0.20 m<sup>2</sup>; CT-050型冷阱,有效冷凝面积0.50 m<sup>2</sup>; DZ-010型刮膜式分子蒸馏柱,有效蒸发面积0.10 m<sup>2</sup>; CT-030型冷阱,有效冷凝面积0.30 m<sup>2</sup>; EHOS-1电加热有机热载体系统,加热功率1.0 kW,温控精度±0.50℃,升温范围20~350℃; ZJ-30型

罗茨真空泵; ZX-70型旋片真空泵。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 原料预处理

20.0 kg废润滑油80℃加温沉降10 h,以1 μm滤袋精细过滤。滤液预热至120℃,送入精馏塔C01精馏(见图1)。

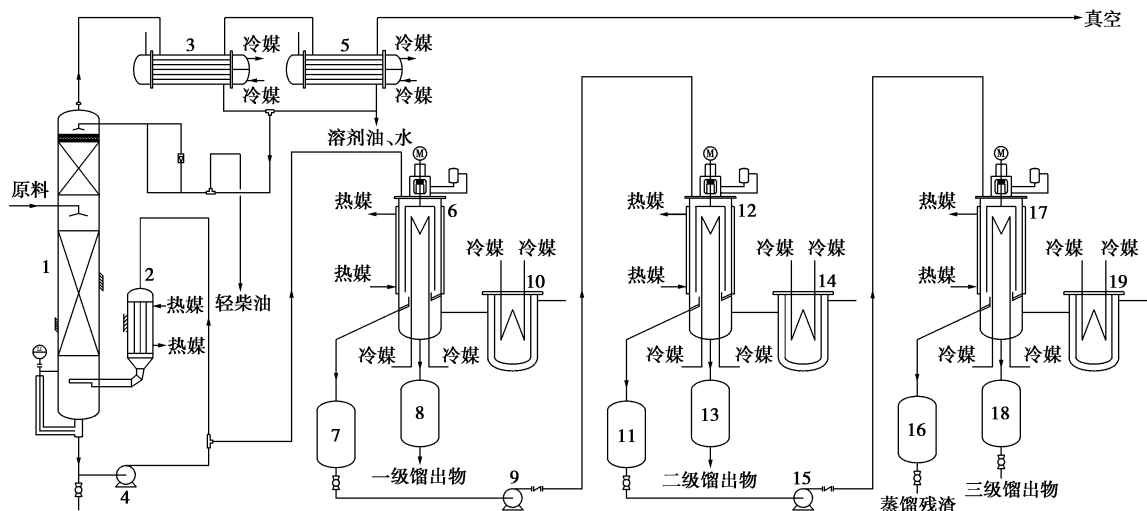
C01为经过改进的填料精馏塔,适合高黏度废润滑油的精馏,用以脱除其中的溶剂油等轻组分;其中EX01为C01的再沸器,冷凝器EX02集轻柴油,冷凝器EX03捕集汽油及水分。

#### 1.2.2 三级分子蒸馏馏分窄分

由基础油馏程范围和分子蒸馏能够达到的真空度,试验的理论操作温度可根据 Clausius - Clapeyron 方程<sup>[10-12]</sup>得出,三级分子蒸馏蒸馏温度估算为190、233、325℃。前两级分子蒸馏由DZ020系统组成,第三级采由DZ010系统组成,均采用导热油加热和调温水冷凝。

$$d \ln P / dt = \Delta H_{\text{vap}} / RT^2 \quad (1)$$

用泵P01将原料输送至分子蒸馏柱DZ01中进行第一级馏分切割;第一级的轻组分作为第一级产品保存于V02中,极少量不能被内冷器捕获的轻组分进入冷阱EX01被冷凝;重组分作为分子蒸馏柱DZ02的原料进行第二级馏分切割;以此类推至第三级,重组分成为蒸馏残渣(见图1)。



1—精馏柱(C01); 2—再沸器(EX01); 3, 5—冷凝器(EX02, EX03); 4, 9, 15—流程泵(P01, P02, P03);  
6, 12, 17—刮膜式分子蒸馏柱(DZ01, DZ02, DZ03); 7, 11—物料缓存罐(V01, V03);  
8, 13, 16, 18—产品缓存罐(V02, V04, V05, V06); 10, 14, 19—冷阱(EX04, EX05, EX06)

图1 多级分子蒸馏馏分窄分工艺流程示意图

### 1.3 分析方法

窄分后的三级馏分经精确计量后计算得率;样

品委托四川省石油产品质量监督检验一站进行指标分析。基础油按照黏度指数进行分类,分类标准

参考中国石化集团润滑油基础油分类 [Q/SHR 001—95(99)]。

### 1.4 计算方法

基础油的回收率按照式(2)进行计算:

$$Y(\%) = M_n / (M_T - M_L) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中,  $Y$  为收率;  $M_n$  为第  $n$  级基础油得到质量(kg);  $M_T$  指原料总质量(kg);  $M_L$  为预处理轻组分总质量(kg)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺参数

蒸发加热温度、内冷器冷却温度、进料量和真空度是表征分子蒸馏过程的 4 个最重要的参数。蒸发加热和内冷器冷却通过以温度场的形式为目的物料提供传热与传质的条件,蒸发面给目的基础油组分以逸出的能量,需要精确控制给温以控制产品指标;内冷器将基础油组分捕获,但冷凝温度也需要精确控制,不能太低,否则会导致产品闪点过低。控制进料量可以优化物料在蒸馏柱内的停留时间,既能达到有效蒸发的目的,又能最大程度降低热作用对原料性质的影响。

根据原料油的性质和实际质量控制的需要,优化后的操作参数控制为:一级分子蒸馏进料量 20.0 kg/h,窄分馏程范围为 370 ~ 450℃,绝压 80.0 Pa,导热油进口温度 200℃,调温水进口温度 15℃;二级分子蒸馏进料量 15.0 kg/h,窄分馏程范围为 450 ~ 500℃,绝压 5.0 Pa,导热油进口温度 240℃,调温水进口温度 25℃;三级分子蒸馏进料量 9.0 kg/h,窄分馏程范围为 500 ~ 540℃,绝压 3.0 Pa,导热油进口温度 330℃,调温水进口温度 30℃。

### 2.2 各馏分段物性指标

表 2、表 3 与表 4 是经过分子蒸馏进行基础油馏分窄分后的产品理化指标分析。从 3 个表中可以看出,实验达到了预期,按照国家标准评价体系,均能符合 MVI 系列标准,某些指标甚至超过了矿物新油<sup>[13-14]</sup>。结果表明,经过分子蒸馏技术进行馏分窄分可以得到不同黏度性质的合格基础油。

由表 2 可知,一级切割出来的基础油产品质量符合 MVI100 质量要求。表征黏温性的黏度指数要远优于标准的规定;开口闪点略低于标准,原因是第一级分子蒸馏过程中冷凝温度较低,预处理过程中未被脱除的轻组分混入产品中,其解决办法是进一步优化预处理参数来强化轻组分的脱除。本级产品得率为 27.1%。

表 2 一级基础油馏分理化指标分析

性能指标	一级馏分	MVI100 标准	实验方法
外观	淡黄,透明	透明	目测
气味	轻微	—	鼻闻
黏度(40℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	20.7	18.0 ~ 21.0	GB/T 265—88
黏度(100℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4.17	报告	
黏度指数	108	不小于 60	GB/T 1995—88
开口闪点/℃	164	不低于 165	GB/T 3536—88
倾点/℃	-16	不高于 -9	GB/T 3535—83
水分质量分数/%	无	—	GB/T 260—77(88)
中和值/mg·g <sup>-1</sup>	0.01	不大于 0.05	GB/T 7304—83
残炭质量分数/%	—	—	GB/T 268—87

表 3 二级基础油馏分理化指标分析

性能指标	二级馏分	MVI250 标准	实验方法
外观	淡黄,透明	透明	目测
气味	轻微	—	鼻闻
黏度(40℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	43.64	42.0 ~ 55.0	GB/T 265—88
黏度(100℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	6.50	报告	
黏度指数	98	不小于 60	GB/T 1995—88
开口闪点/℃	224	不低于 190	GB/T 3536—88
倾点/℃	-14	不高于 -9	GB/T 3535—83
水分质量分数/%	无	—	GB/T 260—77(88)
中和值/mg·g <sup>-1</sup>	0.01	不大于 0.05	GB/T 7304—83
残炭质量分数/%	—	—	GB/T 268—87

表 3 表明二级切割基础油产品质量符合 MVI250 技术指标要求。从实验经验和指标分析结果来看,二级切割基础油质量指标最容易控制,且质量最好。各种指标不仅能符合国家标准,且黏度、闪点等重要参数明显优于相关标准。本级产品得率为 46.6%。

表 4 三级基础油馏分理化指标分析

性能指标	三级馏分	MVI350 标准	实验方法
外观	淡黄,透明	透明	目测
气味	轻微	—	鼻闻
黏度(40℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	74.66	65.00 ~ 75.00	GB/T 265—88
黏度(100℃)/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	8.42	报告	
黏度指数	91	不小于 60	GB/T 1995—88
开口闪点/℃	246	不低于 200	GB/T 3536—88
倾点/℃	-11	不高于 -5	GB/T 3535—83
水分质量分数/%	无	—	GB/T 260—77(88)
中和值/mg·g <sup>-1</sup>	0.02	不大于 0.05	GB/T 7304—83
残炭质量分数/%	0.035	不大于 0.020	GB/T 268—87

表 4 是第三级馏分切割基础油产品质量指标分析结果,符合 MVI350 质量指标要求。除残炭量指标

不够理想外,其余指标均能较好满足要求,尤其是开口闪点要远远优于标准;第三级蒸馏温度较高,容易造成气相夹带,使部分残炭表征物进入产品中,且有“暴沸”现象发生;开口闪点较高是由于前两级分子蒸馏过程已经对馏分进行了清晰分割,三级进料中没有轻组分的存在。本级产品得率为18.4%。

### 2.3 馏分窄分过程分析

#### 2.3.1 温度梯度

从原料理化分析指标可以看出,本文中所用原料变质程度较深,但仍然可以得到92.1%的高收率。原因在于多级窄分的优势之一是以不同的温度梯度进行不同馏分的馏出,避免了轻质基础油原料受到单级蒸馏时的高温影响,减少了变质现象的发生,从而提高了收率。

物料停留时间的缩短也降低了物料的热损伤。假设加热面液膜厚度为0.5 mm,则可以根据式(3)估算出基础油在柱内停留时间。

$$\tau = 3600\bar{A}\bar{d}/V_s \quad (3)$$

式(3)中, $\tau$ 为停留时间(s), $A$ 为蒸发面积, $\bar{d}$ 为平均液膜厚度, $V_s$ 为料液体积流量。一级分子蒸馏进料量为20 kg/h,柱内停留时间估算为18 s;二级分子蒸馏进料量为15 kg/h,柱内停留时间估算为24 s;三级分子蒸馏进料量为9 kg/h,柱内停留时间估算为20 s。物料的热损伤可以根据Hickman<sup>[15]</sup>分解概率来确定。

#### 2.3.2 分子蒸馏的局限

分子蒸馏的蒸发面受限于设备结构,小于常规精馏塔加热面积。其操作是以分子自由程为基本理论,蒸馏温度远小于物料常温沸点,气化量比常规蒸馏要少。在相同产能下,分子蒸馏设备体积要比常规蒸馏设备的大。

蒸馏过程需要高真空,对真空系统要求较高,且负荷较大。预处理用来除去废油中的轻质油组分以保证后续蒸馏过程的稳定,但增加了工艺流程的复杂性。

## 3 结语

利用多级分子蒸馏进行废润滑油再生过程中基

础油馏分窄分可以提高基础油的回收率,得到多个不同黏度性质的基础油馏分,增加了产品多样性,有利于润滑油的复配。对于混杂有多种不同黏度性质的废内燃机油,更适合采用多级分子蒸馏进行不同基础油的窄分。窄分过程在沙特石化公司产品废润滑油处理量3万 t/a再生厂成功进行了工业化应用。

### 参考文献

- [1] Rinco J, Canizares P, Garcia M T. Improvement of the waste-oil vacuum-distillation recycling by continuous extraction with dense propane[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 266 - 272.
- [2] Richard H O' Blasny. Method of reclaiming waste oil by distillation and extraction: US, 4071438[P]. 1978 - 01 - 31.
- [3] 戴钧梁. 废润滑油再生[M]. 3版. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [4] 杨树花. 废润滑油溶剂精制工艺探讨[J]. *润滑油*, 1993(3): 36 - 37.
- [5] Rincón J, Cañizares P, García M T. Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 39: 315 - 322.
- [6] Elbashir N O, Al-Zahrani S M, Abdul Mutalib M I, et al. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2002, 41: 765 - 769.
- [7] 吴鹏, 张东明, 张庆波. 短程蒸馏原理及工业应用[J]. *化工进展*, 2000(1): 49 - 51.
- [8] 杨村, 冯武文, 于宏奇. 分子蒸馏技术与绿色精细化工[J]. *精细化工*, 2005, 22(5): 321 - 323.
- [9] 周松锐, 尹英遂, 王媛媛, 等. 短程蒸馏技术在废润滑油再生工艺中的应用[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1371 - 1374.
- [10] Goodman J M, Kirby P D. Some calculations for organic chemists: Boiling point variation, Boltzmann factors and the Eyring equation[J]. *Hausted Tetrahedron Letters*, 2000, 41, 9879 - 9882.
- [11] 李国兵, 许春建, 周明. 刮膜分子蒸馏传质和传热的数学模型[J]. *天津大学学报*, 2003, 36(3): 261 - 266.
- [12] Micov M, Lutišan J, Cvengroš J. Balance equations for molecular distillation[J]. *Separation Science and Technology*, 1997, 32(18): 3051 - 3066.
- [13] 王毓民, 王恒. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] T. 曼格, W. 德雷泽尔. 润滑剂与润滑[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [15] Hickman K C D. Studies on high vacuum evaporation-the falling stream tensimeter[J]. *Ind Eng Chem*, 1952, 44(8): 1882 - 1888. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。