

减四线抽出油生产环保橡胶填充油的 试验研究

李文深, 刘 洁, 李东胜, 李晓鸥

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以糠醛为溶剂对克拉玛依减四线糠醛抽出油进行再抽提以生产多环芳烃质量分数符合要求的橡胶填充油。采用单因素试验方法考察剂油质量比、抽提温度、抽提时间及沉降时间对精制油收率及多环芳烃质量分数的影响。运用数学优化方法确定了最佳操作条件, 并采用假二段串联模拟试验进行验证。研究结果表明: 在剂油质量比为 1.9:1, 抽提塔顶温度为 60℃, 塔底温度为 50℃ 的操作条件下, 精制油的收率为 46.5%, 多环芳烃质量分数为 2.82%, C_A 值为 19.2%, 可以作为环保型芳烃橡胶填充油。

关键词: 抽出油; 多环芳烃; 抽提; 最优操作条件; 环保橡胶填充油

中图分类号: TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0084-04

Production of environmental-friendly rubber extender oil by using extract oil of vacuum fourth oil

LI Wen-shen, LIU Jie, LI Dong-sheng, LI Xiao-ou

(School of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Extract oil of Karamay vacuum fourth oil is further extracted using furfural as solvent to produce rubber extender oil in which polycyclic aromatic hydrocarbons (PCA) contents can meet the requirement. The effects of solvent/oil ratio, extraction temperature, extraction time and settling time on yield and PCA content of refined oil are investigated by using single factor experiment method. The optimum operating conditions are determined by using mathematical optimization method and are verified by carrying out hypothetical two-stage serial simulation experiment. The results show that the yield of refined oil, PCA content and mass fraction of aromatic carbon (C_A) are 46.5%, 2.82% and 19.2%, respectively, under the following conditions: 1.9:1 mass ratio of furfural to oil, 60℃ and 50℃ of top and bottom temperatures of extraction column, respectively. It indicates that the refined oil can be used as environmental-friendly aromatic rubber extender oil.

Key words: extract oil; polycyclic aromatics; extraction; optimum operation condition; environmental-friendly rubber extender oil

橡胶填充油是橡胶加工过程的第三大原料, 作为石油软化剂, 广泛应用于橡胶工业, 可改善橡胶的塑性, 降低橡胶的黏度、混炼温度及生产成本^[1-2]。馏分油溶剂精制抽出油芳烃质量分数高, 与橡胶的混溶性能较好, 可以用来生产橡胶填充油, 所得产品中芳烃质量分数为 50%~80%^[3-6], 符合某些企业橡胶填充油标准。但 2010 年 REACH 法规正式实行后, 要求橡胶填充油必须完全符合欧盟指令 2005/69/EC, 也就是多环芳烃 (PCA) 的质量分数 <3%, 有致癌作用的 8 种特定多环芳烃 (PAHs) 的总质量分数 <10⁻⁵, 苯并 (a) 芘质量分数 <10⁻⁶^[7]。因此普通橡胶填充油中的多环芳烃质量分数高的问题就凸显出来。

为了解决多环芳烃质量分数高的难题, 吕涯等^[8]采用调和法生产环保型橡胶填充油, 但是没有找到合适的低 PCA 调和组分。熊良铨等^[9]选用环

丁砜、二甲基砜、酯类作为溶剂, 但他们对多环芳烃的脱除率都不高; 用糠醛二次萃取脱除多环芳烃, 能生产满足欧盟要求的芳烃橡胶填充油, 但收率低于 30%。王玉章等^[10]使用 EX 溶剂, 对 4 种不同的溶剂精制抽出油在中型装置上进行环保芳烃油的生产试验, 收率为 32%~41%。吕涯等^[11]以二甲基砜为溶剂, 通过模拟三级逆流萃取和活性炭吸附工艺, 得到了多环芳烃质量分数符合欧盟要求的高芳烃橡胶油, 但剂油质量比高达 8:1。

克拉玛依炼油厂减四线抽出油芳烃质量分数较高, 是生产高芳烃橡胶填充油的理想原料。但其多环芳烃质量分数高, 不能满足欧盟的高芳烃橡胶油的质量要求, 必须进行进一步的加工处理。因此, 笔者以糠醛为溶剂, 对克拉玛依减四线糠醛精制抽出油进行单级抽提及工业模拟试验研究, 以便能够为工业装置提供生产环保橡胶填充油的最佳操作条件。

1 试验

1.1 试验原料及试剂

试验原料为克拉玛依减四线糠醛精制抽出油,其性质见表1。糠醛取自工业装置,使用时蒸取(160 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 馏分。

表1 克拉玛依减四线糠醛精制抽出油性质参数

项目	性质参数	分析方法
运动黏度(40°C) $/(mm^2 \cdot s^{-1})$	14250	ASTM D445
运动黏度(100°C) $/(mm^2 \cdot s^{-1})$	52.32	ASTM D445
密度(20°C) $/(kg \cdot m^{-3})$	994.6	SH/T 0604
折光率 DN20	1.5613	ASTM D1747
酸值 $/(mgKOH \cdot g^{-1})$	4.07	GB/T4945
硫质量分数 $/(μg \cdot g^{-1})$	0.002	ASTM D5453
氮质量分数 $/(μg \cdot g^{-1})$	0.0045	ASTM D4629
黏度比重常数(VGC)	0.9189	ASTMD 2501
结构族质量分数/%		ASTM D2140
CA	35.8	
CP	39.3	
CN	24.9	

1.2 多环芳烃(PCA)质量分数的测定

欧盟指令 2005/69/EC 指定采用 IP346 方法测量多环芳烃的质量分数。将样品用环己烷稀释后,在(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下用二甲基亚砜抽提2次,合并的二甲基亚砜抽出物用盐水溶液稀释,再用环己烷抽提2次。洗涤和干燥环己烷抽出物,除去环己烷溶剂,就得到了 PCA 残留物。称量 PCA 残留物,并计算其在样品中的质量分数。

1.3 假二段串联模拟试验

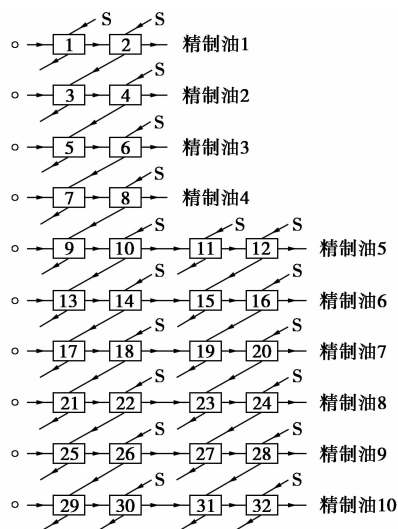


图1 假二段串联模拟试验操作流程

为了模拟工厂的实际操作,采用假二段串联试验模拟2个工业抽提塔。试验操作流程如图1所示。

试验基本思路是:首先在左侧两排(对应于塔1)的抽提稳定后,即精制油3和精制油4的性质参数基本相同,进行右侧两排(相当于串联的塔2)的操作,当2个塔串联得到的精制油性质参数稳定后,即精制油8、精制油9、精制油10的性质参数基本相同,结束试验。

2 结果与讨论

2.1 临界溶解度曲线

以糠醛为溶剂,测量减四线糠醛精制抽出油的临界溶解温度,绘制临界溶解度曲线,确定临界溶解度的目的是确定抽提温度的上限,试验结果如图2所示。

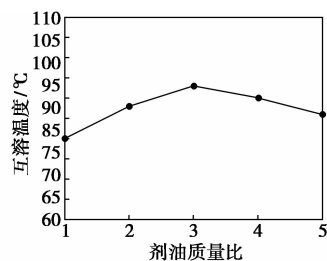


图2 临界溶解度曲线

由图2可以看出,当剂油质量比为3:1时,临界溶解温度达到最高点 93°C ,此后随着剂油比增大,临界溶解温度开始降低。这说明,糠醛溶剂对试验原料油的溶解性比较好。为了保证体系能保持2个液相,抽提过程所选取的最高操作温度应该低于临界溶解温度 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ^[12],即试验中糠醛精制的最高抽提温度应该控制在 73°C 以下。

2.2 单级抽提试验

采用单因素试验方法考察抽提时间、沉降时间、抽提温度和剂油质量比对精制油收率及其多环芳烃质量分数的影响。

2.2.1 抽提时间的影响

在剂油质量比为2:1,抽提温度为 55°C ,沉降时间为20 min的条件下,考察抽提时间对收率及多环芳烃质量分数的影响,试验结果如表2所示。

表2 抽提时间的影响

抽提时间/min	5	10	15	20	25	30
收率/%	51.88	52.92	52.62	52.78	51.79	51.76
多环芳烃的质量分数/%	6.34	6.29	6.25	6.26	6.27	6.24

由表2可以看出,抽提时间对收率 and 多环芳烃质量分数有一定的影响,但是影响不大。随着抽提时间的延长,多环芳烃质量分数起初小幅度下降,但是15 min以后基本保持平稳,这是由于原料油和糠醛在升温过程中已经充分地混合和传质,过长的抽提时间会影响研究进度,工业化后也降低企业的生产效率,因此确定抽提时间为20 min。

2.2.2 沉降时间的考察

固定抽提时间为20 min,剂油质量比为2:1,抽提温度为55℃,在此条件下考察沉降时间的影响,试验结果如表3所示。

表3 沉降时间的影响

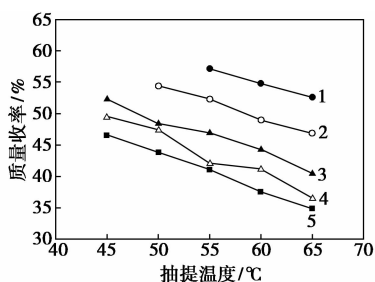
沉降时间/min	5	10	15	20	25	30
收率/%	49.27	52.11	52.29	52.78	52.76	52.75
多环芳烃质量分数/%	6.32	6.29	6.28	6.26	6.23	6.24

由表3可知,随着沉降时间的延长,精制油收率变化不大,多环芳烃质量分数呈现出下降的趋势,当沉降时间超过20 min以后趋于平稳。沉降时间的研究是希望找到原料油和糠醛有效分离的最短时间,为了保证抽提效果,确定试验的沉降时间为20 min。

2.2.3 抽提温度和剂油质量比的影响

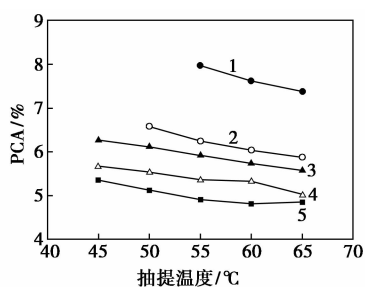
抽提温度和剂油质量比是生产过程中重要的操作参数,不仅关系到企业的生产成本,还关系到产品的质量和收率。试验中,抽提温度分别固定为45、50、55、60、65℃,在相同的抽提温度下考察剂油质量比对精制油收率 and 多环芳烃质量分数的影响,试验结果如图3、图4所示。

由图3、图4可以看出,在剂油质量比一定的情况下,随着温度的升高,精制油收率下降,质量变好,即精制油的多环芳烃质量分数下降,这是由于在剂油质量比不变的条件下,随着温度升高,溶解度增



1— $m(S)/m(O) = 1.5$; 2— $m(S)/m(O) = 2$; 3— $m(S)/m(O) = 2.5$;
4— $m(S)/m(O) = 3$; 5— $m(S)/m(O) = 3.5$

图3 剂油质量比和温度对精制油收率的影响



1— $m(S)/m(O) = 1.5$; 2— $m(S)/m(O) = 2$; 3— $m(S)/m(O) = 2.5$;
4— $m(S)/m(O) = 3$; 5— $m(S)/m(O) = 3.5$

图4 剂油质量比和温度对多环芳烃质量分数的影响

大。在相同的抽提温度下,随着剂油质量比的升高,精制油收率呈现下降趋势,精制油质量呈现变好趋势,多环芳烃质量分数不断降低,这是由于在恒定温度下,当非理想组分在溶剂中的浓度达到平衡时,向体系中再加入溶剂,则使其中非理想组分的浓度降低,平衡被破坏,非理想组分又继续向溶剂中转移,从而增大了非理想组分的抽出量。与抽提温度相比,剂油质量比对精制油多环芳烃质量分数的影响更大些。

2.3 最优操作条件的确定及验证

为了给工业装置提供适宜的操作条件,以上述单级抽提试验数据为基础,对其进行回归分析,分别以收率、多环芳烃质量分数为因变量,以剂油质量比、抽提温度为自变量,建立数学关系式:

$$Y = 131.5447 - 34.2000 \times S - 2.2600 \times T + 4.7467 \times S^2 - 0.03583 \times T^2 \quad (1)$$

$$P = 33.7925 - 4.7500 \times S - 3.6650 \times T + 0.6600 \times S^2 + 0.1625 \times T^2 \quad (2)$$

式中, S 为剂油质量比; T 为抽提温度,℃; Y 为精制油收率,%; P 为多环芳烃质量分数,。

因抽提时间和沉降时间对精制油的性质影响不大,将其忽略。

以精制油收率最大为目标函数,多环芳烃质量分数作为限制条件进行优化求解。因为工业上萃取工艺基本上是多级逆流萃取,其萃取效果远远优于单级萃取,因此在对小试数据进行优化求解的过程中,多环芳烃质量分数的限制条件应 $> 3.0\%$,经过反复改变限制条件进行优化求解,最终的结果如表4所示。

从表4可以看出,验证值与计算值非常接近,误差十分小,说明回归方程与最优解在研究条件范围内都是很可靠的。

表4 优化计算结果及单级抽提试验验证结果

参数	优化结果	验证结果	相对误差/%
温度/℃	56.4	56	0.55
剂油质量比	1.92:1	1.9:1	1.04
收率/%	50.08	50.05	0.83
多环芳烃质量分数/%	<6.4	6.38	—

为了模拟工厂的实际操作,采用假二段串联试验模拟2个工业抽提塔串联对上述结果进行验证。

确定假二段串联试验的操作条件为:抽提时间为20 min,沉降时间为20 min,剂油质量比为1.9:1,上层塔板抽提温度为60℃,下层塔板抽提温度为50℃。整个假二段串联试验做了10排,取第8、第9和第10排的精制油,分别测量其收率、多环芳烃质量分数。试验验证结果如表5所示。

表5 假二段串联试验验证结果

性质参数	第8排	第9排	第10排
收率/%	46.23	46.79	46.58
多环芳烃质量分数/%	2.84	2.82	2.81

由表5可见,若工业装置(2个具有两块理论板的抽提塔串联)采用由小试数据确定的优化条件,能够生产出多环芳烃质量分数<3%的精制油,而且产品质量还有一定的富余,为了保证装置的操作弹性,可将该点作为装置的适宜操作点。

2.4 脱除 PCA 橡胶填充油的性质

对上述假二段串联试验得到的油品进行必要的性质分析,结果如表6所示。

表6 脱除多环芳烃的橡胶油数据

项目	密度 (20℃)/ (g·cm ⁻³)	折光率 (20℃) (mm ² · s ⁻¹)	黏度 (100℃)/ (mm ² · s ⁻¹)	黏重 常数 (VGC)	碳型分布/%			多环芳 烃质量 分数/ %
					C _A	C _N	C _P	
实测值	0.9568	1.5271	28.905	0.8819	19.2	39	41.8	2.82

作为环保型橡胶填充油,除了PCA质量分数应<3%以外,其他质量指标也应符合要求。其中,碳型分布中的芳碳质量分数能够直接反映橡胶填充油与橡胶的相容性,一般要求其>15%^[10]。由表6可见,精制油的C_A值为19.2%,仍然保留了较高质量分数的轻质芳烃,可以作为环保型芳

烃橡胶填充油。

3 结论

(1)以糠醛为溶剂脱除克拉玛依减四线糠醛精制抽出油中的多环芳烃。采用单因素试验方法考察了剂油质量比、抽提温度、抽提时间及沉降时间对精制油收率及多环芳烃质量分数的影响。在试验条件范围内,对单级抽提试验数据进行回归,分别建立了收率、多环芳烃质量分数与剂油质量比和抽提温度之间的数学关系式,并用数学优化的方法求出最优的操作条件,即剂油质量比为1.9:1,抽提温度为56℃。

(2)采用假二段串联试验模拟工业抽提塔的操作,在优化条件下,精制油的收率为46.5%,多环芳烃质量分数为2.82%,达到欧盟指令的要求,并且精制油的C_A值为19.2%,保留了较高质量分数的轻质芳烃,可以作为环保型芳烃橡胶填充油。

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] 刘洁,李晓鸥,李文深,等. 润滑油溶剂精制抽出油的综合利用[J]. 化学工业与工程,2009,26(3):223-226.
- [4] 汪洋,许立兴,李晓鸥. 润滑油抽出油制取橡胶填充油的研究[J]. 精细石油化工进展,2007,8(2):36-38.
- [5] 刘井杰,曹祖宾,王海超,等. 糠醛抽出油制取橡胶填充油的研究[J]. 化学与粘合,2009,31(6):36-38.
- [6] 李晓鸥,汪洋,李文深. NMP抽提研制橡胶填充油[J]. 沈阳工业大学学报,2008,30(1):117-120.
- [7] 史蓉,宋同江,郝军,等. 符合REACH法规的橡胶填充油技术进展[J]. 合成橡胶工业,2012,35(3):168-171.
- [8] 吕涯,裘峰,尹玖黎. 环境友好型高芳烃橡胶填充油的现状和探索[J]. 合成橡胶工业,2010,33(2):88-91.
- [9] 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.
- [10] 王玉章,吴艳萍,施昌智,等. 环保型芳烃橡胶填充油抽提工艺开发与工业应用[J]. 石油炼制与化工,2011,42(7):1-4.
- [11] 吕涯,尹玖黎,潘慧. 炼油副产物生产环保型芳烃橡胶油的探索研究[J]. 石油炼制与化工,2011,42(2):26-29.
- [12] 徐春明,杨朝和. 石油炼制工程(第四版)[M]. 北京:石油工业出版社,2010. ■