

超声波辅助作用下芳烃萃取分离研究

孙东旭,戴咏川*,宋官龙,金英杰,尚俊龙,彭映达
(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,辽宁抚顺 113001)

摘要:柴油中芳烃的质量分数与油品质量密切相关,脱除其中芳烃可以改善油品质量,提高柴油十六烷值。以糠醛为溶剂对柴油中的芳烃进行萃取,并借助超声波对萃取的辅助作用,研究萃取温度、剂油比、萃取时间、超声波功率、加盐、萃取级数等因素对芳烃萃取效果的影响。实验结果表明,在超声功率为 200 W,剂油比为 4:1,温度为 40℃,萃取时间为 30 min 时,芳烃萃取分离的效果最佳,萃取剂中加盐及采用多级萃取有利于芳烃萃取分离。

关键词:柴油;糠醛;芳烃;萃取;超声波

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0094-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.024

Ultrasonic extraction of aromatics

SUN Dong-xu, DAI Yong-chuan*, SONG Guan-long, JIN Ying-jie,
SHANG Jun-long, PENG Yi-da

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

Abstract: The aromatic content in the diesel is closely related to its quality. Refining the oil can improve both the quality and the octane number of the diesel. Using the furfural as solvent, ultrasonic extraction of aromatic from the diesel is performed. The effects of extraction temperature, extraction time, ratio of solvent to oil, ultrasonic power, added salts and extraction series are also studied. The best extraction effect of aromatic can be achieved under the following conditions: 200 W of the ultrasonic power, 4:1 of the solvent to oil ratio, 40℃ of extraction temperature and 30 minutes of the extraction time. The addition of salt to the extraction solvent and the employment of multi-stage extraction are in favor of aromatics extraction.

Key words: diesel; furfural; aromatics; extraction; ultrasonic

近年来,随着环保法规的日益严格,对柴油质量的要求越来越严格。柴油的十六烷值与柴油中的芳烃的质量分数成线性负相关关系^[1],降低油品中芳烃的质量分数,一方面可改善柴油质量,提高十六烷值;另一方面可以提升催化裂化柴油的加氢性能。目前,降低柴油中芳烃质量分数的方法有溶剂萃取、萃取蒸馏、催化加氢、吸附分离、磺化、络合分离等^[2],其中常用的方法是催化加氢和液液萃取。催化加氢需要高效催化剂,成本较高,操作条件复杂;溶剂萃取技术条件温和,技术简单,溶剂可回收,应用较为广泛。溶剂萃取的关键在于寻找合适的萃取剂,常用的萃取剂有糠醛、环丁砜、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲酰基吗啉(NFM)、*N*-甲基吡啶烷酮(NMP)、甘醇类等。近年来,对复合萃取剂的研究也取得了较大的进展^[3-6],其中,A. A. Gaile等^[7-8]的研究成果较为突出。经过液-液萃取出来的芳烃具有较大的利用价值,可

以通过进一步的加工来生产具有高附加值的化工产品,如用作溶剂油、导热油、橡胶工业用油、溶剂脱沥青的工艺添加剂,生产碳素材料及一些油田化学剂等^[9-12]。由于炼厂生产的柴油中芳烃种类多,组成复杂,直接对其中的芳烃进行萃取分离困难较大且效果不佳,因此,笔者采用经过加工处理的仅含有单环芳烃的柴油,以糠醛为萃取剂进行芳烃分离研究,考察超声波辅助作用下的芳烃萃取效果。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

超声波反应器(功率范围 0~200 W);恒温加热磁力搅拌器;恒温水浴;安捷伦 7890A 型气相色谱仪。柴油(经过加工处理,仅含有单环芳烃,芳烃质量分数在 50% 左右);糠醛(分析纯);硫酸铝(分析纯);硫酸镁(分析纯)等。柴油性质如表 1 所示。

收稿日期:2015-10-13

基金项目:中石化项目(113103);中海油项目(HL00FW(P)2014-0005);国家自然科学基金项目(21171083)

作者简介:孙东旭(1989-),男,硕士生,从事于重质油加工及清洁燃料生产方向的研究,dx850850@126.com;戴咏川(1968-),女,博士生,副教授,从事于清洁燃料生产工艺与化工新技术方向的研究,通讯联系人,yeh_dasic@163.com。

表1 柴油性质

项目	测定值	试验方法
馏程/℃		
初馏点	148	GB/T 6536
10	181	
30	194	
50	218	
90	269	
干点	283	
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	838	GB/T 1885
凝点/℃	-21	GB/T 510
闪点/℃	46	GB/T 261
运动黏度/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	2.5	GB/T 265
硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	<0.01	GB/T 380
氮质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	<0.01	SH/T 0704—2001

1.2 实验方法

溶剂液液萃取方法流程如图1所示。

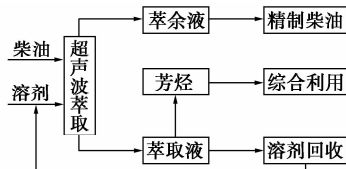


图1 溶剂萃取流程

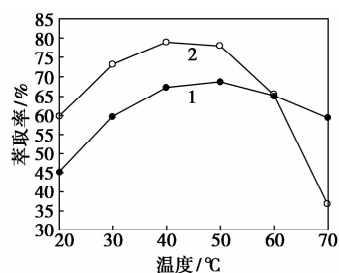
实验过程中,研究超声波对萃取的辅助作用时,先将柴油与萃取剂按一定比例混合,在水浴中预热一定时间后放入超声波反应器中进行超声,之后对其进行分液,并测定萃余液中芳烃质量分数,计算芳烃萃取率;研究盐效应时,先将无机盐与萃取剂按一定比例混合配制饱和溶液,然后按照上述过程进行实验。

对柴油和萃取剂组成的混合液在一定条件下处理后静置分液,用气相色谱仪测定萃余液中芳烃质量分数,计算芳烃萃取率;在进行多级萃取时,按一定条件配制柴油和萃取剂进行萃取实验,静置分液,向萃余液中加入新的萃取剂,重复进行上述步骤,并用气相色谱仪测定萃余液中芳烃质量分数,计算芳烃萃取率。

2 结果与讨论

2.1 温度对萃取效果的影响

在剂油比为4:1,萃取时间为30 min,超声波功率为200 W的条件下,按照1.2所述的方法考察萃取温度对萃取效果的影响,结果如图2所示。



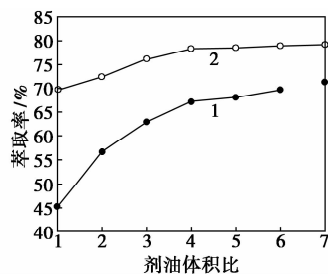
1—无超声波;2—有超声波

图2 温度对萃取效果的影响

由图2可知,随着温度的升高,萃取率先升后降。有超声波作用时,芳烃萃取效果提升明显,当温度为40℃左右时,芳烃萃取率达到最高值79.3%,比无超声波作用下的萃取率提高了12.1%。在40℃以后,随着温度的升高,糠醛对芳烃组分的溶解度增加,同时对除芳烃以外组分的溶解度也增加,其选择性会降低,萃取率会随之降低。超声波的空化作用会使混合液体体积膨胀^[13-14],液体内部会产生许多小气泡或者将液体撕裂成许多的小空穴,这些气泡或空穴会迅速破裂,瞬间就会产生高压,冲击糠醛及芳烃分子,使他们充分进行混合溶解,进而优化了糠醛萃取效果。因此,根据实验结果,糠醛萃取芳烃的最适宜温度为40℃。

2.2 剂油体积比对萃取效果的影响

在温度为40℃,萃取时间为30 min,超声波功率为200 W的条件下,按照1.2所述的方法考察剂油体积比对萃取效果的影响,结果如图3所示。



1—无超声波;2—有超声波

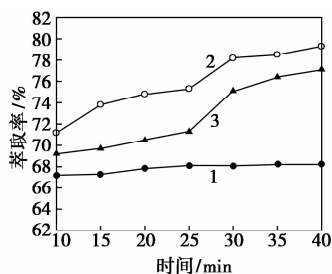
图3 剂油体积比对萃取效果的影响

由图3可知,随着剂油体积比的增加,芳烃的萃取率逐渐增加,当剂油体积比达到4:1之后,萃取率的增速放缓甚至保持基本不变。超声波的辅助作用会提高芳烃的萃取率,并且萃取效果明显优于无超声波作用下的萃取。当剂油体积比为4:1时,无超声波作用时,芳烃萃取率为67.2%,增加超声波的辅助作用后,萃取率提高了12.1%,这是由于超声波的空化作用能够消除糠醛溶剂与油品相界面之间

的阻滞作用,加快芳烃在糠醛中的溶解,从而提升了萃取效果。随着剂油体积比的增加,柴油中非芳烃组分在溶剂中溶解的量也在增加,与芳烃的溶解形成了竞争效应,溶剂的选择性会降低,萃取率增幅放缓。虽然增大剂油体积比有利于芳烃萃取,但是剂油体积比过大会增加萃取剂分离回收的负担,降低油品的收率。因此综合考虑,最适宜的剂油体积比为4:1。

2.3 超声波功率对萃取效果的影响

在温度为40℃,剂油体积比为4:1,萃取时间为30 min,按照1.2所述的方法考察剂超声波功率对萃取效果的影响,结果如图4所示。



1—无超声波;2—有超声波(200 W);3—有超声波(50 W)

图4 超声波功率对萃取效果的影响

由图4可知,超声波功率为200 W时的萃取率明显高于50 W时的萃取率,也优于无超声波条件下的萃取效果。在实验操作条件下,200 W时芳烃萃取率为79.3%,比功率为50 W时的高出3.2%,比无超声波时高12%左右,增幅十分明显。超声波功率较高时,一方面,其空化作用增强,加快了芳烃在糠醛中的溶解速度;另一方面,其产生了较强的机械效应,界面间的搅拌作用增强,增大了单位时间柴油与糠醛溶剂的接触面积,从而强化萃取过程。因此,实验过程中,选择功率200 W为最佳的操作条件。由图4还可以看出,萃取时间对萃取效果的影响不大,溶剂与柴油可在较短的时间内达到萃取平衡状态,此时界面间的传质推动力几乎为零,从各方面综合考虑,最佳的萃取时间为30 min。

2.4 加盐对萃取效果的影响

目前,加盐萃取的方法主要应用于有机物与水混合体系的分离,而对于有机物与有机物混合体系的萃取分离的研究较少。董红星等^[15-16]采用N,N-二甲基甲酰胺和硫氰酸钾制得的复合萃取剂对苯-环己烷共沸物中的苯进行分离,并取得了较好的效果。因此,笔者探究了盐效应对柴油中芳烃萃取分离的影响。

在温度为40℃,剂油体积比为4:1,超声波功率分别为50 W和200 W,分别加入硫酸镁和硫酸铝,其加入质量均为糠醛质量的3%,按照1.2所述的方法考察加盐对萃取效果的影响,结果如表2所示。

表2 加盐对萃取效果的影响 (萃取率/%)

实验条件	无超声波	超声波 50 W	超声波 200 W
无无机盐	67.2	76.1	79.3
加硫酸镁	68.0	81.3	84.2
加硫酸铝	71.8	85.8	88.6

由表2可知,糠醛中加入硫酸镁和硫酸铝之后,在超声波的辅助作用下,芳烃的萃取率有所提高。加硫酸镁时,在同样的超声波功率下,萃取率比未加盐时高了5%左右;当加入硫酸铝时,萃取率提高了10%左右,其效果比硫酸镁更为明显。功率为200 W时的芳烃萃取率比50 W时高出3%左右。在向糠醛中加入无机盐后,无机盐会表现出盐析效应,这种效应会改变原混合体系的液-液相平衡关系。盐效应的静电作用理论认为,在盐离子的静电场作用下,会使芳烃与萃取剂之间的作用力大于芳烃与非芳烃组分的作用力,进而促进芳烃在萃取剂中的溶解,金属盐离子的价态越高其静电作用会越强,对芳烃萃取越有利;另外超声波的机械效应和空化作用会进一步提高芳烃在糠醛中的溶解度。因此,盐析效应和超声波的双重作用对芳烃的萃取是有利的。

2.5 多级萃取实验

为了考察多级萃取的效果,根据实验确定的最佳萃取条件,保持萃取温度为40℃,萃取时间为30 min,超声波功率为200 W及加盐的质量分数为3%不变的条件下,进行4级萃取,萃取剂中加的无机盐为硫酸铝,每级的剂油体积比为1:1,分4级进行,总剂油体积比为4:1,实验结果如表3所示。

表3 4级萃取与单级萃取效果对比

(萃取率/%)

实验条件	单级萃取		4级萃取	
	无超声波	超声波 200 W	无超声波	超声波 200 W
无无机盐	67.2	79.3	74.8	89.3
加硫酸铝	71.8	88.6	81.5	95.2

由表3可以看出,在进行了4级萃取后,芳烃的萃取率均大于单级萃取条件下的萃取率。以超声波和加入无机盐为例,4级萃取后芳烃的萃取率比单

级萃取高了6.6%。对于单级萃取而言,溶剂溶解芳烃的量是一定的,当糠醛中芳烃的浓度达到饱和后,就不会再溶解芳烃了。进行多级分级萃取,柴油中的芳烃可以分步溶解到溶剂中,会实现芳烃最大化的溶解。因此采用多级萃取的效果要优于单级萃取的效果。

3 结论

(1)采用经过加工处理的仅含有单环芳烃的柴油进行芳烃萃取实验,最佳的萃取条件是:温度为40℃,剂油比为4:1,萃取时间为30 min,芳烃的萃取率可以达到67.2%左右。

(2)超声波辅助作用下的萃取效果明显优于常规条件下的萃取,并且超声波的功率越高,萃取效果越好,在超声波功率为200 W,温度为40℃,剂油体积比为4:1,萃取时间为30 min时,芳烃的萃取率可达到79.3%,比无超声波时的萃取率提高了12%左右。

(3)萃取过程中加入无机盐会产生盐析效应,提高了芳烃萃取效果。在超声波存在条件下,其空化作用和机械效应使盐析效应的影响增强,进一步改善芳烃萃取效果。另外,采用多级萃取同样可以提升芳烃的萃取效果。

参考文献

- [1] 齐江,延玉臻,李林,等.溶剂萃取法提高催化裂化柴油十六烷值的研究[J].石油炼制与化工,1997,28(11):7-9.
- [2] 崔盈贤,唐晓东,王焕梅,等.煤油络合吸附脱芳的实验研究[J].西南石油学院学报,2008,30(3):123-126.

- [3] Monika Sharma. Solvent extraction of aromatic components from petroleum derived fuels: A perspective review [J]. RSC Advances, 2013,3(26):10103-10126.
- [4] 李晶晶,赵千舒,唐晓东,等.脱芳烃萃取剂的研究进展[J].石油化工,2013,42(9):1056-1060.
- [5] 史云鹤,李长明,周金波,等.石脑油萃取脱芳烃技术研究进展[J].化工进展,2015,34(2):360-369.
- [6] 谢琼玉,徐斌.催化裂化柴油溶剂抽提降芳烃工艺技术研究[J].石油炼制与化工,2012,43(4):10-14.
- [7] Gaile A A, Erzhakov A S L, Koldobskaya L, et al. Liquid-liquid phase equilibrium in saturated hydrocarbon-arenes C6-C8 mixed extractant systems [J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2011,47(2):134-140.
- [8] Gaile A A, Zalishchevskii G D, Erzhakov A S, et al. Extraction of aromatic hydrocarbons from reformates with mixtures of triethylene glycol and sulfolane [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007,80(4):591-594.
- [9] 尹国海.催化裂化柴油芳烃的综合应用[J].化学工业与工程技术,1999,20(2):13-15.
- [10] 张智宏.重质芳烃油的综合利用进展[J].精细石油化工,2005,11(6):1-5.
- [11] 饶兴鹤.浅析炼油厂重质芳烃油的利用[J].精细石油化工进展,2001,2(9):20-22,27.
- [12] 战风涛,李林,苏贻勋.催化裂化循环油中芳烃的分离和利用[J].石油大学学报(自然科学版),1996,20(1):108-113.
- [13] 郭永刚,王景芹.超声波在石油化工中应用的研究进展[J].当代化工,2008,37(1):5-7,10.
- [14] 马锐,赵德智,宋小梅,等.在超声功率辅助作用下催化裂化油浆糠醛抽提研究[J].化学与粘合,2010,32(2):41-44.
- [15] 董红星,王晓宇,杨晓光.加盐萃取-精馏耦合分离苯-环己烷共沸物[J].化学工程,2009,37(4):1-4.
- [16] 张祝蒙,李东风.加盐萃取精馏技术的研究进展[J].石油化工,2008,37(9):955-958. ■

赢创全球首座蛋氨酸二肽工厂投产

赢创工业集团全球首座专门为虾类和其他甲壳类水产动物等生产蛋氨酸源的工厂日前正式投产。该厂位于比利时安特卫普,产品为由两个DL-蛋氨酸分子组成的二肽,以AQUAVI® Met-Met为品牌,将扩展其用于动物营养的氨基酸产品系列。产品预计于2016年中期面市。

AQUAVI® Met-Met,可为虾类与甲壳类水产养殖业提供低成本的可持续解决方案。

2015年,50%的食用鱼、甲壳类和贝类等水产品来自于养殖。作为蛋白质源的鱼粉对养殖户而言,是饲料成本的主要因素。补充氨基酸可极大地减少饲料中的鱼粉比例,赢创已在鱼类养殖领域证明了这一点。不过,虾与甲壳

类水产品的食性以及消化系统与鱼等生物截然不同,而AQUAVI® Met-Met正是专为它们开发的营养添加产品。与DL-蛋氨酸相比,蛋氨酸二肽的水溶性要低得多。蛋氨酸二肽能够在虾的消化道内分解,持续地为蛋白质的合成提供蛋氨酸。在多国进行的饲养试验表明,1 t 虾饲料中仅需添加560 g AQUAVI® Met-Met,就能够获得与添加1 000 g DL-蛋氨酸相当的生长性能,从而提高了虾类养殖的效率与可持续性。AQUAVI® Met-Met已在多国成功注册为合法的饲料添加剂,并将在未来进入更多国家。这一全新的蛋氨酸源将首先用于虾类以及甲壳类水产养殖,目前,赢创也正在研究该新产品在其他物种上的应用效果。(方圆)