

文章编号:1672-6952(2006)03-0019-04

大庆/沈北减二线馏分油 NMP 和糠醛精制小试对比

王 慧, 李晓鸥, 李东胜, 刘 洁*

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘 要: 以大庆/沈北混合的减二线馏分油为原料, 分别进行 NMP 和糠醛溶剂精制的对比。采用多元二次回归方程式回归了精制油收率及质量与操作条件的关系, 用非线性规划的方法分别确定出 NMP 和糠醛精制的操作条件, 使 NMP 精制油与糠醛精制油的质量相近, 即 60 ℃ 折光率为 1.450, 脱蜡油的粘度指数为 95。NMP 精制的操作条件是剂油质量比为 1.41, 抽提温度为 70 ℃, NMP 中水的质量分数为 2.0%, 精制油收率为 91.8%。糠醛精制的操作条件是剂油质量比为 1.93, 抽提温度为 95 ℃, 精制油收率为 85.3%。试验结果表明, 在精制深度相当条件下, NMP 精制和糠醛精制相比, 剂油质量比下降了近 40%, 精制油收率提高了近 7%, 充分说明 NMP 精制要明显优于糠醛精制。

关键词: 大庆/沈北混合油; 减二线馏分油; N-甲基吡咯烷酮; 糠醛

中图分类号: TE624.512 **文献标识码:** A

Comparative on NMP and Furfural Solvent Refining of Daqing and Shenbei Light Lube Oil on Laboratory Scale

WANG Hui, LI Xiao-ou, LI Dong-sheng, LIU Jie*

(School of Petrochemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun Liaoning 113001, P. R. China)

Received 16 May 2006; revised 7 June 2006; accepted 13 June 2006

Abstract: The comparative study on the refining of light lube oil from mixed crude of Daqing and Shenbei with furfural and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was discussed. The relationships between yield, quality and operation conditions were determined by polynary quadratic regression. The operation conditions of furfural and NMP refining were given out by non-linear programming, which made the qualities of refined oil by furfural and by NMP similar, i. e., refractive index (60 ℃) of refined oil is 1.450, and viscosity index of de-waxed oil is 95. The operation conditions of NMP refining are indicated: the mass ratio of solvent to oil is 1.41, extraction temperature is 70 ℃, and the mass fraction of water in NMP is 2.0%, under which the yield of refined oil is 91.8%. The operation conditions of furfural refining are indicated: the mass ratio of solvent to oil is 1.93, extraction temperature is 95 ℃, under which the yield of refined oil is 85.3%. The results show that when NMP refining is compared with furfural refining under the circumstance of the same refining effect, the mass ratio of solvent to oil is almost decreased by 40%, and the yield of refined oil is increased by 7%, which show NMP refining is superior to furfural refining.

Key words: Mixed crude of Daqing and Shenbei; Light lube oil; N-methyl-2-pyrrolidone; Furfural

* Corresponding author. Tel.: +86-413-6860918; fax: +86-413-6861667; e-mail: lj13898309829@163.com

糠醛、酚、NMP(N-甲基吡咯烷酮)3种溶剂是润滑油溶剂精制过程中常用的溶剂,这3种溶剂各有其特点。糠醛来源容易,价格较低,特别适于处理石蜡基和环烷基油料,应用较广泛。酚适于精制石

蜡基原料,但对环烷基油料的适应性比糠醛和 NMP 差。NMP 不但具有比酚、糠醛溶解能力强、选择性高、化学稳定性好、溶剂消耗小等优点,并且其毒性小,被推荐为绿色溶剂^[1-2],适合各种粘度和化学性质的原料。综合看,NMP 优于其它两种溶剂。国外新建装置大多采用了 NMP^[3],而我国目前润滑油溶剂精制中糠醛精制仍占主导地位,造成 NMP 精

收稿日期:2006-05-16

作者简介:王慧(1979-),女,辽宁东港市,在读硕士。

* 通讯联系人。

制工艺未能在我国推广主要受两大因素制约^[4],一是 NMP 装置的腐蚀问题;二是 NMP 溶剂依赖进口,价格昂贵。就 NMP 的价格来看,由于国内已有多家工业规模 NMP 溶剂的生产装置,其产品价格近年来不断下降;就装置的腐蚀问题,通过加深对装置腐蚀原因的认识,采取相应的措施,现在 NMP 装置的腐蚀问题已经得到解决^[5-6]。根据以上的情况来看,NMP 精制润滑油在我国有着非常广泛的应用前景。而目前我国对 NMP 精制润滑油的研究主要侧重于腐蚀与防腐方面,对于精制工艺的研究较少,只有中国石油科学研究院对大庆馏分油^[7]和茂名石化对伊朗馏分油^[1]进行了研究。为 NMP 精制工艺能够在我国顺利地推广提供充分的依据,还需

表 1 减二线馏分油性质

色号	凝点/ ℃	密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	闪点/ ℃	粘度(100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	馏程/℃						
					初馏点	2%	10%	50%	90%	97%	终馏点
1.5	40	0.805	202	3.051	360	381	389	401	419	426	430

1.2 溶剂

糠醛由石油一厂罐区采得,在使用时蒸取(160±1)℃馏分。NMP 由南京金龙化工公司生产,该溶剂为工业级,纯度不小于 99.5%,20℃密度为 1 029 kg/m³,10℃密度为 1 036 kg/m³,沸点为 202℃(常压)。

1.3 试验方法

分别测定 NMP 和糠醛与减二线馏分油的临界溶解温度,绘制临界溶解度曲线,以此为参考依据选择抽提温度。在自制的抽提器上使用 2 种溶剂对减二线馏分油进行单级抽提试验(具体试验方法见文献^[8]),以比较 2 种溶剂的单级精制效果。采用减压蒸馏的方法分别分离出抽出油和精制油中的溶剂,测定精制油的折光率和粘度。为了减少试验工作量,将得到的试验数据进行非线性回归,采用数学优化的方法(罚函数法)求出可使 NMP 和糠醛精制油质量相当的操作条件,从而比较出 NMP 和糠醛溶剂精制的优越性。

2 试验结果与讨论

2.1 临界溶解度曲线

在室温(25℃)条件下,将糠醛和 NMP 溶剂分别与减二线馏分油按不同的体积比混合,测定其临界溶解度曲线,结果如图 1 所示。

要对不同的原油及馏分油的润滑油 NMP 精制进行研究,因此,本文在对大庆、沈北混合油的减二线馏分油进行 NMP 精制研究^[8]的基础上,又对其减二线馏分油进行了研究,以探索适宜的操作条件,希望为炼厂装置的改造、设计和实际操作提供一定的参考依据。

1 试验部分

1.1 试验原料

本试验以石油一厂大庆/沈北混合(大庆与沈北油体积比为 7:3)的减二线馏分油为原料,其主要性质见表 1。

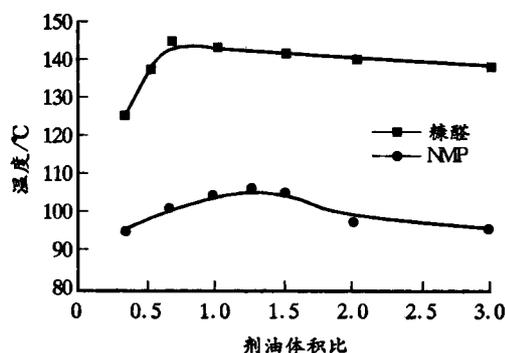


图 1 临界溶解度曲线

由图 1 可见,在剂油体积比相同的情况下,糠醛与减二线馏分油的临界溶解温度比 NMP 与减二线馏分油的临界溶解温度高 40℃左右。这说明,对于减二线馏分油,NMP 的溶解性比糠醛的好。临界溶解温度是溶剂精制操作温度的上限,一般抽提温度应比临界溶解温度低 15~30℃。

2.2 NMP 溶剂精制

主要考察剂油质量比、抽提温度和溶剂中水的质量分数对精制效果的影响。试验方案按正交设计 3 因素 3 水平的形式拟定。试验条件及试验结果见表 2。

为了考察温度、剂油质量比、NMP 中水的质量分数对精制油收率和精制油质量的影响,将表 2 中的数据对每列因素分别计算每个水平下的收率平均数、折光率平均数、粘度指数平均数,结果见表 3。

表2 减二线馏分油 NMP 单级抽提正交试验结果

序号	A:温度/℃	B:剂油质量比	C:w(水),%	折光率(60℃)	收率,%	粘度指数
1	70.0	0.38	0.00	1.453 4	96.4	120
2	70.0	1.28	1.00	1.449 9	89.1	126
3	70.0	2.17	2.00	1.449 2	86.8	126
4	80.0	0.38	1.00	1.454 2	96.7	116
5	80.0	1.28	2.00	1.450 7	90.5	122
6	80.0	2.17	0.00	1.448 5	74.4	130
7	90.0	0.38	2.00	1.454 0	97.7	118
8	90.0	1.28	0.00	1.449 8	73.9	127
9	90.0	2.17	1.00	1.448 9	74.9	128

表3 NMP 抽提馏分油正交试验平均值

水平	平均收率,%			平均粘度指数			平均折光率(60℃)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	90.8	96.9	81.6	124	118	126	1.450 8	1.453 8	1.450 6
2	87.2	84.5	86.9	122	125	123	1.451 1	1.450 1	1.451 0
3	82.2	78.7	91.7	124	128	122	1.450 9	1.448 8	1.451 3

由表3中的数据可见,因素A中平均收率的级差为8.6,平均粘度指数的级差为2,平均折光率的级差为0.0003。因素B中平均收率的级差为18.2,平均粘度指数的级差为10,平均折光率的级差为0.005。C中平均收率的级差为10.1,平均粘度指数的级差为4,平均折光率的级差为0.0007。由此说明剂油质量比对收率、粘度指数、折光率的影响最大,水的质量分数的影响其次,温度的影响最小。

2.3 糠醛精制

以糠醛为溶剂精制馏分油,采用单因素考察方法,主要考察抽提温度和剂油质量比对精制油收率和精制油质量的影响,实验结果见表4。

表4 糠醛抽提馏分油实验结果

温度/℃	剂油质量比	折光率(60℃)	收率,%	粘度指数
100	2.88	1.448 1	80.9	126
90	2.88	1.448 2	82.6	126
100	2.16	1.449 2	84.6	124
110	2.16	1.449 1	82.4	125
120	1.44	1.451 9	83.8	123
125	1.44	1.451 8	83.8	122
115	0.72	1.454 0	94.7	120
110	0.72	1.454 8	95.0	118

从表4中的数据可以看出,剂油质量比对精制油的收率和质量都有较大影响,而精制温度对精制油的质量影响不大,对精制油收率影响较大。

2.4 操作条件的确定

为了比较出NMP和糠醛精制大庆/沈北减二线馏分油的优越性,需要使两者的精制油质量相近。为了减少试验工作量,分别将表2和表4中的试验数据进行非线性回归,建立精制油收率、折光率和粘度指数与操作条件之间的关联式。将试验值与回归方程的计算值进行比较,相对误差较小,说明回归方程在本试验所选的操作条件范围内是可用的。

糠醛精制的非线性回归方程:

$$Y = 100.434220 + 0.344603t - 0.002714t^2 - 22.330385s + 4.472527s^2$$

$$d = 1.463507 - 0.000111t + 5.60078 \times 10^{-7}t_2 - 0.008045s + 0.001557s^2$$

$$I = 79.707257 + 0.261021t - 0.000872t^2 + 37.267483s - 10.806597s^2$$

NMP精制的非线性回归方程:

$$Y = 86.543410 + 0.757167t - 0.007417t^2 - 26.529592s + 6.751701s^2 + 5.563333w - 0.256667w^2$$

$$d = 1.438677 + 0.00043t - 2.667 \times 10^{-6}t^2 - 0.008605s + 0.002517s^2 + 0.0005w -$$

$$I = 6.667 \times 10^{-5} w^2 + 203.722 437 19 - 2.226 663 76 t + 0.013 999 998 t^2 + 14.755 103 029 s - 3.877 551 507 s^2 - 2.666 666 924 w + 0.400 001 19 w^2$$

式中: I —粘度指数;

Y —精制油收率, %;

d —精制油折光率(60 ℃);

t —抽提温度, ℃;

s —剂油质量比;

w —NMP 中水的质量分数, %。

应用上述拟和的数学模型,以精制油收率最大为目标函数,约束条件为粘度指数不小于 125,折光率不大于 1.450,其他操作条件在试验范围内,运用罚函数法进行优化求解。优化结果及实验验证结果见表 5。

表 5 优化计算结果及试验验证结果

参数	NMP			糠醛		
	优化结果	试验结果	相对误差, %	优化结果	试验结果	相对误差, %
温度/℃	70	70	0.0	95	95	0.0
剂油质量比	1.41	1.41	0.0	1.93	1.93	0.0
w (水), %	2.0	2.0	0.0			
收率, %	92.2	91.8	-0.04	86.8	85.3	-1.7
折光率(60 ℃)	1.450	1.450	0.0	1.450	1.450	0.0
粘度指数	127	127	0.0	126	127	0.08

由表 5 中的数据可看出,在优化出的操作条件下预测值与实验值接近,说明在试验操作条件范围内,为了获得质量相近的 NMP 精制油和糠醛精制油,采用数学方法求取操作条件是可行的。

2.5 脱蜡试验

采用上述优化出来的操作条件对减二线馏分油分别进行 NMP 和糠醛精制,将得到的精制馏分油进行脱蜡试验,脱蜡温度为 -20 ℃,脱蜡结果见表 6。

由表 6 中的数据可看出,在相同的脱蜡条件下,分别对 NMP 和糠醛精制油进行脱蜡试验,就脱蜡油的质量来看,粘度指数均为 95,即精制油质量相近。由上述表 5,6 中的数据可看出,在精制深度相当的条件,下,NMP 精制的操作条件是抽提温度为

70 ℃,剂油质量比为 1.41,NMP 中水的质量分数为 2.0%,NMP 精制油的收率为 91.8%。糠醛精制的操作条件是抽提温度为 95 ℃,剂油质量比为 1.93,糠醛精制油的收率为 85.3%。实验结果表明,就大庆/沈北减二线馏分油来说,NMP 精制与糠醛精制相比,剂油质量比下降了近 40%,精制油收率提高了近 7%,说明 NMP 精制要明显优于糠醛精制。

表 6 脱蜡结果

溶剂	运动粘度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		粘度指数
	40 ℃	100 ℃	
NMP	23.20	4.380	95
糠醛	22.31	4.288	95

参 考 文 献

- [1] 陈英,陈东,吴宪. NMP 精制伊朗润滑油馏分的初步研究[J]. 润滑油,2002,17(1):39-43.
- [2] 李志东,朴香兰,朱慎林. 润滑油 N-甲基吡咯烷酮精制工艺条件的优化[J]. 炼油设计,2001,31(1):16-19.
- [3] 毛凤吉. 溶剂精制装置挖潜增效可采用的措施[J]. 润滑油,1999,14(1):6-11.
- [4] 张永连,姜春华. 许永莉润滑油 NMP 溶剂精制的工业应用[J]. 石油炼制与化工,1996,27(7):1-6.
- [5] 吕长江. NMP 精制装置防止设备腐蚀的对策建议[J]. 润滑油,1993(3):10-11.
- [6] 邵亚薇,赵柱,蔡德永. 润滑油 NMP 精制装置的腐蚀与防护[J]. 石油炼制与化工,2000,31(5):21-23.
- [7] 杨远. 甲基吡咯烷酮精制大庆馏分润滑油[J]. 炼油设计,1998,28(3):11-15.
- [8] 弓玮,程振华,李晓鸥,等. NMP 精制混合减五线馏分油小试研究[J]. 石油化工高等学校学报,2005,18(1):47-50.

(Ed.: ZZH, Z)