

对润滑油馏分某些脱蜡溶剂的初步探讨

庄世杰 吴文煌*

(化工与生化工程系)

摘 要

本文以烷、酯、酮、醇四大类溶剂(包括其某些共沸物和混合物)出发,就其对润滑油馏分中油蜡的溶解特性和萃取效果的规律性作了较系统的探索,以寻找一种或数种可供替代现行酮-苯体系的溶剂.结果表明,酮-酯(丙酮-硬脂乙酯)系列的溶剂是可取的.

关键词 石油, 润滑油, 脱蜡, 溶剂, 萃取

一、前 言

在世界工业石油馏分脱蜡工艺中,目前除了少数采用丙烷等新溶剂外,绝大多数(约占80%)仍沿用酮-苯系列的混合溶剂^[1].我国溶剂法脱蜡工艺几乎全采用酮-苯系列的混合溶剂,其中应用最广泛的是古老的丙酮-苯混合溶剂,只有少数装置采用了性能较好的甲乙酮-甲苯混合溶剂^[2].虽然,溶剂的选择性,尤其它对油蜡的溶解特性,是改进溶剂法工艺的关键问题,为此,人们自20世纪30年代以来曾做过不少研究工作.但是,由于条件限制,人们更多致力于现有溶剂脱蜡工艺的改进.例如,酮-苯的溶剂类别及其理想的配合比、滤液的部分或全部循环、高效助滤剂的研制和使用、喷雾法代替结晶法新工艺等探索.

我们从烷、酯、酮、醇四大类溶剂(含其共沸物和混合物)出发,较系统地探索它们对润滑油馏分中油蜡的溶解特性及其相应的萃取效果的规律性,以找出较之现行酮-苯系列更为理想的新型溶剂.

二、油、蜡在不同溶剂中的溶解度

测定润滑油和石蜡在各种溶剂中的二元溶解度曲线,是选择润滑油馏分脱蜡与脱油溶剂的基础.尽管以前对此曾有不少报道特别对某些溶剂已做过很细致的工作^[3],但从溶剂的大类别出发,较系统地进行溶解度的对比测试工作却未见报道.

不同的原油或采用同一原油的不同炼厂,其润滑油馏分的组成将不完全相同.但是,为了

本文1988年9月9日收到.

*参加工作的还有孙丽芬、陈文贵、陈瑞中等同志.

便于对比并反映其共同的规律,我们统一采用上海高桥炼油厂减三线的馏分作为测定对象(润滑油和石蜡样品也由此制取)。测定所用溶剂规格列于表1。溶解度的测定方法采用油点法^[3]。

表1 溶剂规格和来源

名 称	级 别	纯 度(%)	分 子 量	沸 点(°C)	比 重(20/4°C)	厂 别
正庚烷	A、R	≥99.0	100.205	98.6	0.6830—0.6848	杭州炼油厂
环己烷	A、R	≥99.5	84.080	80.0—81.0	0.7800	上海溶剂厂
乙 醇	A、R	≥99.5	46.069	78.5	0.7900	厦门化学试剂一厂
异丙醇	A、R	≥99.5	60.096	82.4	0.7860—0.7867	上海试剂一厂
醋酸乙酯	A、R	≥99.5	88.107	77.3	0.9000—0.9010	杭州双林化工试制厂
丙 酮	A、R	≥99.5	58.080	56±1.0	0.7900—0.7930	上海溶剂厂
苯	A、R	≥99.5	78.110	80.1	0.8790	北京溶剂厂
甲 苯	C、P	≥99.5	92.000		0.8630—0.8670	杭州叶绿素厂
石油醚	A、R	≥99.5		60.0—90.0		上海试剂一厂

共沸物溶剂*	醋酸乙酯-乙醇二元共沸物	沸点71.8
	醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物	沸点70.2

混合溶剂*	醋酸乙酯-正庚烷二元共沸物	沸点70.9
	丙酮-苯; 丙酮-醋酸乙酯	

*均由表列相应的单一溶剂配制而成。

通常各类溶剂对润滑油较之对蜡均有较大的溶解能力。酯类溶剂可在常温下与油完全混溶,而烃类(特别其中的烷烃)溶剂即使在0℃以下也能以任意比例与油完全混溶。酮类比醇类溶剂对油的溶解能力相对较弱(图1),但远超过对石蜡的溶解能力(图2)。

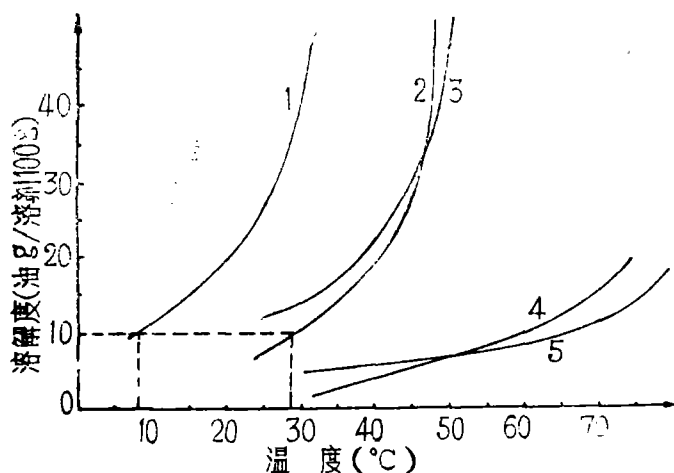


图1 润滑油在各种溶剂中的溶解度

1—乙酸乙酯-乙醇二元共沸物; 2—丙酮; 3—异丙醇;
4—乙酸乙酯-乙醇-水三元共沸物; 5—乙醇

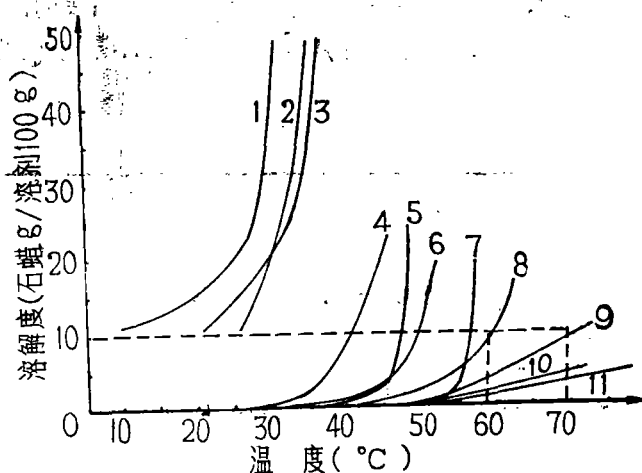


图2 石蜡在各种溶剂中的溶解度

1—环己烷；2—苯；3—石油醚；4—正庚烷+乙醇；5—乙酸乙酯；
6—丙酮+苯(4:1)；7—异丙醇；8—丙酮；9—乙酸乙酯-乙醇
二元共沸物；10—乙酸乙酯-乙醇-水三元共沸物；11—乙醇

从上述二元溶解度曲线的测定结果可见：(1) 由于油蜡在组成与结构上的相近或相似性，选用上述任何一类单一品种的溶剂，均难于保证油、蜡的有效分离。从萃取的选择性出发，烃、酯类溶剂与酮醇类溶剂均非理想，前者对蜡的溶解性太大，后者对油的溶解能力太差；(2) 为了弥补单一品种溶剂的上述缺陷，应用配合溶剂在物性上的加和性原理，利用各类溶剂配制而成的混合溶剂或共沸物溶剂，可作为一个努力方向；(3) 从溶解度测定结果看出，酯-酮系列的混合溶剂对油蜡萃取的选择性是好的。

事实上，想从二元溶解度曲线上进一步对溶剂的选择作出那怕是半定量性的判断，也是很困难的。为此，A.V.Hahn提出通过测定在相同溶解度条件下，蜡油各在不同溶剂中所需的温度分别为TPP和TC，后借助TPP与TC之间的温度差 Δt ，即可比较出各种溶剂作为油蜡萃取溶剂时的选择性^[4]。此法经实验对照是可行的。例如，由实测(TPP与TC也可由图1、2查得)可知，丙酮溶剂和醋酸乙酯-乙醇二元共沸物溶剂，在溶解度为10 g时，其TPP分别为58℃与68℃，TC分别为18℃与8℃，则 $\Delta t(\text{丙酮}) = 58 - 18 = 30^\circ\text{C}$ ； $\Delta t(\text{二元共沸物}) = 68 - 8 = 60^\circ\text{C}$ 。可见，醋酸乙酯-乙醇二元共沸物溶剂比丙酮溶剂的选择性更好。类似的定量方法尚有三维溶解度参数法^[5]等等。

鉴于二元体系(石蜡-溶剂与润滑油-溶剂体系)溶解度的测定，未考虑到实际生产的三元共存体系(石蜡-润滑油-溶剂)中，具有较大互溶性的蜡油共存时对萃取效果的必然影响，也未考虑到实际萃取过程中，蜡在不同溶剂里的结晶状态对萃取效果的影响。因此，为了评价并合理选择溶剂，在上述测定与分析的基础上，还应进一步进行各种溶剂对润滑油馏分中油蜡萃取效果的测定。

三、各种溶剂对润滑油馏分的萃取效果

衡量萃取效果的主要标志是：润滑油馏分中的油蜡得到充分分离，或溶剂应有较好的溶

油性和较高的选择性（对油脱蜡则油收率高，对蜡脱油则蜡得率高且蜡中含油量少）。当结合具体的萃取工艺时，还应充分考虑较小的脱蜡温度差及较大的过滤速度。

一般当原料油（即润滑油馏分）的组成和理化性质一定时，影响脱蜡效果的因素；主要是溶剂的种类、组成和溶剂对原料油的稀释比（溶剂比）。

试验用原料油是上海高桥炼油厂减三线润油馏分，其脱蜡前含油量占77%，蜡量占23%，由比提制（脱油后）的蜡产品（含油量<1.0%时）熔点为48—52℃。为了同时进行蜡脱油试验，将部分馏分预脱蜡处理，获得两种试样的含油量分别为17%和38%。各种溶剂对润滑油馏分进行萃取试验的结果列于表2—7。

从表2、3可见，萃取效果的试验，从定量上更直观地验证了二元溶解度曲线测定所得的结论：单独以烷，酯，酮，醇中任一类溶剂作为润澎油馏分油蜡的分离介质，均是非理想的。溶油性强的溶剂（如正庚烷）由于选择性差，不能有效地把蜡从油中分离出来，既影响了产品的质量又导致太低的蜡得率。选择性较好的溶剂（如丙酮）由于溶油性不足，为了保证产品质量，需要大大增加萃取的级数或溶剂比，最终也导致蜡得率不断下降。

表2 不同类型溶剂的脱蜡效果*

溶剂种类	蜡中含油量(%)	蜡得率(%)
正庚烷	0.5	35.2
醋酸乙酯	6.2	67.6
丙酮	21.5	98.6
异丙醇	9.1	82.4

* 萃取条件：常温，溶剂比 1：5，错流三次萃取，蜡膏中含油量为38%。

表3 几种溶剂的油蜡分离能力*

溶剂名称	萃取次数	蜡中含油量(%)	蜡得率(%)
醋酸乙酯 (溶剂比 1：5)	1	11.1	79.8
	3	4.8	65.9
	5	1.4	59.5
	7	0.6	56.3
异丙醇 (溶剂比 1：5)	1	48.5	90.7
	5	22.8	86.2
	7	9.9	82.5
丙酮 (溶剂比 1：5)	3	5.0	86.0
	5	2.0	83.0
	7	1.0	81.6

* 萃取条件：常温，错流萃取，蜡膏中含石量为77%。

不难理解，人们基于加和性的原理，必然倾向于采用混合溶剂，以相互取长补短。这是我国目前的脱蜡工艺之所以广泛采用酮-苯溶剂（包括在此基础上发展起来的甲乙酮-甲苯溶剂的出发点。但鉴于苯与甲苯的剧毒性，技术先进的国家已明令限制作为溶剂使用^[6]，寻找

较理想的溶剂被提到议事日程。我们的试验表明至少丙酮-醋酸乙酯的混合溶剂, 要比现行的丙酮-苯混合溶剂(或甲乙酮-甲苯溶剂)能避免苯(或甲苯)的毒性, 且可望获得更好的脱蜡效果(表6)。作为混合溶剂中别具特色的共沸物, 曾在研究米糠油-糠蜡萃取溶剂的基础上寄以希望^[7]。但由于糠油与石油在油-蜡组分上的差异, 把适用于分离糠油和糠蜡的共沸物溶剂, 用来萃取润滑油馏分并不理想(表4—5)。

表4 不同共沸物溶剂的脱蜡效果*

共沸物种类	萃取次数	蜡中含油量(%)	蜡得率(%)
正庚烷-乙醇	1	37.00	39.0
二元共沸物	2	10.00	36.7
	3	2.00	33.1
	4	0.97	29.4
醋酸乙酯-乙醇	1	46.00	87.3
二元共沸物	2	21.60	85.0
	3	7.00	82.4
	4	5.00	79.8
	5	4.00	77.2
	6	3.30	74.6
	7	2.70	72.9
醋酸乙酯-乙醇	1	37.00	89.0
一水三元共沸物	2	17.00	81.0
	3	8.00	75.0
	4	6.00	72.0
	5	4.90	69.0

*萃取条件: 常温, 溶剂比1:8, 错流萃取。蜡膏中含油量为77%。

表5 醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物溶剂对润滑油馏分中油含量不同时的脱蜡能力*

原料中含油量(%)	溶剂比	萃取次数	产品蜡中含油量(%)	蜡得率(%)
77	1:8	1	37.0	89
		2	17.0	81
		3	4.9	69
38	1:5	3	20.0	95.4
17	1:5	5	10.0	85.4

*萃取条件: 常温, 错流。蜡膏中含油量为77%。

纵观萃取效果试验的结果表明, 作为油脱蜡工艺用溶剂, 单独采用醋酸乙酯是可行的(表3), 而作为蜡脱油工艺用溶剂, 单独采用醋酸乙酯-乙醇二元共沸物也是可行的(表7)。若从生产实际简易可行出发(即油脱蜡及蜡脱油工艺能够采用同一溶剂), 则宜采用丙酮-醋酸乙酯混合溶剂(表6)。至于混合溶剂中最理想配合比的进一步确定(表6仅反映丙酮-醋酸乙酯不同配合比时对萃取效果的必然影响), 在工艺上可依照互溶温度法来确

定^[2]。

表 6 不同混合溶剂的脱蜡效果*

混 合 溶 剂		萃 取 条 件		萃 取 效 果	
种 类	组 成	溶剂比	萃取次数	蜡中含油量(%)	蜡得率(%)
丙酮-醋酸乙酯	1:1	1:18	3	1.90	84.0
	1:2.5			0.93	75.7
	1:4			0.51	45.2
	1:2.5	1:18	1	10.00	91.1
			2	7.40	83.2
			3	0.93	75.7
丙酮-苯	1:2.5	1:5	5	0.53	70.0
	1:1	1:8	1	41.00	72.0
			2	16.00	69.0
			3	12.00	65.0
			4	9.00	62.0
			5	4.80	59.0

* 常温，错流萃取，蜡膏中含油量为77%

表 7 各种溶剂脱蜡效果的比较*

脱蜡效果	溶 剂 种 类				
	正庚烷	石油醚	酮苯 1:1	醋酸乙酯-乙醇 二元共沸物	醋酸乙酯-乙醇 一水三元共沸物
蜡中含油量(%)	0.20	0.30	0.95	0.88	1.00
蜡得率(%)	27.8	31.2	40.1	87.6	85.4

* 常温，溶剂比1:5，5次错流萃取，蜡膏中含油量为17%。

四、结 语

1. 由于润滑油馏分中油蜡的互溶性，以及它们在烷，酯，酮，醇等类溶剂中溶解特性的同步性，因此单独地采用上述某类溶剂将很难获得较理想的萃取效果。反之，利用各类溶剂相互配合时在物性上的加和性原理，应用上述各类溶剂相互配制而成的共沸物或混合物，将能更加有效地起到分离油蜡的作用。

2. 溶剂对油蜡溶解特性的测定（二元溶解度曲线或三元相图），虽可用作判别溶剂对油蜡选择能力的基础，但为了评价并合理的选择溶剂，还必须同时进一步进行溶剂对油蜡萃取效果的测定。

3. 基于油蜡在各种溶剂中的溶解特性及其相应萃取效果的测定，酮-酯系列的混合溶剂能用来替代现行的酮-苯混合溶剂，且前者具有较小的毒性和更好的萃取效果。当然，萃取效果的测定不等于萃取工艺条件的试验。一种新溶剂的可行性，有待进一步了解并确定其工艺（如过滤速度，结晶条件等）以及综合经济指标的合理性。

4. 在从事油蜡体系（包括糠油-糠蜡，润滑油-石蜡，蜂蜜-蜂蜡等）溶剂萃取分离的研

究中,有待解决的另一个共性问题萃取的动力学问题。这对解释为什么在萃取过程中需要高的溶剂比(非为稀释作用),以及如何进一步提高萃取速度,都有现实指导意义。

参 考 文 献

- [1] 石油七厂编, 润滑油溶剂脱蜡, 石油化学工业出版社, (1979)。
- [2] 石油七厂研究所, 甲乙酮组成对大庆原油各馏分油的溶解度和脱蜡效果的影响, 石油炼制, 5(1980)。
- [3] BENETT, H. , *Industrial waxes chemical Publishing Company, INC*, (1975)。
- [4] Hahn, A. V. , *The Petrochemical Industry Markets and Economics*, McGraw-Hill, (1970)。
- [5] Пебаков, Ю. А. , *Химия и Технология Монлив и масло*, 11(1984)。
- [6] Ibert, M. , 工业溶剂手册, 冶金工业出版社, (1984)。
- [7] 庄世杰, 溶剂的选择, 华侨大学学报(自然科学版)1 (1987)。

Selection of Lube Distillate Dewaxing Solvents

Zhuang Shijie Wu Wenhuan

Abstract

The ketone-benzol mixed solvent is now widely used in petroleum industry, both home and abroad. However, it is not an ideal solvent for separating wax from oil of lube distillate. For the purpose of finding substitute solvents, the authors had made systematic study on the regularity of dissolving property and extracting effect of solvents—alkyl, ketone, ester and alcohol, including some azeotropes and their compounds. The results confirmed the desirability of ketone-ester, especially acetone and acetic ether, solvents.

Key words petroleum, lubricating oils, dewaxing, solvent extraction