



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102952569 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201110238866. 2

(22) 申请日 2011. 08. 19

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

(72) 发明人 吕贞 熊良铨 刘亚娟 罗来龙
彭瑜 王菁 郑海琼

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

C10G 53/04 (2006. 01)

C08L 21/00 (2006. 01)

C08K 5/01 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法；首先用溶剂泵将三元复合溶剂打满整个逆流萃取塔或萃取罐，然后通过换热或者辅助加热设备将溶剂入口温度升至 45℃ 以上，比原料预热温度高 20-40℃，再用原料泵将预热至 50 ~ 60℃ 的环烷基减压馏分油脱酸油从逆流萃取塔或萃取罐的下段打入，与进塔或者进罐的三元复合溶剂自下而上逆流接触，然后抽余液在萃取塔的上段或者萃取罐的上部经 10min ~ 2 小时的沉降后从容器的顶部排出，抽余液经溶剂回收和气提，汽液比，10-35%，温度 120-240℃，脱除溶剂得到橡胶油；橡胶油多环芳烃 PCA 含量小于 3%，8 种 PAHs 的总和小于 10mg/kg，总收率高于 94wt%。

1. 一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法,其特征在于:

首先用溶剂泵将三元复合溶剂打满整个逆流萃取塔或萃取罐,然后通过换热或者辅助加热设备将溶剂入口温度升至 45℃ 以上,比原料预热温度高 20-40℃,再用原料泵将预热至 50 ~ 60℃ 的环烷基减压馏分油脱酸油从逆流萃取塔或萃取罐的下段打入,与进塔或者进罐的三元复合溶剂自下而上逆流接触,然后抽余液在萃取塔的上段或者萃取罐的上部经 10min ~ 2 小时的沉降后从容器的顶部排出,抽余液经溶剂回收和水蒸气汽提 / 氮气气提,气提条件:汽液重量比,10-35%,气提温度 120-240℃,脱除三元复合溶剂溶剂后,得到所需的环保轮胎橡胶油;

所述的三元复合溶剂按体积%计,是糠醛 67 ~ 83%,多羟基醇或多羟基醇酯 15 ~ 25%,和余量 NaCl 水溶液的复合溶剂;

所述的环烷基减压馏分油脱酸油的酸值小于 2.0mgKOH/g;

萃取塔顶部温度 85-100℃,溶剂和油体积比为 1.5-3.0 : 1。

2. 按照权利要求 1 所述的三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法,其特征在于:三元复合溶剂的组成中的多羟基醇或多羟基醇酯,是甘油,甘油一乙酸酯、甘油二乙酸酯、乙二醇碳酸酯中的一种,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

3. 按照权利要求 1 所述的三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法,其特征在于:所述的酸值小于 2.0mgKOH/g 的环烷基减压馏分油脱酸油,是指沸点范围是 340℃ -520℃ 的减压馏分,经过溶剂脱酸和 / 或加氢脱酸处理将其酸值降低到小于 2.0mgKOH/g。

一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法。

背景技术

[0002] 利用糠醛等精制溶剂萃取除去原料或半成品中所含杂质和非理想组分的工艺方法,是石油炼制过程中石油产品精制常用的方法之一,也是制备轮胎橡胶用的有毒芳烃油(DAE:distillates aromatic extraction),即糠醛抽出油的重要方法。糠醛在国内的供应资源比较丰富,是中国国内比较重要的润滑油精制溶剂,在以传统的老三套精制工艺(酮苯脱蜡、糠醛精制、白土补充精制)生产 I 类润滑油基础油的炼油企业应用非常广泛。众所周知,糠醛的特点是对芳烃的溶解能力强,因此精制油的芳烃含量低、安定性好,不足之处在于选择性差、精制产品收率较低(相对于 N-甲基吡咯烷酮)。

[0003] 利用糠醛溶剂处理环烷基润滑油组分,在常规的处理条件下:体积溶剂比 0.5 : 1-4.0 : 1、温度范围 50-130℃,可以制备稠环芳烃(PCA:poly-cycle aromatics)小于 3%(IP346 方法)的环保轮胎橡胶油产品,但是精制产品的芳烃含量(ASTM D2140 方法)通常小于 8,无法满足轮胎橡胶行业对较高芳烃含量(ASTM D2140 方法,大于 10)且 PCA 小于 3%(IP346 方法)的双重需要。

[0004] 对于环保轮胎油的环保监测分析,国内外均比较认同的是 IP346 的测试方法,该方法是一种利用稠环芳烃选择性好的优良溶剂 DMSO(二甲基亚砷)作为萃取溶剂,在体积溶剂比超过 50 : 1 的室温萃取条件下,选择性浓缩稠环芳烃的重量分析方法。在该方法(IP346)中,有一个重要的环节,即反萃取的环节,利用盐水破坏 DMSO 的溶解性,释放稠环芳烃,从而回收稠环芳烃进行重量分析。从这个分析的盐水反相环节来看,盐水具有比 DMSO 更高的不溶解芳烃的能力。

[0005] 因此改善糠醛等的芳烃抽提溶剂的选择性是国内外学者的研究重点。

[0006] 关于以糠醛等溶剂来制备低稠环芳烃含量 PCA 的环保轮胎橡胶油的专利包括:国际专利申请 No. 505524/1994 公开了一种低多环芳烃 PCA 的橡胶油组分制备方法,原料来自脱沥青油;EP417980A1 披露了采用两段萃取工艺制备高芳烃低稠环芳烃 PCA 的橡胶工艺油的方法,其特征在于来自第一段萃取工艺的抽出液,同时作为第二段的原料,由于第二段使用的极性溶剂与烃油的密度差值很小,分相困难;EP0839891A2 提供了一种制备稠环芳烃 PCA 小于 3%的工艺油制备方法,其特征是 100℃运动粘度介于 2 ~ 70cst,极性组分含量小于 10wt%,而芳烃和极性组分之和不少于 40wt%;国际专利申请 No. 501346/1995 提供了来自常压渣油原料的非致癌的光亮油原料和/或脱沥青油进行芳烃抽提制备橡胶油的方法;国际专利申请 No. 505524/1994 和 WO 92/14479 揭示了利用中东原油的减压馏分油(350 ~ 600℃)制备低多环芳烃 PCA 的橡胶工艺油;国际专利申请国际专利申请 No. 503215/1996 揭示了一种采用烷基化反应降低稠环芳烃的致畸效应的方法;US2002/0188054A1, US6399697B1, US6605695B2 揭示了利用极性溶剂处理残渣油 20-90v%与润滑油基础油 10-80%的混合物,其萃取溶剂比 0.5 ~ 2.5 : 1,萃取塔塔顶温度 60 ~

115℃,萃取塔塔底温度 45 ~ 80℃ ;FR 2685705A1 利用蒸馏 - 芳烃抽提 - 脱蜡组合工艺制备出芳烃含量 40 ~ 50% 的低多环芳烃 PCA 含量的产品 ;W09844075 mobil 石油公司公开了采用第二种极性溶剂来处理来自第一段芳烃抽提的润滑油抽出油,制备低多环芳烃 PCA 的橡胶油 ;EP 0417980A1 揭示了 BP 公司橡胶油的制备方法,采用极性溶剂二次萃取来自第一芳烃抽提段的抽出油,第二段溶剂比 1-1.8 : 1,第二抽提塔(逆流抽提塔)温度梯度:塔顶 50-90℃,塔底 20-60℃,所制备的产品芳烃含量大于 50%,多环芳烃 PCA 含量小于 3% ;EP 839891 是将芳烃抽提段的抽出液冷却,得到冷析油作为低多环芳烃 PCA 的橡胶油组分,其芳烃抽提段的溶剂可以是酚、糠醛和 NMP。

[0007] 上述制备工艺的基础均以溶剂抽提为基本特征,但其缺陷一是目的产品收率低,公开的收率低于 51% (European Patent No. 417980A1) ;二是原料来源有限,随着越来越多的润滑油采用加氢裂化工艺来生产 API 二、三类基础油,为追求更高的粘度指数,传统的溶剂精制工艺逐渐进行改造为加氢裂化工艺, I 类基础油的加工能力萎缩导致 DAE 的产量日渐稀缺。

[0008] 制备环保轮胎橡胶油比较特殊的工艺有 :EP0489371B 和 DE4038458C2 披露了利用二氧化碳超临界萃取多环芳烃 PCA 的制备工艺 ;US6146520 是披露了利用砒类、碳酸丙烯酯等的混合溶剂二次溶剂抽提的工艺,可以用于降低有毒芳烃油 DAE 的 MI 指数 (mutagenicity index) 或者多环芳烃 PCA 含量。该专利所描述的抽提工艺大致如下 :来自第一抽提段的物料(含有 DAE) 在第二抽提段的抽提温度在 20-65℃,接触时间足以脱除多环芳烃 PCA 并形成分离的两相,第二抽提段的溶剂可以是二甲基亚砒,环丁砒和碳酸丙烯酯等的混合溶剂,其介电常数通常高于第一抽提段的介电常数(25℃介电常数至少在 44 以上)。分离第二抽提段的萃取相和萃余相,可以得到收率至少 70%,多环芳烃 PCA 小于 3% 或者 MI 小于 1.0 的富含芳烃的橡胶操作油。实际上,采用混合溶剂的目的就是为了降低常规芳烃抽提溶剂的溶解度,在该对比专利的正文中披露的组合溶剂 :NMP/water, furfural/propylene carbonate, furfural/sulfolane, furfural/water, NMP/ethylene glycol, furfural/ethylene glycol, DMSO/cyclohexane。实施例中应用的混合溶剂的组合为 DMSO/cyclohexane。

[0009] 从上述专利的实施结果来看,提高糠醛溶剂的选择性是关键。单纯利用糠醛溶剂抽提的操作的条件改变无法制备芳烃含量高、产品收率高、而且 PCA 含量满足环保要求环保轮胎橡胶油产品。

[0010] 多羟基的醇类、多羟基的酯类分子中多个羟基的存在,因而与水、乙醇具有良好的溶解性,也就是说丙三(二)醇、乙二醇类的衍生产物(醇、酯)亲水性好,对脂肪烃、苯、石油醚、油类等烃类反而溶解能力差,但是与糠醛溶剂完全互溶,是比较适合的糠醛溶解能力调节剂。

[0011] 盐水和纯水对天然存在的极性物质的溶解能力较差,对多环芳烃 PCA (poly-cycle aromatics)、稠环芳烃 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon) 几乎不溶解,是最优良的反芳烃溶剂,但是与糠醛溶剂部分互溶发生分相,随着糠醛含量的变化分别形成(水/醛 - 水共沸物)或者(醛 - 水共沸物 / 糠醛)的分相结构。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法。用于精制重质环烷基馏分的三元复合溶剂是利用多羟基醇（酯）类溶剂对水较好的溶解性，对糠醛的良好互溶能力，不但可改善糠醛溶剂对极性组分（PAHs 或者 PCA）选择性，更重要的改善糠醛、盐水结构的相容性和相态稳定性。在常规的溶剂抽提过程中，用三元复合溶剂替代常规的糠醛溶剂，在适和的条件下对重质环烷基馏分进行选择性的芳烃逆流抽提。

[0013] 本发明所述的三元复合溶剂抽提制备环保橡胶油的方法，首先用溶剂泵将三元复合溶剂打满整个逆流萃取塔或萃取罐，然后通过换热或者辅助加热设备将溶剂入口温度升至 45℃ 以上，比原料预热温度高 20-40℃，再用原料泵将预热至 50 ~ 60℃ 的环烷基减压馏分油脱酸油从逆流萃取塔或萃取罐的下段打入，与进塔或者进罐的三元复合溶剂自下而上逆流接触，然后抽余液在萃取塔的上段或者萃取罐的上部经 10min ~ 2 小时的沉降后从容器的顶部排出，抽余液经溶剂回收和水蒸气汽提或氮气气提，气提条件：汽液重量比 10-35%，气提温度 120-240℃，脱除三元复合溶剂后，得到所需的环保轮胎橡胶油；

[0014] 所述的三元复合溶剂按体积%计，是糠醛 67 ~ 83%，多羟基醇或多羟基醇酯 15 ~ 25%，和余量 NaCl 水溶液的复合溶剂；

[0015] 所述的环烷基减压馏分油脱酸油的酸值小于 2.0mgKOH/g 油；

[0016] 萃取塔顶部温度 65-100℃，溶剂和油体积比为 1.5-3.0 : 1。

[0017] 所述多羟基醇或多羟基醇酯为甘油、甘油一乙酸酯、甘油二乙酸酯或者乙二醇碳酸酯，纯度在 99% 以上，其密度大于等于 $1.2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ，20℃ 的介电常数大于 40。

[0018] 所述的 NaCl 水溶液为室温条件质量分数为 13-18% 的 NaCl 水溶液。

[0019] 本发明所述的三元复合溶剂的制备方法为：先将 NaCl 水溶液和多羟基醇或多羟基醇酯在（40-80℃）保温下搅拌或剪切 20 ~ 30min，静置 1h，然后将此混合溶液加入到 50v% ~ 89v% 的糠醛溶剂中，继续搅拌或者剪切调匀成为均一溶液即可。

[0020] 所述的逆流萃取塔的填料通常是不锈钢材质填料，可以选用不锈钢规整填料或者分层乱堆的不锈钢 θ 网环，萃取罐的萃取段也可以采用相同或者相似的填料结构。

[0021] 本发明的处理原料是重质环烷基减压馏分油脱酸油，酸值小于 2.0mgKOH/g 油的环烷基减压馏分油脱酸油，是指沸点范围是 340℃ -520℃ 的减压馏分，经过溶剂脱酸和 / 或加氢脱酸处理将其酸值降低到小于 2.0mgKOH/g。（试验方法 GB/T264）。

[0022] 应用该三元复合溶剂抽提环烷基减压馏分，从萃取段上部得到的抽余液经溶剂回收脱除大部分的溶剂，最后经水蒸汽汽提 / 氮气汽提脱除残余溶剂得到的抽余油，即为表征芳烃含量（ASTM D2140 方法）的 CA% 值介于 10 至 15 之间的环保轮胎橡胶油，且环保轮胎橡胶油多环芳烃 PCA 含量小于 3%，8 种 PAHs（EPA8270C 方法）的总和小于 10mg/kg，所制备的环保轮胎橡胶油的总收率高于 94wt%。

具体实施方式

[0023] 克拉玛依环烷基馏分减四线脱酸油的性质表征为：

[0024] ASTM D445 方法测定的 100℃ 运动粘度 25.9-33.40mm²/s，GB/T264 方法测定的酸值为 0.8-1.20mgKOH/g，ASTM D1160 方法测定的馏程范围（初馏点 IBP375-395℃，99% 馏出温度 530-550℃），SH/T0604 方法测定的 20℃ 密度为 926.5-935.5kg/m³，ASTM D2140 方法测定的碳型分布（CA% 为 12.9-14.1，CP% 为 45.0-48.0，CN% 为 36.0-39.0），IP346 方法测

定的多环芳烃含量为 5.5-7.5wt%，EPA8270C 方法测定 8 种 PAHs (BaP 苯并 (a) 芘, BeP 苯并 (e) 芘, BaA 苯并 (a) 蒽, CHR 屈, BbFA 苯并 (b) 荧蒽, BjFA 苯并 (j) 荧蒽, BkFA 苯并 (k) 荧蒽, DBAhA 二苯并 (a, h) 蒽) 的总含量为 65mg/kg。

[0025] 实施例 1

[0026] 在 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了三元复合溶剂萃取试验, 原料油为上述的克拉玛依环烷基馏分减四线脱酸油, 三元复配溶剂配比依次为: ①糠醛 83v% ②甘油 15v% ③浓度为 13wt% 的 NaCl 水溶液 2v%。

[0027] 三元复合溶剂的配制方法: 将 1 份体积的质量分数 13wt% 的 NaCl 溶液与 7.5 份体积的甘油 (纯度 99.5%), 以剪切速率 3500s^{-1} , 在 $50\pm 5^\circ\text{C}$ 温度下恒定剪切搅拌 15-25min, 再投入 83 份体积的工业循环糠醛 (已经脱水、脱油, 室温静置上层无油、水分层现象), 以同一高频剪切器按照相同的剪切速率强制搅拌 15-25min, 然后静置沉降 1h 即可得到所需的三元复合溶剂。

[0028] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔, 与 $60^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉降段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取, 抽提温度为 $65\sim 85^\circ\text{C}$, 塔顶温度为 $85^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 塔底温度为 $65^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 溶剂体积比为 2.4 : 1; 将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏, (减压蒸馏条件: 残压 30-50mmHg, 馏出口温度 $50\sim 70^\circ\text{C}$) 并经氮气气提或者水蒸汽气提, 气提条件: 条件 (汽液比, 15wt% -30wt%, 气提温度 $240\sim 300^\circ\text{C}$), 将三元复合溶剂组分中的最高沸点溶剂完全回收 (换算成常压沸点高于 300°C), 得到的抽余油即为环保橡胶油, 环保橡胶油收率为 97.9wt%, 芳烃含量 (ASTM D2140 方法) 为 10.4%, PCA 含量 2.65wt%, 八种限定稠环芳烃的总含量为 6.91mg/kg, 其中苯并 (a) 芘的含量为 0.16mg/kg。

[0029] 实施例 2

[0030] 在同一 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了三元复合溶剂萃取试验, 原料油同实施例 1, 三元复合溶剂的配制方法同实施例 1 完全相同, 三元复合溶剂的配比变化为: ①糠醛 75v% ②甘油 20v% ③质量分数 14wt% 的 NaCl 溶液 5v%。

[0031] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔, 与 $70^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉降段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取, 抽提温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$, 塔顶温度为 $90^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 塔底温度为 $70^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 溶剂体积比为 2.0 : 1; 将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏, (减压蒸馏条件: 残压 30-50mmHg, 馏出口温度 $50\sim 70^\circ\text{C}$) 并经氮气气提或者水蒸汽气提, 气提条件: 条件 (汽液比, 15wt% -30wt%, 气提温度 $240\sim 300^\circ\text{C}$), 将三元复合溶剂组分中的最高沸点溶剂完全回收 (换算成常压沸点高于 300°C), 得到的抽余油即为环保轮胎橡胶油, 环保轮胎橡胶油收率为 97.6wt%, 芳烃含量 (ASTMD2140 方法) 为 10.0%, PCA 含量 2.56wt%, 八种限定稠环芳烃的总含量为 5.34mg/kg, 其中苯并 (a) 芘的含量为 0.28mg/kg。

[0032] 实施例 3

[0033] 在同一 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了三元复合溶剂萃取试验, 原料油同实施例 1, 三元复合溶剂的配制方法同实施例 1 完全相同, 三元复合溶剂的配比变化为: ①糠醛 67v% ②甘油一乙酸酯 23v% ③质量分数 14wt% 的

NaCl 溶液 10v%。

[0034] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔,与 75℃ ±10℃ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取,抽提温度为 65~85℃,塔顶温度为 85℃ ±1℃,塔底温度为 65℃ ±1℃,溶剂体积比为 2.8 : 1;将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏,(减压蒸馏条件:残压 30-50mmHg,馏出口温度 50-70℃)并经氮气气提或者水蒸汽气提,气提条件:条件(汽液比,15wt% -30wt%,气提温度 240-300℃),将三元复合溶剂组分中的最高沸点溶剂完全回收(换算成常压沸点高于 300℃),得到的抽余油即为环保橡胶油,环保橡胶油收率为 98.3wt%,芳烃含量(ASTM D2140 方法)为 10.3%,PCA 含量 2.77wt%,八种限定稠环芳烃的总含量为 5.34mg/kg,其中苯并(a)芘的含量为 0.28mg/kg。

[0035] 实施例 4

[0036] 在同一 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了三元复合溶剂萃取试验,原料油同实施例 1,三元复合溶剂的配制方法同实施例 1 完全相同,三元复合溶剂的配比变化为:①糠醛 70v%②甘油二乙酸酯 25v%③质量分数 15wt% 的 NaCl 溶液 5v%。

[0037] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔,与 85℃ ±10℃ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取,抽提温度为 80~100℃,塔顶温度为 100℃ ±1℃,塔底温度为 80℃ ±1℃,溶剂体积比为 1.78 : 1;将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏,(减压蒸馏条件:残压 30-50mmHg,馏出口温度 50-70℃)并经氮气气提或者水蒸汽气提,气提条件:条件(汽液比,15wt% -30wt%,气提温度 240-300℃),将三元复合溶剂组分中的最高沸点溶剂完全回收,得到的抽余油即为环保橡胶油,环保橡胶油收率为 96.4wt%,芳烃含量(ASTM D2140 方法)为 10.1%,PCA 含量 2.21wt%,八种限定稠环芳烃的总含量为 5.02mg/kg,其中苯并(a)芘的含量为 0.17mg/kg。

[0038] 实施例 5

[0039] 在同一 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了三元复合溶剂萃取试验,原料油同实施例 1,三元复合溶剂的配制方法同实施例 1 完全相同,三元复合溶剂的配比变化为:①糠醛 80v%②乙二醇碳酸酯 15v%③质量分数 14wt% 的 NaCl 溶液 5v%。

[0040] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔,与 70℃ ±10℃ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取,抽提温度为 70~90℃,塔顶温度为 90℃ ±1℃,塔底温度为 70℃ ±1℃,溶剂体积比为 1.55 : 1;将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏,(减压蒸馏条件:残压 30-50mmHg,馏出口温度 50-70℃)并经氮气气提或者水蒸汽气提,气提条件:条件(汽液比,15wt% -30wt%,气提温度 240-300℃),将三元复合溶剂组分中的最高沸点溶剂完全回收,得到的抽余油即为环保橡胶油,环保橡胶油收率为 98.5wt%,芳烃含量(ASTM D2140 方法)为 10.4%,PCA 含量 2.63wt%,八种限定稠环芳烃的总含量为 6.32mg/kg,其中苯并(a)芘的含量为 0.24mg/kg。

[0041] 实施例 6

[0042] 在同一 1kg/h 原料处理量的小型糠醛萃取试验及溶剂回收试验装置上开展了糠醛溶剂萃取的对比试验。

[0043] 对比试验的原料油同实施例 1。

[0044] 对比试验使用的溶剂为工业糠醛溶剂已经脱水、脱油,室温静置上层无油、水分层现象)。

[0045] 将配制好的三元复合溶剂经泵送从逆流抽提塔的上部即填料萃取段的上缘注入至第一逆流抽提塔,与 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的原料油经油泵从逆流抽提塔的下部即下沉降段的上缘泵入逆流抽提塔进行逆流萃取,抽提温度为 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$,塔顶温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,塔底温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,溶剂体积比为 1.54 : 1;将抽提段的抽余液经一段或者多段减压蒸馏,(减压蒸馏条件:残压 30-50mmHg,馏出口温度 $50-70^{\circ}\text{C}$)并经氮气气提或者水蒸汽气提,气提条件:条件(汽液比,15wt% -30wt%,气提温度 $240-300^{\circ}\text{C}$),将糠醛溶剂完全回收,得到的抽余油即为环保橡胶油,环保橡胶油收率为 86.6wt%,芳烃含量(ASTM D2140 方法)为 7.2%,PCA 含量 1.92wt%,八种限定稠环芳烃的总含量为 3.27mg/kg,其中苯并(a)芘的含量为 0.09mg/kg。

[0046] 从实施例 1-6 的效果来看,抽余油的多环芳烃 PCA 均小于 3%,8 种限定稠环芳烃 PAHs 的总量均达到了欧盟 2005/69/EC 附录 1* 的要求,是无毒的环保轮胎橡胶油。

[0047] 从实施例 1-6 的效果来看,应用三元复合溶剂抽提的实施例 4 的抽余油收率最低为 96.4wt%,而应用常规糠醛溶剂抽提的对比实施例 6 的抽余油收率 86.6wt%,说明应用三元复合溶剂抽提可以显著提高抽余油的收率至少 9 个百分点。从实施例 1 至实施例 5 的环保橡胶油的碳型分布来看,其 CA% 值均达到 10 以上,较对比实施例 6 的环保橡胶油的碳型分布 CA% 值 7.2 均提高 2-3 个单位。

[0048] *注:欧盟 2005/69/EC 指令附录 1:采用 GC-MS 方法测定的苯并芘(BaP)含量应低于 1mg/kg,同时 8 种 PAHs(BaP 苯并(a)芘,BeP 苯并(e)芘,BaA 苯并(a)蒽,CHR 屈,BbFA 苯并(b)荧蒹,BjFA 苯并(j)荧蒹,BkFA 苯并(k)荧蒹,DBAhA 二苯并(a,h)蒽)总含量应低于 10mg/kg。