

络合脱氮提高废润滑油再生基础油氧化安定性

曲瑞娜¹, 夏明桂^{*1}, 何秋瑾¹, 王彩凤², 周玉清¹

(1 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200; 2 湖北华邦化学有限公司, 湖北 武汉 430073)

摘要:以氮甲基吡咯烷酮精制后的废润滑油再生基础油为原料油,用自主研制的脱氮剂XW-1和吸附剂XW-2对原料油进行脱氮吸附。探讨了反应温度、反应时间、搅拌速度、脱氮剂的加入量对原料油中碱性氮含量影响;分析了碱性氮含量与氧化安定性的关系。结果表明:在反应温度为70-110℃、反应时间为40min、搅拌速度为1000r/min的条件下,加入0.6%-1%的XW-1,碱性氮含量从19.19ug/g降低到0.231ug/g,脱氮率可达98.9%,氧化安定性从150min提高到211min。加入0.3%的XW-2补充精制,氧化安定性从211min提高到236min。

关键词:废润滑油再生基础油;脱氮;吸附;碱性氮;氧化安定性

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:2095-414X(2019)02-0039-05

0 前言

润滑油在机械、汽车行业中占有重要位置,全世界每年平均消耗润滑油超过4000wt,我国作为世界第二大消费国,2017年我国润滑油消耗量也高达1000wt左右,预计到2022年,中国润滑油市场总需求将持续上升^[1]。而在世界能源日益紧迫的二十一世纪,对于废润滑油的回收与再生成为迫切需要解决的问题。近年来,对于废油处理方法出现了许多新型的再生工艺,可以精制得到高质量的再生基础油,但是对设备要求苛刻、生产成本高等问题阻碍着新型工艺的发展应用^[2]。本论文通过一种更加简易,环保的方法对废润滑油再生基础油进行脱氮吸附,可得到高质量的润滑油基础油,这对废油再生行业的进一步发展有着重要的意义。

1 实验

1.1 试剂与仪器

高氯酸、冰乙酸、苯、甲苯、异丙醇、氢氧化钾、氢氧化钡、基准邻苯二甲酸氢钾均为分析纯。

多功能电动搅拌器,巩义予华仪器有限责任公司;ST2BC II型真空干燥箱,武汉研润科技发展有限公司;润滑油氧化安定性测定仪(DFYF-117A SH/T 0193),大连仪器分析厂。

1.2 实验原料与精制剂

实验原料为以氮甲基吡咯烷酮溶剂精制后的废润滑油再生基础油,安徽国孚润滑油公司生产。

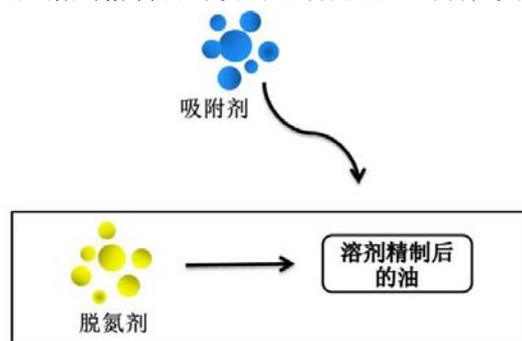


图1 脱氮吸附工艺流程图

*通讯作者:夏明桂(1965-),男,教授,研究方向:再生资源循环利用。

基金项目:武汉市第五批黄鹤英才计划(2017181058);武汉市洪山区科技局产学研平台(20181210);安徽国孚润滑油工业有限公司(172062)。

精制剂：脱氮剂 XW-1（实验室自制）为具有酸性特征的物质，吸附剂 XW-2（实验室自制）是以活性白土和活性炭为原料制备的多孔物质。

1.3 实验方法

在 1000mL 的三口烧瓶中称取一定量的油样，再加入一定比例的 XW-1，在一定条件下反应后沉降，再取沉降后的脱氮油加入一定量的 XW-2，并在一定条件下吸附后用滤纸过滤，过滤后得到的油则为脱氮吸附再生精制基础油（见图 1）。

1.4 实验分析方法

碱性氮含量的测定采用《GB/T 4945-2002 石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法》标准；酸值的测定采用《GB/T 4945-2002 石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法》标准；氧化安定性通过润滑油氧化安定性测定仪（DFYF-117A SH/T 0193）（大连仪器分析厂），采用旋转氧弹法《SH/T 0193-2008 润滑油氧化安定性测试方法》标准进行测定。

2 结果与讨论

脱氮剂是一种具有酸性特征的物质，可与废润滑油再生基础油中的碱性氮化物中的氮原子上的一对孤对电子相结合，生成配位化合物即络合物，通过沉降与油分离。吸附剂具有许多微小孔道和较大的比表面积，油中残余的胶质、沥青质、有机酸、氮化物等极性较强的分子与吸附剂表面上的原子相互吸引，杂质组分就被吸附剂吸附，通过过滤可将杂质从油中分离。

2.1 脱氮工艺中效果影响因素考察

以氮甲基吡咯烷酮溶剂精制后的废润滑油再生基础油为原料，进行脱氮吸附。分别探讨反应温度、反应时间、搅拌速度、脱氮剂的加入量对原料油碱性氮含量影响，从而得到适宜的脱氮工艺条件。

2.1.1 脱氮剂的加入量对基础油脱氮效果影响

在反应温度为 90℃、搅拌速度为 1000r/min、反应时间为 30min、沉降温度 100℃、沉降时间 5h 的条件下，将 XW-1 加入原料油中，考察脱氮剂的加入量对基础油脱氮效果影响，结果如图 2 所示。

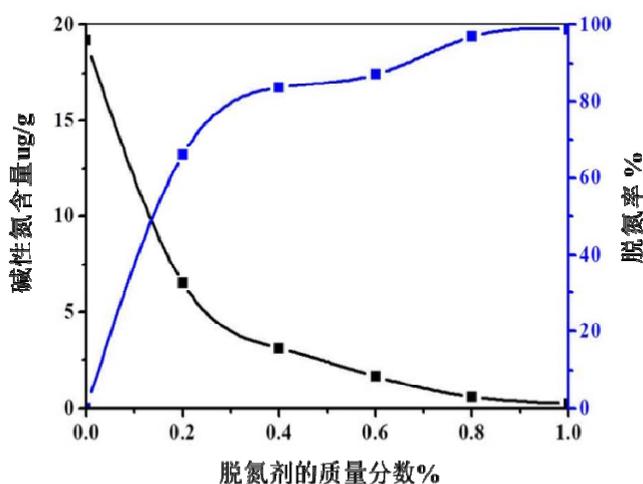


图 2 脱氮剂的加入量对碱性氮含量的影响

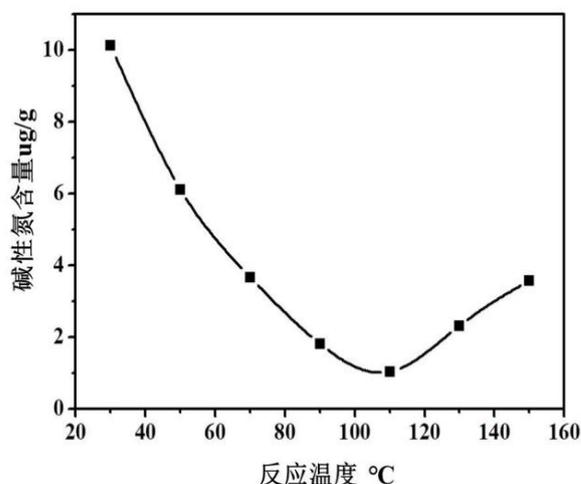


图 3 反应温度对碱性氮含量的影响

从图 2 可以看出，当脱氮剂的质量分数从 0 增加到 0.6%时，精制油碱性氮含量从 19.19ug/g 降低到 1.673ug/g，脱氮率可达 91.28%；当继续加入脱氮剂质量分数为 1%时，碱性氮含量从 19.19ug/g 降低到 0.231ug/g，脱氮率可达 98.9%，这表明随着脱氮剂的增加，原料油中碱性氮含量逐渐减少，脱氮率逐渐增加，并达到了脱除碱性氮的目的。

2.1.2 反应温度对基础油脱氮效果影响

在 XW-1 加入质量分数为 0.6%、搅拌速度为 1000r/min、反应时间为 30min、沉降温度 100℃、沉降时间 5h 的条件下，改变反应温度。考察反应温度对基础油脱氮效果影响，结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 当反应温度从 30℃ 升高到 70℃ 时, 精制油中碱性氮含量从 10.136ug/g 降低到 3.673ug/g, 脱氮率从 47.18% 提高到 80.86%。当反应温度从 70℃ 升高到 110℃ 时, 脱氮油中碱性氮含量从 3.673ug/g 降低到 0.951ug/g, 脱氮率从 80.86% 提高到 95.04%。而当反应温度从 110℃ 升高到 150℃ 时, 脱氮油中碱性氮含量从 0.951ug/g 升高到 3.581ug/g。这表明, 反应温度较低或较高都不利于脱氮。当反应温度较低时, 基础油粘度较高, 分子运动速度缓慢, 不利于基础油中碱性氮化物与脱氮剂的有效接触, 脱氮效果不理想; 反应温度过高时, 碱性氮化物与脱氮剂之间形成的范德华力断裂, 生成的络合物发生了部分分解。因此, 合适的脱氮反应温度在 70℃-110℃ 比较适宜。

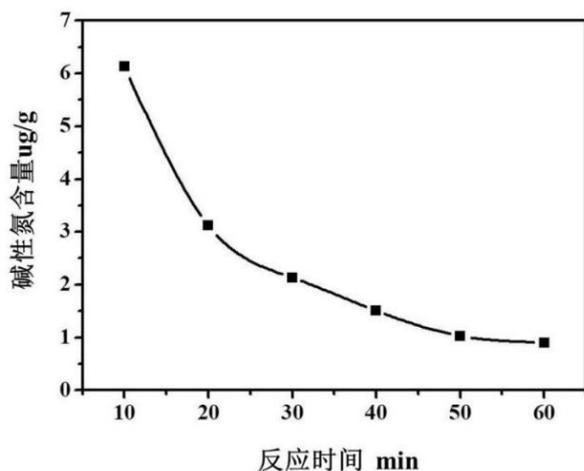


图 4 反应时间对碱性氮含量的影响

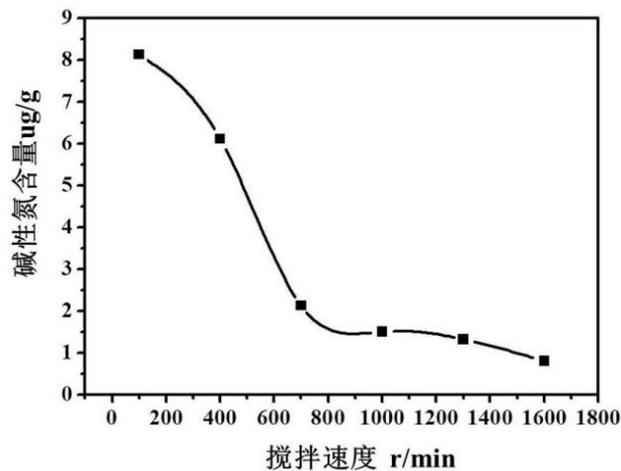


图 5 搅拌速度对碱性氮含量的影响

2.1.3 反应时间对基础油脱氮效果影响

在 XW-1 加入质量分数为 0.6%、反应温度为 100℃、搅拌速度为 1000r/min、沉降温度 100℃, 沉降时间 5h 的条件下, 改变反应时间。考察反应时间对基础油脱氮效果影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 当反应时间从 10min 增加到 40min 时, 精制油碱性氮含量从 6.136ug/g 降到 1.512ug/g, 脱氮率从 68.02% 提高 92.12%, 而反应时间从 40min 增加到 60min 时, 碱性氮含量从 1.512ug/g 降到 0.906ug/g, 脱氮率从 92.12% 提高到 95.28%, 这表明是随着反应时间的延长, 脱氮率达到了一定程度后, 再继续提高反应时间, 脱氮率提高效果有限。因此, 在此实验中选择反应时间为 40min 最为适宜。

2.1.4 搅拌速度对基础油脱氮效果影响

在 XW-1 加入质量分数为 0.6%、反应温度为 100℃、反应时间为 40min、沉降温度 100℃、沉降时间 5h 的条件下, 改变不同搅拌速度, 考察搅拌速度对基础油脱氮效果的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 当搅拌速度从 100r/min 上升到 1000r/min 时, 精制油碱性氮含量从 8.136ug/g 降到 1.512ug/g, 脱氮率从 57.60% 提高 92.12%。当搅拌速率从 1000r/min 加快到 1600r/min 时, 碱性氮含量从 1.512ug/g 降到 0.863ug/g, 脱氮率从 92.12% 降低到 95.50%。这表明随着搅拌速度的加快, 原料油中的碱性氮化物与 XW-1 充分接触, 碱性氮被有效脱除。随着搅拌速度继续提高, 脱氮效果无法继续明显提高。

2.2 碱性氮含量与氧化安定性的关系

研究表明, 基础油中碱性氮化物对基础油氧化安定性影响显著^[3]。对不同工艺条件下所得到的脱氮油中碱性氮含量与氧化安定性进一步分析, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 当碱性氮含量在 0-10ug/g 时, 随着碱性氮含量的降低, 氧化安定性会随着提高, 当碱性氮含量在 10-19.19ug/g 时, 氧化安定性基本保持不变, 这表明当碱性氮含量降低到一定范围时可逐步提高废润滑油再生基础油的氧化安定性, 碱性氮含量是影响氧化安定性的主要因素。

2.3 吸附剂对脱氮基础油补充精制

通过络合脱氮法, 有效脱除了原料油中的碱性氮, 从而提高了原料油的氧化安定性。再向脱氮基础油中 XW-2, 在一定条件下吸附, 考察吸附剂的加入量对脱氮基础油脱氮效果影响, 结果如图 7 所示。

如图 7 所示, 当吸附剂的质量分数从 0 增加到 0.3% 时, 精制油碱性氮含量从 0.912ug/g 降低到 0.531ug/g,

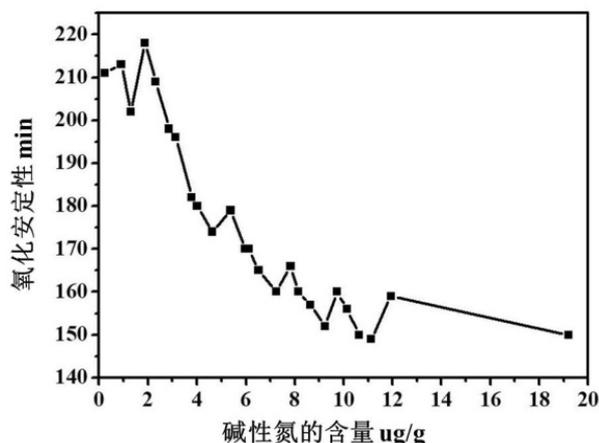


图6 碱性氮含量与氧化安定性的关系

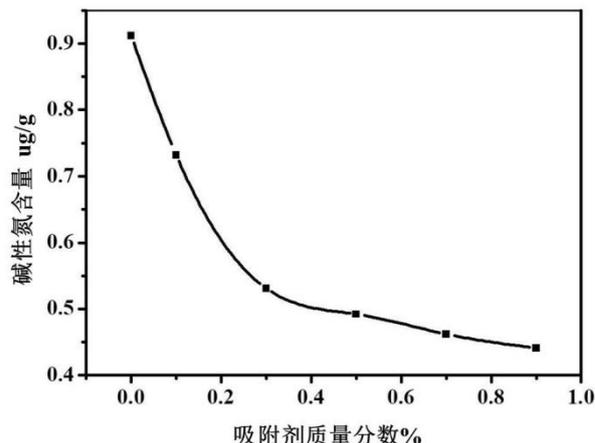


图7 吸附剂的加入量对碱性氮含量的影响

脱氮率进一步提升,当继续加入吸附剂 0.9%时,碱性氮含量变化并不明显,这表明加入过多的吸附剂对脱氮效果并没有显著的作用,同时还会吸附部分基础油,降低收率,因此选择加入 0.3%的吸附剂较为适宜。

同时,当加入质量分数为 0.3%的 XW-2 时,精制油的氧化安定性为 236min,这说明碱性氮含量对氧化安定性有显著影响,但不是决定因素。

2.4 精制油的理化性能的分析

通过脱氮吸附工艺,对基础油脱氮前后的理化性质进行全面分析,结果如表 1 所示:

表 1 原料油与精制油的理化性质

检测项目	原料油	精制油	试验方法
40℃运动黏度, (mm ² /s)	30.25	30.22	GB/T 265
100℃运动黏度, (mm ² /s)	5.434	5.430	GB/T 265
开口闪点, °C	210	211	GB/T 3536
倾点, °C	-12	-12	GB/T 3535
蒸发损失 (250℃/h) %	10	10	SH/T 0059
酸值, mgKOH/g	0.0747	0.0214	GB/T 7304
碱性氮含量, ug/g	19.19	0.231	SH/T 0162
氧化安定性, min	150	236	SH/T 0193
密度 (20℃), kg/m ³	0.853	0.853	SH/T 0604

通过络合脱氮法脱除了基础油中大部分对氧化安定性起负作用的碱性氮化物,使基础油的氧化安定性得到了较大提高,从 150min 提高到了 211min,再对脱氮基础油补充精制,可进一步提高了脱氮油的氧化安定性,从 211min 提高到 236min。而开口闪点,运动黏度等与原料油的理化性质差别不大。因此,脱氮吸附工艺在提高油品关键指标的同时并不影响其他质量指标,而且有些指标还有所改善。

3 结论

(1) 研究表明,在反应温度为 70-110℃、反应时间为 40min、搅拌速度为 1000r/min 的条件下,向原料油中加入 0.6%-1%的 XW-1,基础油中碱性氮含量从 19.19ug/g 降低到 0.231ug/g,脱氮率可达 98.9%,氧化安定性从 150min 提高到 211min。

(2) 通过吸附剂对脱氮油进一步补充精制,可以将精制基础油的氧化安定性从 211min 提高到 236min,且废润滑油再生精制基础油的其他理化指标基本保持不变,有些指标还有所改善。

参考文献:

- [1] 施洪香. 浅析我国润滑油现状与发展趋势[J]. 精细与化学专用品, 2017, 25(3): 1-9.

- [2] 邓义林, 赵麦玲. 废润滑油再生工艺技术[J]. 新材料与新技术, 2017, 43(1): 53-54
- [3] 张爽. 浅谈润滑油氧化安定性的影响因素[J]. 黑龙江科技信息, 2013, (25): 19.
- [4] Hani F B, Wedyan H A. Regeneration of Base-oil From Waste-oil Under Different Conditions and Variables[J]. African Journal of Biotechnology, 2011, 10(7): 1150-1153.
- [5] Juan A Botas, Jovita Moreno, Juan J Espada. Recycling of Used Lubricating Oil: Evaluation of Environmental and Energy Performance by LCA[J]. Resources Conservation & Recycling, 2017, 125: 315-325.
- [6] 冯全, 马章杰, 赵庆祥. 废润滑油再生工艺分类与研究进展[J]. 化学工程师, 2013, 27(6): 54-56.

Research on Improving Oxidation Stability of Regenerated Base Oil from Waste Oil by Complex Denitrogenation

QU Rui-na¹, XIA Ming-gui¹, HE Qiu-jin¹, WANG Cai-feng², ZHOU Yu-qing¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China;

2. Hubei Huabang Chemical Co.Ltd, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: The regeneration base oil of waste lubricating oil after the purification of N-methyl-2-pyrrolidone was used as raw material. The self-developed denitrifier XW-1 and adsorbent XW-2 was used as the main fine preparation for nitrogen removal and adsorption process of raw oil. The influences of reaction temperature, reaction time, stirring speed, addition amount of denitrification in the raw oil were discussed. The relationship between basic nitrogen content and oxidation stability was analyzed. Results show that the reaction temperature at 70-110°C, the reaction time for 40 min, the stirring speed of 1000r/min, adding XW-1 0.6-1%, the basic nitride of the regenerated base oil reduced from 19.1ug/g to 0.231ug/g, the nitrogen removal rate reached 98.9%. The oxidation stability improved from 150min to 211min. Adding 0.3% XW-2 to refine, which improved the oxidation stability from 211min to 236min.

Key words: regeneration base oil from waste lubricating oil; denitrification process; adsorption process; basic nitride; oxidation stability