

工艺·设备

石蜡基润滑油装置催化剂级配方案评价

徐岩峰¹, 王启升², 张翠贞¹

[1. 中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司, 山东 青岛 266500; 2. 中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏 泰州 225300]

摘要:采用中试装置,以石蜡基减四线馏分油为原料,评价两个催化剂级配方案生产高品质润滑油基础油的可行性。结果表明:采用三段高压加氢工艺的A催化剂级配方案,可得到满足Q/SY 44—2009指标要求的5cst及10cst润滑油基础油,在选定的试验条件下收率分别为17.96%和45.14%,280~360℃馏分无法满足2sct润滑油基础油的指标要求,但可作为变压器油基础油;采用三段加氢工艺的B催化剂级配方案,可得到满足指标要求的润滑油基础油,在选定的试验条件下2cst、5cst以及10cst润滑油基础油的收率分别为9.01%、14.56%和37.17%。

关键词:润滑油基础油;减四线馏分油;加氢工艺;催化剂;馏分;收率

中图分类号:TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)07-0532-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.07.0532



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶工业环保政策趋严导致市场对油品添加剂质量提出了更高的要求,而润滑油基础油是润滑油的主要成分(占比为70%~99%),其性质和组成对润滑油的质量具有重要的影响。在润滑油总体产能相对饱和的情况下,高品质润滑油的产量仍相对不足^[1-5]。通过加氢工艺制备润滑油基础油具有产品收率高、工艺灵活性好等优点^[6],且产品具有较高的粘度指数、良好的低温流动性、更好的氧化安定性及较低的挥发性等^[7-9],该工艺已经成为世界润滑油基础油生产技术的发展潮流^[10]。

鉴于加氢工艺的优势,中国海洋石油集团有限公司(中海油)某炼油厂以石蜡基减四线馏分油(石蜡基VGO4,其西江/涠洲的原油掺炼质量比为1/1)为原料生产润滑油基础油,并对A和B催化剂公司提供的催化剂装填体系(分别简称A和B装填体系)方案生产Ⅱ类或Ⅲ类基础油的可行性进行评价,以选择合适的催化剂装填体系方案,有助于炼油厂实现效益最大化。

1 实验

1.1 原料油

本研究以石蜡基VGO4为原料油,进行润滑油基础油的生产工艺研究。

原料油的主要性质见表1。

表1 原料油的主要性质
Tab. 1 Main properties of feed oil

项 目	数值	项 目	数值
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)		硫质量分数/%	0.176
80℃	22.2	氮质量分数/%	0.166
100℃	12.6	凝点/℃	>50
折光率(20℃)	1.5120	开口闪点/℃	289
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	0.8920	减压馏程/℃	
金属含量/(mg·kg ⁻¹)		初馏点	403.8
钠	1.5	10% ⁽¹⁾	486.6
镍	0.4	30% ⁽¹⁾	504.6
钙	<0.2	50% ⁽¹⁾	514.0
铁	<0.2	70% ⁽¹⁾	523.4
镁	<0.2	95% ⁽¹⁾	549.7
钒	<0.2		

注:1) 馏出物质量占原料油质量的比例。

作者简介:徐岩峰(1985—),男,河北石家庄人,中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司工程师,学士,主要从事润滑油加工工艺研究及产品开发工作。

E-mail:xyf0523@126.com

引用本文:徐岩峰,王启升,张翠贞.石蜡基润滑油装置催化剂级配方案评价[J].橡胶工业,2022,69(7):532-536.

Citation: XU Yanfeng, WANG Qisheng, ZHANG Cuizhen. Evaluation of catalyst grading scheme for paraffin base lubricating oil unit[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(7): 532-536.

该原料油的密度较小,硫含量和氮含量皆较低,凝点较高,具有典型的石蜡基油的特性。

1.2 工艺路线

润滑油基础油生产采用全加氢工艺,工艺路线见图1。A装填体系方案采用三段高压加氢工艺,B装填体系方案采用三段加氢工艺。

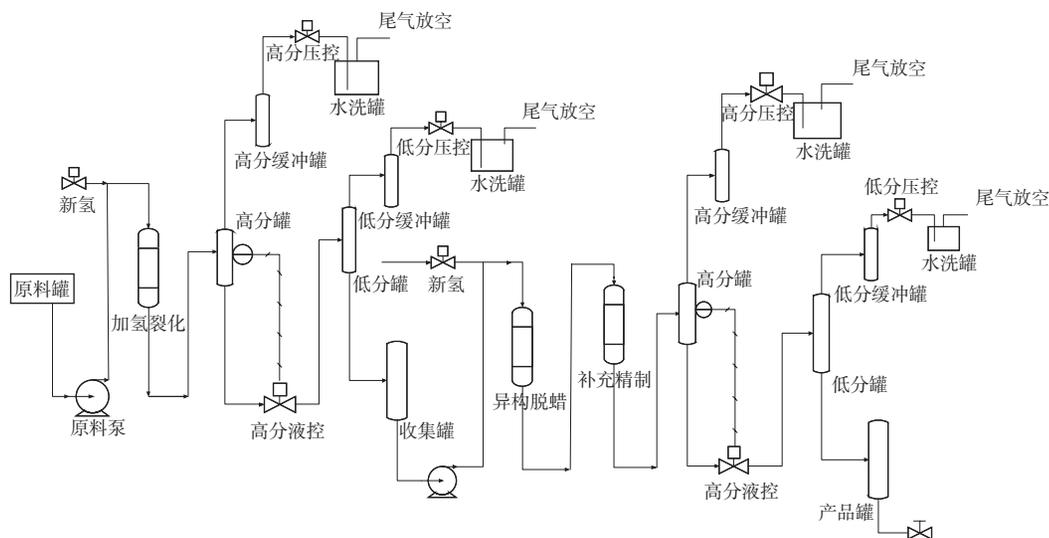


图1 工艺路线

Fig.1 Process route

2 结果与讨论

2.1 加氢裂化段试验

加氢裂化预处理不仅能脱除原料中的硫、氮和氧等非烃类化合物,以生产出满足后续进料要求的原料,还能将低粘度指数分子裂化或升级,提高油的粘温特性^[11]。本工作以减四线馏分油为原料,按照A和B装填体系方案进行加氢裂化段试验,对所得加氢生成油进行性质分析和馏分切割(结果见表2),制备后续异构脱蜡及补充精制进料油品(硫含量和氮含量均小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),其产品油收率对比见图2。

由表2和图2可知:同一种装填体系方案下,在其他反应条件固定的前提下,加氢裂化反应温度升高,加氢生成油的运动粘度、密度、硫含量及氮含量均降低,其原因是加氢裂化段进行了脱硫、脱氮、脱金属及其他脱杂质反应;加氢生成油的初馏点前移,馏程范围扩大。相比于B装填体系方案,A装填体系方案加氢裂化段在较高的反应空速下采用较低的反应温度可得到硫含量和氮含量均小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的加氢生成油,且A装填体系方案润

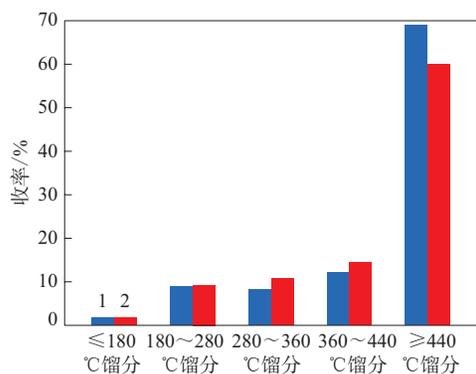
滑油基础油总馏分收率及重质润滑油基础油馏分($\geq 440 \text{ }^\circ\text{C}$)收率均较高,说明A装填体系方案加氢裂化段工艺较B装填体系方案更具有优势。

滑油基础油总馏分收率及重质润滑油基础油馏分($\geq 440 \text{ }^\circ\text{C}$)收率均较高,说明A装填体系方案加氢裂化段工艺较B装填体系方案更具有优势。

表2 加氢裂化条件对加氢生成油性质的影响
Tab.2 Effect of hydrocracking conditions on properties of hydrogenated oil

项 目	A装填体系方案 加氢裂化段		B装填体系方案 加氢裂化段	
	条件1	条件2	条件3	条件4
空速/ h^{-1}	1.05	1.05	0.89	0.89
反应温度/ $^\circ\text{C}$	400	405	402	407
运动粘度/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$				
80 $^\circ\text{C}$	10.57	8.95	9.42	7.01
100 $^\circ\text{C}$	6.70	5.67	6.20	4.79
折光率(20 $^\circ\text{C}$)	1.486 5	1.482 9	1.484 1	1.480 8
密度(20 $^\circ\text{C}$)/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.864 1	0.857 1	0.857 9	0.848 8
硫含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	3.50	1.20	4.80	1.10
氮含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	3.91	1.90	5.40	1.60
模拟馏程/ $^\circ\text{C}$				
初馏点	147	143	185	151
10% ^D	218	218	318	260
30% ^D	344	344	459	424
50% ^D	448	448	492	484
70% ^D	494	494	510	506
95% ^D	534	534	541	541

注:同表1。



1—A装填体系方案(加氢裂化反应温度405 °C); 2—B装填体系方案(加氢裂化反应温度407 °C)。

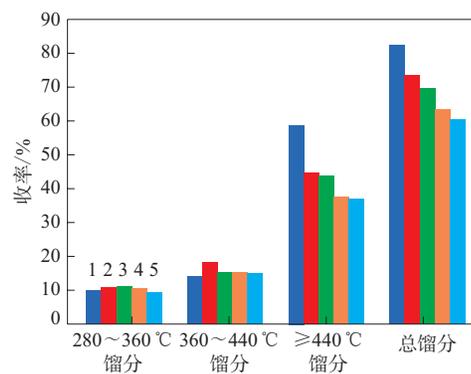
图2 两种装填体系方案产品油收率对比

Fig. 2 Comparison of production oil yields between two loading system schemes

2.2 异构脱蜡及补充精制段试验

相对于传统生产工艺,采用加氢异构脱蜡法生产的润滑油基础油具有较高的链烷烃含量、较高的粘度指数和优异的低温流动性^[12],产品收率较高^[13]。分别在上述A和B装填体系方案(加氢裂化反应温度分别为405和407 °C)下进行样品反应条件放大试验及后续异构脱蜡及补充精制试验。不同反应温度下产品油收率见图3,产品油性质见表3和4,其中基温为基准反应温度的简称。

由图3可知,随着反应温度的升高,润滑油基础油总馏分收率及重质润滑油基础油馏分收率



异构脱蜡/补充精制反应温度(装填体系方案): 1—基温/基温(A); 2—(基温+5 °C)/基温(A); 3—(基温+10 °C)/基温(A); 4—(基温+5 °C)/基温(B); 5—(基温+10 °C)/基温(B)。

图3 不同反应温度下产品油收率对比

Fig. 3 Comparison of production oil yields at different reaction temperatures

(≥440 °C)均下降。

≥440 °C馏分段油品倾点是润滑油基础油的重要指标,也是异构脱蜡催化剂的重点评定指标。试验结果表明:在A装填体系方案下,当异构脱蜡反应温度由基温升至基温+5 °C时,≥440 °C馏分段油品倾点由15 °C降至-12 °C,变化明显,表明此温度为异构脱蜡催化剂活性反应温度。在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+5 °C)/基温及(基温+10 °C)/基温条件下,≥440 °C馏分段油品倾点均能满足Q/SY 44—2009《通用润滑油基础油》要求。

表3 A装填体系方案产品油性质

Tab. 3 Product oil properties of A loading system schemes

项 目	异构脱蜡/补充精制反应温度					
	(基温+5 °C)/基温			(基温+10 °C)/基温		
馏分段/°C	280~360	360~440	≥440	280~360	360~440	≥440
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)						
40 °C	8.28	29.30	73.79	7.51	23.16	77.45
100 °C	2.29	5.19	10.06	2.15	4.38	10.10
粘度指数	81	107	119	80	94	112
折光率(20 °C)	1.463 4	1.468 8	1.470 9	1.461 7	1.467 8	1.471 7
密度(20 °C)/(Mg·m ⁻³)	844.3	853.0	855.4	840.6	851.5	856.2
倾点/°C	-51	-33	-12	<-51	-51	-21
开口闪点/°C	142 ¹⁾		270	142 ¹⁾		265
赛波特色号	>+30	>+30	>+30	>+30	>+30	>+30
碳型分布 ²⁾ /%			99.27			99.30
C _A	0	0	0	0	0	0
C _P	59.5	67.0	74.5	59.6	65.8	74.7
C _N	40.5	33.0	25.5	40.4	34.2	25.3
氧化安定性时间(旋转氧氮,150 °C)/min	402	358	412	410	355	315
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0

注:1) 闭口闪点;2) C_A, C_P, C_N分别为芳烃、链烷烃和环烷烃的碳原子数占总碳原子数的比例。

表4 B装填体系方案产品油性质
Tab. 4 Product oil properties of B loading system schemes

项 目	异构脱蜡/补充精制反应温度					
	(基温+5℃)/基温			(基温+10℃)/基温		
馏分段/℃	280~360	360~440	≥440	280~360	360~440	≥440
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)						
40℃	6.96	24.57	67.63	6.73	24.01	67.90
100℃	2.03	4.49	9.25	2.15	4.53	9.19
粘度指数	130	90	114	128	101	112
折光率(20℃)	1.467 2	1.470 5	1.472 1	1.468 5	1.471 0	1.472 1
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	851.5	854.1	854.3	853.9	855.1	854.3
倾点/℃	<-51	-48	-15	<-51	-48	-18
闪点/℃			262			260
赛波特色号	>+30	>+30	>+30	>+30	>+30	>+30
碳型分布 ¹⁾ /%			99.68			99.70
C _A	1.3	0	0	2.3	0	0
C _P	53.6	66.8	76.0	52.0	66.3	76.0
C _N	45.1	33.2	24.0	45.7	33.7	24.0
氧化安定性时间(旋转氧氮,150℃)/min	398	350	303	402	365	310
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0

注:1)同表3的2)。

由表3和4还可以看出:(1)在A装填体系方案下,在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+5℃)/基温及(基温+10℃)/基温的条件下,≥440℃馏分段收率分别为45.14%和44.10%,可得到粘度指数分别为119和112、倾点分别为-12和-21℃、氧化安定性时间分别为412和315 min的10cst润滑油基础油;(2)在A装填体系方案下,在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+5℃)/基温的条件下,280~360℃馏分可作为变压器油基础油,360~440℃馏分可作为5cst润滑油基础油或石蜡基橡胶油;(3)在B装填体系方案下,在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+5℃)/基温及(基温+10℃)/基温的条件下,≥440℃馏分段收率分别为38.03%和37.17%,可得到粘度指数分别为114和112、倾点分别为-15和-18℃、氧化安定性时间分别为303和310 min的10cst润滑油基础油;(4)在B装填体系方案下,在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+5℃)/基温条件下,280~360℃馏分可作为变压器油基础油或2cst润滑油基础油,360~440℃馏分可作为石蜡基橡胶油;(5)在B装填体系方案下,在异构脱蜡/补充精制反应温度为(基温+10℃)/基温的条件下,280~360℃馏分可作为2cst润滑油基础油或变压器油基础油,360~440℃馏分可作为5cst润滑油基础油或石蜡基橡胶油。

3 结论

(1)A装填体系方案中加氢裂化段催化剂活性较高,可在较高的反应空速及较低的反应温度下得到硫含量和氮含量均小于2 mg·kg⁻¹的加氢生成油,且其加氢生成油的润滑油馏分收率较高。

(2)采用A装填体系方案(加氢裂化反应温度为405℃,异构脱蜡反应温度为基温+5℃)产品的360~440℃和≥440℃馏分能满足Q/SY 44—2009中5cst和10cst润滑油基础油的指标要求,5cst和10cst润滑油基础油的收率分别为17.96%和45.14%;280~360℃馏分无法满足2cst润滑油基础油的指标要求,但可满足变压器油基础油的指标要求。

(3)采用B装填体系方案(加氢裂化反应温度为407℃,异构脱蜡反应温度为基温+10℃)产品油的馏分能满足Q/SY—2009中润滑油基础油的指标要求,2cst,5cst和10cst润滑油基础油的收率分别为9.01%,14.56%和37.17%。

参考文献:

- [1] 裴文军. 润滑油基础油生产工艺的选择[J]. 炼油技术与工程, 2012,42(7):25-29.
PEI W J. Process selection for lube base oil production[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2012,42(7):25-29.
- [2] 刘洪波,梁国东. 润滑油基础油生产工艺的发展与质量的升级换

- 代[J]. 石油知识, 2017(3): 47-48.
- LIU H A, LIANG G D. Development of lube base oil production technology and upgrading of quality[J]. Petroleum Knowledge, 2017(3): 47-48.
- [3] 王启升. 石蜡基润滑油基础油高压加氢装置运行分析及改进建议[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(9): 27-31.
- WANG Q S. Operation analysis and countermeasures of high pressure hydrogenation unit for paraffinic lube base oil production[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2018, 49(9): 27-31.
- [4] 杨睿, 赵文博, 王珍, 等. 氟醚橡胶O形密封圈耐航空发动机润滑油性能的研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(1): 50-54.
- YANG R, ZHAO W B, WANG Z, et al. Study on aeroengine lubricating oil resistance of fluoroether elastomer O-ring seal[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(1): 50-54.
- [5] 张翠贞. 石蜡基减压渣油生产润滑油基础油的研究[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(9): 55-59.
- ZHANG C Z. Study on production of lube base oil from paraffin-base vacuum residue[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2020, 51(9): 55-59.
- [6] 韩明, 牛同治. 白油异构脱蜡技术在加氢装置上的应用[J]. 河南化工, 2021, 38(2): 36-38.
- HAN M, NIU T Z. Application of white oil isomeric dewaxing technology in hydrogenation unit[J]. Henan Chemical Industry, 2021, 38(2): 36-38.
- [7] 宁召宽, 孔珊珊. 润滑油基础油的生产工艺及发展趋势[J]. 炼油与化工, 2018, 29(4): 5-7.
- NING Z K, KONG S S. Production process and development of lubricant base oil[J]. Refining and Chemical Industry, 2018, 29(4): 5-7.
- [8] 薛卫国, 李建明, 周旭光, 等. 加氢异构基础油的氧化安定性研究[J]. 润滑油与燃料, 2010, 20(6): 16-21.
- XUE W G, LI J M, ZHOU X G, et al. Research on the oxidation stability of hydroisomerizing base stocks[J]. Lubes & Fuels, 2010, 20(6): 16-21.
- [9] 陈文艺, 邹凯, 王秀文, 等. 几种加氢润滑油基础油性质和组成研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(10): 94-98.
- CHEN W Y, ZOU K, WANG X W, et al. Correlation of properties and compositions of hydrotreated lube base oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2014, 45(10): 94-98.
- [10] 王会东. 加氢润滑油基础油光安定性研究进展[J]. 润滑油, 2002, 17(4): 6-10.
- WANG H D. Advance on light stability of hydrotreated lube base oil under ultraviolet radiation conditions[J]. Lubricating Oil, 2002, 17(4): 6-10.
- [11] 张向英, 顾善龙. 异构脱蜡装置运行问题分析及措施[J]. 石化技术, 2018, 25(4): 117.
- ZHANG X Y, GU S L. Analysis and measures of the operation of isomeric dewaxing unit[J]. Petrochemical Industry Technology, 2018, 25(4): 117.
- [12] 郑修新, 蒋志魁, 孙国方, 等. 润滑油异构脱蜡及补充精制催化剂制备及工业侧线研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(7): 82-87.
- ZHENG X X, JIANG Z K, SUN G F, et al. Study on preparation and industrial side line experiment of isodewaxing and hydrofinishing catalysts for lube base oil[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(7): 82-87.
- [13] 邵振福, 张大伟, 程虹. 国内外润滑油加氢异构脱蜡技术对比分析[J]. 辽宁化工, 2015, 44(5): 560-562.
- SHAO Z F, ZHANG D W, CHENG H. Comparison and analysis of lubricating oil hydrogenation isomerization dewaxing technologies at home and abroad[J]. Liaoning Chemical Industry, 2015, 44(5): 560-562.

收稿日期: 2022-03-16

Evaluation of Catalyst Grading Scheme for Paraffin Base Lubricating Oil Unit

XU Yanfeng¹, WANG Qisheng², ZHANG Cuizhen¹

[1. CNOOC(Qingdao) Heavy Oil Processing Engineering Research Center, Qingdao 266500, China; 2. CNOOC(Taizhou) Petrochemical Co., Ltd, Taizhou 225300, China]

Abstract: The feasibility of producing high-quality lubricating base oil with two catalyst schemes was evaluated by using a pilot plant and minus fourth-line distillate oil as raw material. The results showed that, by using catalyst scheme A of three-stage high-pressure hydrogenation process, 5cst and 10cst lubricating base oils which met the index requirements of Q/SY 44—2009 were obtained under the selected conditions, their yields were 17.96% and 45.14%, respectively, but the 280~360 °C fraction could not meet the index requirements of 2sct lubricating base oil, and it could be used as the base oil for transformer oil. By using catalyst scheme B of three-stage hydrogenation process, the obtained lubricating base oils met the index requirements, and under the selected conditions, the yields of 2cst, 5cst and 10cst lubricating base oil were 9.01%, 14.56% and 37.17%, respectively.

Key words: lubricating base oil; minus fourth-line distillate oil; hydrogenation process; catalyzer; fraction; yield