

# 常二线 and 减三线馏分油综合加工的可行性研究

张海洪\*, 田义斌, 马莉莉, 辛靖, 侯章贵

(中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209)

**摘要:**以中海油环烷基常二线和减三线馏分油及其混合油作为原料,通过高压加氢处理、糠醛精制组合工艺制备变压器油和环保橡胶油。结果表明,常二线馏分油单独进料,通过单段高压加氢处理工艺可得到满足 GB 2536—2011 的变压器油。减三线馏分油单独进料,通过单段高压加氢处理工艺可直接生产  $C_A$  为 10% 的环保橡胶油。2 种馏分油混合进料,通过高压加氢处理和糠醛精制组合工艺可生产  $C_A$  超过 25% 的高芳环保橡胶油,生产的变压器油  $C_A$  较高,与深度精制石蜡基变压器油调和可得到满足 GB 2536—2011 的变压器油。2 种馏分油混合进料可避免因原料切换产生过渡油,充分释放加工能力,提高装置利用率。

**关键词:**常二线馏分油;减三线馏分油;综合加工;变压器油;橡胶油

中图分类号:TE624.431

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0202-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.044

## Feasibility research on comprehensive processing of atmospheric 2<sup>#</sup> line and vacuum 3<sup>#</sup> line distillates

ZHANG Hai-hong\*, TIAN Yi-bin, MA Li-li, XIN Jing, HOU Zhang-gui

(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

**Abstract:** The transformer oil and environmental friendly oil both with high  $C_A$  value can be produced via high pressure hydrogenation combining with furfural refining process by using CNOOC-made naphthenic atmospheric 2<sup>#</sup> line and vacuum 3<sup>#</sup> line distillates as raw materials. It is found from the research results that atmospheric 2<sup>#</sup> line distillate alone can be processed by single stage high pressure hydrogenation method into transformer oil than can meet GB 2536—2011, vacuum 3<sup>#</sup> line distillate alone can be processed by single stage high pressure hydrogenation method to produce environmental friendly rubber oil with a  $C_A$  value of 10%. The high aromatic hydrocarbons-containing environmental friendly rubber oil with a  $C_A$  value more than 25% can be produced by the combined process with hydrogenation and furfural refining, using mixed atmospheric 2<sup>#</sup> line and vacuum 3<sup>#</sup> line distillate as raw materials. The combined process with mixed distillates fed can produce transformer oil with high  $C_A$  value, which can be blended with deep refining paraffin-based transformer oil to meet GB 2536—2011 standard. The mixed distillate feed can avoid the production of transition oil caused by raw material switching, utilize fully the processing capacity and improve the utilization rate of facility.

**Key words:** atmospheric 2<sup>#</sup> line distillate; vacuum 3<sup>#</sup> line distillate; comprehensive processing; transformer oil; rubber oil

随着国民经济的高速发展,输变电路日益增加及农村电网的不断增容扩建,与之配套的变压器油需求量也呈逐年增加趋势。变压器油起到绝缘、散热冷却、信息载体和消弧作用。目前常见的变压器油生产工艺主要是加氢脱酸-糠醛精制-白土补充精制组合工艺和加氢工艺,2 种工艺各有利弊,随着环保等法规日趋严格,加氢工艺成为近几年研究的热点<sup>[1-5]</sup>。

从 2010 年开始,欧盟实施的《关于化学品注册、评估、授权和限制》法规( REACH 法规)及其附件指令 2005/69/EC 中明确规定,橡胶填充油中如果含有苯并(a)芘(BaP)、苯并(e)芘(BeP)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(CHR)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(j)蒽

蒽(BjF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、二苯并(a,h)蒽(DBA)8 种稠环芳烃(简称 PAHs)质量浓度大于 10  $\mu\text{g/g}$  或其中苯并 a 芘(BaP)质量浓度大于 1  $\mu\text{g/g}$  将不得直接投放市场或用于轮胎及其部件的制造。中国石油克拉玛依石化公司采用高压加氢工艺主要生产芳碳原子数( $C_A$ )为 10.0% 左右的环保橡胶油,年销量超过万吨<sup>[6-12]</sup>。

渤海湾沿线,中海油拥有丰富的环烷基原油资源,如绥中 36-1,锦州 9-3,秦皇岛 32-6 等原油,其常二线馏分油是合适的变压器油原料,减三线馏分油通过适当的加工工艺可以得到环保橡胶油<sup>[13-19]</sup>。目前炼厂一般采用单独进料的加工方案,频繁更换原料油存在着过渡油样处理困难、装置频繁开停工、

收稿日期:2018-01-03;修回日期:2018-06-05

作者简介:张海洪(1984-),硕士,工程师,主要从事润滑油产品的开发与工艺研究工作,通讯联系人,zhanghh3@cnooc.com.cn。

加工周期短等问题,综合经济效益不高。本研究以中海油环烷基常二线馏分油和减三线馏分油为原料,分别考察单独进料和混合进料生产变压器油、橡胶油的加工工艺,并对综合加工的方案进行可行性研究。

## 1 实验过程

### 1.1 原料性质

试验采用中海油环烷基常二线馏分油和减三线馏分油为原料进行工艺研究。2种原料均取自中海油某炼厂常减压装置,典型性质如表1。由表1数据可知,常二线馏分油和减三线馏分油芳烃和环烷烃含量较高,是典型的环烷基原油的馏分油,适宜生产环烷基变压器油和环保橡胶油。

表1 常二线和减三线馏分油典型性质

原料	常二线馏分	减三线馏分
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10.11	656.7
运动黏度(100℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2.42	20.99
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.9025	0.9453
折光(20℃)	1.5003	1.5235
倾点/℃	-51	—
闪点/℃	145(闭口闪点)	250(开口闪点)
PCA	<1	8.1
碳型分布/%		
C <sub>A</sub>	19.1	20.3
C <sub>P</sub>	37.7	33.1
C <sub>N</sub>	43.2	46.6
馏程/℃	常压馏程	减压馏程
10%	308	454
50%	330	466
90%	348	484

(上接第201页)

### 参考文献

- [1] 顾林玲,韩思美,万春香.吡唑酰胺类杀菌剂-氟唑菌苯胺[J].现代农药,2013,12(2):44-46.
- [2] 刘婷,田辉凯,童益利,等.吡唑甲酰胺类农药的研究进展[J].现代农药,2009,8(6):6-12.
- [3] 李则凯,杨一芬,杨玉刚,等.新型吡唑甲酰胺类杀菌剂研究进展[J].世界农药,2007,23(4):14-19.
- [4] Syngenta Participations A G. Process for the production of pyrazoles;EP,1997808A1[P].2008-03-12.
- [5] MC 鲍登,BD 戈特,DA 杰克逊.制备吡唑的方法:CN,20088002057.4[P].2010-03-31.
- [6] 沃尔夫B,迈瓦尔德V,克拉迪恩M,等.制备1,3,4-取代吡唑

加氢中试试验采用迈瑞尔(上海)公司建造的200 mL固定床中试加氢试验装置,糠醛精制中试试验采用施博达公司建造的1 kg/h糠醛抽提试验装置。

### 1.2 工艺路线

常二线馏分油经过高压加氢工艺饱和芳烃,得到变压器油基础油;减三线馏分油经过高压加氢工艺,脱除多环芳烃,得到环保橡胶油。常二线和减三线馏分油混合进料,经过高压加氢工艺饱和芳烃,经过切割分馏,分馏出的轻组分经过调和工艺得到性能优异的变压器油,分馏出的重组分经过糠醛精制工艺,浓缩芳烃得到高芳烃含量的环保轮胎油。工艺路线如图1~图3所示。

环烷基常二线馏分油 → 高压加氢处理 → 变压器油基础油

图1 常二线馏分油加工工艺示意图

环烷基减三线馏分油 → 高压加氢处理 → 环保橡胶油

图2 减三线馏分油加工工艺示意图

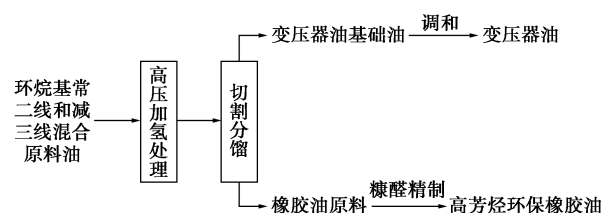


图3 综合加工工艺示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 常二线馏分油高压加氢试验

本试验选择市售加氢处理催化剂,试验过程采

化合物的方法:CN,200980116288-6[P].2009-05-04.

- [7] Maywald V F.Process for preparing alky 2-alkoxymethylene-4,4-difluoro-3-oxobutyrate;WO,2009106619A1[P].2009-02-27.
- [8] 李利锋,徐广宇,赵东江,等.3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-羧酸的合成研究[J].精细化工中间体,2013,43(6):17-19.
- [9] 蔡国荣,李功勇,李文强,等.3-二氟甲基吡唑-4-羧酸和3-三氟甲基吡唑-4-羧酸的制备方法:CN,102718712B[P].2015-04-29.
- [10] 吴克崇,吴贯中,谭成侠,等.一种3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-羧酸的制备方法:CN,104163800A[P].2014-11-26.
- [11] 马珺,周大焱,杨志坤.3-二氟甲基-1-甲基吡唑-4-甲酸酯的合成[J].化工生产与技术,2015,(4):23-24.
- [12] 窦倩倩.1-甲基-3-三氟甲基-4-吡唑甲酸的合成[J].高校化学工程学报,2012,26(3):470-474.■

用氢气一次通过工艺,经过条件试验得到优化后的反应条件,在该反应条件下产品主要性质见表 2。由表 2 数据可知,在适宜的反应条件下,常二线馏分油采用高压加氢处理工艺可得到性质满足 GB 2536—2011 要求的变压器油产品,产品收率达到 90.5%,副产品较少。

表 2 变压器油典型性质

分析项目	变压器油	GB 2536—2011
收率/%	90.5	—
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10.27	≤12
倾点/℃	-46	≤-40
闪点(闭口)/℃	142	≥135
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8866	≤0.8950
碳型分布/%		
$C_A$	4.2	无要求
析气性/(μL·min <sup>-1</sup> )	+21.5	无要求
水含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	23	≤30
介质损耗因数(90℃)	0.0008	≤0.005
酸值/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.008	≤0.01
击穿电压(未处理)/kV	48	≥30
界面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	44	≥40
氧化安定性		
酸值/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.5	≤1.2
油泥/%	0.2	≤0.8

## 2.2 减三线馏分油高压加氢试验

本试验选择市售加氢处理催化剂(同 2.1 所用催化剂),试验过程采用氢气一次通过工艺,经过条件试验得到优化后的反应条件,在该反应条件下产品主要性质见表 3。由表 3 数据可知,在适宜的反应条件下,减三线馏分油采用高压加氢处理工艺可直接生产  $C_A$  为 12.0% 左右的环保橡胶油。

表 3 环保橡胶油典型性质

项目	环保橡胶油	REACH 法规
运动黏度(100℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	18.47	—
碳型分布/%		
$C_A$	10.2	—
$w(\text{BaP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	<0.5	≤1
$w(\text{PAHs})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.8	≤10
凝点/℃	-9	—
闪点(开口)/℃	251	—
酸值/(mg·g <sup>-1</sup> )	<0.03	—

## 2.3 常二线和减三线混合馏分油综合加工试验

石油中的芳烃大体可以分为 4 种类型:单环芳烃、双环芳烃、三环芳烃和多环芳烃。其中多环芳烃主要存在于>350℃的馏分中。在加氢处理过程中,从几种芳烃极性来说,多环芳烃极性最强,优先和催化剂表面的活性中心接触<sup>[20]</sup>;从反应动力学上说,多环芳烃很快加氢生产多环环烷芳烃,其中的环烷环芳烃较易开环,继而发生异构化、断侧链等反应。分子中含有 2 个芳环以上的多环芳烃,其加氢饱和和开环断侧链反应都较易进行(相对速率常数为 1~2);含单芳烃的多环化合物,苯环加氢较慢(相对速率常数只有 0.1),其饱和环的开环和断侧链的反应仍然较快(相对速率常数大于 1),但单环环烷环较难开环(相对速率常数为 0.2)。在多环芳烃体系中不同芳环的局部共振能或芳香度不同,在多环芳烃分子中芳香度越低的环加氢反应的活性越高<sup>[21]</sup>。所以,针对常二线 and 减三线馏分,由于多环芳烃主要存在于减三线馏分中,优先反应。本试验选择市售加氢处理催化剂(同 2.1 所用催化剂),试验过程采用氢气一次通过工艺,经过条件试验得到优化后的反应条件,在该反应条件下产品主要性质见表 4。

表 4 变压器油和橡胶油典型性质

项目	变压器油	橡胶油
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	9.91	—
运动黏度(100℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2.36	18.01
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8950	0.9267
折光(20℃)	1.4919	1.5084
碳型分布/%		
$C_A$	12.3	11.6

上述工艺制备的变压器油  $C_A$  较高,氧化安定性较差,对油泥和氢气有极强溶解能力。深度加氢石蜡基变压器油具有黏度指数高、密度小、基本不含芳烃、对油泥和氢气溶解能力差、闭口闪点高等特点,以一定比例将上述工艺制备的变压器油和深度加氢石蜡基变压器油调和可得到满足 GB 2536—2011 的变压器油产品。调和产品性质如表 5 所示。

表 5 调和变压器油产品典型性质

项目	调和变压器油	GB 2536—2011
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	9.27	≤12
闪点(闭口)/℃	144	≥135
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8739	≤0.8950
折光(20℃)	1.4789	无要求

续表

项目	调和变压器油	GB 2536—2011
碳型分布/%		
$C_A$	4.6	无要求
水含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	20	$\leq 30$
击穿电压/kV	41	$\geq 30$
介质损耗因数(90℃)	0.0014	$\leq 0.005$
析气性/ $(\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	+7.6	无要求
酸值/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.007	$\leq 0.01$
氧化安定性		
酸值/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.6	$\leq 1.2$
油泥/%	0.4	$\leq 0.8$

将上述工艺制备的橡胶油经过糠醛精制工序分离成富含芳烃的抽出油和少芳烃的抽余油,抽出油即为高芳环保橡胶油。高芳环保橡胶油性质如表6所示。生成油 BaP 含量很低,PAHs 质量浓度均小于  $10 \mu\text{g}/\text{g}$ ,且开口闪点较高。采用高压加氢精制—糠醛精制组合工艺生产的高芳烃环保橡胶油  $C_A$  超过 25%。

表6 高芳环保橡胶油典型性质

项目	高芳环保橡胶油
运动黏度(100℃)/ $(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	30.43
碳型分布/%	
$C_A$	27.5
$C_N$	37.0
$w(\text{BaP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	<0.5
$w(\text{PAHs})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	4.2
倾点/℃	9
硫含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	800
氮含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	2600
闪点(开口)/℃	248

### 3 结论

(1)以中海油环烷基常二线馏分油为原料,经过高压加氢工艺,可生产满足 GB 2536—2011 标准的变压器油。

(2)以中海油环烷基减三线馏分油为原料,经过高压加氢工艺,可生产满足符合欧盟环保指令要求的环保橡胶油。

(3)以中海油环烷基常二线和减三线馏分油混合油为原料,经高压加氢、糠醛精制、调和工艺可以

生产出性能满足要求的变压器油和高芳环保橡胶油。

(4)相比单独进料,混合进料的加工方案可避免装置频繁开停工,操作灵活,提高装置综合利用率,具有一定的经济效益。

### 参考文献

- [1] 付玉娥.中国变压器油市场研究[C].2010 大连润滑油技术经济论坛论文集,2010:9-12.
- [2] 于会民,马书杰,张琦,等.变压器油烃组成及添加剂与其介电常数、介质损耗因数和电阻率的关联性研究[J].变压器,2013,50(2):35-39.
- [3] 张海洪,张翠侦,郭莎莎,等.环烷基馏分油加氢工艺生产变压器油的研究[J].山东化工,2013,42(8):20-22.
- [4] 张琦,马书杰,于会民,等.变压器油碳型组成对氧化安定性的影响[J].石油炼制与化工,2015,46(12):73-76.
- [5] 马书杰,张玲俊,杨俊杰,等.高压加氢基础油为什么不适于生产变压器油[J].变压器,2006,43(6):17-22.
- [6] 于恩强,付玉娥,马景光,等.国内环保轮胎橡胶油产品与市场现状[J].润滑油,2012,27(1):12-17.
- [7] 付玉娥,于恩强,商希红,等.环保橡胶油的研究开发及工业化[J].润滑油,2011,26(5):7-11.
- [8] 田义斌,张翠侦,马莉莉,等.环烷基减三线馏分油生产环保橡胶油工艺研究[J].石油炼制与化工,2017,48(6):69-73.
- [9] 付玉娥,于恩强,商希红,等.环保橡胶油的研究开发及工业化[J].润滑油,2011,(5):7-11.
- [10] 郭新军.环保橡胶油的开发及应用[J].轮胎工业,2013,33(2):73-77.
- [11] 熊良钜,吕贞,刘亚娟,等.溶剂萃取脱除橡胶油中多环芳烃试验探讨[J].润滑油,2011,26(1):56-60.
- [12] 马书杰,马丙水,杨建湘.欧盟环保指令对轮胎橡胶油产品的影响及对策研究[J].润滑油,2009,24(2):6-9.
- [13] 刘枫林,徐魏.石蜡基和环烷基变压器油的性能比较[J].变压器,2004,41(7):6-8.
- [14] 郭春梅,马书杰,张玲俊,等.降凝剂对变压器油性能影响的研究[J].变压器,2009,46(3):31-33.
- [15] 张琦,马书杰,王会娟,等.变压器油腐蚀性硫不同试验方法的对比[J].石油炼制与化工,2011,42(8):88-92.
- [16] 郭春梅,马书杰,王会娟,等.变压器油基础油在低热下析出气体性能的研究[J].石油炼制与化工,2012,43(10):77-81.
- [17] 王会娟,马书杰,于会民,等.变压器油产气特性与其氧化安定性的关联性研究[J].绝缘材料,2016,49(1):20-24.
- [18] 于会民,马书杰,张琦,等.变压器油烃组成及添加剂与其介电常数、介质损耗因数和电阻率的关联性研究[J].变压器,2013,50(2):35-39.
- [19] 王会娟,于会民,马书杰,等.不同饱和烃对变压器油性能的影响[J].石油炼制与化工,2017(9):69-74.
- [20] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2001.
- [21] 韩崇仁.加氢裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2009.■