

# 润滑油基础油制备食品级白油、 聚苯乙烯白油的可行性研究

许海龙\*, 张翠贞, 朱玉龙

(中海油炼化化工科学研究院, 山东 青岛 266500)

**摘要:**以中海油自产石蜡基及环烷基润滑油基础油为原料,采用某市售贵金属加氢精制催化剂,开展了通过加氢精制及调合工艺制备食品级白油、聚苯乙烯(PS)专用白油产品的可行性研究。结果表明,分别以250N、500N为原料,在氢分压15.0 MPa、反应温度200℃、空速1.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比500:1的条件下,可得到关键指标合格的3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>食品级白油;以10<sup>#</sup>环烷基基础油为原料,在氢分压15.0 MPa、反应温度240℃、体积空速0.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比500:1的条件下,得到的4<sup>#</sup>精制白油5%蒸馏点碳数较小,无法作为4<sup>#</sup>食品级白油使用;PS白油适宜的3<sup>#</sup>石蜡基食品级白油与4<sup>#</sup>环烷基精制白油调合比例处于7/3~6/4之间,当调合比例为23/12时,可以得到各项性质均满足指标要求的PS白油产品。

**关键词:**润滑油基础油;加氢精制;食品级白油;调合;聚苯乙烯白油

中图分类号:TQ050.4+6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0251-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.047

## Feasibility study on preparation of food-grade white oil and polystyrene white oil from lubricant base oil

XU Hai-long\*, ZHANG Cui-zhen, ZHU Yu-long

(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** Using paraffin-derived lubricant base oil and naphthenic-derived lubricant base oil produced by CNOOC Limited as raw materials, and employing a commercial precious metal hydrofining catalyst, the feasibility study is performed on preparing food-grade white oil and polystyrene white oil products through hydrofining and blending processes. Results indicate that 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup> food-grade white oil with qualified key indexes can be obtained when 250N and 500N paraffin-derived lubricant base oil are respectively used as raw materials, partial pressure of hydrogen is 15.0 MPa, reaction temperature is at 200℃, space velocity is 1.0 h<sup>-1</sup>, and the volume ratio of hydrogen to oil is 500:1. The 4<sup>#</sup> refined white oil product can be obtained when 10<sup>#</sup> naphthenic-derived lubricant base oil is used as raw material, partial pressure of hydrogen is 15.0 MPa, reaction temperature is at 240℃, space velocity is 0.5 h<sup>-1</sup> and the volume ratio of hydrogen to oil is 500:1. However, the 4<sup>#</sup> refined white oil product cannot be used as 4<sup>#</sup> food-grade white oil because it has a small carbon number at 5% distillation point. As 3<sup>#</sup> paraffin-derived food-grade white oil is blended with 4<sup>#</sup> naphthenic-derived refined white oil at a ratio between 7/3~6/4, polystyrene white oil can be obtained. Furthermore, as the blending ratio is 23/12, polystyrene white oil with various properties meeting the indexes requirements can be obtained.

**Key words:** lubricating base oil; hydrofining; food-grade white oil; blending; polystyrene white oil

白油是经超深度精制脱除芳烃、氧、硫和氮等杂质而得到的无色、无味、无腐蚀性的特种矿物油品<sup>[1]</sup>。食品级白油作为使用范围非常广泛的石油产品,多用于粮油加工、蔬菜、乳制品加工等食品工业加工设备的润滑,也适用于食品上光及药用基础油,手术器械、制药器械的润滑等<sup>[2]</sup>。其对芳烃含量、颜色、闪点等指标要求较高,目前主要通过高压加氢精制的方式制得。

聚苯乙烯专用白油(简称“PS白油”)主要用在聚苯乙烯生产工艺中。聚苯乙烯分子质量较高,在加工过程中需要采取一定的措施以降低机械磨损、能量消耗及熔体黏度,目前最有效的途径是使用性

能优异的润滑剂-PS白油。PS白油的加入可提高熔体流动性,降低熔体对机器零部件的黏附,还可以起到促进熔融、防黏连、防静电、改善色泽和抗冲击效果的作用<sup>[3]</sup>。因聚苯乙烯塑料常与人体接触或作为食品相关产品的原料,如食品包装盒、餐具、家用电器等,要求PS白油具有芳烃含量极低、光热稳定性好、赛波特颜色大于+30等特点。另一方面,为了防止在应用过程中润滑剂从聚苯乙烯塑料中析出,要求PS白油与聚苯乙烯有很好的相容性。根据相似相容原理,白矿物油中宜含有高比例的环烷烃,少含链烷烃。同时,聚苯乙烯塑料广泛用于家用电器、电子产品的外壳中,因此要求其具有优秀的耐

收稿日期:2020-03-24;修回日期:2020-11-26

基金项目:中国海洋石油集团公司级科研项目(CNOOC-KJ 125 ZDXM 17 YQ 007YQ 2014)

作者简介:许海龙(1989-),男,硕士,工程师,研究方向为润滑油加氢工艺及产品开发,通讯联系人,xuhl20@cnooc.com.cn。

黄变性能,即要求 PS 白油具有优异的光热稳定性<sup>[4]</sup>。此外,PS 白油还应具有无味、无臭、开口闪点高、低温流动性好等特点。

PS 白油很高的质量要求对原料和加工工艺提出了巨大的挑战。为满足 PS 白油极低芳烃含量和相容性的要求,完全采用环烷基油来生产,将面临 5%点碳数低、馏出量偏高的问题;完全以石蜡基油为原料,又将存在低芳烃含量下环烷烃含量偏低的问题,而通过石蜡基和环烷基白油调合制备 PS 白油具备一定的可行性<sup>[5]</sup>。

中海油目前高品质润滑油基础油产量约为 100 万 t/a,其中环烷基基础油 20 万 t/a,石蜡基基础油 80 万 t/a。以上述中海油高压加氢装置的石蜡基和环烷基润滑油基础油为原料,通过加氢精制、调合工艺开发满足标准要求的食品级白油、PS 白油意义重大。

## 1 试验部分

### 1.1 原料油

以中海油某炼厂生产的石蜡基基础油(250N、500N)及 10<sup>#</sup>环烷基基础油为原料油,相关性质如表 1 所示。

表 1 原料油性质

分析项目	250N	500N	10 <sup>#</sup> 环烷基基础油
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8571	0.8592	0.9065
折光率(20℃)	1.4715	1.4736	1.4918
100℃运动黏度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	7.53	10.11	10.00
40℃运动黏度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	50.16	83.50	122.35
黏度指数/VI	113	101	40
碳型分布/%			
C <sub>A</sub>	0	0	0
C <sub>P</sub>	69.5	73.1	46.4
C <sub>N</sub>	30.5	26.9	53.6
倾点/℃	-30	-24	-24
硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	<0.5	<0.5	<0.5
氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	<0.5	<0.5	<0.5
赛波特颜色/号	>+30	>+30	>+30
固态石蜡	通过	通过	通过
易炭化物	不通过	不通过	不通过
5%蒸馏点碳数	24	25	21
直接法紫外吸光度			
275 nm	1.11	2.73	10.00
295 nm	0.20	0.96	2.00
300 nm	0.20	0.96	1.80

由表 1 数据可以看出,3 种原料油倾点、硫含量、氮含量、颜色等性质均较为优异,但易炭化物不通过,紫外吸光度偏高,说明原料油中还存在部分芳烃,需要通过加氢工艺进行脱除;同时 10<sup>#</sup>环烷基基础油 5%蒸馏点碳数较小。

### 1.2 催化剂

本试验采用某市售贵金属加氢精制催化剂,部分理化性质见表 2。催化剂装填量为 300 mL,因原料芳烃含量较低,反应放热较少,催化剂没有采用稀释装填。

表 2 催化剂理化性质

分析项目	指标
物理性质	
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	≥250
孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	≥0.6
压碎强度/(N·mm <sup>-1</sup> )	≥10
外观	三叶草形
当量直径/mm	1.4
参考堆比/(t·m <sup>-3</sup> )	0.50
化学组成(质量分数)/%	
Pd	≥0.2
Pt	≥0.2

### 1.3 试验装置

本试验采用高压加氢中试装置,装置流程如图 1 所示。

### 1.4 试验方法

以 250N、500N、10<sup>#</sup>环烷基基础油为原料,通过加氢精制分别考察制备 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>食品级白油的可行性,并筛选出合适的 PS 白油调合组分;调合制备满足指标要求的 PS 白油产品。

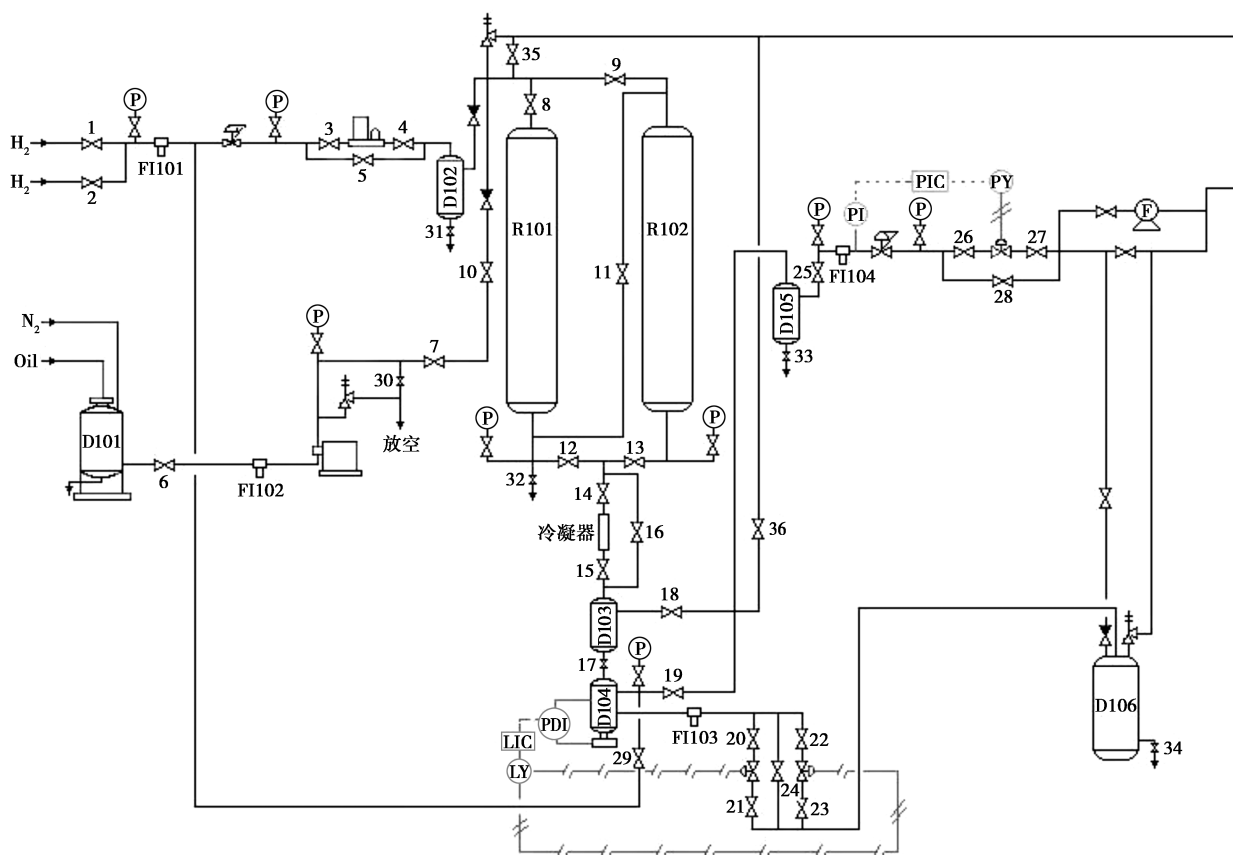
## 2 试验结果与讨论

### 2.1 润滑油基础油加氢精制制备食品级白油的可行性研究

以 250N、500N、10<sup>#</sup>环烷基基础油为原料,通过加氢精制,考察制备 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>食品级白油的可行性。

#### 2.1.1 250N 制备 3<sup>#</sup>石蜡基食品级白油的可行性研究

以 250N 基础油为原料,通过加氢工艺,开展制备 3<sup>#</sup>食品级白油的可行性研究。固定的操作条件为:氢分压 15.0 MPa,氢油体积比 500:1,相关数据见表 3。



D101—原料罐;D102—缓冲罐;D103—高压分离罐 1;D104—高压分离罐 2;D105—油气分离罐;  
D106—产品罐;R101—反应器 1;R102—反应器 2

图1 加氢试验装置流程

表3 250N 加氢精制试验数据

分析项目	S3-1	S3-2	S3-3	S3-4	S3-5	指标要求
反应温度/℃	220	220	220	210	200	—
体积空速/h <sup>-1</sup>	0.5	0.8	1.0	1.0	1.0	—
装置液收/%	99.9	99.8	99.8	99.8	99.7	—
100℃运动黏度/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	7.53	7.54	7.51	7.50	7.48	7.0~8.5
40℃运动黏度/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	47.52	48.01	48.54	49.11	49.98	—
紫外吸光度						
275 nm	0.15	0.22	0.49	0.55	0.59	≤1.6
295 nm	0.02	0.03	0.07	0.07	0.07	≤0.2
300 nm	0.02	0.03	0.07	0.07	0.07	≤0.15
易炭化物	通过	通过	通过	通过	通过	通过
5%蒸馏点碳数	21	21	22	23	24	≥22
碳型分布/%						
C <sub>A</sub>	0	0	0	0	0	—
C <sub>N</sub>	21.8	22.3	24.7	26.1	27.2	—
C <sub>P</sub>	78.2	77.7	75.3	73.9	72.8	—

由表3可知,随着反应温度的升高和空速的减小,加氢生成油紫外吸光度、C<sub>N</sub>值逐渐减小,芳烃及环烷烃含量呈下降趋势。虽然芳烃饱和及环烷烃开环反应同时受反应热力学和动力学影响,但是当反应温度较低时,反应动力学起主要作用。因此,在该中低温加氢反应中,随着反应温度的升高,反应速度逐渐加快,动态平衡向右移动,芳烃饱和及开环反应的转化率升高;同时,随着空速降低,原料油与催化剂接触时间增加,原料油在催化剂床层中的停留时间延长,其中的芳烃及环烷烃组分能够有足够的时间在催化剂活性组分的催化作用下发生充分的芳烃饱和及开环反应。

在氢分压 15.0 MPa、反应温度 200℃、空速 1.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 500:1的较为缓和操作条件下,可得到易炭化物、紫外吸光度、5%蒸馏点碳数 3 项关键参数均合格的 3<sup>#</sup>食品级白油。在该条件下所得的食品级白油样品紫外吸光度数值较小,与指标要求相比,仍有一定的富余空间。

### 2.1.2 500N 制备 4<sup>#</sup>石蜡基食品级白油的可行性研究

以 500N 基础油为原料,通过加氢工艺,开展制备 4<sup>#</sup>食品级白油的可行性研究。固定的操作条件为:氢分压 15.0 MPa、氢油体积比 500:1,相关数据见表 4。

表 4 500N 加氢精制试验数据

分析项目	S4-1	S4-2	S4-3	S4-4	S4-5	指标要求
反应温度/℃	200	200	200	210	220	—
体积空速/h <sup>-1</sup>	0.5	0.7	1.0	1.0	1.0	—
装置液收/%	99.7	99.8	99.8	99.8	99.8	—
100℃ 运动黏度/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10.06	10.07	10.10	10.09	10.03	8.5~11
40℃ 运动黏度/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	82.98	83.01	83.27	83.11	83.02	—
紫外吸光度 (10 mm 光程)						
275 nm	0.66	0.84	1.05	0.98	0.87	≤1.6
295 nm	0.08	0.12	0.16	0.16	0.15	≤0.2
300 nm	0.08	0.11	0.15	0.15	0.14	≤0.15
易炭化物	通过	通过	通过	通过	通过	通过
5%蒸馏点碳数	24	24	25	24	23	≥25
碳型分布/%						
C <sub>A</sub>	0	0	0	0	0	—
C <sub>N</sub>	23.7	24.8	25.4	25.0	24.1	—
C <sub>P</sub>	76.3	75.2	74.6	75.0	75.9	—

由表 4 可知,固定反应温度为 200℃,体积空速由 0.5 h<sup>-1</sup>提升至 1.0 h<sup>-1</sup>时,白油样品的紫外吸光度数值逐渐增大,并逐渐趋近于指标要求的限值;固定体积空速为 1.0 h<sup>-1</sup>,进一步提升反应温度至 220℃,白油样品的紫外吸光度数值缓慢降低,但变化甚微。可见此时升高反应温度不能有效提升 4<sup>#</sup>白油样品的品质。同时,与其他样品相比,S4-3 样品的 C<sub>N</sub> 值相对较高。

在较为缓和的工艺条件(氢分压 15.0 MPa、反应温度 200℃、空速 1.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 500:1)下,可以得到紫外吸光度、易炭化物、5%蒸馏点碳数等关键指标合格的 4<sup>#</sup>食品级白油。

### 2.1.3 10<sup>#</sup>环烷基基础油制备 4<sup>#</sup>环烷基精制白油

因 10<sup>#</sup>环烷基基础油的 5%蒸馏点碳数为 21,不满足 4<sup>#</sup>食品级白油的性质要求,故仅在操作条件为氢分压 15.0 MPa、体积空速 0.5 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 500:1、反应温度 240℃ 条件下对原料油进行精制,为 PS 白油制备提供备选调合组分。4<sup>#</sup>环烷基精制白油产品数据见表 5。

表 5 4<sup>#</sup>环烷基精制白油产品数据

分析项目	H4-1	4 <sup>#</sup> 食品级白油指标要求
100℃ 运动黏度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	9.89	8.5~11
40℃ 运动黏度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	120.1	—
5%蒸馏点碳数	20	≥25
易炭化物	通过	通过
紫外吸光度(10 mm 光程)		
275 nm	1.03	≤1.6
295 nm	0.11	≤0.2
300 nm	0.11	≤0.15
固态石蜡	通过	通过
碳型分布/%		
C <sub>A</sub>	0	—
C <sub>N</sub>	38.6	—
C <sub>P</sub>	61.4	—

由表 5 可知,4<sup>#</sup>精制白油样品的紫外吸光度、易炭化物、固态石蜡等关键指标较为优异,且 C<sub>N</sub> 值较高,但 5%蒸馏点碳数与原料油相近,低于 4<sup>#</sup>食品级白油要求。

## 2.2 调合制备 PS 白油

### 2.2.1 调合原料筛选

PS 白油的 40℃ 运动黏度介于 GB 4853—2008 中规定的 3<sup>#</sup>食品级白油和 4<sup>#</sup>食品级白油之间,且对 C<sub>N</sub> 值要求较高。故初步确定选用上述加氢制得的 C<sub>N</sub> 值较高的 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>石蜡基食品级白油样品(S3-5、S4-3)及 4<sup>#</sup>环烷基精制白油(H4-1)为 PS 白油的备选调合组分,性质对比如表 6 所示。

表 6 PS 白油调合组分相关性质

分析项目	PS 白油 关键指标	3 <sup>#</sup> 石蜡基 食品级白油 (S3-5)	4 <sup>#</sup> 石蜡基 食品级白油 (S4-3)	4 <sup>#</sup> 环烷基 精制白油 (H4-1)
密度(20℃)/ (g·cm <sup>-3</sup> )	0.85~0.88	0.8570	0.8587	0.8821
40℃ 运动黏度/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	60~100	51.58	85.30	130.0
折光率(20℃)	1.470~1.480	1.4733	1.4738	1.4827
赛波特颜色/号	≥+30	>+30	>+30	>+30
易炭化物	通过	通过	通过	通过
碳型分布/%				
C <sub>A</sub>	0	0	0	0
C <sub>N</sub>	≥32	27.2	25.4	38.6
C <sub>P</sub>	实测	72.8	74.6	61.4
紫外吸光度 (10 mm 光程)				
275 nm	≤1.6	0.59	0.84	1.03
295 nm	≤0.2	0.07	0.12	0.11
300 nm	≤0.15	0.07	0.11	0.11
固态石蜡	通过	通过	通过	通过
5%蒸馏点碳数	≥22	24	25	20

由表6中数据可知,石蜡基食品级白油5%蒸馏点碳数较高,但密度、黏度和折光率均较小,且 $C_N$ 值均小于30%;环烷基精制白油 $C_N$ 值较大,但存在5%蒸馏点碳数偏低的问题。综合考虑,选择3#石蜡基食品级白油和4#环烷基精制白油作为PS白油调合组分,考察调合制备性质合格的PS白油的可行性。

### 2.2.2 调合试验

将3#石蜡基食品级白油与4#环烷基精制白油按照一定比例调合,首先筛选适宜制备PS白油的调合比例范围,碳型结构等关键数据如表7所示。

表7 PS白油调合比例范围筛选

分析项目	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6
3#石蜡基白油/4#环烷基白油调合比例(质量比)	4.84/1	7/3	23/12	6/4	5/5	1/2.44
20℃密度/( $g \cdot cm^{-3}$ )	0.8629	0.8692	0.8713	0.8742	0.8792	0.8897
40℃运动黏度/( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	55.6	59.31	64.70	65.86	71.88	89.10
20℃折光率	1.4754	1.4779	1.4783	1.4800	1.4821	1.4856
5%蒸馏点碳数	23	23	23	22	22	21
碳型分析/%						
$C_A$	0	0	0	0	0	0
$C_N$	31.4	34.4	35.5	36.4	38.6	44.5
$C_P$	68.6	65.6	64.5	63.6	61.4	55.5

分析表7中数据可知,3#石蜡基白油占比 $\geq 7/3$ 时,调合样品40℃运动黏度偏小;3#石蜡基白油占比 $\leq 6/4$ 时,调合样品的20℃折光率偏大;3#石蜡基白油占比 $\leq 1/2.44$ 时,调合样品的5%蒸馏点碳数偏低。因此制备PS白油适宜的3#白油与4#白油调合比例处于7/3~6/4之间。当3#白油与4#白油调合比例为23/12时,PS白油样品各项基本性质满足指标要求,具体如表8所示。

表8 PS白油样品性质分析数据

分析项目	PS白油指标	样品3
密度(20℃)/( $g \cdot cm^{-3}$ )	0.85~0.88	0.8713
40℃运动黏度/( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	60~100	64.70
20℃折光率	1.470~1.480	1.4783
倾点/℃	$\leq -20$	-21
开口闪点/℃	$\geq 240$	242
赛波特颜色/号	$\geq +30$	>+30
5%蒸馏点碳数	$\geq 22$	23
易炭化物	通过	通过

### 碳型分布/%

$C_A$	0	0
$C_N$	$\geq 32$	35.5
$C_P$	实测	64.5
紫外吸光度(10 mm 光程)		
275 nm	$\leq 1.6$	0.74
295 nm	$\leq 0.2$	0.08
300 nm	$\leq 0.15$	0.08
减压馏程 10 Torr 馏出量/%		
220℃	$\leq 1.5$	0
242.5℃	$\leq 2.5$	0
砷/( $mg \cdot kg^{-1}$ )	实测	<0.2
铅/( $mg \cdot kg^{-1}$ )	实测	<0.2
重金属/( $mg \cdot kg^{-1}$ )	实测	<0.2
固态石蜡	实测	合格

由表8中数据可见,PS白油样品各项性质均满足指标要求,经调合工艺可得到合格的PS白油。

## 3 结论

(1)以250N为原料油,在氢分压15.0 MPa、反应温度200℃、空速1.0  $h^{-1}$ 、氢油体积比500:1的条件下,可得到关键指标合格的3#食品级白油。

(2)以500N为原料油,在氢分压15.0 MPa、反应温度200℃、空速1.0  $h^{-1}$ 、氢油体积比500:1的条件下,可得到关键指标合格的4#食品级白油。

(3)以10#环烷基基础油为原料油,在氢分压15.0 MPa、反应温度240℃、体积空速0.5  $h^{-1}$ 、氢油体积比500:1条件下,得到的4#精制白油5%蒸馏点碳数较小,无法作为4#食品级白油使用。

(4)PS白油适宜的3#石蜡基食品级白油与4#环烷基精制白油调合比例处于7/3~6/4之间。当调合比例为23/12时,可以得到各项性质均满足指标要求的PS白油产品。

## 参考文献

- [1] 江波,朱赫礼.白油生产技术的发展与展望[J].润滑油,2012,27(5):1-7.
- [2] 李立权.白油及白油生产技术[J].润滑油,2003,18(4):1-6.
- [3] 赵兴发.国内外白油生产技术工艺路线综述[J].润滑油,1994,19(4):29-34.
- [4] 郭金忠,顾长生,赵飞.白油加氢技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2005,36(11):33-36.
- [5] 汪军平,刘新果,刘彩虹,等.国产贵金属芳烃饱和和催化剂生产不同黏度食品级白油技术的开发及工业应用[J].石油炼制与化工,2012,43(3):24-27. ■