

加氢裂化尾油异构脱蜡-补充精制产品 探索研究

许海龙*, 徐岩峰, 张翠侦, 宋君辉

(中海油炼化化工科学研究院, 山东 青岛 266500)

摘要:以中海油某炼厂加氢裂化装置尾油为原料,采用该炼厂石蜡基润滑油加氢装置异构脱蜡-补充精制段反应器现用催化剂,进行异构脱蜡-补充精制试验,考察了不同反应温度下生产高档润滑油基础油、化妆品级白油、食品级白油的可行性。结果表明,不同反应温度下均无法制备出高黏度指数(>100)且倾点合格的润滑油基础油;在反应压力 15 MPa、空速 1.0 h^{-1} 、氢油体积比 800:1、异构脱蜡和补充精制段反应温度分别为 330、240℃条件下,加氢生成油 300~380℃馏分段(收率 18.48%)和>380℃馏分段(收率 36.79%)分别可以达到食品级白油(GB 1886.215—2016)、化妆品级白油(NB/SH 0007—2015)产品指标要求。

关键词:加氢裂化尾油;异构脱蜡;补充精制;食品级白油;化妆品级白油

中图分类号:TQ050.4+6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0208-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.042

Exploration research on products by isomeric dewaxing-supplementary refining of hydrocracking tail oil

XU Hai-long*, XU Yan-feng, ZHANG Cui-zhen, SONG Jun-hui

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

Abstract: Taking hydrocracking tail oil from a refinery of CNOOC as raw material, isomerization dewaxing and supplementary refining test are performed over the catalyst in service to investigate the feasibility of producing high-grade lubricating base oil, cosmetic-grade white oil and food-grade white oil at different reaction temperatures. The results show that the base oil with high viscosity index (>100) and qualified pour point cannot be prepared at any reaction temperatures. The distillate at 300~380℃ (a yield of 18.48%) and the distillate exceeding 380℃ (a yield of 36.79%) can respectively meet the product index requirements of food-grade white oil (GB 1886.215—2016) and cosmetics-grade white oil (NB/SH 0007—2015) when reaction pressure is 15 MPa, space velocity is 1.0 h^{-1} , the ratio hydrogen to oil is 800:1 and the temperatures of isomerization dewaxing and supplementary refining sections are 330℃ and 240℃, respectively.

Key words: hydrocracking tail oil; isomerization dewaxing; supplementary refining; food-grade white oil; cosmetic-grade white oil

加氢裂化尾油是加氢裂化的副产品之一,是指在加氢裂化过程中未转化成工艺要求的轻质燃料的蜡油类组分油^[1]。其中大部分的杂质已经被清除,硫、氮含量甚低,芳烃含量低,饱和烃含量高,黏度指数高,是生产高档润滑油基础油及白油等特种油品的优质原料^[2]。同时,近年来社会经济及汽车行业的发展对润滑油类产品品质的要求越来越高,需求量越来越大,价格逐年攀升^[3]。以加氢裂化尾油为原料生产高档基础油和特种润滑油产品,不仅可以使尾油资源充分利用,同时能够增加尾油的经济附加值,为企业创造更大的利润。

中海油某炼厂拥有 150 万 t/a 加氢裂化装置及 40 万 t/a 石蜡基润滑油加氢装置各 1 套。目前加氢

裂化装置每年生产的大量富含饱和烃的尾油以外售为主,附加值较低。石蜡基润滑油加氢装置采用某公司的加氢裂化-异构脱蜡-补充精制三段高压加氢技术,其中异构脱蜡及补充精制段采用贵金属加氢催化剂。异构脱蜡段把油品中大量的长直链饱和烃转化为异构烷烃,可以有效降低油品倾点,提高低温流动性^[4],补充精制段的主要作用为充分饱和脱蜡油中的芳烃,降低油品毒性并提高光热稳定性^[5]。由于加氢裂化部分与异构脱蜡-补充精制部分分别拥有独立的分馏系统及相关配套设施,因此可以考虑单独利用该厂石蜡基润滑油加氢装置中的异构脱蜡-补充精制部分,将裂化尾油加工成润滑油基础油或白油类相关产品。本文中考察了以加氢

收稿日期:2020-05-12;修回日期:2021-03-05

基金项目:食品级白油产品开发与工艺优化的中试研究(CNOOC-KJ 125 ZDXM 17 YQ 007 YQ 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。

裂化尾油为原料,利用异构脱蜡-补充精制两段加氢工艺制备润滑油基础油、化妆品级白油、食品级白油的可行性。

1 试验部分

1.1 原料油性质

原料油相关性质如表1所示。

表1 原料油性质

分析项目	加氢裂化尾油
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	3.64
折光率(20℃)	1.4838
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8395
酸值/(mg·g ⁻¹)	0.002
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	<1.0
氮含量/(mg·kg ⁻¹)	<1.0
倾点/℃	36
开口闪点/℃	220
金属含量(Na、Ca、Fe、Mg、V、Zn)/(mg·kg ⁻¹)	3.7、<0.2、<0.2、<0.2、<0.2、<0.2
模拟馏程(IBP、5%、50%、FBP)/℃	263.8、356.0、401.0、503.8

由表1数据可知,加氢裂化尾油硫、氮及金属含量较小,酸值较低,是生产高档润滑油基础油及白油类产品的优质原料。但其以饱和链烷烃为主,倾点偏高,并包含少量芳烃,需进行精制脱除。

1.2 相关产品的关键指标

HVI 润滑油基础油、化妆品级白油及食品级白油关键技术指标如表2~表4所示。

表2 HVI 润滑油基础油关键指标要求

项目	质量指标
黏度指数	≥100
倾点/℃	≤-9

表3 化妆品级白油关键指标要求

项目	质量指标
牌号	26
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	24.0~28.0
开口闪点/℃	≥160
70℃易炭化物	通过
颜色(赛波特颜色号)	≥+30
稠环芳烃,紫外吸光度(260~420 nm)/cm	≤0.1
固态石蜡	通过

表4 食品级白油关键指标要求

项目	质量指标
牌号	1
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	2.0~3.0
初馏点/℃	>230
5%(质量分数)蒸馏点碳数	≥14
5%(质量分数)蒸馏点温度/℃	>235
100℃易炭化物	通过
颜色(赛波特颜色号)	≥+30
稠环芳烃,紫外吸光度(260~420 nm)/cm	≤0.1
固态石蜡	通过

1.3 催化剂

采用该炼厂石蜡基润滑油加氢装置异构脱蜡-补充精制反应器现用的某公司的3种市售催化剂及装填方案。3种催化剂的物化性质见表5。

表5 催化剂物化性质

催化剂种类	芳烃饱和 催化剂	异构脱蜡 催化剂	补充精制 催化剂
代号	A	B	C
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.65	0.36	0.49
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	330	187	254

催化剂还原、钝化方案如下。

(1) 还原方案

催化剂还原在压力为0.5 MPa,新氢量为200 L/h条件下进行。

升温程序:30℃/h→120℃(恒温2 h)→30℃/h→250℃(恒温4 h)→30℃/h→300℃(恒温8 h)。

(2) 钝化方案

催化剂还原结束后,进行催化剂钝化。钝化油为常二线加氢生成油。

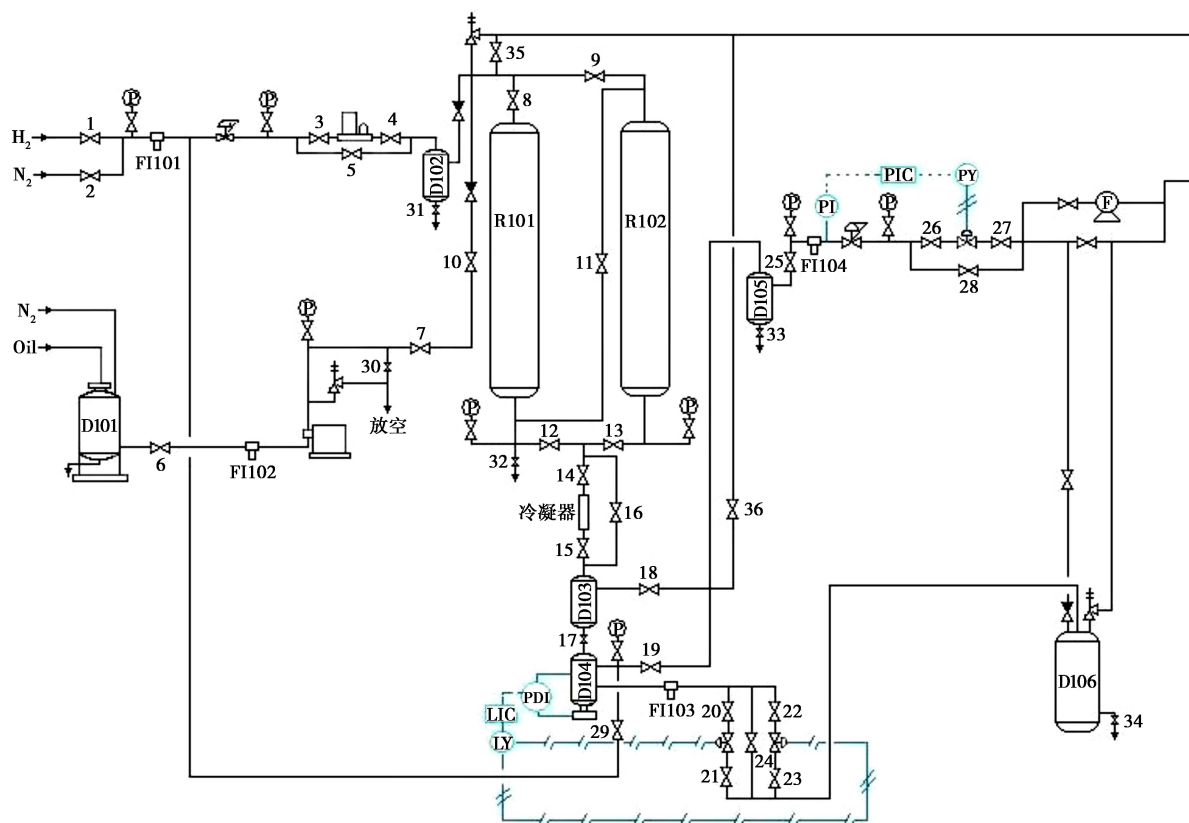
钝化条件:压力(氢分压)为15.0 MPa,新氢量为80 L/h,氢油体积比为500:1,进油量为160 mL/h,温度320℃;钝化时间24 h。

1.4 试验装置及工艺流程

本试验所采用的试验装置为高压加氢中试装置。装置流程如图1所示。

1.5 试验方法

加氢裂化尾油倾点较高并含有少量芳烃,通过异构脱蜡段把饱和链烷烃转变为异构烷烃,降低倾点;通过补充精制段饱和芳烃,提高光热稳定性;加氢生成油经过蒸馏切割得到黏度合适的润滑油基础油或白油类产品。



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

2 试验结果与讨论

考虑到石蜡基润滑油加氢装置的生产实际情况,考察异构脱蜡段及补充精制段反应温度对产品性质的影响。

2.1 异构脱蜡段反应温度对产品性质的影响

在固定反应压力为 15 MPa、体积空速为 1.0 h⁻¹、氢油体积比为 800:1,补充精制段反应温度为 240℃的条件下,开展不同反应温度的异构脱蜡段试验,主要考察反应温度对产品收率、倾点、黏度

指数的影响。根据目的产品的黏度要求,对加氢生成油进行不同馏程段切割。目标馏程段收率及性质如表 6、表 7 所示。

表 6 不同异构脱蜡反应温度对应的产品收率

分析项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
反应温度(异构脱蜡段)/℃	315	320	330	340
装置液收/%	87.86	83.68	80.32	70.11
目标馏分段收率(相对原料油)/%				
300~380℃	23.51	23.02	18.48	19.80
≥380℃	51.57	44.38	36.79	29.69

表 7 不同异构脱蜡反应温度对应的产品性质

分析项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
反应温度(异构脱蜡段)/℃	315	320	330	340
馏分段/℃	300~380	≥380	300~380	≥380
100℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	2.55	5.01	2.28	4.67
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	8.28	25.07	8.24	25.30
黏度指数	145	127	74	99
倾点/℃	-30	3	<-45	-33
固态石蜡	通过	不通过	通过	通过

由表6数据可知,随着异构脱蜡段反应温度的升高,装置液收及2个目标馏分段收率整体呈下降趋势。当反应温度为340℃时,与其他反应温度相比,装置液收下降较为明显。原因为随着异构脱蜡反应温度的升高,长链分子进一步异构化,产生部分多支链烷烃,多支链异构体进一步裂化为低碳数的不凝气体。

由表2、表3、表4和表7数据可知:①随着反应温度的升高,300~380℃及 $\geq 380^\circ\text{C}$ 馏分油黏度指数、倾点逐渐降低;且反应温度从315℃提高至320℃时,黏度指数及倾点下降较为明显,原因为异构脱蜡反应一般从320℃开始发生,大量的高黏度指数、高倾点的正构烷烃逐渐转变为较低黏度指数、低倾点的异构烷烃。②当反应温度为315℃时,2个

馏分段黏度指数较高,同时 $\geq 380^\circ\text{C}$ 馏分段倾点也偏高,不满足基础油指标要求;当反应温度 $\geq 320^\circ\text{C}$ 时,2个馏分段倾点较低,但黏度指数均低于100,均未达到HVI润滑油基础油要求。③当反应温度 $\geq 320^\circ\text{C}$ 时,2个馏分段固态石蜡及其他基本性质均满足化妆品级白油及食品级白油基本要求;但340℃反应温度对应的装置整体液收(70.11%)相对较低。

2.2 补充精制段反应温度对产品性质的影响

基于2.1试验数据,在反应压力为15 MPa、体积空速为 1.0 h^{-1} 、氢油体积比为800:1,异构脱蜡段反应温度分别为320、330℃的条件下,考察补充精制段不同反应温度制备化妆品级白油及食品级白油的可行性。具体试验条件及产品性质如表8所示。

表8 不同异构脱蜡-补充精制反应温度对应的产品性质

分析项目	5 [#]		6 [#]		7 [#]		8 [#]	
反应温度(异构脱蜡段)/℃	320		320		330		330	
反应温度(补充精制段)/℃	230		240		230		240	
馏分段/℃	300~380	≥ 380	300~380	≥ 380	300~380	≥ 380	300~380	≥ 380
70℃易炭化物	通过	不通过	通过	通过	通过	不通过	通过	通过
100℃易炭化物	不通过	不通过	通过	不通过	不通过	不通过	通过	不通过
稠环芳烃,紫外吸光度(260~420 nm)/cm	0.18	0.22	0.11	0.14	0.15	0.17	0.03	0.05

由表3、表4和表8数据可知,随着异构脱蜡段及补充精制段反应温度的升高,油品内部芳烃饱和和反应愈发充分,芳烃含量不断下降,紫外吸光度呈逐渐减小趋势。当两段反应温度为330、240℃时,300~380℃馏分段紫外吸光度及100℃易炭化物达到食品级白油指标要求; $\geq 380^\circ\text{C}$ 馏分段紫外吸光度及70℃易炭化物通过,达到化妆品级白油指标要求。

2.3 产品理化性质分析

参照食品级白油标准 GB 1886.215—2016、化妆品级白油标准 NB/SH 0007—2015 分别对表8中8[#]样品的2个馏分段(300~380℃、 $\geq 380^\circ\text{C}$)进行分析,具体如表9所示。

表9 轻重产品性质分析

分析项目	300~380℃	1号		26号	
		食品级白油指标	$\geq 380^\circ\text{C}$	化妆品级白油指标	
100℃运动黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	2.18	2.0~3.0	4.61	—	
40℃运动黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7.80	报告	25.60	24.0~28.0	
开口闪点/℃	162	—	216	≥ 160	

倾点/℃	<-45	—	<-45	—
颜色(赛氏号)	>+30	$\geq +30$	>+30	$\geq +30$
固态石蜡	通过	通过	通过	通过
70℃易炭化物	通过	—	通过	通过
100℃易炭化物	通过	通过	不通过	—
稠环芳烃,紫外吸光度(260~420 nm)/cm	0.03	≤ 0.1	0.05	≤ 0.1
初馏点/℃	265	>230	—	—
5%(质量分数)蒸馏点碳数	15	≥ 14	—	—
5%(质量分数)蒸馏点温度/℃	271	>235	—	—
平均相对分子质量	289	≥ 250	—	—
水溶性酸或碱	无	无	无	无
铅/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	未检出	≤ 1.0	未检出	≤ 1.0
砷/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	未检出	≤ 1.0	未检出	≤ 1.0
重金属/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	未检出	≤ 10	未检出	≤ 10

由表9数据可知,300~380℃组分各项性质均达到1号食品级白油指标要求, $\geq 380^\circ\text{C}$ 组分各项性质均达到26号化妆品级白油指标要求。

(下转第216页)

表 8 FCC 掺炼废甲醇收率分布 %

产品组分	掺炼比		
	空白	3%	4%
干气	1.79	2.16	2.22
CO ₂	0.04		0.08
氢气	0.04	0.08	0.07
甲烷	0.51	0.73	0.74
乙烷	0.39	0.44	0.42
乙烯	0.81	0.91	0.90
液化石油气	19.87	21.85	22.38
丙烷	1.00	1.27	1.05
丙烯	8.00	8.70	9.03
异丁烷	4.61	5.25	5.13
正丁烷	0.48	0.47	0.52
反-2-丁烯	1.52	1.61	1.75
1-丁烯	1.20	1.30	1.37
异丁烯	2.01	2.15	2.33
顺-2-丁烯	1.05	1.10	1.21
其中烯烃 C ₃ ⁼ ~C ₄ ⁼	13.78	14.87	15.68
油品	75.19	75.66	75.67
汽油(<200℃)	41.46	42.06	42.29
柴油(200~360℃)	27.41	27.27	26.75
蜡油(360~440℃)	6.32	6.34	6.62
积碳	3.15	3.17	3.19
合计	100.00	102.85	103.46

继续提高掺炼比至 5%, 炼厂气分析中的正丁烷和 1-丁烯之间出现收率 6.04% 的未知物色谱峰; 在最高掺炼比 6% 时, 炼厂气分析中的丙烯和反-2-

(上接第 211 页)

3 结论

以中海油某炼厂加氢裂化尾油为原料, 采用该炼厂石蜡基润滑油加氢装置现用的异构脱蜡-补充精制催化剂及装填方案, 经两段加氢试验, 无法制备出高黏度指数(>100)且倾点合格的润滑油基础油; 在反应压力 15 MPa、空速 1.0 h⁻¹、氢油比 800:1, 异构脱蜡、补充精制段反应温度为 330、240℃ 条件下, 加氢生成油 300~380℃ 馏分段(收率为 18.48%)和 ≥380℃ 馏分段(收率为 36.79%) 分别可以达到 1 号食品级白油、26 号化妆品级白油产品指标要求,

丁烯之间出现收率高达 16.07% 的未知物色谱峰, 造成 C₁~C₄ 色谱峰之间物质总收率高达 33.07%, 相对 FCC 生产装置原收率, 气相负荷过大。

因此, 针对该公司 FCC 装置, 掺炼比不宜超过 5%, 避免 LPG 中产生未知物对气相负荷带来不确定影响。最佳掺炼比为 3%~4%, 具体实施时可从最低掺炼比 0.25% 逐渐提高至 3% 以上, 对应的 FCC 生产装置掺炼时间为 1 个月之内。

3 结论

(1) 用乙醇内标物标定 POX 外排废甲醇, 主要含有质量分数 57.88% 的甲醇和 41.97% 的苯, 其余微量杂质包括 1,1-二甲氧基乙烷、环己烯和甲苯等。

(2) 在剂醇比 9 和 525℃ 反应温度下, 废甲醇催化裂化反应性能不如纯甲醇, 但液相产品中可以得到收率 13.99% 的轻质油品, LPG 和轻质油品总收率反而较高, 可以作为 FCC 生产装置的掺炼原料。

(3) 催化裂化掺炼废甲醇比例以 3%~4% 最佳, 此时 LPG 收率可提高 2.0%~2.5%, 其中烯烃收率可提高 1%~2%, 对应的 FCC 生产装置掺炼时间为 1 个月之内。

参考文献

- [1] 潘澍宇, 江洪波, 翁惠新. 甲醇作为催化裂化部分进料的反应过程[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 785-790.
- [2] 李森, 江洪波, 翁惠新. 不同 FCC 催化剂上甲醇制烯烃反应规律的研究[J]. 炼油技术与工程, 2007, 37(9): 7-11.
- [3] 肖志梅, 王兵水, 潘澍宇, 等. 催化裂化条件下的甲醇转化反应过程[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2007, 33(1): 19-22. ■

可以作为高附加值的食品级白油、化妆品级白油产品出售。

参考文献

- [1] 庄才宝. 用加氢裂化尾油生产润滑油基础油的探讨[J]. 石油化工技术经济, 1994, (1): 19-25.
- [2] 王安, 潘丽桢, 孙保东. 利用加氢尾油生产特种油经济效益分析[J]. 润滑油, 2006, 26(1): 21-25.
- [3] 韩崇仁. 加氢裂化工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [4] 柳云骐, 田志坚, 徐竹生, 等. 正构烷烃在双功能催化剂上异构化反应研究进展[J]. 石油大学学报, 2002, 26(1): 123-128.
- [5] 梁文杰. 石油化学[M]. 2 版. 东营: 中国石油大学出版社, 1996: 313-321. ■