

柴油高压加氢生产低芳石油醚和 优质白油的研究

金吉海*, 张翠贞, 宋君辉, 严金龙

(中海油化工与新材料科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209)

摘要:以加氢柴油为原料,采用临氢降凝-补充精制-精密分馏工艺,通过调整催化剂级配考察制备满足 GB/T 15894—2008 低芳石油醚、NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(II)、GB 2536 T-40℃ 变压器油的可行性。结果表明,在反应压力为 15 MPa、氢油体积比为 1 000:1、降凝/精制体积空速为 SV/SV-0.7 h⁻¹ 的条件下,以加氢柴油为原料,当反应温度为 T-20/℃ 时经精密分馏切割工艺所得低芳石油醚产品芳烃质量分数均 < 0.005%,其他性质指标满足 GB/T 15894—2008 指标要求;所得轻质白油满足 NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(II) 指标要求。

关键词:加氢柴油;石油醚;轻质白油;变压器油;精密分馏

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0230-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.043

Study on production of low-aromatic petroleum ether and high-quality white oil through high pressure hydrogenation of diesel oil

JIN Ji-hai*, ZHANG Cui-zhen, SONG Jun-hui, YAN Jin-long

(CNOOC Institute of Chemicals & Advanced Materials Sciences (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: Using hydrogenated diesel oil as raw material and adopting the hydro-pour point depressurization-supplementary refining-precise fractionation process, the feasibility is evaluated for producing qualified low-aromatic petroleum ether, light white oil(II) and transformer oil (GB2536 T-40℃) by adjusting catalyst gradation. The results indicate that the mass fraction of aromatics in low-aromatic petroleum ether products is all less than 0.005% and the other property indicators meet the requirements of GB/T-15894—2008, and the obtained light white oil meets NB/SH/T 0913—2015 requirements under the conditions that reaction pressure is 15 MPa, the volume ratio of hydrogen to oil is 1 000:1, the volumetric space velocity of pour point depressurization/refining is SV/SV-0.7 h⁻¹, hydrogenated diesel is taken as raw material, and reaction temperature is T-20/℃.

Key words: hydrogenated diesel oil; petroleum ether; light white oil; transformer oil; precision fractionation

白油是润滑油馏分经深度精制除去润滑油馏分中芳烃和硫化物等杂质而得到的一类石油产品,无色、无味、无嗅,具有化学惰性及优良的光、热稳定性,广泛应用于化工、日用品、食品、医药、纺织和农业等领域。按用途和精制深度不同,白油可分为工业级、化妆级、食品级和医药级等类别。而石脑油是一种轻质油品,由原油蒸馏或石油二次加工而得,是生产溶剂油、裂解乙烯、重整芳烃的主要原料。随着人们生活水平的提高,以及国家可持续发展战略的实施,对低芳石油醚和轻质白油的需求日益增加。

因此,如何有效脱除轻质石脑油和白油中残余芳烃已成为生产低芳烃溶剂油和白油的关键。某炼厂新上一套 30 万 t/a 精密分馏装置,以加氢柴油为

原料生产满足 NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(I)和 GB 2536 T-40℃ 变压器油,副产品为石脑油,具有较好的经济效益。为进一步提高装置盈利能力,需要对石脑油和白油馏分进行开发利用^[1-3]。本工作以炼厂精密分馏装置生产的石脑油为原料,分析了石脑油切割直接制备石油醚的可行性;同时,根据炼厂 30 万 t/a 精密分馏装置现有催化剂级配方案或新催化剂级配方案,考察生产低芳石油醚和轻质白油(II)的可行性。

1 实验

1.1 试验原料

柴油原料为取自山东某炼油厂的加氢柴油,主

要组成和性质见表1。由表1可见,该柴油的硫、氮含量较低,芳烃质量分数为21.4%,以单环芳烃和双环芳烃为主,是生产轻质白油的良好原料。

表1 加氢柴油性质

原料名称	加氢柴油
20℃密度/(g·m ⁻³)	0.861
20℃折光	1.474
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	3.62
赛色/号	11
闭口闪点/℃	100.8
倾点/℃	-15
硫含量/(μg·g ⁻¹)	<1.0
氮含量/(μg·g ⁻¹)	<1.0

族质量分数/%

链烷烃 27.5

环烷烃 51.1

芳烃 21.4

单环/双环/三环 16.9/4.2/0.3

馏程/℃

初馏点/10%/50%/90%/95% 183.7/234.8/285.6/350.4/355.0

1.2 工业装置工艺流程

根据30万t/a加氢柴油临氢降凝-补充精制装置目的产品要求,同时考虑装置建设的技术经济性,临氢降凝和补充加氢精制反应在1个反应器内进行。装置由反应部分、氢气循环、高低压分离和产品分馏4大部分构成,工艺流程如图1。

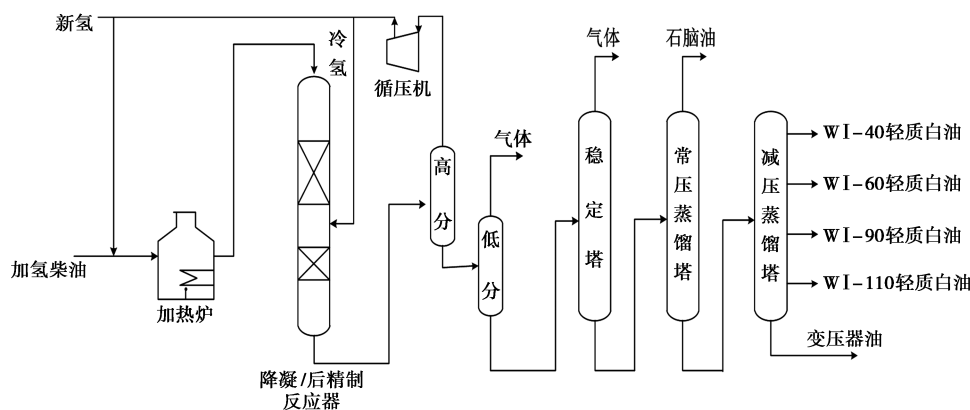


图1 工业装置工艺流程

1.3 催化剂主要物化性质

试验采用的临氢降凝催化剂为负载金属的ZSM-5分子筛催化剂,加氢补充精制催化剂为负载金属的氧化铝催化剂,所有的催化剂均为工业剂,催化剂主要物化性质见表2。

表2 催化剂主要物化性质

催化剂	临氢降凝剂	补充精制剂	分析方法
化学组成(质量分数)/%			
WO ₃	—	20.0~23.0	XRF
NiO	1.5~2.5	4.0~6.0	XRF
MoO ₃	—	6.0~8.0	XRF
物理性质			
孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	>0.18	>0.35	低温N ₂ 吸附
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	>180	>150	低温N ₂ 吸附
堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.70~0.80	0.82~0.88	量筒法
直径/mm	1.3~1.6	1.0~1.4	游标卡尺
压碎强度/(N·mm ⁻¹)	>10	>15.0	强度测定仪
外观	三叶草	三叶草	目测

1.4 产品质量要求

根据与炼厂对接结果,要求加氢后经过切割石油醚的芳烃质量分数不大于0.005%,其他性质指标需满足GB/T 15894—2008指标(表3)要求。

表3 石油醚标准

名称	第I类	第II类	第III类
馏程范围/℃	30~60	60~90	90~120
芳烃质量分数/%	≤0.025	≤0.025	≤0.025
水质量分数/%	≤0.015	≤0.015	≤0.015
铁质量分数/%	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
铅质量分数/%	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001
易碳化物质	合格	合格	合格

160~280℃馏分生产NB/SH/T 0913—2015轻质白油(II),轻质白油指标如表4所示。

2 结果与讨论

2.1 目前工业装置工艺条件及产品性质

该催化剂成套技术已在炼厂30万t/a精密分

表 4 轻质白油 (II) 标准

项目	黏度 (40℃)/ (mm ² · s ⁻¹)	芳烃 质量 分数/ %	硫含量/ (μg· g ⁻¹)	溴指数/ 赛色号	[mg· (100 g) ⁻¹]
轻质白油 WI-40 (155~200℃)	—	<0.01	<1.0	>30	≤50
轻质白油 WI-60 (185~225℃)	1.2~1.5	<0.01	<1.0	>30	≤50
轻质白油 WI-90 (215~255℃)	1.8~2.3	<0.05	<1.0	>30	≤50
轻质白油 WI-110 (245~285℃)	2.3~3.0	<0.05	<1.0	>30	≤50

馏装置进行工业应用,装置截至 2022 年 9 月已开工平稳运行 32 个月,运行期间催化剂活性稳定,在较缓和的加氢反应条件下,产品芳烃、倾点均满足指标要求,产品性质稳定,节选装置加工期间的操作条件及产品性质进行分析,见表 5。

表 5 柴油加氢生产轻质白油的工艺条件及生成油性质

工艺条件							
总压/MPa	15.02						
处理量/(t·h ⁻¹)	35.7						
空速/h ⁻¹	1.034/0.479						
氢油体积比	1000:1~1100:1						
第一床层平均温度/℃	T+5						
第二床层平均温度/℃	T+20						
第三床层平均温度/℃	T+25						
产品性质							
产品名称	轻烃油	石脑油	WI-40	WI-60	WI-90	WI-110	变压 器油
液收/%	2.79	7.64	2.96	8.04	15.95	16.19	44.53
20℃密度/ (g·cm ⁻³)	—	0.6998	0.808	0.835	0.8524	0.8698	0.879
40℃运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	—	0.5305	1.171	1.59	2.12	2.94	8.41
闪点(闭口)/℃	—	—	43	65	90	113	145

表 7 加氢石脑油及白油性质

反应温度/℃	T-20/T			T/T+20			T+20/T+40		
装置收率/%	97.8			96.4			95.3		
石脑油产品性质									
切割温度/℃	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120
芳烃质量分数/%	0.015	0.071	0.023	0.0019	0.007	0.02	0.037	0.152	0.2975
白油产品性质									
馏程范围/℃	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110
	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280
芳烃质量分数/%	0.033	0.053	0.076	0.023	0.049	0.071	0.046	0.67	0.12

倾点/℃	—	—	—	—	—	—	-61
芳烃质量分数/%	—	0.085	0.045	0.056	0.147	0.368	—
馏程/℃							
IBP	—	43	158	188	218	245	284
10%	—	74	167	195	222	254	298
50%	—	109	172	200	228	259	312
90%	—	147	178	208	239	266	345
FBP	—	172	198	219	250	283	362

由表 5 可以看出,在较为缓和的工艺条件下,生产出的轻质白油满足行业标准 NB/SH/T 0006—2017 中工业白油 (I) 的指标要求,但不满足 (II) 轻质白油指标要求。对石脑油馏分按照石油醚馏程切割成不同馏分段,分析不同馏分段的芳烃含量,数据如表 6 所示。

表 6 柴油加氢生产的石脑油产品性质

项目	第 I 类	第 II 类	第 III 类
流程范围/℃	30~60	60~90	90~120
切割收率/%	5.52	24.97	25.52
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.646	0.674	0.702
芳烃质量分数/%	0.031	0.034	0.052

由表 6 可以看出,通过对石脑油馏分进行切割,不同馏分段的芳烃含量均不满足 GB/T 15894—2008 中石油醚的指标要求。

2.2 催化加氢制备石油醚、轻质白油 (II)

以加氢改质柴油为原料,采用炼厂 30 万 t/a 精密分馏装置目前运行的催化剂装填方案(一段加氢实验),考察生产低芳石油醚、轻质白油 (II) 产品的可行性。

2.2.1 一段加氢评价实验

本试验在固定反应压力是 15 MPa、氢油体积比为 1 000:1、临氢降凝和补充精制段体积空速分别为 SV 和 SV-0.5 的条件下,考察反应温度对目标产品性质的影响。具体的加氢试验条件及取得加氢油性质如表 7 所示。

由表7中数据可以看出,随着临氢降凝/补充精制催化剂反应温度的升高,石脑油窄馏分产品的芳烃含量降低,在临氢降凝/补充精制反应温度分别为T/T+20条件下,60~90℃馏分段的芳烃质量分数最低为0.007%,不满足低芳石脑油芳烃质量分数<0.005%的指标要求,随反应温度的继续升高脱芳反应受热力学控制,石脑油窄馏分产品的芳烃质量分数逐渐升高^[4-6]。故以加氢改制柴油为原料采用一段加氢工艺不能生产芳烃质量分数<0.005%的低芳石油醚。

以加氢柴油为原料,采用精密分馏装置目前运行的催化剂装填方案无法生产低芳石油醚、轻质白

油产品。故考虑增设1台脱芳反应器,对临氢降凝-补充精制催化剂进行级配方案研究^[7-10],通过临氢降凝-补充精制二段加氢反应,考察生产低芳石油醚、轻质白油(Ⅱ)产品的操作技术指标。

2.2.2 二段加氢评价实验

以加氢改质柴油为原料,在反应压力为15 MPa,氢油体积比为1 000:1,临氢降凝段体积空速SV、反应温度T-20条件下,考察补充精制段体积空速分别在SV-0.7、SV-0.65 2个空速下,考察反应温度对目标产品性质的影响,具体试验条件和窄馏分性质分别如表8、表9所示。

表8 加氢石脑油及白油性质(高空速)

反应温度/℃	T-20/T-10			T-20/T			T-20/T+10		
体积空速/h ⁻¹	SV-0.65								
石脑油产品性质									
装置收率/%	97.7			96.8			96.2		
切割温度/℃	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120
芳烃质量分数/%	0.0035	0.0045	0.0108	0.0026	0.0035	0.0088	0.0022	0.0028	0.0052
白油产品性质									
馏程范围/℃	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110
	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280
芳烃质量分数/%	0.023	0.056	0.073	0.016	0.048	0.063	0.012	0.038	0.049

表9 加氢石脑油及白油性质(低空速)

反应温度/℃	T-20/T-10			T-20/T			T-20/T+10		
体积空速/h ⁻¹	SV-0.7								
石脑油产品性质									
装置收率/%	97.2			96.5			95.4		
切割温度/℃	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120	30~60	60~90	90~120
芳烃质量分数/%	0.0030	0.0041	0.0090	0.0021	0.0023	0.0046	0.0016	0.0020	0.0035
白油产品性质									
馏程范围/℃	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110	W2-60	W2-90	W2-110
	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280	185~215	215~245	245~280
芳烃质量分数/%	0.016	0.043	0.052	0.008	0.0032	0.041	0.006	0.031	0.039

由表8、表9中数据可以看出,①在补充精制段体积空速为SV-0.65的条件下,当反应温度不低于T+10时可生产芳烃质量分数<0.005%的低芳石油醚,但难以生产轻质白油(Ⅱ);②在补充精制段体积空速为SV-0.7的条件下,反应温度在T~T+10范围内均可生产芳烃质量分数<0.005%的低芳石油醚和轻质白油(Ⅱ),且随着反应温度的升高,产品

质量更优质。

2.3 改造后工业装置工艺条件及产品性质

对30万t/a加氢柴油临氢降凝-补充精制装置进行改造,在现有临氢降凝-补充精制装置后面增加1个补充精制反应器,进一步降低加氢油中的芳烃含量,由原装置生产石脑油、轻质白油(I)改为生产低芳石油醚、轻质白油(Ⅱ)^[11-13],工艺流程如图2。

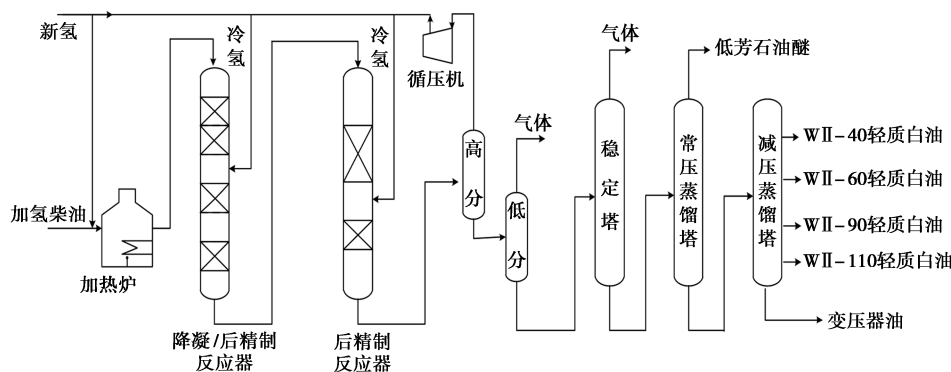


图 2 工业装置工艺流程

通过以上对反应温度、空速等工艺条件的考察,并根据轻质白油标准(NB/SH/T 0913—2015)对轻质白油(II)产品指标的要求,确定以柴油为原料加氢生产的适宜工艺条件,如表 10 所示。

表 10 柴油加氢生产工艺条件

项目	数据
氢分压/MPa	15.0
氢油体积比	1000:1
降凝/精制体积空速/h ⁻¹	SV/SV-0.7
降凝/精制反应温度/℃	T-20/T

在此工艺条件下制备大样,并对加氢生成油按照各产品馏分进行切割,得到的低芳石油醚、轻质白油和变压器油产品数据如表 11~表 13 所示。

表 11 柴油加氢生产的低芳石油醚产品性质

项目	30~60℃	60~90℃	90~120℃	120~160℃
切割收率/%	3.8	4.3	2.6	5.2
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.6410	0.6767	0.7396	0.7605
芳烃质量分数/%	0.0019	0.0021	0.0043	0.0048
闭口闪点/℃	室闪			
水质量分数/%	无			
蒸发残渣质量分数/%	无			
铁质量分数/%	无			
铅质量分数/%	无			

表 12 柴油加氢生产的低芳白油产品性质

产品名称	WII-40	WII-60	WII-90	WII-110
馏程范围/℃	160~185	185~215	215~245	245~280
液收/%	3.1	8.2	16.3	18.2
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.794	0.833	0.843	0.859

40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	1.053	1.577	1.995	3.289
闪点(闭口)/℃	室闪	室闪	87	116
芳烃质量分数/%	0.006	0.008	0.017	0.036
溴指数/[mg·(100g) ⁻¹]	7	10	12	16
馏程/℃				
IBP	75.2	157.3	186.7	229.4
10%	154.9	186.7	205.8	246.7
50%	172.6	206.6	229.4	264.1
90%	188.5	230.2	246.0	282.1
FBP	198.9	248.2	259.4	304.5

表 13 柴油加氢生产的变压器油产品性质

项目	≥280℃馏分产品性质	项目	≥280℃馏分产品性质
≥280℃馏分收率/%	33.9	倾点/℃	<-57
20℃密度/(g·cm ⁻³)	0.8644	开口闪点/℃	156
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	9.18	馏程/℃	
20℃折光	1.4723	IBP	254.8
硫含量/(μg·g ⁻¹)	<1.0	10%	279.7
氮含量/(μg·g ⁻¹)	<1.0	50%	319.1
颜色(赛波特颜色号)	≥30	90%	369.1
		FBP	409.7

由表 10 可知,经过调整催化剂级配在氢分压为 15.0 MPa、降凝/精制反应温度为 (T-20/T)℃、降凝/精制体积空速为 SV-0.7、氢油体积比为 1000:1 的工艺条件下对柴油进行加氢反应,加氢油经过切割获得不同馏分段的产品,产品性质见表 11~表 13。柴油经过加氢得到的低芳石油醚产品芳烃质量分数均<0.005%,满足低芳石油醚指标要求;低芳白

油产品满足 NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(Ⅱ) 指标要求^[14-15],各馏分段产品性质均得到提升,增加了炼厂的经济效益。

3 结论

中海油炼化院开发的柴油高压加氢临氢降凝-补充精制的工艺技术及催化剂在山东某炼厂 30 万 t/a 精密分馏装置成功进行了工业应用,装置所得轻质白油产品满足行业标准 NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(Ⅰ)和 GB 2536 T-40℃ 变压器油,副产品为石脑油。经过技术升级在氢分压为 15.0 MPa、氢油体积比为 1 000:1、降凝/精制反应温度为 T-20/T℃、体积空速为 SV/SV-0.7 h⁻¹ 工艺条件下,以加氢柴油为原料,通过临氢降凝-补充精制过程,再经精密分馏切割工艺,所得低芳石油醚产品芳烃质量分数均<0.005%,其他性质指标满足 GB/T 15894—2008 指标要求;所得轻质白油满足 NB/SH/T 0913—2015 轻质白油(Ⅱ) 指标要求。

参考文献

- [1] 董元成,段永生,王文波.FCC 汽油加氢技术的现状及发展趋势[J].广州化工,2010,38(4):31-31.
[2] 张坤,李付兴,牛红林.国内柴油加氢改质技术与催化剂研究与

- 应用现状[J].北工技术,2011,31(5):27-28.
[3] 董大清.国外清洁柴油加氢催化剂技术进展[J].化工科技市场,2010,(7):01-05.
[4] 庞新迎,王德会,张晓光,等.催化裂化轻循环油加工路线对柴汽比的影响[J].石油炼制与化工,2017,48(6):74-78.
[5] 张罗庚,胡云涛,简建超.加氢装置降低柴汽比的优化措施[J].石油炼制与化工,2017,48(7):60-63.
[6] 吴子明,彭冲,曹正凯,等.调整炼油厂产品结构的加氢技术的开发与应用[J].炼油技术与工程,2017,47(1):10-15.
[7] 徐凯勃.降低柴汽比潜力分析与措施[J].石化技术与应用,2016,34(4):332-335.
[8] 李宁,汪加民,张琰彬.催化裂化装置加工常三线直馏柴油的工业实践[J].炼油技术与工程,2016,46(2):27-30.
[9] 李大东,聂红,孙丽丽.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2016:777-781.
[10] 方向晨.加氢裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2016:726-728.
[11] 宋君辉,韩龙年,杨琅,等.环烷基减压蜡油生产环保橡胶油的加氢工艺研究[J].石油与天然气化工,2017,46(1):17-21.
[12] 梁文杰,阙国和,刘晨光,等.石油化学[M].青岛:中国石油大学出版社,2009:283-288.
[13] 于志敏,郭爱军,王宗贤.掺炼裂解重油对减压渣油焦化性能的影响[J].石化技术与应用,2012,30(2):115-118.
[14] 赵晨曦,杨杰,李保良.煤柴油中压加氢裂化装置掺炼劣质催化裂化柴油的实践[J].石油炼制与化工,2018,49(11):40-44.
[15] 王宏奎,王金亮.柴油加氢改质技术研究进展[J].工业催化,2013,21(10):16-19.■

霍尼韦尔乙醇制航空燃料技术应用于美国大型 SAF 项目

8月3日,霍尼韦尔宣布将向美国 Summit 农业集团(Summit Agricultural Group)旗下子公司 Summit Next Gen 提供乙醇制航空燃料(ETJ)工艺技术。Summit Next Gen 将运用该技术将低碳乙醇转化为可持续航空燃料(SAF)。该项目计划于2025年投产,每年预计生产近2.5亿加仑(约9.46亿L)可持续航空燃料。

霍尼韦尔 UOP 的乙醇制航空燃料工艺是一项成熟技术,可帮助生产商使用玉米基、糖基或纤维素基等各种来源的乙醇作为原料生产可持续航空燃料。与传统石油基航空燃料相比,由霍尼韦尔乙醇制航空燃料工艺生产的航空燃料可以在整个生命周期中减少80%的温室气体排放。

Summit Next Gen 的乙醇制航空燃料工厂将选址在美国墨西哥湾岸地区,靠近重要的物流和公用基础设施。霍尼韦尔 UOP 将在工厂开车和整个生命周期内提供相关的工程和技术服务、设备、催化剂、吸附剂以及技术支持。此外,霍尼韦尔的乙醇制航空燃料技术还可实现装置模块化,相比于现场施工,可在大多数情况下降低安装成本,加快施工进度,减轻安装过程中的劳动强度。

市场对可持续航空燃料的需求持续增长。2021年,美国政府发布了《可持续航空燃料大挑战》,要求美国航空燃料供应部门在2030年之前生产至少30亿加仑(约114亿L)可持续航空燃料,并减少20%的航空碳排放,最终目标是到2050年用可持续航空燃料满足美国100%的航空燃料需求。欧洲理事会也发布了名为“Fit for 55”的一揽子计划,旨在将欧盟境内机场的可持续航空燃料占比从2025年的最低2%提高到2050年的70%。

在中国,凭借成熟的 Ecofining™ 工艺,霍尼韦尔携手多方合作伙伴共同推动可持续航空燃料成熟解决方案加速落地。今年,霍尼韦尔与四川金尚环保科技有限公司签署工艺授权合同,将于四川省遂宁市携手打造年产量30万t的可持续航空燃料产业基地,推动中国废弃油脂制可持续航空燃料进一步发展。该项目建成后有望成为中国西部最大的可持续航空燃料项目之一。此前,霍尼韦尔助力浙江嘉澳环保科技股份有限公司于江苏省连云港市打造大型可持续航空燃料生产基地,扩大可持续航空燃料产能,通过创新技术推动航空业碳减排。(周宇虹)