

加氢裂化尾油临氢降凝生产润滑油基础油

高丽¹, 马向荣², 王延臻^{3*}, 宋春敏³, 段红玲³, 宗丽娜¹

(1. 中国石油大学胜利学院, 山东 东营 257061; 2. 中海油炼化青岛工程有限公司, 山东 青岛 266101; 3. 中国石油大学(华东)重质油国家实验室, 山东 青岛 266580)

摘要:以齐鲁石化加氢裂化尾油为原料, 采用实验室自制临氢降凝催化剂, 在固定床反应装置上进行实验, 在反应压力 15 MPa、温度 260 ~ 340℃、空速 1.0 ~ 3.0 h⁻¹、氢油比 500 的条件下, 考察了反应温度和空速对润滑油基础油凝点、黏度指数和收率的影响。结果表明, 当反应温度为 300℃、空速为 2.0 h⁻¹时, 可得到凝点为 -16℃、收率为 72.6%、黏度指数为 97 的润滑油基础油。

关键词:加氢裂化尾油; 临氢降凝; 催化剂; 润滑油基础油

中图分类号: TQ426.95

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0161-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.039

Lube base oil produced by hydrodewaxing from hydrocracking tail oil

GAO Li¹, MA Xiang-rong², WANG Yan-zhen^{3*}, SONG Chun-min³, DUAN Hong-ling³, ZONG Li-na¹

(1. Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. CNOOC Qingdao Oil & Petrochemicals Engineering Co., Ltd., Qingdao 266101, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Lube base oil is produced by hydrodewaxing from hydrocracking tail oil of the Qi Lu Petrochemical Corporation on the fixed bed reactor using a laboratory made hydrodewaxing catalyst. The effects of reaction pressure (15 MPa), reaction temperature (260 - 340℃), space velocity (1.0 - 3.0 h⁻¹) and hydrogen/oil ratio on the condensation point, the viscosity index and the yield of the lube base oil are studied. The results show that a lube base oil with a high yield of 72.6%, condensation point of -16℃ and viscosity index of 97, can be obtained at temperature of 300℃ and space velocity of 2.0 h⁻¹.

Key words: hydrocracking tail oil; hydrodewaxing; catalyst; lube base oil

加氢裂化技术是一种比较灵活的劣质重油加工工艺, 加氢裂化装置的一次转化率通常为 60% ~ 70%, 尚有 30% ~ 40% 的未转化油, 称为加氢裂化尾油^[1]。目前国内加氢裂化尾油的处理方式主要有 2 种^[2]: 一是用作乙烯裂解原料, 加氢裂化尾油馏分较轻, 直链烷烃较多, 是良好的乙烯裂解原料, 这是国内应用最多的一种处理方式, 但却降低了尾油带来的经济效益; 二是用作生产高档润滑油基础油的原料, 加氢裂化尾油性能优良, 饱和烃含量高、芳烃含量低、硫氮含量极低^[3], 可用来制取高质量的润滑油基础油, 从而使资源得到充分利用。临氢降凝技术是一种处理加工加氢裂化尾油的方式, 具有产品方案灵活、原料适应性广、工艺流程简单、操作压力低、氢耗极少等特点^[4]。

临氢降凝又称临氢催化脱蜡, 是典型的择形催化裂化反应。临氢降凝催化剂以 ZSM-5 分子筛为

主体, 该分子筛有 2 种相互交错的孔道体系, 一种为“Z”形孔道, 另一种为直孔道, 由于其特殊的孔结构, 只有分子直径小于 0.56 nm 的长直链烷烃、以甲基为侧链的短直链烷烃等凝点较高的组分才能进入分子筛的孔道中发生选择性裂解反应, 而凝点较低的异构烷烃、环烷烃、芳烃等大分子由于不能进入分子筛孔道内, 因此不能发生裂解反应, 保持不变^[5-6]。

我国对于润滑油临氢降凝技术的研究起步较早, 于 1973 年研究了两段法临氢降凝技术用以生产润滑油, 并于 1980 年将其改为一段高压选择蜡裂解工艺, 这 2 项研究都进行了工业化试验。由石油化工科学研究院研究开发的 RDW-1 型润滑油临氢降凝催化剂于 1995 年应用于新疆克拉玛依石油化工厂^[7]。由抚顺石油化工研究院研究开发的 FDW-3 临氢降凝催化剂不仅可以应用于柴油馏分的催化脱蜡, 也适用于润滑油基础油的生产^[8]。

收稿日期: 2016-01-24

基金项目: 中国石油大学胜利学院春晖计划项目(13070304)

作者简介: 高丽(1985-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为石油加工, sddygl@163.com; 王延臻(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为石油加工、新能源和精细化工, 通讯联系人, 0532-86983059, yanzhenw@upc.edu.cn。

本文中齐鲁石化加氢裂化尾油为原料,采用实验室自制的临氢降凝催化剂,在固定床反应装置上进行实验,考察了反应温度、空速对润滑油基础油凝点、黏度指数以及收率的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂及原料

本实验采用的临氢降凝催化剂由实验室自制,其部分性质见表 1。原料为齐鲁石化加氢裂化尾油,其基本性质见表 2。由表 2 可以看出,该尾油饱和烃质量分数很高,可达 97% 以上,芳烃及胶质含量很低,凝点高达 36℃,作润滑油基础油必须进行降凝处理。

表 1 自制临氢降凝催化剂部分性质

颜色形状	直径/ mm	长度/ mm	机械强度/ (N·cm ⁻¹)	堆积密度/ (g·cm ⁻³)
灰白色圆柱形	1.5	2~3	121	0.75

颜色形状	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
灰白色圆柱形	282	0.19	0.06	5.31

表 2 加氢裂化尾油性质分析

项目	数值
密度/(g·cm ⁻³)	0.8312
闪点/℃	180
凝点/℃	36
酸值/(mg·g ⁻¹)	0.057
S 含量/(μg·g ⁻¹)	18.2
N 含量/(μg·g ⁻¹)	2.2
100℃黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	3.78
六组分(质量分数)/%	
饱和分	97.43
轻芳烃	1.94
中芳烃	0.51
重芳烃+胶质	0.12
组成分析(质量分数)/%	
链烷烃	43.9
总环烷烃	51.7
总芳烃	4.4
胶质+沥青	0

1.2 实验装置及流程

以加氢裂化尾油为原料,在 50 mL 固定床加氢

反应装置中进行临氢降凝反应,实验装置及流程如图 1 所示。催化剂装填量为 50 mL,反应压力为 15 MPa,温度为 260~340℃,空速为 1.0~3.0 h⁻¹,氢油比为 500。催化剂首先在 350℃、15 MPa 下氢气还原 6 h,然后进原料油反应。在所需压力、温度、空速及氢油比下稳定 2 h 后开始接样,得到不同反应条件下的样品,对样品进行凝点、黏度和黏度指数测定。

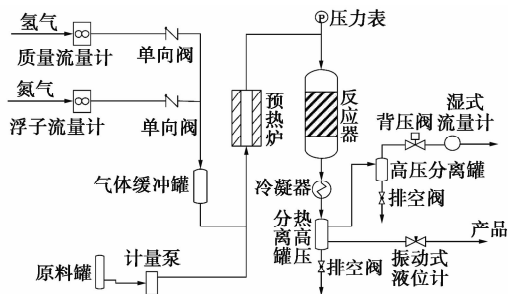


图 1 固定床临氢降凝反应器

1.3 润滑油基础油收率计算和性能测定

加氢裂化尾油经临氢降凝反应后所得样品中含有汽油、柴油等轻组分,经减压蒸馏除去后,即可得润滑油基础油。具体方法:将临氢降凝后的样品放在真空压力为 1.01 kPa,温度为 190℃的真空干燥箱中进行高温抽真空处理,得到馏程 > 350℃的润滑油基础油。润滑油基础油收率计算公式如下:

$$\text{润滑油基础油收率} = (m_1/m_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为润滑油基础油质量; m_2 为原料油质量。

润滑油基础油凝点的测定,参考 GB/T 510—91;润滑油基础油运动黏度的测定,参考国家标准 GB/T 265—88 和 GB/T 11137—89。

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度的影响

临氢降凝反应是典型的择形裂化反应,只有长直链烃进入催化剂孔道发生裂化反应,芳烃基本不参加反应,整个反应过程属于强吸热反应^[9],因此温度是影响降凝效果的重要因素。在反应压力 15 MPa、空速 1.0 h⁻¹、氢油比 500 的条件下,考察反应温度的影响。

2.1.1 反应温度对润滑油基础油凝点的影响

图 2 是润滑油基础油的凝点随温度变化的规律。

由图 2 可知,反应温度对降凝效果的影响非常显著,提高反应温度,润滑油基础油的凝点明显降低,温度从 260℃ 升高到 300℃,基础油凝点降低

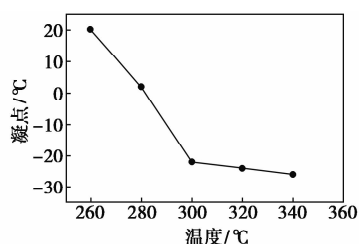


图2 反应温度对降凝效果的影响

42℃,温度升高到300℃以后,基础油凝点的降低趋于平缓。一方面临氢降凝反应属于吸热反应,升高温度有利于反应的进行;另一方面温度升高,催化剂的裂化反应活性增大,可以选择性裂解更多正构烷烃。当温度升高到一定数值时,加氢裂化尾油中的正构烷烃基本反应完全,所以基础油凝点降低趋势平缓。

2.1.2 反应温度对润滑油基础油黏度指数的影响

图3是润滑油基础油的黏度指数随温度变化的规律。

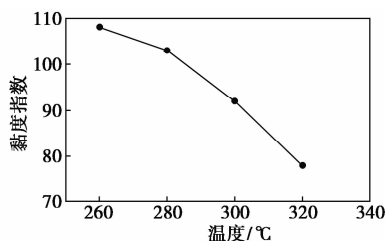


图3 反应温度对润滑油基础油黏度指数的影响

由图3可知,润滑油基础油的黏度指数随反应温度的升高而减小,这是因为升高温度有利于裂化和异构化反应的进行,而催化剂的裂化活性增大更快,正构烷烃的裂化速率提高,而正构烷烃的黏度指数又是所有烃类中最大的,所以润滑油基础油的黏度指数减小。

2.1.3 反应温度对润滑油基础油收率的影响

图4是润滑油基础油的收率随温度变化的规律。

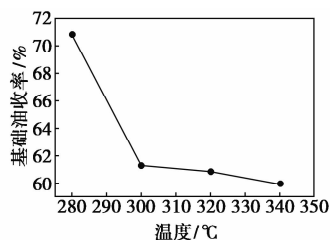


图4 反应温度对润滑油基础油收率的影响

由图4可知,润滑油基础油的收率随着温度的升高而降低,这是因为反应温度较低时,催化剂的裂

解活性弱,裂解生成的低分子烷烃较少,润滑油基础油收率较高;升高反应温度,有利于裂化反应的进行,同时催化剂的裂解活性也增大,致使更多的大分子正构烷烃发生裂解,基础油收率下降。当温度升高到300℃以上,润滑油基础油收率趋于稳定,这是因为温度升高到一定值后,正构烷烃裂化基本完全,其他类型分子由于催化剂的择形原因难以进入催化剂的孔道,所以裂化减少,基础油收率趋于稳定。

结合图2~图4可知,升高反应温度对降凝效果是有利的,但是过高的反应温度会降低润滑油基础油的黏度指数和收率,并且温度过高会增加设备投资和运行成本,当空速为 1.0 h^{-1} 时,反应温度为300~320℃即可满足降凝和黏度指数需要。

2.2 空速的影响

空速是控制加氢过程的一个重要参数,根据催化剂性能、原料油性质以及要求的反应深度而变化。在反应温度300℃、反应压力15 MPa、氢油比500的条件下,考察空速的影响。

2.2.1 空速对润滑油基础油凝点的影响

图5是润滑油基础油的凝点随空速变化的规律。

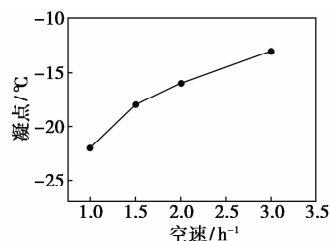


图5 空速对降凝效果的影响

由图5可知,随着反应空速的增大,降凝效果变差,润滑油基础油的凝点升高。在一定条件下,空速增加,原料油与催化剂接触时间缩短,原料油中的正构烷烃还没有发生裂化或异构化反应,就已经离开了反应器,引起润滑油基础油凝点升高;当空速较低时,原料油在催化剂床层的停留时间长,正构烷烃在催化剂上有足够的时间发生裂化和异构化反应,有利于降凝,但空速不宜过小,因空速过小会使催化剂表面容易形成胶状物质造成催化剂活性减弱,原料油处理量也减少^[10]。

2.2.2 空速对润滑油基础油黏度指数的影响

图6是润滑油基础油的黏度指数随空速变化的规律。

由图6可知,随着反应空速的增大,润滑油基础

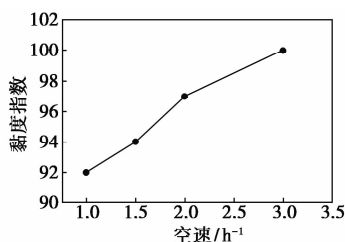


图6 空速对润滑油基础油黏度指数的影响

油黏度指数升高。当空速增大时,原料油在催化剂床层的停留时间缩短,ZSM-5分子筛不能充分选择性裂解或异构化黏度指数较高的正构烷烃,所以润滑油基础油黏度指数升高。

2.2.3 空速对润滑油基础油收率的影响

图7是润滑油基础油的收率随空速变化的规律。

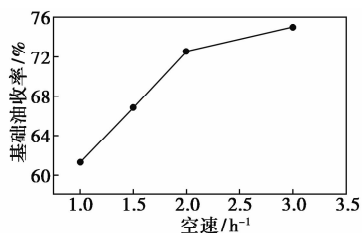


图7 空速对润滑油基础油收率的影响

由图7可知,随着空速的增大,润滑油基础油收率呈升高趋势。空速增大,原料油的停留时间缩短,反应深度浅,即正构烷烃不能完全反应,使得基础油收率升高。

结合图5~图7可知,减小空速对降凝效果是有利的,当空速值较小时,虽然凝点可以降低得很低,但是收率和黏度指数也低,并且空速过小会使处理量降低。因此,空速不宜过小,建议达到降凝的目的即可。在空速为 2.0 h^{-1} 、反应温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 15 MPa 下,所得基础油的收率达到 72.6% ,凝点 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$,黏度指数 97 ,硫含量小于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$,可以满足HVI基础油的要求。

2.3 产品油组成分析

对在反应温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、空速 2.0 h^{-1} 、氢油比 500 的条件下所得润滑油基础油进行组成分析,并与原料油组成对比,结果如表3所示。

由表3可知,经过临氢降凝反应所得基础油中链烷烃含量较原料油中链烷烃含量明显减少,说明原料油中大量链烷烃发生裂解反应,蜡组分含量减少,基础油凝点明显降低,由 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 减少到 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。基础油中环烷烃和芳烃含量较原料油中环烷烃和芳

表3 油品组成数据

油品类型	油品质量分数/%			油品凝点/ $^{\circ}\text{C}$
	链烷烃	总环烷烃	总芳烃	
原料油	43.9	51.7	4.4	36
产品油	25.9	68.3	5.8	-16

烃含量明显增加,这是由于部分链烷烃(主要是正构烷烃)发生裂解反应,变成了小分子烃类被除去,从而使得环烷烃和芳烃的相对量增加。

3 结论

(1)实验室自制临氢降凝催化剂具有良好的临氢降凝性能,降凝幅度大,凝点可降低 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,润滑油基础油收率在 70% 以上,黏度指数在 90 以上。

(2)反应诸条件中,反应温度影响是最明显的,随着反应温度的升高,催化剂裂解和异构化活性升高,所得润滑油基础油凝点降低、收率减小,当温度升高到一定值时,凝点及收率趋于稳定。

(3)在温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、空速 2.0 h^{-1} 、氢油比 500 的条件下可得到凝点为 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$,收率为 72.6% ,黏度指数为 97 的润滑油基础油。

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] 孟祥兰, 彭焱. 临氢降凝工艺技术的发展及应用[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(5): 29-35.
- [5] 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.
- [6] 尚俊影, 张志全, 门凤艳. 用加氢裂化尾油生产润滑油基础油[J]. 精细石油化工, 2002, (4): 35-37.
- [7] 华钟文, 王兵, 范惠明, 等. RDW-1 临氢降凝催化剂及工艺的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(1): 1-7.
- [8] 李永泰, 高鹏, 孟祥兰, 等. FDW-3 临氢降凝催化剂的研制及工业应用[J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(6): 50-51.
- [9] 梁文杰. 石油化学[M]. 2版. 山东: 石油大学出版社, 1996: 313-321.
- [10] 张秋萍, 石薇薇, 董建军, 等. 加氢裂化尾油催化降凝生产润滑油基础油研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2011, 31(3): 12-15. ■