

# 蜡晶改进剂对润滑油馏分中蜡组分 结晶控制作用的研究

杨秋新

(中国石油抚顺石化分公司石油一厂, 辽宁 抚顺 113008)

**摘要:** 针对中国石油抚顺石化公司石油一厂润滑油过滤速度差异大的问题, 研究了润滑油各侧线所含不同蜡组分对应的晶型特点和蜡晶改进剂的作用机理, 提出了蜡晶改进剂的选用原则。

**关键词:** 蜡晶改进剂; 润滑油; 过滤; 结晶

中图分类号: U262.241; TQ028.53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)11-0061-03

## Study on control of wax crystal modifier for crystal of wax in lubricating vacuum distillations

YANG Qiu-xin

(PetroChina Fushun Petrochemical Company No.1 Refinery, Fushun 113008, China)

**Abstract:** Aiming at the different filtration velocity of lubricant in PetroChina Fushun Petrochemical Company Refinery No.1, the functional mechanism of wax crystal modifier and crystal phase of different wax components from lubricant sidetrack were investigated, and the selection principle of wax crystal modifier was put forward.

**Key words:** wax crystal modifier; lubricant; filtration; crystal

在润滑油馏分中加入某种物质, 可以改善润滑油馏分中蜡组分子的结晶状态, 进而可以明显提高其过滤速度, 这种物质被称为蜡晶改进剂 (wax crystal modifier, 以下简称 WCM)。

中国石油抚顺石化公司石油一厂用沈阳、大庆产的混合原油采用蒸馏→酮苯脱蜡→糠醛精制→白土补充精制流程生产润滑油。该厂第二酮苯脱蜡、脱油联合装置于 2004 年 4 月投产, 加工能力为 0.4 Mt/a, 该装置生产采用正序酮苯脱蜡脱油工艺, 共 7 路套管, 加工减二、减三、减四、减五线润滑油馏分油。长期连续的生产结果表明: 润滑油馏分各侧线因所含蜡组分子结构不同, 所生成的蜡晶型区别明显, 在润滑油脱蜡过程中表现出来的过滤速度相差甚远。为了解决不同馏分的生产难点, 提高系统处理能力, 改善产品质量, 笔者进行了大量的技术研究, 基本弄清了润滑油馏分各侧线所含不同蜡组分对应不同晶型的特点, 结合大量的试验和生产实际, 对 WCM 的作用机理进行了深入解析, 进而对 WCM 的选用提出了建议。

### 1 不同润滑油馏分蜡晶型特点<sup>[1]</sup>

在脱蜡过程中, 当油料溶液温度被冷却到低于

所含蜡组分的溶解饱和温度而开始析出蜡晶时, 无论蜡组分是按何种晶型结构结晶或固化, 蜡晶晶粒皆是按一定规律以一定速度不断生长而达到一定的粒度。蜡晶生长速度与蜡的分子半径及油料溶液介质的黏度皆成反比, 且在低温条件下, 油的黏度增长得很快。较高沸点范围油料溶液的黏度明显高于较低沸点范围的油料, 加之其中蜡的分子半径明显较大, 蜡晶粒度显然较难长大。

由较低沸点或较低黏度的馏分油分出的含较多正构烷烃的蜡晶, 较易生成较大粒度的纤维状或薄片状的蜡晶; 而由较高沸点或较高黏度的馏分油分出的含较少正构烷烃而含较多长侧链烷基环状烃和异构烷烃的蜡晶, 则较易生成较小粒度、薄片状晶型的蜡晶。且当在某些表面活性剂或极性溶剂存在的条件下, 生成的树枝状晶型的蜡晶, 尤其是聚集状的蜡晶, 则有助于较大粒度蜡晶的生成。

一般说来, 为使油、蜡易于有效地快速分离, 要求蜡晶粒子既要紧密而互不连结, 又要粒度尽量粗大均匀, 这样才能保证过滤时在过滤表面上形成的沉积滤层是多孔隙的、易于渗透的, 才能保证较高的过滤速度, 提高脱蜡装置的处理量或减少昂贵的过滤设备投资, 同时也可保证蜡饼中含油量较少, 从而

提高脱蜡油收率。

## 2 不同润滑油馏分的加工问题分析

### 2.1 减二线工段

大量试验和溶剂脱蜡装置连续生产实践证明:加工减二线套管上压很快,平均套管上压周期约为 3 天;脱蜡段滤机滤速为  $192 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,滤机上蜡饼泡松易堆蜡。在实际生产中,减二线生产因为套管容易上压,管线、滤机进料罐易挂蜡,加工量平均要比减三线低 13.6% (减二线平均加工量  $950 \text{ t/d}$ ,减三线平均加工量  $1100 \text{ t/d}$ )。因此减二线加工能耗要比减三线高  $209 \text{ MJ/t}$ ,并且减二线加工时要经常热化套管、蜡罐和管线,避免影响装置的平稳安全生产。

减二线馏分蜡分子质量小,晶粒生长速度快,所以在进套管的初期即开始大量结晶,蜡晶主要在换冷套管流程中大量析出,在急冷降温的工况下,介质黏度急剧增大,导致套管易上压,很快制约了晶粒继续长大和聚集,形成的大量悬浮蜡晶来不及结合成树枝状蜡晶即被送进脱蜡段过滤机,表现为蜡饼发泡、发黏、易打卷堆蜡。

### 2.2 减四线、减五线工段

加工减四线、减五线重馏分油时,套管不易上压,滤机易失效。长期的生产实践证明,减四线的物料黏度小于  $7.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,加工量平均可达  $1000 \text{ t/d}$ ,减五线物料黏度大于  $8.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,加工量明显下降到  $750 \text{ t/d}$  以下。减四线加工套管上压周期为 8 天;减五线加工套管上压周期为 10 天。减四线、减五线馏分,尤其是减五线加工过程中滤机失效快,滤机 2 h 左右需温洗一次,岗位操作困难,从蜡饼上看,挂蜡效果很好,但是无法将油抽净,即刚洗完的滤机都存在抽不净油的现象。减四线加工脱蜡段滤机滤速为  $202 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;减五线加工脱蜡段滤机滤速为  $151 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

相比较而言,减四线、减五线重质馏分油蜡分子质量大,介质黏度在低温下急剧增大,晶粒生长速度慢,蜡晶细小,所以在进套管后结晶析出时间长,套管不易上压,在不能充分聚集的状态下即被送进脱蜡段过滤机,表现为蜡饼紧密,滤机挂蜡效果好,但不易抽净馏分油。

### 2.3 减三线工段

减三线蜡晶呈带状,套管上压周期约为 5 天,滤机上蜡饼通透性好,脱蜡段滤机滤速高达  $222 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。滤机 4 h 左右需温洗一次。加工量平

均可达  $1100 \text{ t/d}$ 。

比较起来,减三线馏分蜡结晶时,由于蜡分子质量偏大,蜡晶生长速度慢,在套管内蜡晶析出速度缓慢,套管介质黏度增长速度适中,减三线蜡晶粒度大,单晶可以较全面地转化为树枝状复晶,为此套管上压周期较长,滤机上蜡饼通透性好、滤速快。各工段生产状况如表 1 所示。

表 1 不同润滑油馏分油加工情况对比

项目	减二线	减三线	减四线	减五线
馏分油性质				
凝点/ $^{\circ}\text{C}$	40	46	53	57
运动黏度( $100^{\circ}\text{C}$ )/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3.3	4.4	7.2	9.0
馏程/ $^{\circ}\text{C}$				
2%	370	395	430	460
97%	410	445	490	520
2%~97%	40	50	60	60
加工情况				
脱蜡过滤面积/ $\text{m}^2$	206	206	206	206
脱蜡过滤速度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	192	222	202	151
加工量/ $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	39.6	45.8	41.7	31.3
套管上压周期/d	3	5	8	10
产品性质				
脱蜡蜡熔点/ $^{\circ}\text{C}$	52	58	64	70
油质量分数/%	0.4	0.4	0.4	1.8
脱蜡油收率/%	49	49	52	53
脱蜡蜡收率/%	41	39	30	28

## 3 WCM 的作用机理和应用

### 3.1 WCM 的作用机理<sup>[2]</sup>

在不使用 WCM 的情况下,蜡结晶开始析出时,其在各个方向上的生长速度不同。因此很容易生长成为条状或片状,并容易生成空间结构,这就导致晶体之间包含大量滤液,因而蜡饼含油量高、渗透性差、过滤速度低。有关 WCM 在脱蜡过程中的作用机理目前还正处在研究探讨阶段,现已报道的有西欧国家对 WCM 作用机理的理论和前苏联用电动现象研究所形成的理论。其中,西欧国家对 WCM 作用机理的理论认为:WCM 能成为蜡结晶的晶核与润滑油馏分油中蜡组分分子共同结晶,或吸附在蜡结晶的边缘,阻止它发展成很大的片状结晶。与蜡产生共晶和吸附作用而影响蜡的结晶,干扰蜡结晶的正常生长,并改变其结构,使之在多个方向上形成蜡

的结晶,并按三维空间形式生长。蜡在各个方向结晶生长速度相近,从而形成大小均匀的球状或团状的坚实而具有高度离散性的晶体,形成脆性的薄层蜡片,因而更易于过滤,并可有效地降低滤饼中的含油量,提高脱蜡过滤速度。总之,由于WCM在含蜡油冷却结晶过程中所起的成核、吸附和共晶作用,使得蜡生成大小均匀、离散性好的结晶,有利于过滤。

然而,前苏联用电动现象研究所形成的理论认为:向含蜡油中加入少量WCM后,这种物质被吸附在由结晶中心与树脂形成的定向烃基胶团(带负电荷)上,引起颗粒电荷减少。在一定量WCM的条件下,在胶团电极间发生电子循环;同时被吸附的WCM分子与分散介质中另一树脂状分子发生相互作用,增大了胶束基团,结果加速了过滤速度、提高了脱蜡润滑油收率。若继续增大含蜡油中WCM的含量,由于胶束团具有相反定向烃基胶团作用,形成新的吸附层而引起胶束继续增大,结果使胶束带正电荷,不利于过滤。

显然,以上2种理论从2个不同的角度解析了WCM的作用机理,但是还不够准确、全面。应该说不同WCM对不同蜡组分结晶的作用效果和作用机理都有明显区别。

### 3.2 WCM的选用试验和在溶剂脱蜡装置上的实际应用

我国大连、茂名、荆门、兰州、独山子等石油炼厂和研究院所已对脱蜡助滤剂的应用做过大量有价值的探索,中国石油抚顺石化公司针对大庆、沈阳混合原油的润滑油馏分的脱蜡也做过使用改进剂的试验。该公司针对大庆、沈阳混合原油的减四线、减五线含蜡油采用3种助滤剂,分别加入不同浓度展开试验,结果见表2。其中A为国产WCM,主要成分是纤维素;B和C分别为Rohmax公司提供的Viscoplexl-851和Viscoplexl-850。结果发现,改进剂B在加入质量分数为 $6.0 \times 10^{-4}$ 时,减四线生产效果最佳;改进剂A在加入质量分数为 $6.0 \times 10^{-4}$ 时,减五线生产效果最佳;并且普遍存在改进剂加入浓度过高而脱蜡滤速下降的现象。

荆门炼厂曾经在酮苯脱蜡装置上选用9-321A和9-321B 2种助滤剂,该2种助剂为该厂与德国Degussa公司合作,运用Degussa公司生产的WCM,其中9-321A凝点为 $30^{\circ}\text{C}$ ,已加稀释剂,B凝点为 $50^{\circ}\text{C}$ ,未加稀释剂,分别对上述2种助剂提高减四线脱蜡滤速情况进行考察,结果发现9-321A和9-321B可分别使油蜡综合收率提高3.04%和

2.68%,对基础油和脱油蜡质量没有影响<sup>[3]</sup>。9-321A和9-321B可以改善蜡的结晶状况,减少滤机温洗频次,其中9-321B可降低蜡的含油量,提高操作的平稳度,并提高处理量40%以上。

表2 3种蜡晶改进剂对减四线、减五线使用效果的对比

添加蜡晶改进剂情况	脱蜡滤速/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	
	减四线	减五线
无蜡晶改进剂	2.061	0.740
蜡晶改进剂A添加质量分数/ $10^{-6}$		
300	2.866	0.960
600	2.405	1.255
1000	2.510	1.110
蜡晶改进剂B添加质量分数/ $10^{-6}$		
300	3.200	0.931
600	3.207	1.155
1000	2.887	1.110
蜡晶改进剂C添加质量分数/ $10^{-6}$		
300	2.749	0.962
600	2.749	1.031
1000	2.309	0.962

很多合成的化学添加剂均可作为脱蜡过程的改进剂。开始研究脱蜡改进剂时,使用类似蜡结构的无灰高聚物,现在已研究应用含金属的润滑油添加剂作为脱蜡助滤剂。脱蜡助滤剂按化学结构大致可分为3类:①萘的缩合物;②无灰高聚物;③有灰的润滑油添加剂。

结合实际情况可知,装置加工的问题不但发生在脱蜡滤速上,而且体现在套管上压2方面的问题,根本原因是蜡晶颗粒不能满足“蜡晶粒子既要紧密而互不连结,又要粒度尽量粗大均匀”的要求。因此,严格地说,要想全面提高处理能力,改善产品质量,针对不同润滑油馏分中不同蜡晶型选用合适的蜡晶改进剂才是问题的本质。

### 3.3 WCM的选用原则

结合生产实际可知,目前对于重质含蜡油试验应用助滤剂的研究较多,而对于轻质含蜡油的研究相对较少。例如,有待于通过筛选找到合适的WCM,来解决减二线馏分油加工中套管上压、滤机打卷、堆蜡的问题。为了提高加工量,同时改善脱油蜡质量,针对改善蜡结晶选用有效的WCM是问题的根本,要针对不同润滑油馏分中蜡组分的晶型选用蜡晶改进剂。

(下转第65页)

从表1可以看出:河南、广西、湖北、浙江、陕西5省硝酸产能的增长率都在40%以上,山东、安徽省在生产能力和产量上分别名列第1和第2位,其中山东、安徽省2005年的产量分别占全国产量的29.5%和20.7%。

### 1.2 价格走势

生产硝酸的主要原料是液氨,因此,要分析硝酸的价格走势必须先分析液氨的价格走势。进入21世纪后,随着煤炭价格的上升,以原煤为原料的液氨价格也在缓慢上涨,到2003年底上升到1400元/t左右,2004年上升到2150元/t以上。从2005年4月以后,液氨的价格经过反复振荡之后已有所回落,目前出厂价格在1850元/t左右。几年间液氨的价格上涨了32%。硝酸价格随着液氨价格的上涨也在缓慢上涨,2003年底上升到1000元/t左右;2004年达1900元/t以上;从2005年4月以后,硝酸的价格经过反复振荡之后已有所回落,2005年末价格在1600元/t左右。目前,由于硝酸产量增长过快,导致价格急剧回落,现出厂平均价在1280元/t左右,几年间硝酸的价格约上涨了28%。

## 2 硝酸价格影响因素分析

### 2.1 上游原料液氨对硝酸价格的影响

生产硝酸的主要原料液氨近几年发展速度没有硝酸增长的那样迅猛,2003、2004、2005年液氨产量分别为3794.60万、4240.08万t和4596.25万t,2004、2005年比上年分别增长了11.74%和8.40%。2005年我国液氨生产状况统计数据见表2。

从表2中数据可以看出:硝酸主要生产省份的液氨产量都有所增长,但与硝酸产量的增长相比,液氨增长幅度偏低。2005年经济数据显示:化肥产量增长速率为10.7%,其中以液氨为主要原料的氮肥产量增长速率为10.5%,大于液氨的增长幅度,而以液氨为原料的硝酸产量增长幅度却达到了20.6%,上述几个因素必然导致液氨供应紧张。再

(上接第63页)

## 4 结语

润滑油馏分各侧线因所含蜡组分分子结构不同,所生成的蜡晶型区别明显,在润滑油脱蜡过程中表现出来的过滤速度相差甚远。要针对不同润滑油馏分中蜡组分的晶型选用有效的蜡晶改进剂,可以相应解决不同馏分的生产难点,提高处理能力,改善

表2 2004、2005年我国液氨生产主要省份产量状况

省份	产量/万t		增长率/%
	2004年	2005年	
河南	423.76	515.71	21.7
山东	557.55	631.70	13.3
河北	318.50	339.52	6.6
山西	293.34	342.33	16.7
安徽	221.19	231.36	4.6
湖北	215.46	242.18	12.4
江苏	229.64	235.15	2.4
浙江	89.00	89.00	0.0
广西	77.56	79.81	2.9
陕西	141.62	138.22	-2.4
东北三省	217.10	206.39	-5.0
云南、贵州、四川	577.00	656.00	14.0
全国	4240.08	4596.25	8.4

加上近年来液氨的主要原料(原煤)价格居高不下,又促使了液氨价格的上涨。

### 2.2 下游产品对硝酸价格的影响

硝酸是用途极广的重要化工原料,其中55%用于生产化肥,以化肥产量增长速率11%左右计算,近几年化肥对硝酸的消耗增幅不会超过12%。

硝酸在有机工业的主要用途之一是制造硝基氯化苯,硝基氯化苯是农药、医药、橡胶助剂、染料的重要中间体,其中用于合成农药的多菌灵、托布津的邻苯二胺,消耗硝基氯化苯3.2万t/a;用于生产镇痛药——扑热息痛的对氨基酚,消耗硝基氯化苯8万t/a;用于生产染料、橡胶防老剂的邻硝基酚、邻氯苯胺、邻硝基苯胺,消耗硝基氯化苯13万t/a;以对硝基苯胺为原料合成的对氨基二苯胺,消耗硝基氯化苯1.3万t/a。按照目前市场行情,上述产品的产量年增长率为16%左右。由于个别品种(如对氨基酚和对氨基二苯胺)在生产过程中对环境造成污染,国家已限制其生产,这样,上述对硝基氯化苯的总体消耗增幅不会超过14%。

产品质量。

## 参考文献

- [1] 水天德.现代润滑油生产工艺[M].北京:中国石化出版社,1997:233-245.
- [2] 林世雄.石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,1988:507-509.
- [3] 郝修丽,何峰.脱蜡助滤剂在酮苯装置上的应用[J].润滑油,2004,19(3):23-24. ■