

# 聚 $\alpha$ -烯烃润滑油装置产品分离单元的流程开发

李秀芝<sup>1\*</sup>, 李凭力<sup>2</sup>

(1. 惠生工程(中国)有限公司, 北京 100102; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**分析了聚 $\alpha$ -烯烃润滑油(PAO)技术发展的背景及PAO产品的特点,介绍了适用于热敏性物系的高真空精馏和分子蒸馏技术的特点。根据PAO产品的分子结构、理化性质及合作研究单位提供的精馏实验报告,采用高真空精馏技术对PAO产品的分离单元进行流程开发。PAO产品高真空精馏成败的关键是合理设计填料塔、降膜再沸器、抽真空系统及塔顶冷凝设备。运用PRO/II软件对PAO产品分离工艺进行模拟计算,模拟结果可作为工程化设计的基础数据。

**关键词:**聚 $\alpha$ -烯烃润滑油;高真空精馏;填料塔;降膜再沸器;流程模拟

**中图分类号:**TE666;TE65;TB657.6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0151-04

## Process development of separation unit for poly $\alpha$ -olefin lube oil products

LI Xiu-zhi<sup>1\*</sup>, LI Ping-li<sup>2</sup>

(1. Wison Engineering (China) Co., Ltd., Beijing 100102, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The technology development background of poly  $\alpha$ -olefin (PAO) lube oil and the characteristics of PAO products are analyzed. High vacuum distillation and molecular distillation technology are suitable for the separation of heat-sensitive substances. According to the molecular structure and physicochemical properties of the PAO products, as well as the distillation experiment report provided by the cooperative research unit, the high vacuum distillation technology is used to develop PAO products separation process. The key of high vacuum distillation of PAO products is the reasonable design of packed tower, falling film reboiler, vacuum system and the overhead condenser. The PAO products separation process is simulated by PRO/II, and the simulation results can be used as the basis data of engineering design.

**Key words:** poly  $\alpha$ -olefin lube oil; high vacuum distillation; packing column; falling film reboiler; process simulation

合成润滑油性能优异,可适用于高负荷、高运转、高真空、高能辐射和强氧化介质等环境,因此在军工、航空航天和民用领域得到广泛应用。在各种合成润滑油中,目前广泛使用的主要是聚 $\alpha$ -烯烃润滑油(PAO)、有机酯和聚醚,其中,PAO产品是增长最快的品种,与同黏度的矿物油相比,PAO具有黏度指数高、闪点高、倾点低、低温流动性好、蒸发损失小、高温稳定性好、氧化稳定性好、生物降解性良好、抗水解能力强、积炭少、无毒等优点,而且与矿物油有良好的相容性。由于聚 $\alpha$ -烯烃润滑油优异的综合性能,尤其是近年来节能和环保的要求日益严格,以及汽车工业的迅速发展,均促进了PAO合成油的发展,以每年10%的速度增长。

本文中聚 $\alpha$ -烯烃润滑油是指癸烯-1的二聚物、三聚物、四聚物以及五聚物的混合物,通过产品分离单元将PAO产品进行真空蒸馏,得到不同沸程的馏分,再根据需要调配成不同黏度级别的润滑油基础油。根据合作研究单位提供的PAO产品分子

结构、理化性质及精馏实验报告,进行PAO产品分离单元的流程开发。

## 1 PAO装置产品分离技术的选择

### 1.1 高真空精馏技术

PAO产品是典型的热敏性物料,高温下易分解变质,且其分解温度随合成油分子质量的增加而增加。由于减压下各组分的沸点降低,真空精馏可显著降低塔的操作温度,因此,合成润滑油的产品分离必须限定在较低的温度和压力下进行,工业上常用的分离热敏物料技术为高真空精馏,其操作压力取决于被分离物质的理化性质与分子质量,在生产规模较大的石油化工行业,实际可行的最低操作压力为2 000 Pa,当塔顶绝压小于700 Pa时,真空装置的投资及操作费用很昂贵<sup>[1]</sup>。对PAO混合物料进行高真空精馏实验的结果表明,在塔顶绝压800 Pa、温度308℃、釜底温度321℃条件下进行真空蒸馏时,PAO真空蒸馏馏分的溴指数明显增加、色度增大、

氧化安定性变差,可见,聚 $\alpha$ -烯烃润滑油产品分离必须采用高真空精馏技术。而填料塔在热敏物料的真空蒸馏中优势明显,如压降低、传质面积大、分离效率高等,因此在高真空精馏中应用广泛。对于填料塔用于PAO产品的精馏来说,如何降低塔底残压是PAO润滑油真空精馏的关键所在。应着力解决以下3个问题:①进一步降低填料层的压降;②合理设计冷凝器,降低塔顶至抽真空系统的压降(冷凝器可内置塔内);③选用高真空泵。影响PAO润滑油受热分解速率的另一个因素是物料在高温区的受热时间,为了避免PAO产品的高温分解变质,还必须减少料液在进料加热器或塔釜中的停留时间,通常可采用降膜再沸器来实现。

## 1.2 分子蒸馏技术

应用于高附加值精细化工产品的分子蒸馏技术,由于其操作温度低、受热时间短,特别适宜于高沸点、热敏性、易氧化物质的分离,此技术在聚 $\alpha$ -烯烃润滑油的产品分离领域也得到了一些研究者的关注。研究单位对PAO混合物料进行分子蒸馏实验的结果表明,在绝压100 Pa,蒸发面最高温度250℃的条件下,94%的物料可分离出来,而PAO馏分的溴指数及色度则不发生明显变化。

分子蒸馏不同于传统蒸馏,是靠不同物质分子

运动平均自由程的差别实现分离。这里,分子运动自由程(用 $\lambda$ 表示)是指1个分子相邻2次碰撞之间所走的路程,分子蒸馏的原理图见图1。当液体混合物沿加热板流动并被加热,轻、重分子会逸出液面而进入气相,由于轻、重分子的自由程不同,因此,不同物质的分子从液面逸出后移动距离不同,若能恰当地设置一块冷凝板,则轻分子达到冷凝板被冷凝排出,而重分子达不到冷凝板沿混合液排出,这样,达到物质分离的目的<sup>[2]</sup>。

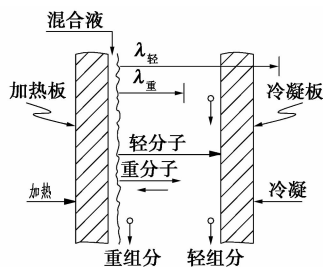


图1 分子蒸馏的原理图

但分子蒸馏分离效率低和生产规模较小的特点限制了其应用领域,此外分子蒸馏还存在设备投资大、操作费用高、能耗高等不利因素。PAO润滑油由于其卓越的综合性能,其市场前景广阔,鉴于现阶段分子蒸馏技术的局限性,以及制约产量的特点,PAO产品分离采用高真空精馏技术。

(上接第150页)

## 4 改造后生产状况总结

### 4.1 常压柴油收率提高

减压柴油送至中间罐区作为反应进料回炼后,不再影响常压柴油闪点、凝点。通过拓宽柴油切割范围,使得常压柴油收率得到提高。操作上由于单纯地考虑常压柴油的质量,使得操作简单,易于控制。

改造前后常压柴油对比情况如表1所示。

表1 改造前后常压柴油变化情况

常压柴油	馏程					闪点/KK	凝点/℃	收率/%	
	HK	10%	50%	90%	95%				
改前	169	182	212.5	264	273.5	282	60	-24	44
改后	158	179	219.5	277	286	296	57	-17	46

### 4.2 重柴油产量提高

对减压塔压力、回流量、汽提蒸汽等关键参数进行调整后,解决了减压柴油与重柴油重叠严重、重柴油拔出率低的问题。工艺指标调整前后生产状况对

比情况如表2所示。

表2 生产状况对比

工艺参数	改造前	改造后
减压塔进料温度/℃	296	296
减压塔顶压/MPa	-0.07	-0.08
减压塔顶温/℃	100	90
减压塔塔顶回流量/(t·h <sup>-1</sup> )	4.2	5.0
减压塔重柴油抽出量/(t·h <sup>-1</sup> )	2.5	4.0
减压塔汽提蒸汽量/(t·h <sup>-1</sup> )	0.34	0.42

由表2可以看出,重柴油产量由2.5 t/h提高到了4.0 t/h,柴油总体收率也得到了提高,为企业创造了较高的经济效益。

## 参考文献

- [1] 丛义春,高金森,徐春明.国内外加氢技术的最新进展[J].当代石油化工,2003,11(12):29-32.
- [2] 殷敏,王熹.降低轻石脑油收率在加氢裂化装置中的应用与探讨[J].广州化工,2014,42(12):199-213.
- [3] 金德浩,刘建晖,申涛.加氢裂化装置技术问答[M].北京:中国石化出版社,2011:170.
- [4] 刘志刚,周立岩.常减压蒸馏装置减压深拔的影响因素及改进措施[J].石化技术与应用,2010,28(1):41-43. ■

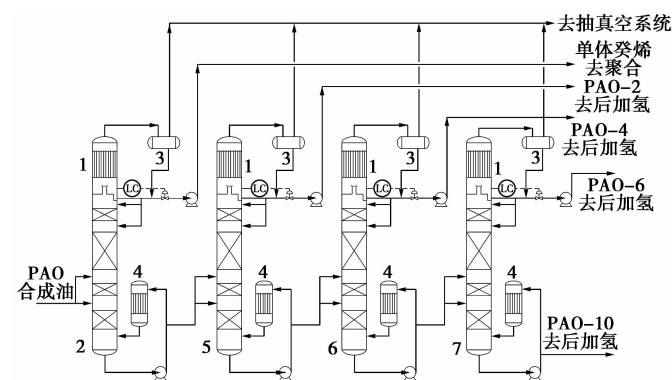
## 2 PAO 产品高真空精馏单元的流程开发

### 2.1 PAO 产品加氢与分离操作顺序的选择

在确定 PAO 生产工艺时,对于聚 $\alpha$ -烯烃润滑油加氢饱和及真空蒸馏的操作顺序存在 2 种不同的选择:一是前加氢工艺,即先加氢再真空蒸馏;二是后加氢工艺,即先真空蒸馏再加氢。前加氢工艺的优点是不需频繁调整工艺参数,简化了加氢操作,并且减少中间储罐的数量,降低了设备投资,但前加氢工艺存在后续高温真空蒸馏会影响产品质量的风险。后加氢工艺中把操作条件比较缓和的加氢操作放在真空蒸馏工序之后,产品的饱和度高,氧化安定性好;后加氢工艺的缺点是需要增加聚 $\alpha$ -烯烃润滑油中间罐,并且 PAO 不同馏分的加氢条件需要进行一定的调整,增加了操作的复杂性。PAO 馏分为高沸点、热敏性物质,因此需采用后加氢工艺以保证 PAO 产品的质量。

### 2.2 PAO 产品高真空精馏的工艺流程

PAO 产品高真空精馏单元的工艺流程见图 2。从聚合单元来的 PAO 混合物经换热升温后进入癸烯回收塔,塔顶为未反应的单体癸烯,塔釜液依次经 PAO-2 精馏塔、PAO-4 精馏塔、PAO-6 精馏塔进行各产品的清晰分割。物料平衡见表 1,PAO 分离单元主要操作条件见表 2。



1—一级冷凝器;2—癸烯回收塔;3—二级冷凝器;4—降膜再沸器;  
5—一级冷凝器;6—PAO-4 精馏塔;7—PAO-6 精馏塔

图 2 PAO 产品分离单元工艺流程示意图

PAO 润滑油高真空精馏之所以采用多塔顺序分离流程,原因是聚 $\alpha$ -烯烃混和物馏分过宽,如果采用炼油装置常规的单塔多侧线方案,闪蒸段温度要保证所有侧线产品馏分都被气化,通常还要有 1%~2% 的过气化度,以保证较重侧线产品的质量。然而,PAO 产品分解温度不同,分子质量愈低,产品分解温度越低,因此,PAO 产品精馏如果采用单塔

表 1 分离单元物料平衡

项目	流量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	质量分数/%
原料		
润滑油混合物	695	100.000
合计	695	100.000
产品		
单体癸烯	9.105	1.310
PAO-2	34.75667	5.001
PAO-4	353.4	50.849
PAO-6	138.0517	19.864
PAO-10	159.6867	22.977
总计	695	100.000

表 2 分离单元操作条件

项目	癸烯回收塔	PAO-2 精馏塔	PAO-4 精馏塔	PAO-6 精馏塔
塔顶压力(A)/Pa	267	267	267	267
塔底压力(A)/Pa	933	933	933	933
塔顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	66	132	205	295
塔底温度/ $^{\circ}\text{C}$	223	251	286	308

多侧线方案,较轻的 PAO-2、PAO-4 产品在高于其本身分解温度下会严重受热降解及脱氢,使产品的饱和度降低,氧化安定性变差;而采用多塔顺序分离流程,逐一分出轻组分,可尽可能避免过高闪蒸段温度对轻油产品的不良影响。另外,PAO-8 是用 PAO-6 和 PAO-10 调和而成,采用多塔流程,容易控制产品质量。

### 2.3 PAO 高真空精馏技术关键设备的选择与设计

#### 2.3.1 填料塔

高真空精馏能否完成对高沸点、热敏性 PAO 产品的分离,关键在于能否保证精馏塔的高真空及物料在高温区有足够短的停留时间。而塔内压力的降低受制于气化段到塔顶的总压降和塔顶抽真空系统的操作,因此,提高真空度主要通过采用单位理论级数压降尽可能低的高效塔填料及压降低的塔内件来实现。

本设计为 PAO 高真空精馏中试实验装置,为了摸索 PAO 各产品分离的适宜理论级,癸烯回收塔、PAO-2 精馏塔、PAO-4 精馏塔、PAO-6 精馏塔均设置四段规整填料,填料选用低压降的板波纹填料,每段填料高度(自上而下)分别为 1.0、1.6、0.8、1.2 m;为增加操作的灵活性,第二、三段之间设置回流备用口,第三、四段之间设置进料备用口。

#### 2.3.2 塔釜加热设备

降膜再沸器特别适用于热敏性液体,因为其加热介质与蒸发液体之间的温差可以很小,蒸发液体

的停留时间也较短,且压降较低。降膜再沸器是立式的,可以把它看成是介于强制循环与重力循环之间的一种混合类型设备<sup>[3]</sup>。降膜再沸器的简易结构见图 3,工艺流体由泵打到管壁顶部的液体分布器,然后沿管壁内侧向下流动形成一层薄膜,加热后液体迅速沸腾,产生的气相在管内向下流动,气、液两相在较低的通道汇合,并按设定流道返回塔内。

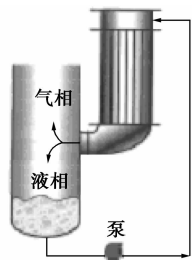


图 3 降膜再沸器

降膜再沸器优化设计的关键在于分布器分配是否稳定均匀,并满足成膜要求。通过热力计算首先确定设备大致结构,然后对平均液膜厚度进行核算,反复调整气化率和塔釜循环量,既要保证液膜平均厚度达到能够稳定成膜的要求,还要控制气化率,以免蒸发量过大,气速过快,将液膜撕裂。

PAO 产品高真空精馏的 4 个塔均选用降膜再沸器,以保证物料在高温区有足够短的停留时间。由于塔釜温度较高,本次设计采用导热油作为加热介质,导热油的最大总温差取 35℃。

### 2.3.3 塔顶冷凝器

对于高真空精馏操作,合理设计冷凝器以降低塔顶至抽真空系统的压降也同样至关重要。经过用户调研和反复的论证,于塔内顶部设置一级冷凝器,冷凝全部轻烃组分。塔顶冷凝器要有一定的过冷度,为安全起见,于塔外设二级冷凝器对塔顶气相进行过冷,以回收气体夹带的烃,为灵活操作,可设置跨线以进一步降低塔顶至抽真空系统的压降。各塔一级冷凝器下部均设集油箱和塔顶产品抽出口,集油箱作用等同于塔顶回流罐,并设置液位控制系统。

### 2.3.4 抽真空系统

PAO 产品分离为高真空精馏,癸烯回收塔、PAO-2 精馏塔、PAO-4 精馏塔、PAO-6 精馏塔的操作压力均为 267 Pa,且四塔的不凝气仅为漏入的空气,为节省投资,四塔系共用一台抽真空机组,选用干式多级旋片泵即能满足工艺要求。高真空系统的设计需合理控制设备及管道的压降,通常使其小于系统压力的 10%,才能保证真空系统的正常运行。

另外,在真空系统的设计过程中,对于系统的泄漏量要充分考虑,以确保设计的真空系统在装置开车过程中达到设计的真空度并一次开车成功。

## 2.4 PAO 产品分离单元模拟说明

聚  $\alpha$ -烯烃润滑油 (PAO) 是癸烯-1 的二聚物 ( $C_{20}$ )、三聚物 ( $C_{30}$ )、四聚物 ( $C_{40}$ ) 以及五聚物 ( $C_{50}$ ) 的混合物,这些组分中除癸烯-1 属于化工常用模拟软件数据库的常规组分外,其余聚合物数据库中均没有,并且这些聚合物多是  $C_{20}$ 、 $C_{30}$ 、 $C_{40}$ 、 $C_{50}$  的同分异构体,在流程模拟计算时不易创建非库组分作为设计依据,因此,本装置的流程模拟采用炼油系统的常规处理方法,即把聚  $\alpha$ -烯烃润滑油按 ASTM-D2887 气相色谱模拟蒸馏分割成一系列窄馏分,每个窄馏分被看成是一个虚拟组分。另外,高真空精馏单元的物料平衡综合考虑了合作单位的蒸馏实验数据。

## 3 结语

PAO 润滑油为热敏性极强、黏度较大、分离难度较大的物系,因此,宜采用高真空精馏或分子蒸馏技术,但受分子蒸馏分离效率低和生产规模较小等因素的制约,PAO 产品分离采用高真空精馏技术具有推广应用价值。采用高真空精馏必须保证以下 2 个措施:一是选用低压降的塔内件和稳定可靠的真空泵,以保证系统的真空度;二是合理设计塔釜加热设备,以减少物料在高温区的停留时间。

前加氢工艺存在的问题是:加氢后的 PAO 产品再进行高温精馏,已饱和的聚  $\alpha$ -烯烃会受热降解及脱氢,产品饱和度降低,因此,PAO 产品高真空精馏还需采用后加氢工艺以确保 PAO 产品的质量。

PAO 产品分离单元采用四塔流程,这样能提高产品分离精度及各塔真空度,更重要的是能尽可能避免塔釜温度过高对合成轻油产品的质量影响。

PAO 产品苛刻的分离条件会制约聚  $\alpha$ -烯烃润滑油的工业应用,因此,上游核心的聚合工艺还有待进一步深入研究与改进,以期获得较为温和的产品分离条件,从而达到节能降耗、操作方便、经济效益显著及提升 PAO 产品档次的目标。

## 参考文献

- [1] 俞晓梅,袁孝竞. 塔器[M]. 北京:化学工业出版社,2010:2-15.
- [2] 杨村,于宏奇,冯武文. 分子蒸馏技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:14-35.
- [3] Fractionation Research Inc. 塔器设计手册(下)[M]. 北京:中国石化出版,2005:43-44. ■