

国外Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油生产工艺路线概述

安军信¹,刘霞²

(1. 中国石油润滑油研究开发中心,甘肃 兰州 730060;2. 中国石油大连润滑油厂,辽宁 大连 116032)

摘要:以 Chevron、ExxonMobil、Shell 等公司的加氢处理、加氢裂化、催化脱蜡和异构脱蜡等加氢技术为基础,介绍了国外生产Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油的全加氢型工艺路线和加氢与传统结合的组合作业工艺路线。通过对 SK 公司炼厂、Richmond 炼厂、Excel 公司炼厂、Jurong 炼厂、Baytown 炼厂、Star 公司炼厂和日本石油三菱公司等Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油生产工艺路线的调查,得出的结论认为:Chevron 公司的加氢裂化和异构脱蜡技术将是今后润滑油加氢的主力技术;出于成本的考虑,对现有装置进行改造,采用传统与加氢组合的工艺技术也将会得到快速发展。

关键词:润滑油;加氢技术;基础油;生产工艺;概述
中图分类号:TE624.47 **文献标识码:**A

前言

近年来,随着润滑油使用条件的不断苛刻,润滑油工业面临着经济效益和环保法规的严重挑战,迫切需要生产出具有良好氧化安定性、高粘度指数和低挥发性的优质基础油。目前,北美Ⅱ类及Ⅲ类以上基础油的生产能力已经超过基础油总能力的50%,其中Ⅲ类基础油的生产能力已经达到37万t/a^[1];欧洲Ⅲ类基础油的需求量大约为30~40万t/a,预计今后10年其需求将占欧洲基础油市场的1/3^[2];2000年,亚太地区Ⅱ、Ⅲ类基础油生产能力已经占基础油总能力的17%,预计2004年Ⅱ、Ⅲ类基础油生产能力将占到27%^[3]。

目前国外Ⅱ/Ⅲ类基础油生产工艺有加氢处理、加氢裂化、催化脱蜡和异构脱蜡等,纵观其工艺路线基本上可以分为两大类:全加氢型工艺路线和加氢与传统工艺的组合作业路线。下面对国外Ⅱ/Ⅲ类基础油生产工艺路线概述如下。

1 生产Ⅱ/Ⅲ类基础油的全加氢型工艺流程

1.1 燃料型加氢裂化-异构脱蜡或催化脱蜡-加氢后精制

韩国 SK 公司(原名 Yukong 有限公司)开发了一种用加氢裂化尾油生产高质量超高粘度指数基础油的工艺技术。第一套工业装置由 Raytheon 建筑工程公司设计,于1995年10月在 SK 公司的 Ulsan 炼厂投产,命名为 YUBASE 的基础油生产能力为17.5万t/a。该装置的工艺流程见图1^[4]。

SK 公司的 UCO 润滑油生产工艺是用加氢裂化尾油(被称作 UCO,即未转化油)生产 VHVI 基础油的专利技术。该技术的独到之处是加氢裂化尾油

的循环利用以及燃料加氢裂化和润滑油加工过程的有机结合,这样对燃料和润滑油的生产都非常经济。该公司燃料型加氢裂化装置采用的原料为科威特原油减压馏分油,加氢裂化采用 UOP 技术,催化剂为 HCK 和 HC-22。UCO 润滑油生产过程首次采用了加氢裂化尾油的催化脱蜡技术。下游的催化脱蜡技术原来采用的是 Mobil 公司的 MLDW 过程。为了提高脱蜡油收率和质量,1997年6月开始采用了 Chevron 异构脱蜡(ICR-408)催化剂。

UCO 工艺生产的基础油有3个粘度级别、2个质量水平,粘度指数为110~135(见表1)。采用 UCO 工艺生产的基础油有如下优势:高粘度指数、低挥发性、良好的氧化安定性、低芳烃和低杂原子含量。

1.2 润滑油型加氢裂化-异构脱蜡-加氢后处理

(1)采用全加氢工艺流程的 Richmond 炼厂装置

Chevron 公司的 IDW(异构脱蜡或异构降凝)过程得到的润滑油收率高、粘度指数高,所得副产物中绝大多数是质量优良的中间馏分油。1993年,其在美国的 Richmond 炼厂将异构脱蜡工艺应用于全加氢型加工流程,以减压馏分油为原料,生产100N、240N、500N 基础油,其加工流程为减压馏分油-加氢处理或加氢裂化-常减压蒸馏-异构降凝(或异构脱蜡)-加氢补充精制-常减压蒸馏-基础油,见

收稿日期:2003-11-25。

作者简介:安军信(1966-),男,工程师,1990年毕业于西安外国语学院俄语系俄语专业,主要从事技术经济信息研究工作,已公开发表论文数篇。

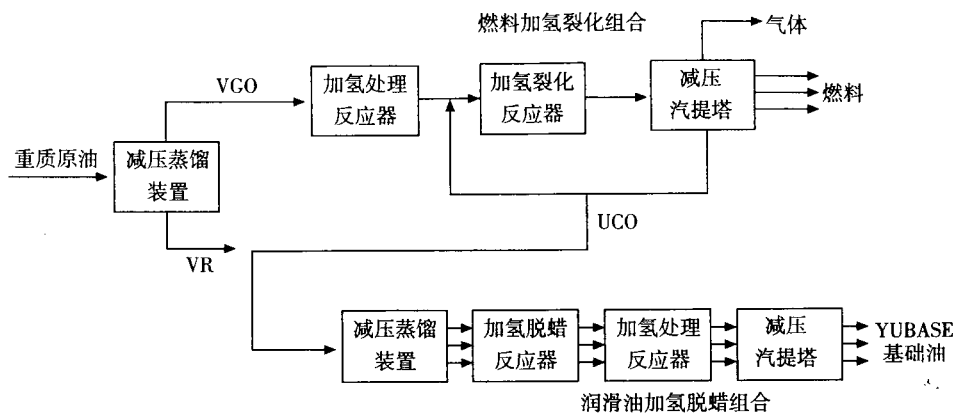


图1 韩国SK公司UCO润滑油加氢装置流程图

图2。该炼厂典型的原料和基础油性质见表2和表3。

表1 采用UCO润滑油加氢技术生产的基础油的典型性质

项 目	YUBASE-3	YUBASE-4	YUBASE-6
运动粘度/mm ² ·s ⁻¹ 40℃	12.3	19.1	32.5
100℃	3.1	4.2	6.0
粘度指数	115	126	133
闪点/℃	196	220	234
倾点/℃	-24	-15	-15
动力粘度/mPa·s -20℃	<500	<500	1230
-25℃	<500	770	2220
挥发性(Noack法), %	40	17.5	7.8
总酸值/mgKOH·g ⁻¹	<0.03	<0.03	<0.03
硫含量/μg·g ⁻¹	<10	<10	<10
氮含量/μg·g ⁻¹	<1	<1	<1
烃组成 ¹⁾ , %			
烷烃	41.7	47.4	55.5
环烷烃	58.0	51.5	43.7
芳烃	1.0	1.1	0.8
氧化性能			
RBOT ²⁾ /min	440	480	520

注:1)ASTM D 2549 和 ASTM D 2786;

2)含有0.3%酚型抗氧化剂(二叔丁基酚)润滑油的 ASTM D 2272 氧化寿命。

表2 Richmond炼厂原料VGO的性质

项 目	轻质VGO	重质VGO
硫含量, %	1.2	1.3
氮含量/μg·g ⁻¹	1200	2050
运动粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	5.8	14.5
倾点/℃	30	41

续表

项 目	轻质VGO	重质VGO
脱蜡油		
运动粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	6.2	16.8
粘度指数	32	18

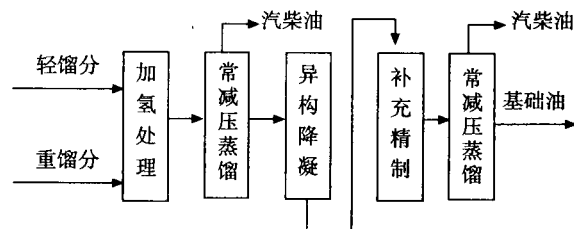


图2 Richmond炼厂全加氢型(异构降凝)流程

表3 Richmond炼油厂基础油性质

项 目	100N	240N	500N
运动粘度/mm ² ·s ⁻¹			
100℃	4.04	6.71	11.1
40℃	20.1	46.1	92.5
粘度指数	97	98	104
色度/号	<0.5	<0.5	<0.5
倾点/℃	-12	-12	-12
挥发度, %	18		
闪点(开口)/℃	201	227	266
芳烃含量(n-d-m法), %	<1	<1	<1

(2)美国Excel公司查理湖润滑油厂的异构脱蜡装置

这套装置的生产流程见图3,1996年投产,以润滑油加氢裂化装置(UOP设计)的尾油为原料,通过异构脱蜡/加氢后精制生产Ⅱ类基础油。异构脱蜡用Chevron公司的第一代催化剂,加氢后精制用

Chevron公司的第二代催化剂。主要工艺条件、产品收率和性质见表4。

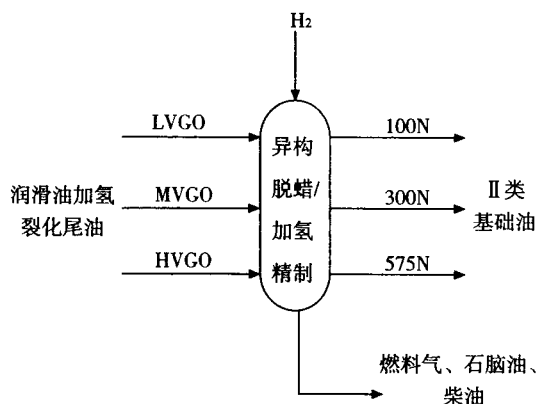


图3 美国查理湖润滑油厂异构脱蜡装置流程

表4 美国查理湖润滑油厂异构脱蜡装置的操作条件和产品收率

项目	轻中性油		重中性油	
	中试装置	工业装置	中试装置	工业装置
操作条件				
压力	高压	高压	高压	高压
异构脱蜡温度/℃	349	341	352	352
加氢后精制温度/℃	244	235	246	236
基础油收率,%	74	74	81	83
基础油性质				
倾点/℃	-15	-15	-18	-12
运动粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	21.1	21.1	12.3	12.2
粘度指数	101	101	95	96

(3)新加坡 Jurong 炼厂的 MSDW 工业装置

1997年 Mobil 公司在新加坡的 Jurong 炼厂建成了世界上第一套 MSDW 工业化生产装置,其工艺流程见图4^[5]。该装置与润滑油加氢装置联合,利用重减压瓦斯油为原料,通过润滑型加氢裂化,除

去其中的杂质和硫、氮等化合物,并使部分多环、低粘度指数化合物选择性加氢裂化生成少环长侧链高粘度指数化合物,经汽提和蒸馏除去轻质燃料油馏分,含蜡的润滑油馏分进入异构脱蜡装置,生成物串联通过二段加氢后精制反应器,使生成油进一步加氢稳定化,最后再经过汽提和蒸馏,除去轻质油部分,获得粘度指数为95的脱蜡基础油。

该装置起初采用的是 MSDW-1 催化剂,于2000年换用 MSDW-2 催化剂。当采用原料是加氢裂化的大于343℃尾油以及催化剂为 MSDW-1 的条件下,装置的操作条件和加氢基础油的典型性质分别见表5和表6。

表5 新加坡 Jurong 炼厂加氢裂化-异构脱蜡的操作条件

项目	加氢裂化	异构脱蜡
操作条件		
压力/MPa	10.0~17.0	10.0~17.0
温度/℃	380~390	315
空速/h ⁻¹	1.0	0.5~1.0
转化率,%	25	
基础油收率,%		90

表6 Jurong 炼厂加氢基础油典型性质

项目	J150		J500
	II类	III类	II类
运动粘度/mm ² ·s ⁻¹	40℃	30	35.4
	100℃	5.4	6.2
粘度指数	115	124	97
倾点/℃	-18	-24	-15
挥发性(Noack法),%	最大15	7	3
总芳烃,%	<2	<2	<2

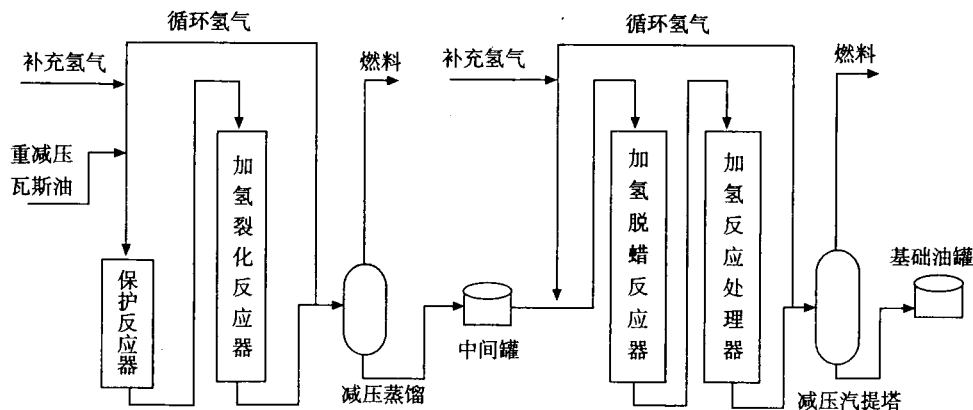


图4 Jurong 炼厂 MSDW 工艺流程

2 传统技术与加氢结合生产 II/III 类基础油的组合工艺

2.1 溶剂抽提 - 加氢处理 - 溶剂脱蜡

(1) Shell 公司的润滑油混合加氢处理 (Hybrid) 工艺

该工艺的流程 (见图 5) 为: 轻质馏分油只经溶剂抽提 (精制深度与常规炼油厂相近), 不经过加氢处理; 重质馏分油先经缓和溶剂抽提后, 再经缓和加氢处理 (加氢抽提工艺); 脱沥青油可不经溶剂抽提而直接进行加氢处理。

加氢抽提工艺使 Shell 混合工艺具有以下突出优点: 缓和溶剂抽提可在高收率及高选择性条件下,

将一些加氢处理难于溶解的化合物除掉, 后续加氢处理装置操作条件比一般加氢处理工艺条件缓和。由于加氢和抽提两种工艺的协同作用, 组合工艺对原料的选择有较大的灵活性, 可以处理不宜单独用于溶剂精制及加氢处理的原料。只要根据原料质量, 恰当选定溶剂抽提深度, 就可以得到组成相当稳定的加氢处理进料油。采用组合工艺, 增加一套加氢处理装置, 不但能使润滑油厂的生产能力提高, 而且也能使润滑油收率提高, 同时可以使基础油的生产成本降低到溶剂精制所不能达到的水平。Shell 公司组合工艺基础油的典型性质见表 7。

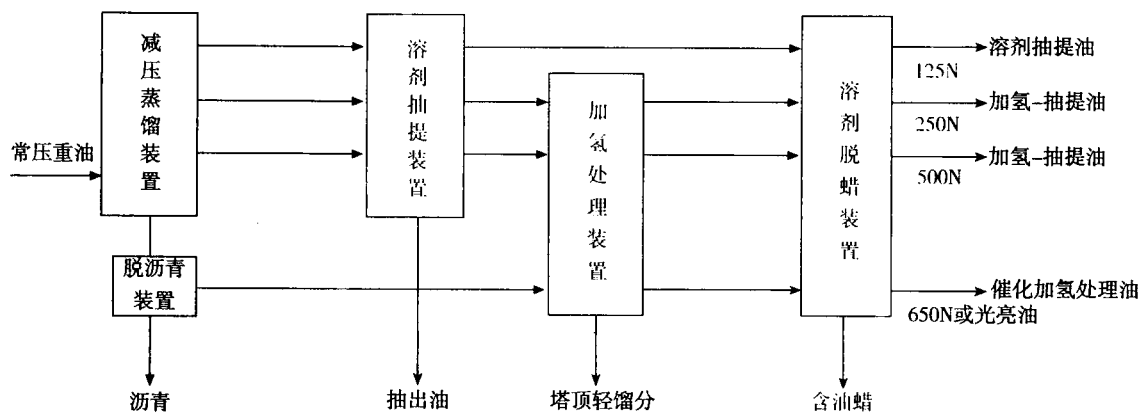


图 5 Shell 组合工艺加工流程

表 7 Shell 公司组合工艺生产的基础油典型性质

项 目	125N		250N		500N	
	溶剂精制工艺	溶剂精制与加氢处理组合工艺	溶剂精制工艺	溶剂精制与加氢处理组合工艺	溶剂精制工艺	溶剂精制与加氢处理组合工艺
结构族组成, %						
C_A	4	4	5	4	5	4
C_N	27	27	28	30	26	29
C_P	69	69	67	66	69	67
芳烃含量/ $\text{mol} \cdot 100\text{g}^{-1}$	38	38	37	43	37	50
极性物总量, %	24	24	31	21	34	28
硫含量, %	0.75	0.75	1.0	<0.05	1.25	<0.05
氮含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	15	15	32	1	80	2
颜色 (ASTM)/号	1.0	1.0	1.0	<1.0	2.0	<2.0

(2) ExxonMobil 公司提余油加氢转化 (RHC) 与溶剂脱蜡组合工艺技术

提余油加氢转化过程 (RHC) 是由 ExxonMobil 公司开发的技术, 它与溶剂脱蜡组合 (流程见图 6) 能有效地将 I 类基础油转化为 II 类基础油, 并同时维持基础油和蜡的生产^[6]。第一套工业装置于

1999 年底在德克萨斯州 Baytown 炼油厂投产, 生产出粘度指数为 110~115、粘度为 $6.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 和 $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的两种基础油, 挥发性低, 用原有的添加剂调配出的发动机油, 性能很好。用这种新工艺生产的基础油 (典型性质见表 8), 饱和烃大于 90%, 含硫量小于 $300 \mu\text{g}/\text{g}$, 完全满足 API II 类基础油的规格

要求。

表 8 RHC 组合工艺典型的产品性质

项 目	EHC45 基础油	EHC60 基础油	项 目	EHC45 基础油	EHC60 基础油
粘度指数	116	114	倾点/℃	-18	-18
粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	4.5	5.9	饱和烃(HPLC), %	98	97
挥发性(Noack法), %	14	8			

注: EHC 为“Exxon Hydro-Converted”的缩写,意思是 Exxon 加氢转化基础油。

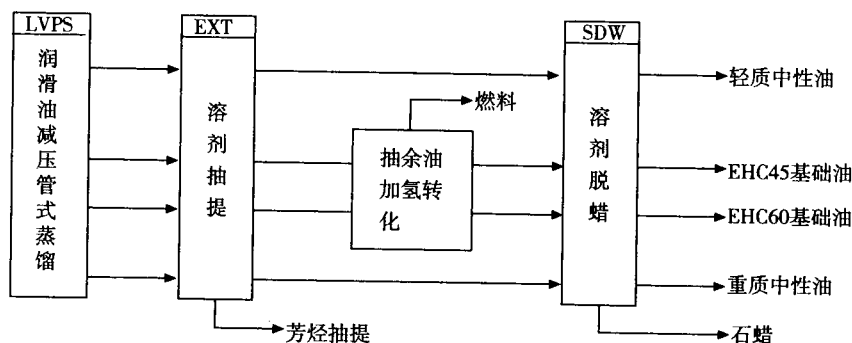


图 6 RHC 与溶剂脱蜡组合工艺流程

2.2 溶剂抽提 - 加氢处理 - 异构脱蜡 - 加氢后处理

采用这种路线的目前有两套装置,国内大庆异构脱蜡采用的就是此工艺路线。下面介绍美国新星(Star)石油公司约瑟港炼油厂的异构脱蜡装置。

这套装置的生产流程如图 7。1998 年投产,以

阿拉伯轻原油的 VGO 为原料,通过溶剂抽提提余油的加氢处理 - 异构脱蜡/加氢后精制,生产 II 类和 III 类基础油,副产气体、石脑油、喷气燃料和柴油。异构脱蜡用 Chevron 第二代催化剂,加氢精制用 Chevron 第三代催化剂。主要工艺条件见表 9。

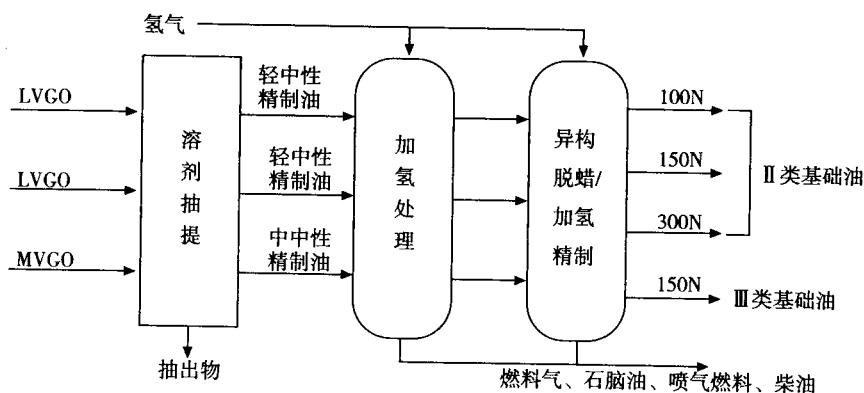


图 7 美国约瑟港炼油厂异构脱蜡装置工艺流程

为提高提余油的收率和降低粘度指数,降低了溶剂抽提的苛刻度。加氢处理 - 异构脱蜡产品的粘度指数保持和原 I 类基础油一样。加氢后精制降低芳烃含量,使最终产品性质符合 II 类基础油的规格要求。采用异构脱蜡以后,基础油收率达到 65%,比原来采用的溶剂脱蜡提高了 15%~25%。

表 9 约瑟港炼油厂异构脱蜡装置主要工艺条件

项 目	加氢处理	异构脱蜡	加氢后精制
液时空速 h ⁻¹	0.8	0.8	0.8
压力/MPa	8.5	7.8	7.8

2.3 燃料型加氢裂化-溶剂精制-溶剂脱蜡-加氢后精制

日本三菱石油公司将加氢裂化装置与传统润滑油精制装置工艺相结合,生产低、中等粘度的超高粘度指数润滑油基础油。该工艺的技术路线为:燃料型加氢裂化-溶剂精制-溶剂脱蜡-加氢后精制。

加氢裂化反应器进料为重减压瓦斯油(HVGO),并向其中加入软蜡。研究发现加入低粘度软蜡适于生产低粘度级别的超高粘度指数基础油,而加入中等粘度软蜡则适于生产中粘度级别的超高粘度指数的基础油。两种粘度级别的超高粘度指数润滑油基础油的典型性质和聚 α -烯烃的对比见表10。

表10 三菱石油公司两种粘度级别基础油的典型性质

项目	超高粘度指数基础油		聚 α -烯烃	
	低粘度	中粘度	低粘度	中粘度
运动粘度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	4.00	6.83	3.90	5.9
粘度指数	133	140	123	135
倾点/℃	-15	-15	-73	-68
挥发性(Noack法),%	13.8	4.5	14.9	5.8
UV稳定性	优	优	优	优
氧化安定性(RBOT&TOST)	优	优	优	优

2.4 加氢裂化/加氢处理-加氢异构化/加氢后精制-溶剂脱蜡

(1) Exxon公司以软蜡为原料的加氢处理-加氢异构化-加氢后精制-溶剂脱蜡工艺技术

Exxon公司在20世纪90年代开发了一种以软蜡为原料生产Ⅲ类基础油的技术。原料软蜡先进行加氢处理(脱硫和脱氮),再进行加氢异构化(把正构石蜡转化为异构烷烃),再进行加氢后精制,脱除残留的芳烃和烯烃,提高热氧化安定性和光安定性,最后对经过3次加氢的生成油进行蒸馏,得到重组分,然后对重组分进行溶剂脱蜡,结果得到符合要求的基础油,其质量与聚 α -烯烃相当。采用这种技术的工业装置于1993年在Esso公司的英国Fawley炼厂投产。典型的操作条件为:反应温度260~454℃,反应压力1.4~17.5 MPa,空速0.15~5.0 h⁻¹,氢油体积比88~1760。由于这种技术的工艺流程较长、工序较多、生产成本较高,所以没有推广应用。

(2) Shell公司以软蜡为原料的UHVI工艺技术

Shell公司早在20世纪70年代末就在法国小库隆(Petite Couronne)炼厂,后来又在澳大利亚的杰隆(Geelong)炼厂建成了以软蜡(Slack Wax)为原料,通过加氢裂化-加氢异构化/加氢后精制-溶剂脱蜡生产粘度指数为145的超高粘度指数(UHVI)基础油装置并投入工业生产。

UHVI工艺以含油蜡为原料,工艺流程见图8,通过加氢异构化可生产粘度指数高达145~150的

润滑油料。UHVI工艺的产品与老三套生产的低粘度指数基础油调合后得到需要的基础油。UHVI工艺典型操作压力为12.0~19.0 MPa,温度为320~390℃,氢耗约占进料的1%。主要反应为异构化而不是裂化,蜡的总转化率为80%~90%。

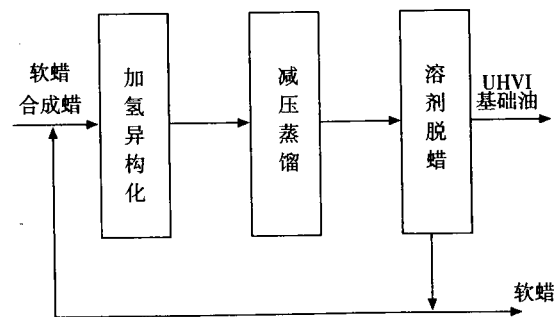


图8 Shell公司UHVI生产工艺流程

3 结束语

从调查的情况看,尽管国外生产Ⅱ/Ⅲ类润滑油基础油,特别是生产Ⅲ类基础油的技术路线有所不同,有以软蜡或合成蜡为原料,经过加氢裂化-加氢异构化/加氢后精制-溶剂脱蜡生产的;也有以溶剂精制油为原料,经过加氢转化/加氢后精制-溶剂脱蜡生产的;但绝大多数都是通过减压蜡油加氢裂化-异构脱蜡/加氢后精制或溶剂精制油加氢处理-异构脱蜡/加氢后精制生产的,用的最多的是Chevron公司的成套技术。据报道,用Chevron公司生产润滑油基础油的加氢裂化技术,基础油收率比

用其它公司的技术高 10% 左右,所以目前工业上 80% 都是采用这种技术。Chevron 公司的异构脱蜡/加氢后精制技术不仅工业应用最早,而且也最成熟,所以目前工业上 90% 都采用这种技术。因此, Chevron 公司的加氢裂化和异构脱蜡技术将是今后润滑油加氢的主导技术。另外,由于传统的老三套润滑油生产工艺在国外仍占主导地位,出于成本的考虑,对现有装置进行改造,采用传统与加氢组合的工艺技术也将会得到快速发展。

参考文献:

- [1] Joe Rousmaniere. Group I Base Oil Decline in North America[J]. Lubricant World, 2000,10(11):14~16.
[2] Matti lehmus, Henrik G Holmqvist. Top - tier Base Oil

Trends Reflect European Engine Oil Demands[J]. Lubricant World, 2000,10(11):25~26.

- [3] Roger Cherry. Base Oil in the Asia Pasific[J]. Hydrocarbon Engineering, 2001,6(1):51~53.
[4] W S Moon, Y R Yoon, Y M Park. VHVI Base Oils from Hydrocracker Bottoms[EB/OL]. <http://www.yubase.com/eng/user/product/aticles03-01.asp>.
[5] R G Wuest, R J Anthes, R T Hanlon, et al. Improvments in Exxon Mobil's All - catalytic Isomerization Dewexing Technology are Prompting Upgrades in Sigapore[J]. Lubricant World,2000,10(2):13~15.
[6] E (Jay) Gallagher Jr, Ian A Cody. Exxon Raffinate Hydro-Conversion Technology. NPRA[C]. 1999. 21.