

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



润滑油加氢装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石油天然气集团公司人事服务中心

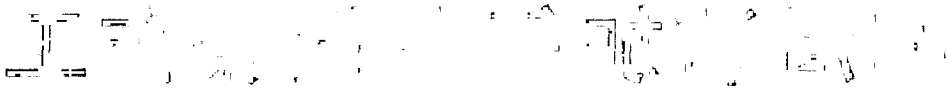
中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

《润滑油加氢装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一，涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中，对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要内容包括：润滑油加氢改质装置、润滑油加氢催化脱蜡装置、润滑油加氢异构脱蜡装置等润滑油加氢新技术等。

本书是润滑油加氢装置操作人员进行职业技能培训的必备教材，也是专业技术人员必备的参考书。



图书在版编目(CIP)数据

润滑油加氢装置操作工/中国石油化工集团公司人事部,中国石油天然气集团公司人事服务中心编.
—北京:中国石化出版社,2008
石油化工职业技能培训教材
ISBN 978-7-80229-501-8

I. 润… II. ①中…②中… III. 润滑油-加氢-化工设备-操作-技术培训-教材 IV. TE626.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 017560 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10 印张 248 千字
2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷
定价:25.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写、各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《润滑油加氢装置操作工》为第三层次教材,主要介绍了润滑油加氢改质装

置、润滑油加氢催化脱蜡装置、润滑油加氢异构脱蜡装置等润滑油加氢新技术。本书在编写时采用传统教材模式，不分级别，在内容上具有如下特点：

完整性——以润滑油加氢技术的发展过程为内容，着重介绍各润滑油加氢装置的催化剂、工艺过程、生产操作、装置设备、安全、环保等方面。

实用性——该书在内容编写上具有很强的可操作性，有关装置的开停工、正常操作和事故分析及处理等内容对从事润滑油生产的广大技术和操作人员具有较大的实用价值。

先进性——充分反映了当前国内外比较新的润滑油生产技术及发展趋势。

《润滑油加氢装置操作工》教材由高桥石化负责组织编写，主编张和平(高桥石化)，参加编写的人员有蒲祖国(荆门石化)、马丽(荆门石化)、李德松(高桥石化)、黄存超(高桥石化)、袁宜成(高桥石化)；本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审潘草原，参加审定的人员有曹文磊、李志英、付万慧、沈红杰、史瑞生等，审定工作得到了茂名石化、大庆石化的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第1章 概 述

1.1 润滑油加氢技术简述	(1)
1.1.1 加氢补充精制和加氢改质	(2)
1.1.2 加氢催化脱蜡	(2)
1.1.3 加氢异构脱蜡	(2)
1.2 润滑油的化学组成与使用性能	(2)
1.2.1 石油润滑油馏分的烃类和非烃类化学组成	(2)
1.2.2 石油润滑油的化学组成与使用性能的关系	(3)
1.3 润滑油加氢装置设备防腐	(5)
1.3.1 腐蚀形式	(6)
1.3.2 润滑油加氢装置设备主要部位腐蚀	(7)
1.4 润滑油加氢装置的工艺现状及发展前景	(9)

第2章 加氢改质装置

2.1 加氢改质装置的工艺原理	(11)
2.1.1 加氢改质装置的基础知识	(11)
2.1.2 加氢改质装置的技术特点	(11)
2.1.3 加氢改质的化学反应	(11)
2.1.4 加氢改质的主要影响因素	(13)
2.2 加氢改质催化剂	(14)
2.3 加氢改质装置的工艺过程与操作	(15)
2.3.1 装置构成	(15)
2.3.2 装置开工	(16)
2.3.3 装置停工	(25)
2.3.4 装置正常操作	(27)
2.3.5 事故分析与判断	(29)
2.3.6 加氢改质装置主要设备	(30)

第3章 加氢异构脱蜡装置

3.1 加氢异构脱蜡装置的工艺原理	(33)
3.1.1 加氢异构脱蜡装置的基础知识	(33)
3.1.2 加氢异构脱蜡装置的技术特点	(34)
3.1.3 加氢异构脱蜡的化学反应	(35)
3.1.4 加氢异构脱蜡的主要影响因素	(36)

3.2	加氢异构脱蜡催化剂	(54)
3.2.1	催化剂的作用	(54)
3.2.2	催化剂的组成及物化性质	(55)
3.3	加氢异构脱蜡装置的工艺过程与操作	(55)
3.3.1	装置构成	(55)
3.3.2	装置开工	(58)
3.3.3	装置停工	(81)
3.3.4	装置正常操作	(88)
3.3.5	事故分析与判断	(117)
3.3.6	加氢异构脱蜡装置的主要设备	(125)
3.3.7	装置仪表自控与联锁	(131)

第4章 安全环保及节能

4.1	润滑油加氢装置的安全生产	(135)
4.1.1	装置的主要危险物	(135)
4.1.2	生产过程中 H ₂ S 的防护	(136)
4.2	润滑油加氢装置的环境保护	(142)
4.2.1	装置的主要污染物	(142)
4.2.2	主要污染物的治理措施	(143)
4.3	润滑油加氢装置的节能降耗	(145)
4.3.1	节能降耗基础知识	(146)
4.3.2	加氢过程能耗的特点	(147)
4.3.3	影响能耗的主要因素	(147)

第5章 相关计算

5.1	空速	(151)
5.2	转化率	(151)
5.3	回流比	(151)
5.4	收率	(151)
5.5	传热系数	(151)
5.6	氢油比	(151)
5.7	液面平均温度 (LAT)	(151)
5.8	床层平均温度 (BAT)	(151)
5.9	催化剂平均温度 (CAT)	(152)
	参考文献	(152)

第 1 章 概 述

1.1 润滑油加氢技术简述

市场上销售的各种商品润滑油一般都由润滑油基础油(Lube base oil)或简称基础油(Base oil),以及少量的、用于改善润滑油使用性能的添加剂调合而成。

本书中所述的润滑油生产都是指润滑油基础油的生产。

用石油馏分生产润滑油,是润滑油材料发展和人类合理利用石油资源的重大突破。最初润滑油的生产工艺是十分简陋的,经过长期的发展,到 20 世纪 30 年代,形成了溶剂精制、溶剂脱蜡、白土补充精制等装置组成的润滑油基础油生产工艺。这种润滑油基础油生产工艺被广泛使用了相当长的时间,已成为一种相当成熟的润滑油基础油生产工艺,现被称为“老三套”润滑油基础油生产工艺。

“老三套”润滑油基础油生产工艺一般包括如下步骤:

- (1) 通过原油的常减压蒸馏制得合适的、轻重不同的馏分润滑油原料和减压渣油。
- (2) 减压渣油经过溶剂脱沥青后得到的脱沥青油(DAO),用于制取重质的基础油(俗称光亮油 Bright Stock)。
- (3) 通过溶剂精制脱除馏分润滑油料和 DAO 中的非理想组分,提高其黏度指数(VI)和其他质量指标。
- (4) 通过溶剂脱蜡脱除油料中的高凝点组分(石蜡),改善其低温流动性。
- (5) 通过白土补充精制进一步改善油品的颜色、氧化稳定性及其他性能。

20 世纪 60 年代后,加氢技术被应用到润滑油生产中来,其工艺过程可分为两类,一类是条件比较缓和的加氢补充精制,另一类是条件比较苛刻的加氢改质(或称加氢处理)。

润滑油加氢补充精制的目的是除去经过溶剂精制的润滑油料中残存的溶剂及少量杂质以改善其色度,并不改变其烃类结构。为了避免发生裂化反应,所用的条件比较缓和,温度较低(210~300℃),压力较低(2~4MPa),空速较大(1.0~2.5h⁻¹),氢油比较小(50~150Nm³/m³)。与原用的白土补充精制相比,此过程的收率高,且没有废渣。润滑油加氢补充精制的催化剂有 Fe-Mo、Co-Mo、Ni-Mo 等系列,载体均为 Al₂O₃。

润滑油的使用性能与其化学组成有着密切的联系。一般来说,石蜡基原油的重馏分中含有较多的少环长侧链的烃类化合物,只需借助溶剂精制除去少量多环芳烃及胶质,即可得到黏度指数较高的润滑油料。但是对于环烷基原油及部分中间基原油,其重馏分中不仅含有较多的多环芳烃,而且还含有较多的多环环烷烃。对于这样的原料,如果用溶剂精制方法,即使精制程度很深、收率也很低;如果采用缓和的加氢补充精制也得不到高黏度指数的润滑油料,为此必须采用加氢处理的方法以改变其分子结构。

在加氢处理过程中,稠环芳烃经部分加氢饱和,进而开环为带有较长侧链的少环芳烃,稠环芳烃经加氢也会开环生成带有较长侧链的少环环烷烃或异构烷烃。这样,便能使产物的黏度指数显著提高。当然,同时还会产生少量相对分子质量较小的产物。

随着加氢和制氢技术的发展,以及环保法规的日趋严格,人们又开发出了润滑油加氢催

化脱蜡(又称为临氢降凝)工艺。

催化脱蜡是在 H_2 及催化剂存在下进行的链烷烃选择性裂化反应过程, 反应后润滑油的凝点降低。

壳牌(Shell)公司、雪佛龙(Chevron)公司和原美孚(Mobil)公司还先后开发了异构脱蜡制取高黏度指数润滑油的生产工艺。美国雪佛龙公司于 1993 年在旧金山里奇蒙炼油厂建立了第一条用加氢异构脱蜡工艺生产润滑油的生产线, 用阿拉斯加北坡重质原油成功地生产出优质润滑油基础油。

1.1.1 加氢补充精制和加氢改质

加氢补充精制工艺, 其作用是在基本不改变进料烃类分布的前提下, 脱除上游加工工序中残留的溶剂、部分易脱除的含氧化合物、硫化物、少量氮化物以及其他极性物等, 改善油品的色度、气味、透明度、抗乳化性以及添加剂的感受性等。

将原料油在一定温度($300 \sim 425^\circ C$)、压力($1.6 \sim 15 MPa$)和 H_2 存在下, 通过加氢催化剂床层, 使其中所含的硫、氧、氮等非烃化合物转化成易于除去的硫化氢、水和氨, 使不稳定的烯烃和某些稠环芳香烃饱和, 将金属杂质截留, 从而改善油品的稳定性能、腐蚀性能和燃烧性能以及其他使用性能, 此工艺过程, 称为加氢改质。

1.1.2 加氢催化脱蜡

加氢催化脱蜡, 是 20 世纪 70 年代发展起来的炼油技术。它是一种典型的择形催化裂化, 采用有选择性能的择形分子筛催化剂, 这种催化剂的微孔大小有一定范围, 只允许直链烷烃和带甲基侧链的正构烷烃(这些烃类的凝点较高)进入孔内, 在较高温度和压力以及 H_2 存在的条件下, 使进入孔道内的高凝点长直链烃发生裂化, 变成低凝点烃分子(C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6)从进料中分离, 从而降低油品的凝点或倾点。

1.1.3 加氢异构脱蜡

加氢异构脱蜡的基本原理是, 在专用分子筛催化剂的作用下, 将高倾点的正构烷烃转化为低倾点的异构烷烃, 从而使油品的倾点降低, 所发生的反应主要是烷烃的异构化反应。其产品不仅倾点低, 黏度指数高, 挥发性低, 而且收率比其他生产工艺高, 可以生产 API III 类基础油。

由于加氢异构脱蜡技术比其他脱蜡技术有明显的优势, 因此在世界上应用发展很快。自雪佛龙公司在 1993 年将该技术工业化应用以来, 全世界已有十多家炼油厂采用。目前我国也已引进该技术, 并已投产生产出合格的高品质润滑油基础油。

1.2 润滑油的化学组成与使用性能

1.2.1 石油润滑油馏分的烃类和非烃类化学组成

1.2.1.1 石油润滑油馏分中的烃类

烷烃-环烷烃: 在石油润滑油馏分中, 环状烃(包括环烷烃和芳香烃)含量最多, 其中又以环烷烃占优势; 在润滑油产品中, 环烷烃含量更多, 一般在 60% 以上。

在润滑油馏分中, 环烷烃主要是两个环和三个环的, 且环上的碳数多数是五碳和六碳的。随着润滑油馏分沸点的升高, 环烷烃上的烷基侧链与环数均增加, 且烷基侧链碳原子数增加比环数增加更为显著。

芳香烃: 润滑油馏分中的芳香烃有两种类型: 一种是烷基芳香烃(芳香环上有一个至几

个侧链)；另一种是环烷基芳香烃(分子含有环烷环和芳香环的混合烃)。

润滑油馏分各类芳香烃的总环数，一般为2~4环。随着馏分沸点的升高，不论是轻芳香烃或是中、重芳香烃，其环数和烷基侧链的碳原子数均增加，但侧链中碳原子数增加更为显著，而环数增加，主要是环烷环数增加。在高沸点馏分中，呈现出环烷基芳香烃类型的结构。由此可以判断，芳香烃的沸点升高，是由于环数的增加和侧链的增加而引起的，其中以链的增长和链的数量增加为主。

在润滑油馏分中，芳香环上的侧链要比环烷环上的侧链短，而且随着环数增加，侧链长度要降低。

C₁₆以上的正构烷烃在常温下是固体(正十六烷的熔点为18.1℃)。由于润滑油馏分的最低沸点一般都大于350℃，所以，润滑油馏分中所含的正构烷烃(碳数大于C₂₀)的最低熔点也在40℃左右，在常温下均为固体。有些异构烷烃、环烷烃、芳香烃在常温下也是固体。

这些固体烃在石油馏分中呈溶解状态，但如果温度降低，则其溶解度也降低，当降到一定温度后，就会有一部分结晶析出，这种从石油馏分中分离出来的固体烃称为蜡。根据蜡的结晶形态不同，蜡又分为石蜡(片状结晶)和地蜡(针状结晶)两种。

石蜡通常在柴油和润滑油馏分中分离出来，而地蜡通常从减压渣油中分离出来。在高沸点的重润滑油馏分中，往往同时含有石蜡和地蜡。

石蜡的成分主要是正构烷烃，润滑油馏分中的大部分正构烷烃都集中在石蜡中。在商品石蜡中，正构烷烃含量超过90%，其余部分为异构烷烃和少量环烷烃。

地蜡的成分是很复杂的，各类烃都有，但以环状烃为主，正构烷烃和异构烷烃含量并不高。

蜡存在于石油润滑油馏分中，严重地影响到油品的低温流动性，因此，在润滑油加工时必需把蜡脱除掉。石蜡除了制造蜡烛、火柴、蜡纸等外，还可作为其他化工原料。用石蜡氧化制得的脂肪酸或醇是制取肥皂和洗涤剂的原料；用石蜡裂解制得的 α -烯烃可作为生产合成润滑油的原料。

1.2.1.2 润滑油馏分中的非烃类

润滑油馏分中的非烃类物质有硫、氮、氧化合物以及胶状物质，它们的含量一般都随馏分沸点的升高而增加，而且绝大部分是集中在减压渣油中。

非烃化合物的存在对润滑油馏分的加工以及产品使用性质有很大的影响，通常都要在加工中除去。

1.2.2 石油润滑油的化学组成与使用性能的关系

要生产出合乎使用要求的润滑油，必须研究润滑油原料中各种烃类对润滑油使用性能的影响，以便在润滑油加工过程中保留或添加有利的组分，除去或改变不利的组分。润滑油的使用性能要求有很多，主要有以下5个方面：

1.2.2.1 黏度

黏度是润滑油的最基本最重要的性质。机械运动摩擦面的润滑，首先靠润滑油有一定合适范围的黏度，不同类型和动力负荷的机械要求不同的黏度范围。

润滑油的黏度与其沸点、平均分子量及化学组成有直接的关系。用同一种原油制得的不同沸点范围的润滑油馏分，它们的黏度不同，黏度随馏分的沸点范围上升而增加。

不同的原油，同一沸点范围的润滑油馏分，黏度也不相同。

在同一馏分中，烷烃的黏度最低，从 C_{20} 到 C_{25} 的烷烃，其 50°C 时的黏度只有 $10 \sim 12 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。烷烃中，异构烷烃的黏度比正构烷烃略高。烷烃的黏度随其相对分子质量的增大而增高；异构烷烃的黏度随其侧链的分支增多而增加，以及侧链由主链中央往旁边转移而增大。

环状化合物的黏度比烷烃大。当碳原子数相同时，随着分子中环数的增加，黏度增加得很快。

同一结构的环状烃中，一环和双环的环烷烃的黏度比相应的芳香烃高，但三环以及更多环的环烷烃的黏度则比相应的芳香烃低；环烷基芳香烃的黏度比相应的芳香烃高，环状烃的黏度随其侧链长度的增加或侧链数目的增加而增高，在润滑油加工过程中，由于烷烃的黏度最低，尤其是正构烷烃，所以，经过脱蜡以后的润滑油馏分的黏度有所升高，这是因为具有低黏度的烷烃脱蜡后含量大大减少的缘故。经过精制以后，润滑油的黏度就有所降低，这是由于具有高黏度的多环烷烃和胶质等非烃类被除去而含量减少的结果。

1.2.2.2 黏温特性

油黏度随温度变化的程度，以黏度指数或两个不同的固定温度下的黏度比（如： ν_{50}/ν_{100} ）表示。

正构烷烃的黏度指数随分子量增大而增加。碳原子数相同时，异构烷烃的侧链愈长、愈多、并愈接近主链中央，则黏度指数愈小。

环状烃随其环数增多，黏度指数下降。如环状烃有侧链，其侧链数目及分支增多，以及环状基向中央移动，则其黏度指数减小。如环状烃的侧链上无分支，则其黏度指数随侧链情况不同而变化的规律与正构烷烃相同。环数、侧链上碳原子数及其结构相同，则环烷烃的黏度指数大于芳香烃。

当碳原子数相同时，正构烷烃黏度指数最大，其次为异构烷烃，再其次为环烷烃，最小为芳香烃。

在分子中环数增加和侧链长度减小，其黏度指数显著下降。润滑油中的胶状物质的黏温特性更差。

根据以上的论述，要制备高黏度指数的润滑油，必须考虑以下几点：

- (1) 尽可能完全除去高分子的胶状物质；
- (2) 除掉具有短侧链的多环环状烃；
- (3) 尽可能保留分子中具有长侧链的单环环状烃；
- (4) 正构烷烃虽然黏度指数高，但在低温下流动性能差，为此，也应从润滑油馏分中除去。

1.2.2.3 润滑油的低温流动性

内燃发动机的磨损主要是启动时造成的，冬季尤为显著，因为，当内燃发动机冷启动时，如果润滑油的低温流动性不好，润滑油就不能在发动机的输油管内顺利流动，因而各摩擦部件就不能得到及时而又良好的润滑，会造成磨损。

评价润滑油低温流动性的指标之一是凝固点，凝固点是油品使用温度的极限。引起润滑油凝固的原因有两个方面：一是结构凝固；另一是黏温凝固。

结构凝固是由润滑油中的固体烃引起的。固体烃在常温或高于常温时在润滑油中呈溶解状态，但在低温时能形成固体结晶，晶体通过分子引力连接起来，形成结晶网，结晶网将油品包住，而使油品失去流动性。

黏温凝固是润滑油中的高黏度烃类和胶状物质引起的。高黏度烃类和胶状物质在低温时黏度更大，以致使润滑油丧失流动性。

润滑油还能正常供油的最低温度称为低温流动极限温度，它比润滑油的凝固点为高。

在碳原子数相同时，正构烷烃的凝固点最高，其次为环状烃，异构烷烃最小。

正构烷烃的凝固点随分子量的增加而增高；异构烷烃变化规律则不定，碳原子数相同的异构烷烃，侧链位置愈接近主链中央及侧链数目愈多，凝固点愈低。

环状烃的环数增多，其凝固点增高；有侧链的环状烃的凝固点随侧链的结构不同而不同，其变化规律与正构烷烃和异构烷烃相似。侧链的分支愈靠近环的烃类，其凝固点愈低。

由此可见，为改善润滑油的低温流动性，除应将润滑中多环侧链的环状烃及胶状物质除去外，还应除去一些固体烃，除去的程度由润滑油的使用要求确定。

1.2.2.4 抗氧化稳定性

润滑油在发动机和其他机械上使用以及在油库中贮存时，不可避免地会与空气中的氧接触。在一定条件下，润滑油与氧会发生反应，称为润滑油的氧化。氧化后，润滑油变质，这时必须更换润滑油。润滑油本身在一定条件下，耐氧化的能力，称为抗氧化稳定性。

润滑油氧化后的生成物，一般为有机酸、羧酸、酚、醇、醛、酮、酯和胶状物质等。低分子有机酸能腐蚀金属，高分子有机酸在有氧和水存在时也能腐蚀金属；羧酸可进一步缩合成漆状沉积物，沉积在机件上，使传热和操作恶化；胶状物质是深度氧化和缩合的产物，常常堵塞油路。所以，润滑油氧化后的后果非常严重。

1.2.2.5 残炭

润滑油放入残炭测定器中，在不通入空气的试验条件下，加热使其蒸发和分解，排出燃烧的气体后，所剩余的焦黑色残留物占试油的总量百分数，称为该油品的残炭。

形成残炭的主要物质是油品中的多环芳香烃、胶质、沥青质的叠合物。烷烃只起分解反应，所以不会形成残炭。不饱和烃和芳香烃在形成残炭的过程中起着很大的作用，但不是所有芳香烃的残炭值都很高，而是随其结构不同而异，以多环芳香烃的残炭值最高。

胶质、沥青质多集中于重质油中，尤其是集中于渣油中，故重质油的残炭值最大。润滑油在使用过程中，烃类分子被氧化后，胶质、沥青质的含量增加，润滑油的残炭值也会增加。

残炭值反映了润滑油精制的深度，也反映了润滑油在使用时，生成漆膜、积炭的数量。

润滑油的其他使用性能指标，还有抗腐蚀性、闪点、灰分、机械杂质、水分等。

综合上述，从润滑油的化学组成与使用性能的关系可以看出，要得到品质好的润滑油，在精制时，必须将大部分的胶质、沥青质、多环短侧链的环状烃以及硫、氮、氧化合物（统称为润滑油的非理想组合）除去；而保留少环长侧链的烃类（统称为润滑油的理想组合）。为改善润滑油的凝固点，还要进行脱蜡。

1.3 润滑油加氢装置设备防腐

润滑油加氢装置的高温、高压、临氢系统内存在 H_2S 、 NH_3 ，因此，装置的腐蚀问题应引起重视，解决装置腐蚀问题的主要方法是合理选材，在使用时加强监视与检测。

1.3.1 腐蚀形式

1.3.1.1 高温 H_2S/H_2 腐蚀

高温 H_2S/H_2 腐蚀是一种均匀腐蚀，主要发生在反应系统高温部分。温度在 200°C 以上， $H_2S + H_2$ 条件下氢渗入至金属表面 FeS 保护膜，使其而失去保护作用， FeS 保护膜反复的剥离和生成，加剧了高温 H_2S/H_2 腐蚀，高温 H_2S/H_2 腐蚀在不同温度下对不同材料的腐蚀速率可以参考 NACE T8 协会总结的 Couper Gorman 经过修正后的曲线族， H_2S 浓度在 1% (体积分数) 以下腐蚀与浓度成正比，超过 1% (体积分数) 时腐蚀率基本不变，温度为 $315 \sim 480^\circ\text{C}$ ，操作温度是腐蚀率的主要因素，每增加 55°C 腐蚀率约增加 2 倍，随着时间的增加，腐蚀率逐渐减少，而压力对腐蚀没有多大影响。在 H_2S/H_2 环境中，少量的铬 (1% ~ 9% Cr) 只能适度地提高钢的耐腐蚀能力，若要明显地改善钢的耐腐蚀能力，Cr 含量至少需要 12% 的合金钢或者选用 18-8 系列奥氏体不锈钢。

1.3.1.2 酸性水(铵盐)的腐蚀

酸性水腐蚀广义为湿 H_2S 和 NH_3 共同作用造成的腐蚀。这种腐蚀由含水的 $NH_4Cl + NH_4HS$ 引起，由于 NH_4Cl 在加氢装置高压空冷器中的结晶温度约为 210°C ，而 NH_4HS 在加氢装置高压空冷器中的结晶温度约为 121°C 。由于 NH_4Cl 和 NH_4HS 均易溶于水，因此增加注水量能有效地抑制 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢，在注水的过程中应注意注入水在加氢装置高压空冷器中的分配，避免造成流速滞缓的区域。主要位于注水点 - 高压空冷 - 冷高压分离器 (以下简称冷高分) 及其相应的酸性水管道部位。在高压空冷操作条件下，如果注水不够，在低温条件下形成的 NH_4HS 和 NH_4Cl 堆积在空冷出口管束和管板上， NH_4HS 和 NH_4Cl 结垢物会发生电化学腐蚀、垢下腐蚀和穿孔。

1.3.1.3 湿 H_2S 腐蚀

湿 H_2S 对碳钢设备可以形成两方面的腐蚀：均匀腐蚀和湿 H_2S 应力腐蚀开裂。湿 H_2S 应力腐蚀开裂的形式包括 HB (氢鼓泡)、HIC (氢致开裂)、SSCC (硫化物应力腐蚀开裂) 和 SOHIC (应力导向氢致开裂)。

当选用碳钢或碳锰钢做壳体材料时：①应限制焊缝硬度不大于 HB200；②避免焊缝合金成分偏高；③对过程设备进行焊后热处理；④对板厚超过 200mm 时进行 100% 超声波检查；⑤对焊缝进行 100% 射线探伤检查。

1.3.1.4 高温氢腐蚀

高温氢腐蚀发生在暴露于高温、高氢分压下的碳钢和低合金钢中。它是氢原子扩散到钢并与微观组织中的碳化物发生反应的结果。

高温氢腐蚀是 H_2 与材料中的碳反应生成甲烷，使材料的机械强度和塑性降低，形成的甲烷在钢材的晶间积聚，使材料产生很大的内应力或产生鼓泡、裂纹。

增加钢中合金的含量，进而提高碳钢在有氢条件下的稳定性可减缓高温氢腐蚀。历史上，已经根据工业经验预测了抗高温氢腐蚀性能。这一性能已绘制在显示温度和氢分压范围的碳钢和低合金钢的一系列曲线上，这些曲线，通常称为 Nelson 曲线。

1.3.1.5 回火脆化

Cr-Mo 钢长期在 $325 \sim 575^\circ\text{C}$ 的温度范围内使用时，会出现韧性降低的现象，这一规律称为回火脆化。主要是反应器、热高压分离器 (以下简称热高分) 等设备。金属材料断裂韧性下降的情况通常发生在设备开停较低温度时。工业实践证明，当容器温度低于其钢材的某一规定最低温度时，若操作压力低于其设计压力的 $1/4$ ，就可有效防止这类事故的发生。回

火脆化是由于钢材中夹杂物与合金元素在晶界析出引起的。钢材中磷和锡的含量影响很大。当锰和硅在钢中同时存在时，情况变得更为严重。

确定材料最小升压温度。设备开工和停工时严格按操作规程要求，开工时先升温后升压，停工时先降压后降温。开、停工方案，严格执行在给定限制温度下，压力不得超过材料屈服极限的 20%。这个限制的温度在 20 世纪 70 年代一般是 200℃、80 年代是 121℃、1997 年降到 93℃，这是由于材料抗回火脆性能力的提高。

1.3.1.6 停工期间的连多硫酸腐蚀

不锈钢或高合金材料制造的设备表面在操作运行中与环境中的硫化氢和活性硫发生反应生成 FeS。当设备停车或检修时，系统中的温度降低，外界大气就会进入，设备表面与大气中的氧和水分充分接触，发生反应生成连多硫酸。不锈钢和高合金材料中，特别是经过焊接或者在 370 ~ 815℃ 区域附近过的材料中最易发生。

碱洗可以中和生成的连多硫酸，使 pH 控制在合适的范围。N₂ 吹扫可以除去空气，使设备得到保护。（装置停工时的操作可参照 NACE 推荐执行标准 RP170—97，《奥氏体不锈钢和其他奥氏体合金炼油设备在停工期间产生连多硫酸应力腐蚀开裂的防护》）

1.3.2、润滑油加氢装置设备主要部位腐蚀

1.3.2.1 反应器

(1) 腐蚀流

H₂ 腐蚀：在温度和氢分压下与钢材中的碳反应产生甲烷，提高金属 Cr 和 Mo 可以避免腐蚀。

H₂ + H₂S 腐蚀：H₂S 在 240℃ 以上腐蚀铁生成 FeS，H₂ 有强烈破坏 FeS 膜作用，因此加速腐蚀过程。

连多硫酸(H₂S_xO₆，x = 3 ~ 6)：在停工期间暴露在空气中的奥氏体不锈钢表面易生成连多硫酸腐蚀。

氯离子：与水汽中的氧离子共同反应易产生 CISCC。

回火脆性：由于 Cr - Mo 钢中微量有害元素，在长时间高温作用下钢材脆性。

σ 相脆化：堆焊层 σ 相在停工期间受腐蚀介质作用产生裂纹。

(2) 腐蚀部位：基材(氢腐蚀裂纹、脆性增加、高应力区裂纹)；堆焊层(连多硫酸裂纹、CISCC、堆焊层剥离)；内件支持圈；高应力区(法兰密封槽、弯头、裙座连接部位焊缝裂纹)。

1.3.2.2 高压换热器

(1) 腐蚀流

硫腐蚀：原料中硫在 240℃ 以上腐蚀铁。

H₂ 腐蚀：在温度和氢分压下与钢材中的碳反应产生甲烷，提高金属 Cr 和 Mo 可以避免腐蚀。

H₂ + H₂S 腐蚀：H₂S 在 240℃ 以上腐蚀铁生成 FeS，H₂ 有强烈破坏 FeS 膜作用，因此加速腐蚀过程。

NH₄Cl 腐蚀：换热流程后部氯化氨沉积的垢下腐蚀。

连多硫酸(H₂S_xO₆，x = 3 ~ 6)：在停工期间暴露在空气中的奥氏体不锈钢表面易生成连多硫酸腐蚀。

氯离子：与水汽中的氧离子共同反应易产生 CISCC。

σ 相脆化：堆焊层 σ 相在停工期间受腐蚀介质裂纹。

(2) 腐蚀部位：基材(氢腐蚀裂纹、脆性增加、高应力区裂纹、腐蚀减薄)；堆焊层(连多硫酸裂纹、CISCC)；高应力区(法兰密封槽裂纹，弯头、管板与管焊缝裂纹)；焊缝裂纹(包括连接管线)。

1.3.2.3 高压空冷器

(1) 腐蚀流

硫化氢： $H_2S + NH_3 + H_2 + H_2O$ 冲刷腐蚀和垢下腐蚀环境。

氢氰酸(HCN)：加速腐蚀和裂纹形成。

(2) 腐蚀部位：空冷管与管板的入口部位冲刷；空冷进出口管线弯头；空冷管下部垢下腐蚀；管箱(HIC/SOHIC, SSCC)。

1.3.2.4 加热炉

(1) 腐蚀流

高温硫腐蚀：原料中硫在 240℃ 以上腐蚀铁。

H_2 腐蚀：在温度和氢分压下与钢材中的碳反应产生甲烷，提高金属 Cr 和 M_o 可以避免腐蚀。

$H_2 + H_2S$ 腐蚀： H_2S 在 240℃ 以上腐蚀铁生成 FeS， H_2 有强烈破坏 FeS 膜作用因此加速腐蚀过程。

连多硫酸($H_2S_xO_6$, $x=3 \sim 6$)：停工期间空气，水与 FeS 反应生成对敏化奥氏体不锈钢易裂的连多硫酸。

氯离子：停工期间有水的环境会产生 CISCC。

高温氧腐蚀：燃烧气体中氧化腐蚀。

金属材料劣化：材料蠕变。

加热炉尾部低温烟气露点腐蚀。

(2) 腐蚀部位：炉管(蠕变、连多硫酸裂纹、氧化减薄、露点腐蚀点蚀)；焊缝(蠕变、连多硫酸裂纹)。

1.3.2.5 高/低压分离器

(1) 腐蚀流

$H_2S + H_2O$ 腐蚀：HIC、SOHIC 和 SSCC。

NH_4HS ： $H_2S + NH_3 + H_2 + H_2O$ 冲刷腐蚀和垢下腐蚀环境。

HCN：加速腐蚀和裂纹形成。

(2) 腐蚀部位：基材(HIC 分层、高应力区裂纹、SOHIC、减薄)；底部出口弯管冲刷减薄。

1.3.2.6 新氢压缩机

(1) 腐蚀流

HCl：如果有重整氢来源，游离的氯与冷凝水产生盐酸。

循环水：垢下腐蚀。

(2) 腐蚀部位： H_2 过滤器(减薄腐蚀、冷却器管腐蚀)。

1.3.2.7 循环氢压缩机

(1) 腐蚀流

$H_2O + H_2S$ ：湿 H_2S 应力腐蚀裂纹。

(2) 腐蚀部位：入口高应力部位、焊缝、叶轮第一节(SSC)。

1.3.2.8 管线

(1) 腐蚀流：与相应连接设备相同

(2) 腐蚀部位：与相应连接设备相类似部位(注意异钢种焊接部位)；近常温管线的保温下腐蚀或盲管与阀门；敏化奥氏体不锈钢铸造阀体长期在湿 H₂S 应力腐蚀环境下的裂纹。

1.3.2.9 塔

(1) 腐蚀流

高温硫腐蚀：原料中硫在 240℃ 以上腐蚀铁。

H₂O + H₂S：湿 H₂S 应力腐蚀裂纹。

(2) 腐蚀部位：塔底与塔中(高温硫腐蚀)；塔顶(湿 H₂S 应力腐蚀开裂 SSC, HIC/SOHIC 与减薄腐蚀)。

1.4 润滑油加氢装置的工艺现状及发展前景

我国润滑油生产在 20 世纪 60 年代以前，完全是老三套加工技术，采用的加工路线是溶剂精制—溶剂脱蜡—白土补充精制，或根据原料或全厂生产流程采用反序流程，即溶剂脱蜡—溶剂精制—白土补充精制工艺。60~70 年代，开始将加氢技术应用到润滑油生产中。如石油三厂的两段加氢技术，兰炼、东炼等润滑油加氢精制等。80 年代石油三厂开发了润滑油高压临氢降凝催化剂并实现了工业应用。90 年代石科院完成了以溶剂精制和加氢技术相结合为特点的润滑油中压加氢处理和润滑油临氢降凝技术的工业应用。兰炼引进了法国石油研究院(IFP)润滑油高压加氢技术。90 年代中期，大庆油田石油化工厂引进美国雪佛龙公司润滑油临氢异构脱蜡技术。90 年代末，石科院推出了全氢法润滑油高压加氢生产技术。2003 年，上海高桥石化引进了雪佛龙公司润滑油异构脱蜡技术。至此，我国的润滑油基础油加工技术接近了世界水平。但限于种种原因，虽然我国已基本掌握了世界上主要的润滑油生产技术，但老三套工艺在我国的润滑油生产中仍然占主要地位，加氢技术的应用在多数润滑油生产厂还只限于加氢补充精制，因此从总体上看，我国润滑油基础油生产技术水平与国外相比还有一定的差距。

20 世纪 90 年代以后，适合于用老三套工艺生产基础油的石蜡基原油数量减少，另外也由于润滑油产品质量升级对基础油质量要求愈来愈高，从而推动了苛刻加氢处理、催化脱蜡、异构脱蜡等基础油生产技术的发展。

自 20 世纪 60 年代末第一套润滑油加氢处理装置建成至 2001 年，已有 20 余套工业装置投入运转，其中大多数是 1990 年以后建成的装置。拥有该项技术的国外石油公司有雪佛龙、壳牌、埃克森美孚、法国石油研究院等公司。

20 世纪 90 年代初美国石油学会(API)确立了基础油的分类法。该分类法根据基础油的物理性质及化学组成将其分为如下 5 类，见表 1-3。

I 类基础油一般由常规的溶剂精制技术(溶剂抽提 + 溶剂脱蜡 + 补充精制)工艺生产。由于其芳烃、硫、氮含量高，因而氧化稳定性和热安定性都不好，且容易与添加剂发生反应，不能长时间地保持润滑油的性能。

II 类基础油一般由加氢转化工艺生产，其饱和烃含量高。

III 类基础油由更苛刻的加氢转化和蜡的异构化工艺生产。它具有很高的黏度指数与低的挥发性，可作为合成烃油的替代物。

IV类包括所有的 PAO 合成油。

V类为其他基础油。

表 1-3 API 润滑油基础油分类

类别	饱和烃质量含量/%		硫质量含量/%	黏度指数
I	<90	和/或	>0.03	≥80 ~ <120
II	≥90	和	≤0.03	≥80 ~ <120
III	≥90	和	≤0.03	≥120
IV	所有的聚 α - 烯烃 PAO			
V	其他(不包括在 I ~ IV类中的基础油)			

现代高性能发动机对润滑油的质量要求越来越高，市场对高质量润滑油的需求量越来越大，用传统技术生产的润滑油已不能满足质量要求，以发动机为例，现代发动机的设计，通过降低发动机温度和废气循环的办法来减少气体排放，通过提高燃料喷射压力来提高燃烧效率，这些变化会增加烟灰沉积，并提高曲轴箱温度，因而要求基础油提高热稳定性和氧化稳定性并降低挥发度。过去润滑油的规格标准升级换代较慢，大部分指标的变化都可以通过改变添加剂的添加量和品种来实现，而现在和将来，规格标准升级换代速度加快，且越来越难以满足要求，因此对基础油的质量要求越来越高。