

费托合成油和石油基油加工产品对比分析

杜 凯 (天脊潞安化工有限公司, 山西 长治 046000)

摘 要: 随着社会经济的不断发展, 对于能源的需求量逐渐增大, 尤其是石油资源更是发挥着非常重要的作用。为了有效降低对于石油资源的过度依赖性, 可以通过费托合成油替代传统的石油基加工产品。本文将费托合成油和石油基油加工产品进行了比较深入的对比分析, 明确了费托合成油具有非常优良的性能, 通过对其进行更进一步的二次加工, 有助于促进费托合成油在更大的范围内进行推广应用, 进而为社会经济的可持续发展提供可靠保障。

关键词: 费托合成; 石油基油; 高熔点蜡

1 前言

费托合成是指采用 CO 和 H₂ 作为合成原料, 并加入一定的催化剂, 在一定的反应温度和压力条件下, 通过链增长的方式生成各种烃类, 其所采用的原料主要来自于煤、天然气以及生物质转化等。我国的煤炭资源丰富, 但是原油的储量较少, 对外存在较大的依赖性, 这就会对我国经济的可持续发展造成不利影响。因此, 通过采用煤炭清洁转化技术——费托合成, 对于降低我国的原油依赖性具有十分重要的现实意义。

我国费托合成的主要原料为煤炭, 根据煤的需求和反应条件的不同煤液化可以分为直接和间接两种不同的液化方式, 其中, 前者需要采用煤质较好的煤炭, 整体热效率较高, 主要用于芳烃和汽油的生产合成; 而后者对煤质的要求相对较低, 主要用于生产柴油、含氧有机化合物以及烯烃等。根据所采用的催化剂类型和工艺的不同, 费托合成在产品分布和种类方面也具有本质性的区别。其中高温费托技术的合成温度控制在 330~350℃ 的范围内, 常用于汽油和烯烃的生产工作; 低温费托技术的合成温度控制在 220~250℃ 的范围内, 常用于柴油、长链烷烃、费托蜡以及润滑油基础油等的生产工作。本文通过将费托合成油与传统石油基产品进行对比分析, 明确其中的差异性, 进而用于促进费托合成技术水平的不断提高, 推动其在更大的范围内进行推广应用。

2 对比分析

煤基低温费托产品所含有的碳数范围非常广, 主要介于 C₂~C₉₀ 的范围内, 并通过进一步的加氢和分离工艺处理, 其相应的产品主要包括: 低碳烷烃和烯烃、轻和重石脑油、柴油以及各种费托蜡等。传统石油基油品的全馏分产品主要有: 干气、液化气、低碳烷烃和烯烃、汽油、柴油、石蜡以及沥青等。本文主要通过对上述产品进行对比, 进而进一步提高费托合成油品质量。

2.1 石脑油

石脑油作为煤制油的副产品, 其主要是在费托一次产品的加氢精制和加氢裂化过程中产生的, 其相应的馏程温度为 30~180℃ 范围内。相较于传统的石油基石脑油而言, 费托石脑油有着自身的特点, 其所采用的加工途径是否合理决定着整个项目的经济效益, 在实际的工作过程中需要予以充分的关注。

对于传统石脑油产品而言, 其中所含有的较轻组分常用作乙烯裂解原料和汽油调和组分, 其中用于调和组分的石脑油辛烷值不得低于 80, 否则会对产品质量造成不利影响; 较重的组分则用于催化重整工艺中, 按照所生成产品性质的不同, 经过充分的加氢精制处理后, 还可以用作轻质白油或者溶剂油。

由于来源各不相同, 石脑油产品在结构族组成方面表现出了较大的差异性, 具体如表 1 所示。

通常来说, 石油基石脑油中的链烷烃质量分数介于 50%~70% 的范围内, 但是由低温费托所合成的石脑油产品中所含有的链烷烃为 99%, 两者之间差距非常大。由费托所合成的石脑油中环烷烃和芳烃含量较低, 也就无法用于催化重整工艺。由表 1 还能看出, 由费托所合成的石脑油和由费托加氢裂化制得的石脑油其虽然均来自于费托合成工艺, 并且其中所含有的直链烷烃质量分数相近, 但是其中所含有的正构烷烃和异构烷烃具有非常明显的差异性。其中, 由费托合成的石脑油产品中所含有的正构烷烃含量较高, 这也就直接影响了其辛烷值的大小, 而由加氢裂化费托所合成的石脑油产品中异构烷烃含量较高。

由费托合成生产的石脑油产品可以用于乙烯裂解原料, 并且还具有非常优良的性能。这主要是因为, 随着原料中正构烷烃含量的增加, 相应的乙烯产品收率也呈现出逐渐升高的趋势; 而随着原料中异构烷烃含量的增加, 相应的丙烯产品收率也呈现出逐渐升高的趋势; 相应的随着原料中环烷烃含量的增加, 相应的丁二烯产品收率也呈现出逐渐升高的趋势。因此, 相较于费托合成石脑油产品而言, 通过加氢裂化而合成的费托石脑油产品通过乙烯裂解的丙烯收率较高。相较于传统的石油基石脑油而言, 费托合成石脑油经过充分的乙烯裂解, 不论是在双烯还是三烯收率方面均较前者更高。

通过上述的对比分析能够看出, 由传统石油基生成的石脑油产品在芳烃生产和用于高辛烷值汽油的重整原料方面具有优势, 而费托合成的石脑油产品更适用于作为乙烯的裂解原料, 并且通过调整相应的产品切割方案, 能够用于制备更高价值量的溶剂油。

2.2 航煤

随着航空运输业规模的不断增长, 相应的喷气燃料

在需求量和品质方面也获得了快速发展。费托合成的航煤替代传统的燃料尚处于研发阶段,其性能对比分析如表2所示。

通过表2能够看出石油基和费托合成航煤在构成方面的差异性,其中,相较于直馏航煤和通过加氢裂化生产的航煤而言,由费托合成工艺所制得的煤油具有低硫、低氮以及低芳烃的特点,这就有助于大大降低其燃烧过程所释放的污染物质,进而降低对环境所造成的污染。但是其密度偏低,相应的单位体积的热值也较低,并且最为关键的就是冰点较高,无法满足航煤的要求。由于通过费托合成工艺制得的航煤中含有大量的链烷烃,并且主要以正构烷烃为主,这就会导致其冰点较高。为了满足航煤对于冰点的要求,这就需要采取措施降低费托合成航煤的冰点,通过对航煤进行双功能催化剂的加氢中心和酸中心异构反应,将其中所含有的大量正构烷烃转化为异构烷烃,进而能够大大降低其中的正构烷烃含量,从而实现降低冰点的目的。同时,由表2中费托合成直馏煤油与费托合成异构裂化煤油所表现出的冰点差异性,也能够一定程度上表明异构和裂化有助于改善煤油的冰点。

相较于传统的石油基航煤而言,通过费托合成制得的航煤所含有的芳烃量非常小,这就是费托工艺所具有的优势。航煤的烟点与芳烃含量之间具有非常紧密的关系,随着芳烃含量的逐渐增加,航煤的烟点呈现出了逐

渐降低的趋势。因此,通过费托工艺所制得的航煤具有更高的烟点,也就为其带来了优良的抗积碳性能,进而为发动机的高效运行提供了有利条件。在密度方面的对比,能够看出由费托合成工艺制得的航煤更小,究其原因主要是因为组分上的差异性。由费托工艺合成的航煤中含有大量的链烷烃,即正构烷烃和异构烷烃两种类型,不存在任何的芳烃组分,这就会导致其密度偏低,并且单位体积的热值也较低。因此,其无法直接用作航煤,只能用于航煤的调和组分。

2.3 柴油

随着柴油需求量的逐渐升高,为了满足人们的对于能源的需求,费托合成技术获得了大范围的推广应用。石油基油与费托合成柴油的性质对比如表3所示。

由表3能够看出,由费托合成所制得的柴油中含有较高的链烷烃,但是其中所含有的芳烃较少,而烯烃的主要存在形式为直链 α -烯烃,该种特殊的结构适用于生产高十六烷值和高品质的柴油。通过费托合成工艺所制得的柴油具有以下特点:

2.3.1 高十六烷值

相较于国VI不低于51的标准而言,低温费托柴油的十六烷值高达73,远超标准要求,甚至比由石油基减压馏分油为原料经过加氢裂化制得的柴油还高。随着十六烷值含量的升高,柴油燃烧后尾气中的 NO_x 含量呈现出下降的趋势,并且还能够一定程度上提高柴油的

表1 不同来源石脑油的物性组成分析表

原料名称		乌石化石脑油	独山子加氢石脑油	F-T石脑油	加氢裂化F-T石脑油
密度 / (g/cm^3)		0.7213	0.7131	0.6922	0.70
馏程 / ($^{\circ}\text{C}$)		31.6~162.5	31.6~194.6	47.7~165.1	< 150
族组成 / %	链烷烃	58.12	70.59	99.18	92.3
	正构烷烃	28.36	42.35	72.84	26.7
	异构烷烃	29.76	28.24	26.34	65.6
	环烷烃	32.01	20.86	0.82	6.5
	烯烃	0.29	0.03	0	-
	芳烃	9.58	8.52	0	1.2

表2 不同途径生产出的航空煤油馏分性质对比表

项目	密度 / (g/cm^3)	冰点 / ($^{\circ}\text{C}$)	芳烃体积分数 / (%)	烟点 / (mm)	闪点 / ($^{\circ}\text{C}$)	硫含量 / ($\mu\text{g}/\text{g}$)	总酸值 / ($\text{mg}\cdot\text{KOH}/\text{g}$)
直馏航煤	792	-57.2	11.4	23.8	55	48	-
加氢裂化航煤	779	-60	-	34	-	-	-
费托合成直馏煤油	738	-32	-	-	37	0.16	0.03
费托合成异构裂化煤油	754	-44.2	-	-	49	< 0.2	0.11
Sasol公司煤基全合成喷气燃料产品	782	-55	10.9	28	51	< 0.01	≤ 0.015
Jet A-1	775~830	≤ -47	≤ 25	≥ 25	≥ 38	≤ 0.3	≤ 0.1
Jet A	775~840	≤ -40	≤ 25	≥ 25	≥ 38	≤ 0.3	≤ 0.1

表3 不同途径加工柴油性质对比表

项目	馏程 / ($^{\circ}\text{C}$)	密度 / (g/cm^3)	硫含量 / ($\mu\text{g}/\text{g}$)	十六烷值	芳烃质量分数 / (%)
高温费托柴油	184~385	0.809	3	57	23.9
低温费托柴油	151~334	0.769	< 1	73	0.1
国VI柴油	(95%) $\leq 365^{\circ}\text{C}$	0.82~0.845	≤ 10	≥ 51	≤ 7
精制后直馏柴油	240~385	0.79~0.85	200~15000	50~54	15~25
加氢裂化柴油	165~370	0.79~0.84	< 10	55~65	< 10

燃烧速度。

2.3.2 经济环保

采用传统石油基柴油经过加氢精制处理后,其中所含有的硫不超过 10×10^{-6} ,但是由费托合成的柴油中几乎不含硫、氮,并且所含有的芳烃也较低。柴油中的硫含量与PM排放所含有的硫酸盐之间具有紧密的连接,当前者的硫含量降低,后者也相应的降低。同时,由于费托合成工艺制得的柴油终馏点较低,芳烃含量处于痕量级别,并且难以燃烧的重馏分也较少,这就能够大大缩短柴油的滞燃期,也就具有良好的燃烧性能,其机械效率也就高,进而有助于提高柴油的燃烧经济性和环保性。

2.3.3 低密度,高热值

通过费托合成所制得的柴油具有较低的密度和较高的热值,能够用作柴油的调和组分,进而为油品带来较大幅度的提升,并且还可以用于清洁柴油的生产工作中。但是也要注意其密度不符合标准的缺陷,可以采用相应的调和措施进行改善。

2.3.4 高凝点

由于费托合成所生产的柴油具有较高的凝点,这就限制了其应用范围,在冬季温度较低的地区无法使用。为了提高其凝点,可以采取调和、调整干点、临氢降凝以及加氢异构等多种方式,在实际的操作过程中需要结合柴油的性质进行选择。

2.4 润滑油基础油产品

对于费托合成技术而言,为了实现其价值的最大化,这就需要将其用于生产经济效益良好的高端润滑油基础油产品。低温费托合成能够用于生产60%以上的费托蜡初级产品,相较于传统的石油基产品而言,费托蜡具有馏程宽、碳数高、不含硫、氮以及芳烃等非常大的优势,进而能够为企业带来良好的经济效益。费托蜡中含有大量的长链正构烷烃,并且还具有较高的黏度指数,这符合高端润滑油基础油对于原料的要求。相较于传统石油基所生产的润滑油基础油而言,由费托合成蜡制得的基础油具有更低的蒸发损失和更高的黏度指数,能够用于生产超高黏度指数的基础油,并且其中不含有硫、氮和芳烃,可以满足日益严格的汽车防冻剂润滑油的需要。

由于生产原料上的差异,采用费托蜡生产润滑油基础油的工艺流程与传统的石油基也有所区别,在实际的生产过程中需要予以充分的关注。例如,费托合成蜡中的蜡含量非常高,但是其也会给加氢降凝工艺带来非常大的负荷,加工难度大。为了避免烯烃和氧对整个生产工艺造成不利影响,在加工前需要采取有效的去除工艺,将费托合成蜡中所含有的烯烃和氧完全去除。由于较高的碳数,费托合成蜡制得的润滑油基础油也就具有更高的浊点,为了确保其能够满足 -5°C 的标准要求,这就对加氢异构和降凝操作提出了非常高的要求,并且还会影响产品收率,导致其过低。

2.5 高端蜡

费托合成蜡可以用于高端蜡的生产工作中,这也是

其长链产品中具有较高价值的工艺。由于费托合成蜡中不含有硫、氮以及芳烃等,并且经过充分的脱氧和脱烯烃加氢处理后能够制得食品级的蜡产品,可以用于蜡烛、食品包装以及各种日化产品中。

根据熔点的不同可以将费托合成蜡划分为低熔点和高熔点蜡,其具有不同的应用范围。基于费托合成工艺和链增长的原理,其所合成的费托蜡中含有大量的正构烷烃,而异构烷烃含量远低于由石油基蜡制得的石蜡和微晶蜡。熔点介于 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围内的中熔点费托蜡,其中的含油量为 $0\sim 4\%$,与石蜡具有相似的应用领域,可以替代传统的石油基石蜡。对于熔点更高的费托蜡而言,其分子量普遍位于 $500\sim 1000$ 的范围内,并且含有直链、饱和的高碳烷烃,其熔点位于 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围内,这是普通石油基石蜡无法达到的温度。同时,高熔点的费托蜡还具有低含油量、高稳定性以及低针入度等特点,其粗蜡或者改性处理后的精制蜡可以用作改进剂,进而用以提高石蜡或微晶蜡产品的性能。此外,费托蜡在塑料加工助剂、油墨、涂料、日化产品以及食品保鲜等方面也有一定的应用。相较于传统的石油基石蜡而言,费托蜡的制造成本较低,根据所采用工艺的不同每吨的价格介于 $2000\sim 8000$ 元的范围内,进而能够为企业带来更多的经济效益。

3 结语

总而言之,相较于传统的石油基加工产品而言,费托合成油具有更加优良的性能,并且所产生的污染物较少,具有良好的环保性,这也符合当前对于环境保护方面的要求。费托合成工艺在高档润滑油基础油和高熔点蜡等方面的生产具有传统石油基工艺无可比拟的优势,能够为企业带来良好的经济效益。但是费托合成油中的链烷烃含量较高,为了满足不同产品的需求,这需要对其进行更进一步的精制、异构、裂化以及重整等二次加工处理,确保其能够满足油品的性能需求,进而促进其在更大的范围内进行推广应用。

参考文献:

- [1] 袁华,董永花,袁炜.低温费-托合成轻油加工利用[J].炼油技术与工程,2016(12):1-4.
- [2] 沈和平,王昊,刘瑞民,等.费托合成制取高端润滑油基础油的研究[J].科技资讯,2013(11):88-91.
- [3] 马时锋.煤炭间接液化与直接液化简要论述[J].黑龙江科技信息,2012(14):62-63.
- [4] 黄格省,李振宇,王建明.我国现代煤化工产业发展现状及对石油化工产业的影响[J].化工进展,2015(02):295-302.
- [5] 曹家天,徐文浩,王积欣.煤基、石油基石脑油裂解性能及经济性分析[J].煤化工,2014(06):14-17.

作者简介:

杜凯(1988-),男,民族:汉,籍贯:山西省长治市长子县,学历:本科,现有职称:助理工程师,研究方向:煤化工。