

壳牌催化剂在泰州石化环烷基高压加氢润滑油基础油装置中的应用

王 伟 (中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要: 本文主要介绍壳牌加氢处理催化剂 LF-19 和 LH-26、脱蜡催化剂 SLD-800、后精制催化剂 LN-5 和 LN-6 在泰州石化 20 万 t/a 环烷基高压加氢润滑油基础油装置中的应用。

关键词: 环烷基加氢; 壳牌; 加氢处理催化剂; 脱蜡催化剂; 后精制催化剂; 润滑油基础油

环烷基原油是世界最宝贵的原油资源之一, 仅占原油总储量的约 2.2%, 以环烷基原油为原料生产的变压器油、橡胶增塑剂等产品在国内外市场上备受青睐, 拥有广阔的市场前景。

1 装置简介

泰州石化环烷基高压加氢润滑油基础油装置自 2016 年开工以来已运转近 5 年, 在 2020 年 4 月大检修过程中, 进行了换剂工作。由壳牌公司提供专利技术和工艺包, 使用壳牌公司催化剂, 采用加氢处理-脱蜡/加氢后精制两段串联全加氢工艺, 主要以环烷基馏中 36-1 原油的减一线、减二线、减三线馏分油作为原料, 通过切料操作, 生产变压器油、橡胶增塑剂等高附加值产品。装置简要流程及加工方案如图 1 所示, 其中加工减一线馏分油生产 U30 变压器油, 加工减二线馏分油生产 U30 变压器油、N4006 橡胶增塑剂, 加工减三线馏分油生产 U30 变压器油、N4010 橡胶增塑剂。

装置自 2016 年开工以来已运转近 5 年, 在 2020 年 4 月大检修过程中, 进行了换剂工作, 主要增加了 LH-26、SLD-800、LN-6 新剂, 另外之前的 LF-19 部分保留、之前的 SLD-800 和 LN-5 全部保留, 截止 2021.10 新剂已使用 17 个月, 旧剂已使用 60 个月。

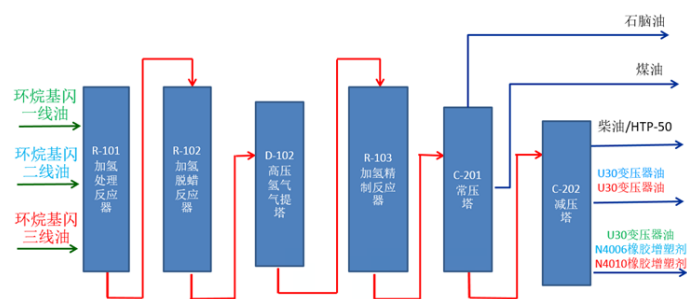


图 1 环烷基润滑油装置流程简图

2 催化剂性能分析

由于装置通过切换减一线、减二线、减三线原料生产相应的产品, 在切换过程中需要进行加工量、炉出口温度、反应温度、常减压侧线温度等参数的调整。因此选择近期 (2021.8.20~9.5) 减一线 (2021.8.20~8.29)、

减二线 (8.29~9.1)、减三线 (9.1~9.5) 连续生产的一个周期, 结合期间三种原料性质、分别对应的产品性质、分别对应的工艺参数对催化剂性能进行分析。

2.1 催化剂活性

平稳状态下反应温度范围如表 1 所示, 加工减一、减二、减三线原料期间反应系统压力均为 14.7MPa, 一段氢油比均为 1200, 二段氢油比均为 600, 各催化剂对应的平均反应温度分别为: 脱金属剂 315℃、332℃、345℃; 加氢处理剂 337℃、359℃、369℃; 脱蜡剂 348℃、358℃、367℃; 后精制剂 247℃、256℃、257℃, 四种催化剂平均反应温度基本处于设计初期水平, 截止目前仍具有较高活性。另外加工减三线原料时反应温度最高, 减二线次之, 减一线最低。

表 1 催化剂及操作条件

催化剂名称	脱金属剂	加氢处理	临氢降凝	加氢后精制
催化剂型号	MaxTrap [Ni, V]	LF-19、 LH-26	SLD-800	LN-5、 LN-6
空速 /h ⁻¹	3.9	0.7	2.5	1.0
设计反应温度 /℃	310~390	310~390	330~380	230~270
实际反应温度范围及平均值 /℃				
减一线原料油	314~317 (315)	324~348 (337)	347~349 (348)	236~258 (247)
减二线原料油	332~333 (332)	347~366 (359)	355~360 (358)	246~264 (256)
减三线原料油	345~346 (345)	361~373 (369)	364~369 (367)	247~266 (257)

注: 扩号内为实际反应温度平均值。

2.2 加氢处理催化剂脱硫脱氮活性

一段反应产物指经过 R101、R102 后的反应产物, 其硫氮含量能客观地反应出加氢处理催化剂脱硫脱氮的效果。从表 2 可以看出, 原料油的硫含量由 3704~4574mg/kg 降至 2.2~4.83mg/kg, 原料油的氮含量由 555~1440mg/kg 降至 0.63~2.04mg/kg。其中加工减一、减二、减三线

原料的脱硫率分别为 99.87%、99.93%、99.95%；脱氮率分别为 99.89%、99.91%、99.86%，一段反应物硫氮合格率 100%。另外表 3 所示 U30 产品中的硫含量一直 < 0.2mg/kg，表 4 所示 N4006/N4010 橡胶增塑剂的硫含量分别为 3.6mg/kg、2.1mg/kg，产品硫合格率 100%。

表 2 一段反应产物性质

分析项目	指标	一段反应产物		
		减一线原料	减二线原料	减三线原料
		密度 (20℃) /kg·m ⁻³	890.3	905.7
硫含量 /mg·kg ⁻¹	≤ 20	4.83	3.00	2.20
氮 /mg·kg ⁻¹	≤ 5	0.63	1.13	2.04
芳烃含量 (w), %		12.47	9.19	6.34
倾点 /℃		< -30	< -30	< -30
馏程 /℃				
初馏点		180	240	213
10%		283	336	338
30%		304	382	412
50%		320	403	436
70%		335	414	451
90%		360	424	459
95%		369	430	465
终馏点		377	435	468

2.3 脱蜡剂活性及选择性

表 3 减二线产品 (U30 变压器油)

分析项目	指标	减二线产品 (U30 变压器油)	
		减二线原料油	减三线原料油
密度 (20℃) /kg·m ⁻³	≤ 895.0	894.1	892.7
运动粘度 (40℃) /mm ² ·s ⁻¹	≤ 12	8.16	8.69
闪点 (闭口) /℃	≥ 135	140	143
赛波特比色 /号		> +30	> +30
倾点 /℃		< -30	< -30
硫含量 /mg·kg ⁻¹		< 0.2	< 0.2
馏程 /℃			
初馏点		293	296
10%		300	303
30%		305	307
50%		309	313
70%		314	318
90%		321	325
95%		324	328

终馏点		326	331
-----	--	-----	-----

表 4 减底线产品 (U30 变压器油、N4006 橡胶增塑剂、N4010 橡胶增塑剂)

分析项目	减底油产品及对应的原料					
	U30 变压器油		N4006 橡胶增塑剂		N4010 橡胶增塑剂	
	减一线原料油		减二线原料油		减三线原料油	
	指标	实际值	指标	实际值	指标	实际值
密度 (20℃) /kg·m ⁻³	≤ 895	889.2		906.5		911.8
闪点 /℃	≥ 135 (闭口)	145	≥ 185 (开口)	198	≥ 21 (开口)	221
运动粘度 (40℃) /mm ² ·s ⁻¹			5~7	6	9~11	10
运动粘度 (100℃) /mm ² ·s ⁻¹	≤ 12	11.52		63.83		160.08
倾点 /℃		< -51	≤ -20	-28	≤ -15	-18
硫含量 /mg·kg ⁻¹			≤ 10	3.60	≤ 10	2.10
氮 /mg·kg ⁻¹			≤ 10	0.50	≤ 10	0.75
CA/%			≤ 1	0	≤ 1	0
CN/%			≥ 40	59	≥ 40	56
CP/%				41		44
赛波特比色 /号		> +30	≥ +26	> +30	≥ +26	> +30
外观		清澈透明无水性杂质		清澈透明无水性杂质		清澈透明无水性杂质
紫外光稳定性 /号			≥ +15	2	≥ +15	-2
热稳定性 /号			≥ +20	17	≥ +20	19
馏程 /℃						
初馏点		294		346		368
10%		304		373		395
30%				393		423
50%		322		409		437
70%				418		447
90%		360		426		456
95%		369		430		461
终馏点		377		436		464

分子筛 SLD-800 脱蜡剂反应原理为择型催化脱蜡，即反应原料中的正构烷烃和短支链烷烃进入分子筛的孔道后，主要被裂化为异构烷烃或更小分子量化合物，结

构较大的非蜡性化合物由于不能进入孔道而保持结构不变。因此通过基础油的倾点来判断脱蜡剂的活性,通过基础油的收率来衡量脱蜡剂的选择性。如表3所示,加工减二、减三线时,装置减二线出U30变压器油,倾点均 $< -30^{\circ}\text{C}$,满足要求。如表4所示,加工减一、减二、减三线时,装置减底分别出U30变压器油、N4006橡胶增塑剂、N4010橡胶增塑剂,倾点分别为 $< -51^{\circ}\text{C}$ 、 -28°C 、 -18°C ,均满足各自的指标要求且富余较多。另外如表5所示,加工减一、减二、减三线原料油的收率分别为85.0%、88.3%、86.2%,若不把氢耗算至原料总量中,则收率分别为86.3%、89.8%、87.7%,其中加工减二、减三线接近设计收率89%,说明脱蜡裂化反应产生轻组分量在预期内,对目标基础油组分的影响适当,脱蜡剂选择性良好。

表5 物料平衡表及收率

项目 2021-08-28		减一线原料	减二线原料	减三线原料
		2021-08-31	2021-09-03	
投入	原料油 /t	662.1	667.7	672.3
	新氢 /t	10.3	11.4	12.0
	投入合计 /t	672.4	679.1	684.3
产出	干气 /t	4.1	3.7	5.2
	低分气 /t	3.7	3.8	4.0
	废氢 /t	0.8	0.8	1.1
	粗石脑油 /t	15.8	16.2	20.8
	常一线 /t	3.6	3.0	9.2
	减一线 /t	50.2	30.2	24.7
	减二线 /t	0.0	47.4	56.1
	减底油 /t	571.5	552.3	533.5
	减顶污油 /t	17.4	16.0	24.3
	轻污油 /t	0.0	0.0	0.0
	重污油 /t	2.3	2.7	2.6
	产出合计 /t	669.4	676.0	681.2
计算	损失 /t	3.0	3.1	3.1
	损失率 /%	0.451	0.453	0.451
	基础油收率 /%	85.0	88.3	86.2
	总液收 /%	98.27	98.33	98.05

注:基础油收率=(减二线产品量+减底产品量)/(原料油量+新氢量)。

2.4 后精制剂脱芳烃活性

加氢后精制主要表现作用是改善基础油的氧化安定性和色度,实质是深度消除存在的稠环芳烃,是芳烃化合物饱和的过程。由表4可以看到U30变压器油、N4006橡胶增塑剂、N4010橡胶增塑剂赛波特比色均 $> +30$,另外N4006、N4010橡胶增塑剂CA为0,高于指标要求,

且外观均清澈透明无水溶性杂质。但光热稳定性无法满足指标要求,其中热稳定性接近 $\geq +20$ 指标,光稳定性相差较远。

前期做过提高橡胶增塑剂光热稳定性的研究,主要是通过适当提高后精制反应温度以及增加后精制催化剂量,但是效果并不稳定,前期中试研究表明,虽然芳烃含量能降至 $\leq 1\%$,但大多情况下会有极微量的稠环芳烃难以脱除并残留在减底油中从而影响N4006、N4010橡胶增塑剂的光热性。另外前期工业应用标定结果显示:通过装置工艺调整,N4006橡胶增塑剂的光热稳定性有时能够合格;N4010橡胶增塑剂光热稳定性一直无法合格。另根据泰州石化研发中心实验室研究报告表明在环烷基装置所产的N4010橡胶增塑剂中添加0.02%光热稳定剂JL-601可以使N4010橡胶增塑剂光热稳定性合格。

3 结论

壳牌加氢处理催化剂LF-19和LH-26、脱蜡催化剂SLD-800、后精制催化剂LN-5和LN-6新旧剂搭配使用,在旧剂使用59个月,新剂使用16个月的情况下,催化剂稳定性和活性良好,加工减一、减二、减三线原料期间各催化剂对应的平均反应温度分别为:脱金属剂 315°C 、 332°C 、 345°C ;加氢处理剂 337°C 、 359°C 、 369°C ;脱蜡剂 348°C 、 358°C 、 367°C ;后精制剂 247°C 、 256°C 、 257°C ,四种催化剂平均反应温度基本处于设计初期水平。

壳牌加氢处理催化剂具有较好的脱硫脱氮活性,原料油硫含量由 $3704\sim 4574\text{mg/kg}$ 降至 $2.2\sim 4.83\text{mg/kg}$,原料油氮含量由 $555\sim 1440\text{mg/kg}$ 降至 $0.63\sim 2.04\text{mg/kg}$ 。其中加工减一、减二、减三线原料的脱硫率、脱氮率均在99%以上。

壳牌脱蜡剂具有较好的降凝效果及选择性,产品倾点富余较多,且加工减一、减二、减三线原料油的收率能达到85.0%、88.3%、86.2%。

后精制剂能将N4006/N4010橡胶增塑剂CA降至0%,赛色提高至+30以上,高于国标要求,但光热稳定性无法满足国标要求,可通过添加光热稳定剂解决。

参考文献:

- [1] 全辉,姚春雷,张志银,等.环烷基油加氢生产橡胶填充油降凝工艺研究[J].石油炼制与化工,2019,50(10):73-76.
- [2] 任建松,陈淳,蔡烈奎.环烷基润滑油基础油生产工艺的中试研究和流程优化[J].石油炼制与化工,2014,45(3):69-73.
- [3] 张美琼,柯友胜,张霞玲,等.环烷基产品的需求预测及环烷基减二线利用方式调研[J].润滑油,2019,34(1):1-5.