

Pt/ZNC-1 加氢异构催化剂对费托精制蜡窄馏分原料适应性的研究

李浩¹, 李景¹, 朱加清¹, 邢爱华^{1*}, 郭中山², 李虎², 杨丽坤², 刘粟饶¹, 艾军¹
(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209; 2. 国家能源集团宁夏煤业公司, 宁夏 银川 750411)

摘要:为系统研究窄馏分费托蜡在贵金属加氢异构催化剂上的反应规律和产品特点,以 Pt/ZNC-1 为异构降凝催化剂,对常压沸点范围分别为 300~510、470~600 和 >550℃ 的 3 段窄馏分费托蜡的异构反应进行了评价,并对关键产品指标进行了分析。研究发现,随着原料馏程变重,异构降凝难度逐渐增加,基础油收率下降;对重质馏分原料而言,>330℃ 产品收率仅为 48.3%。同时,还指出了提高重质原料异构产品收率和降浊点的研发方向。

关键词:窄馏分费托蜡;加氢异构催化剂;异构脱蜡;润滑油基础油

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.042

Study on hydroisomerization reaction rules of narrow fractions of Fischer-Tropsch refined wax

LI Hao¹, LI Jing¹, ZHU Jia-qing¹, XING Ai-hua^{1*}, GUO Zhong-shan², LI Hu², YANG Li-kun², LIU Su-yao¹, AI Jun¹

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy, Beijing 102209, China;

2. Ningxia Coal Industry Co., Ltd., China Energy Investment Corporation, Yinchuan 750411, China)

Abstract: For the purpose of studying the reaction rules and product characteristics of narrow fractions of Fischer-Tropsch wax over noble metal catalyst for hydroisomerization, Pt/ZNC-1 catalyst is used to evaluate the isomerization properties of three narrow distillate waxes with boiling point ranges of 300–510℃, 470–600℃ and >550℃, respectively, and the key product indexes are analyzed. It is found that as the distillation range of feedstock becomes heavier, the hydrodewaxing becomes more difficult, and the yield of base oil decreases. As for heavy fractions, the yield of the product with a boiling point more than 330℃ is 48.3% only. Potential research and development orientation for improving the yield and reducing cloud point of heavy base oil is also proposed.

Key words: Fischer-Tropsch wax with narrow fractions; hydroisomerization catalyst; isodewaxing; lube base oil

费托合成油(蜡)经加氢处理后具有硫、氮和芳烃含量低且烷烃含量高等特点,是生产高档润滑油基础油的优质原料^[1]。与传统石油基原料的加工技术相比,采用费托合成油品生产Ⅲ+类高档润滑油基础油和成品润滑油产品,具有工艺流程短、操作简单、生产成本低及产品质量高等优点。

近年来,国内外各大巨头公司和科研院所对费托蜡制润滑油基础油技术做了大量研究开发。国内的石油化工科学研究院(RIPP)以宽馏分费托蜡(常压沸点 255~677℃)为原料,经过加氢精制-加氢异构-补充精制路线,最后对产品进行分馏处理,基础油收率 43%,产品的 100℃ 运动黏度为 5.75 mm²/s,倾点 -28℃,黏温指数(VI 值)为 149^[2]。中科院大

连化物所以宽馏分费托蜡为原料,在 Pt/SAPO-11 催化剂上异构脱蜡,将高凝点的正构烷烃转化为低凝点的异构产物,在 330℃ 反应温度下基础油收率 51.7%^[3]。中科院山西煤化所以轻质费托蜡(常压沸点 300~500℃)为原料,择形异构脱蜡催化剂由贵金属 Pt 和 Pb 负载在分子筛 SAPO-11 上,催化剂制备过程引入杂多酸,强度适中的 B 酸为催化剂提供较多活性位,与分子筛形成的 L 酸增强了异构化反应性能;在固定床反应器上进行异构化反应,采用该催化剂制得的基础油倾点为 -23℃,VI 值可达 131,收率约 60%^[4]。Chevron 公司以宽馏分费托蜡为原料,其加氢异构脱蜡工艺分为两种路线^[5-6]:一是先加氢异构,再分馏,最后溶剂脱蜡,所得基

收稿日期:2022-03-09;修回日期:2022-04-18

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划项目(2018BDE02057)

作者简介:李浩(1987-),男,博士,工程师,研究方向为异构降凝催化剂和工艺开发, hao.li.df@chnenergy.com.cn;邢爱华(1970-),女,博士,教授级高级工程师,研究方向为煤化工催化剂和工艺开发,通讯联系人, aihua.xing@chnenergy.com.cn。

础油黏度较低;二是先加氢精制,再分馏,轻、重馏分分别加氢异构,最后溶剂脱蜡,所得基础油黏度较高。以采用 Chevron 技术的潞安异构脱蜡工业装置的原料处理量(60 万 t/a)和 API III+类润滑油基础油规划产量(35 万 t/a)计,Chevron 全馏分技术的实际基础油收率不高于 60%。

从已有的信息来看,以费托蜡为原料制备润滑油基础油的加工路线主要分两条:一是全馏分原料路线,优点在于无需对原料进行过多处理,所得产品经切割后可得不同牌号的基础油,缺点是因原料馏程范围宽(常压沸点 300~700℃),导致其原料分子扩散和反应性能差异很大,倾点指标和收率难以兼顾;二是窄馏分原料路线,主要是轻质窄馏分(常压沸点 350~500℃)路线,其原料馏分分布窄,工艺条件容易匹配,加工难度低,对催化剂异构性能要求也较低,可较高收率地生产低倾点的低牌号基础油,但对馏分>500℃的费托蜡原料,由于其碳数高(通常大于 40 个碳),异构化困难,而往往作为粗蜡出售。总体来看,针对不同馏分费托蜡的异构化规律的系统研究较少,尤其是针对中、重质原料(常压沸点>500℃)的异构降凝研究未见报道,缺少规律性认识。

本文以 Pt/ZNC-1 为催化剂,对窄馏分原料的异构脱蜡反应规律和产品特点进行研究讨论,通过系统分析讨论不同馏程、碳数费托蜡原料的异构化特点,为异构催化剂的开发、异构化工艺优化提供参考。

1 实验部分

1.1 原料蜡

以国内某煤制油公司的费托精制减底蜡为原料,经分子蒸馏切割得到轻质、中质和重质 3 段窄馏分,分别命名为 W1、W2 和 W3。各段窄馏分原料的馏程分布见表 1。

表 1 3 种窄馏分原料的馏程分布 ℃

馏点	W1	W2	W3
初馏点	307	411	502
5%馏点	360	476	562
25%馏点	408	513	611
50%馏点	441	532	639
75%馏点	467	547	670
95%馏点	499	569	706
终馏点	527	608	724

1.2 Pt/ZNC-1 加氢异构催化剂

加氢异构催化剂由北京低碳清洁能源研究院自主开发。酸性组分为具有 MRE 拓扑构型的一种硅铝分子筛,命名为 ZNC-1,分子筛以拟薄水铝石为粘结剂,经挤条成型、等体积浸渍和焙烧负载贵金属和助剂金属而得,Pt 质量分数<0.5%。

1.3 催化剂表征

催化剂的透射表征在 JEM ARM200F 型电镜上进行。加速电压 80~200 kV,最佳空间分辨率为 0.19 nm(TEM 模式)或 0.082 nm(STEM 模式)。

NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)表征在美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行。0.2 g 样品在 He 气氛中 550℃下热处理 0.5 h,降温到 100℃,通入 10% NH₃/He 混合气,进行 60 min NH₃ 吸附,再用 He 吹扫 20 min 以去除物理吸附的 NH₃,最后在 He 气氛中以 10℃/min 速率从 100℃升温到 530℃。

金属分散度测试在美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上完成。0.2 g 样品在 5% H₂/Ar 气氛中于 400℃还原 2 h,降温至 50℃进行氢氧滴定。详细方法参见文献[7]。

1.4 催化性能评价

在 10 mL 固定床微反上按 W1、W2 和 W3 的顺序依次进料,开展催化性能评价。因实验室微反应器管径较细,为消除扩散的影响,将上述工业条状催化剂破碎过筛至 40~60 目后装填。催化剂在使用前在 400℃经过 4 h 的原位还原,评价条件见表 2。

表 2 微反评价条件

参数	反应压力/ MPa	反应温度/ ℃	催化剂 装填量/g	质量空速/ h ⁻¹	氢油比 (体积比)
数值	1.0	320~340	4.0	1.0	500

1.5 产品分析

原料和产品的馏程采用高温模拟蒸馏方法,在 Agilent 7890B 色谱上分析得到。

产品的切割在 Buchi B-585 Kugelrohr 微量蒸馏仪上进行,切割得到沸点>330℃的馏分为基础油馏分。

基础油产品的倾点和浊点在德国 Herzog HCP852 型全自动倾点浊点分析仪上测定。

产品运动黏度和 VI 值在 Anton Paar SVM3000 型黏度测定仪上测得。

2 结果与讨论

2.1 Pt/ZNC-1加氢异构催化剂的表征

Pt的分散度用氢氧滴定法测定,缺失的滴定氢峰面积对应暴露在表面的Pt对氢原子的吸附,如图1所示。经测定,Pt在催化剂表面的分散度达到76.8%,说明大部分Pt原子都暴露在可与反应物及过渡物种接触的表面,有利于金属加/脱氢活性的发挥。从STEM-HADDF图(图2)也可以看到,Pt金属晶粒普遍在1~2 nm,且以原子簇而非大晶体粒子的形式存在,金属位暴露程度较高。

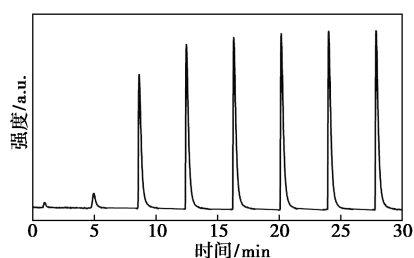


图1 Pt/ZNC-1催化剂的氢氧滴定图

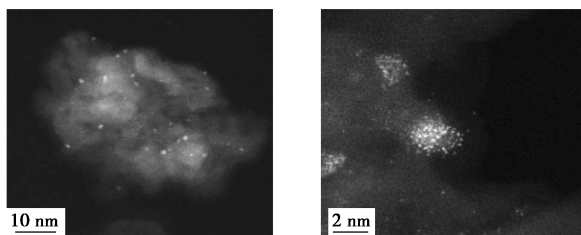


图2 Pt/ZNC-1异构催化剂的STEM HADDF图

异构催化剂的酸性主要来自于分子筛。从 NH_3 -TPD图(图3)上来看,样品的 NH_3 脱附峰对应温度在180和350℃附近,分别代表催化剂的弱酸位和中强酸位。

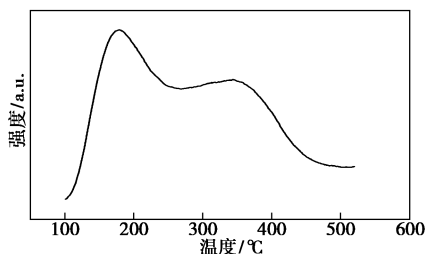


图3 Pt/ZNC-1异构催化剂的 NH_3 -TPD

2.2 窄馏分原料的加氢异构性能

2.2.1 各段窄馏分原料异构降凝总产品主要指标随反应温度的变化规律

图4展示了反应温度对3段原料加氢异构产品指标的影响,随着反应温度的升高,轻质、中质和重

质3段原料加氢异构产品的液体收率分别从100%、97.8%和94.5%降低至99.0%、94.9%和87.3%。这是由于反应温度升高,裂化反应,特别是端基和多次裂化反应速率加快,产物中气态组分占比越来越高,能收集到的液体组分变少。

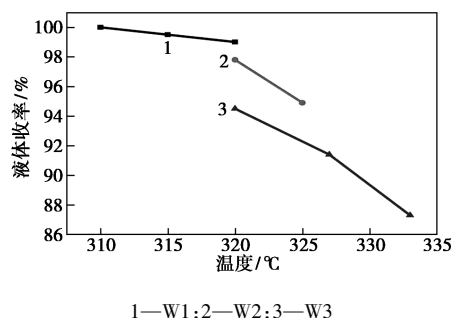


图4 反应温度对不同窄馏分原料异构降凝产品液体收率的影响

图5显示了3段窄馏分原料异构后基础油馏分收率随反应温度的变化规律。对于W1原料,随着反应温度上升基础油馏分收率从96.1%下降到83.3%;对于更重的W2和W3原料,基础油馏分收率的下降趋势更为明显,分别从90.9%和83.9%下降到83.3%和48.3%。造成这一区别的原因除了液收降低以外,还有一部分原因是由于长碳链组分更易发生裂化,生成更多沸点低于330℃的烃,具体机理将在后文中讨论。

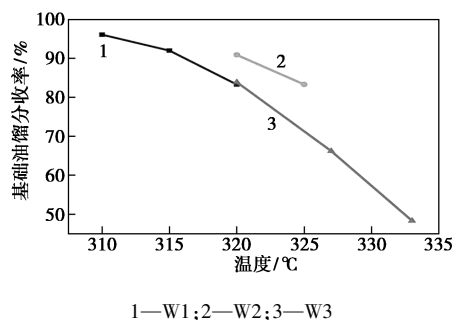


图5 反应温度对各段窄馏分异构产品基础油馏分收率的影响

反应温度对各段窄馏分异构产品倾点、浊点的影响分别见图6、图7。从图6可知,各段原料异构全产品倾点分别从22、-36和-9℃降低至-33、-51和-48℃;图7显示,轻质和中质原料异构产品的浊点分别从7和-5℃下降到-22和-24℃(W3重质蜡在333℃下异构产品浊点为9℃,反应温度更低时产品浊点过高,超出仪器测试上限)。产品倾点和浊点的快速下降除受轻组分比例升高的影响外,更

多是因为随着反应温度的提高,整体异构反应程度加深了。

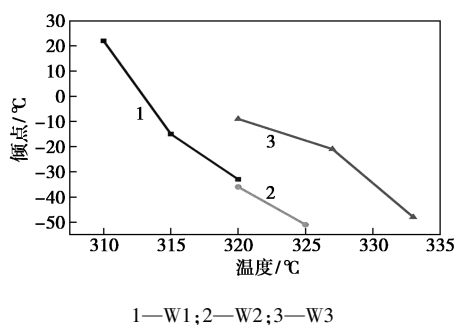


图 6 反应温度对各段窄馏分异构产品倾点的影响

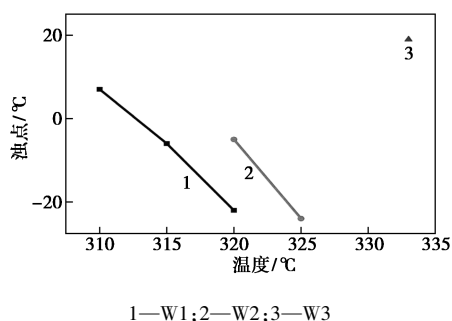


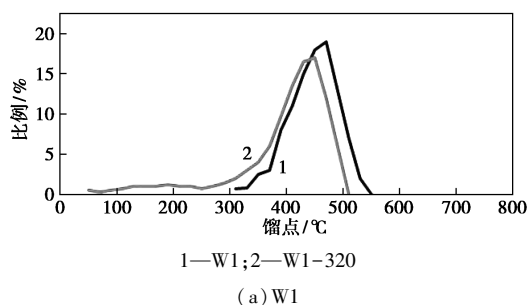
图 7 反应温度对各段窄馏分异构产品浊点的影响

综上所述,不论原料馏程轻重,其产品液收、基础油收率、倾点和浊点,均呈现出随反应温度升高而逐渐降低的趋势;另一方面,3 段馏分又表现出明显的反应差异,比如,在相同的倾点下,原料越重其对应产品的液收和基础油收率越低,即重质长碳链原料想要满足对产品低温流动性的指标要求,需要的异构深度高于轻质短碳链原料,但在现有的金属-固体酸双功能催化剂体系下,裂化和异构总是同时存在,异构程度加深裂化反应也加剧,这就对催化剂提出了更高要求,即如何尽可能避免过度裂化的同时提高催化剂的异构选择性。

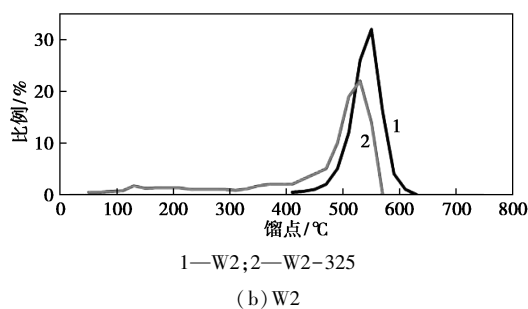
2.2.2 产品馏程分布变化

各段原料和对应产品的馏程分布见图 8。从图 8 可以看到,因异构过程中不可避免地伴随原料的裂化反应,因此,3 股原料对应产品的馏程整体都向更低的温度偏移,例如组分沸点主要集中在 330~550°C 的轻质蜡 W1,异构后产品沸点范围移至 300~510°C;中质蜡 W2 的沸点范围为 470~600°C,产品则降低至 350~570°C;而对沸点集中在 550~750°C 的重质原料 W3 而言,其产品分布则呈现典型的“双峰”,相当一部分原料被裂化为石脑油

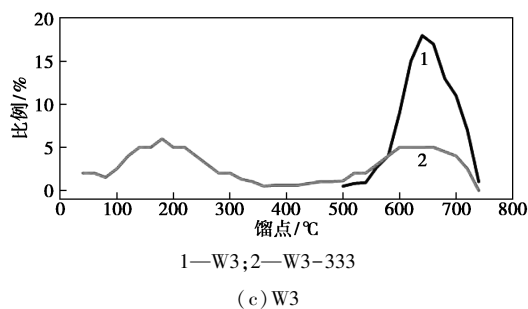
($<180^{\circ}\text{C}$) 和柴油 ($180\sim 330^{\circ}\text{C}$),造成基础油馏分占比较低,即收率较低。这一现象与择形分子筛的择形机理密切相关,异构择形机理模型包括过渡态择形、产品扩散择形和孔口-锁钥择形,孔口-锁钥机理是目前证据最充分、接受度最高的机理模型。根据该理论,只有接近分子筛微孔孔口的酸性位才是异构反应活性位,孔口机理与端位甲基化密切相关,而随着反应分子碳数的增加、反应温度的升高,锁钥模型逐步占据主导,意味着长链分子更容易在靠近中间位置的碳原子处发生异构化和裂化反应,这就解释了碳链更长的 W3 原料异构后产品分布明显轻质化的原因,即因其碳链显著长于另两种原料,发生反应所需温度更高,其碳链中间位置发生断裂的几率大幅增加,同时锁钥机理还导致长碳链物种更多地生成多甲基异构物种,而该物种正是裂化反应的前驱体^[8]。



1—W1;2—W1-320
(a) W1



1—W2;2—W2-325
(b) W2



1—W3;2—W3-333
(c) W3

注:“-”后数字表示反应温度,下同。

图 8 各段原料和对应产品的馏程分布

2.2.3 馏程与黏度的关系

3 段窄馏分异构脱蜡产品关键指标见表 3。

表3 3段窄馏分异构脱蜡产品关键指标

指标	W1-320	W2-325	W3-333
倾点/°C	-27	-48	-36
浊点/°C	-22	-20	19
运动黏度(40°C)/(mm ² ·s ⁻¹)	13.0	28.7	104.9
运动黏度(100°C)/(mm ² ·s ⁻¹)	3.4	5.9	14.7
黏温指数	143	159	144.7
馏程(5%~95%)/°C	174~472	155~541	73~687
液体收率/%	99.0	94.9	87.3
基础油收率/%	83.3	75.9	48.3

将表3的收率数据与3段原料的切割收率结合分析,可以得出窄馏分原料生产基础油的总体收率达到73.3%。

W1费托蜡的馏程主要集中在500°C以下,碳数低于36,属于较易加工的原料。从产品数据(表3)来看,反应温度在320°C时,产品的基础油收率高达83.3%,VI值达到143,其100°C运动黏度为3.4 mm²/s,预计经过进一步切割后,完全可以生产满足Ⅲ+类要求的2号和4号基础油(100°C黏度范围分别为1.5~2.5和3.5~4.5 mm²/s)。

W2蜡的馏程范围为450~600°C,碳数介于30~54,已属较重原料。根据已有的研究结论^[9],随着反应物分子碳数的增加,异构化反应速率呈减小的趋势,因此相对于整体碳数范围更小的W1,W2的适宜反应温度更高,在325°C下该股料可较高收率地生产高VI值的6号基础油产品(100°C黏度范围5.5~6.5 mm²/s)。

因W3蜡过重(馏程>550°C,主要集中在600~700°C,碳数大于45),欲降低其产品倾点,需要更高的反应温度。从表3可以看到,其产品的100°C运动黏度高达14.7 mm²/s,若继续深度切割,至少可得到20号甚至30号高黏度基础油。这类油虽然市场需求低于4号和6号油,但其附加值高,生产商少,具有很好的市场前景^[10]。但该股料的问题在于基础油产品收率较低,仅48.3%。

综上所述,轻质原料降凝难度小,基础油收率高,可得到低黏度基础油产品;重质原料异构产品黏度高,但存在产品收率低和浊点高的问题。针对收率低的问题,可探索具有更优酸性质和孔道结构的分子筛从而更好地适应长碳链原料异构和裂化的反应特点,或通过已有催化剂特别是分子筛的表面酸性性质尤其是酸密度进行精密调控来降低长碳链分子

在催化剂表面的裂化机率。针对浊点高的问题,目前难以通过异构降凝解决,需要寻找其他方法,如开发降浊催化剂^[11]、优化反应工艺^[12]和溶剂脱蜡^[13]等。

3 结论

工业制备的Pt/ZNC-1催化剂具有贵金属高度分散且酸强度适中的特点,金属和酸性功能的匹配对加氢异构反应有利。使用该催化剂,以费托精制蜡的窄馏分为原料生产润滑油基础油的产品收率可达70%以上。根据原料馏程特点,<500°C馏分范围蜡适合生产4号轻质CTL基础油,450~600°C馏分范围蜡适合生产6号轻质CTL油,>550°C馏分范围蜡适合生产15号以上的中重质CTL基础油,但重蜡馏分异构产品中,干气、轻油产品比例高,存在液收和基础油收率低的问题,同时由于存在少量低异构度的长链烃,导致产品浊点较高,预期效益较差。因此,以重质窄馏分生产高黏基础油的技术难点在于提高产品收率,同时降低产品浊点。

参考文献

- [1] 申宝武.CTL基础油技术市场发展与分析[J].石油知识,2009,(1):23-25.
- [2] 游岳,王鲁强,夏国富,等.一种由费托合成蜡生产润滑油基础油的方法:CN 102533329[P].2012-07-04.
- [3] 王磊,曲炜,田志坚,等.费托合成蜡异构化生产高品质润滑油的研究[C].成都:中国石油学会天然气化工利用第六次研讨会,2004.
- [4] 李德宝,侯博,贾丽涛,等.一种费托合成蜡择形异构化催化剂及其制法和应用:CN 103831135A[P].2014-06-04.
- [5] Miller S J, Rosenbaum J M. Method for producing a plurality of lubricant base oils from paraffinic feedstock: US 2004181109A1[P]. 2004-09-16.
- [6] Miller S J, Rosenbaum J M. Isomerization/dehazing process for base oils from Fischer-Tropsch wax: US 2004181110A1[P]. 2004-09-16.
- [7] 李晶,马琳鸽,卓锦德.氢氧滴定法测催化剂中低负载量铂分散度[J].神华科技,2018,16(8):72-76.
- [8] Baltanas M A, Vansina H, Froment G F. Hydroisomerization and hydrocracking. 5. Kinetic analysis of rate data for *n*-octane[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1983, 22: 531-539.
- [9] Claude M C, Martens J A. Monomethyl-branching of long *n*-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2000, 190: 39-48.
- [10] 王宇博,邢磊,武岳.煤制润滑油基础油市场态势分析[J].化学工业,2015,33(10):1-6.
- [11] 马莉莉,蔡烈奎,张翠侦,等.润滑油基础油降浊点催化剂的研制及工业应用[J].炼油技术与工程,2018,48(8):47-50.
- [12] 胡胜,田志坚,阎立军,等.一种生产低浊点高黏度指数润滑油基础油的方法:CN 101942336A[P].2011-01-12.
- [13] 韩涛,祖德光,石亚华.一种降低润滑油基础油浊点的方法:CN 1524929[P].2004-09-01. ■