

# 低浊点润滑油异构脱蜡催化剂的开发及工业运行

王新苗<sup>1\*</sup>, 谢彬<sup>2</sup>, 杨晓东<sup>1</sup>, 陆雪峰<sup>1</sup>

(1. 中国石油大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714; 2. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

**摘要:**针对企业采用重质高含蜡原料生产低浊点润滑油基础油的技术需求,采用一维短轴纳米分子筛和分子筛酸性调控技术开发了低浊点润滑油异构脱蜡催化剂。该催化剂具有良好的异构选择性、降凝活性和稳定性。工业应用结果表明,以石蜡基减四线糠醛精制油为原料,可以生产黏度指数大于 130、浊点小于 $-5^{\circ}\text{C}$ 的 10cSt III 类基础油,10cSt 基础油收率大于 65%,为低浊点重质基础油的生产提供了借鉴。

**关键词:**低浊点; 润滑油基础油; 异构脱蜡; 催化剂

**中图分类号:**TQ426.95

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)01-0246-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.043

## Development and industrial operation of catalyst for iso-dewaxing of low cloud point lube base oil

WANG Xin-miao<sup>1\*</sup>, XIE Bin<sup>2</sup>, YANG Xiao-dong<sup>1</sup>, LU Xue-feng<sup>1</sup>

(1. PetroChina Daqing Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;

2. PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China)

**Abstract:** In response to the technical needs of enterprises to produce low cloud point lube base oils using high waxy heavy feedstocks, PetroChina Petrochemical Research Institute adopts one-dimensional short-axis nano molecular sieves and molecular sieve acid control technologies to develop a catalyst for isomerization dewaxing to produce low cloud point lube oil. The developed catalyst has good isomerization selectivity, activity and stability. Its commercial application results show that taking furfural-refined vacuum gas oil (VGO-4) of paraffin-based crude oil as feedstock, the 10cSt III base oil with viscosity index greater than 130 and cloud point less than  $-5^{\circ}\text{C}$  can be produced with a yield above 65%. It provides a reference for the production of heavy base oil with low cloud point.

**Key words:** low cloud point; lube base oil; iso-dewaxing; catalyst

润滑油加氢异构脱蜡技术是生产 API II、III 类润滑油基础油(以下简称基础油)的先进技术,自问世以来,在全球范围内得到了广泛应用。然而,采用异构脱蜡技术生产的重质基础油容易出现浊点偏高问题<sup>[1-2]</sup>,即在室温下放置一段时间,油品中会有絮状物析出。基础油的浊点问题不仅会影响润滑油外观和质量,而且会影响装置效益、客户信心和市场推广。为此,国内外科研机构开展了大量的重质基础油降浊点相关工作<sup>[3-5]</sup>,主要集中在异构脱蜡-吸附脱蜡、异构脱蜡-溶剂脱蜡、异构脱蜡-催化脱蜡等组合工艺的研究。这些方法虽然能够解决重质基础油的浊点问题,但工艺流程长、投资高,不适合进行工业推广。

随着润滑油产品质量的提升,基础油的浊点已被列入企业生产监控范围。因此,开发高异构化选择性、高稳定的异构脱蜡催化剂,降低重质基础油的

浊点,成为发展重质高含蜡原料异构脱蜡技术需要解决的问题之一。中国石油石油化工研究院在前两代异构脱蜡催化剂的基础上,采用一维短轴纳米分子筛和分子筛酸性调控技术,开发出低浊点润滑油异构脱蜡催化剂并实现了工业应用,解决了企业重质润滑油基础油降浊点技术难题。

### 1 低浊点异构脱蜡催化剂的开发

通过对引起重质基础油浊点问题的絮状物进行分析得知,这些絮状物主要是一些碳链较长、凝点较高的蜡状分子,特别是异构化程度较低的烷烃分子<sup>[6-7]</sup>。因此,为了降低重质基础油的浊点,就需要进一步提高长链烷烃的异构化程度。基于长链烷烃异构化反应的孔口和钥匙锁催化机理<sup>[8]</sup>,长链烷烃骨架异构化反应主要发生在分子筛孔口处,为了增加长链烷烃的异构转化深度,就需要增加单位质量

收稿日期:2022-02-16;修回日期:2022-11-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306702)

作者简介:王新苗(1981-),女,硕士,高级工程师,从事润滑油加氢催化剂及工艺的研究与开发,通讯联系人,wangxm459@petrochina.com.cn。

或单位体积内分子筛的孔口数量,进而增加长链烷烃发生异构化反应的几率。因此,需要开发一种短轴一维中孔分子筛,增加分子筛孔口的裸露程度,为异构化反应提供更多的反应场所,实现长链烷烃分子的深度异构转化,从而降低重质基础油的浊点。

### 1.1 微反评价结果

基于上述催化剂设计思路,采用高分散纳米微晶生长技术和晶面择形控制技术,优化调整一维中孔沸石的轴向与径向延伸比例,增加强异构性[1, 0, 0]晶面在单位空间内的裸露程度,开发出轴向长度与径向长度比例<5的短轴异构脱蜡分子筛。基于上述短轴分子筛材料,采用分子筛酸性调控技术以及贵金属高分散浸渍技术,开发出低浊点异构脱蜡催化剂。在氢分压 2 MPa、氢油体积比 1 000:1, 体积空速 1.2 h<sup>-1</sup>的工艺条件下,以正癸烷作为模型化合物开展了低浊点异构脱蜡催化剂与参比剂的对比评价,微反评价结果见表 1。

表 1 微反评价结果

	低浊点异构脱蜡催化剂	参比剂
转化率/%	87	87
异构烃收率/%	78	73
多甲基烃/单甲基烃质量比/%	5.7	3.6

与参比剂相比,在相同转化率下,以短轴分子筛为载体制备的低浊点异构脱蜡催化剂具有更高异构烃收率和更高的多甲基烃比例,表明低浊点异构脱蜡催化剂具有更加优异的异构化性能。多甲基烃类比例的增加,可以提高产物的异构化程度,有利于基础油倾点、浊点等低温流动性能的降低。

### 1.2 实际原料评价结果

以加氢处理后石蜡基减四线糠醛精制油为原料,在氢分压 12.1 MPa,氢油体积比 560:1, 体积空速 0.75 h<sup>-1</sup>的工艺条件下,在 200 mL 恒温固定床加氢试验装置上开展了低浊点异构脱蜡催化剂与参比剂的对比评价,200 mL 装置评价结果见表 2。由于采用了特殊的分子筛酸性调控技术,低浊点异构脱蜡催化剂有效抑制了裂化副反应发生,虽然反应温度较参比剂有所提高,但该催化剂获得气体和石脑油收率较参比剂降低了 1.7%,10cSt 基础油收率较参比剂提高 4%。催化剂裂化选择性的降低,不仅有利于降低气体和石脑油等低附加值产品的产率,提高装置的经济效益;而且可以有效抑制因过度裂

化而导致的催化剂积碳失活,进而提高了催化剂的稳定性。与此同时,与参比剂相比,低浊点异构脱蜡催化剂具有更加优异的降倾点和降浊点能力,该催化剂获得 10cSt 基础油倾点-21℃,较参比剂低 6℃; 浊点-5℃,较参比剂低 2℃,满足了企业 10cSt 基础油浊点 $\geq$ -5℃的指标要求。

表 2 200 mL 装置评价结果

	低浊点异构脱蜡催化剂	参比剂
反应温度/℃	基准 A	基准 A-10
气体+石脑油收率/%	13.81	15.53
10cSt 重质基础油		
收率/%	66.2	62.2
倾点/℃	-21	-15
浊点/℃	-5	-3

## 2 低浊点异构脱蜡催化剂的工业运行

2017年,低浊点异构脱蜡催化剂在国内某炼厂 20 万 t/a 润滑油异构脱蜡装置上进行了应用。该装置采用加氢处理-汽提-异构脱蜡-补充精制工艺路线,原料首先在加氢处理反应器进行加氢脱硫、加氢脱氮等精制反应,反应产物经 200℃ 水蒸汽汽提后进入异构脱蜡反应器进行烷烃异构化反应,反应产物经换热后进入补充精制反应器进行烯烃和芳烃加氢饱和反应。

### 2.1 典型原料加工

装置以石蜡基减二线糠醛精制-酮苯脱蜡油和石蜡基减四线糠醛精制油为典型原料,两者切换加工,主要生产研磨油,2cSt、6cSt 和 10cSt 基础油,副产气体、石脑油和低凝柴油。加氢处理后的减二线糠醛精制-酮苯脱蜡油(原料 1)和减四线糠醛精制油(原料 2)的性质见表 3。由表 3 可知,加氢处理后 2 种原料的硫含量<3 μg/g、氮含量<2 μg/g,满足异构脱蜡催化剂对进料硫含量<6 μg/g、氮含量<2 μg/g 的指标要求。原料 1 由于经过酮苯脱蜡工艺处理,使得油品的蜡含量和凝点均比较低,对其进行异构脱蜡处理难度相对较小;原料 2 由于未经过酮苯脱蜡工艺处理,同时馏程较重,导致原料的蜡含量和凝点均较高,进行异构脱蜡处理难度相对较大,需要采用较低的反应空速和较高的反应温度,才能使原料中的长链正构烷烃实现深度异构转化,使重质基础油的倾点、浊点等低温流动性能满足指标要求。

表 3 异构脱蜡反应器进料性质

项目	原料 1	原料 2
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8643	0.8581
运动黏度/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		
100℃	5.414	9.972
80℃	—	16.07
40℃	30.17	—
黏度指数	115	147
凝点/℃	6	60
硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	2.72	2.95
氮/(μg·g <sup>-1</sup> )	<1.10	<1.10
蜡含量(质量分数)/%	10.65	70.01
馏程/℃		
5%	331	403
50%	427	525
95%	473	563

表 4 列出了加工原料 1 和原料 2 时异构脱蜡反应器的主要操作条件及基础油收率。将原料 1 生产的 6cSt 中质基础油记作产品 1, 将原料 2 在 0.68、0.77、0.87 h<sup>-1</sup> 体积空速下生产的 10cSt 重质基础油分别记作产品 2、产品 3 和产品 4, 基础油产品性质见表 5。由表 5 可知, 原料 1 生产的 6cSt 中质基础油的倾点和浊点相同, 说明原料 1 经过异构脱蜡处理后, 油品中能够影响浊点的长链烷烃几乎全部被转化, 生产的 6cSt 中质基础油产品的黏度指数 110、浊点 -21℃, 满足中国石油通用润滑油基础油企业标准 Q/SY 44—2009<sup>[9]</sup> 中 HVIP6 基础油指标要求。原料 2 生产的 10cSt 重质基础油的黏度指数 < 130、浊点 > -5℃, 满足通用基础油标准中 VHVI10 基础油指标要求。随着原料 2 处理量的增加, 为了使重质基础油的浊点达到指标要求, 需要不断提高异构脱蜡催化剂的反应温度。反应温度的提高, 导致异构脱蜡催化剂裂化选择性逐渐增强, 使得 10cSt 重

表 4 异构脱蜡反应器操作条件及基础油收率

项目	原料 1	原料 2	原料 2	原料 2
平均反应温度/℃	基准 B	基准 B+34	基准 B+37	基准 B+42
体积空速/h <sup>-1</sup>	1.08	0.68	0.77	0.87
基础油收率/%				
2cSt 基础油	15.34	12.72	15.39	16.94
6cSt 基础油	75.54	—	—	—
10cSt 基础油	—	68.08	64.19	61.71

表 5 基础油产品性质

项目	产品 1	产品 2	产品 3	产品 4	HVIP6 指标	VHVI10 指标
运动黏度(100℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	6.310	9.427	9.334	9.288	5.5~6.5	9~11
黏度指数	110	132	135	139	< 110	< 120
倾点/℃	-21	-24	-21	-18	> -18	> -18
浊点/℃	-21	-6	-5	-5	> -10	> -5
闪点/℃	229	262	270	268	< 210	< 230

质基础油的收率和黏度逐渐降低, 黏度指数逐渐提高。为了获得较高的基础油收率, 企业应合理安排重质高含蜡原料的加工量。

## 2.2 高附加值研磨油生产

研磨油广泛应用于金属和非金属材料的研磨加工过程。早期生产以磺化精制和吸附精制工艺为主, 研磨油产品中芳烃和硫含量较高。后有学者在实验室以常二线馏分油为原料, 通过两段加氢精制和窄馏分切割获得质量合格的研磨油产品, 但由于研磨油馏程较窄, 工业装置难以直接生产出合格产品而未进行大规模应用<sup>[10]</sup>。

某炼厂使用的研磨油产品长期外购, 成本较高。通过对异构脱蜡装置的柴油侧线进行改造, 将柴油产品分离成轻、重组分, 实现了 D100 研磨油的生产。通过在减二线油中掺炼常二线油以及优化加氢处理段和异构脱蜡段的工艺条件, 提高了研磨油的产量。当减二线油与常二线油掺炼比例为 5:1 (质量比) 时, 研磨油产品收率由单独加工减二线油时的 1.17% 提高至 4.05%, 提高了近 3%, 增加了装置的经济效益。减二线油与常二线油掺混比例为 5:1 时, 装置生产的研磨油产品性质见表 6, 各项指标均满足 D100 研磨油企业内控指标要求。由于未经异

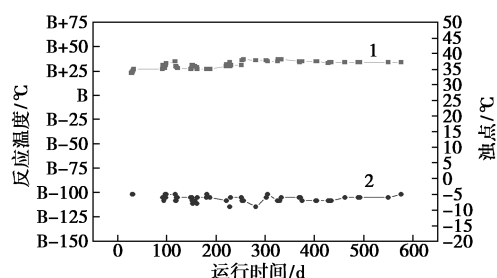
表 6 研磨油产品性质

项目	研磨油	D100 研磨油内控指标
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8144	0.78~0.83
运动黏度(40℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2.376	2.2~2.8
闪点/℃	106	< 100
馏程/℃	238~267	230~270
赛波特颜色/号	+28	< +20
芳烃(质量分数)/%	0.95	> 1
硫/(μg·g <sup>-1</sup> )	1.022	> 1.5
杂质	无	无
水分	无	无

构脱蜡-补充精制处理的汽提塔顶回流罐产品在分馏时部分混入研磨油中,导致研磨油产品的芳烃含量较高,赛波特颜色号偏低。

### 2.3 装置生产运行跟踪

低浊点润滑油异构脱蜡催化剂运行2年多以来,催化剂性能保持稳定。加工减四线糠醛精制油时,异构脱蜡催化剂平均反应温度和10cSt重质基础油浊点情况如图1所示。由图1可知,装置运行期间,异构脱蜡催化剂平均升温 $\geq 0.022^{\circ}\text{C}/\text{d}$ ,10cSt重质基础油浊点稳定在 $-5\sim-7^{\circ}\text{C}$ ,满足了企业低浊点重质基础油生产需求。



1—异构脱蜡催化剂平均反应温度;2—10cSt重质基础油浊点

图1 异构脱蜡催化剂反应温度与10cSt重质基础油浊点

## 3 结论

(1)中国石油石油化工研究院开发了低浊点润滑油异构脱蜡催化剂,该催化剂具有良好的异构化选择性。在相同转化率下,催化剂的异构化性能优

于参比剂,有利于基础油产品倾点、浊点等低温流动性能指标的降低。

(2)工业应用结果表明,以石蜡基减四线糠醛精制油为原料,生产的10cSt重质基础油产品的浊点稳定在 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下,满足了企业低浊点重质基础油生产技术需求。

### 参考文献

- [1] 王启升,王娟,曹华民,等.石蜡基润滑油基础油高压加氢装置运行分析及改进建议[J].石油炼制与化工,2018,49(9):27-31.
- [2] 何秀云,孟凡伟,张宗保,等.异构脱蜡技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2001,32(4):14-16.
- [3] Miller S J. Preparing a high viscosity index, low branch index dewaxed; US6663768[P].2003-12-16.
- [4] Biscardi J A. Sorbent treating of lubricating oils to remove haze precursors; US6468418[P].2002-10-22.
- [5] 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.
- [6] 韩鸿,祖德光,石亚华,等.异构脱蜡润滑油基础油中絮状物组成的研究[J].石油学报:石油加工,2004,20(4):84-87.
- [7] 牛春革,郭庆洲,罗来龙,等.150BS光亮油低温下产生絮凝物的组成分析[J].润滑油,2006,21(4):43-47.
- [8] Martens J A, Vanbutsele G, Jacobs P A, et al. Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites[J]. Catalysis Today, 2001, 65(2/3/4):111-116.
- [9] Q/SY 44—2009.通用润滑油基础油[S].
- [10] 杨勇,杨建国,周建武.两段加氢精制生产研磨油工艺的研究[J].石化技术,2003,10(2):46-48. ■

## 巴斯夫在国内的首个企业储能电站在大中华区总部投入运营

近日,巴斯夫在国内的首个企业储能项目在巴斯夫大中华区总部正式启用。这一新型智能储能电站位于巴斯夫上海浦东科技创新园(以下简称“浦东基地”),由巴斯夫与中国长江三峡集团有限公司联合打造。它采用全球领先的磷酸铁锂储能技术,单次循环可储存总容量达12MWh的可再生能源电力,为浦东基地的绿电持续供应提供有力保障。

该储能电站包含了4套1MW/3MWh的电池储能系统及1套交直流转换系统,在稳定电网运行效率、保障基地电力稳定的同时,还可以优化能源结构,实现可再生能源电力的“错峰收储”和“移峰填谷”,提升综合利用效率。

巴斯夫大中华区营运与基地管理全球高级副总裁薄扬表示:“储能技术对于建设绿色能源体系意义非凡。我非常欣喜地看到巴斯夫在探索能源转型之路上又迈出坚实一

步。浦东基地投入使用的这一全新储能电站,将进一步发挥可再生能源的潜力,引领巴斯夫的可持续生产运营,助力实现公司2050年净零排放目标和支持中国的双碳目标。”

长江三峡投资管理有限公司副总经理周江表示:“我们很高兴能够通过这次合作,与巴斯夫一起为推动新能源发展做出积极贡献。在未来的电力系统中,储能设备将会成为最为重要的组成部分之一。我们期待着借助巴斯夫丰富的运营经验,促进双方共同发展,实现双赢。”

巴斯夫正在大中华区各大生产基地大力推广使用可再生能源。作为巴斯夫首批参与国内绿色电力交易的生产基地之一,浦东基地于2021年9月完成中国首次跨省份的绿色电力交易。与此同时,巴斯夫浦东基地近年来也陆续建设了自用的分布式太阳能光伏电站,累计装机容量超过3MW,预计每年减少二氧化碳排放2595t。(单嘉依)