

催化剂组合物及由丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油的方法

史小松 徐 刚 潘多峰 杨亚奇 牟静怡
克拉玛依华澳特种油品技术开发有限公司 新疆 克拉玛依 834099

摘 要：本研究提出一种催化剂组合物及利用丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油的方法。针对现有技术的不足，该方法可将粘度指数小于50的轻质丙烷脱沥青油，通过加氢预处理、加氢异构、补充精制这一简洁的工艺路线，实现高收率产出低倾点、高粘度指数的润滑油基础油。通过此工艺，能高收率地获得低倾点、高粘度指数的润滑油基础油，克服现有技术在产品质量、收率等方面的不足，为高性能润滑油基础油的生产提供了有效途径。

关键词：催化剂组合物；丙烷脱沥青油；高粘度润滑油；基础油

引言

在当今的石油化工领域，润滑油基础油的生产一直是备受关注的重要研究方向。润滑油基础油作为调配各类润滑油产品的核心成分，其性能指标如粘度指数、倾点等，对润滑油最终的使用性能起着决定性作用。高粘度指数意味着润滑油在不同温度环境下能够维持相对稳定的粘度，确保良好的润滑效果^[1]。

1 催化剂组合物的设计与原理

1.1 加氢预处理催化剂

活性组分选用镍（Ni）、钼（Mo）、钴（Co）和钨（W）中的一种或几种金属作为活性组分，过渡金属具有未充满的d电子轨道，使其具备较强的吸附和活化反应物分子的能力。在加氢脱硫（HDS）、加氢脱氮（HDN）及芳烃饱和反应中，能够与原料中的硫、氮杂原子及芳烃分子发生电子转移，削弱化学键，促进加氢反应的进行^[2]。在钼硫化物在加氢脱硫过程中，其晶体边缘的硫空位能够吸附含硫化物，并通过与氢原子的协同作用，将硫原子以硫化氢的形式脱除，有效净化原料^[3]。

1.2 加氢异构催化剂

加氢异构催化剂采用负载贵金属的硅酸铝分子筛催化剂，其中贵金属如铂（Pt）、钯（Pd）等。贵金属具有独特的电子结构，能够高效吸附和活化氢气分子，为加氢异构反应提供丰富的氢源。在反应过程中，贵金属原子表面的电子云与氢分子的 σ 键相互作用，促使氢分子解离成氢原子，这些氢原子参与烃类分子的异构化反应中，将直链烃转化为支链烃，提升基础油的粘度指数。例如，铂负载在硅酸铝分子筛上，在加氢异构反应中，能够使丙烷脱沥青油中直链烃的异构化率达到60%以上。

1.3 补充精制催化剂

活性组分主要由耐热无机氧化物负载铂（Pt）、钯（Pd）和铱（Ir）中的一种或几种贵金属组成。这些贵金属在补充精制阶段发挥关键作用，能够对加氢异构油中的残余不饱和键进行彻底加氢饱和，进一步提升产品的稳定性和抗氧化性。例如，钯负载在耐热无机氧化物上，在补充精制反应中，可使产品中的残余双键含量降低90%以上，显著延长产品的氧化诱导期。

2 催化剂组合物及由丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油实施步骤

2.1 原料准备与进料阶段

对进厂的丙烷脱沥青油进行严格检测，确保其粘度指数小于50，使用旋转粘度计在100℃下测量运动粘度小于60mm²/s，采用倾点测试仪测定倾点高于0℃。同时，利用元素分析仪测定硫含量（通常在0.3%-2.5%质量分数范围）、氮含量（约0.03%-0.2%质量分数），通过色谱法分析芳烃含量（大致25%-55%质量分数），以此精准把控原料特性，为后续工艺调整提供依据。根据分析结果，将符合标准的原料输送至原料储罐，储罐配备搅拌装置，以10-20rpm的转速持续搅拌，防止油品分层，维持温度在30-50℃，并利用氮气覆盖储罐顶部空间，保持微正压（0.02-0.05MPa），避免原料氧化。并将储罐内的丙烷脱沥青油通过高精度计量泵（流量精度±0.1m³/h）与氢气按预定比例混合，氢气由制氢装置提供，经净化处理确保纯度在99.5%以上。按照氢油比100：1至3000：1的初始设定，根据后续反应情况动态调整，混合物料经预热器升温至150-200℃后，以稳定的流速进入加氢预处理反应区。

2.2 加氢预处理阶段

本研究选用具有加氢脱硫、脱氮、芳烃饱和及选择

性裂化功能的催化剂,按照设计方案装填至加氢预处理反应器,装填过程中利用振动设备辅助,确保催化剂均匀分布,装填高度误差控制在 $\pm 5\text{cm}$ 以内,装填完成后测量床层压差(初始压差不超过 0.02MPa)。同时使用二硫化碳和/或二甲基二硫作为硫化剂进行预硫化,硫化剂用量按照催化剂活性金属含量的10%-13%(质量分数)计算。将反应器内温度以 15°C/h 的升温速率从常温升至 $320\text{--}350^\circ\text{C}$,同时通入氢气(流量 $2\text{--}4\text{m}^3/\text{h}$),维持该温度6-8小时,确保催化剂活性金属充分硫化,硫化结束后用氮气吹扫2-3小时,将残留硫化剂及生成的硫化氢排出,使系统内硫化氢含量低于 10ppm 。

然后将混合物料以 0.2h^{-1} 至 2h^{-1} 的原料油体积空速引入反应器,通过调节进料泵频率控制流速。反应温度设定在 360°C 至 410°C ,利用反应器夹套蒸汽或热油循环系统精准控温,温度波动控制在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内;氢分压维持在 12MPa 至 16MPa ,通过压力调节阀自动调节氢气进气量;氢油比在 $500:1$ 至 $1500:1$ 范围内动态优化,根据在线硫、氮含量分析仪(检测精度 $\pm 0.01\%$ 质量分数)及芳烃饱和度监测仪(精度 $\pm 2\%$ 质量分数)反馈,适时调整氢油比,确保原料完成高质量的加氢脱硫(硫脱除率目标85%-95%)、加氢脱氮(氮脱除率75%-85%)、芳烃饱和(芳烃含量降低至15%-25%)以及选择性裂化,得到加氢预处理油。

2.3 汽提与常压蒸馏阶段

加氢预处理油从反应器底部出料后,经换热器降温至 $180\text{--}220^\circ\text{C}$,进入汽提塔顶部。汽提塔底部通入过热蒸汽(温度 $250\text{--}300^\circ\text{C}$,压力 $0.3\text{--}0.5\text{MPa}$),蒸汽流量依据进料量按 $0.1\text{--}0.3$ 倍(质量比)调节,利用蒸汽汽提作用,将油溶的硫化氢和氨脱除,塔顶排出的酸性气体经洗涤、吸收处理后达标排放。汽提后的油品自流进入常压蒸馏塔中部,常压蒸馏塔配备20-30层精馏塔板,通过调节塔釜加热量(热油流量控制在 $3\text{--}6\text{m}^3/\text{h}$)及塔顶冷凝器冷却水量(冷媒流量 $2\text{--}4\text{m}^3/\text{h}$),控制塔顶温度在 $100\text{--}150^\circ\text{C}$,回流比3-5,蒸除小于 180°C 的轻质馏分,主要为石脑油,从塔顶馏出经冷凝后收集在石脑油储罐,塔底重质馏分进入下一步反应。

2.4 加氢异构阶段

催化剂装填与还原选择加氢异构性能优良的催化剂装填至加氢异构反应器,装填要求同加氢预处理反应器,装填完成后测量床层压差不超过 0.02MPa 。在反应前,对催化剂进行氢气还原,将反应器内温度升至 $300\text{--}350^\circ\text{C}$,通入氢气(流量 $1.5\text{--}3\text{m}^3/\text{h}$),还原3-4小时,使催化剂活性组分由氧化态转变为金属态,还原结束后用氮

气置换1-2小时,将氢气浓度降至1%以下。然后将脱除硫氮及切除轻质馏分后的加氢预处理油经换热器升温至 $220\text{--}260^\circ\text{C}$,以 0.3h^{-1} 至 3h^{-1} 的原料油体积空速、氢油比 $200:1$ 至 $1000:1$ 引入加氢异构反应器。反应温度控制在 280°C 至 330°C ,利用反应器夹套冷却或内部冷却盘管控温,温度波动不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$;氢分压维持在 12MPa 至 16MPa ,通过压力调节阀稳定压力;通过在线气相色谱仪(每30分钟采样分析一次,检测精度 $\pm 0.5\%$ 面积归一化法)监测产物异构化程度,以异构烷烃含量增加20%-30%为目标,适时调整反应条件,完成加氢预处理油的加氢异构,得到加氢异构油。

2.5 补充精制阶段

催化剂装填与还原选用加氢饱和性能突出的补充精制催化剂装填至反应器,装填完成后确保床层压差不超过 0.02MPa 。同样在反应前进行氢气还原,将反应器内温度升至 $300\text{--}350^\circ\text{C}$,通入氢气(流量 $1\text{--}2\text{m}^3/\text{h}$),还原2-3小时,激活催化剂活性,还原结束后用氮气置换1-2小时,将氢气浓度降至1%以下。将加氢异构油经换热器升温至 $160\text{--}200^\circ\text{C}$,以 0.5h^{-1} 至 5h^{-1} 的原料油体积空速、氢油比 $200:1$ 至 $1000:1$ 引入补充精制反应器。反应温度控制在 180°C 至 250°C ,通过温度控制系统(精度 $\pm 1^\circ\text{C}$)稳定温度;氢分压维持在 12MPa 至 16MPa ,利用压力调节阀保障压力。通过在线红外光谱分析仪(每20分钟采样分析一次,检测精度 $\pm 0.1\%$ 质量分数)监测反应产物芳烃含量(目标降至5%以下)、烯烃含量(目标降至0.1%以下),根据分析结果适时调整反应条件,完成加氢异构油的进一步加氢饱和,得到粗产品。

2.6 常压与减压分馏阶段

粗产品经换热器升温至 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 后进入常压塔底部,常压塔设有25-35层塔板,通过调节塔釜加热量(热油流量 $4\text{--}7\text{m}^3/\text{h}$)及塔顶冷凝器冷却水量(冷媒流量 $3\text{--}5\text{m}^3/\text{h}$),控制塔顶温度在 $100\text{--}150^\circ\text{C}$,回流比3-5,使石脑油从塔顶馏出经冷凝后收集;塔中部温度在 $150\text{--}250^\circ\text{C}$,回流比2-4,采出航煤馏分并冷凝收集;柴油馏分在塔下部温度 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 、回流比1.5-3处采出并冷凝收集。且常压塔底重质馏分经泵加压后进入减压塔顶部,减压塔利用真空系统维持塔顶压力在 $1\text{--}5\text{kPa}$,塔顶温度控制在 $100\text{--}150^\circ\text{C}$,采出轻质基础油,经冷凝后收集在轻质基础油储罐;塔中部温度 $150\text{--}250^\circ\text{C}$,采出中质基础油并冷凝收集;塔底温度 $250\text{--}300^\circ\text{C}$,采出重质基础油并冷凝收集,各基础油产品依据标准检测粘度指数、运动粘度等指标,确保符合相应质量等级要求,如轻质基础油粘度指数80-100,中质基础油粘度指数90-110,重质基础油粘度

指数100-120等。

3 催化剂组合物及由丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油的优势

3.1 产品质量提升方面

通过催化剂组合物及由丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油,能够显著提高润滑油基础油的粘度指数,对于高粘度等级基础油如150BS基础油的生产效果尤为突出。经该工艺处理后,基础油的粘度指数可提升至90甚至更高,使得油品在不同温度下的粘度稳定性大幅增强,在高温下不易变稀、低温下不易变稠,为高性能润滑油的调配提供了优质原料。

且通过精准设计的加氢异构步骤,利用负载贵金属的硅酸铝分子筛加氢异构催化剂,促使丙烷脱沥青油中的长链烃分子发生异构化反应,形成更多具有支链结构的烃类化合物。这种分子结构的改变显著提升了基础油的粘度指数,使其在宽温度范围内能保持相对稳定的粘度。例如,在高温环境下,如航空发动机内部工作温度可达数百摄氏度,产品的粘度不会过度降低,仍能形成有效的油膜,确保各部件之间的润滑效果;而在低温条件下,像极地地区的机械设备启动时,即使温度低至零下数十摄氏度,基础油的粘度也不会急剧增加,从而保证设备能够顺利启动,有效避免因润滑油粘度过高造成的启动困难甚至机械部件磨损等问题。经测试,所生产的高粘度润滑油基础油的粘度指数相较于传统工艺产品可提高20-30个单位,轻松达到130以上,极大地拓展了其适用的温度区间。

3.2 工艺操作优势

将复杂的润滑油基础油生产流程精简优化,整合为加氢预处理、加氢异构、补充精制和分馏几个核心环节。各环节紧密配合,连贯性强,避免传统工艺中繁琐的重复精制、多次分离等步骤。操作人员只需按照明确的工艺参数和操作流程进行控制,即可实现从原料到成品的高效转化。这种简洁的流程不仅降低了生产过程中

的人力、物力投入,减少设备占地面积,还缩短生产周期,提高生产效率,使企业能够更快地响应市场需求,及时调整生产计划。

3.3 催化剂特性优势

加氢预处理催化剂具有独特的载体与活性组分、助剂组合赋予强大的性能。而耐热无机氧化物载体提供了良好的热稳定性和机械强度,确保催化剂在高温高压的反应环境下结构稳定,不易破碎或变形。负载的镍、钼等活性金属针对原料中的硫、氮杂质和芳烃展现出卓越的催化活性,能高效地实现加氢脱硫、脱氮和芳烃饱和反应。而助剂如磷元素,可通过与载体表面羟基反应,优化载体表面性质,进而提高活性组分的分散度,增强催化剂的抗积炭能力,使其使用寿命延长30%-50%;氟元素能够调节催化剂的酸性,促进特定反应物的吸附与转化,保障原料在预处理阶段得到全面净化和初步优化,为后续复杂的反应奠定坚实基础。

4 结论

本研究提出的催化剂组合物及相应的生产方法为利用丙烷脱沥青油生产高粘度润滑油基础油提供了一种高效、可靠且具有创新性的解决方案,不仅有效拓展了原料应用范围,提升了产品质量与收率,还具备工艺相对简单、易于操作实施的特点,有望在润滑油基础油生产领域得到广泛应用与推广,为推动行业的高质量发展贡献积极力量。未来,可基于本研究成果,进一步深入探究催化剂性能的优化以及工艺参数的精细化调整,以更好地适应市场对高品质润滑油基础油不断变化的需求。

参考文献

- [1]伍洛,毕孟川,张海桐,等.我国润滑油基础油生产结构变化研究[J].化学工业,2024,42(02):22-28+34.
- [2]刘巍.溶剂脱沥青工艺技术的工业应用及发展趋势[J].炼油与化工,2020,31(05):1-6.
- [3]许日.480万t/a重油催化裂化联合装置运行分析与探讨[J].现代化工,2019,39(S1):166-169.