

# 润滑油基础油加氢处理催化剂的研制及性能研究

王延飞\*, 赵梓贺, 张雅琳, 余颖龙, 王晶晶, 张占全, 王嘉祎

中国石油石油化工研究院, 中国石油清洁燃料重点实验室, 北京  
Email: wangyanfei010@petrochina.cm.cn

收稿日期: 2021年2月8日; 录用日期: 2021年3月22日; 发布日期: 2021年3月29日

## 摘要

本研究针对润滑油异构脱蜡段进料满足硫氮含量低和粘度指数高的要求, 开发出一种高活性的深度脱氮兼具芳烃饱和功能的加氢处理催化剂, 该催化剂能够将原料中多环芳烃、环烷烃等低粘度指数的非理想组分转化为高粘度指数的理想组分, 达到提高粘度指数的目的。以大孔径氧化铝为载体, 采用高分散络合技术制备II类活性相催化剂, 并对其物性进行表征。以减四线蜡油评价, 本加氢处理催化剂可以生产N含量 < 2 ppm, 粘度指数 > 140的处理产品, 满足异构脱蜡进料要求。

## 关键词

润滑油基础油, 加氢处理, 催化剂, 加氢脱氮, 粘度指数

## Development and Performance of Hydrotreating Catalyst for Lube Base Oil

Yanfei Wang\*, Zihe Zhao, Yalin Zhang, Yinglong Yu, Jingjing Wang, Zhanquan Zhang, Jiayi Wang

Key Laboratory of Clean Fuels, PetroChina, PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing  
Email: wangyanfei010@petrochina.cm.cn

Received: Feb. 8<sup>th</sup>, 2021; accepted: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2021; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In order to meet the requirements of low sulfur and nitrogen contents and high viscosity index to  
\*通讯作者。

文章引用: 王延飞, 赵梓贺, 张雅琳, 余颖龙, 王晶晶, 张占全, 王嘉祎. 润滑油基础油加氢处理催化剂的研制及性能研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(2): 88-94. DOI: 10.12677/hjct.2021.112012

provide qualified feedstock for hydroisomerization unit, we developed a highly active hydro-treating catalyst with deep hydrodenitrification and aromatics saturation function. This hydro-treating catalyst can convert the unsatisfactory components such as polycyclic aromatic hydrocarbons and cycloalkanes in feeds into the ideal components with high viscosity index, so as to improve the viscosity index. II active phase catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation approach with organic additives and large porous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support, and their physical properties were characterized. The nitrogen content of the hydrotreating products can be reduced to 2 ppm and the VI can be improved from 132 to 145 after hydrotreatment, which is qualified for feeds of hydroisomerization units.

## Keywords

Lube Base Oil, Hydrotreating Catalyst, Hydrodenitrogenation, Viscosity Index

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

目前, 国内市场对润滑油基础油的质量要求日益严格, 随着老三套装置的关闭, I 类市场逐渐下降, II/III 润滑油基础油产品需求旺盛[1]。高端润滑油基础油主要通过全加氢法实现, 通常采用加氢预处理 - 加氢异构 - 补充处理工艺生产润滑油基础油。采用加氢异构工艺生产润滑油基础油时, 提高润滑油基础油质量的关键途径之一是选择具有高效脱硫、脱氮及芳烃饱和功能的加氢处理催化剂, 为异构段提供高粘度指数和低氮优质进料。加氢异构段进料要求氮含量  $< 2$  ppm, 这种超低氮含量要求催化剂具有较高的活性, 在催化剂设计和开发上必然有特殊的要求。

国内外石油公司及研究院开发了一系列适合劣质馏分油的深度加氢处理催化剂。Haldor Topsoe 利用 BRIMTM 技术平台[2], 开发高活性 TK 系列加氢处理催化剂, 通过增加及优化催化剂的 BRIM 中心, 提高 II 类活性中心数量, 提高脱硫效率。Criterion 公司[3]采用“锁定位置”专有浸渍技术, 开发 CENTINEL 系列预处理催化剂, 金属组分高度分散, 金属氧化态更容易转化为硫化态。具有更多的 II 类活性中心, 大幅提高加氢活性, 降低氢耗。Axens 公司采用 ACE 技术[4], 通过增加活性中心数量提高脱硫脱氮效率, 开发的 HR 系列脱硫脱氮催化剂, 稳定性好。中石化 FRIPP 开发了 FF-56、FF-66 加氢裂化预处理催化剂, 并在国内多套装置上实现工业应用[5]。中石油石化院开发了 PHT-01 加氢裂化预处理催化剂, 并在大庆石化实现工业应用。然而, 国内开发的加氢裂化预处理催化剂并不完全适用于润滑油加氢处理。

本研究设计了一种适宜孔道结构、酸性适中、金属前驱物类型可控的富含 II 类金属活性相的加氢脱氮催化剂, 并进行润滑油基础油原料的加氢处理评价。通过催化剂设计, 实现最大限度减少催化剂表面非活性相。另外, 控制  $\text{MoS}_2$  片层尺寸, 保证活性位的数量增多。以减四线糠醛处理油为原料进行加氢性能评价, 结果表明催化剂加氢脱氮及提高粘指能力优异, 可以满足加氢异构段进料要求。

## 2. 实验部分

### 2.1. 催化剂制备

所用氧化铝载体采用硫酸法制备工艺合成的拟薄水铝石。将一定量的拟薄水铝石, 适量的黏结剂、胶溶剂, 按一定比例进行混捏、挤条成型, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 h、 $550^\circ\text{C}$  焙烧 4 h, 得到大孔氧化铝载体。

将上述制备的载体通过等体积浸渍方法浸渍含有有机助剂的 NiMoP 溶液, 保持浸润状态 4 h, 干燥 4 h, 即制得富含 II 类活性相的加氢处理催化剂。

## 2.2. 催化剂性能评价

在 30 ml 固定床小型加氢装置上进行催化剂评价。催化剂装填量为 30 mL, 采用含有 2 wt% DMDS 的加氢裂化煤油进行硫化。硫化结束后, 将温度调整评价反应温度, 所采用的评价测试条件:  $H_2$  压力 12.5 Mpa, 体积空速  $0.85 h^{-1}$ , 氢油比(体积比)为 600。进原料稳定 48 h 后, 对处理产品进行监测和常规分析。加氢处理的馏程采用模拟蒸馏进行分析(ASTM D 6890), 加氢处理的产品的黏度和粘度指数在 Herzog 公司 HVM472 仪器进行测试的(ASTM D445), 产品硫氮含量采用 SH/T0689-2000 和 SH/T0704-2001 方法进行测试分析。

## 2.3. 催化剂及载体表征

采用日本电子(JEOL)公司的型号为 ARM 200 F 的 Probe 球差校正冷场发射透射电子显微镜(TEM)表征催化剂的微观结构。将催化剂研磨、筛分成粒径为 80~125  $\mu m$  的粉末, 然后在 90%  $H_2$  + 10%  $H_2S$  的混合气中于 400 $^{\circ}C$  硫化 4 h。硫化完毕, 将催化剂样品冷却至室温(25 $^{\circ}C$ ), 并用  $N_2$  吹扫约 0.15 h, 保存在充有氩气的密封样品瓶中。

在 Micromeritics 公司 ASAP2420 型号物理吸附仪上采用氮气吸附法测定载体的比表面积、孔径及孔体积。

采用 Micromeritics 公司 Autochem E920II 型号全自动化学吸附仪对催化剂进行 TPR 测试, 样品量 200 mg, 粒径 0.25~0.45 mm, 还原气体体积组成为 10%  $H_2$ -90% Ar 混合气, 气体流量 30 mL/min, 升温速率 10 $^{\circ}C$ /min。

# 3. 结果与讨论

## 3.1. 催化剂制备及表征

### 3.1.1. 载体的制备及金属活性组分的选择

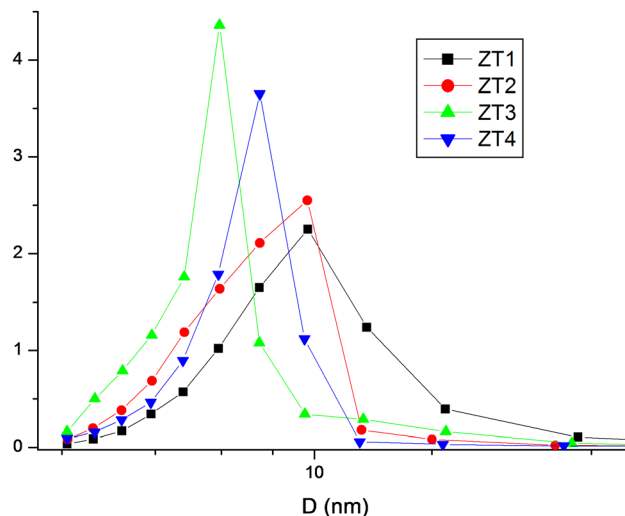
选取 2 种氧化铝粉体成型。分别在两种温度 550 $^{\circ}C$  和 600 $^{\circ}C$  下焙烧, 制备 4 个载体。选取孔径大、孔结构开放通畅的载体 3 作为载体制备催化剂。如图 1, 所制备的 4 种载体的孔径分布。载体 1 和载体 2 是由同一种粉体制备, 分别在 550 $^{\circ}C$  和 600 $^{\circ}C$  下焙烧的载体。载体 3 和载体 4 是由同一种粉体制备, 分别在 550 $^{\circ}C$  和 600 $^{\circ}C$  下焙烧的载体。可见, 通过提高焙烧温度, 可适当使载体孔径尺寸变大, 但孔分布变宽。

用于加氢处理的活性金属组分组合通常选用 W-Ni 或 Mo-Ni 活性组分, 本项研究选择 Mo-Ni 为活性组分。加氢脱氮反应过程中 C-N 键氢解前, 含氮原子的杂环必须先加氢饱和, 选用具有较高加氢脱氮活性的 Mo-Ni 组分。另外, Mo-Ni 作为活性组分经济成本更有优势。

### 3.1.2. 有机助剂的作用及物性表征

润滑油加氢处理催化剂的主要功能是脱除减压蜡油原料中的硫、氮等杂原子化合物并饱和多环芳烃, 提高粘度指数。本催化剂研制过程中, 通过添加有机助剂生成 II 类活性相, 提高加氢处理性能。许多研究报告[6] [7], 催化剂中添加有机助剂, 有利于高活性中心的生成, 使催化剂具有较高的活性。但是有机助剂对活性增强的机理迄今仍不明确。目前关于有机助剂作用的机理主要有两种: 第一种是 Prins 等提出屏蔽效应。Prins 等[8]报道了 NTA、EDTA 氨基多羧酸类有机配体的作用对象是助剂 Co 或 Ni 离子。有机配体可提高 Co 或者 Ni 的硫化温度进而延迟硫化, 使其硫化进程在 Mo 完全硫化之后进行, 促进对  $MoS_2$  活性相的充分修饰, 形成更多的 II 型  $MoS_2$  活性相。第二种是有机配体可减弱活性组分 Mo 和助剂

Ni 与载体的相互作用, 有助于活性组分在载体上的分散, 进而形成更多的 II 型 MoS<sub>2</sub> 活性相。



**Figure 1.** Pore distribution of macroporous alumina oxide support  
**图 1.** 大孔氧化铝载体的孔分布

本研究中生成 II 类活性相, 我们认为金属浸渍液中引入有机助剂, 有机助剂利用自身羧基与金属 Mo/Ni 物种结合, 避免在干燥过程中, 金属颗粒在载体表面过度聚集, 保证金属组分高度分散, 生成高活性的 II 类活性相结构。另外, 有机助剂还可与氧化铝表面配位不饱和的铝原子结合, 弱化金属与载体之间的作用, 有利于金属组分充分硫化, 生成更多的 II 型 MoS<sub>2</sub> 活性相。

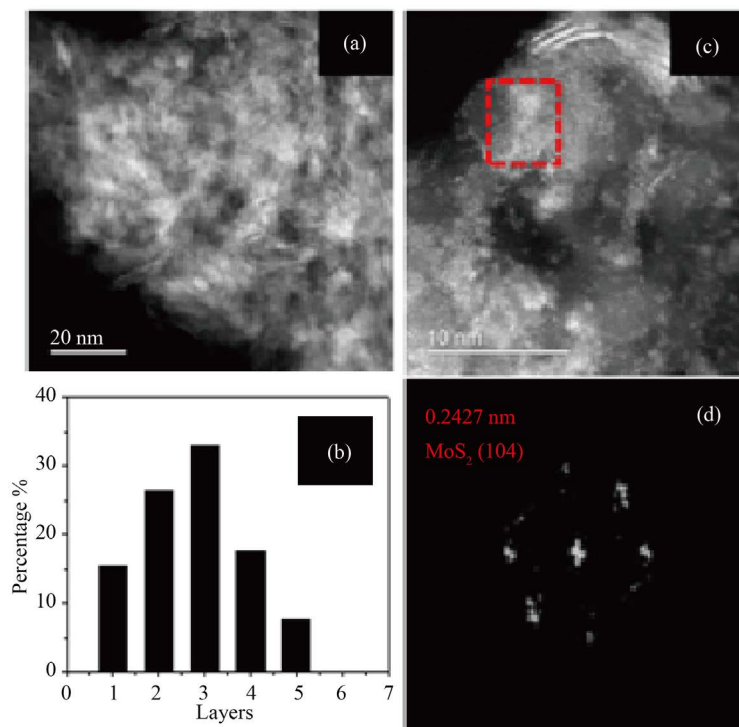
硫化态催化剂的透射电镜照片见图 2(a)和图 2(c), 图中亮线表明出现 MoS<sub>2</sub> 片晶结构。对透射电镜照片中 MoS<sub>2</sub> 片晶的平均层数进行统计, 见图 2(b)。MoS<sub>2</sub> 片晶层数主要以二层、三层片层结构为主, 一层、四层结构次之, 五层片层结构最少, 这样的 MoS<sub>2</sub> 片晶结构高温下更加稳定, 对加氢脱氮起主要作用。图 2(d)是 MoS<sub>2</sub> 片晶衍射图, 表明 MoS<sub>2</sub> 是晶体结构。

由图 3 可见, II 类活性相催化剂对应的还原峰, 位于约 350°C, 表明 H<sub>2</sub> 气氛下, 催化剂在低温下不易被还原, 活性组分与载体间作用强。

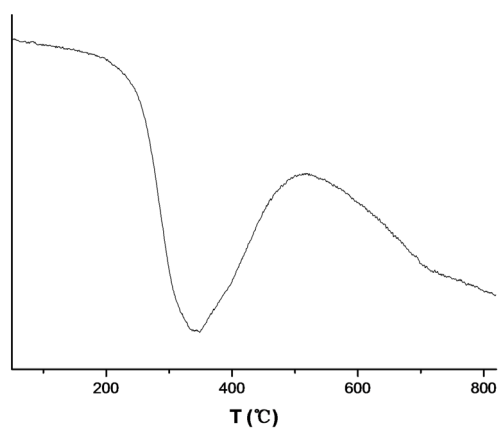
### 3.2. 加氢性能评价

润滑油基础油加氢处理的重点在于深度脱氮和提高粘度指数, 为加氢异构段提供合格的进料。润滑油的粘度指数与其烃类组成和结构有密切关系, 不同结构烃类组分的粘度指数有很大的差异[9], 即使是同族的烃类, 其粘度指数也存在明显的差别。M.Ushio [10]分析了加氢处理基础油的粘度指数和烃类组成的关系, 粘度指数按照烷烃 - 环烷烃 - 芳烃的顺序降低。通常, 烷烃和带长侧链的单环环烷烃是润滑油基础油中理想的烃类结构组分; 而多环环状烃是粘温性能差的组分, 需降低其含量。因此, 为了提高粘度指数, 重点在于提高催化剂的多环环状烃选择性加氢开环能力。将原料油中的多环环状烃优先选择性加氢裂解为单环环状烃, 从而提高处理油的粘度指数。

以减四线糠醛处理油为原料进行评价, 评价结果见表 1。在 H<sub>2</sub>/oil = 600, 反应压力 12.5 Mpa, 空速 0.85 h<sup>-1</sup> 的工艺条件下, 均可实现 N < 2 ppm。通过模拟蒸馏的产品分布可以看出, 随着反应温度提高 5°C, >422°C 馏分段转化率由 4.58% 提高至 7.56%。评价结果表明: 加氢处理剂能够满足加氢异构段的进料要求, 同时根据润滑油基础油目标产品质量要求, 可以有效调节产品质量。



**Figure 2.** TEM images of the catalyst prepared by ZT-3 support  
**图 2.** ZT-3 为载体制备的催化剂的透射电镜照片



**Figure 3.** TPR of catalyst prepared by ZT-3 support  
**图 3.** ZT-3 为载体制备的催化剂 TPR 谱图

**Table 1.** Hydrogenation evaluation  
**表 1.** 加氢评价

项目	典型值	
原料油 N 含量 ppm	490	
处理油 N 含量 ppm	<2	
反应温度 °C	T	T + 5
80°C 运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	16.03	14.43
100°C 运动粘度, mm <sup>2</sup> /s	9.89	9.05
>422°C 转化率, %	4.58	7.56

由图 4 可以看出,随着加氢处理反应温度的升高,加氢处理产品的粘度指数逐渐提高。这与文献报道的规律是一致的[11]。粘指可以达到 140 以上。可能的反应机理是,原料油与催化剂相互接触后,部分芳烃首先发生加氢饱和反应生成环烷烃,粘指得到提高。继续提高反应温度,多环环烷烃会发生开环和裂化反应,生成带侧链的环烷烃或链烷烃,使得粘指进一步提高。活性稳定性考察试验中,该催化剂已经通过 3000 h 加氢反应试验,加氢处理油氮含量小于 2 ppm,几乎无温升,表明该催化剂具有良好的稳定性。

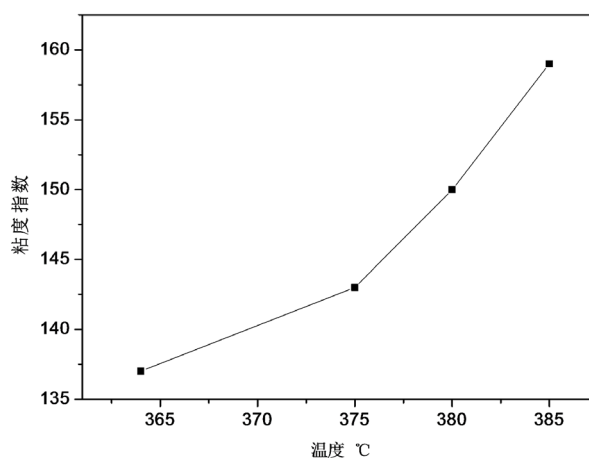


Figure 4. Relationship between reaction temperature and viscosity index of hydrotreated oil

图 4. 反应温度与加氢处理油粘度指数之间的关系图

## 4. 结论

1) 本研究针对润滑油原料扩散阻力大的特点,设计一种大孔容、窄孔径分布的氧化铝载体。考察了焙烧温度对载体孔结构的影响,结果表明高温焙烧可以适当增大载体孔径尺寸,但同时孔分布也变宽。

2) 采用含有机助剂的 NiMoP 溶液浸渍大孔氧化铝载体,制备富含 II 类活性相的催化剂。采用 TEM 和 TPR 对催化剂的物化性质进行表征。

3) 以减四线糠醛处理油为原料进行评价,考察催化剂的加氢脱氮活性。结果表明:加氢处理剂能够实现处理油氮含量小于 2 ppm。同时考察了处理油粘度指数与反应温度之间的关系,随着反应温度提高,精制油粘度指数逐渐提高。

## 基金项目

感谢以下基金支持,中石油炼油与化工分公司项目(19-LH-35-05/02)中石油科技管理部(2018-CB-12-05)和国家重点研发计划资助(2017YFB0306700)。

## 参考文献

- [1] 申宝武. 异构脱蜡技术生产高性能基础油研究进展[J]. 石油商技, 2006, 24(2): 34-37.
- [2] Skyum, L., et al. (2009) Next Generation BRIM Catalyst Technology. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, AM-09-15.
- [3] Flinn, N., et al. (2010) Unlocking the Potential of the ULSD Unit: CENTERA Is the Key. *NPRA Annual Meeting*, Phoenix, AZ, AM-10-169.
- [4] Campbel, T. (2005) Axens Advanced Catalyst Engineering. *NPRA Annual Meeting*, San Francisco, AM-05-16.
- [5] 杨占林, 姜虹, 唐兆吉, 等. FRIPP 加氢裂化预处理催化剂的开发及应用[J]. 当代石油石化, 2015, 23(11): 19-23.

- [6] Kubota, T., Hosomi, N., Bando, K.K., *et al.* (2003) *In Situ* Fluorescence XAFS Study for Hydrodesulfurization Catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 4510-4515. <https://doi.org/10.1039/b305781j>
- [7] 张韶平, 殷长龙, 赵蕾艳. 添加剂在加氢处理催化剂中作用的研究进展[J]. 石油化工, 2013, 42(2): 236-242.
- [8] Medici, L. and Prins, R. (1996) The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO<sub>2</sub> Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis*, **163**, 38-49. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0303>
- [9] 毛红. 润滑油基础油的化学组成对其氧化安定性的影响[J]. 石油炼制, 1999, 15(3),63-67.
- [10] Ushio, M. (1992) Production of High VI Base Oil by VGO Deep Hydrocracking. *American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, **37**, 1293-1302.
- [11] 王新苗, 刘彦峰, 胡胜, 等. 润滑油基础油加氢预处理催化剂的优化研究[C]//第十届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2012: 313-316.