

Ni/ZSM—5- Al_2O_3 催化剂上润滑油基础油 临氢降凝反应性能研究

高 丽¹ 马向荣² 王延臻^{3*} 宋春敏³ 段红玲³ 杨冬荣³
(中国石油大学胜利学院¹, 东营 257061; 中海油炼化青岛工程有限公司², 青岛 266101;
中国石油大学(华东)重质油国家实验室³, 青岛 266580)

摘 要 以 ZSM—5 分子筛和拟薄水铝石为原料, 硝酸镍为镍源, 采用挤条成型及等体积浸渍法制备了不同镍负载量的催化剂。通过 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射和吡啶吸附红外光谱等方法对催化剂进行了表征。以加氢裂化尾油为原料, 在固定床反应装置上对自制催化剂进行了临氢降凝反应评价。结果表明, 负载适量镍可以改善催化剂的孔结构和酸性; 在反应温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 、空速为 1.0 h^{-1} 、氢油比为 500、压力为 15 MPa 的条件下, 使用镍负载量为 5% 的催化剂, 可得到凝点为 -19 $^{\circ}\text{C}$, 收率为 62.4%, 黏度指数为 92 的润滑油基础油。

关键词 ZSM—5 临氢降凝 润滑油基础油 固定床

中图法分类号 TQ426.95; **文献标志码** A

润滑油基础油的质量要求要满足一定的凝固点, 凝点过高会造成润滑油的低温流动性差, 对机械运行产生不良影响。其中蜡含量高是引起润滑油凝点高的主要原因, 因此对凝点高的润滑油基础油要进行脱蜡处理。而临氢降凝工艺是脱蜡处理的有效途径之一, 具有工艺流程简单、投资少和效益高等特点^[1], 制备一种性能好的催化剂是该工艺的核心。

ZSM—5 分子筛是 1972 年由美国 Mobil 石油公司开发出来的一种高硅三维交叉孔道结构的分子筛, 属于第二代沸石^[2]。该沸石具有亲油疏水性、优异的孔道结构、抗结焦能力强、氢转移能力弱、热稳定性和水热稳定性高等特点^[3], 因而在石油化工领域中被广泛应用, 如柴油加氢降凝、汽油改质、苯和甲醇烷基化反应、甲醇制烯烃、甲苯歧化等多种炼油化工过程^[1,4-8]。但 ZSM—5 用于润滑油在高压条件下对于加氢裂化尾油的降凝研究较少, 加氢裂化尾油由于硫氮含量极低, 因此可以采用单金属镍来进行加氢, 这样可以降低催化剂和润滑油制作成本, 这方面的研究尚属空白。通过挤条成型及等体积浸渍的方法制备了 Ni/ZSM—5- Al_2O_3 催化剂, 对不同 Ni 负载量的催化剂进行了表征, 并以加氢裂化尾油为原料考察了其临氢降凝效果。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

固定床反应评价所用原料油为加氢裂化尾油, 取自齐鲁石化公司胜利炼油厂, 性质见表 1。ZSM—5 分子筛由南开大学催化剂厂提供。拟薄水铝石由中国铝业股份有限公司提供。硝酸(65%), 分析纯, 烟台市双双化工有限公司。硝酸镍, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

表 1 加氢裂化尾油性质分析
Tabel 1 Properties of hydrocracking tail oil

项目	数值
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.831 2
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	180
凝点/ $^{\circ}\text{C}$	40
酸值/($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.057
S 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	18.2
N 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	2.2
100 $^{\circ}\text{C}$ 黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	3.78
组成分析	链烷烃/wt%
	43.9
	总环烷烃/wt%
	51.7
	总芳烃/wt%
	4.4
	胶质 + 沥青/wt%
	0

1.2 催化剂制备

将 ZSM—5 分子筛、拟薄水铝石按一定比例混合均匀, 加入质量分数 1.5% 的稀 HNO_3 溶液, 混匀后放入成型机内进行挤条。载体成型后, 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h, 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 5 h, 冷却至室温, 剪碎得到 2~3 mm 长催化剂载体, 记作 Z_0 。采用饱和吸水率下的硝酸镍溶液浸渍载体, 风干后, 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h, 500

2015 年 10 月 27 日收到
中国石油大学胜利学院
春晖计划项目(13070304)资助

第一作者简介:高 丽(1985—),女,硕士,讲师。研究方向:石油加工。E-mail:sddygl@163.com。

* 通信作者简介:王延臻(1968—),男,博士,教授。研究方向:石油加工、新能源和精细化工。E-mail:yanzhenw@upc.edu.cn

℃焙烧 5 h,得到新鲜催化剂样品。样品中镍质量分数以 NiO 计,分别为 1.5%、3%、5%,并分别标记样品为 Z₁、Z₂、Z₃。

1.3 催化剂表征

1.3.1 N₂ 吸附-脱附分析

采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型多功能自动吸附仪进行 N₂ 静态吸附实验。测试条件:将样品在 300 ℃下进行 6 h 的预处理脱附,在液氮温度为 77 K,吸附介质为高纯 N₂ 条件下,测定 N₂ 的吸附和脱附等温线。通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算催化剂的比表面积,利用等温线的脱附分支,通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算催化剂介孔孔径分布曲线并用吸附等温线的脱附分支计算介孔孔径,Horvath-Kavazoe (HK) 法可得到催化剂微孔孔径分布曲线,t-Plot 方法可以计算催化剂的微孔表面积和孔容。

1.3.2 X 射线衍射分析(XRD)

采用 Rigaku 公司的 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。CuKα 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 2 °/min,扫描范围 2θ 为 5°~60°。

1.3.3 吡啶吸附-红外

采用美国 Nicolet-58SXC 型 FT-IR 测试仪对催化剂的酸中心类型和数量进行分析,吡啶作探针分子,通过红外漫反射图谱分析酸中心的类型及数量。将样品研磨成均匀的粉末,在 500 ℃条件下焙烧 4 h,冷却后放入小瓶中;然后将小瓶和适量的吡啶置于干燥器中,抽至真空状态后静置 24 h,再将小瓶放入真空干燥箱中,在 80~100 ℃抽真空 0.5 h,脱除物理吸附的吡啶;最后待样品冷却后进行漫反射测定。

1.4 催化剂性能评价

以加氢裂化尾油为原料,在 50 mL 固定床加氢反应装置中对催化剂进行性能评价,实验流程如图 1 所示。催化剂装填量为 50 mL,反应温度为 260~300 ℃,压力为 15 MPa,空速为 1.0 h⁻¹,氢油比为 500。催化剂在 350 ℃,15 MPa 下氢气还原 6 h,进料反应。调节反应参数,在实验所需温度、压力、空速和氢油比下,稳定两小时开始接样,得到产品油。

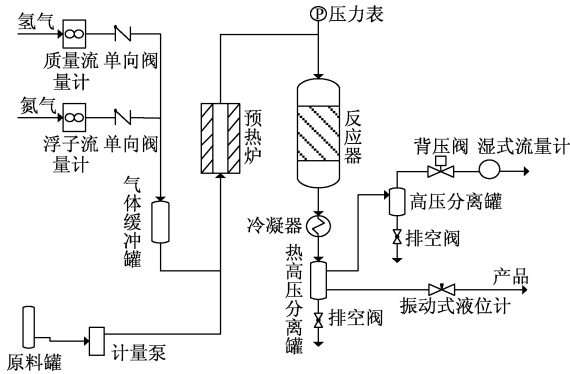


图 1 固定床临氢降凝反应器
Fig. 1 Fixed bed reactor for hydrodewaxing

1.5 润滑油基础油收率计算和性能测定

原料油经临氢降凝处理得到的产品中含有汽油、柴油等轻组分,经减压蒸馏除去后,即可得润滑油基础油。具体方法:将降凝处理后的产品放在真空压力为 0.01 atm(1 atm=101 325 Pa),温度为 190 ℃的真空干燥箱中进行抽真空处理,得到馏程>350 ℃的润滑油基础油产品。润滑油基础油收率计算公式如下。

润滑油基础油收率% = $\frac{m_0}{m} \times 100\%$ 。

式中 m 为原料油质量;m₀ 为润滑油基础油质量。

润滑油基础油凝点的测定,参考国家标准 GB/T 510—91;润滑油基础油运动黏度的测定,参考国家标准 GB/T 265—88 和 GB/T 11137—89。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 比表面积的测定分析

镍改性对催化剂孔结构的影响如表 2 所示。由表 2 可知,随着镍负载量的增加,催化剂的比表面积、介孔表面积、微孔表面积及介孔孔容、微孔孔容均呈现出逐渐减小的趋势,介孔平均孔径有逐渐增大的趋势。这是因为镍改性后,金属颗粒覆盖在催化剂外表面,降低了催化剂外表面积,且 Ni²⁺ (半径 0.72×10⁻¹⁶ m)可以较顺利分散到催化剂孔道中^[9],使孔道变窄,内表面积和孔容下降;浸渍后催化剂二次焙烧,孔结构发生改变,孔分布也随之发生变化。

表 2 镍负载量对催化剂孔结构的影响

Table 2 Influence of the loading amount of Ni on the pore structure of catalyst

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔平均孔径/ nm
Z ₀	345	152	234	0.220 7	0.099 0	6.31
Z ₁	335	147	229	0.211 3	0.097 8	6.35
Z ₂	322	143	226	0.210 7	0.096 1	6.41
Z ₃	312	139	221	0.207 8	0.095 0	6.38

注:Z₀~Z₃:含镍质量分数分别为 0、1.5%、3%、5%。

2.1.2 XRD 测定分析

镍改性前后催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。

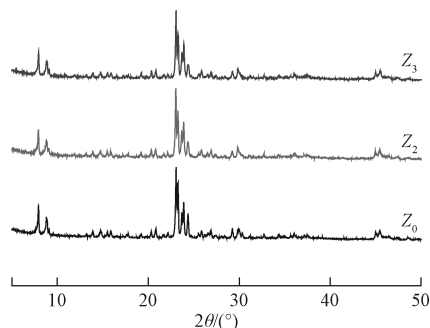


图 2 不同镍负载量的催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD pattern of catalysts made with different loading amount of Ni

由图 2 可知,镍改性催化剂的 XRD 谱图基本没有发生变化,均表现出 ZSM-5 特征峰,只是衍射峰强度随着镍负载量的提高逐渐降低,这表明催化剂中没有新的晶型物质生成,对催化剂的骨架没有造成破坏。原因在于镍负载量较低,在催化剂载体上以均匀高分散状态分布,同时镍的引入降低了催化剂的相对结晶度,导致衍射峰强度降低。

2.1.3 酸性测定分析

镍改性前后催化剂的吡啶吸附-红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可知,每个样品在 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内都存在 3 个特征脱附峰,在 1450 cm^{-1} 处的峰是由 L 酸位形成的,在 1540 cm^{-1} 处的峰是由 B 酸位形成的,在 1490 cm^{-1} 处的峰是由 B 酸位和 L 酸位相互作用形成的。由图 3 还可以看出,随着镍负载量的增加,B 酸量减少,L 酸量明显增加,这与文献^[10]的研究结果一致。这是因为 Ni^{2+} 可以增加正电荷中心使 L 酸量增加,同时 NiO 覆盖在 B 酸表面,使 B 酸量减少。由此可见,镍改性既覆盖了催化剂表面的酸性位,又修饰了分子筛的孔道,可以降低催化剂的裂解活性,有利于提高润滑油基础油的粘度指数和收率。

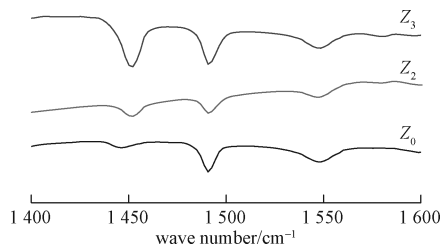


图 3 不同镍负载量的催化剂的吡啶吸附-红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectra of catalysts made with different loading amount of Ni

2.2 催化剂性能评价

2.2.1 镍改性对降凝效果的影响

在 1.4 节实验条件, 260°C 、 280°C 、 290°C 、 300°C 的反应温度下,分别考察不同镍负载量的催化剂的降凝效果,结果如图 4 所示。

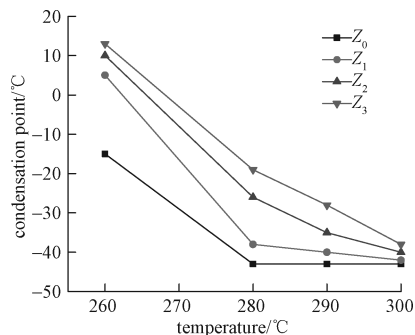


图 4 镍负载量对催化剂降凝效果的影响

Fig. 4 Influence of the loading amount of Ni on catalytic dewaxing

由图 4 可知,降凝深度随温度的升高而增加。反应温度较低时,随着镍负载量的增加,润滑油基础油凝点升高,表明镍物种的引入降低了催化剂的反应活性。这是因为负载金属镍后,一部分 NiO 分散在催化剂外表面,还有一部分进入催化剂的孔道,使得催化剂比表面积、孔容均有所降低,这与表 2 催化剂的孔结构表征数据一致;同时 NiO 覆盖催化剂的部分酸性中心,造成催化剂裂化活性降低,正构烷烃未能充分裂解,致使润滑油基础油凝点升高。当温度升高至 300°C 时,四种催化剂所得润滑油基础油凝点趋于一致,镍负载量的影响小,温度成为主要影响因素。

2.2.2 镍改性对润滑油基础油收率的影响

在 1.4 节实验条件,温度为 280°C 下,考察不同镍负载量的催化剂对润滑油基础油收率的影响,结果如图 5 所示。

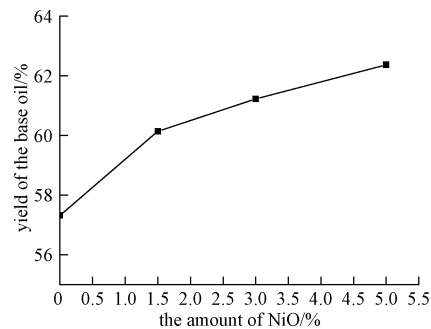


图 5 镍负载量对润滑油基础油收率的影响

Fig. 5 Influence of the loading amount of Ni on the yield of the base oil

由图 5 可知,镍负载量越高,润滑油基础油收率

也越高,这是因为镍改性后,催化剂的反应活性降低、裂解性能下降,正构烷烃裂解不彻底,从而使得润滑油基础油收率升高。这与 2.2.1 节中的结果是一致的。

2.2.3 镍改性对润滑油基础油黏度指数的影响

在 1.4 节实验条件,260 °C、280 °C、290 °C、300 °C 的反应温度下,考察不同镍负载量的催化剂对润滑油基础油黏度指数的影响,结果如图 6 所示。

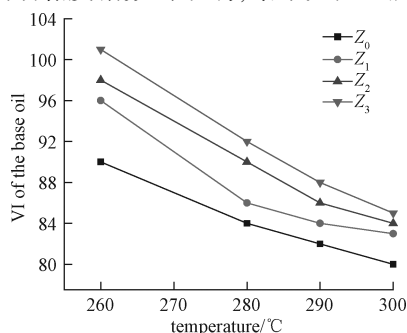


图 6 镍负载量对润滑油基础油黏度指数的影响

Fig. 6 Influence of the loading amount of Ni on the VI of the base oil

由图 6 可知,润滑油基础油黏度指数随温度的增加而减小。相同温度下,随着镍负载量的增加,黏度指数也增加。这是因为镍负载量高的催化剂,催化裂化活性低,所得润滑油基础油产品中正构烷烃剩余量较多,而正构烷烃的黏度指数较高所导致的。这与 2.2.1 节及 2.2.2 节的结果是一致的。

3 结论

(1) 镍改性后,催化剂的比表面积、孔容均减小;催化剂表面酸性发生了改变,L 酸量增加,B 酸量减少;引入 Ni 没有破坏催化剂的骨架,NiO 在催化剂载体上以均匀高分散状态分布。

(2) 镍改性后,催化剂的裂解活性减弱,润滑油基础油黏度指数和收率升高,凝点也升高。

(3) 在反应温度 280 °C、空速 1.0 h^{-1} 、氢油比 500、压力 15 MPa 的条件下,使用镍负载量为 5% 的催化剂,可得到凝点为 -19 °C,收率为 62.4%,黏度指数为 92 的润滑油基础油。

参 考 文 献

1 孟祥兰,彭 焱. 临氢降凝工艺技术的发展及其应用. 石油炼制

与化工,1997;28(5):29—35

Meng X L, Peng Y. Development and application of the hydrodewaxing technology. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1997; 28(5):29—35

2 Weitkamp J, Karge H G. *Studies in surface science and catalysis*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1994;3—22

3 Sivasanker S, Ramaswamy A V, Ratnasamy P. Design of catalyst and process for the dewaxing of petroleum oils. *Applied Catalysis A: General*, 1996;138:369—379

4 张宝香,李永泰. ZSM—5 分子筛在炼油工业中的应用. *工业催化*, 2006;14(8):23—26

Zhang B X, Li Y T. Application of ZSM—5 zeolites in oil refining. *Industrial Catalysis*, 2006;14(8):23—26

5 郭洪臣,王祥生,杨 付,等. 汽油芳构化降烯烃 ZSM—5 型催化剂的研究. *分子催化*, 2004;18(2):109—114

Guo H C, Wang X S, Yang F, *et al.* ZSM—5 zeolite catalyst for reduction of gasoline olefins via aromatization. *Journal of Molecular Catalysis*, 2004;18(2):109—114

6 赵 博,刘 民,谭 伟,等. 硅磷镁改性对纳米 HZSM—5 催化苯和甲醇烷基化反应的影响. *石油学报(石油加工)*, 2013;29(4):605—611

Zhao B, Liu M, Tan W, *et al.* The effect of Si-P-Mg modification on alkylation of benzene with methanol over nano-scale HZSM—5 zeolite. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2013;29(4):605—611

7 王 政,王 林,张国香,等. ZSM—5/磷酸铝复合分子筛在甲醇制烯烃反应中的应用. *石油学报(石油加工)*, 2011;27(4):543—547

Wang Z, Wang L, Zhang G X, *et al.* Application of ZSM—5/alumino-phosphates composite zeolite for methanol to olefins. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2011;27(4):543—547

8 张秀斌,李歧峰,柳云骐,等. 硅改性 ZSM—5 催化剂上甲苯歧化反应性能的研究. *石油大学学报(自然科学版)*, 2005;29(3):130—133

Zhang X B, Li Q F, Liu Y Q, *et al.* Research of toluene disproportionation reaction on silica-modified ZSM—5 zeolite catalysts. *Journal of the University of Petroleum, (Natural Science Edition)*, 2005;29(3):130—133

9 曹 平,施至诚,李再婷. ZSM—5 分子筛改性对正己烷裂解及芳构化性能的影响—I. 不同金属离子改性 ZSM—5 分子筛的研究. *石油学报(石油加工)*, 1993;9(1):21—27

Cao P, Shi Z C, Li Z T. The effect of modification of ZSM—5 zeolite on n-hexane cracking and aromatization—I. study on ZSM—5 zeolite modified by various metal ions. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1993;9(1):21—27

10 朱光中,刘文明,李凤仪,等. 正己烷在 Ni 改性 ZSM—5 上的芳构化反应. *石油学报(石油加工)*, 1996;12(1):103—106

Zhu G Z, Liu W M, Li F Y, *et al.* Aromatization of n-hexane over Ni modified ZSM—5. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1996;12(1):103—106

Research of Hydrodewaxing Reaction for Lube Base Oil on Ni/ZSM-5-Al₂O₃ Catalysts

GAO Li¹, MA Xiang-rong², WANG Yan-zhen^{3*}, SONG Chun-min³,
DUAN Hong-ling³, YANG Dong-rong³

(Shengli College, China University of Petroleum¹, Dongying 257061, P. R. China;

CNOOC Qingdao Oil & Petrochemicals Engineering Co., Ltd², Qingdao 266101, P. R. China;

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum³, Qingdao 266580, P. R. China.)

[**Abstract**] A series of hydrodewaxing catalysts with different amounts of Ni are prepared by extruded and incipient impregnation, using ZSM-5 zeolite and pseudoboehmite powder as raw materials, and nickel nitrate as the source of nickel. The catalysts are analyzed by the method of N₂ adsorption and desorption, XRD and Py-IR. The catalytic dewaxing effect of these catalysts are evaluated on a fixed bed reactor using hydrocracking tail oil as the feed stock. The results show that the pore structure and acidity of catalyst could be improved by the addition of nickel. Under the condition of reaction temperature 280 °C, reaction pressure 15 MPa, LHSV 1.0 h⁻¹ and V (H₂)/V(Oil) 500, a lube base oil, with freezing point of -19 °C, yield of 62.4% and viscosity index of 92, can be obtained by using 5% Ni loading catalysts.

[**Key words**] ZSM-5 hydrodewaxing lubricant base oil fixed bed

(上接第 195 页)

- 3 Pohl D, Johnson G S, Bolkart T. Improved pre-warping for wide angle, head mounted displays. Proceedings of the 19th ACM Symposium on Virtual Reality Software and Technology. ACM, 2013: 259—262
- 4 Cox I J, Kilian J, Leighton F T, *et al.* Secure spread spectrum watermarking for multimedia. IEEE Transactions on Image Processing,

1997;6(12): 1673—1687

- 5 Hsieh M S, Tseng D C. Perceptual digital watermarking for image authentication in electronic commerce. Electronic Commerce Research, 2004;4(1—2): 157—170

Video Watermarking for Virtual Reality Head-mounted Glasses

TIAN Hua-wei¹, XIAO Yan-hui¹, FENG Wen-gang¹, DING Jian-wei², OU Bo³

(School of Counter-terrorism¹ School of Policing Information Engineering², People's Public Security University of China, Beijing 100038, P. R. China;

College of Computer Science and Electronic Engineering, Hunan University³, Changsha 410082, P. R. China)

[**Abstract**] Head-mounted virtual reality glasses (HMCRCG) closure the outside vision. It makes the viewer immerse in the virtual environment. To achieve this effect, the HMCRCG will place a wide-angle lens in front of the viewer's eyes, making the video into focus. The pincushion distortion will be introduced by wide-angle lens. Therefore, the video must be pre-warped with barrel distortion to cancel this distortion. Noting that the viewer might record the distorted video and misuse this content. In such a scenario, the ownership of the video should be verified not only on the original views, but also on the distorted view, a video watermarking scheme for HMCRCG is proposed. A spread spectrum based method is used to embedding watermark into the original video frame. In order to detect watermark from the warped frame with barrel distortion, an estimation method of the barrel distortion is proposed. Then, pincushion distortion is used to restore the pre-warped frame to original frame. Finally, a correlation computing is used to detect whether the frame has been watermarked. The encouraging experimental results demonstrate that the proposed watermarking scheme can be used to protect the copyright of the video for HMCRCG.

[**Key words**] virtual reality head-mounted glasses barrel distortion video watermarking