



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101735882 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200910273188. 6

(22) 申请日 2009. 12. 10

(73) 专利权人 武汉科技学院

地址 430073 湖北省武汉市武昌关山纺织路
1 号武汉科技学院科技处

(72) 发明人 夏明桂 何精平 王琦 吴凡
李满 杨锋 刘瑞华

(74) 专利代理机构 武汉帅丞知识产权代理有限
公司 42220

代理人 朱必武

(51) Int. Cl.

C10M 175/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1177626 A, 1998. 04. 01, 权利要求 1.

CN 101121900 A, 2008. 02. 13, 说明书第 2 页
第 2 段、具体实施方式.

CN 1539936 A, 2004. 10. 27, 说明书第 3 页第

1 段、第 4 页最后 1 段至第 5 页第 1 段、具体实施
方式.

CN 101121900 A, 2008. 02. 13, 说明书第 2 页
第 2 段、具体实施方式.

CN 1539936 A, 2004. 10. 27, 说明书第 3 页第
1 段、第 4 页最后 1 段至第 5 页第 1 段、具体实施
方式.

审查员 杨静

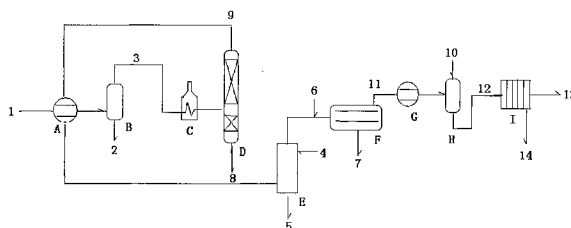
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种废内燃机油再生基础油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废内燃机油再生基础油的方法, 首先将废油进行预处理脱除其中机械杂质、水分获得去杂废油; 再将预处理废油减压蒸馏分离基础油馏分以生成基础油馏分; 还包括处理上述基础油馏分以脱除非理想组分获得合格精制基础油, 即采用萃取-脱氮组合技术, 将上述基础油馏分在 25~100℃ 条件下, 与占基础油馏分重量 1%~10% 的醇碱萃取剂混合萃取脱酸、脱胶质后, 再与占基础油馏分重量 0.1%~5% 的脱氮剂混合反应后, 在电精制沉降分离罐中沉降 ≥ 1 小时, 在电精制沉降分离罐中经电场分离脱氮精制油和含氮尾油; 脱氮精制油再进入吸附系统进一步精制。本发明方法操作简单、基础油收率高。



CN 101735882 B

1. 一种废内燃机油再生基础油的方法, 首先将废油进行预处理脱除其中机械杂质、水分获得去杂废油; 再将预处理废油减压蒸馏分离基础油组分以生成基础油馏分; 其特征在于: 还包括处理上述基础油馏分以脱除非理想组分获得合格精制基础油, 即采用萃取-脱氮组合技术, 将上述基础油馏分在 25 ~ 100°C 条件下, 与占基础油馏分重量 1% -10% 的醇碱萃取剂混合萃取脱酸、脱胶质后, 再与占基础油馏分重量 0.1% ~ 5% 的脱氮剂混合反应后, 在电精制沉降分离罐中沉降 ≥ 1 小时, 在电精制沉降分离罐中经电场分离脱氮精制油和含氮尾油; 脱氮精制油再进入吸附系统进一步精制;

所用的萃取剂包括三部分: 溶剂 a、主剂 b 和助溶剂 c, 其中 a 是甲醇、乙醇、丙醇、或其他醇类的一种或几种与水的混合物, 醇含量占总萃取剂重量的 10% -50%; b 为氨、乙二胺、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾的一种, 含量占总萃取剂重量的 2% -20%; c 为丙酮、甲乙酮或 N 甲基吡咯烷酮的一种, 含量在萃取剂中占重量的 0.1% -5%; 其余为水。

2. 根据权利要求 1 所述的废内燃机油再生基础油的方法, 其特征在于: 所述萃取剂的用量为基础油馏分重量的 2% -8%, 萃取温度在 50°C ~ 95°C; 所述脱氮剂的用量为基础油馏分重量的 0.5% ~ 4%, 沉降时间为 1 ~ 3 小时; 采用连续可调式电精制沉降分离罐中的电场, 电精制电场强度在大于 0 到 2000 伏/cm 范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的废内燃机油再生基础油的方法, 其特征在于: 主剂 b 含量占总萃取剂重量的比例为 4% -10%。

一种废内燃机油再生基础油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废润滑油回收生产基础油工艺,特别涉及一种废内燃机油再生基础油的方法,属于石油炼制领域。

背景技术

[0002] 目前,我国润滑油年生产和消费量达到 700 多万吨,其中一半以上是内燃机润滑油。由于内燃机工作系统环境为高温高压,所产生的废润滑油品质恶劣,一般作为燃料烧掉或丢弃,造成大量浪费或环境污染。实际上废润滑油中变质的组分仅占废油总量的 1% -5%,废润滑油中大部分烃类仍然是润滑油的理想组分。

[0003] 国内有少部分废润滑油通过再生回收利用,但大多采用传统落后的硫酸-白土方法处理,该工艺包括酸洗、碱洗和白土精制等步骤,硫酸、白土用量大,产生大量酸渣和固体废料,造成二次污染严重,且精制油收率低,我国已禁止采用该技术再生废润滑油。国内外在废润滑油再生方面有成熟的加氢技术,但由于废润滑油中含有大量的外加剂,容易使加氢催化剂中毒,因此必须先进行分馏,从而使工艺复杂,投资大,加工成本高,推广难度大。如 ZL03127966. X 采用分馏萃取和加氢联合工艺可生产合格的再生润滑油基础油,但工艺流程长,投资、生产成本低,目前没有应用报导。

[0004] 膜分离技术是近年来发展起来的新一代工业分离技术,具有设备占用体积小、操作简单、能耗低等优点。按制膜材料的不同,可以将膜分为有机膜和无机膜两大类。和有机膜相比,无机陶瓷膜由于具有高的机械强度和化学稳定性,在高温、腐蚀性、强极性溶剂等环境体系下具有明显的技术优势。中国专利 CN101070507 公布了一种废润滑油再生方法及设备,该方法主要采用有机中空纤维来净化废润滑油,该方法对环境影响小,但是油通量低,有机膜在长时间运行下,其机械强度、化学稳定性等会随着膜材料的老化而逐渐下降。美国专利 US44117327 用陶瓷超滤膜再生废油,出油的质量和通量在专利中没有详细介绍;美国专利 US60248880 先用无机膜分离处理废油,再通过吸附脱色过程得到浅色的净化油,但油的渗透通量低。

[0005] 目前,采用膜分离方法来净化废润滑油的工程实例也有报导。法国 Gersh 公司在 20 世纪 80 年代开发了基于膜分离技术的废润滑油再生工艺,于 1987 年在法国里尔进行中试,他们用的为以多孔碳管为载体的复合膜。美国 Media and Press technology 公司从 2001 年开始进行无机陶瓷膜再生处理废油的中试实验,但其操作压力高,油通量低。2001 年 7 月,美国 New Logic Research 公司建立了一套基于振动膜技术的膜法再生废油装置,膜材料为有机膜,首期工程处理量为每天 10000 加仑,该技术所需设备庞大,并且有机膜的性能会随着时间的延长而逐渐下降。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对目前废内燃机油再生基础油技术之不足,提供一种废内燃机油再生基础油的方法,该方法操作简单、基础油收率高。

[0007] 本发明的技术方案是：一种废内燃机油再生基础油的方法，首先将废油进行预处理脱除其中机械杂质、水分获得去杂废油；再将预处理废油减压蒸馏分离基础油组分以生成基础油馏分；其特征在于：还包括处理上述基础油馏分以脱除非理想组分获得合格精制基础油，即采用萃取-脱氮组合技术，将上述基础油馏分在 25~100℃条件下，与占基础油馏分重量 1%~10%的醇碱萃取剂混合萃取脱酸、脱胶质后，再与占基础油馏分重量 0.1%~5%的脱氮剂混合反应后，在电精制沉降分离罐中沉降≥1小时，在电精制沉降分离罐中经电场分离脱氮精制油和含氮尾油；脱氮精制油再进入吸附系统进一步精制。

[0008] 如上所述的废内燃机油再生基础油的方法，其特征在于：所述萃取剂的优选用量为基础油馏分重量的 2%~8%，萃取优选温度在 50℃~95℃；所述脱氮剂的优选用量为基础油馏分重量的 0.5%~4%，优选沉降时间为 1~3 小时；采用连续可调式电精制沉降分离罐中的电场，电精制电场强度在大于 0 到 2000 伏/cm 范围内。

[0009] 如上所述的废内燃机油再生基础油的方法，其特征在于：所用的萃取剂包括三部分：溶剂 a、主剂 b 和助溶剂 c，其中 a 是甲醇、乙醇、丙醇、或其他醇类的一种或几种与水的混合物，醇含量占总萃取剂重量的 10%~50%；b 为氨、乙二胺、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾的一种，含量占总萃取剂重量的 2%~20%，优选的比例为 4%~10%；c 为丙酮、甲乙酮或 N 甲基吡咯烷酮的一种，含量在萃取剂中占重量的 0.1%~5%；其余为水。

[0010] 本发明的有益效果是：本发明方法操作简单、基础油收率高。采用本发明方法后基础油碱氮可从 50~200ppm 脱至 0~100ppm 以下，中和值从 0.6~1.5mg KOH/g 降低至 0.05mg KOH/g 以下，精制润滑油基础油氧化安定性有显著提高，可从 80 分钟提高到达 180 分钟以上。

附图说明

[0011] 图 1 为本发明实施例工艺路线图。

具体实施方式

[0012] 以下结合附图和实施例对本发明做进一步的说明。

[0013] 图 1 中标记的说明：A- 换热器、B- 沉降分离罐、C- 加热炉、D- 减压分馏塔、E- 萃取塔、F- 电精制沉降分离罐、G- 换热器、H- 混合罐、I- 板框过滤机、1- 原料、2- 水分、3- 预处理油、4- 萃取剂、5- 抽余液、6- 脱氮剂、7- 脱氮尾油、8- 减压重油、9- 馏分油流、10- 吸附剂、11- 脱氮油流、12- 混合物流、13- 基础油、14- 废白土。

[0014] 本发明实施例废内燃机油再生基础油的方法包括：首先将废油进行预处理脱除其中机械杂质、水分等获得去杂废油；然后将预处理废油减压蒸馏分离基础油组分以生成基础油馏分；还包括处理上述基础油馏分以脱除非理想组分获得合格精制基础油，处理基础油馏分以脱除其非理想组分如胶质、沥青质和石油酸的方法是醇碱萃取方法，所述方法包括萃取剂 4 组成、萃取工艺条件，以改善基础油馏分的颜色；本发明实施例还包括一种用于处理基础油馏分以脱除其非理想组分如氮化物的脱氮方法，以改善基础油馏分的安定性。通过萃取-脱氮组合技术，可明显提高精制基础油质量。

[0015] 本发明所述的萃取作用主要是脱除基础油中的石油酸，及由此产生的胶质类物质，并改善基础油的色度。所用的萃取剂 4 由三部分组成：溶剂 a，主剂 b 和助溶剂 c。其

中 a 是甲醇、乙醇、丙醇、或其他醇类的一种或几种与水的混合物,醇含量占总萃取剂重量的 10% -50%;b 为氨、乙二胺、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾的一种,含量占总萃取剂重量的 2% -20%,优选的比例为 4% -10%;c 为丙酮、甲乙酮或 N 甲基吡咯烷酮的一种,含量在萃取剂中占重量的 0.1% -5%;其余为水。本发明中用醇水溶液取代单纯水是为了抑制萃取过程中的乳化;本发明还在萃取剂 4 中加入了助溶剂 c,其目的是增加基础油中酸性物质在醇水溶液中的溶解度。

[0016] 本发明所述的脱氮技术是连续可调电场脱氮技术,电场强度在 200-1000 伏/cm,采用的脱氮精制剂可以是 ZL941151905 提供的脱氮剂 6,也可以是磷酸、草酸或他们的混合物,甚至可以是硫酸或含有硫酸的其他酸性物质的混合物,所说的脱氮剂 6 均为现有技术。由于采用脱氮处理能除去基础油中的绝大部分碱性氮化物,可以使基础油碱性氮化物至 0.001% (w) 以下,使基础油氧化安定性明显提高。

[0017] 本发明实施例处理基础油馏分的方法包括减压蒸馏后基础油馏分在 25 ~ 100°C 条件下,与占基础油馏分重量 1% -10% 的醇碱萃取剂 4 在萃取塔 E 中萃取脱酸、脱胶质后,再与占基础油馏分重量 0.1% ~ 5% 的脱氮剂 6 在静态混合器中混合反应后,在电精制沉降分离罐 F 中沉降至少 1 小时,在电精制沉降分离罐 F 中经电场分离脱氮精制油和含氮尾油。电精制沉降分离罐 F 中的电场强度在大于 0 到 2000 伏/cm 范围。脱氮精制油再进入吸附系统进一步精制。

[0018] 按本发明实施例提供的方法,所述的萃取剂 4 的用量为占基础油馏分重量的 1% -10%,优选用量为 2% -8%,萃取温度在 25°C ~ 100°C,优选温度在 50°C ~ 95°C;所述脱氮剂 6 的用量为占基础油馏分重量的 0.1% ~ 5%,优选用量为基础油馏分重量的 0.5% ~ 4%,为节省时间,沉降时间一般为 1 ~ 3 小时就足够了。电精制沉降分离罐 F 中电场采用间歇式也可以达到分离的目的,但采用连续可调式电精制沉降罐中的电场时,操作会更加灵活,电精制电场强度在大于 0 到 2000 伏/cm 范围内。

[0019] 本发明实施例的工艺路线见附图 1。

[0020] 将废润滑油原料 1 与馏分油流 9 在换热器 A 中换热至 80°C -90°C 后进入沉降罐 B 中进行预处理,以脱除原料中的水分 2 和机械杂质;预处理油 3 通过加热炉 C 进一步换热至 300°C -365°C 后进入减压塔 D 进行减压蒸馏获得基础油馏分油流 9 进入下一个流程进行精制。

[0021] 基础油馏分油流 9 中含有相当量的胶质、石油酸和氮化物等,该馏分油流 9 在 25°C ~ 100°C 条件下与 1% -10% 的醇碱萃取剂 4 在萃取塔 E 萃取脱胶和脱酸,较为优选温度在 50°C ~ 95°C,萃取剂 4 优选用量为重量 2% -8%;萃取抽余油与脱氮剂 6 混合,该脱氮剂 6 可以是 ZL94115105 提供的脱氮剂,也可以是其它现有技术的脱氮精制剂。通过脱氮处理后的基础油的碱氮可降至 1-10PPm。剂油比为 1 : 20-1 : 1000 (重量),较为优选的比例为 1 : 25-1 : 200,最为优选的比例为 1 : 25-1 : 100;混合温度为 20°C -100°C。混合后油进入电精制沉降分离罐 F 进行沉降分离;分离罐出来的脱氮油流 11 在换热器 G 中换热至 120-190°C 后,用白土但不限于白土等吸附剂 10 进一步精制,脱氮油流 11 和吸附剂 10 通过混合罐 H 进行混合,停留时间在 15-60 分钟,脱氮油流 11 和吸附剂 10 的混合物流 12 进入板框过滤器 I 过滤,得合格精制基础油 13。

[0022] 本发明实施例所达到的效果是采用该技术基础油碱氮可从 50-200ppm 脱至

0-100ppm 以下,中和值从 0.6-1.5mg KOH/g 降低至 0.05mg KOH/g 以下,精制润滑油基础油氧化安定性有显著提高,可从 80 分钟提高到达 180 分钟以上。

[0023] 实施例 1

[0024] 某废汽油机油经过滤、脱水、减压蒸馏后得 150SN 基础油馏分经换热到 50℃后与萃取剂 4(萃取剂加入重量 4%) 在萃取塔 E 中萃取脱酸,脱酸后基础油馏分与脱氮剂 6(剂油比 1 : 50) 混合后进入电精制沉降分离罐 F 沉降分离,本实施例采用的脱氮精制剂是 ZL941151905 提供的脱氮剂 6。电精制沉降分离罐 F 电场强度在 1000V/cm,上层脱氮精制油进入换热器 G 换热至 120℃后进入吸附系统,吸附过滤得到的产品质量指标列于表 -1。

[0025] 表 -1

[0026]

项目	原料	减压 150SN 馏分油	再生基础油 150SN
外观	黑褐色	深黄色	淡黄透明
运动粘度, 40℃, mm ² /s		29.9	29.5
色度	>8	3.0	1.0
闪点, °C	152	194	195
密度 (20℃)	0.94	0.89	0.89
中和值, mg KOH/g	1.98	1.10	0.05
残炭, %	1.0	0.1	无

[0027]

倾点, °C		-12	-12
硫, %		0.09	0.09
碱性氮, %		0.02	0.001
氧化安定性, 150℃min	10	81	198
抗乳化度 (54℃) /min	>30	25	3" 20

[0028] 结论:从表 1 可以看出,馏分油脱酸、脱氮后酸值从 1.1 降低至 0.05,碱性氮降低至 0.001%,氧化安定性从 81 分钟提高至 198 分钟。

[0029] 实施例 2

[0030] 某废柴油机油经过滤、脱水、减压蒸馏后得 350SN 基础油馏分经换热到 80℃后与来自萃取剂 4(萃取剂加入重量 8%) 在萃取塔 E 中萃取脱酸,脱酸后基础油与脱氮剂 6(剂油比 1 : 100) 混合后进入电精制沉降分离罐 F 沉降分离,本实施例采用的脱氮精制剂是草酸。电精制沉降分离罐 F 电场强度在 2000V/cm,上层脱氮精制油进入换热器 G 换热至 150℃后进入吸附系统,吸附过滤得到的产品质量指标列于表 -2。

[0031] 表 -2

[0032]

项目	原料	减压 350SN 馏分油	再生基础油 350SN
外观	黑褐色	黄棕色	黄色透明
色度	>8	4.5	2.0
闪点, °C	1542	220	220
密度 (20°C)	0.93	0.889	0.88
中和值, mg KOH/g	2.18	1.30	0.04
残炭, %	1.2	0.3	无
倾点, °C		-10	-10
硫, %		0.08	0.08
碱性氮, %		0.012	0.001
氧化安定性, 150°Cmin	10	78	188
抗乳化度 (54°C) /min	>30	≧30	5" 25

[0033] 结论:从表 2 可以看出,350SN 馏分油脱酸、脱氮后酸值从 1.30 降低至 0.04,碱性氮降低至 0.001%,氧化安定性从 78 分钟提高至 188 分钟。

[0034] 实施例 3

[0035] 某废柴油机油和汽油机油混合油经过滤、脱水、减压蒸馏后得 500SN 基础油馏分经换热到 90°C 后与来自萃取剂 4 (萃取剂加入重量 6%) 在萃取塔 E 中萃取脱酸,脱酸后基础油馏分与脱氮剂 6 (剂油比 1 : 80) 混合后进入电精制沉降分离罐 F 沉降分离,本实施例采用的脱氮精制剂是草酸。电精制沉降分离罐 F 电场强度在 500V/cm,上层脱氮精制油进入换热器 G 换热至 160°C 后进入吸附系统,吸附过滤得到的产品质量指标列于表 -3。

[0036] 表 -3

[0037]

项目	原料	减压 500SN 馏分油	再生基础油 500SN
外观	黑褐色	黄棕色	深黄色透明
色度	>8	5.5	2.0
闪点, °C	1542	225	225
密度 (20°C)	0.92	0.89	0.89
中和值, mg KOH/g	2.38	0.90	0.05
残炭, %	1.2	0.5	0.01
倾点, °C		-11	-11
硫, %		0.07	0.07
碱性氮, %		0.011	0.001
氧化安定性, 150°Cmin	10	82	185
抗乳化度 (54°C) /min	>30	≧30	6" 25

[0038] 结论:从表 3 可以看出,500SN 馏分油脱酸、脱氮后酸值从 0.90 降低至 0.05,碱性氮降低至 0.001%,氧化安定性从 82 分钟提高至 185 分钟。

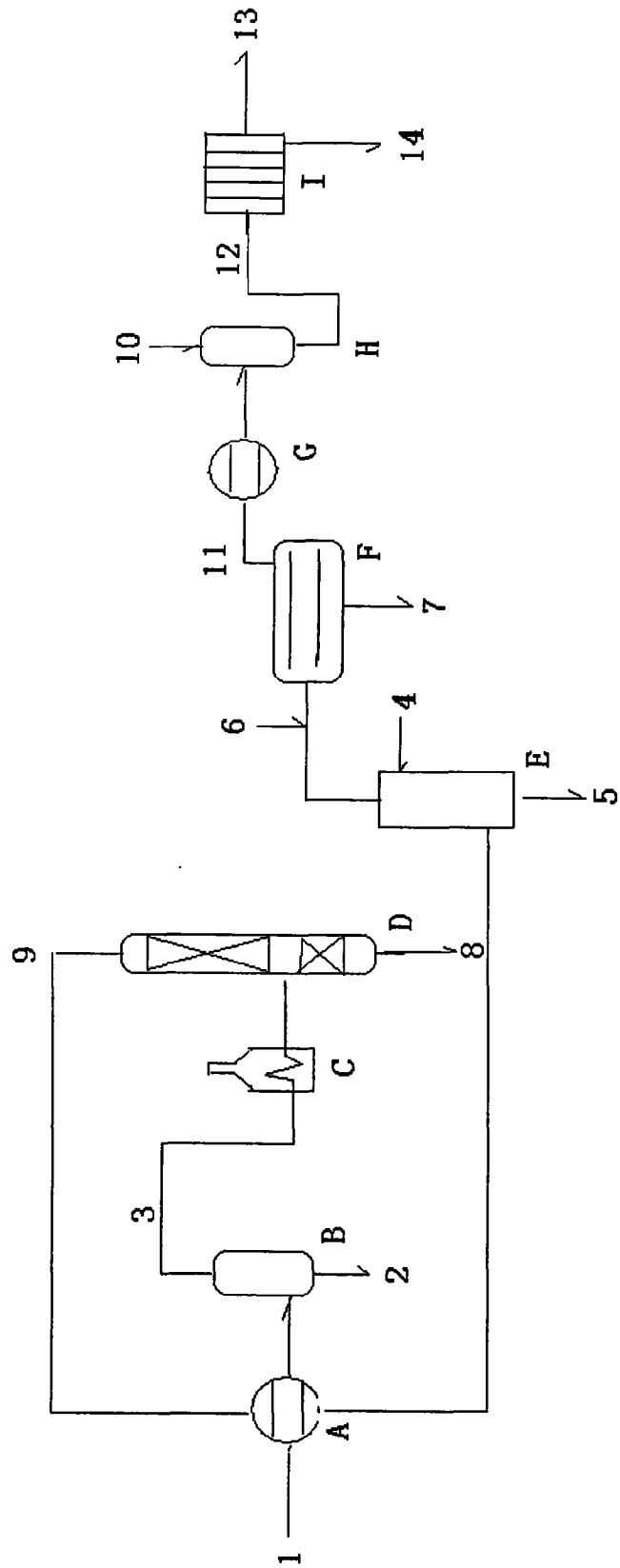


图 1