



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107574011 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201710820894.2

审查员 田媛

(22) 申请日 2017.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107574011 A

(43) 申请公布日 2018.01.12

(73) 专利权人 宁波中循环环保科技有限公司

地址 315300 浙江省宁波市慈溪市滨海经济开发区海丰北路999号

(72) 发明人 王鸣 李传 邓文安

(74) 专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11411

代理人 郑自群

(51) Int.Cl.

C10M 175/00 (2006.01)

C10G 67/14 (2006.01)

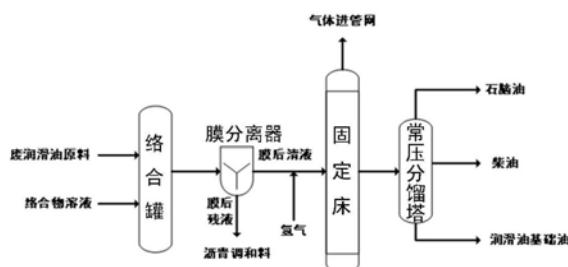
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的  
再生处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法，包括以下步骤：(1)络合处理：废润滑油和络合剂水溶液进行络合；(2)膜分离：络合后的混合物在膜分离器进行膜分离，膜后残液作为沥青调和料，膜后清液进入固定床加氢精制；(3)加氢精制：膜后清液在负载型催化剂的作用下进行加氢精制，加氢精制产生的气体进入管网作为燃料，液体产品进入常压分馏塔；(4)常压分馏，加氢精制产生的液体产品进入常压分馏塔，常压分馏塔顶部为石脑油产品，常压分馏塔侧线为柴油产品，常压分馏塔底部为优质润滑油基础油。本发明方法操作简单，避免了废润滑油在管道输送过程中产生沉积现象，延长生产周期，废润滑油原料的利用率高达99%以上。



1. 一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 络合处理: 废润滑油和络合剂水溶液进入络合罐混合搅拌, 进行络合, 得到混合物, 络合后的混合物进入膜分离器;

(2) 膜分离: 络合后的混合物在膜分离器进行膜分离, 膜后残液作为沥青调和料, 膜后清液进入固定床加氢精制;

(3) 加氢精制: 膜后清液在负载型催化剂的作用下固定床进行加氢精制, 脱除剩余金属和S、N杂原子, 并使芳烃饱和, 加氢精制产生的气体进入管网作为燃料, 液体产品进入常压分馏塔;

(4) 常压分馏, 加氢精制产生的液体产品进入常压分馏塔, 常压分馏塔顶部为石脑油产品, 常压分馏塔侧线为柴油产品, 常压分馏塔底部为优质润滑油基础油;

所述的络合处理的条件为: 络合剂水溶液浓度为10%~30%, 废润滑油和络合剂溶液混合质量比为10~50:1, 混合搅拌温度为: 60~180℃, 搅拌时间为20~90min;

所述的络合剂为磷酸盐、醇胺或氨基羧酸盐;

所述的膜分离的条件为: 泵流量为2~10m<sup>3</sup>/h, 温度为40~130℃, 压力为0.1~0.5MPa;

膜分离单元由50~100nm的陶瓷纳米膜组成;

所述的加氢精制催化剂为一种Ni-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多金属催化剂, 催化剂中总金属含量<25w%;

所述加氢精制条件为常规固定床反应条件: 反应压力6~12MPa, 反应温度340~390℃, 总进料体积空速0.5~1.5h<sup>-1</sup>, 氢/油体积比为600~1200:1。

## 一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法，属于石油加工工艺中的油品改质工艺过程。

### 背景技术

[0002] 润滑油是用在各种类型汽车、机械设备上以减少摩擦，保护机械及加工件的液体或半固体润滑剂，主要起润滑、辅助冷却、防锈、清洁、密封和缓冲等作用。润滑油在使用的过程中会混入杂质、水分，并常处于高温状态，因此长时间使用后会产生物理、化学反应，在润滑油中累积各种氧化物、油泥、碳渣、羧酸等，使其润滑性下降，无法再达到润滑效果，成为废弃润滑油。

[0003] CN106047466A,发明名称:一种精制回收废弃润滑油的方法,包括:(1)将废弃润滑油进行沉降脱水;(2)将沉降脱水后的废弃润滑油进行第一减压蒸馏;(3)向第一减压蒸馏后的废弃润滑油中加入异丙醇、环氧氯丙烷、乙二胺后在60~70℃下恒温回流0.5~2h,其后过滤得到混合液;(4)将混合液在40~80℃下进行第二减压蒸馏,至其中溶剂完全去除后即得到再生后的润滑油的过程。本发明通过双溶剂与絮凝剂对废弃润滑油进行再生,不需要传统的蒸馏、酸处理或白土处理等复杂的工艺步骤,简单高效,处理中用到的溶剂还可以进一步回收,资源利用率高,绿色环保。CN 104611058 A,发明名称:一种废润滑油的加氢精制工艺,该工艺对原料预处理脱水脱除杂质后,进入丙烷抽提或刮膜蒸发装置脱除沥青及胶质,通过两级加氢精制反应器改善产品质量,预加氢反应装填加氢保护剂和脱金属剂,反应温度310~360℃,压力为6~12MPa,氢油体积比为100~300,液体积空速为0.5~1.2h<sup>-1</sup>;主加氢反应器的反应温度为320~400℃,压力为6~12MPa,氢油体积比为500~1000,液体积空速为0.2~0.6h<sup>-1</sup>,所用催化剂为Ni-Mo-W-Ce/Al2O3或Ni-Mo-P-La/Al 2O3;生产过程无酸碱废弃物排放,环保无污染,废油再生回收率95%以上,可大大提高油品质量,增加经济效益。上述专利中对废弃润滑油的处理都要脱水处理和蒸馏处理,废润滑油不稳定,在处理过程中的加热和输送环节容易产生沉积和结焦,导致处理过程不能持续进行,停工频繁,并且工艺复杂,废油再生回收率不高。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法,解决了现有废润滑油原料处理过程中易沉积、易结焦,产品性质较差等问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法,包括以下步骤:

[0007] (1)络合处理:废润滑油和络合剂水溶液进入络合罐混合搅拌,进行络合,得到混合物,络合后的混合物进入膜分离器;

[0008] (2)膜分离:络合后的混合物在膜分离器进行膜分离,膜后残液作为沥青调和料,膜后清液进入固定床加氢精制;

[0009] (3) 加氢精制:膜后清液在负载型催化剂的作用下固定床进行加氢精制,脱除剩余金属和S、N等杂原子,并使芳烃饱和,加氢精制产生的气体进入管网作为燃料,液体产品进入常压分馏塔;

[0010] (4) 常压分馏,加氢精制产生的液体产品进入常压分馏塔,常压分馏塔顶部为石脑油产品,常压分馏塔侧线为柴油产品,常压分馏塔底部为优质润滑油基础油。

[0011] 进一步,本发明的一种优选方案:所述的络合处理的条件为:络合剂水溶液浓度为10%~30%,废润滑油和络合剂溶液混合质量比为10~50:1,搅拌混合温度为:60~180℃,搅拌时间为20~90min。

[0012] 进一步,本发明的一种优选方案:所述的络合剂为磷酸盐、醇胺或氨基羧酸盐。磷酸盐为正磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、缩聚磷酸等;醇胺为二乙醇胺、三乙醇胺、3-丙醇胺、一异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺等;氨基羧酸盐为氨三乙酸钠(N TA)、乙二胺四乙酸盐(EDTA二钠或四钠)、二乙烯三胺五羧酸盐(DTPA)等。

[0013] 进一步,本发明的一种优选方案:所述的膜分离的条件为:泵流量为2~10m<sup>3</sup>/h,温度为40~130℃,压力为0.1~0.5MPa。

[0014] 进一步,本发明的一种优选方案:所述的膜分离单元由50~100nm的陶瓷纳米膜组成。

[0015] 进一步,本发明的一种优选方案:所述的加氢精制催化剂为一种Ni-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多金属催化剂,催化剂中总金属含量<25w%。

[0016] 进一步,本发明的一种优选方案:所述加氢精制条件为常规固定床反应条件:反应压力6~12MPa,反应温度340~390℃,总进料体积空速0.5~1.5h<sup>-1</sup>,氢/油体积比为600~1200:1。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] 本方法处理的对象为废润滑油原料,与润滑油产品相比,具有芳烃含量、金属含量、杂原子含量和残炭值高,不溶物和极性添加物残留多的特点,在常规热处理和常减压过程中容易在反应器、管道、换热器等部位产生沉积或结焦,导致停工。本发明采用络合的方法使废润滑油中的金属形成稳定络合物,避免沉积现象发生,进而采用膜分离脱除大部分金属和极性物质,使处理后废润滑油满足加氢精制进料要求,最后通过加氢精制的方法脱除剩余金属、杂原子、并使芳烃饱和,生产出优质润滑油基础油,并副产优质石脑油和国VI柴油。

[0019] 本发明的方法条件缓和,能耗低,废润滑油原料的利用率高达99%以上,产品性质好,附加值高,具有极大的工业推广价值。

## 附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0021] 图1为本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明附图,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的内容仅仅是本发明一个实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 如图1所示,一种废润滑油的络合-膜分离-加氢-分馏的再生处理方法,包括以下步骤:

[0024] (1) 络合处理:废润滑油和络合剂水溶液进入络合罐混合搅拌,进行络合,得到混合物,络合后的混合物进入膜分离器,络合剂水溶液浓度为10%~30%,废润滑油和络合剂溶液混合质量比为10~50:1,搅拌混合温度为:60~180℃,搅拌时间为20~90min,所述的络合剂为磷酸盐、醇胺或氨基羧酸盐;

[0025] (2) 膜分离:膜后残液作为沥青调和料,膜后清液进入固定床加氢精制,所述的膜分离器由50~100nm的陶瓷纳米膜组成,所述的膜分离的条件为:泵流量为2~10m<sup>3</sup>/h,温度为40~130℃,压力为0.1~0.5MPa;

[0026] (3) 加氢精制:膜后清液在负载型催化剂的作用下进行固定床加氢精制,脱除剩余金属和S、N等杂原子,并使芳烃饱和,加氢精制产生的气体进入管网作为燃料,液体产品进入分馏单元,所述的加氢精制催化剂为一种Ni-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多金属催化剂,其中载体酸性极弱,抑制裂化反应,金属加氢功能强,能保证原料中的金属、S、N脱除,芳烃饱和生成环烷烃,催化剂中总金属含量<25w%,所述加氢精制条件为常规固定床反应条件:反应压力6~12MPa,反应温度340~390℃,总进料体积空速0.5~1.5h<sup>-1</sup>,氢/油体积比为600~1200:1;

[0027] (4) 常压分馏,加氢精制液体产品进入常压分馏塔,常压分馏塔顶部为石脑油产品,常压分馏塔侧线为柴油产品,常压分馏塔底部为优质润滑油基础油。

[0028] 实施例1

[0029] 按照上述工艺,结合具体的废润滑油,进行反应,具体条件如下:络合剂为三乙醇胺,其水溶液浓度为20w%,废润滑油和溶液混合质量比为40:1,搅拌温度为120℃,搅拌混合时60min;膜分离泵流量为5m<sup>3</sup>/h,温度为70℃,压力为0.1MPa;加氢精制反应温度350℃,反应压力8.0MPa,氢油比1000:1,进料体积空速0.5h<sup>-1</sup>,催化剂中Ni为3.5w%,Mo为15.0w%,W为2.0w%。

[0030] 实施例2

[0031] 按照上述工艺,结合具体的废润滑油,进行反应,具体条件如下:络合剂为三聚磷酸钠,其水溶液浓度为10w%,废润滑油和溶液混合质量比为10:1,搅拌温度为180℃,搅拌混合时20min;膜分离泵流量为10m<sup>3</sup>/h,温度为130℃,压力为0.3MPa;加氢精制反应温度340℃,反应压力6.0MPa,氢油比1000:1,进料体积空速1.0h<sup>-1</sup>,催化剂中Ni为4.0w%,Mo为14.0w%,W为3.0w%。

[0032] 实施例3

[0033] 按照上述工艺,结合具体的废润滑油,进行反应,具体条件如下:络合剂为乙二胺四乙酸盐,其水溶液浓度为30w%,废润滑油和溶液混合质量比为50:1,搅拌温度为60℃,搅拌混合时90min;膜分离泵流量为2m<sup>3</sup>/h,温度为40℃,压力为0.5MPa;加氢精制反应温度390℃,反应压力12.0MPa,氢油比1000:1,进料体积空速1.5h<sup>-1</sup>,催化剂中Ni为2.0w%,Mo为

16.0w%，W为1.5w%。

[0034] (1) 废润滑油原料性质

[0035]	分析项目	废润滑油原料
	密度 (20℃) /g·cm <sup>-3</sup>	0.8678
	运动粘度 (40℃) / mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	68.49
	运动粘度 (100℃) / mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	11.44
	凝点 / ℃	<-35
	闪点 (开口) / ℃	90.0
	水含量/ w%	1.28
	灰分/ w%	0.7834
	残炭 / w%	1.4994
	甲苯不溶物/ w%	0.9204
	元素含量/ w%	
	C	83.43
	H	13.98
	S	0.49
	N	0.38
[0036]	其他主要元素含量/μg·g <sup>-1</sup>	
	Na	51.1
	Ca	2011
	Fe	34.4
	B	45.9
	Mg	37.9
	Mo	57.9
	P	1615
	Zn	819
	克氏蒸馏馏程/ w%	
	IBP~180℃	2.13
	180~360℃	1.67
	360~500℃	73.00
	>500℃	23.20

[0037] (2) 处理后物料衡算

物料衡算 (占废润滑油进料), w%				
		实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0038]	进料	废润滑油原料	100.00	100.00
		络合剂	0.50	1.00
		耗氢量	1.25	1.32
		总进料	101.75	102.32
[0038]	出料	H <sub>2</sub> S+ NH <sub>3</sub>	0.96	1.01
		H <sub>2</sub> O	2.29	2.32
		C1~C4	1.42	1.41
		石脑油	6.25	6.28
		柴油	9.13	9.10
		润滑油基础油	76.28	76.46
		沥青调和料	5.42	5.73
		合计	101.75	102.32
				101.88

[0039] (3) 主要产品性质

[0040] 石脑油 (IBP~180°C) 性质与组成

分析项目	精制石脑油		
	实施例1	实施例2	实施例3
密度 (20°C) / g·cm <sup>-3</sup>	0.6724	0.6735	0.6721
S / μg·g <sup>-1</sup>	1.2	1.2	1.2
N / μg·g <sup>-1</sup>	0.2	0.2	0.2

[0042] 柴油 (180~360°C) 性质与组成

分析项目	精制柴油		
	实施例1	实施例2	实施例3
密度 (20°C) / g·cm <sup>-3</sup>	0.8343	0.8352	0.8338
凝点 / °C	-28.0	-29.0	-27.0
C / w%	85.13	85.16	85.11

[0044]

H / w%	14.85	14.88	14.86
S / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3.2	3.2	3.2
N / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9	0.9	0.9
闪点(闭口) / °C	87.0	88.0	87.0
十六烷值指数	51.5	51.8	51.6

[0045] 润滑油基础油(360~500°C)性质与组成

[0046]

分析项目	润滑油馏分		
	实施例 1	实施例 2	实施例 3
密度 (20°C) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.8435	0.8441	0.8438
运动黏度 (40°C) / $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	25.8	25.9	25.6
运动黏度 (100°C) / $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	4.97	4.99	4.98
黏度指数	119	120	119
凝点 / °C	-15.0	-15.0	-15.0
倾点 / °C	-13.0	-13.0	-13.0
残炭 / w%	0.006	0.006	0.006
C / w%	85.75	85.78	85.76
H / w%	14.24	14.28	14.26
S / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	5.2	5.2	5.2
N / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1.7	1.7	1.7
灰分/ w%	0.0008	0.0008	0.0008
其他主要元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
Na	0	0	0
Ca	0	0	0
Fe	0	0	0
B	<1.0	<1.0	<1.0
Mg	0	0	0
Mo	0	0	0

	P	<1.0	<1.0	<1.0
Zn	0	0	0	0
烃族组成 / w%				
[0047]	链烷烃	25.8	25.6	25.9
	总环烷烃	73.4	73.5	73.4
	总芳烃	0.8	0.9	0.7
	胶质	0	0	0

[0048] 由实施例可知,本发明对废润滑油原料的利用率高,所制备润滑油为优质润滑油基础油,并且光安定性和热安定性能高,附加产品性质好,价值高。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

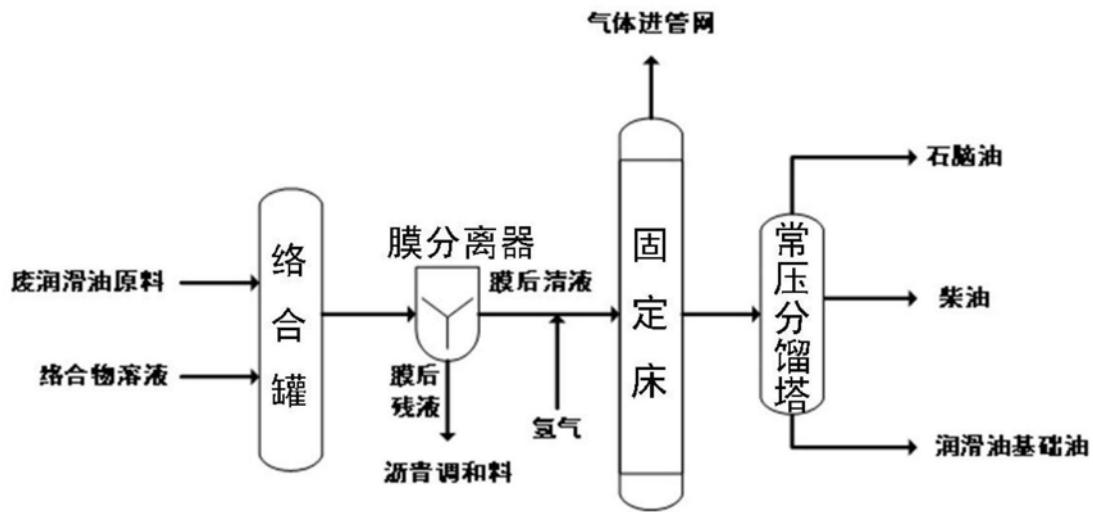


图1