

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-505681
(P2005-505681A)

(43) 公表日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int.Cl.⁷C10M 175/00
// C10N 70:00

F 1

C10M 175/00
C10N 70:00

テーマコード(参考)

4H1O4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2003-536360 (P2003-536360) | (71) 出願人 | 390023685 シエル・インターナショネイル・リサーチ ・マーチヤツピイ・ペー・ウイ SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHA PPIJ BESLOTEN VENNO OTSCHAP オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ ーク, カレル・ヴァン・ビラントラーン 30 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年10月16日 (2002.10.16) | (74) 代理人 | 100064355 弁理士 川原田 一穂 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年4月7日 (2004.4.7) | | |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2002/011609 | | |
| (87) 國際公開番号 | W02003/033630 | | |
| (87) 國際公開日 | 平成15年4月24日 (2003.4.24) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 01402663.7 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年10月16日 (2001.10.16) | | |
| (33) 優先権主張国 | 歐州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】予備処理した使用済み油の品質向上

(57) 【要約】

(a) 予備処理により一部品質を向上した使用済み潤滑油を水素の存在下で水素化脱金属触媒と接触させる工程、(b) 工程(a)の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程、(c) 工程(b)の流出流を水素の存在下で脱蠅触媒と接触させる工程、及び(d) 工程(c)の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程を含む、予備処理した使用済み潤滑油を更に品質向上する方法。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 予備処理により一部品質を向上した使用済み潤滑油を水素の存在下で水素化脱金属触媒と接触させる工程、

(b) 工程(a)の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程、

(c) 工程(b)の流出流を水素の存在下で脱蠍触媒と接触させる工程、及び

(d) 工程(c)の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程、
を含む、予備処理した使用済み潤滑油を更に品質向上する方法。

【請求項 2】

前記予備処理油は、酸素含有量が1重量%未満であり、硫黄含有量が2重量%未満であり
、かつ塩素含有量が10~300 ppmである請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記予備処理油の初期沸点が、340~380であり、かつ好ましくはT95容量%沸点が480~550である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

工程(a)が、まず前記予備処理油を、第一触媒が第二触媒よりも大きい金属取込み能力を有し、第二触媒が第一触媒よりも高い水素化脱窒素(HDN)・水素化脱硫(HDS)性能を有する2種の異なる水素化脱金属触媒と接触させることにより行われる請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

ガス及び液体が前記触媒と接触した時、並流で流れるように、工程(a)~(d)を直列流で行なうと共に、工程(a)及び(b)における有機結合窒素の減少は、工程(c)への流出流中の窒素含有量が100 ppm未満となるように減少する請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

工程(c)への流出流中の窒素含有量が、50 ppm未満である請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

工程(c)で使用される脱蠍触媒が、第VII族非貴金属を有すると共に、細孔直径が0.35~0.8 nmである中間細孔サイズのゼオライトを含む請求項5又は6に記載の方法。 30

【請求項 8】

工程(b)及び(c)で使用される触媒が、第VIB族金属、第VII族非貴金属及び耐火性酸化物支持体を含む同じ触媒である請求項5~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

該方法が、工程(a)~(d)を行うために多数の触媒積重ね床を有する1つの反応器で行われる請求項5~8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも工程(a)及び/又は(b)が、工程(a)及び(b)を行うために多数の触媒積重ね床を有する1つの反応器で行われ、かつガス及び液体は、触媒と接触する時、向流で流れる請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

工程(c)を行う前に、硫化水素及びアンモニアが、工程(b)の流出流から除去される請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

工程(c)で使用される脱蠍触媒が、第VII族貴金属を有すると共に、細孔直径が0.35~0.8 nmである中間細孔サイズのゼオライトを含む請求項10又は11に記載の方法。

【請求項 13】

工程(d)で使用される触媒が、第VII族貴金属及び耐火性酸化物支持体を含む請求項10~12のいずれか1項に記載の方法。

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、予備処理した使用済み潤滑油を更に品質向上する方法に向けたものである。

【背景技術】

【0002】

WO - A - 9961566 には、使用済み油から固体、低沸点化合物及び多環式化合物を除去することによる、予備処理した使用済み油の製造方法が記載されている。

このような方法で得られる予備処理した使用済み油は、新しい潤滑油を処方するための潤滑基油として使用できない。粘度指数 (V I) のような幾つかの特性は、一般に高粘度指数 (H V I) の基油 (V I = 95 以上) についての工業規格に適合しないし、流動点や健康 / 安全 / 環境 (H S E) 特性のような他の特性も一般に適合しない。

【特許文献1】

WO - A - 9961566

【特許文献2】

U S - A - 4265734

【特許文献3】

U S - A - 5286380

【特許文献4】

U S - A - 5556548

【特許文献5】

U S - A - 4376040

【特許文献6】

C A - A - 2068905

【特許文献7】

U S - A - 4297242

【特許文献8】

U S - A - 4613425

【特許文献9】

E P - A - 181254

【特許文献10】

E P - A - 329499

【特許文献11】

E P - A - 448435

【特許文献12】

E P - A - 564317

【特許文献13】

WO - A - 9302793

【特許文献14】

WO - A - 9425157

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、WO - A - 9961566 の方法で得られるような生成物又は同様な予備処理した使用済み油を更に品質向上する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

以下の方法は、この目的を達成する。

(a) 予備処理により一部品質を向上した使用済み潤滑油を水素の存在下で水素化脱金属触媒と接触させる工程、

10

20

30

40

50

(b) 工程 (a) の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程、
(c) 工程 (b) の流出流を水素の存在下で脱蠍触媒と接触させる工程、及び
(d) 工程 (c) の流出流を水素の存在下で水素化処理触媒と接触させる工程、による、
予備処理した使用済み潤滑油を更に品質向上する方法。

【0005】

出願人は、上記方法により優れた品質のHVI（高粘度指数）基油が、流動点が十分に低く、HSE面についても優れた特性を有する使用済み油から得られることを見い出した。本方法で製造した基油は、特にGeneral Motors LS/2一式の健康テスト（合計PNA（EPA SW-846により測定）、残存エレメント（ASTM D5185により測定）、合計PCB（EPA SW-846により測定）、合計有機ハロゲン及びModified Ames Test（ASTM E1687により測定）として表わされる）にパスする。本方法の更なる利点は、以下の説明から明らかとなろう。
10

【0006】

予備処理した使用済み油は、各種使用済み油の供給源から製造できる。使用済み油に対しては抽出処理を行って、添加物包装残留物、水及びその他の不溶解物の殆どを該油から分離するのが好適である。抽出は、例えばUS-A-4265734、US-A-5286380及びUS-A-5556548に記載されるように、抽出溶剤としてプロパンで行うのが好ましい。この抽出処理の前に、亜鉛基添加物及び品質低下生成物は、例えばUS-A-4376040及びCA-A-2068905に記載されるような沈殿により除去できる。このような予備処理油は、例えば使用済み油を水の存在下で塩基性物質及び相移動触媒と接触させ、この混合物を液状プロパンと接触させ、該プロパンから不純物を含まない油を分離し、次いでこの不純物を含まない油を再精製することにより、使用済み油から得ることも可能である。このような方法の詳細は、例えば前記WO-A-9961566に記載されている。
20

【0007】

好適な予備処理した使用済み油は、この油原料中の酸素原子の重量として計算して、酸素含有量が1重量%未満、更に好ましくは0.5重量%未満である。この酸素の大部分は、水分子の結合酸素として存在する。更に、この予備処理した使用済み油は、好適には窒素を2重量%未満、更に好ましくは0.05重量%未満含有する。更に、この予備処理した使用済み油は、好適には硫黄を2重量%未満、更に好ましくは1重量%未満含有する。通常の予備処理した使用済み油は、塩素を10~300ppm含有する。本発明方法では、塩素含有量の上限は、好ましくは200ppm未満、更に好ましくは150ppm未満である。燐、カルシウム、亜鉛及び珪素の合計含有量は、通常、20~1000ppm、好ましくは20~300ppmである。鉄のような他の（金属）化合物及びナトリウムも少量存在してよい。
30

【0008】

この予備処理油の流動点は、好ましくは0未満である。予備処理油の粘度指数は、好ましくは90を超える。

本方法で供給原料として使用される予備処理した使用済み油は、好ましくは初期沸点が340~380、更に好ましくは約370である。90容量%回収される沸点（T95）は、好ましくは480~550、更に好ましくは500~540である。T95沸点が更に高い予備処理した使用済み油は、燐、カルシウム、亜鉛及び珪素のような化合物を高水準で含むことが見い出された。これら化合物を高水準に含むと、本発明方法において触媒の寿命にとって不利である。
40

【0009】

上記予備処理した油の一例は、Interline Resources Corporationの再生利用（reclaiming）法で得られるような軽質蒸留物で、詳細は、2000年8月1日付け、それらのウェブ（web）頁http://www.interline-resources.com/introduction.htmlに記載されている。この軽質中性蒸留物は、通常、初期沸点（IBP）が300より高く、好
50

ましくは 340 より高く、T50（蒸留物の 50 重量 % が回収される温度）が 430 ~ 470 の範囲であり、最終沸点 (FBP) が 600 未満である。上記供給原料は、例えば同様な Interline 法で得られる重質中性蒸留物のような他の炭化水素供給源の少量と配合してもよい。この重質中性蒸留物は、通常、IBP が 300 より高く、T50 が 500 ~ 520 であり、また FBP が 650 より高い。

【0010】

工程 (a) で使用される好適な水素化脱金属触媒は、例えば原油残渣からニッケル、バナジウム及びモリブデンを除去するために開発された水素化脱金属触媒である。このような触媒は、水素化処理条件下で、塩素及び弗素のようなハロゲンのみならず、燐、カルシウム、亜鉛及び珪素の含有量を十分低下させることができることが見い出された。このような水素化脱金属法の例は、US-A-4297242 及び US-A-4613425 に記載されている。この種の触媒は、好適には、アルミナ担体、第VIB 族金属及び任意に第VIII 族非貴金属を含有する。触媒上には任意に燐が沈着される。好適な第VIB 族金属は、モリブデンである。好適な第VIII 族非貴金属は、ニッケル及びコバルトである。アルミナ担体は、好適には、工程 (b) 及び (d) における水素化処理触媒のアルミナ支持体よりも多孔質である。

【0011】

好ましい実施態様では、工程 (a) は、2 種以上の水素化脱金属触媒を用いて行われる。この場合、原料は、まず金属取込み能力の大きい触媒と接触させ、次いで第一のタイプの触媒又は触媒の組合せに比べて脱硫・脱窒素活性の高い水素化脱金属触媒と接触させる。好適な市販の水素化脱金属触媒の例は、Criterion Catalyst Company (Houston, US) から得られる RM-430、RN-410 及び RN-412 である。

【0012】

工程 (a) で使用される触媒は、使用前（現場外及び / 又は現場で）に予備硫化することが好ましい。触媒の予備硫化は、当該技術分野で公知の方法、例えば以下の刊行物：EP-A-181254、EP-A-329499、EP-A-448435、EP-A-564317、WO-A-9302793 及び WO-A-9425157 に記載の方法により達成できる。

【0013】

工程 (a) は、好適には、330 ~ 420 の温度で操作される。圧力は、10 ~ 250 バールの範囲でよいが、好ましくは 20 ~ 150 バールである。重量の時間当たり空間速度 (WHSV) は、工程 (a) で使用した脱金属触媒の全量で計算して、1 時間当たり触媒 1 リットル当たり油 0.1 ~ 10 kg (kg / 1. h) の範囲でよいが、好適には 2 ~ 10 kg / 1. h、更に好ましくは 4 ~ 6 kg / 1. h である。

【0014】

工程 (b) では、特に窒素水準が低下する。したがって、工程 (b) で使用される水素化処理触媒は、このような反応を触媒し得る当業者が公知のいかなる触媒又は触媒の組合せでもよい。好適な触媒は、耐火性酸化物上に担持した、少なくとも 1 種の第VIB 族金属成分及び鉄、ニッケル又はコバルトの群から選ばれた少なくとも 1 種の第VIII 族非貴金属成分を含む。好適な第IVB 族金属の例は、モリブデン (Mo) 及びタンゲステン (W) である。好適な第VIII 族非貴金属の例は、ニッケル (Ni) 及びコバルト (Co) である。

【0015】

第一水素化処理工程で使用される触媒の耐火性酸化物支持体は、任意に不活性結着材と組合せた、いかなる無機酸化物、アルミノシリケート又はこれらの組合せであってもよい。市販品として入手し得る好適な水素化処理触媒は、Criterion Catalyst Company (Houston, TX) の C-424、DN190、DN200 及び DN3100 である。

【0016】

10

20

30

40

50

工程 (b) で使用される触媒は、好適には、経時と共に流れに対する性能を向上させるため、操作前に少なくとも部分的に硫化される。触媒の予備硫化は、当該技術分野で公知の方法、例えば前述の硫化触媒に関する刊行物に開示された方法により達成できる。

【0017】

工程 (b) は、好適には、250～420、好ましくは350～400の温度で操作される。実際の温度は、原料中の硫黄及び/又は窒素の含有量及び達成すべき所望の低下程度に大きく依存する。高温ほど、硫黄及び窒素の含有量低下は大きい。圧力は、10～250バールの範囲であってよいが、好ましくは20～150バールである。重量の時間当り空間速度 (WHSV) は、1時間当り触媒1リットル当り油0.1～10kg(kg/1.h)の範囲でよいが、好適には2～6kg/1.hの範囲である。

10

【0018】

工程 (c) では、工程 (b) の油流出流は、脱蛻触媒と接触させる。この油の流動点は、工程 (c) で-9～-30の値、更に好ましくは-12～-20の値に低下する。このような低下は、例えば低下の厳密性及び触媒の選択を調節することにより達成できる。

【0019】

脱蛻触媒は、水素の存在下に炭化水素原料の流動点を低下させる公知のいかなる触媒であってもよい。好適な脱蛻触媒は、モレキュラーシーブ及び任意に水素化機能を有する金属官能価との組合せを有する不均質触媒である。好適な金属は、第VII族金属、例えばニッケル、コバルト、白金及びパラジウムである。白金とパラジウムとの組合せも、ニッケル又はコバルトと第VIB族金属との組合せ、例えばNiMo又はNiWと同様に可能である。

20

【0020】

モレキュラーシーブ、更に好適には中間細孔サイズのゼオライトは、接触脱蛻条件下で基油前駆体フラクションの流動点を低下させる良好な触媒能力を示した。好ましい中間細孔サイズのゼオライトは、0.35～0.8nmの細孔直径を有する。好適な中間細孔サイズのゼオライトは、フェリエライト、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-32、ZSM-35及びZSM-48である。ZSM-5は、いずれの第VII族金属又は第VIB族金属も存在しない場合、そのHSMZ-5の形態で任意に使用できる。他のモレキュラーシーブは、上記列挙した金属と組合せて好ましく使用される。好適な触媒及び脱蛻条件の更なる詳細及び例は、例えばWO-A-9718278、US-A-5053373、US-A-5252527、US-A-4574043、WO-A-0029511、WO-A-0029512及びEP-B-832171に記載されている。好適な生の又はベースの金属脱蛻触媒の市販例は、Z-706、SDD-800 (Criterion Catalyst Companyから得られる)、Hydex-L (Sud Chemie) HC-80 (UOP) 及びMobil MLDW触媒である。貴金属ベース触媒の例は、Z-876A (Criterion Catalyst Company)、Mobil MLDW触媒、ICR-410 (Chevron) 及びDW-10 (UOP) である。

30

【0021】

工程 (b) の流出流は、例えば少なくとも工程 (a)～(c)を、異なる工程を行うため複数の触媒床を有する1つの積重ね床反応器で行う際、工程 (c) で直接使用できる。このような直列流型操作では、工程 (c) への原料として使用される工程 (b) の流出流中の有機結合窒素水準は、好ましくは100ppm未満、更に好ましくは50ppm未満である。この直列流実施態様では、工程 (c) で使用される脱蛻触媒の金属官能価は、好ましくは第VII族の非貴金属、好ましくはニッケルである。直列流実施態様は、簡単なので好ましい。

40

【0022】

上記直列流実施態様の代りに、工程 (a) 及び (b) 及び任意に工程 (c) も、また任意に工程 (d) も行う反応器内で、水素を向流で通す実施態様がある。この実施態様では、脱蛻触媒の金属官能価は、好適には第VII族の貴金属又は組合せ、好ましくは白金又

50

は任意にパラジウムと組合せた白金である。

【0023】

直列流実施態様に代る第二の実施態様は、工程 (b) の流出流を工程 (c) に供給する前に、この流出流からアンモニア及び硫化水素を除去する態様である。この除去は、流出流を水素でストリッピングすることにより行われる。この実施態様では、脱蛻触媒の金属官能価は、第VII族金属の貴金属又は組合せ、好ましくは白金及び/又はパラジウムであってよい。この実施態様では、工程 (c) 及び (d) は、向流操作様式で行うことが好ましい。工程 (c) の条件は、当該技術分野で公知で、通常、300～450、好適には330～400の範囲の操作温度、10～200バール、好ましくは40～150バールの水素圧、1時間当たり触媒1リットル当たり油1～10kg(kg/1/h)、好適には2～6kg/1/hの範囲の重量の時間当たり空間速度(WHSV)、及び油1リットル当たり水素100～2,000リットルの範囲の水素対油比を含む。

【0024】

工程 (d) では、主に、全ての不飽和化合物を飽和させ、着色物の水準を低下させ、かつ油を安定化させるため、最終水素化処理工程が行われる。工程 (d) で使用される水素化処理触媒は、工程 (b) について述べた触媒又は触媒の組合せの1つでよい。特に工程 (a)～(d) を前述の直列流で行う際は、工程 (d) では、非貴金属触媒が使用される。工程 (c) の脱蛻触媒が第VII族の貴金属をベースとする場合、工程 (d) の触媒も貴金属をベースとすることが好ましい。貴金属ベースの水素化処理触媒は、低い硫化水素分圧で好適に使用される。こうして、高い水素分圧により、このような貴金属ベース水素化処理触媒が使用できる。このような水素化処理触媒は、好適には、無定形耐火性酸化物担体上に貴金属成分を担持して構成される。好適な第VII族貴金属成分は、白金及びパラジウムである。このような触媒の例は、Criterion Catalyst Company (Houston, TX) の市販品であるC-622、C-624及びC-634タイプである。これらの白金/パラジウム触媒は、工程 (d) への原料の硫黄含有量が未だ比較的高い場合、失活する程度が少ないので有利である。

【0025】

工程 (b) 及び (d) では、好適には同様な触媒又は触媒の組合せが使用される。工程 (d) は、好適には280～420、好ましくは340～400の温度で操作される。温度が高いほど、水素化仕上げ生成物中の芳香族含有量の低下は大きい。圧力は、10～250バールの範囲でよいが、好ましくは20～150バールである。重量の時間当たり空間速度(WHSV)は、1時間当たり触媒1リットル当たり油0.1～30kg(kg/1.h)の範囲でよいが、好適には10～20kg/1.hの範囲である。

異なる工程 (a)～(d) で使用される触媒は、単一タイプの触媒又は同じ官能価を有する異なる触媒の組合せ又は包装でよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の好ましい実施態様では、工程 (a)～(d) は、図1に示すような1つの積重ね床反応器中で行われる。図1は、水素化脱金属触媒又は水素化脱金属触媒の組合せの1つ以上の床 (3) に油及び水素を供給するための原料入口 (2) を備えた、工程 (a) を行う反応器 (1) を示す。反応器 (1) は、更に、水素化処理触媒又は水素化処理触媒の組合せの1つ以上の床 (4)、工程 (c) を行う脱蛻触媒の1つ以上の床 (5)、及び工程 (d) を行う1つ以上の床 (6) を備えている。工程 (a) は、工程 (b) よりも高温、好適には10～40高い温度で行うので、ガス急冷部 (7) が存在し、ここで水素に富む流れは、(8) を通って反応器内を流れる反応混合物に供給できる。反応器は、更に最終基油生成物用の出口 (9) を備えている。図1の実施態様は、水素と油原料とが並流で流れる直列流配置構造のプロセスを示す。

【0027】

本発明を以下の非限定的実施例によって説明する。

【実施例1】

10

20

30

40

50

【0028】

実施例1

Intertline再利用法で得られた予備処理した使用済み油を本実施例の原料として用いた。この原料の関連特性を第1表にまとめる。

【0029】

【表1】

第1表

| 原料 | | | |
|--------------|------|-------------|---------|
| 硫黄 (ppm) | 5600 | 100°Cでの動粘度 | 6.7 cSt |
| 窒素 (ppm) | 228 | 粘度指数 | 105 |
| 金属合計 (ppmw) | 97 | 流動点 | -7°C |
| 燐 (ppmw) | 31 | 沸点範囲: I B P | 335°C |
| カルシウム (ppmw) | 32 | 50容量% | 450°C |
| 亜鉛 (ppmw) | 10 | 95容量% | 535°C |
| 珪素 (ppmw) | 10 | | |
| 塩素 (ppmw) | 50 | | |

10

20

30

40

【0030】

第1表の原料を図1に示す積重ね床反応器に供給した。上部触媒床はCriterion水素化脱金属触媒RM-430からなり、第二床はCriterion水素化脱金属触媒RN-410、第三床はCriterion水素化処理触媒C-424、第四床は市販のSDD-800脱蠅触媒、また第五床は再びCriterion水素化処理触媒C-424である。操作圧力は、51.6バール、ガス速度は、500NL/kg原料である。更なる処理条件は、第2表の通りである。

【0031】

【表2】

第2表

| 工程 | A1 | A2 | B | C | D |
|----------------------|--------|--------|-------|---------|-------|
| 触媒 | RM-430 | RN-410 | C-424 | SDD-800 | C-424 |
| 温度 | 380 | 380 | 365 | 365 | 365 |
| W H S V (kg/1/hr) | 12 | 12 | 4 | 4 | 15 |

【0032】

工程(d)の流出流を3つのフラクション: 100°Cでの動粘度が4.7cStのフラクション、100°Cでの動粘度が9.35cStのフラクション及び沸点が370°C未満のフラクションに分留した。生成物フラクションを分析し、その特性を第3表にまとめた。

【0033】

【表3】

50

第3表

| | 生成物フラクション1 | 生成物フラクション2 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| 100°Cでの動粘度 (cSt) | 4.7 | 9.35 |
| V1 | 96 | 102 |
| 流動点(℃) | -20 | -11 |
| 硫黄含有量 mg/kg | 259 | 535 |
| 飽和物含有量(重量%、 ASTM 2007による) | 77 | 73 |
| 金属含有量(ppmw) | <1 | <1 |
| 塩素含有量(ppmw) | 検出できず 検出限界未満 | 検出できず 検出限界未満 |

10

20

30

【0034】

第3表にまとめた結果から、流動点を向上した予備処理油から出発して、金属及び塩素含有量がゼロに近く、また硫黄及び窒素含有量の低下したAPIグループIの基油は、原料に対し(0n)高収率(原料中375+に対し97重量%)で得られ、一方、各フラクションの粘度指数は殆ど影響を受けないことが判る。また、これらの結果は、図1に示すような簡単な直列流実施態様を用いて得られたことが判る。こうして、予備処理した使用済み油を、未使用の基油に匹敵する特性を有する基油に品質向上する簡単な水素化処理法が提供される。

【実施例2】

【0035】

実施例2

処理圧力を121バールとし、かつガスの循環(recycle)速度を1000Nl/kg原料とした他は、実施例1を繰り返した。工程(d)の流出流として得られた基油の特性を第4表に示す。この場合、APIグループIIの基油が得られた。

【0036】

【表4】

第4表

| | 生成物フラクション1 | 生成物フラクション2 |
|----------------------|------------|------------|
| 100℃での動粘度 (c S t) | 4.4 | 8.6 |
| V I | 105 | 109 |
| 流動点 (°C) | -11 | -7 |
| 硫黄含有量 mg / kg | 9 | 20 |
| 飽和物含有量 | 9.3 | 9.1 |
| 金属含有量 (ppmw) | <1 | <1 |
| 塩素含有量 (ppmw) | 検出できず | 検出できず |

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0037】

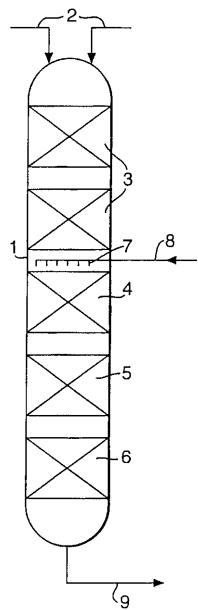
【図1】本発明方法で使用される積重ね床反応器の概略図である。

【符号の説明】

【0038】

- 1 積重ね床反応器
- 2 原料入口
- 3 水素化脱金属触媒床
- 4 水素化処理触媒床
- 5 脱蛍触媒床
- 6 水素化処理触媒床
- 7 ガス急冷部
- 8 水素流

【図1】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 April 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/033630 A1

(51) International Patent Classification: C10M 175/00

(21) International Application Number: PCT/EP02/11609

(22) International Filing Date: 16 October 2002 (16.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
01/402663.7 16 October 2001 (16.10.2001) EP(71) Applicant (for all designated States except US): SHELL
INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HJR
The Hague (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): GRANDVALLET,
Pierre [FR/NL]; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam
(NL); HAGAN, Anthony, Patrick [GB/NL]; Badhuisweg
3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); HUVE, Laurent,
Georges [FR/NL]; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam
(NL).(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KU, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW);
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM);
European patent (AL, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, IT, FR, GR, IE, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/033630 A1

(54) Title: UPGRADING OF PRE-PROCESSED USED OILS

(57) Abstract: Process to further upgrade a pre-processed used lubricating oil by: (a) contacting the partially upgraded used oil in the presence of hydrogen with a hydrodemetallization catalyst, (b) contacting the effluent of step (a) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst, (c) contacting the effluent of step (b) in the presence of hydrogen with a dewaxing (d) contacting the effluent of step (c) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst.

UPGRADING OF PRE-PROCESSED USED OILS

The invention is directed to a process to further upgrade a pre-processed used lubricating oil.

WO-A-9961566 describes a process to prepare a pre-processed used oil by removal of solids, low boiling compounds and polycyclic compounds from used oils.

5 The pre-processed used oils as obtained by such a process cannot be directly used as lubricating base oil to formulate new lubricants. While some properties like the Viscosity Index (VI) generally do comply with 10 industry standards for HVI (High VI) base oils (VI greater or equal to 95), other properties like pour point and Health/Safety/Environment (HSE) characteristics generally do not. It is an object of the present 15 invention to provide a process to further upgrade the products as obtainable by the process of WO-A-9961566 or similar pre-processed used oils.

The following process achieves this object. Process to further upgrade a pre-processed used lubricating oil by:

20 (a) contacting the pre-processed used oil in the presence of hydrogen with a hydrodemetallization catalyst,
(b) contacting the effluent of step (a) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst, and
(c) contacting the effluent of step (b) in the presence 25 of hydrogen with a dewaxing catalyst, and
(d) contacting the effluent of step (c) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst.

Applicants have found that with the above process 30 excellent quality HVI (high viscosity index) base oils can be obtained from used oils having a sufficiently low pour point and excellent characteristics with respect to

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 2 -

HSE aspects. The base oils as prepared by this process pass in particular the General Motors LS/2 suite of health tests (expressed in terms of Total PNAs (as measured by EPA SW-846), Residual elements (as measured by ASTM D5185), total PCB (as measured by EPA SW-846), total organic halogens and Modified Ames Test (as measured by ASTM E 1687) Further advantages of the process will become clear from the below description.

The pre-processed used oil can be prepared from various sources of used oils. The used oils are suitably subjected to an extraction treatment wherein most of the additive package resids, water and other insolubles are separated from the oil. The extraction is preferably performed with propane as the extraction solvent as for example described in US-A-4265734, US-A-5286380 and US-A-5556548. Prior to the extraction process, zinc based additives and degradation products can be removed by precipitation as described in for example US-A-4376040 and CA-A-2068905. The pre-processed oil may also be obtained from used oil by, for example, contacting the used oil with a basic substance and a phase transfer catalyst in the presence of water, contacting this mixture with liquid propane, separating the impurity-free oil from the propane and re-refining said impurity-free oil. Such a process is for example described in detail in the aforementioned WO-A-9961566.

Suitable pre-processed used oils have an oxygen content of less than 1 wt% and more preferably less than 0.5 wt% as calculated as the weight of oxygen atoms in the oil feed. The majority of this oxygen will be present as the bound oxygen of water molecules. Furthermore the pre-processed used oil suitably contains less than 2 wt% nitrogen and more preferably less than 0.05 wt% nitrogen. Furthermore the pre-processed used oil suitably contains less than 2 wt% sulphur and more preferably less than

1 wt% sulphur. Typical pre-processed used oils will contain between 10-300 ppm chlorine. For the present process according to the invention the upper chlorine content is preferably less than 200 ppm and more 5 preferably less than 150 ppm chlorine. The total content of phosphorus, calcium, zinc and silicon is typically between 20 and 1000 ppm and preferably between 20 and 300 ppm. Other (metal) compounds, such as iron, and sodium may also be present in low quantities.

10 The pour point of the pre-processed oil is preferably below 0 °C. The viscosity index of the pre-processed oil is preferably above 90.

15 The pre-processed used oil, which is used as feedstock in the present process preferably has an initial boiling point of between 340 and 380 °C and more preferably about 370 °C. The boiling point at which 95 vol% (T95) is recovered is preferably between 480 and 550 °C and more preferably between 500 and 540 °C. It has been found that the pre-processed used oils having a 20 higher T95 boiling point will contain a high level of compounds such as phosphorus, calcium, zinc and silicon. Such a high level of these compounds is detrimental for the catalyst life in the process according to the present process.

25 An example of the above described pre-processed oils is the Light Distillate as obtainable from the reclaiming process of Interline Resources Corporation as described in detail on their web page <http://www.interline-resources.com/introduction.html> as viewed on 30 1 August 2000. The Light Neutral Distillate typically has an Initial Boiling Point (IBP) of more than 300 °C and preferably more than 340 °C, a T50 (temperature at which 50 wt% of the distillate is recovered) in the range of between 430-470 °C and a Final Boiling Point (FBP) of 35 below 600 °C. The above feedstock may be blended with

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 4 -

small portions of other hydrocarbon sources, such as for example the Heavy Neutral Distillate as obtained from the same Interline process. The heavy Neutral Distillate has typically an IBP of more than 300 °C, a T₅₀ of between 5 500-520 °C and a FBP greater than 650 °C.

10 Suitable hydrodemetallization catalysts to be used in step (a) are for example the hydrodemetallization (demet) catalysts developed to remove nickel, vanadium and molybdenum from crude oil residues. It has been found that such catalysts also reduce the content of halogens, such as chlorine and fluorine, but also phosphorus, calcium, zinc and silicon in a sufficient manner under hydro-processing conditions. Examples of such hydro-demetallization processes are described in US-A-4297242 and US-A-4613425. Such catalysts comprise suitably an alumina carrier, a Group VIB metal and optionally a non-noble Group VIII metal. Optionally phosphorus is deposited on the catalyst. A suitable Group VIB metal is molybdenum. Suitable non-noble Group VIII metals are 15 nickel and cobalt. The alumina carrier is suitably more porous than the alumina support of the hydrotreating catalyst of steps (b) and (d).

20 In a preferred embodiment step (a) is performed using more than one type of hydrodemetallisation catalysts wherein the feed is first contacted with hydro-demetallisation catalysts having a high uptake capacity for metals and then contacted with hydrodemetallisation catalysts having a relatively higher desulphurisation and denitrification activity than the first type of catalyst or catalyst combination. Examples of suitable commercial 25 hydrodemetallization catalysts are RM-430, RN-410 and RN-412 as obtained from Criterion Catalyst Company (Houston, US).

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 5 -

5 The catalyst used in step(a) is preferably presulfided before use (ex-situ and/or in-situ). Presulphiding of the catalyst can be achieved by methods known in the art, such as for instance those methods disclosed in the following publications EP-A-181254, EP-A-329499, EP-A-448435, EP-A-564317, WO-A-9302793 and WO-A-9425157.

10 Step (a) is suitably operated at a temperature of between 330 and 420 °C. The pressure may range from 10 to 250 bar, but preferably is between 20 and 150 bar. The weight hourly space velocity (WHSV) may range from 0.1 to 10 kg of oil per litre of catalyst per hour (kg/l.h) and suitably is in the range from 2 to 10 and more preferably between 4 and 6 kg/l.h as calculated on the total of 15 demet catalyst used in step (a).

15 In step (b) especially the level of nitrogen is reduced. The hydrotreating catalyst to be used in step (b) may therefore be any catalyst or catalyst combination known to one skilled in the art, which may 20 catalyse such a reaction. Suitable catalysts comprise at least one Group VIB metal component and at least one non-noble Group VIII metal component selected from the group of iron, nickel or cobalt supported on a refractory oxide carrier. Examples of suitable Group IVB metals are 25 molybdenum (Mo) and tungsten (W). Examples of suitable non-noble Group VIII metals are nickel (Ni) and cobalt (Co).

25 The refractory oxide support of the catalyst used in the first hydrotreating step may be any inorganic oxide, alumino-silicate or combination of these, optionally in combination with an inert binder material. Examples of 30 suitable commercially available hydrotreating catalysts are C-424, DN190, DN200 and DN3100 of Criterion Catalyst Company (Houston, TX).

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 6 -

5 The catalyst used in step (b) is suitably at least partly sulphided prior to operation in order to increase its performance with time on stream. Presulphiding of the catalyst can be achieved by methods known in the art, such as for instance those methods disclosed in the earlier referred to publications relating to sulphided catalysts.

10 Step (b) is suitably operated at a temperature of between 250 and 420 °C and preferably between 350 and 400 °C. The actual temperature will depend largely on the content of sulphur and/or nitrogen in the feed and the desired reduction to be achieved. Higher temperatures result in higher reduction of S- and N-content. The pressure may range from 10 to 250 bar, but preferably is between 20 and 150 bar. The weight hourly space velocity (WHSV) may range from 0.1 to 10 kg of oil per litre of catalyst per hour (kg/l.h) and suitably is in the range from 2 to 6 kg/l.h

15 20 In step (c) the oil effluent of step (b) is contacted with a dewaxing catalyst. The pour point of the oil is lowered to a value of between -9 and -30 °C and more preferably to a value between -12 and -20 °C in step (c). This reduction can be achieved by for example adjusting the severity of the reaction and the choice of the catalyst.

25 30 The dewaxing catalyst may be any catalyst, which is known to reduce the pour point of a hydrocarbon feed in the presence of hydrogen. Suitable dewaxing catalysts are heterogeneous catalysts comprising a molecular sieve and optionally in combination with a metal functionality having a hydrogenation function. Suitable metals are Group VIII metals, for example nickel, cobalt, platinum and palladium. Combinations of platinum and palladium are also possible as well as combinations of nickel or cobalt with Group VIIB metals, for example NiMo or NiW.

35

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 7 -

Molecular sieves, and more suitably intermediate pore size zeolites, have shown a good catalytic ability to reduce the pour point of a base oil precursor fraction under catalytic dewaxing conditions. Preferably the intermediate pore size zeolites have a pore diameter of between 0.35 and 0.8 nm. Suitable intermediate pore size zeolites are ferrierite, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, SSZ-32, ZSM-35 and ZSM-48. ZSM-5 may optionally be used in its HZSM-5 form in the absence of any Group VIII or VIB metals. The other molecular sieves are preferably used in combination with the above listed metals. Further details and examples of suitable catalysts and dewaxing conditions are for example described in WO-A-9718278, US-A-5053373, US-A-5252527, US-A-4574043, WO-A-0029511, WO-A-0029512 and EP-B-832171. Examples of suitable commercial for bare or base metal dewaxing catalysts are Z-706, SDD-800 (as obtainable from Criterion Catalyst Company), Hydex-L (from Sud Chemie), HC-80 (from UOP) and the Mobil MLDW catalyst. Examples of noble metal based catalysts are Z-876A (Criterion Catalyst Company), the Mobil MSDW catalyst, ICR-410 (from Chevron) and DW-10 (from UOP).

The effluent of step (b) may be directly used in step (c), for example when at least steps (a)-(c) are performed in one stacked bed reactor comprising catalyst beds to perform the different steps. In such a series-flow type of operation the level of organic bound nitrogen in the effluent of step (b), which is used as feed to step (c), is preferably below 100 ppm and more preferably below 50 ppm. In the series flow embodiment the metal functionality of the dewaxing catalyst used in step (c) is preferably a non-noble metal from Group VIII, preferably nickel. The series flow embodiment is preferred because of its simplicity.

5 An alternative to the above series flow embodiment is an embodiment wherein hydrogen flow counter-current through a reactor in which steps (a)-(b) and optionally also steps (c) and optionally step (d) is performed. In this embodiment the metal functionality of the dewaxing catalyst is suitably a noble metal of or a combination of noble Group VIII metals, preferably platinum optionally in combination with palladium.

10 A next alternative to the series flow embodiment is a process wherein ammonia and hydrogen sulphide are removed from the effluent of step (b) prior to feeding this effluent to step (c). This removal can be suitably performed by stripping the effluent with hydrogen. In this embodiment the metal functionality of the dewaxing catalyst may be a noble metal of or a combination of Group VIII metals, preferably platinum and/or palladium. In this embodiment steps (c) and (d) are preferably performed in a counter current mode of operation. The conditions in step (c) are known in the art and 20 typically involve operating temperatures in the range of from 300 to 450 °C, suitably from 330 to 400 °C, hydrogen pressures in the range of from 10 to 200 bar, preferably from 40 to 150 bar, weight hourly space velocities (WHSV) in the range of from 1 to 10 kg of oil per litre of 25 catalyst per hour (kg/l/hr), suitably from 2 to 6 kg/l/hr and hydrogen to oil ratios in the range of from 100 to 2,000 litres of hydrogen per litre of oil.

30 In step (d) a final hydrotreating step is performed mainly to saturate any unsaturated compounds, reduce the level of colour bodies and stabilize the oil. The hydrotreating catalyst used in step (d) may be one of the catalysts or catalyst combinations as described for step (b). Especially when steps (a)-(d) are performed in the above explained series flow a non-noble catalyst is 35 used in step (d). When the dewaxing catalyst of step (c)

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 9 -

is based on a noble metal of Group VIII, the catalyst of step (d) is preferably also based on a noble metal. Noble metal based hydrotreating catalysts are suitably used at low hydrogen sulphide partial pressures. Thus higher 5 hydrogen partial pressures will favour the use of such noble metal based hydrotreating catalysts. Such hydrotreating catalysts suitably comprise a noble metal component supported on an amorphous refractory oxide carrier. Suitable noble Group VIII metal components are 10 platinum and palladium. Examples of such catalysts are the commercially available C-622, C-624 and C-634 types of Criterion Catalyst Company (Houston, TX). These platinum/palladium catalysts are advantageous because they deactivate less when the sulphur content of the feed 15 to step (d) is still relatively high.

Suitably the same catalyst or catalyst combinations are used in steps (b) and (d). Step (d) is suitably operated at a temperature of between 280 and 420 °C and 20 preferably between 340 and 400 °C. Higher temperatures result in higher reduction of the aromatic content in the hydrofinished product. The pressure may range from 10 to 250 bar, but preferably is between 20 and 150 bar. The weight hourly space velocity (WHSV) may range from 0.1 to 25 30 kg of oil per litre of catalyst per hour (kg/l.h) and suitably is in the range from 10 to 20 kg/l.h.

The catalyst used in the different steps (a)-(d) may be a single type catalyst or a combination or package of different catalyst having the same functionality.

In a preferred embodiment of the invention steps (a) 30 to (d) are performed in one stacked-bed reactor as shown in Figure 1. Figure 1 shows a reactor (1) provided with a feed inlet (2) to supply the oil and hydrogen to one or more beds (3) of hydrodemetallization catalyst or hydrodemetallisation catalysts combination in which step (a)

WO 03/033630

PCT/EP02/11609

- 10 -

is performed. The reactor (1) is further provided with one or more beds (4) of a hydrotreating catalyst or hydrotreating catalysts combination in which step (b) is performed, one or more beds (5) of a dewaxing catalyst in which step (c) is performed and one or more beds (6) in which step (d) is performed. Because step (a) is suitably performed at a higher temperature, suitably between 10 and 40 °C higher temperature, than step (b) a gas quench (7) is present, wherein via (8) an hydrogen-rich stream can be supplied to the reaction mixture flowing through the reactor. The reactor is further provided with an outlet (9) for the final base oil product. The embodiment of Figure 1 shows a process series flow configuration wherein hydrogen and the oil feed flow co-current.

15 The invention will be illustrated with the following non-limiting examples.

20 Example 1
A pre-processed used oil as obtained from the Interline reclaiming process was used as feed for this Example. The relevant properties of this feed are listed in Table 1.

Table 1

| Feed | | | |
|---------------------|------|-------------------------------|---------|
| Sulphur (ppm) | 5600 | Kinematic viscosity at 100 °C | 6.7 cSt |
| Nitrogen (ppm) | 228 | Viscosity Index | 105 |
| Total metals (ppmw) | 97 | Pour Point | -7 °C |
| Phosphor (ppmw) | 31 | Boiling range: IBP | 355 °C |
| Calcium (ppmw) | 32 | 50 vol% | 450 °C |
| Zinc (ppmw) | 10 | 95 vol% | 535 °C |
| Silicon (ppmw) | 10 | | |
| Chlorine (ppmw) | 50 | | |

The feed of Table 1 was fed to a stacked bed reactor as shown in Figure 1. The upper catalyst bed consisted of Criterion hydrodemetallisation catalyst RM-430, the second bed of Criterion hydrodemetallisation catalyst RN-410, the third bed of Criterion hydrotreating catalyst C-424, the fourth bed of commercial SDD-800 dewaxing catalyst and the fifth catalyst bed was again a Criterion C-424 hydrotreating catalyst. The operating pressure was 51.6 bar and the gas rate was 500 Nl/kg of feed. Further process conditions as in Table 2.

Table 2

| Step | A1 | A2 | B | C | D |
|------------------|--------|--------|-------|---------|-------|
| Catalyst | RM-430 | RN-410 | C-424 | SDD-800 | C-424 |
| Temperature (°C) | 380 | 380 | 365 | 365 | 365 |
| WHSV (kg/l/hr) | 12 | 12 | 4 | 4 | 15 |

5 The effluent of step (d) was distilled into 3 fractions: a fraction having a kinematic viscosity at 100 °C of 4.7 cSt, a fraction having a kinematic viscosity at 100 °C of 9.35 cSt and a fraction boiling below 370 °C. The product fractions were analysed and the properties are listed in Table 3.

Table 3

| | Product fraction 1 | Product fraction 2 |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Kinematic viscosity at 100 °C (cSt) | 4.7 | 9.35 |
| VI | 96 | 102 |
| Pour point (°C) | -20 | -11 |
| Sulphur content mg/kg | 259 | 535 |
| Saturates content (wt% according to ASTM 2007) | 77 | 73 |
| Metals content (ppmw) | < 1 | < 1 |
| Chlorine content (ppmw) | not detectable below detection limit | not detectable below detection limit |

10 The results listed in Table 3 show that starting from a pre-processed oil API Group I base oils having an improved pour point, close-to-zero metal and chlorine content and reduced content in sulphur and nitrogen is obtained in a high yield (97 wt% on 375 °C+ in feed) on feed while the viscosity index of each fraction is hardly affected. Another observation is that the results have been obtained using the simple series flow embodiment as 15 shown in Figure 1. Thus a simple hydroprocessing method

WO 03/033630

- 13 -

PCT/EP02/11609

is provided to upgrade a pre-processed used oil to a base oil having properties comparable to those of virgin base oil.

Example 2

Example 1 was repeated but at a process pressure of 121 bar and a gas recycle rate of 1000 Nl/kg of feed. The base oil obtained as effluent of step (d) had the properties as listed in Table 4. In this case API group II Base Oils have been obtained.

Table 4

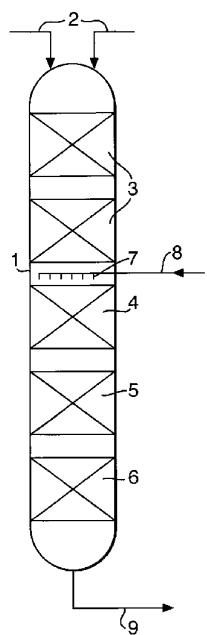
| | Product fraction 1 | Product fraction 2 |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Kinematic viscosity at 100 °C (cSt) | 4.4 | 8.6 |
| VI | 105 | 109 |
| Pour point (°C) | -11 | -7 |
| Sulphur content mg/kg | 9 | 20 |
| Saturates content | 93 | 91 |
| Metals content (ppmw) | < 1 | < 1 |
| Chlorine content (ppmw) | not detectable | not detectable |

C L A I M S

1. Process to further upgrade a pre-processed used lubricating oil by:
 - (a) contacting the partially upgraded used oil in the presence of hydrogen with a hydrodemetallization catalyst,
 - (b) contacting the effluent of step (a) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst,
 - (c) contacting the effluent of step (b) in the presence of hydrogen with a dewaxing catalyst, and
 - (d) contacting the effluent of step (c) in the presence of hydrogen with a hydrotreating catalyst.
2. Process according to claim 1, wherein the pre-processed oil has an oxygen content of less than 1 wt%, a sulphur content of less than 2 wt% and a chlorine content of between 10-300 ppm.
3. Process according to any one of claims 1-2, wherein the pre-processed oil has an initial boiling point of between 340 and 380 °C and has preferably a T95 vol% boiling point of between 480 and 550 °C.
4. Process according to any one of claims 1-3, wherein step (a) is performed by first contacting the oil with two different types of a hydrode-metallisation catalyst, wherein the first has a higher metal uptake capacity than the second catalyst and the second catalyst has a higher hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodesulphurisation (HDS) performance than the first catalyst.
5. Process according to any one of claims 1-4, wherein steps (a) to (d) are performed in series flow, such that gas and liquid flow co-current when contacted with the catalysts, and wherein the reduction of organic bound

- nitrogen in steps (a) and (b) is such that the nitrogen content in the effluent to step (c), is below 100 ppm.
6. Process according to claim 5, wherein the nitrogen content in the effluent to step (c) is below 50 ppm.
- 5 7. Process according to any one of claims 5-6, wherein the dewaxing catalyst used in step (c) comprises an intermediate pore size zeolite having a pore diameter of between 0.35 and 0.8 nm and a non-noble Group VIII metal.
8. Process according to any one of claims 5-7, wherein 10 the catalyst used in step (b) and (d) are the same catalyst comprising a Group VIIB metal, a non-noble Group VIII metal and a refractory oxide support.
9. Process according to any one of claims 5-8, wherein 15 the process is performed in one reactor comprising a number of stacked beds of catalysts to perform steps (a) to (d).
10. Process according to any one of claims 1-4, wherein at least steps (a) to (b) are performed in a reactor comprising a number of stacked beds of catalysts to 20 perform steps (a) and (b) and wherein gas and liquid flow counter-current when contacting the catalyst.
11. Process according to any one of claims 1-4, wherein hydrogen sulphide and ammonia are removed from the effluent of step (b) before performing step (c).
- 25 12. Process according to any one of claims 10-11, wherein the dewaxing catalyst used in step (c) comprises an intermediate pore size zeolite having a pore diameter of between 0.35 and 0.8 nm and a noble Group VIII metal.
13. Process according to any one of claims 10-12, wherein 30 the catalyst used in step (d) comprises a noble Group VIII metal and a refractory oxide support.

Fig. 1.



【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/EP 02/11609 |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10M175/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) IPC 7 C10M | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP D 574 272 A (CHEMICAL ENGINEERING PARTNERS) 15 December 1993 (1993-12-15) page 3, line 41 - line 49 page 8, line 5 - line 55 --- | 1-13 |
| A | US 5 759 385 A (AUSSILLOUS MARCEL ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) column 2, line 31 -column 4, line 65; claim 1 --- | 1-13 |
| A | US 4 490 245 A (MEAD THEODORE C ET AL) 25 December 1984 (1984-12-25) column 2, line 22 -column 3, line 58 --- | 1-13 |
| A | US 5 993 644 A (XIAO JIRONG ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) the whole document --- | 1-13 |
| | | -/- |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| * Special categories of cited documents: | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | |
| *B* earlier document but published on or after the international filing date | | |
| *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or for a special reason (as specified) | | |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| Date of the actual completion of the international search 7 January 2003 | | Date of mailing of the international search report 30/01/2003 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Telex 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Dötterl, E |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11609

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | Relevant to claim No. |
|---|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages | |
| A | US 4 606 815 A (GIBSON KIRK R) 19 August 1986 (1986-08-19) the whole document --- | 1-13 |
| A | US 6 007 787 A (FLEMING DENNIS D ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) the whole document ----- | 1-13 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No
PCT/EP 02/11609

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|
| EP 0574272 | A | 15-12-1993 | AT 191496 T DE 69328274 D1 DE 69328274 T2 EP 0574272 A2 JP 6158086 A | 15-04-2000 11-05-2000 30-11-2000 15-12-1993 07-06-1994 |
| US 5759385 | A | 02-06-1998 | FR 2725725 A1 CA 2160652 A1 CN 1128789 A DE 69524533 D1 DE 69524533 T2 EG 20615 A EP 0708174 A1 ES 2169748 T3 JP 8199185 A NO 954097 A PL 310964 A1 US 5843384 A | 19-04-1996 18-04-1996 14-08-1996 24-01-2002 29-05-2002 30-09-1999 24-04-1996 16-07-2002 06-08-1996 18-04-1996 29-04-1996 01-12-1998 |
| US 4490245 | A | 25-12-1984 | NONE | |
| US 5993644 | A | 30-11-1999 | US 6264826 B1 AU 724570 B2 AU 3716597 A BR 9710321 A CA 2260104 A1 CN 1225662 A CZ 990097 A3 EA 850 B1 EP 0912659 A1 HU 0003145 A2 JP 2001525861 T KR 2000023804 A PL 331039 A1 TR 990098 T2 WO 9802502 A1 | 24-07-2001 28-09-2000 09-02-1998 17-08-1999 22-01-1998 11-08-1999 14-04-1999 26-06-2000 06-05-1999 28-02-2001 11-12-2001 25-04-2000 21-06-1999 21-04-1999 22-01-1998 |
| US 4606815 | A | 19-08-1986 | US 4394303 A BE 893160 A1 CA 1164431 A1 DE 3217878 A1 GB 2098082 A ,B JP 1873720 C JP 4033835 B JP 57195188 A NL 8201789 A | 19-07-1983 30-08-1982 27-03-1984 02-12-1982 17-11-1982 26-09-1994 04-06-1992 30-11-1982 01-12-1982 |
| US 6007787 | A | 28-12-1999 | AU 4158597 A EP 0946231 A1 JP 2000517237 T US 2001001450 A1 WO 9807490 A1 US 5939031 A US 5942197 A US 2002179497 A1 | 06-03-1998 06-10-1999 26-12-2000 24-05-2001 26-02-1998 17-08-1999 24-08-1999 05-12-2002 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ピエーレ・グランドヴァレット

オランダ国 エヌエル- 1031 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アントニー・パトリック・ハガン

オランダ国 エヌエル- 1031 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ローレント・ジェオーゲス・ヒューヴ

オランダ国 エヌエル- 1031 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

F ターム(参考) 4H104 EA04R EA21R JA01 JA03