

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10M 175/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820612.6

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1253544C

[22] 申请日 2002.10.16 [21] 申请号 02820612.6
[30] 优先权
[32] 2001.10.16 [33] EP [31] 01402663.7
[86] 国际申请 PCT/EP2002/011609 2002.10.16
[87] 国际公布 WO2003/033630 英 2003.4.24
[85] 进入国家阶段日期 2004.4.16
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 P·格兰德瓦利特 A·P·哈根
L·G·胡韦
审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

提高预处理过的废油的质量

[57] 摘要

进一步提高预处理过的废润滑油的质量的方法，所述方法包括如下步骤：(a) 使经部分提高质量的废油在氢存在下与加氢脱金属催化剂接触，(b) 使步骤(a)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触，(c) 使步骤(b)的流出物在氢存在下与脱蜡催化剂接触，和(d) 使步骤(c)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触。

1. 进一步提高预处理过的废润滑油的质量的方法，所述方法包括如下步骤：

(a) 使经部分提高质量的废油在氢存在下与加氢脱金属催化剂接触，

(b) 使步骤(a)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触，

(c) 使步骤(b)的流出物在氢存在下与脱蜡催化剂接触，和

(d) 使步骤(c)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中预处理过的油的氧含量低于 1wt%，硫含量低于 2wt%，氯含量为 10-300ppm。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项的方法，其中预处理过的油的初始沸点为 340-380°C。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中预处理过的油的 T95vol% 沸点为 480-550°C。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中步骤(a)是通过首先使油与两种不同的加氢脱金属催化剂接触来进行的，其中第 1 种催化剂比第 2 种催化剂具有更高的金属吸收能力，而第 2 种催化剂比第 1 种催化剂具有更高的加氢脱氮和加氢脱硫性能。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法，其中步骤(a)-(d)是按串流进行的，从而当与催化剂接触时，气体和液体并流，并且其中在步骤(a)和(b)中降低有机结合氮从而使进入步骤(c)的流出物中的氮含量低于 100ppm。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中进入步骤(c)的流出物中的氮含量低于 50ppm。

8. 根据权利要求 6-7 中任一项的方法，其中用于步骤(c)的脱蜡催化剂包括孔径为 0.35-0.8nm 的中等孔径沸石和第 VIII 族的非贵金属。

9. 根据权利要求 6-8 中任一项的方法，其中用于步骤(b)和(d)中的催化剂为包括第 VIB 族金属、第 VIII 族的非贵金属和难熔氧化物载

体的相同催化剂。

10.根据权利要求 6-9 中任一项的方法，其中该方法是在一个包括多个实施步骤(a)-(d)的催化剂层叠床的反应器中进行的。

11.根据权利要求 1-5 中任一项的方法，其中至少步骤(a)-(b)是在包含多个实施步骤(a)和(b)的催化剂层叠床的反应器中进行的，并且其中当与催化剂接触时，气体和液体逆流。

12.根据权利要求 1-5 中任一项的方法，其中在进行步骤(c)之前，从步骤(b)的流出物中脱除硫化氢和氨。

13.根据权利要求 11-12 中任一项的方法，其中用于步骤(c)的脱蜡催化剂包括孔径为 0.35-0.8nm 的中等孔径沸石和第 VIII 族的贵金属。

14.根据权利要求 11-13 中任一项的方法，其中用于步骤(d)的催化剂包括第 VIII 族的贵金属和难熔氧化物载体。

提高预处理过的废油的质量

本发明涉及一种进一步提高预处理过的废润滑油的质量的方法。

WO-A-9961566 描述了一种制备预处理过的废油的方法，该方法通过从废油中脱除固体、低沸点化合物和多环化合物进行。

由此方法得到的预处理过的废油不能直接用作润滑基础油来配制新的润滑剂。虽然一些性质如粘度指数(VI)通常符合 HVI(高 VI)基础油的工业标准(VI 高于或等于 95)，而其它性质如倾点和健康/安全/环境(HSE)特征通常是不符合的。本发明的目的是提供一种进一步提高由 WO-A-9961566 方法得到的产品或类似的预处理过的废油的质量的方法。

由以下方法达到该目的。进一步提高预处理过的废润滑油的质量的方法，所述方法包括如下步骤：

- (a)使预处理过的废油在氢存在下与加氢脱金属催化剂接触，
- (b)使步骤(a)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触，
- (c)使步骤(b)的流出物在氢存在下与脱蜡催化剂接触，和
- (d)使步骤(c)的流出物在氢存在下与加氢处理催化剂接触。

申请人发现用以上方法能够由废油得到倾点足够低和优良的 HSE 特征的优质 HVI(高粘度指数)的基础油。由该方法制备的基础油具体通过通用发动机 LS/2 的一组健康测试(以总 PNAs (通过 EPA SW-846 测量)、残留元素(通过 ASTM D5185 测量)、总 PCB(通过 EPA SW-846 测量)、总有机卤素表示)和改进 Ames 测试(通过 ASTM E 1687 测量)。通过以下描述，该方法的其它优点将变得更清楚。

预处理过的废油可由各种废油源来制备。所述废油适当经提取处理，其中将大多数添加剂包残余物、水和其它不溶物从油中分离。该提取优选以丙烷作为提取溶剂来进行，例如在 US-A-4265734、US-A-5286380 和 US-A-5556548 中所述。在提取过程之前，锌基添加

剂和降解产物可通过例如在 US-A-4376040 和 CA-A-2068905 中所述的沉淀来脱除。该预处理过的油还可以是由废油例如通过使废油与碱性物质和相转移催化剂在水存在下接触、使该混合物与液体丙烷接触、将无杂质的油与丙烷分离和再精炼所述无杂质的油而得到的。这种方法例如在上述 WO-A-9961566 中有详细描述。

适用的预处理过的废油中的氧含量低于 1wt%，更优选低于 0.5wt%，以油进料中的氧原子的重量计。该氧的大多数是以水分子的结合氧存在的。而且，该预处理过的废油适宜含有低于 2wt% 的氮和更优选低于 0.05wt% 的氮。而且该预处理过的废油适宜含有低于 2wt% 的硫和更优选低于 1wt% 的硫。典型的预处理过的废油含有 10-300ppm 的氯。对于本发明的方法，氯含量上限优选低于 200ppm，更优选低于 150ppm。磷、钙、锌和硅的总含量典型地为 20-1000ppm，优选为 20-300ppm。其它(金属)化合物，如铁和钠也以低量存在。

该预处理过的废油的倾点优选低于 0°C。该预处理过的废油的粘度指数优选高于 90。

在本发明的方法中用作原料的预处理过的废油的初始沸点优选为 340-380°C，更优选约 370°C。95vol%(T95)被回收时的沸点优选为 480-550°C，更优选 500-540°C。已经发现具有较高 T95 沸点的预处理过的废油含有大量的化合物如磷、钙、锌和硅。该大量的化合物对本发明方法中的催化剂的寿命是有害的。

上述预处理过的废油的一个实例是可由 Interline Resources Corporation 的再生方法得到的轻馏分，2000 年 8 月 1 日看到在它们的网页 <http://www.interline-resources.com/introduction.html> 上对该方法有详细描述。该中性轻馏分的初始沸点(IBP)通常高于 300°C，优选高于 340°C，T50(50wt%馏分被回收时的温度)为 430-470°C 和最终沸点(FBP)低于 600°C。以上原料可以和小部分其它烃源如由相同的 Interline 方法得到的中性重馏分混合。该中性重馏分的 IBP 通常高于 300°C，T₅₀ 为 500-520°C 和 FBP 高于 650°C。

适用于步骤(a)的加氢脱金属催化剂例如为从原油残余物中脱除

镍、钒和钼而开发的加氢脱金属催化剂。已经发现在加氢条件下,该催化剂还充分地降低卤素如氯和氟及磷、钙、锌和硅的含量。该加氢脱金属方法的实例在 US-A-4297242 和 US-A-4613425 中有述。该催化剂适当地包括氧化铝载体、第 VIB 族金属和可选择的第 VIII 族的非贵金属。可选择地将磷沉积在该催化剂上。适合的第 VIB 族金属是钼。适合的第 VIII 族的非贵金属是镍和钴。该氧化铝载体比步骤(b)和(d)的加氢处理催化剂的氧化铝载体具有更多的孔。

在一优选实施方案中,使用 1 种以上的加氢脱金属催化剂来进行步骤(a),其中进料首先与对金属有高吸收能力的加氢脱金属催化剂接触,并且然后与脱硫和脱氮能力比第 1 种催化剂相对更高的加氢脱金属催化剂或催化剂组合物接触。适合的可商购得到的加氢脱金属催化剂如得自于 Criterion 催化剂公司(Houston,US)的 RM-430、RN-410 和 RN-412。

用于步骤(a)的催化剂优选在使用前(非原位和/或原位)预硫化。该催化剂的预硫化可通过本领域已知的方法如在 EP-A-181254、EP-A-329499、EP-A-448435、EP-A-564317、WO-A-9302793 和 WO-A-9425157 中所公开的方法来实现。

步骤(a)适宜在 330-420°C 下操作。压力为 10-250 巴,但优选 20-150 巴。重量小时空速(WHSV)为 0.1-10kg 油/升催化剂·小时(kg/l.h),适宜为 2-10 kg/l.h,更优选为 4-6kg/l.h,基于用于步骤(a)的脱金属催化剂总量计。

在步骤(b)中,特别是氮的量被降低。因此用于步骤(b)中的加氢处理催化剂可以是本领域技术人员已知的可以催化该反应的任何催化剂或催化剂组合物。适合的催化剂包括至少一种第 VIB 族金属组分和至少一种选自铁、镍或钴的第 VIII 族的非贵金属组分以及承载这些组分的难熔氧化物载体。适合的第 IVB 族金属的实例是钼(Mo)和钨(W)。适合的第 VIII 族的非贵金属的实例是镍(Ni)和钴(Co)。

用于第一加氢处理步骤中的催化剂的难熔氧化物载体可以是任何无机氧化物、铝-硅酸盐或它们的组合,可选择地与惰性粘合剂材料组

合。适合的可商购得到的加氢处理催化剂的实例是 Criterion 催化剂公司(Houston,TX)的 C-424、DN190、DN200 和 DN3100。

为了提高催化剂对物流作用时随时间的性能,用于步骤(b)中的催化剂适宜在操作前至少部分被硫化。该催化剂的预硫化可通过本领域已知的方法进行,如在前面提到的涉及硫化催化剂的出版物中公开的那些方法。

步骤(b)适合在 250-420°C 下操作,优选为 350-400°C。确切的温度大体取决于进料中的硫和/或氮的含量和所要达到的降低量。较高的温度导致 S-和 N-含量降低更多。压力可以为 10-250 巴,但优选 20-150 巴。重量小时空速(WHSV)可为 0.1-10kg 油/升催化剂.小时(kg/l.h)及适宜为 2-6kg/l.h。

在步骤(c)中,步骤(b)的油流出物与脱蜡催化剂接触。该油的倾点在步骤(c)中被降至-9 至 -30°C 和更优选降至-12 至 -20°C。该降低可以通过例如调整反应强度和选择催化剂来实现。

该脱蜡催化剂可以是任何已知能在氢存在下降低烃进料的倾点的催化剂。适合的脱蜡催化剂是包括分子筛的非均相催化剂,并且该分子筛可选择地与具有加氢功能的金属官能度组合。适合的金属是第 VIII 族金属,例如镍、钴、铂和钯。铂和钯的组合以及镍或钴与第 VIB 族金属的组合如 NiMo 或 NiW 也是可能的。

已经证明分子筛及更适合的中等孔径沸石对在催化脱蜡条件下降低基础油前体馏分的倾点具有良好的催化性能。优选地,该中等孔径沸石的孔径为 0.35-0.8nm。适合的中等孔径沸石是镁碱沸石、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、SSZ-32、ZSM-35 和 ZSM-48。在无任何第 VIII 或第 VIB 族金属的情况下,ZSM-5 可选择地使用其 HZSM-5 形式。其它的分子筛优选与上面所列金属组合使用。适合催化剂和脱蜡条件的进一步细节和实例在例如 WO-A-9718278、US-A-5053373、US-A-5252527、US-A-4574043、WO-A-0029511、WO-A-0029512 和 EP-B-832171 中有述。适合的可商购得到的无金属或碱金属脱蜡催化剂是 Z-706、SDD-800(可得自于 Criterion 催化剂公司)、Hydex-L(得

自 Sud Chemie)、HC-80(得自 UOP)和 Mobil MLDW 催化剂。贵金属基催化剂的实例是 Z-876A(Criterion 催化剂公司)、Mobil MSDW 催化剂、ICR-410(得自 Chevron)和 DW-10(得自 UOP)。

步骤(b)的流出物可直接用于步骤(c),例如当至少步骤(a)-(c)是在一包含实施不同步骤的催化剂床的层叠床反应器中进行时。在该串流型操作中,在用作步骤(c)进料的步骤(b)流出物中的有机结合氮的量优选低于 100ppm,更优选低于 50ppm。在串流实施方案中,用于步骤(c)中的脱蜡催化剂的金属官能度优选是来自第 VIII 族的非贵金属,优选镍。由于串流实施方案简单,因此其是优选的。

可替代上述串流实施方案的一个实施方案是其中氢逆流经过反应器,在该反应器中实施步骤(a)-(b)和可选择地还实施步骤(c)和可选择地实施步骤(d)。在该实施方案中,脱蜡催化剂的金属官能度适合是一种第 VIII 族的贵金属或贵金属的组合物,优选是可选择地与钯组合的铂。

另一可替代串流实施方案的方法是其中在将步骤(b)的流出物进料至步骤(c)之前,脱除该流出物中的氨和硫化氢。该脱除可通过用氢气提该流出物来进行。在该实施方案中,脱蜡催化剂的金属官能度可以是一种第 VIII 族的贵金属或它们的组合,优选是铂和/或钯。在该实施方案中,步骤(c)和(d)优选以逆流操作方式进行。步骤(c)的条件是本领域已知的,并通常包括操作温度为 300-450°C,适宜为 330-400°C,氢压力为 10-200 巴,优选 40-150 巴,重量小时空速(WHSV)为 1-10kg 油/升催化剂.小时(kg/l/hr),适宜为 2-6kg/l/hr,并且氢与油的比为 100-2,000 升氢/升油。

在步骤(d)中,最后的加氢处理步骤主要是饱和任何未饱和的化合物,降低发色体的量并稳定油。用于步骤(d)的加氢处理催化剂可以是针对步骤(b)所述的催化剂或催化剂组合物中的一种。尤其是当步骤(a)-(d)按上述串流实施时,在步骤(d)中使用非贵金属催化剂。当步骤(c)的脱蜡催化剂是基于第 VIII 族的贵金属时,步骤(d)的催化剂优选也基于贵金属。贵金属基加氢处理催化剂适宜在低硫化氢分压下使用。

因此较高氢分压有利于应用该贵金属基加氢处理催化剂。该加氢处理催化适宜包括贵金属组分和承载该组分的无定形难熔氧化物载体。适合的第 VIII 族的贵金属组分是铂和钯。该催化剂的实例是可商购得到的 Criterion 催化剂公司(Houston,TX)的 C-622、C-624 和 C-634 型。这些铂/钯催化剂是有利的,因为当步骤(d)的进料中的硫含量仍相当高时,它们较少失活。

适宜在步骤(b)和步骤(d)中使用相同的催化剂或催化剂组合物。步骤(d)适宜在 280-420°C 下操作,优选在 340-400°C 下操作。较高的温度导致加氢精制产物中芳族化合物含量降低较多。压力可以为 10-250 巴,但优选 20-150 巴。重量小时空速(WHSV)可以为 0.1-30kg 油/升催化剂.小时(kg/l.h),适宜为 10-20kg/l.h。

用于不同步骤(a)-(d)中的催化剂可以是单种催化剂或具有相同官能度的不同催化剂的组合物或包。

在本发明的一优选实施方案中,步骤(a)-(d)在如图 1 所示的层叠床反应器中进行。图 1 给出了配有进料口(2)的反应器(1),该进料口向一个或多个加氢脱金属催化剂或加氢脱金属催化剂组合物的床层(3)供应油和氢,其中进行步骤(a)。反应器(1)进一步配有:一个或多个加氢处理催化剂或加氢处理催化剂组合物床层(4),其中进行步骤(b),一个或多个脱蜡催化剂床层(5),其中进行步骤(c),以及一个或多个床层(6),其中进行步骤(d)。由于步骤(a)适合在较高温度下进行,适合比步骤(b)高出 10-40°C,因此存在骤冷气(7),其中通过(8)可向流经该反应器的反应混合物提供富氢物流。该反应器进一步配有最终基础油产品的出口(9)。图 1 的实施方案表示串流构型,其中氢和油并流进料。

用以下非限制实施例来描述本发明。

实施例 1

将得自于 Interline 再生方法的预处理过的废油用作本实施例的原料。该原料的有关性质列于表 1 中。

表 1

原料			
硫(ppm)	5600	100°C 下运动粘度	6.7cSt
氮(ppm)	228	粘度指数	105
总金属(ppmw)	97	倾点	-7°C
磷(ppmw)	31	沸点范围: IBP	355°C
钙(ppmw)	32	50vol%	450°C
锌(ppmw)	10	95vol%	535°C
硅(ppmw)	10		
氯(ppmw)	50		

将表 1 的原料进料至如图 1 所示的层叠床反应器。上部催化剂床层由 Criterion 加氢脱金属催化剂 RM-430 组成,第二床层是 Criterion 加氢脱金属催化剂 RN-410,第三床层是 Criterion 加氢处理催化剂 C-424,第四床层是商购的 SDD-800 脱蜡催化剂床,以及第五床层又是 Criterion 加氢处理催化剂 C-424。操作压力为 51.6 巴和气体速率为 500NI/kg 进料。其它工艺条件如表 2 中所示。

表 2

步骤	A1	A2	B	C	D
催化剂	RM-430	RN-410	C-424	SDD-800	C-424
温度(°C)	380	380	365	365	365
WHSV(kg/l/hr)	12	12	4	4	15

步骤(d)的流出物被蒸馏成 3 个馏分: 100°C 下运动粘度为 4.7cSt 的馏分、100°C 下运动粘度为 9.35cSt 的馏分和沸点低于 370°C 的馏分。分析产物馏分并将其性质列于表 3 中

表 3

	产物馏分 1	产物馏分 2
100°C 下运动粘度(cSt)	4.7	9.35
VI	96	102
倾点(°C)	-20	-11
硫含量 mg/kg	259	535
饱和物含量(wt%,根据 ASTM 2007)	77	73
金属含量(ppmw)	<1	<1
氮含量(ppmw)	未检出,低于检测限	未检出,低于检测限

列于表 3 中的结果表明以预处理过的油为原料,以高产率(375°C+ 占进料的 97wt%)得到倾点提高、金属和氮含量接近零并且硫和氮的含量降低的 API Group I 基础油,而对每个馏分的粘度指数几乎没有影响。另外观察到用如图 1 所示的简单的串流实施方案得到的结果。由此提供了一种简单的加氢处理方法,从而将预处理过的废油质量提高为性质可与那些新基础油相比的基础油。

实施例 2

重复实施例 1,但过程压力为 121 巴及气体循环速率为 1000NL/kg 进料。作为步骤(d)流出物得到的基础油的性质列于表 4 中。在该情况下,得到 API Group II 基础油。

表 4

	产物馏分 1	产物馏分 2
100°C 下运动粘度	4.4	8.6
VI	105	109
倾点(°C)	-11	-7
硫含量 mg/kg	9	20
饱和物含量	93	91
金属含量(ppmw)	<1	<1
氮含量(ppmw)	未检出	未检出

图1

