



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90100011.6

[51] Int.Cl⁵

C10G 17/02

(43) 公开日 1990年7月18日

[22] 申请日 90.1.4

[30] 优先权

[32] 89.1.4 [33] DE [31] P3900159

[71] 申请人 戈伊特股份公司

地址 瑞士楚格科林广场9号

[72] 发明人 弗里茨·巴斯勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 马崇德 杨厚昌

C10M175/00

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 减少油品中卤素杂质的方法

[57] 摘要

本发明提供一种对油品进行再加工, 特别是脱卤的方法, 它包括(a)在可高达约150℃的温度, 用有效量的至少一种从由强酸、弱碱强酸盐及其前身组成的一组中选择的化合物的水溶液处理油品; (b)在更高的温度, 用至少一种卤素结合剂处理步骤(a)的油产品; 以及(c)使水和/或固体与步骤(b)处理的油品分离。

1. 一种减少油品中杂质的方法，包括下列步骤：

(a)在可高达150℃的温度，用有效量的至少一种从由强酸、弱碱强酸盐和它们的前身组成的这一组中选择的化合物的水溶液处理油品；

(b)在更高的温度，用至少一种卤素结合剂处理步骤(a)的油品；以及

(c)使脱卤的油与步骤(b)的产物分离。

2. 权利要求1的方法，其中强酸选自下列一组化合物：

硫酸、亚硫酸、酰胺基硫酸、磺酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、膦酸、氢氯酸、氢氟酸和它们的混合物

强酸弱碱盐选自下列一组化合物：

硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、酰胺基硫酸铵、硫代硫酸铵、磺酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、酰胺基磷酸铵、亚磷酸铵、膦酸铵、氯化铵、氟化铵、尿素、胼、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯和亚磷酸三乙酯；以及

步骤(b)中的卤素结合剂选自由氨、尿素、吡、胼、水合胼、二胼胺、氨基脲、哌嗪、苯二胺、吗啉、二乙醇胺、三乙醇胺和它们的盐组成的这一组的化合物。

3. 一种减少废油中卤素含量的方法，包括以下步骤：

(a)在可高达约150℃的温度，用有效量的至少一种从由强酸、弱碱强酸盐和它们的前身组成的这一组中选择的化合物的水溶液处理废油；

(b)在更高的温度，用至少一种卤素结合剂处理步骤(a)的产物；

以及

(c)使脱油与步骤(b)的产物分离。

4. 权利要求3所述的方法, 其中步骤(a)在汽提设备中进行。

5. 权利要求3所述的方法, 其中步骤(a)在约20~150℃的温度进行。

6. 权利要求5所述的方法, 其中步骤(a)进行约1~2小时。

7. 权利要求5中所述的方法, 其中步骤(a)用相对于废油按重量计约5%的水溶液进行。

8. 权利要求7中所述的方法, 其中步骤(a)用包括从下列这组化合物中选择的一种酸的水溶液进行: 硫酸、亚硫酸、砷酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、胂酸、氢氯酸、氢氟酸和它们的混合物。

9. 权利要求7中所述的方法, 其中步骤(a)用包括从由强酸的铵盐及其前身组成的这组中选择的化合物的水溶液来进行。

10. 权利要求9中所述的方法, 其中所述铵盐选自下列这组化合物: 硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、酰胺基硫酸铵、硫代硫酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、酰胺基磷酸铵、亚磷酸铵、胂酸铵、氯化铵和氟化铵。

11. 权利要求7中所述的方法, 其中步骤(a)用包括从由强酸的胍盐、酰胺、烷基和芳基化合物及其前身组成的这组中选择的化合物的水溶液进行。

12. 权利要求8、9、或10中所述的方法, 其中步骤(b)在约200~350℃的温度进行。

13. 权利要求8、9、或10中所述的方法, 其中步骤(b)进行约0.5~24小时。

14. 权利要求8、9或10中所述的方法, 其中在步骤(b)中

的卤素结合剂选自由氨和有机碱构成的一组化合物。

15. 权利要求14中所述的方法，其中有机碱选自由尿素、胍、胍、水合胍、二胍胺、氨基胍、嘧啶、苯二胺、吗啉、二乙醇胺、三乙醇胺和它们的盐类构成的一组化合物。

16. 权利要求8、9或10中所述的方法，其中步骤(c)在约60.~150℃温度进行。

17. 权利要求8、9或10中所述的方法，其中在步骤(a)和(b)之间进行一个熟化步骤。

18. 权利要求17中所述的方法，其中熟化步骤是通过用至少一种能改善步骤(c)中脱卤油的可分离性的添加剂处理步骤(a)的产物进行的。

19. 权利要求18中所述的方法，其中所述添加剂选自由氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、醇钠、醇钾、醇钙、有机酸的钠、钾和钙盐、尿素、胍、胍和二胍胺组成的一组化合物。

20. 权利要求8、9或10中所述的方法，其中在步骤(b)和(c)之间进行后处理步骤。

21. 权利要求20中所述的方法，其中后处理步骤是通过用有流量的在步骤(a)中使用的水溶液处理步骤(b)的产物进行的。

22. 权利要求21中所述的方法，其中后处理步骤在低于100℃的温度进行约1~24小时。

减少油品中卤素杂质的方法

本发明涉及一种减少油品中卤素含量、尤其是使废润滑油之类的废油脱卤的方法。

有效地回收废油加以回用，即所谓循环利用，无论从经济观点还是生态学观点来看，都是有益的。在大多数国家，使用回收的或循环利用的油（下文称为再加工废油）作为燃料或推进剂要遵守政府法规，因为其中的杂质可能释放到大气中造成公害。在一些情况下，例如作燃油使用时，杂质的燃烧产物是十分有害的。在其它使用再加工废油的情况下，例如若使用它们作为制造润滑油的原油，也存在类似问题。

出于环境的原因最普遍规定的再加工废油杂质，包括无机的和有机的金属化合物、硫化合物、磷化合物和卤素，特别是氯化合物。当要使用再加工废油作为制造润滑油的原油时，限制这些杂质的浓度特别重要。

在再加工废油中卤素化合物尤其氯化化合物的浓度是特别重要的，因为：

1. 废油中存在的卤素化合物及其燃烧产物对人和环境可能是有害的；
2. 加热油中氯含量的法定极限很低；及
3. 从废油中有效地脱除高沸点有机卤素化合物（如氯化合物），使之降至低于约100毫克氯/千克油的残留量，在经济上尚不可行。

通常再加工废油的方法可以包括用酸处理废油，然后分离并中和得到的酸相，以及用蒸馏法去挥发分的热处理步骤。在一些应用中，随后还要将再加工废油自身进行蒸馏。

废油原料，如废马达油，一般每千克含有约1,000~10,000毫克或更多的卤素，除非对它们做进一步处理，否则用上述惯用的方法不能充分脱除卤素。

有一些已知的方法能把废油中的卤素杂质除去，使之降至约100毫克/千克（以氯Cl₂计）的浓度。这些方法包括，例如用可结合氯的添加剂，如碱金属或碱土金属，碱金属或碱土金属氢氧化物（如氢氧化钠或氢氧化钾溶液或者氢氧化钙或氢氧化镁），或碱金属氢氧化物与选择的溶剂共用进行后处理，和/或可以包括氢化法。

这些方法有以下一种或几种缺点：

1. 它们不能将残留卤素含量降低到低于约100毫克/千克（以氯计）；
2. 它们需要高温，这可能造成被处理的废油发生明显热降解；
3. 残留的卤素和反应产物可能呈难以分离的形式，如难以过滤或离心的污泥；
4. 它们会产生危险性残渣，造成额外的处置问题；
5. 加入的卤素结合剂会显著增加循环利用的废油的灰分；以及
6. 由于所使用的化学品，它们需要特殊的安全设施和/或预防措施。

因此，对于大规模降低废油的卤素含量来说，上述方法在经济上和/或技术上都是不实用的。

美国专利3,930,988公开了一种降低废润滑油中灰分和金属含

量的方法，其中废油和硫酸铵和/或硫酸氢铵水溶液在约 $93\sim 230^{\circ}\text{C}$ 和约 750磅/英寸^2 (表压) 的压力下接触，与所存在的金属化合物反应，从而形成可分离的含金属固体。反应混合物被分离为含有固体的水相和已降低了金属含量及灰分的油相。

美国专利 3,879,282 公开了一种降低废马达油中灰分和铅含量的方法，其中让废油与磷酸铵水溶液接触，形成能以沉淀形式沉降的不溶金属盐。然后，将油品相与水相及沉淀分离。

美国专利 4,151,072 公开了一种回收废润滑油的方法，而不管其中含有污染物还是添加剂系统 (杂质)，此法包括，比如 (a) 废油在 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 接触适量铵盐处理剂水溶液，如选自硫酸铵、硫酸氢铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵及其混合物这样一组化合物中的一种盐；(b) 在 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ 从 (a) 步骤的混合物中除去大部分水和轻烃；(c) 用过滤法分离得到的油相；(d) 将过滤后的油相加热到 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的温度，并使之与吸附剂接触。就某些用途而言，所得到的油可用氢和催化剂加氢，然后在 $280\sim 395^{\circ}\text{C}$ 的温度下汽提。

DE-AS 25 08 713 公开了一种废矿物油的再加工方法，这包括用凝聚、吸附、过滤、蒸馏及加氢后处理的方法进行的预提纯。在预提纯之后将此油脱卤、蒸馏、精馏和加氢。在排除空气和水分的条件下，在 $15\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的反应温度，用碱金属 (尤其 Na 或 K)，碱土金属 (尤其 Mg 或 Ca)，碱金属、碱土金属或铝的醇化物，以及碱金属氢化物或氨基碱金属，有机碱 (尤其吡啶或哌啶) 或用金属铝或无水氯化铝，处理废油来进行脱卤。

DE-OS 36 37 255 公开了一种废油再加工的方法，其中，在 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的反应温度，使废油在 $50\sim 250$ 巴的压力下与含氢气

体混合，而固体以污泥形式排出。在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度将汽化的含油相从该污泥中提出并催化加氢，加氢产物与氨混合并脱气，含氯化铵的水相和脱气产物分离。

DE-OS 36 31 175 公开了一种烃油脱卤的方法，其中，在 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度下，用含有 $6\sim 25$ 个碳原子烷基的碱金属或碱土金属醇化物处理均相的烃油，在反应后，分离所生成的碱金属或碱土金属卤化物。

DE-PS 36 00 024 公开了一种通过对纯化的混合油进行催化加氢，从废油生产高质量润滑油的方法。纯化的混合油不含有固体以及其它溶解和/或乳化的杂质。加氢处理是在市售加氢裂化催化剂的存在下，在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $20\sim 400$ 巴的压力下进行的。

英国专利856,764公开了一种用氨处理油来降低废润滑油酸度的方法。

上面引述的各种方法或者是成本高昂，要不然就是导致不能有效地再加工废油。

本发明的一个目标是提供一种经济的，而且技术上简单的方法，来除去各种石油制品，例如包括废马达油之类的废油在内的烃类油中的杂质、尤其卤素的方法。

本发明的另一个目标是提供一种在相当低温度且不使用压力时采用少量可为环境所接受的化学品进行废油再加工的方法。

本发明的又一个目标是提供一种废油脱卤而又大大减少了再加工的废油中灰分、磷含量和金属含量的方法。

本发明还有一个目标是提供一种产生最少量废物且再加工的废油损失最低的方法，而且按照本方法再加工过的油品特别适用于在精炼

工艺中作为前级进料。

本发明提供一种用来降低油品中杂质的方法，包括如下各步：

a) 在可高达约 150°C 的温度，用有效量的、至少一种选自强酸、弱碱与强酸的盐以及其前身这样一组的化合物的水溶液处理油品；

b) 在更高的温度下，用至少一种卤素结合剂处理步骤 (a) 的油产品；以及

c) 从步骤 (b) 处理的油品中分离水和/或固体。

本发明的方法更详细地叙述如下。

一般说来，本发明的步骤 (a) 是在可高达约 150°C 、较好的是在约 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更好的是在约 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度，在普通汽提设备中进行的。步骤 (a) 持续的时间最好约 $1 \sim 2$ 小时。

在步骤 (a) 中，用有效量的至少一种强酸和/或至少一种强酸弱碱盐或它们的前身的化合物的水溶液来处理废油品。所用水溶液的数量取决于该油品中存在的具体杂质，其数量一般小于或大致等于要从废油中除去的杂质，特别是卤素化合物的当量。出于经济的原因，最好使用尽可能少量的水溶液。因此，一般最好是水溶液的数量低于废油重量的约 5%。尤美好的是，水溶液的数量低于油品重量的约 0.2%。

在步骤 (a) 中使用的强酸可以是能与所希望的产物相容的、 pK_a 值大于约 4 的任何一种酸。较好的强酸包括硫酸、亚硫酸、酰胺基硫酸、磺酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、膦酸、氢氟酸、氢氟酸及它们的混合物。特别好的是亚硫酸、磷酸、亚磷酸和膦酸。磷酸可以是正磷酸、偏磷酸或多磷酸。

弱碱强酸盐最好是强酸的铵盐，弱碱的 pK_b 约为 4。较好的铵盐包括硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、酰胺基硫酸铵、硫

代硫酸铵、磺酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、酰胺基磷酸铵、亚磷酸铵、膦酸铵、氯化铵、氟化铵和它们的混合物。特别好的是硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵和膦酸铵。亚磷酸铵可以是亚磷酸一铵、二铵和/或三铵。

在步骤 (a) 中可用的其它化合物包括 呱或酰胺类如尿素或胍的盐；上述酸的烷基或芳基化合物，如亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯或亚磷酸三乙酯。

按照本发明的方法中步骤 (b) 最好是一个混凝步骤，其中在步骤 (a) 的产物中溶解或不溶的有机卤素化合物分解为卤化氢，再被加入的卤素结合剂中和。混凝温度最好约 250~300℃，处理时间为约 0.5~24 小时，最好为 3~24 小时。较好的卤素结合剂是氨和/或有机碱。较好的有机碱包括尿素、呱、胍、水合胍、二膦胺、氨基脲、噁唑、苯二胺、吗啉、二乙醇胺、三乙醇胺和这些化合物的盐。

混凝最好是在热交换器中进行，这样就能对油进行三级加热，并使每一级产生的油通过一个串级塔。在此步骤 (b) 中加入卤素结合剂（氨和/或有机碱）引起卤素（主要是氯）吹除，并在冷凝液中发现相应的铵化合物和少量水和油。此外，铵化合物也可以以惰性/不溶于油的卤素盐的形式沉淀出来。在处理油中的部分金属杂质也可同时沉淀出来。

在按照本发明的方法步骤 (c) 中，步骤 (b) 的产物与水和/或固体相分离。因为产物很容易沉降，例如，它可以离心，从而脱除大约 95% 的水和/或固体。此后，视其粘度不同，可将油加热到 60~150℃，然后用如压滤机过滤除去剩下的固体。

必要时，在进行混凝之前可添加能提高步骤 (c) 中油的分离能力

的添加剂，最好在约140~200℃的温度下使步骤(a)的产物熟化约1~2小时的时间。能提高分离能力的较好添加剂包括氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙；醇钠、醇钾或醇钙；有机酸的钾、钠或钙盐，例如乙醇钠或硬脂酸钠。尿素，胍，呱，二胍羧或这些化合物的盐。如果使用这样一种熟化步骤，则在随后的混凝步骤中处理时间可以缩短。

必要时，在混凝步骤之后、分离步骤(c)之前，可以进行步骤(b)产物的后处理。在后处理中，最好在低于约100℃的温度下，用足够量的在步骤(a)中使用的水溶液处理步骤(b)的产物。这个后处理步骤可持续约1~24小时。在步骤(a)中使用了极少量的水溶液，例如相对于废油按重量计少于约0.2%的水溶液的情况下，后处理步骤是特别有用和适用的。

在按照本发明的方法处理废油之前，可进行任何一种惯用的预处理。例如，当废油含有多于5%(重量)的杂质时，可用诸如离心，萃取或蒸馏的方法预先除去水。

用本发明的方法制备的再加工废油特别适于用作加热油或润滑油再生制造用的原油。

以下各实例旨在进一步说明、但不限制本发明。

实例1

将250克含有22%水、15,000ppm总氯和1.70%(重量)灰分的废油样品，在搅拌下与2.5%(重量)的40%硫酸于室温下混合，并加热到80℃。加入1,000ppm的破乳剂，并将混合物在此温度下静置8小时。然后将上清液油慢慢加热到150℃，得到氯含量为80,000ppm的4%(重量)凝聚相和氯含量为9,350ppm的

96% (重量) 残留油相。将油相慢慢加热到 280℃, 然后通入总量为 1.5 克的氯。在此温度下及接触氯 12 小时以后, 把油相冷却到 150℃ 并真空过滤, 滤液为棕黄色澄清油液, 含有 240 ppm 的氯, 灰分 0.01%。过滤出的固体 (2.7% 重量) 含氯 12,400 ppm。

实例 2

在搅拌下将 300 克含水量 3.5% (重量)、总氯 3,600 ppm、亚磷酸盐 850 ppm、灰分 0.88%、主要由废马达油和废液压油组成的废油混合物样品, 在 80℃ 同 2.5% (重量) 的含等量亚硫酸二铵和磷酸二铵的 40% 水溶液混合, 然后慢慢地在无搅拌情况下加热到 150℃, 即在 1 小时内由 80 ~ 120℃, 再 1 小时由 120 ~ 150℃。进一步迅速将残留的油 (有机氯含量 2,200 ppm) 加热到 280℃, 并从 200℃ 开始, 滴加 75% (重量) 的含等量尿素和二乙醇胺 (总量 4.0 克) 的 90℃ 热水溶液。4 小时后, 将混合物冷却, 并在 150℃ 下与 1% (重量) 硅酸一起真空过滤。滤液仍含氯 140 ppm, 亚磷酸盐 8 ppm, 灰分 0.01% (重量)。

实例 3

在搅拌下, 将 1 千克含有 1.0% (重量) 水, 13,770 ppm 总氯 (其中 12 毫克为多氯联苯)、以机油为主的废油混合物样品, 在 90℃ 与 20 毫升含有等量磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和亚磷酸二铵的 10% (重量) 水溶液混合, 然后在 1 小时内加热到 150℃。含 13,500 ppm 氯的残油小心地与 25 克 75% (重量) 的含吡、尿素和二乙醇胺的混合物的 90℃ 热水溶液混合, 并在半小时内加热到 250℃, 然后把总量 1.2

克氯通入该混合物，并加热到 330℃，总时间为 6 小时。将此油冷却，在 100℃ 用 15 毫升与开始时用的相同的 10% 水溶液处理，5 分钟后与 1000ppm 被乳剂混合，然后在 90℃ 放置 12 小时。倾出上层油并用真空过滤器过滤。滤出的油中仍含氯 60ppm，其中 10 毫克为多氯联苯。

实例 4

在此实例中，在每种情况下都分析同一种起始油，即未过滤的废油，其中氯含量 1,870 毫克/千毫，灰分 0.37%。方法因所添加的试剂而异，而在此方法步骤 (a) 和 (b) 中的其它条件，即温度和处理时间保持不变。

在 70℃ 处理废油，然后在可高达 140℃ 汽提，以此进行步骤 (a)。步骤 (b) 在 280℃ 进行 5 小时。

表 1 列出了在步骤 (a) 和步骤 (b) 中添加的化合物以及在完成这几步后，在过滤的油中测定的氯含量及灰分。也描述了在 280℃ 凝聚 5 小时后该油的可滤性。

从表 1 所汇总的数据可以得出如下结论。

如果在废油中既不按本发明步骤 (a) 加入水溶液，也不按本发明步骤 (b) 加入结合剂 (实验 1)，则废油可脱除一些卤素，但灰分含量仍很高，没表现出任何明显的变化。

按照本发明方法的步骤 (b) 处理废油但不加入步骤 (a) 中的强酸和/或弱碱强酸盐的水溶液 (实验 2)，导致和在实验 1 中得到的相同的结果。废油中的氯含量会降到一定程度，而灰分不降低。这个实验表明只进行本发明方法中的步骤 (b) 不会使废油达到预期的脱卤。

在实验 3 中，按照本发明方法的步骤 (a) 处理废油，而在步骤 (b) 不加入卤素结合剂。虽然灰分降得足够低，但氯含量降低很少。

在实验 4 中，本发明的方法，在步骤 (a) 使有机氯化合物失稳，然后在步骤 (b) 中几乎完全脱除氯，同时灰分也明显降低。

总而言之，可以认为，为了满意地脱除废油中的卤素、灰分或金属，按照本发明的步骤 (a) 和步骤 (b) 都是必需的，其中每一步都影响另一步，导致提高卤素脱除率。步骤 (a) 中的化学处理使废油中的氯化合物失稳，也影响脱金属作用。在步骤 (a) 中没有完成脱金属作用，只是在步骤 (b) 中的热处理达到最大程度之后，才实现脱金属作用。为使废油品有良好的可过滤性，步骤 (b) 也是必需的。况且，在步骤 (a) 之后脱卤素作用只达到这样一种程度，即废油中存在的氯化物被沉淀出或转化为具有低沸点、能蒸馏到汽相中的卤化溶剂。在步骤 (a) 和 (b) 之后在油中残留的卤素含量来自那些在步骤 (a) 的整个处理过程中、一般可高达约 350℃ 的裂解温度仍保持稳定的有机和其它溶解性化合物。

在步骤 (a) 中在低于 150℃ 的温度的处理使得这些卤素化合物失稳，因而它们在大约 250℃ 的温度释放出卤化氢。如果不从油混合物中除去卤化氢，反应就是部分可逆的，有效的脱卤作用就只是部分有效的。

表 1

起始油: 未过滤废油
 氯含量 (mg/kg): 1870
 灰分 (%): 0.37

实验	步骤 (a)	步骤 (b)	氯含量 (mg/kg) 步骤(a) 步骤(b) 之后 之后	灰分 (%)		可过滤性
				步骤(a) 之后	步骤(b) 之后	
1	2% H ₂ O		540	345	0.36 0.38	好
2	2% H ₂ O	通入 NH ₃ 气	540	290	0.36 0.39	好
3	2% H ₂ O 0.1% H ₂ SO ₄ 0.25% H ₃ PO ₃ 0.25% 吡 甲 苯 磺 酸		480	300	0.14 <0.01	好
4	2% H ₂ O 0.1% H ₂ SO ₄ 0.25% H ₃ PO ₃ 0.25% 吡 甲 苯 磺 酸	通入 NH ₃ 气	480	40	0.14 <0.01	好