



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C10M 175/00, A62D 3/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27957</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08667</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1999 (11.11.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 52 007.7 11. November 1998 (11.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MINERALÖL–RAFFINERIE DOLLBERGEN GMBH [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, D–31311 Uetze–Dollbergen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PÖHLER, Joachim [DE/DE]; An der Wende 5, D–31311 Uetze–Dollbergen (DE). MÖDLER, Michael [DE/DE]; Dammgarten 13, D–38351 Helmstedt (DE). BRUHNKE, Detlev [DE/DE]; Julius–Konegen–Strasse 13, D–38114 Braunschweig (DE). HINDENBERG, Holger [DE/DE]; Nelkenweg 1b, D–31303 Burgdorf–Ehlershausen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D–81630 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR REPROCESSING WASTE OILS, BASE OILS OBTAINED ACCORDING TO SAID METHOD AND USE THEREOF</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR WIEDERAUFARBEITUNG VON ALTÖLEN, DIE MIT DEM VERFAHREN ERHÄLTlichen GRUNDÖLE UND DEREN VERWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for reprocessing waste oils and producing high-grade base oils, whereby waste oil is treated by means of distillation, thin-film evaporation in a high vacuum, optional fractionation for separation into layers of different viscosities and subsequent extraction with N-methyl-2-pyrrolidone and/or N-formylmorpholine. The invention also relates to base oils that can be obtained by said method and to the use thereof. The inventive method is characterized in that approximately any waste oil can be used, including waste oils with polychlorinated biphenylene (PCB) or PCB substitutes with contents of up to 250 mg/kg. Furthermore, waste oils containing up to 5 % vegetable oil can be present in the waste oil that is to be reprocessed without impairing the quality of the base oil. The undesirable constituents, especially polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenylenes (PCB) or the substitutes thereof are removed in an almost quantitative manner.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen und Erzeugung hochwertiger Grundöle, worin ein Altöl durch Destillieren, Dünnschichtverdampfen im Hochvakuum, gegebenenfalls Fraktionieren zur Auftrennung in unterschiedliche Viskositätslagen und anschließendes Extrahieren mit N-Methyl-2-pyrrolidon und/oder N-Formylmorpholin aufgearbeitet wird. Gegenstand der Erfindung sind auch die mit dem Verfahren erhältlichen Grundöle sowie deren Verwendung. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß nahezu beliebige Altöle eingesetzt werden können, beispielsweise auch mit polychlorierten Biphenylen (PCB) bzw. PCB-Ersatzstoffen belastete Öle mit Gehalten bis zu 250 mg/kg. Des weiteren können auch Altöle, die Gehalte an pflanzlichen Ölen bis zu etwa 5 % besitzen, im wiederaufzuarbeitenden Altöl enthalten sein, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Grundölqualität kommt. Die nicht erwünschten Bestandteile, insbesondere die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierten Biphenyle (PCB) bzw. deren Ersatzstoffe, werden nahezu quantitativ entfernt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen, die mit dem Verfahren erhältlichen
Grundöle und deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen durch Destillations- und Extraktionsverfahren, die mit dem Verfahren erhältlichen Grundöle und deren Verwendung.

10 Die Entsorgung von Abfallprodukten spielt heutzutage eine zunehmend wichtige Rolle, insbesondere die Beseitigung von Umweltschadstoffen, wie halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und dergleichen. Diese stellen akute und latente Gefährdungen für die menschliche Gesundheit und weitere Umweltschutzgüter, wie Wasser, Boden, Luft, Pflanzen und Tiere dar. Zur Beurteilung der tatsächlichen Gefährdungspotentiale müssen
15 stoffliche Zusammensetzungen und deren Konzentrationen untersucht und bewertet werden. Diese Informationen dienen als Grundlage für Art und Umfang der zu ergreifenden Entsorgungsmaßnahmen.

Von großem Interesse ist hierbei die Entsorgung von mit Schadstoffen belasteten Pro-
20 dukten, die in größeren Mengen anfallen, wie beispielsweise Altöle. Die Entsorgung kann sowohl durch Beseitigung der belasteten Produkte als auch durch deren Verwertung durchgeführt werden, wobei die Verwertung grundsätzlich zu bevorzugen ist. Eine Verwertung ist im allgemeinen auf zwei Wegen möglich: Das Produkt kann stofflich ver-
wertet, d.h. wiederaufgearbeitet werden, oder es kann als Brennstoff energetisch ver-
25 wertet werden. Hierbei müssen bestimmte Kriterien eingehalten werden, die vom Produkt und der jeweiligen Schadstoffbelastung abhängen.

Beispielsweise unterliegen Altöle der sogenannten Altölverordnung (AltölV) vom
27.10.1987, welche die Aufarbeitung, Erfassung, Kennzeichnung, Sammlung und Ent-
30 sorgung von Altöl regelt. Wiederaufzuarbeitende Altöle dürfen in der Regel einen maxi-

malen Wert von 20 ppm polychlorierte Biphenyle (PCB) und einen Gesamthalogengehalt von 0,2 % nicht überschreiten. Ausnahmen sind aber in Abhängigkeit vom gewählten Aufbereitungsverfahren durchaus möglich.

5 Es sind einige Verfahren zur Aufarbeitung von Ältölen bzw. Gebrauchtölen im Stand der Technik bekannt. Zum Beispiel beschreibt das US Patent 4 021 333 aus dem Jahr 1977 ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Alt- bzw. Gebrauchtölen, das die folgenden Schritte aufweist:

10 A) Destillieren des Öls zur Entfernung einer Vorfraktion mit einer Viskosität im wesentlichen unterhalb der von Schmieröl und einem Flammpunkt, bestimmt nach dem Tag- oder Pensky-Martens-Verfahren, unterhalb von 121 °C;

B) Fortführen der Destillation zur Gewinnung eines Destillats mit im wesentlichen der Viskosität von Schmieröl;

15 C) Extrahieren von Verunreinigungen aus dem Destillat von Schritt B) mit einem organischen, flüssigen Extraktionsmittel, das im wesentlichen unmischbar mit dem Destillat ist und

D) Abtrennen des organischen Lösungsmittels und der darin gelösten Verunreinigungen vom Destillat.

20

Als organische Extraktionsmittel sind insbesondere genannt: Ethanol, Diacetonalkohol, Ethylenglykolmono(niederalkyl)ether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmono(niederalkyl)ether, o-Chlorphenol, Furfural, Aceton, Ameisensäure, 4-Butyrolacton, Niederal-
25 N-(Niederalkyl)-2-pyrrolidone, Epichlorhydrin, Dioxan, Morpholin, Niederalkyl- und Amino(niederalkyl)morpholine, Benzonitril und Di-(niederalkyl)sulphoxide und -phosphonate. Bevorzugte Extraktionsmittel sind Ethylenglykolmonomethylether, Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon. Ferner werden im Extraktionsschritt C) 20 bis 50 Gew.-Teile Extraktionsmittel auf 100 Gew.-Teile an erhaltenem Destillat aus

30 Schritt B) verwendet.

Die Destillation soll hierbei ohne Fraktionierkolonne oder ähnliche Einrichtung durchgeführt werden. Optional können in einem vorgeschalteten Schritt störende Bestandteile durch ein Verdünnungsmittel in Form eines organischen Lösungsmittels entfernt werden, dem zusätzlich ein Erwärmen des Altöls mit einer wäßrigen, stark alkalischen Lösung vorausgehen kann. Dieses Verfahren führt jedoch nicht stets zu befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich der Qualität der aufgearbeiteten Öle, die nach der Aufarbeitung nach wie vor zu hohe Belastungen an Schadstoffen zeigen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, daß die gewonnenen Grundöle eine möglichst niedrige Belastung an Schadstoffen, wie Aromaten und speziell polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, besitzen. Ferner sollte die Verfahrensführung und die möglichen Ausgangsmaterialien flexibel gestaltbar sein. Gleichzeitig sollten bei dem Wiederaufbereitungsverfahren trotz hoher Qualität der zu erhaltenden Grundöle gute Ausbeuten erreicht werden.

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Wiederaufbereitung von Altölen und Erzeugung hochwertiger Grundöle, umfassend die folgenden Schritte:

- A) Destillieren des Altöles zur Entfernung leichtsiedender organischer Fraktionen sowie Trocknen des Altöles durch Entfernen von Wasser;
- B) Destillieren des nach Schritt A) erhaltenen Altöles unter Vakuum zur Abtrennung von Heizöl- und Dieselfraktionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C in Form von hochwertigen Heizölen;
- C) Schonendes Destillieren des Destillationsrückstandes aus Schritt B) mittels Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum zur Erhaltung einer Schmieröl-

fraktion mit einem üblichen Viskositätsbereich, die je nach Bedarf durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, in Siedeschnitte unterschiedlicher Viskositätslagen aufgetrennt werden kann;

5

- D) Gegebenenfalls schonendes Destillieren des Bodenproduktes aus Schritt C) zur Gewinnung einer Schmierölfraction höherer Viskositätslage aus dem höhersiedenden Bereich, die je nach Bedarf durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, aufgetrennt werden kann; und

10

- E) Extrahieren der Fraktion oder Fraktionen in Form von Schmierölfractionen oder Siedeschnitten unterschiedlicher Viskositätslagen aus Schritt C) und gegebenenfalls D) mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und/oder N-Formylmorpholin (NMF) als Extraktionsmittel zur Erhaltung sehr hochwertiger Grundöle, wobei die Extraktion so geführt wird, daß nicht erwünschte Bestandteile nahezu quantitativ entfernt werden und der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) jeweils deutlich unter 1 mg/kg liegt.

15

20

Unter dem Begriff „Altöl“ soll in der vorliegenden Erfindung jeder gebrauchte halbflüssige oder flüssige Stoff verstanden werden, der ganz oder teilweise aus Mineralöl oder synthetischen Ölen aufgebaut ist, sowie jeder ölhaltige Rückstand, als auch Wasser-Öl-Gemische oder dergleichen. Eingesetzt werden können somit sämtliche zur Wiederaufarbeitung zu Schmierölen geeignete Altöle, insbesondere gebrauchte Verbrennungsmotoren- und Getriebeöle, mineralische Maschinen-, Turbinen- und Hydrauliköle, einschließlich ihrer synthetischen und halbsynthetischen Bestandteile auf mineralischer Kohlenwasserstoff-Basis.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Wiederaufarbeitung dieser Altöle wird nachfolgend im einzelnen beschrieben:

In einem ersten Schritt A) werden Wasseranteile sowie Anteile an niedrigsiedenden
5 Komponenten, wie Benzin- oder Lösungsmittelfractionen, abdestilliert. Dies geschieht vorzugsweise bei Normaldruck oder unter leichtem Vakuum (bis etwa 600 mbar) bei einer Temperatur von etwa 140 bis 150°C.

Fakultativ kann im erfindungsgemäßen Verfahren eine konzentrierte, wäßrige Kalilauge
10 in besonders vorteilhafter Weise eingesetzt werden. Der Einsatz erfolgt bereits in dieser ersten Stufe, um bei den nachfolgenden Destillationsschritten die Vakuumerzeugung nicht zusätzlich mit dem abzutrennenden Wasser aus der Kalilauge zu belasten. Vorzugsweise ist die Kalilauge hochkonzentriert, insbesondere etwa 5 bis 50%ig.

15 Gleichzeitig erhält man hierbei durch den im ersten Schritt A) durchgeführten Entwässerungsprozeß die Aufkonzentration des Kaliumhydroxid als sehr homogen verteiltes, sehr konzentriertes und damit sehr effektiv wirkendes Reagenz zur Bindung saurer Bestandteile im eingesetzten Altöl, einschließlich einer weitgehenden Entmetallisierung der eingesetzten Altöle. Des weiteren ergibt sich durch den Einsatz von Kalilauge durch die sich
20 bildenden spezifischen "Seifen" ein besonders fließfähiger und homogener Destillationsrückstand in der nachfolgend beschriebenen Dünnschichtverdampfung in Schritt C). Demgegenüber neigen andere Alkalien, wie beispielsweise die in der US-PS-4 021 333 beschriebenen Natriumverbindungen, zu Ausfällungen und Verklumpungen, die den weiteren Verfahrensablauf beträchtlich stören. Durch den Einsatz von Kalilauge kann die
25 Reinheit der Schmieröledestillate noch verbessert werden, und bei der anschließenden Extraktion werden weitere Vorteile hinsichtlich der Verfahrensweise und chemischen Wirkung erzielt. Außerdem kann durch diese Art der alkalischen Behandlung ein weiterer Schritt zur mechanischen Abscheidung von festen Ausfällungen entfallen.

Nach dem Abtrennen von Wasser und Lösungsmitteln werden enthaltene Heizöl- und Dieselfractionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C in Schritt B) durch Destillation im Vakuum aus dem Altöl entfernt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird einer schonenden Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum nach Schritt C) unterzogen, bei dem die eigentliche Schmierölfraction erhalten wird. Zur Erzielung gewünschter Viskositätslagen läßt sich diese anschließend nochmals fraktionieren.

Der Rückstand aus der Dünnschichtverdampfung (Bodenprodukt) enthält noch hochviskose und sehr wertvolle Schmierölbestandteile, die sich in Schritt D) durch eine schonende Destillation, wie eine nachgeschaltete 2. Dünnschichtverdampfung - bei entsprechend höheren Destillationstemperaturen bzw. niedrigerem Druck - gewinnen und ebenso gegebenenfalls fraktionieren lassen. Selbstverständlich ist Schritt D) nicht immer notwendig, aber verbessert bei Anwendung die Ausbeute an Grundölen und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die aus den vorab beschriebenen Dünnschichtverdampfungs- und gegebenenfalls Fraktionierungsschritten erzeugten Schmierölfractionen (Schritte C) und D)) werden anschließend mit N-Methyl-2-pyrrolidon (nachfolgend bezeichnet als NMP) extrahiert, wobei qualitativ sehr hochwertige Grundöle für die Schmierstoffherstellung erhalten werden. Als alternatives Extraktionsmittel hat sich unter gleichen Bedingungen und mit vergleichbaren Ergebnissen wie für die Extraktion mit NMP N-Formylmorpholin (nachfolgend bezeichnet als NMF) als besonders geeignet erwiesen. Selbstverständlich können die Schmieröle bzw. Fraktionen aus Schritt C) und D) einzeln weiterverarbeitet werden oder auch teilweise zusammengegeben und dann erst weiterverarbeitet werden.

Die Extraktion kann hierbei bevorzugt in einer Kolonne (Siebboden, Füllkörper) durchgeführt werden. Vorzugsweise wird im Gegenstromverfahren gearbeitet. Der Einsatz von Füllkörpern weist hierbei eine höhere Robustheit hinsichtlich der Verfahrensführung sowie Vorteile bezüglich der möglichen Durchsätze (Volumenströme) und der Extraktionsmittelverteilung von NMP bzw. NMF im Öl auf. Das NMP/Öl- bzw. NMF/Öl-Ver-

hältnis beträgt je nach Anforderung an die Qualitäten der herzustellenden Grundöle zwischen 0.5 und 2.0 (v/v).

Im Gegensatz zur üblichen Praxis hat sich überraschenderweise die Verwendung von
5 NMP und/oder NMF als kontinuierliche Phase als nachteilig erwiesen, da sich hierbei in
der Kolonne sehr schnell instabile Verhältnisse einstellen. Das Extraktionsmittel ist daher
als disperse Phase zu wählen.

Grundsätzlich läßt sich die Extraktion im Temperaturbereich von etwa 20 bis 90°C
10 durchführen. Möglich ist die Verfahrensweise mit Anwendung eines Temperaturgra-
dienten in der Kolonne. Idealerweise betragen die Temperaturen hierbei etwa 50 bis
90°C am Kolonnenkopf (Ablauf Raffinat) und etwa 10 bis 50°C am Kolonnenboden
(Extraktablauf). Von Vorteil ist hierbei die höhere Selektivität des Extraktionsmittels
(beispielsweise NMP) bei tieferen Temperaturen, so daß es zur Rücklösung von im Ex-
15 traktionsmittel gelösten Grundölbestandteilen kommt, während die zu entfernenden, un-
erwünschten Bestandteile gelöst bleiben. Dadurch kann schließlich eine wesentliche Aus-
beuteerhöhung an raffiniertem Grundöl erreicht werden.

Sehr gute Ergebnisse lassen sich auch bei einer Verfahrensweise mit gleichbleibender
20 Temperatur über den gesamten Kolonnenverlauf (isotherm) erzielen. Der optimale Tem-
peraturbereich ist hierbei etwa 50 bis 90°C, je nach Anforderungen an Ausbeuten und
Qualitäten sind jedoch auch andere Bereiche möglich. Dies steht im Gegensatz zur übli-
chen Verfahrensweise in der Erstraffination von paraffinbasischen Erdölestillaten, wo in
den zu extrahierenden Komponenten noch hohe Paraffinanteile vorhanden sind, die schon
25 bei tieferen Temperaturen (< 40°C) zu Ausfällungen führen, so daß die Extraktionen
grundsätzlich bei Temperaturen zwischen 60 bis 75°C durchgeführt werden müssen. Hö-
here Temperaturen als 75°C werden in der Erdölestillatextraktion im Interesse wirt-
schaftlicher Ausbeuten grundsätzlich nicht angewendet. Der Nachteil der isothermen
Fahrweise, daß gegenüber der Verfahrensvariante mit Temperaturgradienten eine gerin-
30 gere Ausbeute erhalten wird, da keine Rücklösung von Raffinat, wie bereits beschrieben,

erfolgt, kann jedoch kompensiert werden. Man geht dann so vor, daß die Extraktphase abgekühlt und die sich hierbei abscheidende Ölphase mit geringem Extraktionsmittel-Gehalt dem Ölzulauf (Feed) zur Kolonne wieder zugegeben wird. Man kann dies auch als "externe Rückführung" bezeichnen.

5

Das in der Raffinatphase und dem Extrakt vorhandene NMP und/oder NMF wird in üblicher Weise durch nachfolgende Destillationsprozesse zurückgewonnen und dem Prozeß wieder zugeführt. Durch die in Schritt A) erfolgte Aufkonzentration der Kalilauge wird im Ölzulauf (Feed) zur Extraktion eine Alkalitätsreserve angelegt, welche die sonst zum
10 Teil irreversible Bildung saurer Reaktionsprodukte des Extraktionsmittels verhindert.

Nach diesem Verfahren erhält man demzufolge sehr hochwertige Grundöle, wobei nicht erwünschte Bestandteile nahezu quantitativ entfernt werden, d.h., der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (abgekürzt als PAK) und polychlorierten Bi-
15 phenylen (abgekürzt als PCB) liegt jeweils deutlich unter 1 mg/kg.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Grundöle. Je nach Viskositätslage der nach Schritt C) und Schritt D) erzeugten Destillatfraktionen werden Grundölqualitäten mit Farbwerten nach ASTM zwischen 0.5
20 und 3.0 erhalten. Die Neutralisationszahl (abgekürzt als NZ) als Maß für saure Restbestandteile im Grundöl liegt zwischen 0.01 und 0.03 mg KOH/g.

Gegenüber den eingesetzten Schmierölestillaten nach Schritt C) bzw. D) tritt durch die Extraktion eine Erhöhung des Viskositätsindex (abgekürzt als VI) um 6 bis 10 Punkte
25 ein. Hierzu ist bemerkenswert, daß schon der Viskositätsindex dieser Schmierölestillate aufgrund der vorhandenen Syntheseölaneile (Polyalphaolefine (PAO), Hydro-Crack-Öle (HC-Öle)) deutlich höher liegt als der von üblichen Erstraffinat-Grundölen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Aromatenanteil (abgekürzt als CA) im
30 Grundöl deutlich abgesenkt. Insbesondere werden polycyclische aromatische Kohlenwas-

serstoffe (PAK) nahezu quantitativ entfernt (Summe PAK nach Grimmer - Summe einer festgelegten Anzahl von Einzelsubstanzen $\ll 1$ mg/kg, Benzo(a)pyren $\ll 0,1$ mg/kg). Diese werden teilweise beim Gebrauch der Schmieröle, insbesondere bei den Verbrennungsprozessen in PKW-/LKW-Motoren, gebildet und spielen wegen ihrer gesundheitsgefährdenden Eigenschaften, d.h. der kanzerogenen Wirkung, eine große Rolle. In besonderem Maß ist dies für Benzo(a)pyren der Fall, das als Leitsubstanz der PAK gilt und in die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) aufgenommen wurde. Dem Gehalt dieser Verbindungen in Ölkomponenten und -zubereitungen wird in der öffentlichen Diskussion zukünftig eine deutlich größere Bedeutung zukommen. Von den derzeit bekannten Verfahren zur Aufarbeitung von Altölen zu Grundölen ist bisher keines in der Lage, die PAK in dem Maße zu entfernen, wie es mit dem Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen der Erfindung möglich ist.

Überraschenderweise kommen nicht nur die oben bereits aufgeführten Altöle zur Wiederaufarbeitung gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung in Frage. Versuche haben gezeigt, daß auch stark belastete Altöle eingesetzt werden können. So ist es auch möglich mit polychlorierten Biphenylen (PCB) bzw. PCB-Ersatzstoffen belastete Öle mit Gehalten bis zu 50 mg/kg nach DIN 51527-1 (Gesamtgehalt nach LAGA 250 mg/kg, LAGA = Länderarbeitsgruppe Abfall) aufzuarbeiten. Polychlorierte Biphenyle sind eine Verbindungsklasse, die in Abhängigkeit vom Chlorierungsgehalt eine unterschiedliche Toxizität zeigt. Sie sind mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential eingestuft (MAK: Anhang IIIB), wodurch eine Abtrennung dieser Verbindungen aus toxikologischen Aspekten notwendig ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitete Altöle mit den oben genannten hohen Gehalten an PCB zeigen in den erfindungsgemäß erhaltenen Grundölen einen PCB-Gehalt, der unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens liegt. Dies ist auch insofern von Bedeutung, da sowohl die nationalen als auch die europäischen Regelungen bezüglich der Aufarbeitung von derart belasteten Altölen solche Verfahren in Einzelfällen explizit nur dann zulassen, wenn die hohen qualitativen Maßstäbe für das

erhaltene Grundöl erreicht werden. Diese Anforderungen erfüllt das erfindungsgemäße Verfahren.

Des weiteren können auch Altöle mit einem Gehalt an pflanzlichen Ölen, sogenannten
5 biologisch leicht abbaubaren Ölen, wiederaufgearbeitet werden. Es können bis zu etwa
5% derartiger Öle im Altöl enthalten sein, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der
Grundölqualität kommt.

Selbstverständlich sind die erhaltenen Grundöle vielseitig einsetzbar, beispielsweise als
10 Ausgangsprodukte für Schmiermittel oder für Produkte im petrochemischen Bereich, da
aufgrund der ausgezeichneten Qualität im Rahmen der Erfindung keinerlei Beschränkun-
gen vorliegen.

Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind vielschichtig. Das erfindungsgemäße
15 Verfahren ist den üblichen Verfahren der Bleicherdebehandlung, chemischen Behandlung
bzw. Hydrierung als auch den bekannten Destillationsverfahren aus dem Stand der Tech-
nik weit überlegen. So kann das erfindungsgemäße Verfahren abfallfrei durchgeführt
werden, da das Extraktionsmittel NMP bzw. NMF zurückgewonnen und wieder einge-
setzt werden kann, und der Extrakt als Heizöl bzw. als Heizöläquivalent verwertet wird.
20 Demgegenüber bleibt im Bleicherdeverfahren ölkontaminierte Bleicherde zurück, und bei
der Hydrierung müssen die erschöpften Katalysatoren entsorgt, sowie die Reaktionsgase
(H₂S, HCl) unschädlich gemacht werden.

Die Energiebilanz nach dem Verfahren der Erfindung ist sehr günstig. Es kann fast
25 drucklos gearbeitet werden. Lediglich zur Überwindung der inneren Flüssigkeitsreibung
und der Rohrleitungswiderstände beim Transport sind Drücke im Bereich von max. 5 bar
notwendig. Der maximale Temperaturbereich liegt bei 230°C, um die Rückgewinnung
des Extraktionsmittels für dessen Wiedereinsatz zu gewährleisten. In anderen Verfahren
treten Raffinationseffekte erst ab Temperaturen zwischen 290 und 300°C auf (Bleicher-

deverfahren), oder es müssen zusätzlich hohe Drücke eingesetzt werden (Hydrierung: Temperaturen bis 350°C und Betriebsdrücke zwischen 30 und 200 bar).

5 Auch hinsichtlich der Arbeitssicherheit bietet das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile, da die Extraktionsmittel NMP bzw. NMF als ungiftig eingestuft sind (Einstufung als Xi: reizend nach GefStoffV, mit Gefahrenklasse A III, WGK 1). Bei üblichen Hydrierungsverfahren erfordert demgegenüber Wasserstoff als leicht brennbares Gas hohe Sicherheitsanforderungen. Ferner wird H₂S als stark toxisches Gas sowie Chlorwasserstoff als sehr korrosives Gas gebildet.

10

Von besonderer Bedeutung ist die mit der Erfindung erzielbare Grundölqualität, wie sie durch die NMP- bzw. NMF-Extraktion erreicht wird. Die Grundöle besitzen außerordentlich gute Farbwerte, eine niedrige Neutralisationszahl (NZ) und einen hohen Viskositätsindex (VI). Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Aromatenanteil im Grundöl deutlich abgesenkt. Insbesondere werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nahezu quantitativ entfernt (Summe PAK nach Grimmer << 1 mg/kg, Benzo(a)pyren << 0,1 mg/kg). Auch der Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) liegt im gewonnenen Grundöl unterhalb der Bestimmungsgrenze.

20 Hinsichtlich der aufzuarbeitenden Altöle bestehen nahezu keine Einschränkungen. So ist es auch möglich, mit polychlorierten Biphenylen (PCB) bzw. PCB-Ersatzstoffen belastete Öle mit Gehalten bis zu 50 mg/kg nach DIN 51527-1 (Gesamtgehalt nach LAGA 250 mg/kg) aufzuarbeiten. Der PCB-Gehalt in den erfindungsgemäß erhaltenen Grundölen liegt auch in diesem Fall unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens, d.h.,
25 die strengen nationalen und europäischen Bestimmungen bezüglich der Aufarbeitung von Altölen werden eingehalten. Des weiteren können auch Gehalte an pflanzlichen, biologisch leicht abbaubaren Ölen bis zu etwa 5% im wiederaufzuarbeitenden Altöl vorliegen, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Grundölqualität kommt.

30

Diese hervorragende Qualität des erfindungsgemäßen Grundöls kann mit den Verfahren aus dem Stand der Technik nicht erreicht werden. Beispielsweise werden mit dem Bleicherdeverfahren schlechtere Farbwerte, bei einem unangenehmen Geruch, eine deutlich höhere NZ, eine niedrigerer VI, ein deutlich schlechteres Alterungsverhalten sowie eine
5 unzureichende Entfernung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erreicht. Hydrierungsverfahren bieten zwar bessere Ausbeuten bei niedrigerem Viskositätsindex (VI) und ansonsten vergleichbaren Werten, aber eine quantitative Entfernung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist allenfalls unter extremen Hydrierungsbedingungen und Verwendung von Edelmetallkatalysatoren, wie sie in der Praxis der
10 Schmieröl-Grundöl-Erzeugung nicht üblich sind, möglich. Von den derzeit bekannten Verfahren zur Aufarbeitung von Altölen zu Grundölen, einschließlich der bekannten Destillations- und Extraktionsverfahren, ist bisher keines in der Lage, die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Maße zu entfernen, wie es mit dem hier beschriebenen Verfahren möglich ist.

15

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen erläutert. Dem Fachmann sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

20 **Beispiel 1:**

Altöl der Kategorie I nach Altölv wird unter Zugabe von 0,5% einer 50%igen Kalilauge in einer Anlage unter Vakuum von 600 mbar in einem Temperaturbereich von 140°C zwecks Abtreibung des Wassers und der Leichtsieder destilliert.

25

Das erhaltene Trockenöl wird in einer anschließenden Mittelöldestillation bei einem Vakuum von 60 mbar und einer Temperatur im Sumpf der Kolonne von 260°C vom Mitteldestillatschnitt - Siedeende 380°C - befreit. Das Sumpfprodukt der Mittelöldestillationskolonne gelangt in eine Dünnschichtverdampfung, in der bei einem Vakuum von 3 mbar
30 und einer Wärmeträgeröltemperatur von 384°C die schonende Auftrennung des Einsatz-

feeds in ein Schmieröldestillatgemisch und ein Bodenprodukt erfolgt. Das Schmieröldestillatgemisch wird in einer anschließenden Fraktionierung in zwei Siedeschritte getrennt bei den Verfahrensbedingungen 80 mbar und 280°C Destillationstemperatur. Die so erhaltenen Siedeschritte in der Viskositätslage bei einer Viskosität von 40°C = 22 mm²/s und einer Viskosität von V40 bei 38 mm²/s werden alternierend in einer nachfolgenden Selektivraffination mit dem Lösungsmittel NMP extrahiert. Bei einem Lösemittel-Öl-Verhältnis von 1,5:1 und einer isothermen Extraktionstemperatur im gesamten Kolonnenverlauf von 80°C wird das eingesetzte Öl (Feed) zum eingesetzten Lösungsmittel NMP im Gegenstrom gefahren. Dabei lösen sich die unerwünschten Bestandteile u.a. die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem eingesetzten Feed bei einer gleichzeitigen Verbesserung der Qualität des eingesetzten Schmieröldestillates.

Das, entsprechend der alternierenden Fahrweisen, am Kopf der Kolonne austretende Raffinat-NMP-Gemisch wird anschließend einer NMP-Lösungsmittelrückgewinnung zugeführt, um dieses Lösungsmittel im Prozeß erneut wieder einzusetzen. Das gewonnene Schmieröldestillat bzw. Schmierölraffinat der jeweils eingesetzten Viskositätsstufe V40 entweder 20 mm²/s bzw. 36 mm²/s wird anschließend für die Formulierung neuer Schmieröle, wie z.B. Motorenöle, Getriebeöle, Hydrauliköle und andere Einsatzzwecke, verwendet.

Der anfallende Extrakt gelangt ebenfalls über eine Lösungsmittelrückgewinnungsanlage, um das im Extrakt befindliche Lösungsmittel NMP aus dem Extrakt für einen Neueinsatz zurückzugewinnen zu können. Der anfallende Extrakt kann als Heizöl bzw. als Heizölverschnitt in Heizölmischungen verwendet werden.

Das Bodenprodukt aus der Dünnschichtverdampfung wird in einer nachfolgenden weiteren Dünnschichtverdampfungsstufe bei höherem Vakuum - 0,1 mbar und einer Temperatur von 410°C - einer weiteren Destillation unterzogen. Hierbei erfolgt eine Auftrennung in eine hochviskose Schmierölfraction mit einer Viskosität von 253 mm²/s und einem noch verbleibenden Rückstand, der als Heizöl-Zumischkomponente z.B. als Reduk-

tionsöl in Heizölmischungen für die Stahlerzeugung zum Einsatz kommt. Das gewonnene hochviskose Schmieröledestillat wird ebenfalls in einer der nachfolgenden Selektivraffination mit NMP (Extraktion) unterzogen, wobei hier die Reaktionsbedingungen in der Kolonne isotherm bei 90°C gefahren werden bei einem Lösungsmittel-Öl-Verhältnis von 2:1. Hierbei erhält man ein qualitativ hochwertiges hochviskoses Raffinat mit einer Viskosität von 217 mm²/s und einen Extrakt, der ebenfalls als Zumischstoff für Heizölkomponenten oder als Heizöl selbst zur Verbrennung, d.h. als Einsatzstoff zur Wärmegewinnung oder anderen Zwecken dienen kann.

10 Die erhaltenen Eigenschaften des gewonnen Grundöls stellen sich wie folgt dar:

Tabelle 1

		Raffinat
Temperatur	[°C]	80 isotherm
Rückführung Ölphase aus Extrakt		ja
NMP/Öl-Verhältnis	[v/v]	1,5
Ausbeute	[Gew.-%]	84
Farbe ASTM		0,5
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]	0,01
Viskosität 40°C	[mm ² /s]	20,93
Viskosität 100°C	[mm ² /s]	4,23
Viskositätsindex		106
Aromatenanteil CA (IR)	[%]	3,5
PAK, Summe n.	[mg/kg]	0,257
Grimmer		
Benzo(a)pyren	[mg/kg]	0,0034

Beispiel 2:

Es wurde wie bei Beispiel 1 vorgegangen, wobei die gewählten Extraktionsbedingungen sowie die erhaltenen Eigenschaften der gewonnenen Grundöle in der nachfolgenden
5 Tabelle 2 dargestellt sind:

Tabelle 2

		Raffinat
Temperatur	[°C]	80 isotherm
Rückführung Ölphase aus Extrakt		ja
NMP/Öl-Verhältnis	[v/v]	1,8
Ausbeute	[Gew.-%]	85
Farbe ASTM		L 1,5
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]	< 0,03
Viskosität 40°C	[mm ² /s]	36,05
Viskosität 100°C	[mm ² /s]	6,07
Viskositätsindex		114
Aromatenanteil CA (IR)	[%]	3,9
PAK, Summe n. Grimmer	[mg/kg]	< 1 mg
Benzo(a)pyren	[mg/kg]	*

* wurde nicht bestimmt

10

Beispiel 3 bis 5:

Es wurde wie bei Beispiel 1 vorgegangen, wobei die gewählten Extraktionsbedingungen sowie die erhaltenen Eigenschaften der gewonnenen Grundöle in der nachfolgenden
15 Tabelle 3 dargestellt sind:

Tabelle 3

	Raffinat		
	80 isotherm	80 isotherm	80/25 Gradient
Temperatur [°C]			
Rückführung Ölphase aus Extrakt	ja	ja	nein
NMP/Öl-Verhältnis [v/v]	2,0	1,1	1,1
Ausbeute [Gew.-%]	84	92	92
Farbe ASTM	1,0	L 2,0	2,0
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	0,01	0,03	0,04
Viskosität 40°C [mm ² /s]	36,00	36,44	37,03
Viskosität 100°C [mm ² /s]	6,08	6,07	6,10
Viskositätsindex	116	112	110
Aromatenanteil CA (IR) [%]	3,2	4,7	4,6
PAK, Summe n. [mg/kg]	0,024	0,553	0,078
Grimmer			
Benzo(a)pyren [mg/kg]	0,002	0,020	0,005

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, werden bei beiden erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten, d.h. bei isothermer Verfahrensführung oder bei Extraktion mit Temperaturgradienten, sehr gute Ausbeuten erzielt. Die erhaltenen Grundöle besitzen außerordentlich gute Farbwerte, niedrige Neutralisationszahlen (NZ) und einen hohen Viskositätsindex (VI). Der Aromatenanteil wird jeweils deutlich abgesenkt, die Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) liegen weit unterhalb von 1 mg/kg und der Gehalt an Benzo(a)pyren konnte in Bereiche unterhalb von 0,1 mg/kg verringert werden. Der Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) lag unterhalb der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens. Demzufolge besitzen die mit der Erfindung erhältlichen Grundöle eine ausgezeichnete Qualität.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen und Erzeugung hochwertiger Grundöle, umfassend die folgenden Schritte:
- 10 A) Destillieren des Altöles zur Entfernung leichtsiedender organischer Fraktionen sowie Trocknen des Altöles durch Entfernen von Wasser;
- B) Destillieren des nach Schritt A) erhaltenen Altöles unter Vakuum zur Abtrennung von Heizöl- und Dieselfraktionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C in Form von hochwertigen Heizölen;
- 15 C) Schonendes Destillieren des Destillationsrückstandes aus Schritt B) mittels Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum zur Erhaltung einer Schmierölfraction mit einem üblichen Viskositätsbereich, die je nach Bedarf durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, in Siedeschnitte unterschiedlicher Viskositätslagen aufgetrennt werden kann;
- 20 D) Gegebenenfalls schonendes Destillieren des Bodenproduktes aus Schritt C) zur Gewinnung einer Schmierölfraction höherer Viskositätslage aus dem höhersiedenden Bereich, die je nach Bedarf durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, aufgetrennt werden kann; und
- 25 E) Extrahieren der Fraktion oder Fraktionen in Form von Schmierölfractionen oder Siedeschnitten unterschiedlicher Viskositätslagen aus Schritt C) und
- 30 gegebenenfalls D) mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und/oder N-Formyl-

morpholin (NMF) als Extraktionsmittel zur Erhaltung sehr hochwertiger Grundöle, wobei die Extraktion so geführt wird, daß nicht erwünschte Bestandteile nahezu quantitativ entfernt werden und der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) jeweils deutlich unter 1 mg/kg liegt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wiederaufzuarbeitende Altöl mit konzentrierter wäßriger Lauge als Reagenz behandelt wird, um störende Bestandteile, insbesondere für Verfahrensschritt C), abzutrennen.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lauge bei der Destillation gemäß Schritt A) hinzugegeben wird.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lauge Kalilauge darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lauge hochkonzentriert ist, insbesondere etwa 5 bis 50%ige Kalilauge darstellt.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Feed (Einsatz zur Extraktion) eine Alkalitätsreserve vermittelt wird, welche die sonst übliche, teilweise sogar irreversible Versauerung des zurückgewonnenen Extraktionsmittels verhindert.

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in Schritt A) bei Normaldruck oder leichtem Unterdruck bis etwa 600 mbar und bei einer Temperatur von etwa 140 bis 150°C durchgeführt wird.

30

8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion im Gegenstromverfahren in einer Extraktionskolonne durchgeführt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion isotherm bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 90°C durchgeführt wird.
- 5
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktphase abgekühlt und die sich dabei absetzende Ölphase dem Zulauf (Feed) wieder zugegeben wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion mit einem Temperaturgradienten durchgeführt wird, wobei die
10 Temperatur am Kolonnenkopf (Ablauf Raffinat) auf etwa 50 bis 90°C und am Kolonnenende (Extraktablauf) auf etwa 10 bis 50°C eingestellt wird.
12. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wiederaufzuarbeitende Altöl einen Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) oder PCB-Ersatzstoffen bis zu etwa 250 mg/kg besitzt.
- 15
13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wiederaufzuarbeitende Altöl einen Gehalt an Pflanzenöl(en) bis zu
20 etwa 5% besitzt.
14. Grundöl, erhältlich nach mindestens einem der Verfahrensansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung des Grundöls nach Anspruch 14 als Ausgangsprodukt für Schmiermittel oder für Produkte im petrochemischen Bereich.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M175/00 A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M A62D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 360 420 A (FLETCHER LAIRD C ET AL) 23 November 1982 (1982-11-23)	14, 15
Y	column 3, line 64 -column 7, line 13 ---	1-13
X	US 4 328 092 A (SEQUEIRA JR AVILINO) 4 May 1982 (1982-05-04)	14, 15
Y	column 1, line 13-42; claims 1-3; examples 1,2 ---	1-13
X	US 5 045 179 A (LANGHOFF JOSEF ET AL) 3 September 1991 (1991-09-03)	14, 15
A	column 2, line 13-35 ---	1-13
X	EP 0 109 366 A (COPPO MARIO DELCO) 23 May 1984 (1984-05-23)	14, 15
A	page 1, line 1-3 page 3, line 9 -page 4, line 25 ---	1, 9-11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

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
- "E" 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 other 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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2000

Date of mailing of the international search report

25/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kazemi, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 99/08667

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 021 333 A (HABIBY EMILE NAJIB ET AL) 3 May 1977 (1977-05-03) cited in the application -----	1-15
P,A	WO 99 13033 A (PROBEX CORP) 18 March 1999 (1999-03-18) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08667

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4360420	A	23-11-1982	NONE	
US 4328092	A	04-05-1982	AR 229582 A AU 541289 B AU 6694581 A BR 8008360 A CA 1150176 A DE 3107360 A EG 15670 A ES 500180 A FR 2477568 A GB 2071137 A, B GR 74842 A HR 970291 B IT 1194752 B JP 1183973 C JP 56129293 A JP 58017792 B KR 8400579 B MX 7377 E NL 8100642 A PH 17033 A PT 72450 A, B YU 57281 A ZA 8100853 A	30-09-1983 03-01-1985 10-09-1981 08-09-1981 19-07-1983 18-02-1982 30-12-1986 16-08-1982 11-09-1981 16-09-1981 12-07-1984 31-10-1997 28-09-1988 27-12-1983 09-10-1981 09-04-1983 23-04-1984 19-08-1988 01-10-1981 17-05-1984 01-03-1981 30-04-1983 30-06-1982
US 5045179	A	03-09-1991	DE 3723607 A AU 620335 B AU 1909388 A CA 1314257 A EP 0299149 A JP 1036694 A PL 273671 A ZA 8803815 A	26-01-1989 20-02-1992 19-01-1989 09-03-1993 18-01-1989 07-02-1989 20-03-1989 29-03-1989
EP 0109366	A	23-05-1984	IT 1154554 B	21-01-1987
US 4021333	A	03-05-1977	NONE	
WO 9913033	A	18-03-1999	AU 9131098 A	29-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08667

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C10M175/00 A62D3/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C10M A62D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 360 420 A (FLETCHER LAIRD C ET AL) 23. November 1982 (1982-11-23)	14, 15
Y	Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 7, Zeile 13 ---	1-13
X	US 4 328 092 A (SEQUEIRA JR AVILINO) 4. Mai 1982 (1982-05-04)	14, 15
Y	Spalte 1, Zeile 13-42; Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2 ---	1-13
X	US 5 045 179 A (LANGHOFF JOSEF ET AL) 3. September 1991 (1991-09-03)	14, 15
A	Spalte 2, Zeile 13-35 ---	1-13
X	EP 0 109 366 A (COPPO MARIO DELCO) 23. Mai 1984 (1984-05-23)	14, 15
A	Seite 1, Zeile 1-3 Seite 3, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 25 ---	1,9-11
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Februar 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 25/02/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kazemi, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08667

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 021 333 A (HABIBY EMILE NAJIB ET AL) 3. Mai 1977 (1977-05-03) in der Anmeldung erwähnt ---	1-15
P,A	WO 99 13033 A (PROBEX CORP) 18. März 1999 (1999-03-18) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4360420 A	23-11-1982	KEINE	
US 4328092 A	04-05-1982	AR 229582 A	30-09-1983
		AU 541289 B	03-01-1985
		AU 6694581 A	10-09-1981
		BR 8008360 A	08-09-1981
		CA 1150176 A	19-07-1983
		DE 3107360 A	18-02-1982
		EG 15670 A	30-12-1986
		ES 500180 A	16-08-1982
		FR 2477568 A	11-09-1981
		GB 2071137 A, B	16-09-1981
		GR 74842 A	12-07-1984
		HR 970291 B	31-10-1997
		IT 1194752 B	28-09-1988
		JP 1183973 C	27-12-1983
		JP 56129293 A	09-10-1981
		JP 58017792 B	09-04-1983
		KR 8400579 B	23-04-1984
		MX 7377 E	19-08-1988
		NL 8100642 A	01-10-1981
		PH 17033 A	17-05-1984
		PT 72450 A, B	01-03-1981
		YU 57281 A	30-04-1983
		ZA 8100853 A	30-06-1982
US 5045179 A	03-09-1991	DE 3723607 A	26-01-1989
		AU 620335 B	20-02-1992
		AU 1909388 A	19-01-1989
		CA 1314257 A	09-03-1993
		EP 0299149 A	18-01-1989
		JP 1036694 A	07-02-1989
		PL 273671 A	20-03-1989
		ZA 8803815 A	29-03-1989
EP 0109366 A	23-05-1984	IT 1154554 B	21-01-1987
US 4021333 A	03-05-1977	KEINE	
WO 9913033 A	18-03-1999	AU 9131098 A	29-03-1999