

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153227 B

(21) Patentansøgning nr.: 3031/82

(51) Int.Cl.⁴ C 10 M 175/02

(22) Indleveringsdag: 06 jul 1982

(41) Alm. tilgængelig: 08 jan 1983

(44) Fremlagt: 27 jun 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 jul 1981 IT 22778/81

(71) Ansøger: *SNAMPROGETTI S.P.A.; Corso Venezia 16; Milano, IT

(72) Opfinder: Michele *Borza; IT, Sergio *Leoncini; IT, Aldo *Modenesi; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie

(56) Fremdragne publikationer

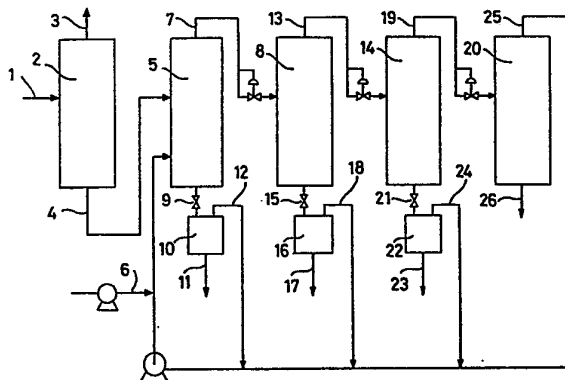
(57) Sammendrag:

3031-82

Ved en fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie fordestilleres den brugte olie til fjernelse af vand og lette carbonhydrider, varmebehandles til hæmning af opløsligheden af tilstedeværende additiver, hvorefter olien ekstraheres med en gas i superkritisk tilstand for at insolubilisere urenheder og additiver. Derefter separeres de gasrige fraktioner fra de oliereducerede gasfraktioner, de uopløselige fraktioner ekspanderes, hvorved additiver og urenheder udskilles, og de forskellige carbonhydridfraktioner separeres efter deres respektive viskositeter, og gasfaserne komprimeres og recirkuleres.

Ved fremgangsmåden opnås en fremragende fjernelse af additiver i den brugte olie.

3031-82



DK 153227 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie. Nærmere betegnet angår opfindelsen en fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie ved ekstraktion med en gas i en superkritisk tilstand under 5 fastlagte driftsbetingelser for at adskille olien fra de deri indeholdte urenheder og additiver.

Nedenfor beskrives nogle kendte fremgangsmåder til oparbejdning af brugt olie.

En af disse fremgangsmåder består i, at den brugte 10 olie føres til en ekstraktionskolonne, hvortil der også føres flydende propan. Den i propanen opløste olie udtages fra kolonnens top, og den uopløselige remanens fjernes fra kolonnens bund.

Den olie- og propanholdige blanding føres til et 15 tottrins inddampningsapparat, hvori olien fraskilles fra propanen, medens resten efter udvinding af den indeholdte propan brændes med naphtha.

Den udvundne propan, både fra resten og fra blandingen, komprimeres og recirkuleres til ekstraktions- 20 kolonnen, og olien føres til en raffineringsproces, hvor der anvendes svovlsyre. Denne afsluttende behandling kræver en betydelig mængde svovlsyre og frembringer også visse mængder uønskede restprodukter.

En yderligere fremgangsmåde er beskrevet i BE 25 patentskrift nr. 880 074, tilhørende KRUPP, og hvori den brugte olie føres til en ekstraktionskolonne med en gas, der er over dens kritiske tryk og temperatur.

Ved denne fremgangsmåde overvindes nogle af de ulemper, der fremkommer ved den forannævnte fremgangs- 30 måde, men der opnås en rensat olie, der også indeholder additiver, der efterfølgende kun kan adskilles med stor vanskelighed.

Man har nu overraskende fundet en fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie, hvorved de ovennævnte 35 ulemper overvindes, således at der opnås klare tekniske og økonomiske fordele.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter de følgende trin:

- a) den brugte olie føres til en fordestillationskolonne for at fjerne vand og lette carbonhydrider fra kolonnens top,
- b) den brugte olie udsættes for varmebehandling,
- 5 c) den fordestillerede og varmebehandlede brugte olie føres til en ekstraktionskolonne, hvortil en gas under superkritiske betingelser tilføres separat for at opløse det meste af carbonhydridfraktionen, og efterlade de i olien indeholdte urenheder og
- 10 additiver uopløste,
- d) den opløste carbonhydridfraktion fra trin c) føres til én eller en række separeringskolonner, for at adskille en eller flere gasfrie oliefraktioner fra de tilsvarende oliereducerede gasligevægtsfraktioner,
- 15 e) ekspandering til det samme tryk i separeringstrin af både det uopløste produkt fra trin c), hvorved den carbonhydrid-, additiv- og urenhedholdige rest adskilles fra gassen, der anvendes til ekstraktionen, og den gasrige oliefraktion eller fraktioner fra
- 20 trin d), undtagen den fra en enkelt separeringskolonne eller sidste kolonne i rækken af separeringskolonner, således at carbonhydridfraktioner med forskellige viskositeter adskilles fra gassen,
- f) den fra trin e) og som topprodukt fra den sidste
- 25 separeringskolonne udtagne gas, komprimeres og recirkuleres til ekstraktionskolonnen, og
- g) resten og olien med forskellige viskositeter fra separeringstrinnene ved trin e) og fra bunden af den enkelte separeringskolonne eller fra den sidste
- 30 kolonne i rækken af separeringskolonner udtages.

Ekstraktionen af en brugt olie med en gas i en superkritisk tilstand under anvendelse af varmebehandling og fastlagte driftsbetingelser, muliggør at olien adskilles fra de deri værende urenheder og additiver.

- 35 Som anført tidligere, giver fremgangsmåden ifølge Krupp-patentet en olie indeholdende additiver, der er vanskelige at fjerne, hvorimod den nævnte ulempe ved den omhandlede fremgangsmåde overvindes på

grund af, at der udover anvendelse af en gas under superkritiske betingelser, foretages den anførte varmebehandling inden ekstraktionen, hvilket fremmer uopløseligheden af additiverne i fremgangsmådens næste trin.

- 5 Denne varmebehandling kan udføres enten inden fordestillationskolonnen eller i selve kolonnen ved at forøge driftstemperaturen, eller igen derefter inden den brugte olie føres til den første ekstraktionskolonne.

 Varmebehandlingens temperatur kan vælges mellem
10 200 og 420°C og opholdstiden kan variere fra 1 min. til 2 timer, idet de nævnte grænser bestemmes af den type olie, der skal oparbejdes, og af de særlige tilstedeværende additiver og urenheder.

 Som procesgas kan anvendes carbonhydrider indeholdende fra 2 - 5 carbonatomer eller carbondioxid.
15 Især anbefales anvendelse af propan. Ekstraktionskolonnens temperatur og tryk vælges til at give den bedste adskillelse af olien både fra urenhederne og fra additiverne, eftersom det vil være vanskeligt at opnå
20 adskillelse af additiverne fra olien såfremt den superkritiske gas opløselighedsbetingelser var således at additiverne også opløstes.

 De inde i ekstraktionskolonnen og i separeringskolonnen anvendte temperaturer ligger mellem den
25 vente gas' kritiske temperatur og en temperatur, der er 100°C større end den kritiske temperatur, og trykkene overskrider de kritiske tryk.

 Ekstraktionskolonnen kan arbejde enten medstrøms eller modstrøms.

- 30 Yderligere arbejder hver separeringskolonne, under overholdelse af de ovennævnte grænser, ved en temperatur, der er større end og/eller ved et tryk, der er mindre end den forudgående kolonne.

 Denne fremgangsmåde er egnet både til kontinu-
35 erlig og portionsvis drift.

 Det bør også bemærkes, at der opnås olie med bedre renhed såfremt olieudbyttet i topproduktet fra ekstraktionskolonnen reduceres ved passende drifts-

betingelser, f.eks. til ca. 80 vægt%.

Opfindelsen beskrives nærmere nedenfor under henvisning til den udførelsesform, der er vist som et strømningsdiagram på den medfølgende figur.

En fødestrøm 1 af brugt olie underkastes først fordestillation i en fordestillationskolonne 2 for at fjerne vand og lette carbonhydrider 3 fra kolonnens top, mens den brugte olie afgår fra bunden 4.

10 Derefter udføres en, på figuren ikke vist, varmebehandling, enten inden, efter eller i fordestillationskolonnen, for at hæmme opløsningen af additiverne i fremgangsmådens næste trin.

Efter varmebehandling, føres den brugte olie til en ekstraktionskolonne hvori den ekstraheres med en gas 6 der tilføres separat under super-kritiske betingelser

Den i gassen til ekstraktionen opløste olie 7 forlader toppen af ekstraktionskolonnen 5 i væskefase, og denne strøm føres til en separeringskolonne 8, der arbejder ved en større temperatur og/eller lavere tryk end ekstraktionskolonnen.

Carbonhydridfraktionen, uopløste urenheder og additiver og en del af procesgassen, der er medført af disse, udtages fra bunden af kolonnen 5, og denne strøm ekspanderes gennem en ventil 9 og føres til et trin 10 hvori carbonhydriderne, urenhederne og additiverne (dvs. remanensen) 11 adskilles fra ekstraktionsgassen 12 der recirkuleres.

En væskefase 13 indeholdende olie opløst i gassen, forlader som topprodukt separeringskolonnen 8 og føres til en anden separeringskolonne 14, der arbejder ved en højere temperatur og/eller mindre tryk end den forudgående, og bundstrømmen fra kolonnen 8 udtages og ekspanderes gennem en ventil 15 og separeres i et trin 16 i en tung olie 17 og ekstraktionsgas 18, der recirkuleres.

Topproduktet fra den anden kolonne 14 er en strøm 19 indeholdende carbonhydrider opløste i gassen,

og føres til en tredje separeringskolonne 20, der arbejder ved en højere temperatur og/eller lavere tryk end den forudgående, idet bundstrømmen fra kolonnen 14 udtages og ekspanderes gennem en ventil 21 og 5 separeres i et trin 22 til en medium olie 23 og ekstraktionsgas 24, der recirkuleres.

En strøm 25, der i det væsentlige indeholder procesgassen, forlader den tredje kolonne 20 som topprodukt og recirkuleres, hvorimod der udtages en bundstrøm 26, der i det væsentlige indeholder let olie. 10

Ekspansionenerne udføres således, at der opnås det samme sluttryk ved alle trin, så det er muligt at anvende en enkelt kompressor til komprimering af strømmene 12, 18, 24 og 25 der også justeres til samme 15 tryk, idet disse strømme recirkuleres til ekstraktionskolonnen efter komprimering.

En del af den komprimerede gas kunne om nødvendig føres til bunden af separeringskolonnen til opnåelse af bedre separering. En anden mulighed ville 20 være at opvarme trinene 10, 16 og 22 til opnåelse af bedre separering af ekstraktionsgassen fra den tilstedeværende remanens eller olie.

Endelig vil en yderligere mulighed være at forøge temperaturen ved toppen af ekstraktionskolonnen 25 og/eller separeringskolonnen i forhold til resten af kolonnen for at give intern tilbagesvalning.

Til belysning af opfindelsen anføres nedenfor to udførelseseksempler.

30 Eksempel 1

En brugt olie, der var varmebehandlet ved 230°C i 215 sekunder og fordestilleret, ekstraheredes kontinuerligt med propan under superkritiske betingelser i en ekstraktionskolonne, der holdtes ved en temperatur 35 på 140°C og et tryk på 120 kg/cm². Det anvendte propan/olieforhold, beregnet udfra væskerumfang ved 15°C var 10/1.

Væskefasen, der udtoges som topprodukt, ekspanderes

ved atmosfæretryk til opnåelse af en olie med de egenskaber der er anført i den følgende tabel.

Tabel 1

5	Brugt fødeolie varmebehandlet ved 230°C i 215 sek. og fordestilleret	Olie ekstraheret med propan under super- kritiske be- tingelser	
	Udbytte vægt%	100	92
	Viskositet 99°C cst	13,2	9,8
10	Metaller m.v. (Røntgenfluorescens)		
	Ba ppm	400	<5
	Ca "	1800	13
	Pb "	2350	185
15	Zn "	900	75
	P "	720	350
	Cl "	800	120
	Br "	500	30

- 20 Såfremt den som topprodukt udtagne væskefase
istedet føres direkte til en separeringskolonne under
de anvendte driftsbetingelser, dvs. en temperatur på 140°C
og tryk på 112 kg/cm², er den tungeste oliefraktion
uopløselig således at olien fraktioneres til to frak-
25 tioner med forskellige viskositeter.

Udbytterne og egenskaberne af de således opnåede
produkter er anført i den følgende tabel.

7
Tabel 2

	Top	Bund
Udbytte vægt%	80	20
Viskositet 99°C cst	8,0	30,5
Farve ASTM D1500	6	> 8
Metaller m.v.		
5 (Røntgenfluorescens)		
Ba ppm	< 5	< 5
Ca "	< 5	68
Pb "	170	215
Zn "	20	265
10 P "	300	560
Cl "	100	125
Br "	18	65

Den tunge bundolie og topolien, hvilken sidst-
 15 nævnte er en blanding af medium olie og let olie,
 strippes med damp og behandles med affarvende jord
 under anvendelse af kendte metoder til opnåelse af
 produkter med de i den følgende tabel anførte egenskaber.

8

Tabel 3

		Medium base + let base	Tung base
	Massefylde ved 15°C g/cm ³	0,872	0,899
	Viskositet 38°C cst	56,52	-
5	" 99°C cst	-	29,55
	Farve ASTM D1500	< 2	< 6
	IP 48 oxidationsprøve carbon restforøgelse		
	Ramsbottom vægt%	0,28	0,70
10	Viskositetforhold	1,29	1,33
	Metaller m.v. (Røntgenfluorescens)		
	Ba ppm	< 5	< 5
	Ca "	< 5	< 5
15	Pb "	< 5	< 5
	Zn "	< 5	< 5
	P "	< 40	< 40
	Cl "	50	40
	Br "	< 5	< 5

20

Eksempel 2

En ved 350°C i 215 sekunder varmebehandlet og fordestilleret brugt olie ekstraheredes kontinuerligt med propan under superkritiske betingelser med det samme apparatur som i eksempel 1, ved en temperatur på 140°C og et tryk på 120 kg/cm², under anvendelse af et propan/olieforhold på 10/1 beregnet udfra væskerumfang ved 15°C.

Efter ekspansionen ved atmosfæretryk, afgav den som topprodukt udtagne væskefase en olie med de i den følgende tabel angivne egenskaber.

30

Tabel 4

		Brugt fødeolie varmebehandlet ved 350°C i 215 sek. og fordestilleret	Olie ekstraheret med propan under super- kritiske be- tingelser
Udbytte vægt%		100	93
5	Viskositet 99°Cst	13,2	9,9
Metaller m.v. (Røntgenfluorescens)			
10	Ba ppm	420	< 5
	Ca "	1500	10
	Pb "	2350	< 5
	Zn "	770	< 5
	P "	980	< 40
	Cl "	250	60
	Br "	320	30
20			

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til oparbejdning af brugt olie, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter de følgende trin:

- 5 a) den brugte olie føres til en fordestilleringskolonne for at fjerne vand og lette carbonhydrider fra kolonnens top,
- b) den brugte olie underkastes varmebehandling,
- c) den fordestillerede og varmebehandlede brugte olie
10 føres til en ekstraktionskolonne, hvortil der separat føres en gas under superkritiske betingelser, for at opløse det meste af carbonhydridfraktionen og efterlade de i olien indeholdte urenheder og additiver uopløste,
- d) den opløste carbonhydridfraktion fra trin c) føres
15 til en eller en række separeringskolonner for at adskille en eller flere gasrige oliefraktioner fra de tilsvarende oliereducerede gasligevægtsfraktioner,
- e) ekspandering til samme tryk i separeringstrin af
20 både det uopløste produkt fra trin c), hvorved den carbonhydrid-, additiv- og urenhedholdige gas adskilles fra den til ekstraktionen anvendte gas, samt også den gasrige oliefraktion eller fraktioner fra trin d), bortset fra den fra den enkelte
25 separeringskolonne eller fra den sidste kolonne i rækken af separeringskolonner, hvorved carbonhydridfraktioner med forskellige viskositeter adskilles,
- f) komprimering og recirkulation til ekstraheringskolonnen af den under trin e) og som topprodukt fra
30 den sidste separeringskolonne udtagne gas, og
- g) udtagning af resten og olien med forskellige viskositeter fra separeringstrinnene i trin e) og fra bunden af den enkelte separeringskolonne eller fra den sidste kolonne i rækken af separerings-
35 kolonner.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ekstraktions- og separerings-

kolonnerne arbejder ved temperaturer mellem den anvendte gas' kritiske temperatur og en temperatur, der er 100°C større end den kritiske temperatur, samt et tryk, der overskrider gassens kritiske tryk, og at hver af
5 separeringskolonnerne arbejder ved en højere temperatur og/eller ved lavere tryk end den forudgående kolonne, men altid indenfor de ovennævnte grænser.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e -
t e g n e t ved, at den til ekstraktionen anvendte gas
10 vælges blandt carbonhydrider med fra 2 - 5 carbonatomer.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at den til ekstraktionen anvendte gas er carbondioxid.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 3, k e n d e -
15 t e g n e t ved, at den til ekstraktionen anvendte gas er propan.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at varmebehandlingen enten udføres inden, efter eller samtidig med fordestilleringen.

20 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 6, k e n d e -
t e g n e t ved, at varmebehandlingen udføres ved en temperatur på mellem 200 og 420°C og under en opholdstid på mellem 1 minut og 2 timer.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
25 t e g n e t ved, at separeringen af resten og oliefraktionerne fra den til ekstraktionen anvendte gas, også udføres ved hjælp af opvarmning.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at en del af den udvundne og
30 komprimerede gas tilføres bunden af separeringskolonnen eller -kolonnerne.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at temperaturen ved toppen af ekstraktionskolonnen og/eller separeringskolonnen eller
35 -kolonnerne forøges i forhold til resten af kolonnen for at opnå intern tilbagesvalning.

