

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 810313 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 810313

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10M

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.02.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.02.1981**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.08.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.02.1980 US 118,702

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Tabler, Donald Calvin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Johnson, Marvin Merrill, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä jäteöljyjen puhdistamiseksi.

Förfarande för rening av avfallsoljor.

Käytettyjen voiteluöljyjen regenerointi

Tämä keksintö koskee käytettyjen voiteluöljyjen käsittelyä.

Eräässä kohdassaan tämä keksintö koskee epäpuhtauksien poistoa käytetyistä voiteluöljyistä. Toisessa kohdassaan tämä keksintö koskee lisäainesysteemien poistoa käytetyistä voiteluöljyistä voiteluöljyraaka-aineen aikaansaamiseksi. Muussa kohdassaan keksintö koskee määrättyjen epäpuhtauksien, kuten bentsiinin, metallikomponenttien ja typpi- ja happiyhdisteiden poistoa ja erottamista käytettyjen voiteluöljyjen käsittelyyn tarkoitettussa prosessissa. Vielä muussa kohdassaan keksintö koskee öljyfaasin erottamisen helpottamista jäännöstuotteesta käytettyjen voiteluöljyjen käsittelyssä.

Viime vuosina voiteluöljyjen suorituskykyä on suuresti parannettu lisäämällä lukuisia yhdisteitä, kuten puhdistusaineita, jähmettymispistettä alentavia aineita, hapettumisenestoaineita ja viskositeetti-indeksiä parantavia aineita. Uudenaikaisten puhdistuslisäaineiden, kuten alkyylibentseenisulfonihappojen kalsium- ja bariumsuolojen ja tuhkattonien puhdistusainetyyppien, kuten alkyyli-substituoitujen sukkinimidien käytön tarkoituksena on suspendoida hartsit, joita normaalisti muodostuu öljyssä sen ollessa käytössä, samoin kuin hiili, lika, kuluneet metallit ja muut epäpuhtaudet moottorissa olevassa öljyssä niin, että nämä suspendoituneet epäpuhtaudet jäävät öljyyn, joka lasketaan pois moottorista öljynvaihtojen aikana ja eliminoidaan tällä tavoin.

Suspendoituneiden epäpuhtauksien ja moottorilisäaineiden läsnäolo on suuresti lisännyt käytettyjen moottoriöljyjen regenerointityötä. Ongelmaa korostaa diesel-koneista peräisin olevan öljyn läsnäolo käytettyjen moottoriöljyjen seoksissa. Nämä öljyt, todennäköisesti johtuen lisähiilestä tai noesta, ovat erityisen vaikeita suodattaa käsittelyn jälkeen, joka saostaa muut epäpuhtaudet käytetystä öljystä. Nyt on keksitty, että tiettyjen polyhydroksiyhdisteiden läsnäolo voiteluöljyn käsittelyyn tarkoitettussa reaktioseoksessa vesipitoisen ammoniumsuolakäsittelyaineen kanssa helpottaa sakan suodattamista, joka on muodostunut käytetyn öljyn ja käsittelyaineen välisessä reaktiossa.

Koska huoltoasemat pyrkivät sijoittamaan kaikki kampikammioista tyhjennetyt öljyt yhteissäiliöön, käytännöllisesti katsoen kaikella voiteluöljyllä, joka on käytettävissä puhdistus- tai regenerointiprosesseihin, ei ole vain suurta puhdistusainepitoisuutta, vaan se sisältää myös diesel-koneista peräisin olevia kampikammion tyhjennysöljyjä. Tämä keksintö tekee mahdolliseksi tehokkaamman kampikammion tyhjennysöljyjen käsittelyn, joita puhdistus- tai regenerointikäsittelijät vastaanottavat suuria määriä.

Tämän keksinnön tarkoituksena on tämän vuoksi saada aikaan keino helpottaa suodatusvaihetta käytettyjen voiteluöljyjen regenerointiin käytetyssä yleisesti sovellettavassa systeemissä.

Tämän keksinnön muuna tarkoituksena on saada aikaan parannettu suodatus kokonaisuuden muodostavassa prosessissa, jolla regeneroidaan erittäin puhdasta voiteluöljyraaka-ainetta runsaasti puhdistusainetta sisältävistä käytetyistä voiteluöljyistä.

Muuna tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä käsitellä tehokkaasti käytettyjä öljyjä, jotka sisältävät dieselmoottorin kampikammioöljyjä.

Muut tämän keksinnön piirteet, tarkoitukset ja edut käyvät alaan perehtyneelle ilmi tutkimalla tätä selostusta, liitteinä olevia patenttivaatimuksia ja piirrosta, joka on kaavamainen esitys tämän keksinnön prosessista.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetty öljy saatetaan kosketukseen ammoniumsuolakäsittelyaineen vesiliuoksen kanssa polyhydroksiyhdisteen läsnäollessa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka riittävät sallimaan käsittelyaineen reaktion öljyn tuhkaa muodostavien epäpuhtauksien kanssa, jolloin muodostuu reagoineiden epäpuhtauksien sakka, poistetaan suurin osa vedestä ja kevyistä hiilivetykomponenteista reaktioseoksesta ja erotetaan öljyfaasi sakasta suodattamalla.

Tämän keksinnön eräässä toteutusmuodossa erotettu öljyfaasi poistetaan systeemistä tuotteena. Keksinnön toisessa toteutusmuodossa erotettu öljyfaasi saatetaan jatkokäsittelyyn kokonaisuuden muodostavassa prosessissa, joka käsittää vaiheet, joissa kuumennetaan suodatusvaiheesta saatu öljy lämpötilaan välille n. 200-400°C, saatetaan tämä kuumennettu öljy kosketukseen adsorptioaineen kanssa, vetykäsittelään adsorptio-vaiheesta saatu poistoöljy, stripataan vetykäsittely-vaiheesta saatu öljypoistovirta ja otetaan saatu stripattu öljy talteen prosessin tuotteena.

Tämän keksinnön prosessissa hyödyllisiä polyhydroksiyhdisteitä ovat glyseroli; sokerialkoholit, kuten sorbitoli ja mannitoli; monosakkaridit, kuten arabinoosi,

glukoosi ja fruktoosi; disakkaridit, jotka koostuvat kahdesta monosakkaridiksi glykoosisidoksessa, kuten sakkaroosi; ja etyleeniglykoli. Kun etyleeniglykolia käytetään, sen väkevyys on riittävän pieni yhden faasin ylläpitämiseksi, mieluummin ei yli 3 tilavuus-%. On hyvin tunnettua, että disakkaridi, kuten sakkaroosi hydrolysoituu monosakkaridikomponentteikseen, ts. sakkaroosin tapauksessa fruktoosiksi ja glukosiksi.

Vaikka ei haluta sitoutua tähän keksinnön teoriaan, uskotaan nykyään, että polyhydroksidihdisteiden vaikutuksena tämän keksinnön prosessissa on agglomeroida öljyssä ennalta olevat nokihiukkaset, jolloin muodostuu sakka, joka on helpompi poistaa yhdessä hiukkasmaisen aineen kanssa.

Vaikka suurempia määriä voidaan käyttää, käytännön syistä polyhydroksidihdisteitä lisätään öljyyn ennen saostusvaihetta n. 0,1-1,0 paino-%:n ja mieluummin n. 0,25-0,5 paino-%:n pitoisuudeksi koko öljystä.

Tämän keksinnön prosessilla käsitellyt käytetyt voiteluöljyt ovat etupäässä poisheitettyjä öljyjä, joita on käytetty polttomoottorin voitelutarkoituksiin, kuten kampikammioöljyjä, esim. bentsiinimoottoreissa tai diesel-moottoreissa. Muita käytettyjen öljyjen lähteitä ovat höyryturbiiniöljyt, vaihde- ja hammaspyöräöljyt, höyrykoneöljyt, hydraulikkaöljyt, lämmönsiirtoöljyt jne.

Yllä mainittuihin tarkoituksiin käytetyt öljyt ovat puhdistettuja, voitelevia jakeita paraffiinipohjaisista, seospohjaisista tai nafteenisista raakaöljyistä. Niiden viskositeetit ovat yleensä välillä n.

100-1800 SUS 38°C:ssa. Öljyt sisältävät myös erilaisia lisäaineita, kuten hapetuksenestoaineita (esim. barium-, kalsium- ja sinkkialkyyliitiofosfaatteja, di-t-butyyli-p-kresolia, jne.), kulumisenestoaineita (esim. orgaanisia lyijy-yhdisteitä, kuten lyijydiorganofosforiditioaatteja, sinkkidialkyyliiditiofosfaatteja, jne.), ruosteenestoaineita (esim. kalsium- ja natrium-sulfonaatteja, jne.), dispergointiaineita (esim. kalsium- ja bariumsulfonaatteja ja fenoksideja jne.), viskositeetti-indeksiä parantavia aineita (esim. polyisobuteeneja, poly-(alkyleenistyreenejä), jne.), puhdistusaineita (esim. alkyylibentseenisulfonihappojen kalsium- ja bariumsuoloja) ja tuhkatonta tyyppiä olevia puhdistusaineita, kuten alkyyli-substituoituja sukkinimidejä jne.

Haluttaessa käsittelemättömässä käytetyssä voiteluöljyssä mukana kulkeutunut vesi voidaan poistaa ennen kuin öljyä käytetään tämän keksinnön prosessissa. Tämä erotus voidaan helposti toteuttaa poistamalla vesifaasi, mikä voi tapahtua käytetylle voiteluöljylle tarkoitetuissa varastosäiliöissä.

Ammoniumsuolakäsittelyaineet, jotka ovat hyödyllisiä tämän keksinnön prosessissa ovat niitä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ammoniumsulfaatti, ammoniumbisulfaatti, ammoniumfosfaatti, diammoniumvetyfosfaatti, ammoniumdivetyfosfaatti, sekä niiden seokset. Tällä hetkellä diammoniumvetyfosfaatti on suositeltava käsittelyaine.

Lisäksi haluttaessa sanottujen ammoniumsuolojen edeltäjäyhdisteitä voidaan käyttää osittain tai kokonaan ammoniumsuolan sijasta. Eräitä esimerkkejä näistä edeltäjäyhdisteistä ovat ammoniumtiosulfaatti, ammoniumpolyfosfaatit, kuten ammonium-

metafosfaatti, ureasulfaatti, guanidiinisulfaatti, ureafosfaatti ja guanidiinifosfaatti. Muita käyttökelpoisia edeltäjäyhdisteitä ovat ammoniakin ja/tai ammoniumhydroksidin reaktiokykyiset yhdistelmät rikkihapon ja/tai fosforihapon ja/tai ammoniumvetysulfaatin tai -fosfaatin kanssa ts. ammoniumbisulfaatti, diammoniumvetyfosfaatti ja/tai ammoniumdivetyfosfaatti. Kun edeltäjäyhdiste koostuu tällaisten komponenttien yhdistelmästä, jotka ovat reaktiokykyisiä toistensa kanssa tuottaen haluttua suolaa itse seoksessa, yhdistelmän komponentit voidaan lisätä samanaikaisesti tai jompi kumpi komponentti voidaan lisätä ennen toisen komponentin lisäystä.

Vaikka käsittelyaineen väkevyys käsittelyaineen vesiliuoksessa ei ole kriittinen ja laimeampia liuoksia voidaan käyttää, prosessin taloudellisuus paranee käyttämällä suhteellisen väkeviä liuoksia, jotta myöhemmin poistettavan veden määrä ei tule suureksi. Yleensä käsittelyaineen väkevyys vesiliuoksessa on välillä n. 30-95 paino-%, tyypillisesti n. 80 paino-% käsittelyaineella 25°C:ssa kyllästetyn vesiliuoksen väkevyydestä. Usein käytetystä öljystä löydetään jonkin verran vettä ja näissä tapauksissa käsittelyaineen väkevyys voidaan säätää tämän mukaisesti.

Tämän keksinnön prosessissa käsittelyainetta tulee käyttää määrä, joka on vähintään riittävä reagoimaan kaikkien käytetyssä öljyssä olevien metalliaineosien kanssa. Vaikka käsittelyaineen ja käytetyn öljyn välinen painosuhte voi vaihdella suuresti riippuen osaksi öljyssä olevien metallia sisältävien komponenttien luonteesta ja väkevyydestä ja kulloinkin käytetystä käsittelyaineesta, se on yleensä välillä n. 0,002:1 - 0,05:1, useimmiten välillä n. 0,005:1-0,015:1 ja tyypillisesti n. 0,01:1. Vaikka suurempia määriä käsitte-

lyainetta voidaan käyttää, useimmissa tapauksissa tämä olisi käsittelyaineen tuhlausta.

Tämän keksinnön kokonaisprosessin kuvaamiseksi tarkemmin esitetään seuraava kuvaus, joka ajateltuna yhdessä liitteenä olevan piirroksen kanssa, joka on kaavamainen esitys prosessista, esittää tässä suositeltavaa toimintatapaa.

Viitaten nyt piirrokseen käytettyä öljyä varastosäiliöstä 1 johdetaan putkea 3 pitkin kuumentimeen 5. Vesipitoista käsittelyainetta, mieluummin diammoniumvetyfosfaattia johdetaan varastosäiliöstä 7 putkea 9 pitkin hieman ylimäärin siihen verrattuna, mitä vaaditaan reaktioon käytetyssä öljyssä olevien tuhkaa muodostavien aineosien kanssa, sekoittumaan putkessa 3 olevaan öljyyn. Polyhydroksiyhdistettä 11 johdetaan varastosäiliöstä 11 putkea 13 pitkin sekoittumaan putkessa 3 olevaan käytettyyn öljyyn ja käsittelyaineeseen. Kun seosta on kuumennettu kuumentimessa 5, saatu öljyn, polyhydroksiyhdisteen ja käsittelyaineen kuuma seos johdetaan putkella 15 kontaktiastiaan 17. Kontaktiastiassa aikaansaadaan riittävästi sekoitusta esimerkiksi lapa- tai muilla sekoitusvälineillä vesipitoisen käsittelyaineen ja polyhydroksiyhdisteen perusteellisen dispergoitumisen takaamiseksi öljyfaasiin. Tämän keksinnön käsitteeseen kuuluu myös lisätä suhteellisen pienet määrät käsittelyainetta ja polyhydroksidiyhdistettä käytettyyn öljyyn joko myötävirtaan kuumentimesta 5 putkeen 15 tai suoraan kontaktiastiaan 17.

Käytetyn öljyn, polyhydroksiyhdisteen ja vesipitoisen käsittelyaineen seosta pidetään kontaktiastiassa 17 lämpötila- ja paineolosuhteissa riittävä aika käsitte-

lyyaineen reaktion aikaansaamiseksi olennaisesti kaikkien käytetyssä öljyssä olevien tuhkaa muodostavien komponenttien kanssa.

Kun kuumassa öljyssä olevat tuhkaa muodostavat komponentit ovat riittävästi reagoineet käsittelyaineen kanssa, reaktiomassa, jossa on jatkuva öljyfaasi, johdetaan putkella 19 strippauslaitteeseen 21. Tämän keksinnön toteutusmuodossa strippauslaitteen 21 yläpää pidetään lämpötilassa ja paineessa, jotka sallivat veden ja kevyiden hiilivetyjen poiston putken 23 kautta seoksesta hallitulla keitolla. Nämä komponentit voidaan johtaa faasierottimeen (ei esitetty), jossa hiilivetykerroksen ja vesikerroksen annetaan erottua, minkä jälkeen materiaali näistä kerroksista siirretään erilliseen varastoon.

Jäännösseosta, jonka sulfatoidun tuhkan arvo on 0,3 - n. 10 paino-% (ASTM D 847-72) ja joka sisältää kuuman öljyfaasin, joka on olennaisesti vedetön, mutta jossa on ylimäärin käsittelyainetta ja jonkin verran jäännösvettä, johdetaan alaspäin strippauslaitteen 21 läpi. Strippauslaitteessa on suositeltavaa, vaikka sitä ei vaadita, pitää öljy korotetussa lämpötilassa samalla, kun höyryä syötetään auttamaan kevyiden komponenttien ja jäännösveden poistossa systeemistä. Tämän jälkeen saatu stripattu kuuma öljy johdetaan putken 25 läpi suodattimeen 27 suspendoituneen ja mukana kulkeutuneen tuhkaa muodostavan aineen poistamiseksi.

Vaikka suodatinapuainetta voidaan lisätä emulsioon ennen strippausta auttamaan kiinteiden aineiden myöhemässä erottamisessa olennaisesti vedettömästä öljyfaasista, on suositeltavaa, että suodatin 27 esipäällistetään suodatinapuaineella, joka valitaan piimaasta,

perliitistä ja selluloosakuiduista. Tässä suositeltavien suodatinapuaine on piimaa. Suodattimen esipäällälyksen lisäksi on toivottavaa ja suositeltavaa lisätä suodatinapuainetta öljyyn sen jälkeen kun se on kuivattu (stripattu).

Keksinnön tässä suositeltavassa toteutusmuodossa suotokakku poistetaan putkella 29 jatkokäsittelyyn.

Suodatettu öljy, joka on oleellisesti vapaa tuhkaa muodostavista aineosista, ts. jonka sulfatoidun tuhkan arvo on n. 0,1-0,3 paino-% (ASTM D 847-72) lukuunottamatta ylimääräistä käsittelyainetta tai mahdollista suodatinapuainetta, joka olisi saattanut läpäistä suodattimen, voidaan poistaa putkea 31 pitkin talteenotettuna tuotteena ilman jatkokäsittelyä. Käytettyä öljyä voidaan kokonaiskäsittelysysteemin tässä vaiheessa käyttää polttoöljynä, voitelurasvaseoksissa tai voiteluöljyseosten eräiden tyyppien valmistuksessa.

Tässä on kuitenkin suositeltavaa käsitellä öljytuotetta edelleen US-patentin 4 151 072 menetelmällä. Tämän patentin sisältö liitetään viitteenä tähän selostukseen ja siihen viitataan uudelleen seuraavassa selostuksessa.

Kuuma öljy johdetaan suodatuksen jälkeen putken 33 kautta kuumentimeen 35 öljyn kuumentamiseksi välille 200-480°C. Haluttaessa ensimmäinen osa vetyä lisätään siihen putken 36 avulla. Tuloksena oleva kuuma öljy, jossa on lisätty vetymäärä, johdetaan sitten kontaktilaitteen 41 läpi, jossa tapahtuu öljyyn sisältyvien sulfonaattien hajaantuminen.

Vaikka tässä on suositeltavaa, että kontaktilaitte 41 sisältää bauksiitti- tai aktiivihiiliadsorptiokerrok-

sen, tässä yksikössä voidaan käyttää muita adsorptioaineita, kuten niitä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat piihappogeeli, kaoliini, aktivoitu alumiinioksidi, niiden yhdistelmät jne. Adsorptioaine toimii aikaansaaden öljyyn sisältyvien sulfonihappojen ammoniumsuolojen ja tuhkatomien puhdistusaineiden pilkkoutumisen ja hajaantumisen. Adsorptioaine toimii edelleen keräten pienen osan tuloksena olevista tuotteista ja estää näiden epämieluisien hajaantumistuotteiden pääsyn vetykäsittelylaitteeseen. Tällaiset adsorptioaineet voidaan regeneroida tavanmukaisin keinoin ja käyttää uudelleen.

Vaikka on vähemmän suositeltavaa niin on myös mahdollista jättää pois kontaktilaite 41 ja poistaa se pieni määrä tuhkakomponentteja ja erittäin polaarisia materiaaleja, joka on läsnä vähätuhkaisessa, suodatetussa öljyssä, kuumentamalla öljy lämpötilaan välille n. $300-410^{\circ}\text{C}$, esim. n. 380°C :een vedyn ja öljyn suspendoidun adsorptioaineen läsnäollessa. Tämän käsittelyn jälkeen öljy jäädytetään lämpötilaan välille n. $60-200^{\circ}\text{C}$, esim. n. 150°C :een ja suodatetaan uudelleen. Samat adsorptioaineet, jotka mainittiin yllä käytettäviksi kiinteissä kontaktilaitteissa, ovat sopivia tähän kontaktikäsittelyprosessiin ja antavat samantapaisia tuloksia.

Adsorptioaine sisältää mieluummin n. 0,2-20 paino-% vähintään yhtä metallia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ryhmän VIB ja ryhmän VIII metallit tämän painoprosentin perustuessa modifioidun adsorptioaineen kokonaispainoon. Tämä modifioitu adsorptioaine voidaan ja usein mieluummin todella valmistetaan kylmällä adsorptioaine ryhmän VIB tai ryhmän VIII metallin vesiliukoisen yhdisteen vesiliuoksella, mitä

seuraa veden haihduttaminen. Tähän käyttöön tässä suositeltavia vesiliukoisia yhdisteitä ovat rautayhdisteet, kuten ferriammoniumoksalaatti, ferriammoniumsitraatti, ferrisulfaatti ja ferroammoniumsulfaatti.

Saatu käsitelty öljy johdetaan sen jälkeen kontaktilaitteesta putken 43 kautta vetykäsittelylaitteeseen 45, jota pidetään korotetussa lämpötilassa, mikä toimii aikaansaaden eri lisäainesysteemien hävittämisen, jotka on aikaisemmin lisätty alkuperäiseen öljyraaka-aineeseen. Lähteestä 47 tulevaa vetyä haluttuun vetykäsittelyreaktioon syötetään systeemiin putken 49 kautta putken 43 yhteydessä tai haluttaessa suoraan vetykäsittelylaitteeseen 45.

Vetykäsittelylaitteessa 45 öljy saatetaan katalyytin läsnäollessa hydrausolosuhteisiin, jotka riittävät poistamaan epämieluisat yhdisteet ja tyydyttymättömät materiaalit ja aikaansaamaan jäljellä olevien rikki-, happi- ja typpiosien hajaantumisen öljytuotteen saamiseksi, joka sopii voiteluöljyraaka-aineen jatkopuhdistukseen.

Sopivia katalyyttejä käytettäväksi vetykäsittelylaitteessa 45 ovat ne, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ryhmän VIB ja ryhmän VIII metallit ja niiden yhdistelmät tulenkestävällä tukiaineella, jota käytetään tavanmukaisissa vetyrikinpoistoprosesseissa.

Vetykäsittelyn jälkeen saatu öljy johdetaan putken 51 kautta erotin-takaisinvirtauskolonniin 53, joka toimii poistaen veden ja erilaiset muut aikaisempien käsittelyjen sivutuotteet öljystä. Haluttaessa ja erityisesti kun HCl:a on läsnä, vettä voidaan ruiskuttaa kolonniin 53 auttamaan mahdollisen HCl:n poistamises-

sa suurimmaksi osaksi ja H_2S :n ja NH_3 :n osittain vesiliukoisina suoloina. Ylävirtaus kolonnista 53, joka koostuu vedestä, H_2S :stä, NH_3 :sta ja vedestä, johdetaan putken 55 avulla jatkokäsittelyyn, kuten rikin poistoon (ei esitetty). Saatua rikittömää vetyä voidaan sen jälkeen johtaa ammoniakkin poistoon, esimerkiksi vesipesulla ammoniakkin poistoyksiköissä (ei esitetty) ja kierrättää takaisin.

Pohjatuote kolonnista 53 johdetaan putken 57 kautta voiteluöljyraaka-aineen strippauslaitteeseen 59, jossa suoritetaan jatkohöyrykäsittely.

Öljyn strippaus, mieluummin höyrystrippaus on olennainen tämän keksinnön integroidulle prosessille, sillä se toimii poistaen ne kevyet hiilivetytuotteet, jotka kiehuvat ennen öljyä, kuten valopetrolin tai raskasbentsiinin, jotka ovat jääneet öljyyn tai jotka ovat hydrauskäsittelyn sivutuotteita. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää kaasustrippausta esim. vedyn avulla.

Saatua kuuma stripattu tuote, joka koostuu olennaisesti puhtaasta voiteluöljyraaka-aineesta, johdetaan jäähdytyksen jälkeen putken 63 avulla voiteluöljyraaka-aineen tuotesäiliöön (ei esitetty) varastoitavaksi ja käytettäväksi myöhemmin lisäaineettomana voiteluöljyraaka-aineena, joka soveltuu seostettavaksi uudelleen lisäaineilla halutulla tavalla.

Ylävirtaus strippauslaitteesta 59, joka koostuu olennaisesti polttoöljyistä ja vedestä, voidaan johtaa putken 61 avulla laskeutusastiaan (ei esitetty), jossa hiilivetyfaasin ja vesikerroksen annetaan muodostua. Hiilivetykerros poistetaan ja yhdistetään haluttaessa hiilivetyfaasiin, joka on saatua putkessa 23 olevasta ylävirtauksesta.

Riippuen syöttöraaka-aineesta, käsittelyaineesta ja muista kulloisenkin operaation ominaisuuksista, kuten tämän selostuksen omistava alaan perehtynyt ymmärtää, alla esitetyt spesifiset toimintaolosuhteet voivat vaihdella, mieluummin likimäärin alueilla, jotka myös on esitetty.

Laskettu toiminta

<u>Kuvan l vii- te n:o</u>	<u>Yksikön kuvaus</u>	<u>Tyypillinen</u>	<u>Suosittelavat alueet likimäärin</u>
5	Kuumennin	Lämpötila 160°C Paine 1480 kPa	60-200°C ympäristö - 1720 kPa
9	Käsitte- lyaine	Painosuhte aine: öljy 0,01:1	0,005:1-0,05:1
17	Kontakti- laite	Lämpötila 160°C Paine 1480 kPa Aika 30 min	60-200°C ympäristö - 1720 kPa 10 min - 2 h
21	Strip- pauslaite	Huippu Lämpötila 160°C Paine 110 kPa Pohja Lämpötila 115°C Paine 110 kPa	60-200°C 138-14 kPa 60-200°C 138-14 kPa
27	Suodatin	Lämpötila 115°C Paine-ero Suotopuristin 552 kPa Jatkuva kiertorum- pusuodatin 69 kPa	60-200°C 34-690 kPa 14-97 kPa
12	Suodatin- apuaaine	Painosuhte apuaaine: öljy 0,01:1	0:1-0,15:1
33	Kuumennin	Lämpötila 370°C Paine 5070 kPa	200-480°C 1035-20 700 kPa
36	Vetysyöttö	111 til/til. öljyä	80-3000 til/til öljyä
41	Adsorp- tiolaite	Lämpötila 370°C Paine 5070 kPa	200-480°C 1035-20 700 kPa
45	Vetykä- sittely- laite	Lämpötila 360°C Paine 5040 kPa	200-430°C 1035-20 700 kPa

Laskettu toiminta (jatkoa)

Kuvan viite n:o	Yksikön kuvaus	Tyypillinen	Suositteltavat alueet likimäärin
49	Vetysyöttö	222 til/til öljyä	80-3000 til/til öljyä
53	Stippauslaite	Lämpötila 370°C Paine 138 kPa	280-395°C ympäristö - 345 kPa

Alla olevassa taulukossa esitetään päävirtaustien tyypilliset kokoonpanot yllä esitetyille toiminta-olosuhteille.

TAULUKKO I

<u>Virtaus n:o</u>	<u>3</u>	<u>9</u>	<u>19</u>	<u>25</u>	<u>31</u>	<u>49</u>	<u>51</u>	<u>55</u>	<u>57</u>	<u>61</u>
Öljyä	6644		6644	6644	6445		6325	32	6293	32
Metalleja ynnä P:a*	51									
S*	15		13	13	13		<1		<1	
O**	50		45	45	44		<1		<1	
N*	10		10	10	10		<0,1		<0,1	
H ₂ O	417	140	557			2	54	54		320
NH ₃						4	20	20		
H ₂ S							14	14		
Kevyitä hiilivetyjä	300		300	150	150		275	185	90	90
(NH ₄) ₂ HPO ₄		70								
CH ₄						67	137	132	5	5
H ₂						67	115	114	1	1
Öljyn liukene- mattomia										
Piimaata			128	128						
				70						

* Läsä yhistyneessä muodossa käytetyssä öljyssä

** Läsä yhistyneessä muodossa käytetyssä öljyssä H₂O:a lukuunottamatta.

Seuraava esimerkki kuvaa suodatusnopeuden parannusta lisättäessä polyhydroksiyhdistettä verrattuna suodatusnopeuksiin lisäämättä polyhydroksiyhdisteitä.

Esimerkki 1

100 g käytettyä öljyä kuumennettiin sekoittaen 93°C :en, jossa lämpötilassa lisättiin 6 ml vesiliuosta, joka sisälsi 0,273 g diammoniumvetyfosfaattia millilitraa kohti ja yhteensä 0,5 g sakkaroosia. Kuumentamista jatkettiin sekoittaen kunnes seoksen lämpötila saavutti 177°C , jolloin lisättiin 1 g piimaata. Seosta sekoitettiin sitten 177°C :ssa 5 minuuttia, minkä jälkeen seos suodatettiin 177°C :ssa Büchner-suppilon läpi, joka oli ennalta päällystetty 5 g:lla piimaata esipäällysteen halkaisijan ollessa 5,8 cm. Suodatusnopeus oli $265 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$. Sitävastoin kun koko menettely suoritettiin samalla tavoin, paitsi että sakkaroosia ei käytetty suodatusnopeus oli vain $200 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$. Samanlaisissa kokeissa lisäämällä ja lisäämättä sakkaroosia, mutta kuumentaa 343°C :en ennen jäähdytystä ja suodattaen 177°C :ssa suodatusnopeus ilman sakkaroosia oli $240 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$ ja sakkaroosia lisäämällä se oli $415 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$.

TAULUKKO II

Ajotyyppi	Standardi	Sakkaroosia lisätty	Standardi	Sakkaroosia lisätty
	ei lämpökäsittelyä		Kuumennettu 343°C :en	
Suodatus- nopeus $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$	200	265	240	415
Sulfatoitua tuhkaa suo- doksessa, paino-%	0,11	0,10	0,01	0,01

Polyhydroksiyhdisteiden käytön kuvaamiseksi tarkemmin

lisäaineina käytettyjen voiteluöljyjen regeneroinnissa tehtiin tutkimuksia, joissa verrattiin sakkaroosi- ja etyleeniglykolilisiä aineita suodatusnopeuksien parantamiseen diesel-öljyjen metallinpoistossa. Alla selostetut esimerkin 2 tulokset osoittavat, että etyleeniglykoli on yhtä tehokas kuin sakkaroosi parantamaan suodatusnopeuksia diesel-öljyjen metallinpoistossa.

Esimerkki 2

200 g kampikammiojäteöljyä asetettiin 600 ml:n keittolasiin. Käytetty öljy kuumennettiin 93°C :en sekoittaen ja 10 ml väkevyydeltään 0,273 g/ml olevaa $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -liuosta ja 1 gramma sakkaroosia liuotettuna 10 ml:aan tislattua vettä lisättiin sekoittaen. Kuumennusta jatkettiin hitaasti lämpötilan nostamiseksi 121°C :een ja lämpötila nostettiin sitten nopeammin 177°C :een. Seos siirrettiin sitten 500 ml:n kolviin ja kuumennettiin sekoittaen typpisuojauskaasussa $343\text{--}360^{\circ}\text{C}$:een 30 minuutiksi. Liuos jäähdytettiin 232°C :een ja 2 g FP4:a, piimaasuodatusapuaainetta lisättiin. Seos jäähdytettiin edelleen 177°C :een ja 5,8 cm:n Büchner-suppilo, joka oli esipäällästetty 5 g:lla FP4:a, täytettiin ääriään myöten ja suodatusaika mitattiin ensimmäisen pisaran hetkestä ensimmäisen kuivan pisteen hetkeen suodattimessa. Suodosta saatiin 52 ml 2 minuutin, 32 sekunnin ajassa suodatusnopeudella $423 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$.

Vertailuja suoritettiin käyttäen etyleeniglykolia sakkaroosin sijasta suodatusta parantavana lisäaineena, mutta käyttäen muuten tarkalleen samoja olosuhteita ja materiaalimääriä kuin edellisessä kokeessa. Käyttäen etyleeniglykolia saatiin 53 ml suodosta ja 2 minuutin, 42 sekunnin suodatusaika suodatusnopeudella $448 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$.

Lisävertailuna suoritettiin toinen koe käyttäen tarkalleen samoja materiaa-
limääriä ja olosuhteita, mutta käyttämättä lisäaineita suodatusnopeuden parantamiseen. Tässä kokeessa saatiin 50 ml suodosta ja 5 minuutin, 35 sekunnin suodatusaika suodatusnopeudella $203 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$.

Nämä tulokset esitetään taulukossa III alla vertailun helpottamiseksi.

TAULUKKO III

<u>Lisäaine</u>	<u>Suodatusaika min:sek</u>	<u>Talteen saatu suodos, ml</u>	<u>Suodatysnopeus $\text{l/h} \cdot \text{m}^2$</u>
sakkaroosi	2:32	52	423
etyleeniglykoli	2:42	53	448
ei lainkaan	5:35	50	203

Yllä olevan kokeen tulokset osoittavat, että sekä sakkaroosilla että etyleeniglykolilla saavutetut suodatusnopeudet olivat paremmat kuin kaksinkertaiset ilman suodatusta parantavaa lisäainetta saavutettuun nähden, ja että sakkaroosi ja etyleeniglykoli osoittivat hyvää samanarvoisuutta.

Patenttivaatimukset

1. Prosessissa tuhkaa muodostavien epäpuhtauksien poistamiseksi käytetystä öljystä saattamalla sanottu saostunut öljy kosketukseen ammoniumsuolakäsittelyaineen vesiliuoksen kanssa reagoineiden epäpuhtauksien sakan muodostamiseksi, menetelmä sakan poiston helpottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan sanottu käsittelyaine kosketukseen öljyssä olevien tuhkaa muodostavien epäpuhtauksien kanssa polyhydroksiyhdisteen läsnäollessa.
2. Menetelmä käytetyn öljyn käsittelemiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 - a) saatetaan sanottu käytetty öljy kosketukseen ammoniumsuolakäsittelyaineen vesiliuoksen kanssa polyhydroksiyhdisteen läsnäollessa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka riittävät käsittelyaineen reaktioon öljyn tuhkaa muodostavien epäpuhtauksien kanssa, tuottaen tällöin reagoineiden epäpuhtauksien sakan,
 - b) poistetaan pääosa vedestä ja kevyistä hiilivetykomponenteista reaktioseoksesta, ja
 - c) erotetaan öljyfaasi sakasta saostamalla.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu öljyfaasi poistetaan systeemistä tuotteena.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu erotettu öljyfaasi saatetaan jatkokäsittelyyn, jossa:
 - d) kuumennetaan sanottu erotettu öljyfaasi lämpötilaan välille n. 200-480°C,
 - e) saatetaan kuumennettu, erotettu öljyfaasi kosketukseen adsorptioaineen kanssa,

- f) vetykäsittelään öljypoistovirta, joka tulee kosketuksesta adsorptioaineeseen,
- g) stripataan vetykäsittelyvaiheesta tuleva öljypoistovirta, ja
- h) otetaan saatu stripattu öljy talteen tuotteena.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu polyhydroksiyhdiste valitaan ryhmästä, johon kuuluvat glyseroli, sokeri-alkoholit, monosakkaridit, disakkaridit ja etyleeniglykoli.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyhydroksiyhdistettä on läsnä n. 0,1-1,0 paino-%:n väkevyytenä koko öljyseoksesta.

