

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.04.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/097031**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(**Věstník č. 5/2001**)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/09059**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/55810**

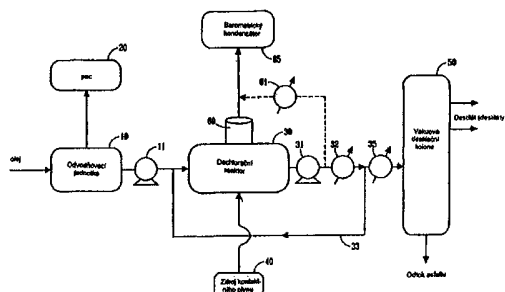
2000 - 3932

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C 10 M 175/00
A 62 D 3/00

Při způsobu čištění použitého oleje se olej ohřeje na teplotu v rozsahu od 204 °C do 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než několik minut a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.



Způsob čištění použitého oleje

Oblast techniky

Vynález se týká opětovné rafinace použitých olejů, zvláště dechlorace a čištění olejů ke snížení jejich tendence k vytváření usazenin na úroveň, která by umožnila spolehlivou a bezproblémovou následnou destilaci v náplňové destilační koloně.

Dosavadní stav techniky

K opětovné rafinaci použitých olejů byla navržena řada způsobů. Každý úspěšný způsob opětovné rafinace použitých olejů musí uspokojivým způsobem reagovat na silnou tendenci použitého oleje znečišťovat plochy vysokoteplotního výměníku tepla a destilační kolony. Komerčně nejúspěšnější způsoby dosud řešily tento problém znečišťování při zpracování nedestilovaných použitých olejů při zvýšených teplotách nad 500°F vyloučením vysokoteplotních válcových a trubkových výměníků tepla a tradičních vakuových kolon vůbec a namísto toho použily stíraná nebo tenkovrstvá odpařovací zařízení, a to bez ohledu na výkonnostní nedostatky takového druhu destilačního přístroje. K těmto nedostatkům patří mechanická složitost, nemožnost bočních odběrů a neschopnost destilovat v jedné operaci více než jedno teoretické patro. Takový způsob je popsán např. v patentovém spise US 4,941,967.

Jiné způsoby dřívějšího stavu techniky se snažily vyrovnat s problémem znečišťování použitím nějaké metody předběžného zpracování ve snaze vyrovnat se s faktory, o nichž se předpokládá, že jsou hlavním zdrojem znečišťování u použitých olejů před vysokoteplotní vakuovou destilací v tradiční vakuové koloně nebo jejich vystavením působení vysokoteplotních válcových nebo trubkových výměníků tepla. Taková řešení jsou popsána ve spisech US 5,286,380, US 4,381,992 a US 5,306,419. Praktické zkušenosti s těmito způsoby ukazují, že toto úsilí nebylo dosud zcela úspěšné. Problém znečištění může tedy být složitější a může mít více aspektů, než se dříve uvažovalo, zvláště když je nutno zpracovat velký rozsah typů použitých olejů. Žádný způsob dosavadní techniky nakonec úspěšně nesnížil tendenci použitých olejů ke znečišťování na úroveň, která by umožnila spolehlivou a bezproblémovou následnou destilaci v náplňové destilační koloně.

Navíc u většiny postupů opětovné rafinace podle předchozího stavu techniky se objevovaly potíže při zpracování použitých olejů, jako jsou např. oleje používané při obrábění kovů, které mají vysoký obsah chlóru v důsledku přítomnosti chlorovaných parafinů. Důvodem těchto potíží je koroze, která z toho zpravidla vyplývá, z nekompatibility vysokých hladin chlóru se základními jednotkami za daným technologickým krokem jako jsou jednotky hydrogenačního dočišťování a nepřijatelnost zvýšených hladin chlóru u většiny předpokládaných konečných opětovně rafinovaných produktů, jako jsou destilovaná paliva nebo opětovně rafinované základní oleje.

Cílem vynálezu je efektivně a nákladově snížit tendenci použitých olejů ke znečišťování na úroveň, která by byla v souladu s následnou destilací v náplňové koloně v mírném vakuu a s vtláčením páry.

Dalším cílem tohoto vynálezu je účinně a souběžně odstranit většinu chlóru z použitých olejů obsahujících chlorované parafíny, čímž se zvýší jejich hodnota jako paliva a usnadní se jejich zpracování za daným místem.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje do značné míry způsob čištění použitého oleje podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že při ohřevu se olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než několik minut a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.

Ve výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to před uvedenou operací ohřevu odstranění v podstatě veškeré vody a lehkého paliva majícího bod varu pod 148,9 °C při atmosférickém tlaku a zároveň i části přítomného rozpouštědla a glykolu.

V jiném výhodném provedení se uvedené odstranění provádí destilačním postupem podstatná část uvedené vody, lehkého paliva, rozpouštědel a glykolů se spálí za účelem znovuzískání energie bez kondenzace.

V dalším výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to vakuovou destilaci alespoň části oleje po uvedené kontaktní operaci ve vakuové koloně, aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek.

V jiném výhodném provedení destiluje při vakuové destilaci alespoň část oleje aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek a během uvedené vakuové destilace se parciální tlak uvedeného oleje sníží pod jeho absolutní tlak.

V dalším výhodném provedení způsob zahrnuje další operaci a to dokončení části nejméně jedné uvedené frakce destilátu na základní olej za použití postupu rozpouštědlové extrakce.

V jiném výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to rozbíjení bublin v uvedeném množství oleje z uvedené operace kontaktu s plynem.

V dalším výhodném provedení se při ohřevu olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než několik minut a to ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.

V jiném výhodném provedení se zahřátý olej uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem opět ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech.

V dalším výhodném provedení se při ohřevu olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než 15 minut a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.

V dalším výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to před uvedenou operací ohřevu odstranění v podstatě veškeré vody a lehkého paliva majícího bod varu pod 148,9 °C při atmosférickém tlaku a zároveň i části přítomného rozpouštědla a glykolu.

V jiném výhodném provedení se uvedené odstranění provádí destilačním postupem podstatná část uvedené vody, lehkého paliva, rozpouštědel a glykolů se spálí za účelem znovuzískání energie bez kondenzace.

V dalším výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to vakuovou destilaci alespoň části oleje po uvedené kontaktní operaci ve vakuové koloně, aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek.

V jiném výhodném provedení destiluje při vakuové destilaci alespoň část oleje aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek a během uvedené vakuové destilace se parciální tlak uvedeného oleje sníží pod jeho absolutní tlak.

V jiném výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to dokončení části nejméně jedné uvedené frakce destilátu na základní olej za použití postupu rozpouštědlové extrakce.

V dalším výhodném provedení zahrnuje způsob další operaci a to rozbíjení bublin v uvedeném množství oleje z uvedené operace kontaktu s plynem.

V jiném výhodném provedení se při ohřevu olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodloužení ne kratší než 15 minut a to ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodloužení do kontaktu s neokysličeným plynem.

V dalším výhodném provedení se zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodloužení do kontaktu s neokysličeným plynem ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude dále popsán pomocí výkresů, na kterých obr.1 představuje schematický náčrt zařízení pro provádění způsobu podle vynálezu, obr.2 znázorňuje schéma druhé varianty zařízení pro provádění způsobu, obr.3 znázorňuje schéma třetí varianty zařízení pro provádění způsobu a obr.4 znázorňuje schéma třetí varianty zařízení pro provádění způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Schéma zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je znázorněno na obr. 1. Pro přehlednost a jednoduchost jsou vypuštěna určitá čerpadla, vařáky, detaily potrubí atd., které by byly součástí celého zařízení pro realizaci způsobu, a jejichž umístění a způsob provozu by je schopen odvodit zdaný odborník v tomto oboru a stejně tak nejsou znázorněny následné operace procesu zpracování za představeným zařízením, který by po výstupu byly nebo by mohly být prováděny.

Ve směru šipky zleva je přiváděn použitý olej a je výhodné, když prochází odvodňovací jednotkou 10 kde je zároveň odbouráváno palivo. V této odvodňovací jednotce 10 se odstraní převážná část vody, lehké palivo s bodem varu pod přibližně 149 °C a přinejmenším určitá část v praxi použitých čisticích rozpouštědel a nemrznoucích glykolů, které použitý olej často znečišťují. Tyto vedlejší produkty mají nejnižší komerční hodnotu a, v případě vody, zároveň vyžadují nejvyšší náklady na

likvidaci a nejvhodnější je spalovat je a to bez kondenzace, jsou-li odlučovány mžikovým vypařením nebo destilačními prostředky, tak jak je tomu v představeném výhodném provedení, v peci 20, kde mohou zajistit podstatnou část spotřeby paliva provozního zařízení. Jinak nebo mimo toho může být jedna část odvedena do plynové turbíny energetického systému, aby se vyrobila elektrická energie, kterou provozní zařízení potřebuje, s jakýmkoli přebytkem, který bude k dispozici pro prodej.

Odvodňovací jednotka 10 a zároveň jednotka odstraňující palivo je nejlépe jednostupňová odpařovací atmosférická nebo vakuová jednotka, s napájením zahříváním kompletně nebo zčásti tradiční nepřímou výměnou tepla, jakou je tradiční válcový a trubkový výměník tepla, s chlazením oleje později v procesu, např. po vakuové destilaci. Jelikož však olej zůstává velmi silně znečištěn, je nejlépe udržovat povrchovou teplotu takovýchto výměníků pod teplotou 205 °C, což je teplota, při které by se olej začal znečišťovat, nebo se výměníky dvojité přitlumí a vybaví čistícími systémy s uzavřenou smyčkou, které jsou na trhu k dispozici, aby se umožnil nepřerušovaný provoz provozního zařízení bez ohledu na znečištění výměníku. Znečištění výměníků vystavených působení použitého oleje náchylného ke znečišťování při teplotách nad 149 °C může být dále sníženo udržováním vysoké rychlosti turbulentního proudění přes výměníky na základě vhodných konstrukčních postupů dobře známých těm, kteří jsou v této technice kvalifikovaní, včetně agresivního čerpání na straně použitého oleje těchto výměníků. V preferovaném způsobu jsou hlavové frakce z odvodňovací jednotky 10 a jednotky odstraňující palivo vedeny do pece 20 provozního zařízení, kde jsou spalovány bez kondenzace, aby uspokojily velkou část potřeby paliva zařízení, přičemž je další dodatečné palivo dodáváno do pece 20 ke stabilizaci plamene podle potřeby. Jelikož čistící a dechlorační reaktor 30, který následuje, bude navíc z oleje odstraňovat vodu a lehké palivo, může být tato vstupní odvodňovací jednotka 10 případně vypuštěna.

Za vstupní odvodňovací jednotkou 10, pokud je použita, nebo jinak přímo ze skladu použitého oleje, je olej čerpán přes čerpadlo 11 do dechloračního reaktoru 30 potrubím nebo jiným vedením. Stejně jako v odvodňovací jednotce 10, může toto vedení zahrnovat tradiční nepřímou výměnu tepla s chlazením oleje dále v procesu, jelikož však olej silně podléhá tvoření usazenin, teplota povrchu takovýchto výměníků by měla být raději udržována pod 205 °C, nebo pod takovou teplotou, při které olej začíná tvořit usazeniny a cirkulační čerpání by mělo být použito nad teplotou asi 149 °C. Nejlépe je přidávat v této fázi do oleje na trhu dostupné prostředky proti tvoření

usazenin jako jsou Nalco / Exxon Energy Chemicals LP EC5425A a 94BU260 v podle doporučení prodejce, nebo je možno tyto prostředky přidat v odvodňovací jednotce 10, je-li tato jednotka použita.

Dechlorační reaktor 30 sestává z jedné velké nádoby nebo celé sestavy nádob konstruovaných tak, aby zajistily potřebnou dobu prodlení oleje v kontaktu s proudem plynu z plynového zdroje 40 při zvýšených teplotách nad 205 °C, a slouží po tuto dobu prodlení a kontaktu, aby se olej v podstatě dechloroval, a aby byl bezpečný proti znečišťování. Velmi dobrých výsledků se dosáhlo při laboratorních pokusech s olejem v dechloračním reaktoru 30 udržovaným na teplotě 274 °C a to je v současné době nejvhodnější teplota, i když je možné, že uspokojivých výsledků by bylo možno dosáhnout i při jiných teplotách, a to i při pouhých 205 °C i při teplotě až 311 °C. Při teplotách pod 205 °C je nepravděpodobné, že by se dosáhlo znatelné dechlorace a vyčištění oleje a je pravděpodobné, že teploty nad 371 °C budou mít zase za následek nadměrné krakování oleje.

Konečného ohřevu oleje, který má být zpracován v dechloračním reaktoru 30 na teplotu zpracování, se dosáhne nejlépe přímou výměnou tepla s olejem který se již v dechloračním reaktoru 30 nachází, aby se zabránilo znečišťování, ke kterému by došlo vystavením oleje přicházejícího do dechloračního reaktoru 30, který je velmi náchylný ke znečišťování, působením zpracovatelských teplot na kovovém povrchu vařáku nebo výměníku tepla. V provedení na obr. 1 vstupuje olej z dechloračního reaktoru 30 do recirkulační smyčky 33 za vařákem, jako je uvedená recirkulační smyčka používající smyčkového čerpadla 31 a 32. Jestliže olej vstupuje do této recirkulační smyčky při teplotě nižší než je teplota oleje, který se v ní nachází, bude v podstatě okamžitě výměnou tepla zahřát téměř na teplotu oleje v recirkulační smyčce. Odběrový proud v souladu s požadovanou průměrnou dobou prodlení uvnitř dechloračního reaktoru 30 může být rovněž odebírán pod smyčkovým čerpadlem 31, odkud může být olej veden k uložení nebo k bezprostřednímu zpracování pod daným místem, jako je vakuová destilace přes výměník tepla 35, čímž by se olej zahřál na nejvhodnější teploty vakuové destilace v rozsahu 343 °C a vakuová destilační kolona 50, která by byla nejlépe náplňového typu, používajícího parního pohonu a jednoduchého pásmového vakua v rozsahu 10 mm až 100mm Hg.

Uvnitř dechloračního reaktoru 30, jak již bylo uvedeno výše, je olej udržován při zvýšené teplotě nad 205 °C a vystaven působení proudu plynu. Vezmou-li se do úvahy charakteristiky znečištění použitého oleje, je možno v zásadě použít

v dechloračním reaktoru 30 jakéhokoli mechanismu nebo systému kontaktu plyn/kapalina, který je v této technice znám. Je možno např. použít probublávací kolony, kaskádové systémy, náplňové kolony, deskové věže nebo dokonce i nástřikové komory.

Dechlorační reaktor 30 je však nejlépe nádoba s kapalinou v kontinuální fázi, kterou prochází plyn alespoň zčásti v podobě bublin. Malé bubliny by měly maximalizovat povrchovou plochu v poměru k objemu a snížit rychlost pohybu bublin směrem nahoru a tak prodloužit jejich dobu prodlení a maximalizovat kontakt mezi plynem a olejem na dané úrovni toku plynu. Mimo toho se dává přednost podstatné disperzi bublin přes dechlorační reaktor 30, aby se zvětšil podíl obsaženého objemu, který je efektivně zpracováván. Proto tudíž by měl dechlorační reaktor 30 obsahovat jedno nebo více zařízení k disperzi plynu jako jsou rozstřikovače, trysky, difuzory nebo promíchávače, které by všechny měly zajistit dobrou disperzi bublin a udržovat poměrně malou velikost bublin. Tato zařízení by mohla být zařazena do nějaké recirkulační smyčky spojené s dechloračním reaktorem 30. Takovýto reaktor plyn/kapalina v recirkulační smyčce může zahrnovat nárazové aerátory přizpůsobené k použití s odpovídajícím plynem, trubkové reaktory nebo Venturiho trysky. Samotné recirkulační čerpadlo může také fungovat jako reaktor plyn/kapalina, je-li provozováno v mezích kavitace.

Do dechloračního reaktoru 30 je možno také zahrnout systém střížného míchání. Takovýto mechanismus střížného míchání bude mít tendenci rozbíjet bubliny a tím bude kompenzovat tendenci bublin ke shlukování do bublin větší velikosti a může na příklad zahrnovat vysokorychlostní recirkulační čerpadla. Do dechloračního reaktoru mohou být také zařazeny zvukové a ultrazvukové měniče, pokud to bude požadováno, aby se rozbíjely bubliny a podporovala se kavitace a míchání.

Vynikajících výsledků bylo dosaženo v laboratorních pokusech s párou získanou ohřevem vody, jakožto plynem, lze se však domnívat, že mnoho v podstatě neoxidačních plynů – včetně, ale neomezuje se pouze na vyjmenované, dusíku, vodíku, metanu, etanu a čpavku – může také poskytnout uspokojivé výsledky. Vzduch a jiné plyny obsahující signifikantní množství volného kyslíku jsou nepřipustné, vzhledem k jejich nežádoucímu oxidačnímu účinku na oleje při vyšších teplotách. Podobně jsou nepřijatelné plyny jako je chlór nebo fluór. Jako plyn se dává přednost páře vzhledem k jejím nízkým nákladům, snadnosti výroby a vynikajícímu

výkonu. Vynikajících výsledků bylo dosaženo při laboratorních pokusech s párou přehřátou na 218 °C a této nebo vyšší teplotě páry se v současné době dává přednost, i když teplota páry a oleje se rychle vyrovná přímou výměnou tepla. Lze se však domnívat, že i poněkud nižší teploty páry mohou rovněž zajistit spolehlivý výkon.

Existuje domněnka, že nepřerušované tepelné zpracování v dechloračním reaktoru způsobuje, že zpočátku nestabilní složky oleje, které by mohly vytvářet soudržné znečišťující nánosy, se rozkládají spíše ve svém příznivém prostředí olejové lázně než na povrchu následujících výměníku tepla nebo kolony, kde by mohly způsobovat znečištění, a že proud plynu souběžně působí jako dopravní médium, aby z oleje rychle odstranily párové, vysoce nestabilní produkty rozpadu jako je HCl, který by mohl dále poškodit olej a udělat jej citlivým na opětovné znečištění v případě, že nebude ihned odstraněn. Navíc tepelná energie samotná může způsobovat obousměrnou reakci, ve které dojde k vytvoření chemické rovnováhy. Jestliže se tepelné zpracování používá samotné, vytvářejí se určité lehké produkty reakce z předchozích látek citlivých na znečištění, avšak jakmile jsou již jednou vytvořeny, mohou mít tendenci znovu se spojovat a znovu vytvářet původní molekulu. Proud plynu může z kapalné fáze odstranit lehké reakční produkty a vést reakci dále k jejímu dokončení. Nakonec, je-li je použit preferovaný plyn – pára – se předpokládá, že hydroxyly nebo vodík z páry zaplní určité nestabilní otevřené vazby a sníží mezní koncentraci nenasycených látek a nekompatibilních asfalténů (úloha nekompatibilních asfalténů při znečišťování olejů je podrobně probrána v patentovém spise US 4,762,797, na který je zde odkazováno), což rovněž může vést k dalšímu znečištění. Aby se těchto výhod dosáhlo není nutné předem destilovat složky lehkých olejů z oleje při parním stripování. Musejí být odstraněny pouze produkty parního rozkladu, čímž se umožní, aby byly cenné složky lehkého mazacího oleje plně vystaveny působení úpravy bránící tvoření usazenin a působení dechlorování, a aby zůstaly zachovány pro konečnou úpravu základního oleje.

Existuje také domněnka, že zpracování oleje v dechloračním reaktoru 30 trvajících pouhých několik minut přináší významné výhody. V současné době se však dává přednost mnohem delším časovým obdobím. Tříhodinová doba kontaktu dává vynikající výsledky při laboratorních zkouškách a je to v současné době nejvíce preferovaná doba kontaktu pro výrobní projekty.

Poměrně dlouhá průměrná doba kontaktu je zvláště žádoucí u jednotek s kontinuálním tokem, které se příliš neblíží pístovému toku, jak by byl normálně použit ve výrobním projektu jak je schematicky znázorněno na obr. 1. Je tomu tak proto, že minimální doba prodlení molekuly pohybující se poměrně přímo ze vstupu na výstup v dechloračním reaktoru 30 je považována za důležitý determinující člen tendence této molekuly usazovat se na povrchu recirkulačního výměníku tepla nebo výměníku tepla a vnitřních částech kolony souvisejících s destilačním zařízením za daným místem. Přiměřené minimální doby prodlení se snadno dosáhne v případě, že průměrná doba prodlení je poměrně delší. Preferovaná konstrukce dechloračního reaktoru 30 v konfiguraci s kontinuálním tokem je kompromisem mezi dosažením největší možné minimální doby prodlení pro danou průměrnou dobu prodlení pomocí víření, přepážek a jiných optimalizací konstrukce, jejichž cílem je přiblížit se pístovému toku od vstupu na výstup na straně jedné a udržováním vířivého toku ve všech souvisejících potrubích a výměnících tepla na straně druhé, aby se tím minimalizovalo usazování veškerých produktů rozkladu, který by zde mohly vzniknout.

Jelikož je zapotřebí doby prodlení, aby se dosáhlo výhod dechloračního reaktoru 30 spočívajících v tom, že se zabraňuje tvoření usazenin a provádí se dechlorace, a to nejlépe v podstatě u veškerého oleje po odvodnění a odloučení paliva a ne pouze u jeho těžších složek, dává se přednost tomu, aby se zajistily prostředky k zadržení podstatné části lehčích složek oleje, který by se jinak plynem a ohřevem stripoval do hlavové frakce. U laboratorní konfigurace, kde je jako plyn používána pára, bylo zjištěno jako uspokojivé umístit na dechlorační reaktor 30 krátkou náplňovou kolonu, u dvoulitrové nádoby bylo s dobrým účinkem použito výšky 20,3 cm, kterou by musely v podstatě projít všechny plyny a páry a potom nastavit teplotu přičky této kolony těsně nad bod varu vody pomocí pasivních (odstranění izolace) a aktivních (foukání stlačeného vzduchu) prostředků. Tím se umožní, aby pára vystupovala z nádoby v podstatě bez zábrany a současně se zajistí, aby lehčí složky oleje, které mají vyšší bod varu než voda, tam kondenzovaly a odtékaly zpět do nádoby.

Aby se dosáhlo podobných cílů u výrobního způsobu, dává se v současné době přednost tomu, aby dechlorační reaktor 30 byla tlaková nádoba nebo nádoby provozovaná do tlaků o hodnotě 175 – 1320 kPa a na ní byl uložen hlavový reaktor 60 nebo podobná krátká kolona, mající nejméně jedno teoretické patro, kterým

protéká pára. Dále se dává přednost tomu, aby hlavový reaktor 60 nebo kolona byly refluxovány chladnějším olejem. V této realizaci je zajištěn zpětný tok zpracovaným olejem z výstupu dechloračního reaktoru 30, jak je uvedeno tečkovanou čarou na obr. 1, a zchlazen nejlépe na teplotu mezi 149 °C až 260 °C v plášťovém a trubkovém výměníku tepla 61, který by měl také přispívat k ohřevu oleje dříve v průběhu tohoto postupu), dříve než je použit jako reflux.

U dechloračního reaktoru 30 mohou být použity vyšší tlaky nad 1320 kPa, existuje však nebezpečí, že dojde k polymerizaci oleje. Polymerizace je skutečně viditelně zřejmá při jistých protokolech nad 880 kPa. Mimo toho se v současné době neuvažuje, že by další náklady na vyšší tlak byl ekonomicky ospravedlněny tím malým množstvím dalšího oleje, který by tam mohl být zadržen.

Hlavová kolona 60 je citlivá na znečištění z reaktivních par vznikajících v dechloračním reaktoru 30 a preferuje se v něm použití jedné z několika konstrukcí s nízkým tvořením usazenin, které jsou dobře známé osobám vyškoleným v této technice, jako je mřížková náplň, teflonová náplň (maje přitom na paměti jeho teplotní omezení), tak zvané sprchové desky, nebo jednoduše jednu nebo více dolů směřujících rozstřikových trysek, přes které je čerpán chladnější refluxovaný olej, bez náplně nebo jiné vnitřní struktury.

Podle charakteristik zpracovávaného použitého oleje mohou plyny procházející hlavovou kolonou 60 zahrnovat materiální množství kyselých plynů jako je HCl, který je při kondenzaci vysoce korozivní, a proto se dává přednost tomu, aby proud páry procházející hlavovou kolonou 60 byl veden do barometrického směšovacího kondenzátoru 65, kde může být v podstatě okamžitě zchlazen na kondenzační teplotu uvedených kyselých plynů, přičemž chladicí recirkulační voda obsahuje pH neutralizující aminy. Nebo je možno použít jiných kondenzačních systémů odolných proti korozi, jako jsou fluoropolymerové nebo fluoropolymerem vyvložkované kondenzátory, nebo je možno použít podle charakteristik zpracovávaného použitého oleje tradiční kondenzátory. Za směšovacím kondenzátorem 65 může být kondenzovaný olej odloučen z kondenzované a recirkulační vody pomocí sedimentačního odlučovače nebo jiných tradičních prostředků.

Další následné zpracování je možno podle vhodnosti provádět na prouděch vody a oleje ze směšovacího kondenzátoru 65, podle toho, jako to bude vhodné. Je-li na příklad požadováno, aby byla použita jako zpracovatelský plyn pára, tak jak je to

preferováno, nadbytečná zchlazená recirkulující voda odpovídající zkondenzované páře, může být zpracována podle požadovaných standardů pro napájení kotle a použita jako přídatná voda do kotle, čímž se v podstatě vyloučí závislost provozního zařízení na vnější vodě a odpadu vody. Malé množství oleje procházející hlavovou kolonou 60, po odloučení z páry nebo z jiného plynu používaného v dechloračním reaktoru 30 přes uvedený barometrický směšovací kondenzátor 65 a jiné tradiční prostředky, je zpravidla vhodné pro prodej jako palivo, buď tak jak se nachází nebo po směšování. Má-li se však zmenšit objem oleje z přední frakce, nebo má-li být přední frakce ještě po další dobu zpracovávána, část kondenzovaných předních frakcí může být vrácena do hlavové kolony 60 jako přídatný reflux nebo přímo do dechloračního reaktoru 30. Provede-li se to, je samozřejmé, že hlavová kolona 60 musí být příslušně dimenzován pro další objemy materiálu, který bude přes hlavovou kolonu 60 procházet. Musí být rovněž zajištěn výstup, aby se umožnil konečný výtok oleje, který znovu neprochází hlavovou kolonou 60, i když primární výstup pro dechlorační reaktor 30 může dostačovat, je-li dechlorační reaktor 30 dostatečně promíchán. Mimo toho, nebo alternativně, všechny olej nebo pouze část oleje z hlavové frakce může být dále zpracována v malé speciální nádobě (není znázorněna na obrázku). Aby se dosáhlo požadovaného času prodlení pro složky lehkých olejů, může se v této nádobě použít i vyšších tlaků, nebo se může použít pouze tepelného zpracování bez plynu, což zpravidla zajišťuje upokojivý čisticí a dechlorační účinek pro složky lehkých olejů. Zjistili jsme, že složky lehkých olejů odloučené z hlavové frakce v dechloračním reaktoru 30 jsou méně náchylné k polymerizaci než hlavní část tohoto oleje, a mohou být, na příklad avšak neomezující se pouze na něj, uspokojivě dodatečně zpracovávány po dobu tří hodin a při tlaku 2650 kPa při teplotě 343 °C bez působení plynu. Jsou-li uvedené podmínky dodrženy, vytvoří se malé množství uhlíkatých částic, které mohou být snadno odloučeny řadou tradičních prostředků, jako je gravitační usazování ve speciální sběrné nádrži nebo vakuovým mžikovým odpařováním, když je produkt přední frakce prodáván jako palivo a zbytková frakce se spojuje s hlavním proudem oleje za dechloračním reaktorem 30 nebo později v průběhu procesu. Zpracování oleje z hlavové kolony se může dále podpořit kontaktem s plynem.

Po zpracování v dechloračním reaktoru 30 je výstupní olej v podstatě zcela zbaven chlóru, které je sdružen s chlorovanými parafíny a není schopen rychle vytvořit podstatné soudržné znečišťující usazeniny. Jako soudržné znečišťující

usazeniny jsou zde pro všechny možné účely definovány znečišťující usazeniny, které po mírném opláchnutí kapalinou stále pevně ulpívají na zahřátém povrchu. I když laboratorní zkoušky ukazují, že na povrchu o vysoké teplotě se může stále ještě usazovat u některých olejů volně přichycený, houbovitý materiál, je možno jej snadno odstranit lehkým průtokem kapaliny, jako je vířivý tok, který by se použil u všech výměníků tepla za daným místem a refluxní sprcha, které by se použilo na náplň kolony.

Olej za dechloračním reaktorem 30 je tedy vhodný k jakémukoli účelu, ke kterému může být použit dechlorovaný, vyčištěný olej, a to včetně přímého použití jako paliva, nebo celé řady tradičních postupů za daným místem. Zvláště je preferovaná destilace v náplňové vakuové koloně jako je destilační kolona 50, která preferuje použití páry a konvenčních prostředků jako je nástřikový reflux na každé náplňové lože, aby se spláchly dolů veškeré volně ulpělé usazeniny. Destilační kolona 50 by obvykle pracoval podle tradičních metod ohřevu a mechanismů, jako je výměník tepla 35 (který nejlépe tvoří součást pece 20 na spalování lehkého paliva, rozpouštědel a glykolu), aby se zvýšila jeho teplota na požadovanou teplotu vakuové destilace, pokud je zpracování v dechloračním reaktoru 30 samotném prováděno na vhodných teplotách vakuové destilace. Výměník tepla 35 používá nejvíce vířivého toku a jiných známých prostředků, jako je konvekční ohřev, při kterém plameny pece nepřímo ohřívají vzduch, který zase ohřívá vnější trubky pece, aby se snížily povrchové teploty a zabránilo se vzniku horkých míst, což by mohlo vést ke tvoření karbonu nebo tvoření usazenin i při zpracování oleje zpracovaného metodou podle tohoto vynálezu. Jak je všem kvalifikovaným osobám v tomto oboru známo. Výměník tepla 35 může pro část asfaltového toku z destilační kolony 50 vhodně zahrnovat prostředky pro převaření a recirkulaci.

Po provedení takovéto destilace, jak je všem kvalifikovaným osobám v tomto oboru známo, olej z hlavové frakce a z bočního odběru je téměř kompletně demetalizovaný a dechlorovaný a vyčištěný a je velmi vhodný k takovým účelům, ke kterým může být demetalizovaný destilovaný olej použit, včetně bezprostředního použití jako destilovaného paliva zbaveného popela, k podávání do kapalinové katalytické krakovací jednotky, nebo ke konečné úpravě frakce mazacího oleje, jako jednotka koncové hydrogenační rafinace, nebo jako základního oleje vhodného pro opětovné použití v mazadlech. vyráběných podle formule. Zvláště se dává přednost dokončování podílů destilovaného oleje v požadovaném rozsahu varu základního

mazacího oleji např. nad 343 °C atmosférického ekvivalentního bodu varu podle ASTM D-1160 do základního oleje pomocí postupu rozpouštědlové extrakce naší dosud projednávané patentové přihlášky, pořadové číslo 08/925,279, podané 8. září 1997.

V alternativním provedení z obr.2 způsobu podle vynálezu je olej přicházející do dechloračního reaktoru 30 z odvodňovací jednotky 10 podáván jako reflux do hlavové kolony 160 spíše než by byl vstřikován do recirkulační smyčky ohřívače. Refluxování v hlavové koloně 160 přicházejícím olejem eliminuje potřebu výměníku tepla 61 uvedeného na obr. 1, který je z obr. 2 vypuštěn, jelikož přicházející olej je zpravidla již chladnější než jsou teploty čistícího reaktoru. Navíc dechlorační reaktor 130 umožňuje více se přiblížit pístovému toku vzhledem ke snížené recyklaci oleje od výstupu ke vstupu. V této konfiguraci je však hlavová kolona 160 náchylná ke znečišťování, a to jak z přicházejícího nezpracovaného oleje, tak i z reaktivních par, které vystupují z dechloračního reaktoru 130. Z toho důvodu je obzvláště důležité, aby byla hlavová kolona 160 robustní konstrukce odolné proti znečišťování, jako jsou dolů nasměrované rozstřikovací trysky, přes které je čerpán přicházející olej, bez vnitřní konstrukce nebo volitelně se sprchovými deskami sestávající z materiálu odolného proti znečištění jako je např. titan.

U dalšího provedení zařízení k provádění způsobu podle vynálezu znázorněného na obr.3 je dechlorační reaktor zhotoven ze dvou nebo více nádob spojených vzájemně trubkami a je obsluhován společným čerpadlem a recirkulační smyčkou výměníku tepla. Na obrázku, je první nádoba 230A dechloračního reaktoru a druhá nádoba je označena 230B. Stejně jako provedení z obr. 2, i u provedení z obr. 3 je olej veden jako reflux do hlavové kolony 260. V této konfiguraci se preferuje hlavová kolona 260 s vnitřní konstrukcí 262, aby mohly přicházet páry jak z první nádoby 230A, tak i z druhé nádoby 230B, a aby se vedl veškerý přicházející olej a kondenzát do horní části první nádoby 230B. To umožňuje, aby se systém nádob 230A/230B účinněji přiblížil pístovému toku. Jestliže se na druhé straně použije zchlazený zpracovaný olej k tomu, aby zajistil reaktorový reflux v konfiguraci vícenásobného reaktoru tak jak je tomu v realizaci uvedené na obr. 1, k pístovému toku se více přiblížíme, jestliže vnitřní konstrukce hlavové kolony 260 povede veškerý kondenzát do posledního reaktoru v pořadí.

V případě, že jsou pro dechlorační reaktor použity vícenásobné za sebou jdoucí nádoby, může sloužit recirkulační smyčka 33 pouze pro počáteční nádobu

nebo nádoby a zbytek může v pasivní konfiguraci kvazi-pístového toku zajišťovat další dobu prodlení na odběrovém toku vedeném k dodatečnému zpracování za daným místem. Tato variace je uvedena na obr. 4. Zde je za druhou nádobou 230B uspořádáno další čerpadlo 231.

Pokud to bude požadováno, může být dechlorační reaktor zahrnující vícenásobné nádoby provozován při progresivně se zvyšujících teplotách z původního vstupu do konečného výstupu, to však vyžaduje pro každou nádobu samostatné čerpadlo a recirkulační smyčku výměníku tepla a domníváme se, že příslušné náklady v této době neomlouvá výhoda spočívající v dalším snížení znečištění.

Příklad

Následující příklad postupu podle způsobu znázorňuje určité aspekty tohoto vynálezu, které byl probírány výše. Je použit preferovaný plyn – pára a odvodnění a odstranění paliva je dosaženo souběžně s tepelným zpracováním a zpracováním párou.

Fáze 1

Při tomto postupu je jako dechlorační reaktor použita dvoulitrová trojhrdlá baňka s e šikmými hrdly. Postup je prováděn jako přetržitý. Pára je vyráběna v elektrickém ohříváku Sussman Model IMBA3, který je připojen k baňce spirálovou ocelovou trubicí, a přehřívána na 216 °C elektrickou ohřívací páskou navinutou kolem této ocelové trubky. Pára je zavedena do jednoho ze dvou bočních hrdel baňky přes skleněnou "provzdušňovací trubicí" s mnoha malými otvory uspořádanými kolem kuličky o průměru zhruba 1,3 cm na jejím vzdálenějším konci. Typ kuličky byl Ace Glass, katalogové číslo 5295-14, se zabroušeným skleněným spojem zajišťující plynotěsný uzávěr s hrdlem baňky a dimenzovaná tak, aby byl vzdálenější konec umístěn těsně nade dnem baňky. Ve zbývajícím bočním hrdle je teploměr umístěn uvnitř spojovacího adaptéru ze zabroušeného skla, aby se dosáhlo plynotěsného uzávěru, a dostatečně ponořený, tak aby kulička teploměru byla celá pod povrchem oleje, který je v baňce. Střední hrdlo obsahuje Hempelovu destilační kolonu o průměru 8,3cm , Ace Glass, katalogové číslo 6572-02, naplněnou destilační náplní z

nerezavějící oceli o průměru 0,4 cm 316 PRO-PACK a je vybaveno skleněnou destilační přičkou a teploměrem na přičce a plní Allihnův kondenzátor. Baňka je zahřívána horním a dolním elektrickým pláštěm, které jsou řízeny proměnným tyristorem.

Před konečnou montáží zařízení se do uvedené nádoby přidá 1000 až 1500 gramů použitého oleje, který se zde co nejrychleji zahřeje na 273,9 °C a na této teplotě se udržuje po dobu tří hodin, přičemž napájení parou se zahájí při teplotě 121,1 °C a bude se po celou dobu udržovat. Olej se potom zchladí foukáním vzduchu na vnější povrch nádoby a dekantuje, jakmile jeho teplota poklesne pod 148,9 °C.

Množství dodávané páry se nejeví jako kritické, i když zkoušky s větším zařízením ukazují, že disperze páry a velikost bublin mohou být velmi důležité. Ve dvoulitrové nádobě se dosáhlo stejně uspokojivých výsledků při přibližně 100 a přibližně 200 gramů na hodinu. Vyšší hodnoty byly rovněž uspokojivé, avšak měly nadměrnou spotřebu páry. Zde se očekává, jelikož u laboratorního zařízení velké množství použité páry prochází olejem aniž by s ním reagovalo, že u zařízení ve výrobním měřítku se prokáží fyzicky nižší množství páry v poměru k objemu oleje jako adekvátní vzhledem k delší době kontaktu s parou, která je zajišťována mnohem delším svislým sloupcem oleje ve výrobní nádobě.

Jelikož hlavním cílem tohoto způsobu je zpracovat olej tepelně a parou, spíše než jej předběžně destilovat, destilační teplota na přičce se v laboratorní konfiguraci udržuje nad 101,7 °C seřízením stupně izolace a proudu vzduchu na kolonu, takže, ačkoli nekondenzovaná pára a výparové krakovací a reakční produkty procházejí kolonou v podstatě bez jakékoli překážky, v podstatě všechen lehký olej refluxuje zpět do baňky a působí na něj celý cyklus zpracování. To způsobuje, že v podstatě celý obsah chlorovaných parafínů z oleje jakož i určité jiné chlorované produkty jsou dechlorovány a v podstatě umožňují, aby veškerý olej – pokud je to požadováno – byl spíše frakcionován v destilačním zařízení za daným místem, než aby byl nedokonale odloučen v dechloračním reaktoru s jeho malým hlavovým reaktorem nebo kolonou.

Menší obměny tohoto postupu s odlišným podáváním použitého oleje, zpravidla srovnatelné zařízení s objemy baňky až 17 litrů a odlišnosti v poměru toku páry k

objemu oleje, o kterých se domníváme, že jsou bezvýznamné, poskytly následující výsledky zkoušek znečištění zpracovávaného oleje. Tendence zpracovávaného oleje ke znečištění se měřila na testeru tepelného znečištění Alcor při teplotě trubice 398,9 °C), při rychlosti průtoku jeden cm³ a v průběhu tříhodinového zkušebního cyklu. Zkušebním zařízením tepelného znečištění bylo upravené zkušební zařízení Alcor Jet Fuel Oxidation Tester, které je popsáno v ASTM sv. 50 D-3241 a měří zvýšení hmotnosti trubice – po provedení stanoveného zkušebního cyklu – při kterém je kapalina čerpána stejnou rychlostí přes ohřátou trubici udržovanou na stejnoměrné teplotě a trubice je potom ochlazena a ručně propláchnuta heptanem. Změna teploty kapaliny při odchodu ze zkušební buňky se rovněž měří a poskytuje indikaci změny účinnosti přenosu tepla v průběhu uvedené zkoušky. Jelikož je průtočné množství velmi malé a před měřením teploty se žádný proplach neprovádí, měření teploty měří kombinovaný účinek obou soudržných a lehce přilnavých usazenin. Provedení zkoušky nabízí firma Alcor Petroleum Instruments, a někdy je nazývána firmou Alcor jako "Antifoulant test using the Alcor HLPS" (Zkouška odolnosti proti tvorbě usazenin za použití Alcor HLPS). Teplota 394 °C byla vybrána z toho důvodu, že je značně vyšší než jsou teplotní hladiny, u nichž se předpokládá, že dochází ke karbonizaci a znečišťování použitých olejů. Navíc, oleje, které netvoří usazeniny při takovýchto teplotách, by měly být snadno kompatibilní s destilací v destilační koloně po toku dolů při mírných podtlacích v pásmech mžikové destilace v rozsahu 10 až 100 mm Hg, jak tomu je v náplňové koloně s parním pohonem. Kvalifikovaní pracovníci v tomto oboru okamžitě zjistí, že takovýto destilační přístroj skýtá celou řadu výhod při destilaci ve výrobním měřítku olejů ve třídě mazacích olejů, není-li signifikantním faktorem znečišťování.

Účinnost tohoto postupu při snižování znečišťování v určitém spektru použitých olejů je znázorněno následujícím srovnáním:

<u>Vzorek</u>	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>		<u>Zkouška tepelného znečištění Delta T (°C)</u>	
	<u>Nezpracovaný olej¹</u>	<u>Vyčištěný olej</u>	<u>Nezpracovaný olej¹</u>	<u>Vyčištěný olej</u>
Kliková skříň Olej čís. 1	154,6 mg ²	0,1 mg	43,3 °C	-16,1 °C
Kliková skříň Olej čís. 2	65,7 mg	0,3 mg	12,7 °C	-16,7 °C
Kliková skříň Olej čís. 3	152,6 mg	0,3 mg	12,7 °C	-16,7 °C
Kovoobráběcí olej čís. 1	82,4 mg	0,2 mg	57,2 °C	-1,1 °C
Kovoobráběcí olej čís. 2	65,4 mg	0,1 mg	14,4 °C	-15,0 °C
Kovoobráběcí olej čís. 3	62,3 mg	0,1 mg	52,8 °C	20,0 °C

¹ Nezpracované oleje nebyly zpracovány podle způsobu čištění a dechlorace podle tohoto vynálezu, mohly však být předem odvodněny.

² Zkoušeno při teplotě trubice 285 °C s komerčně dostupnými chemickými přípravky proti tvorbě usazenin.

Aby se dále podepřelo tvrzení, že značný pokles teploty u kovoobráběcího oleje čís. 3, dokonce i po zpracování, byl způsoben volně ulpěnými usazeninami, které by nevedly k signifikantním potížím při výrobních operacích, byly opakovány předchozí a následné zkoušky kovoobráběcího oleje čís. 3 s komerčními chemickými přípravky proti tvoření usazenin. Nejdříve byla před zkouškou trubice předem upravena 3 cm³ za minutu roztoku 2500 dílů na milion chemických přípravků Nalco /Exxon EC5425A, což je přípravek proti usazeninám s aktivním povrchem skládající se z alkylfosfátových solí, po dobu jedné hodiny při teplotě (340 °C). Potom se přidalo 50 dílů na milion chemického přípravku Nalco / Exxon EC5425A a 150 dílů na milion chemického přípravku Nalco / Exxon 94BU260, glykoléter a polyolefinesterový dispergační prostředek do dvou vzorků před jejich testováním na předem upravených trubicích. Výsledky jsou uvedeny níže:

Tříhodinová zkouška tepelného znečištění při teplotě trubice 398 °C a při průtoku 1 cm³ za minutu

<u>Vzorek</u>	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>		<u>Zkouška tepelného znečištění Delta T (°C)</u>	
	<u>Nezpracovaný olej³</u>	<u>Vyčištěný olej</u>	<u>Nezpracovaný olej³</u>	<u>Vyčištěný olej</u>
Kovoobráběcí olej čís. 3	15,3 mg	0,1 mg	82,2 °C ⁴	-8,3- -6,7 °C ⁵

³ Nezpracované oleje nebyly zpracovány podle způsobu čištění a dechlorování, který je předmětem tohoto vynálezu, nýbrž byly předem zbaveny vody a chemicky upraveny komerčními přípravky proti usazeninám, tak jak byly probrány výše.

⁴ Vyšší než s chemikáliemi proti usazeninám.

⁵ Rozsah při jednotlivých opakováních zkoušky. Přírůstek hmotnosti trubice byl 0,1 mg pro obě opakování.

Zbývající pokles teploty o 17 až 20 °C, ke kterému ještě dojde, bude pravděpodobně znamenat další pokles na zanedbatelné úrovni ve výrobním prostředí s vířivým tokem vzhledem ke skutečné nepřítomnosti soudržných usazenin, které zůstávají po proplachu heptanem.

Vzájemně propojený účinek souběžné tepelné úpravy a úpravy plynem je znázorněn v následujícím srovnání s účinkem samotné tříhodinové tepelné úpravy proti usazeninám při teplotě 2747 °C.

Tříhodinová zkouška tepelného znečištění při teplotě trubice 398 °C a při průtoku
1cm³ za minutu

Vzorek	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>		<u>Zkouška tepelného znečištění Delta T (°C)</u>	
	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>
Kliková skříň Olej čís. 1	3,1 mg	0,1 mg	11,1 °C	-16,1 °C
Kliková skříň Olej čís. 4	13,4 mg	0,5 mg ⁶	15,6 °C	14,4 °C

⁶ Průběh tepelné úpravy a úpravy plynem oleje z klikové skříňe čís. 4 byl přerušen před dokončením v důsledku poruchy zařízení, nicméně však znamenala zřejmé zlepšení ve srovnání s tradiční tepelnou úpravou, které bylo zjištěno na základě přírůstku hmotnosti trubice.

S cílem poskytnout další referenční bod při nízkých teplotách byl jiný vzorek alternativně zkoušen tepelnou úpravou po dobu 1,5 hodiny nebo po dobu 1,5 hodiny tepelnou úpravou a úpravou plynem při 218 °C před tím, než byl zkoušen v jednotce Alcor při teplotě trubice 288 °C). Navíc byly trubice Alcor ošetřeny předem přípravkem EC 5425A a do olejů se přidaly přípravky EC5425A i 94BU260 proti usazeninám, přičemž bylo použito těch stejných množství a stejných postupů, jak byly probírány výše ve spojení s kovoobráběcím olejem čís. 3:

Tříhodinová zkouška tepelného znečištění při teplotě trubice 288 °C) a průtokem
1cm³ za minutu

Vzorek	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>		<u>Zkouška tepelného znečištění Delta T (°C)</u>	
	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>
Kovoobráběcí Olej čís. 4	8,0 mg	0,9 mg	-7,2 °C	5,0 °C

Uvedená srovnání co se týče přírůstku hmotnosti trubice indukujícího soudržné usazeniny, které se výplachem snadno neuvolní, ukazují výrazně ve prospěch postupu podle tohoto vynálezu a jsou pozoruhodné vzhledem ke skutečnosti, že tepelná úprava samotná je v současné době nejlepším způsobem uváděným s menšími obměnami v patentech spojených států jako US 5,447,628, 5,306,419 a 4,512,878.

Zjistili jsme, že ostatní vzorky mohou být odpovídajícím způsobem vyčištěny samotným tepelným zpracováním při teplotě 274 °C) v trvání tři hodin. V takových případech představený způsob podle tohoto vynálezu dává zcela srovnatelné výsledky:

Tříhodinová zkouška tepelného znečištění při teplotě trubice 399 °C a při průtoku 1cm³ za minutu

<u>Vzorek</u>	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>		<u>Zkouška tepelného znečištění Delta T (°C)</u>	
	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>	<u>Pouze tepelná úprava</u>	<u>Tepelné úprava a úprava plynem</u>
Kliková skříň Olej čís. 2	0,3 mg	0,3 mg	-15,0 °C	-15,0 °C

Kombinace chemické úpravy diamonium-fosfátem (DAP) s následnou tepelnou úpravou, tak jak je navrhována v patentech Spojených států US 4,247,389, 4,381,992 a 4,420,389 rovněž vykazala mnohem horší výsledky na jednom vzorku zkoušeném na typickou reakci na tento způsob vzhledem k přírůstku hmotnosti trubice :

Tříhodinová zkouška tepelného znečištění při teplotě trubice 288 °C) a průtokem 1cm³ za minutu

<u>Vzorek</u>	<u>Přírůstek hmotnosti trubice při zkoušce tepelného znečištění</u>	<u>Zkouška tepelného znečištění</u>
	<u>Delta T (°C)</u>	
	<u>DAP a tepelná úprava</u>	<u>DAP a tepelná úprava</u>
Klíková skříň Olej čís. 5	5,6 mg	-8,3 °C

Způsob podle tohoto vynálezu je stejně úspěšný při snižování obsahu chlóru, a to zvláště obsahu chlóru pocházejícího z chlórovaných parafínů. Je zvláště pozoruhodné, že ke snížení obsahu chlóru dochází souběžně s výhodami tohoto vynálezu spočívajícími v potlačení tvorby usazenin. Jako několika vzorků zpracovaných podle tohoto vynálezu bylo použito použitých kovoobráběcích olejů s vysokým obsahem chlórovaných parafínů:

<u>Vzorek</u>	<u>Dílů na milion chlóru před úpravou</u>	<u>Dílů na milion chlóru po úpravě</u>	<u>% snížení</u>
Kovoobráběcí Olej čís. 1	8800 dílů na milion	500 dílů na milion	94,3 %
Kovoobráběcí Olej čís. 2	5200 dílů na milion	300 dílů na milion	94,2 %
Kovoobráběcí Olej čís. 3	8900 dílů na milion	300 dílů na milion	96,6 %

Chlór odstraněný z použitých olejů zřejmě vyvíjí hlavovou frakci v podstatě jako HCl. Při několika opakováních tohoto postupu byl použit laboratorní směšovací kondenzační přístroj, ve kterém byla chladicí a neutralizační voda recirkulována pomocí čerpadla, aby kondenzovala a neutralizovala hlavové páry. V uvedeném přístroji se sledovalo pH chladicí a neutralizační vody, aby se zjistilo, kdy se v hlavové frakci vyvíjí HCl. Na základě těchto opakování se jeví, že v podstatě veškerý chlór vyvinutý jako HCl byl vyvinut během doby patnácti (15) minut poté, co bylo dosaženo teploty pro efektivní dechlorační úpravu, a že k podstatnému vývinu došlo v průběhu několika minut. Pokud tedy dechlorace oleje sleduje postup čištění (a domníváme, že tomu tak je), k podstatnému očištění zřejmě došlo podobným způsobem během několika minut kontaktu s plynem.

Fáze 2: Vakuová destilace

Při několika opakováních výše uvedeného postupu se obsah dvoulitrové baňky nechal po fázi jedna vychladit pod $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pouze z důvodu, aby nebyl vystaven působení atmosféry při oxidačních teplotách, což je operace, která není v uzavřeném systému požadována) a nalil se do pětilitrové baňky pro vakuovou destilaci a byl destilován při vakuu pod tlakem přibližně 1 mm Hg přes kolonu o délce 48 cm a o průměru 5 cm naplněnou porcelánovými 6 mm Berlovými sedélky a izolovanou několika vrstvami vysoce trvanlivé hliníkové fólie. Ohřev se prováděl přes horní a dolní elektrický plášť přiložený na destilační baňku a ovládaný regulační transformátorem, aby se udržoval tlak v baňce pod hodnotou 20 mm Hg a tudíž se tak předem zamezí možnosti zaplavení kolony. Olej destilovaný pod rozsahem destilace základního oleje až do $343\text{ }^{\circ}\text{C}$ atmosférického ekvivalentu (nebo až do $148,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ při tlaku 1 mm Hg) byl odebrán a dán stranou a namontovala se nová sběrná baňka, přičemž se dával pozor na to, aby se udrželo vakuum, aby olej nebyl poškozen kyslíkem. Destilace pokračovala dále, dokud nedosáhla teploty baňky $366\text{ }^{\circ}\text{C}$ (značně nad teplotami, o kterých se domnívalo, že způsobují nežádoucí krakování použitého oleje) a v tomto bodě teplota na přičce dosáhla $449\text{ }^{\circ}\text{C}$ atmosférického ekvivalentu $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ při tlaku 1 mm). Vyšší maximální atmosférickou ekvivalentní destilační teplotu je možno očekávat u výrobní vakuové jednotky, který by normálně pracovala kontinuálním způsobem s parním pohonem. Destilační předloha obsahující destilát základního mazacího oleje byla potom demontována k provedení zkoušek.

Během tohoto postupu nebylo žádné znečištění zkušebního destilačního přístroje zjištěno, a to ani při následných opakováních podle podobného protokolu, při kterých bylo použito obecně srovnatelného zařízení a vysunuté kovové destilační náplně ($0,61\text{ cm}$) PRO-PAK. Charakteristiky destilátu odpovídaly odpopelovanému palivu vysoké kvality, které se blížilo oleji čís. 2, avšak s vyšší viskozitou, a ihned nebo po menším promíšení byl vhodný pro mnoho trhů s topnou naftou a motorovou naftou, jakož i jako skvělý materiál pro zařízení koncové hydrogenační rafinace nebo pro jinou konečnou úpravu základního oleje jako je postup rozpouštědlové extrakce, který je popsán v naší dosud projednávané patentové přihlášce, pořadové číslo 08/925,279, podané 8. září 1997.

PATENTOVÉ NÁROKY

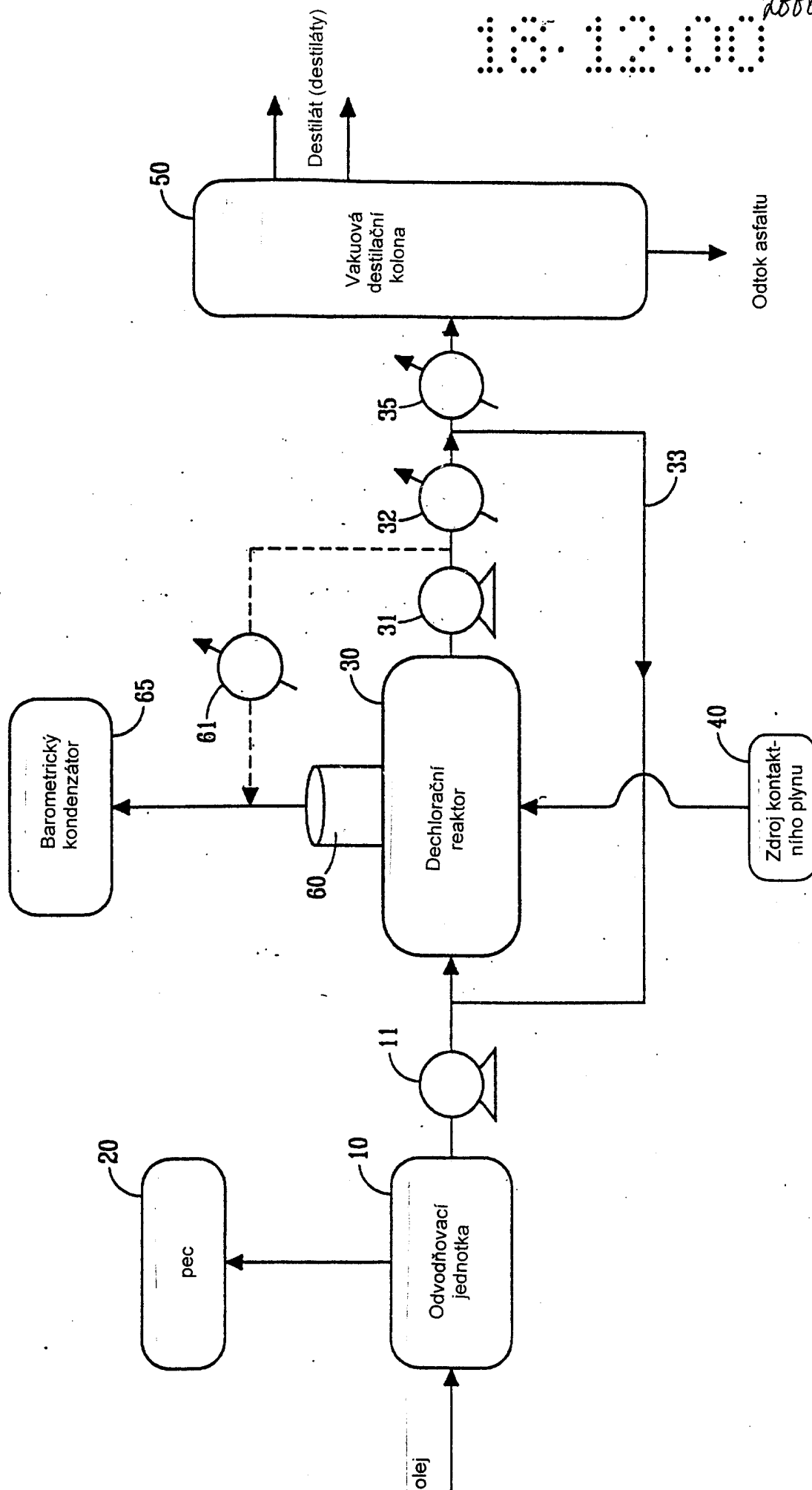
1. Způsob čištění oleje **vyznačující se tím, že** při ohřevu se olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než několik minut a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to před uvedenou operací ohřevu odstranění v podstatě veškeré vody a lehkého paliva majícího bod varu pod 148,9 °C při atmosférickém tlaku a zároveň i části přítomného rozpouštědla a glykolu.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** uvedené odstranění se provádí destilačním postupem podstatná část uvedené vody, lehkého paliva, rozpouštědel a glykolů se spálí za účelem znovuzískání energie bez kondenzace.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to vakuovou destilaci alespoň části oleje po uvedené kontaktní operaci ve vakuové koloně, aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím, že** při vakuové destilaci destiluje alespoň část oleje aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek a během uvedené vakuové destilace se parciální tlak uvedeného oleje sníží pod jeho absolutní tlak.
6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to dokončení části nejméně jedné uvedené frakce destilátu na základní olej za použití postupu rozpouštědlové extrakce.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to rozbíjení bublin v uvedeném množství oleje z uvedené operace kontaktu s plynem.

8. Způsob čištění oleje podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** při ohřevu se olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než několik minut a to ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.
9. Způsob čištění oleje podle nároku 8, **vyznačující se tím, že** zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem opět ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech.
10. Způsob čištění oleje podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** při ohřevu se olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než 15 minut a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.
11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to před uvedenou operací ohřevu odstranění v podstatě veškeré vody a lehkého paliva majícího bod varu pod 148,9 °C při atmosférickém tlaku a zároveň i části přítomného rozpouštědla a glykolu.
12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** uvedené odstranění se provádí destilačním postupem podstatná část uvedené vody, lehkého paliva, rozpouštědel a glykolů se spálí za účelem znovuzískání energie bez kondenzace.
13. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to vakuovou destilaci alespoň části oleje po uvedené kontaktní operaci ve vakuové koloně, aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a těžší zbytek.
14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím, že** při vakuové destilaci destiluje alespoň část oleje aby se vytvořila nejméně jedna destilační frakce a

těžší zbytek a během uvedené vakuové destilace se parciální tlak uvedeného oleje sníží pod jeho absolutní tlak.

15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to dokončení části nejméně jedné uvedené frakce destilátu na základní olej za použití postupu rozpouštědlové extrakce.
16. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** zahrnuje další operaci a to rozbíjení bublin v uvedeném množství oleje z uvedené operace kontaktu s plynem.
17. Způsob čištění oleje podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** při ohřevu se olej přivede na teplotu v rozsahu od 204 °C až 367 °C, načež se teplota udržuje v uvedeném teplotním rozsahu po dobu prodlení ne kratší než 15 minut a to ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech a zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem.
18. Způsob čištění oleje podle nároku 10, **vyznačující se tím, že** zahřátý olej se uvede během uvedené doby prodlení do kontaktu s neokysličeným plynem ve dvou za sebou uspořádaných reaktorech.

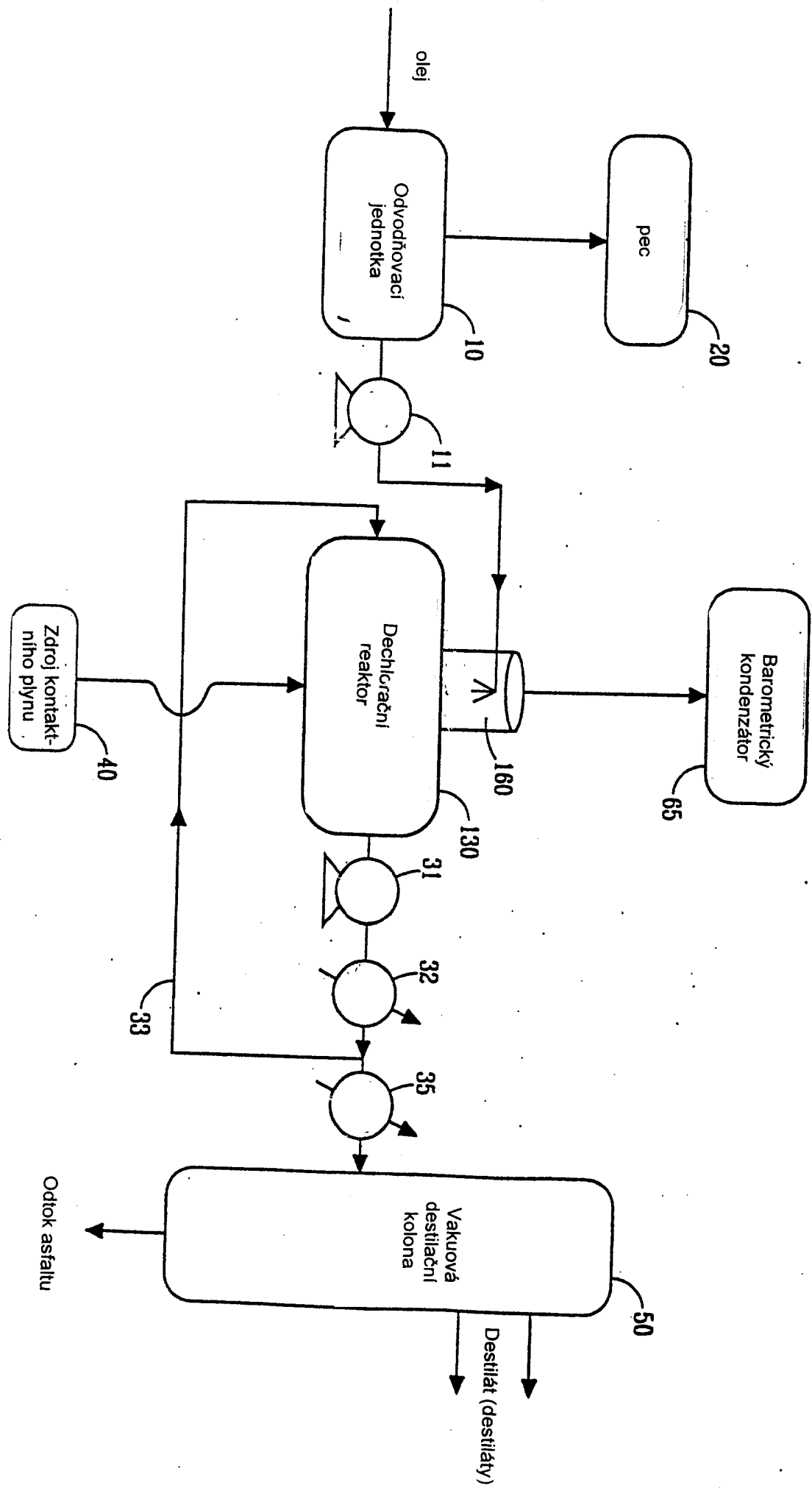
Obr.1



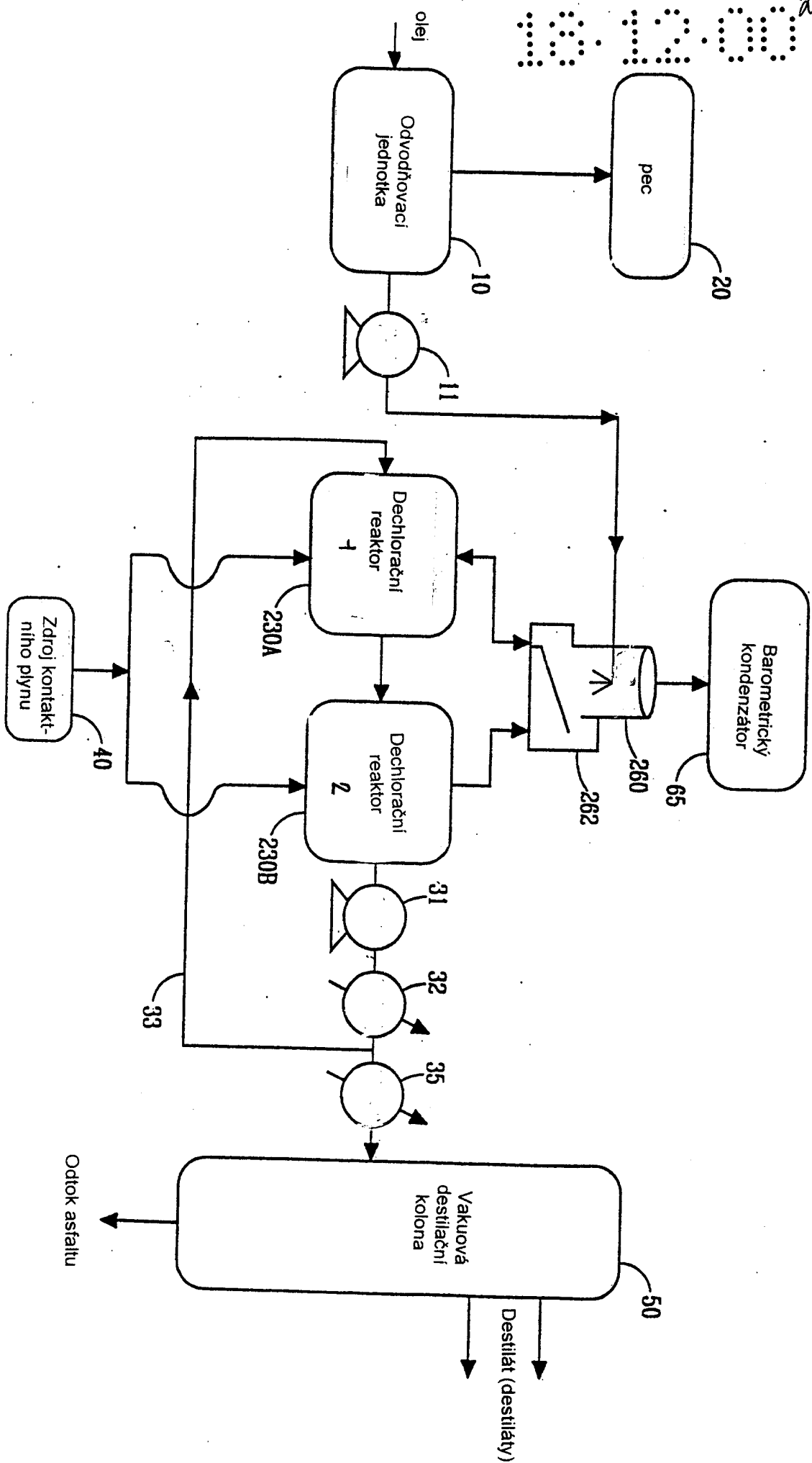
18.12.00

2000-3932

Obr.2



Obr.3



0010

2000-3932

Obr.4

