



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 141 181 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

11.02.2004 Patentblatt 2004/07

(21) Anmeldenummer: 99971836.4

(22) Anmeldetag: 11.11.1999

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C10M 175/00, A62D 3/00

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP1999/008667

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 2000/027957 (18.05.2000 Gazette 2000/20)

### (54) VERFAHREN ZUR WIEDERAUFLARBEITUNG VON ALTÖLEN

METHOD FOR REPROCESSING WASTE OILS

PROCEDE DE RETRAITEMENT D'HUILES USEES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

(30) Priorität: 11.11.1998 DE 19852007

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(73) Patentinhaber: Mineralöl-Raffinerie Dollbergen  
GmbH  
31311 Uetze-Dollbergen (DE)

(72) Erfinder:

- PÖHLER, Joachim  
D-31311 Uetze-Dollbergen (DE)
- MÖDLER, Michael  
D-38351 Helmstedt (DE)
- BRUHNKE, Detlev  
D-38114 Braunschweig (DE)

• HINDENBERG, Holger  
D-31303 Burgdorf-Ehlershausen (DE)

(74) Vertreter:  
Hagemann, Heinrich, Dr.rer.nat., Dipl.-Chem. et  
al  
Meissner, Bolte & Partner  
Postfach 86 03 29  
81630 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 109 366	WO-A-99/13033
US-A- 4 021 333	US-A- 4 328 092
US-A- 4 360 420	US-A- 4 941 967
US-A- 5 045 179	US-A- 5 759 385

#### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 141 181 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen durch Destillations- und Extraktionsverfahren, die mit dem Verfahren erhältlichen Grundöle und deren Verwendung.

5 **[0002]** Die Entsorgung von Abfallprodukten spielt heutzutage eine zunehmend wichtige Rolle, insbesondere die Beseitigung von Umweltschadstoffen, wie halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und dergleichen. Diese stellen akute und latente Gefährdungen für die menschliche Gesundheit und weitere Umweltschutzgüter, wie Wasser, Boden, Luft, Pflanzen und Tiere dar. Zur Beurteilung der tatsächlichen Gefährdungspotentiale müssen stoffliche Zusammensetzungen und deren Konzentrationen untersucht und bewertet werden. Diese Informationen dienen als Grundlage für Art und Umfang der zu ergreifenden Entsorgungsmaßnahmen.

10 **[0003]** Von großem Interesse ist hierbei die Entsorgung von mit Schadstoffen belasteten Produkten, die in größeren Mengen anfallen, wie beispielsweise Altöle. Die Entsorgung kann sowohl durch Beseitigung der belasteten Produkte als auch durch deren Verwertung durchgeführt werden, wobei die Verwertung grundsätzlich zu bevorzugen ist. Eine Verwertung ist im allgemeinen auf zwei Wegen möglich: Das Produkt kann stofflich verwertet, d.h. wiederaufgearbeitet werden, oder es kann als Brennstoff energetisch verwertet werden. Hierbei müssen bestimmte Kriterien eingehalten werden, die vom Produkt und der jeweiligen Schadstoffbelastung abhängen.

15 **[0004]** Beispielsweise unterliegen Altöle der sogenannten Altölverordnung (AltölIV) vom 27.10.1987, welche die Aufarbeitung, Erfassung, Kennzeichnung, Sammlung und Entsorgung von Altöl regelt. Wiederaufzuarbeitende Altöle dürfen in der Regel einen maximalen Wert von 20 ppm polychlorierte Biphenyle (PCB) und einen Gesamthalogengehalt von 0,2 % nicht überschreiten. Ausnahmen sind aber in Abhängigkeit vom gewählten Aufarbeitungsverfahren durchaus möglich.

20 **[0005]** Es sind einige Verfahren zur Aufarbeitung von Ältölen bzw. Gebrauchölen im Stand der Technik bekannt. So beschreibt beispielsweise die US-A-4 360 420 ein Verfahren zum Aufarbeiten von Altölen, das einen herkömmlichen Destillationsschritt und mindestens einen Dünnschichtdestillationsschritt sowie einen Extraktionsschritt mit Tetrahydrofurfurylalkohol umfasst, um Verunreinigungen im Altöl zu beseitigen. Als weiteres Beispiel beschreibt das US Patent 4 021 333 aus dem Jahr 1977 ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Alt- bzw. Gebrauchölen, das die folgenden Schritte aufweist:

- 30 A) Destillieren des Öls zur Entfernung einer Vorfraktion mit einer Viskosität im wesentlichen unterhalb der von Schmieröl und einem Flammkugelpunkt, bestimmt nach dem Tagoder Pensky-Marcens-Verfahren, unterhalb von 121°C;  
 B) Fortführen der Destillation zur Gewinnung eines Destillats mit im wesentlichen der Viskosität von Schmieröl;  
 C) Extrahieren von Verunreinigungen aus dem Destillat von Schritt B) mit einem organischen, flüssigen Extraktionsmittel, das im wesentlichen unmischbar mit dem Destillat ist und  
 D) Abtrennen des organischen Lösungsmittels und der darin gelösten Verunreinigungen vom Destillat.

35 **[0006]** Als organische Extraktionsmittel sind insbesondere genannt: Ethanol, Diacetonalkohol, Ethylenglykolmono(niederalkyl)ether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmono(niederalkyl)ether, o-Chlorphenol, Furfural, Aceton, Ameisensäure, 4-Butyrolacton, Niederalkylester von niederen Mono- und Dicarbonsäuren, Dimethylformamid, 2-Pyrrolidon und N-(Niederalkyl)-2-pyrrolidone, Epichlorhydrin, Dioxan, Morpholin, Niederalkyl- und Amino(niederalkyl)morpholine, Benzonitril und Di-(niederalkyl)sulphoxide und - phosphonate. Bevorzugte Extraktionsmittel sind Ethylenglykolmonomethylether, Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon. Ferner werden im Extraktionsschritt C) 20 bis 50 Gew.-Teile Extraktionsmittel auf 100 Gew.-Teile an erhaltenem Destillat aus Schritt B) verwendet.

40 **[0007]** Die Destillation soll hierbei ohne Fraktionierkolonne oder ähnliche Einrichtung durchgeführt werden. Optional können in einem vorgesetzten Schritt störende Bestandteile durch ein Verdünnungsmittel in Form eines organischen Lösungsmittels entfernt werden, dem zusätzlich ein Erwärmen des Altöls mit einer wäßrigen, stark alkalischen Lösung vorausgehen kann. Dieses Verfahren führt jedoch nicht stets zu befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich der Qualität der aufgearbeiteten Öle, die nach der Aufarbeitung nach wie vor zu hohe Belastungen an Schadstoffen zeigen.

45 **[0008]** Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, daß die gewonnenen Grundöle eine möglichst niedrige Belastung an Schadstoffen, wie Aromaten und speziell polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, besitzen. Ferner sollte die Verfahrensführung und die möglichen Ausgangsmaterialien flexibel gestaltbar sein. Gleichzeitig sollten bei dem Wiederaufarbeitungsverfahren trotz hoher Qualität der zu erhaltenen Grundöle gute Ausbeuten erreicht werden.

50 **[0009]** Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen und Erzeugung hochwertiger Grundöle, umfassend die folgenden Schritte:

- 55 A) Destillieren des Altöles zur Entfernung leichtsiedender organischer Fraktionen sowie Trocknen des Altöles durch Entfernen von Wasser, wobei das wieder aufzuarbeitende Altöl mit konzentrierter wässriger Kalilauge als Reagenz behandelt wird und die Lauge bei der Destillation hinzugegeben wird;

**B)** Destillieren des nach Schritt A) erhaltenen Altöles unter Vakuum zur Abtrennung von Heizöl- und Dieselfraktionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C;

**C)** Schonendes Destillieren des Destillationsrückstandes aus Schritt B) mittels Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum zur Erhaltung einer Schmierölfaktion mit einem üblichen Viskositätsbereich, die je nach Bedarf durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, in Siedeschnitte unterschiedlicher Viskositätslagen aufgetrennt werden kann;

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

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

**[0010]** Unter dem Begriff "Altöl" soll in der vorliegenden Erfindung jeder gebrauchte halbflüssige oder flüssige Stoff verstanden werden, der ganz oder teilweise aus Mineralöl oder synthetischen Ölen aufgebaut ist, sowie jeder ölhaltige Rückstand, als auch Wasser-Öl-Gemische oder dergleichen. Eingesetzt werden können somit sämtliche zur Wiederaufarbeitung zu Schmierölen geeignete Altöle, insbesondere gebrauchte Verbrennungsmotoren- und Getriebeöle, mineralische Maschinen-, Turbinen- und Hydrauliköle, einschließlich ihrer synthetischen und halbsynthetischen Bestandteile auf mineralischer Kohlenwasserstoff-Basis.

**[0011]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Wiederaufarbeitung dieser Altöle wird nachfolgend im einzelnen beschrieben:

**[0012]** In einem ersten Schritt **A**) werden Wasseranteile sowie Anteile an niedrigsiedenden Komponenten, wie Benzin- oder Lösungsmittelfaktionen, abdestilliert. Dies geschieht vorzugsweise bei Normaldruck oder unter leichtem Vakuum (bis etwa 600 mbar) bei einer Temperatur von etwa 140 bis 150°C.

**[0013]** Erfindungsgemäß wird eine konzentrierte, wässrige Kalilauge eingesetzt. Der Einsatz erfolgt bereits in dieser ersten Stufe, um bei den nachfolgenden Desidillationsschritten die Vakuumerzeugung nicht zusätzlich mit dem abzutrennenden Wasser aus der Kalilauge zu belasten. Vorzugsweise ist die Kalilauge hochkonzentriert, insbesondere etwa 5 bis 50%ig.

**[0014]** Gleichzeitig erhält man hierbei durch den im ersten Schritt **A**) durchgeführten Entwässerungsprozeß die Aufkonzentration des Kaliumhydroxid als sehr homogen verteiltes, sehr konzentriertes und damit sehr effektiv wirkendes Reagenz zur Bindung saurer Bestandteile im eingesetzten Altöl, einschließlich einer weitgehenden Entmetallisierung der eingesetzten Altöle. Des weiteren ergibt sich durch den Einsatz von Kalilauge durch die sich bildenden spezifischen "Seifen" ein besonders fließfähiger und homogener Destillationsrückstand in der nachfolgend beschriebenen Dünnschichtverdampfung in Schritt **C**). Demgegenüber neigen andere Alkalien, wie beispielsweise die in der US-PS-4 021 333 beschriebenen Natriumverbindungen, zu Ausfällungen und Verklumpungen, die den weiteren Verfahrensablauf beträchtlich stören. Durch den Einsatz von Kalilauge kann die Reinheit der Schmieröldestillate noch verbessert werden, und bei der anschließenden Extraktion werden weitere Vorteile hinsichtlich der Verfahrensweise und chemischen Wirkung erzielt. Außerdem kann durch diese Art der alkalischen Behandlung ein weiterer Schritt zur mechanischen Abscheidung von festen Ausfällungen entfallen.

**[0015]** Nach dem Abtrennen von Wasser und Lösungsmitteln werden enthaltene Heizöl- und Dieselfraktionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C in Schritt **B**) durch Destillation im Vakuum aus dem Altöl entfernt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird einer schonenden Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum nach Schritt **C**) unterzogen, bei dem die eigentliche Schmierölfaktion erhalten wird. Zur Erzielung gewünschter Viskositätslagen läßt sich diese anschließend nochmals fraktionieren.

**[0016]** Der Rückstand aus der Dünnschichtverdampfung (Bodenprodukt) enthält noch hochviskose und sehr wertvolle Schmierölbestandteile, die sich in Schritt **D**) durch eine schonende Destillation, wie eine nachgeschaltete 2. Dünnschichtverdampfung - bei entsprechend höheren Destillationstemperaturen bzw. niedrigerem Druck - gewinnen und ebenso gegebenenfalls fraktionieren lassen. Selbstverständlich ist Schritt **D**) nicht immer notwendig, aber verbessert bei Anwendung die Ausbeute an Grundölen und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

**[0017]** Die aus den vorab beschriebenen Dünnschichtverdampfungs- und gegebenenfalls Fraktionierungsschritten erzeugten Schmierölfaktionen (Schritte **C**) und **D**)) werden anschließend mit N-Methyl-2-pyrrolidon (nachfolgend bezeichnet als NMP) extrahiert, wobei qualitativ sehr hochwertige Grundöle für die Schmierstoffherstellung erhalten werden. Als alternatives Extraktionsmittel hat sich unter gleichen Bedingungen und mit vergleichbaren Ergebnissen wie

für die Extraktion mit NMP N-Formylmorpholin (nachfolgend bezeichnet als NMF) als besonders geeignet erwiesen. Selbstverständlich können die Schmieröle bzw. Fraktionen aus Schritt **C** und **D**) einzeln weiterverarbeitet werden oder auch teilweise zusammengegeben und dann erst weiterverarbeitet werden.

**[0018]** Die Extraktion kann hierbei bevorzugt in einer Kolonne (Siebboden, Füllkörper) durchgeführt werden. Vorgezugsweise wird im Gegenstromverfahren gearbeitet. Der Einsatz von Füllkörpern weist hierbei eine höhere Robustheit hinsichtlich der Verfahrensführung sowie Vorteile bezüglich der möglichen Durchsätze (Volumenströme) und der Extraktionsmittelverteilung von NMP bzw. NMF im Öl auf. Das NMP/Öl- bzw. NMF/Öl-Verhältnis beträgt je nach Anforderung an die Qualitäten der herzustellenden Grundöle zwischen 0.5 und 2.0 (v/v).

**[0019]** Im Gegensatz zur üblichen Praxis hat sich überraschenderweise die Verwendung von NMP und/oder NMF als kontinuierliche Phase als nachteilig erwiesen, da sich hierbei in der Kolonne sehr schnell instabile Verhältnisse einstellen. Das Extraktionsmittel ist daher als disperse Phase zu wählen.

**[0020]** Grundsätzlich lässt sich die Extraktion im Temperaturbereich von etwa 20 bis 90°C durchführen. Möglich ist die Verfahrensweise mit Anwendung eines Temperaturgradienten in der Kolonne. Idealerweise betragen die Temperaturen hierbei etwa 50 bis 90°C am Kolonnenkopf (Ablauf Raffinat) und etwa 10 bis 50°C am Kolonnenboden (Extraktablauf). Von Vorteil ist hierbei die höhere Selektivität des Extraktionsmittels (beispielsweise NMP) bei tieferen Temperaturen, so daß es zur Rücklösung von im Extraktionsmittel gelösten Grundölbestandteilen kommt, während die zu entfernenden, unerwünschten Bestandteile gelöst bleiben. Dadurch kann schließlich eine wesentliche Ausbeuteerhöhung an raffiniertem Grundöl erreicht werden.

**[0021]** Sehr gute Ergebnisse lassen sich auch bei einer Verfahrensweise mit gleichbleibender Temperatur über den gesamten Kolonnenverlauf (isotherm) erzielen. Der optimale Temperaturbereich ist hierbei etwa 50 bis 90°C, je nach Anforderungen an Ausbeuten und Qualitäten sind jedoch auch andere Bereiche möglich. Dies steht im Gegensatz zur üblichen Verfahrensweise in der Erstraffination von paraffinbasischen Erdöldestillaten, wo in den zu extrahierenden Komponenten noch hohe Paraffinanteile vorhanden sind, die schon bei tieferen Temperaturen (< 40°C) zu Ausfällungen führen, so daß die Extraktionen grundsätzlich bei Temperaturen zwischen 60 bis 75°C durchgeführt werden müssen. Höhere Temperaturen als 75°C werden in der Erdöldestillateextraktion im Interesse wirtschaftlicher Ausbeuten grundsätzlich nicht angewendet. Der Nachteil der isothermen Fahrweise, daß gegenüber der Verfahrensvariante mit Temperaturgradienten eine geringere Ausbeute erhalten wird, da keine Rücklösung von Raffinat, wie bereits beschrieben, erfolgt, kann jedoch kompensiert werden. Man geht dann so vor, daß die Extraktphase abgekühlt und die sich hierbei abscheidende Ölphase mit geringem Extraktionsmittel-Gehalt dem Ölzulauf (Feed) zur Kolonne wieder zugegeben wird. Man kann dies auch als "externe Rückführung" bezeichnen.

**[0022]** Das in der Raffinatphase und dem Extrakt vorhandene NMP und/oder NMF wird in üblicher Weise durch nachfolgende Destillationsprozesse zurückgewonnen und dem Prozeß wieder zugeführt. Durch die in Schritt **A**) erfolgte Aufkonzentration der Kalilauge wird im Ölzulauf (Feed) zur Extraktion eine Alkalitätsreserve angelegt, welche die sonst zum Teil irreversible Bildung saurer Reaktionsprodukte des Extraktionsmittels verhindert.

**[0023]** Nach diesem Verfahren erhält man demzufolge sehr hochwertige Grundöle, wobei nicht erwünschte Bestandteile nahezu quantitativ entfernt werden, d.h., der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (abgekürzt als PAK) und polychlorierten Biphenylen (abgekürzt als PCB) liegt jeweils deutlich unter 1 mg/kg.

**[0024]** Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Grundöle. Je nach Viskositätslage der nach Schritt **C**) und Schritt **D**) erzeugten Destillationsfraktionen werden Grundölqualitäten mit Farbwerten nach ASTM zwischen 0.5 und 3.0 erhalten. Die Neutralisationszahl (abgekürzt als NZ) als Maß für saure Restbestandteile im Grundöl liegt zwischen 0.01 und 0.03 mg KOH/g.

**[0025]** Gegenüber den eingesetzten Schmieröldestillaten nach Schritt **C**) bzw. **D**) tritt durch die Extraktion eine Erhöhung des Viskositätsindex (abgekürzt als VI) um 6 bis 10 Punkte ein. Hierzu ist bemerkenswert, daß schon der Viskositätsindex dieser Schmieröldestillate aufgrund der vorhandenen Syntheseölanteile (Polyalphaolefine (PAO), Hydro-Crack-Öle (HC-Öle)) deutlich höher liegt als der von üblichen Erstraffinat-Grundölen.

**[0026]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Aromatenanteil (abgekürzt als CA) im Grundöl deutlich abgesenkt. Insbesondere werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nahezu quantitativ entfernt (Summe PAK nach Grimmer - Summe einer festgelegten Anzahl von Einzelsubstanzen << 1 mg/kg, Benzo(a)pyren << 0,1 mg/kg). Diese werden teilweise beim Gebrauch der Schmieröle, insbesondere bei den Verbrennungsprozessen in PKW-/LKW-Motoren, gebildet und spielen wegen ihrer gesundheitsgefährdenden Eigenschaften, d.h. der kanzerogenen Wirkung, eine große Rolle. In besonderem Maß ist dies für Benzo(a)pyren der Fall, das als Leitsubstanz der PAK gilt und in die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) aufgenommen wurde. Dem Gehalt dieser Verbindungen in Ölkomponenten und -zubereitungen wird in der öffentlichen Diskussion zukünftig eine deutlich größere Bedeutung zu kommen. Von den derzeit bekannten Verfahren zur Aufarbeitung von Altölen zu Grundölen ist bisher keines in der Lage, die PAK in dem Maße zu entfernen, wie es mit dem Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen der Erfindung möglich ist.

**[0027]** Überraschenderweise kommen nicht nur die oben bereits aufgeführten Altöle zur Wiederaufarbeitung gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung in Frage. Versuche haben gezeigt, daß auch stark belastete Altöle einge-

setzt werden können. So ist es auch möglich mit polychlorierten Biphenylen (PCB) bzw. PCB-Ersatzstoffen belastete Öle mit Gehalten bis zu 50 mg/kg nach DIN 51527-1 (Gesamtgehalt nach LAGA 250 mg/kg, LAGA = Länderarbeitsgruppe Abfall) aufzuarbeiten. Polychlorierte Biphenyle sind eine Verbindungsklasse, die in Abhängigkeit vom Chlorierungsgehalt eine unterschiedliche Toxizität zeigt. Sie sind mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential eingestuft (MAK: Anhang IIIB), wodurch eine Abtrennung dieser Verbindungen aus toxikologischen Aspekten notwendig ist.

**[0028]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitete Altöle mit den oben genannten hohen Gehalten an PCB zeigen in den erfindungsgemäß erhaltenen Grundölen einen PCB-Gehalt, der unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens liegt. Dies ist auch insofern von Bedeutung, da sowohl die nationalen als auch die europäischen Regelungen bezüglich der Aufarbeitung von derart belasteten Altölen solche Verfahren in Einzelfällen explizit nur dann zulassen, wenn die hohen qualitativen Maßstäbe für das erhaltene Grundöl erreicht werden. Diese Anforderungen erfüllt das erfindungsgemäße Verfahren.

**[0029]** Des weiteren können auch Altöle mit einem Gehalt an pflanzlichen Ölen, sogenannten biologisch leicht abbaubaren Ölen, wiederaufgearbeitet werden. Es können bis zu etwa 5% derartiger Öle im Altöl enthalten sein, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Grundölqualität kommt.

**[0030]** Selbstverständlich sind die erhaltenen Grundöle vielseitig einsetzbar, beispielsweise als Ausgangsprodukte für Schmiermittel oder für Produkte im petrochemischen Bereich, da aufgrund der ausgezeichneten Qualität im Rahmen der Erfindung keinerlei Beschränkungen vorliegen.

**[0031]** Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind vielschichtig. Das erfindungsgemäße Verfahren ist den üblichen Verfahren der Bleicherdebehandlung, chemischen Behandlung bzw. Hydrierung als auch den bekannten Destillationsverfahren aus dem Stand der Technik weit überlegen. So kann das erfindungsgemäße Verfahren abfallfrei durchgeführt werden, da das Extraktionsmittel NMP bzw. NMF zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden kann, und der Extrakt als Heizöl bzw. als Heizöläquivalent verwertet wird. Demgegenüber bleibt im Bleicherdeverfahren ölkontaminierte Bleicherde zurück, und bei der Hydrierung müssen die erschöpften Katalysatoren entsorgt, sowie die Reaktionsgase (H<sub>2</sub>S, HCl) unschädlich gemacht werden.

**[0032]** Die Energiebilanz nach dem Verfahren der Erfindung ist sehr günstig. Es kann fast drucklos gearbeitet werden. Lediglich zur Überwindung der inneren Flüssigkeitsreibung und der Rohrleitungswiderstände beim Transport sind Drücke im Bereich von max. 5 bar notwendig. Der maximale Temperaturbereich liegt bei 230°C, um die Rückgewinnung des Extraktionsmittels für dessen Wiedereinsatz zu gewährleisten. In anderen Verfahren treten Raffinationseffekte erst ab Temperaturen zwischen 290 und 300°C auf (Bleicherdeverfahren), oder es müssen zusätzlich hohe Drücke eingesetzt werden (Hydrierung: Temperaturen bis 350°C und Betriebsdrücke zwischen 30 und 200 bar).

**[0033]** Auch hinsichtlich der Arbeitssicherheit bietet das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile, da die Extraktionsmittel NMP bzw. NMF als ungiftig eingestuft sind (Einstufung als Xi: reizend nach GefStoffV, mit Gefahrenklasse A III, WGK 1). Bei üblichen Hydrierungsverfahren erfordert demgegenüber Wasserstoff als leicht brennbares Gas hohe Sicherheitsanforderungen. Ferner wird H<sub>2</sub>S als stark toxisches Gas sowie Chlorwasserstoff als sehr korrosives Gas gebildet.

**[0034]** Von besonderer Bedeutung ist die mit der Erfindung erzielbare Grundölqualität, wie sie durch die NMP- bzw. NMF-Extraktion erreicht wird. Die Grundöle besitzen außerordentlich gute Farbwerte, eine niedrige Neutralisationszahl (NZ) und einen hohen Viskositätsindex (VI). Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Aromatenanteil im Grundöl deutlich abgesenkt. Insbesondere werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nahezu quantitativ entfernt (Summe PAK nach Grimmer << 1 mg/kg, Benzo(a)pyren << 0,1 mg/kg). Auch der Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) liegt im gewonnenen Grundöl unterhalb der Bestimmungsgrenze.

**[0035]** Hinsichtlich der aufzuarbeitenden Altöle bestehen nahezu keine Einschränkungen. So ist es auch möglich, mit polychlorierten Biphenylen (PCB) bzw. PCB-Ersatzstoffen belastete Öle mit Gehalten bis zu 50 mg/kg nach DIN 51527-1 (Gesamtgehalt nach LAGA 250 mg/kg) aufzuarbeiten. Der PCB-Gehalt in den erfindungsgemäß erhaltenen Grundölen liegt auch in diesem Fall unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens, d.h., die strengen nationalen und europäischen Bestimmungen bezüglich der Aufarbeitung von Altölen werden eingehalten. Des weiteren können auch Gehalte an pflanzlichen, biologisch leicht abbaubaren Ölen bis zu etwa 5% im wiederaufzuarbeitenden Altöl vorliegen, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Grundölqualität kommt.

**[0036]** Diese hervorragende Qualität des erfindungsgemäßen Grundöls kann mit den Verfahren aus dem Stand der Technik nicht erreicht werden. Beispielsweise werden mit dem Bleicherdeverfahren schlechtere Farbwerte, bei einem unangenehmen Geruch, eine deutlich höhere NZ, eine niedrigerer VI, ein deutlich schlechteres Alterungsverhalten sowie eine unzureichende Entfernung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erreicht. Hydrierungsverfahren bieten zwar bessere Ausbeuten bei niedrigerem Viskositätsindex (VI) und ansonsten vergleichbaren Werten, aber eine quantitative Entfernung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist allenfalls unter extremen Hydrierungsbedingungen und Verwendung von Edelmetallkatalysatoren, wie sie in der Praxis der Schmieröl-Grundöl-Erzeugung nicht üblich sind, möglich. Von den derzeit bekannten Verfahren zur Aufarbeitung von Altölen zu Grundölen, einschließlich der bekannten Destillations- und Extraktionsverfahren, ist bisher keines in der Lage, die polycyclischen

aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Maße zu entfernen, wie es mit dem hier beschriebenen Verfahren möglich ist. [0037] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen erläutert. Dem Fachmann sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

5

**Beispiel 1:**

[0038] Altöl der Kategorie I nach AltölV wird unter Zugabe von 0,5% einer 50%igen Kalilauge in einer Anlage unter Vakuum von 600 mbar in einem Temperaturbereich von 140°C zwecks Abtreibung des Wassers und der Leichtsieder destilliert.

10

[0039] Das erhaltene Trockenöl wird in einer anschließenden Mittelöldestillation bei einem Vakuum von 60 mbar und einer Temperatur im Sumpf der Kolonne von 260°C vom Mitteldestillatschnitt - Siedende 380°C - befreit. Das Sumpfprodukt der Mittelöldestillationskolonne gelangt in eine Dünnschichtverdampfung, in der bei einem Vakuum von 3 mbar und einer Wärmeträgeröltemperatur von 384°C die schonende Auf trennung des Einsatzfeeds in ein Schmieröldestillatgemisch und ein Bodenprodukt erfolgt. Das Schmieröldestillatgemisch wird in einer anschließenden Fraktionierung in zwei Siedeschnitte getrennt bei den Verfahrensbedingungen 80 mbar und 280°C Destillationstemperatur. Die so erhaltenen Siedeschnitte in der Viskositätslage bei einer Viskosität von 40°C = 22 mm<sup>2</sup>/s und einer Viskosität von V40 bei 38 mm<sup>2</sup>/s werden alternierend in einer nachfolgenden Selektivraffination mit dem Lösungsmittel NMP extrahiert. Bei einem Lösemittel-Öl-Verhältnis von 1,5:1 und einer isothermen Extraktionstemperatur im gesamten Kolonnenverlauf von 80°C wird das eingesetzte Öl (Feed) zum eingesetzten Lösungsmittel NMP im Gegenstrom gefahren. Dabei lösen sich die unerwünschten Bestandteile u.a. die polycyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem eingesetzten Feed bei einer gleichzeitigen Verbesserung der Qualität des eingesetzten Schmieröldestillates.

15

[0040] Das, entsprechend der alternierenden Fahrweisen, am Kopf der Kolonne austretende Raffinat-NMP-Gemisch wird anschließend einer NMP-Lösungsmittelrückgewinnung zugeführt, um dieses Lösungsmittel im Prozeß erneut wieder einzusetzen. Das gewonnen Schmieröldestillat bzw. Schmierölraffinat der jeweils eingesetzten Viskositätsstufe V40 entweder 20 mm<sup>2</sup>/s bzw. 36 mm<sup>2</sup>/s wird anschließend für die Formulierung neuer Schmieröle, wie z.B. Motorenöle, Getriebeöle, Hydrauliköle und andere Einsatzzwecke, verwendet.

20

[0041] Der anfallende Extrakt gelangt ebenfalls über eine Lösungsmittelrückgewinnungsanlage, um das im Extrakt befindliche Lösungsmittel NMP aus dem Extrakt für einen Neueinsatz zurückgewinnen zu können. Der anfallende Extrakt kann als Heizöl bzw. als Heizölvierschnitt in Heizölmischungen verwendet werden.

25

[0042] Das Bodenprodukt aus der Dünnschichtverdampfung wird in einer nachfolgenden weiteren Dünnschichtverdampfungsstufe bei höherem Vakuum - 0,1 mbar und einer Temperatur von 410°C - einer weiteren Destillation unterzogen. Hierbei erfolgt eine Auf trennung in eine hochviskose Schmierölfraktion mit einer Viskosität von 253 mm<sup>2</sup>/s und einem noch verbleibenden Rückstand, der als Heizöl-Zumischkomponente z.B. als Reduktionsöl in Heizölmischungen für die Stahlerzeugung zum Einsatz kommt. Das gewonnene hochviskose Schmieröldestillat wird ebenfalls in einer der nachfolgenden Selektivraffination mit NMP (Extraktion) unterzogen, wobei hier die Reaktionsbedingungen in der Kolonne isotherm bei 90°C gefahren werden bei einem Lösungsmittel-Öl-Verhältnis von 2:1. Hierbei erhält man ein qualitativ hochwertiges hochviskoses Raffinat mit einer Viskosität von 217 mm<sup>2</sup>/s und einen Extrakt, der ebenfalls als Zumischstoff für Heizölkomponenten oder als Heizöl selbst zur Verbrennung, d.h. als Einsatzstoff zur Wärmegewin-40nung oder anderen Zwecken dienen kann.

30

[0043] Die erhaltenen Eigenschaften des gewonnenen Grundöls stellen sich wie folgt dar:

Tabelle 1

		Raffinat
45	Temperatur	[°C] 80 isotherm
	Rückführung Ölphase aus Extrakt	ja
	NMP/Öl-Verhältnis	[v/v] 1,5
50	Ausbeute	[Gew.-%] 84
	Farbe ASTM	0,5
	Neutralisationszahl	[mg KOH/g] 0,01
55	Viskosität 40°C	[mm <sup>2</sup> /s] 20,93
	Viskosität 100°C	[mm <sup>2</sup> /s] 4,23
	Viskositätsindex	106

# EP 1 141 181 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

		Raffinat
5	Aromatenanteil CA (IR) [%]	3,5
10	PAK, Summe n. Grimmer [mg/kg]	0,257
15	Benzo(a)pyren [mg/kg]	0,0034

## Beispiel 2:

**[0044]** Es wurde wie bei Beispiel 1 vorgegangen, wobei die gewählten Extraktionsbedingungen sowie die erhaltenen Eigenschaften der gewonnenen Grundöle in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt sind:

Tabelle 2

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

\* wurde nicht bestimmt

## Beispiel 3 bis 5:

**[0045]** Es wurde wie bei Beispiel 1 vorgegangen, wobei die gewählten Extraktionsbedingungen sowie die erhaltenen Eigenschaften der gewonnenen Grundöle in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt sind:

Tabelle 3

		Raffinat		
45	Temperatur [°C]	80 isotherm	80 isotherm	80/25 Gradient
50	Rückführung Ölphase aus Extrakt	ja	ja	nein
55	NMP/Öl-Verhältnis [v/v]	2,0	1,1	1,1
	Ausbeute [Gew.-%]	84	92	92
	Farbe ASTM	1,0	L 2,0	2,0
	Neutralisationszahl [mg KOH/g]	0,01	0,03	0,04
	Viskosität 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	36,00	36,44	37,03
	Viskosität 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	6,08	6,07	6,10
	Viskositätsindex	116	112	110

Tabelle 3 (fortgesetzt)

		Raffinat		
5	Aromatenanteil CA (IR) [%]	3,2	4,7	4,6
10	PAK, Summe n. Grimer [mg/kg]	0,024	0,553	0,078
15	Benzo(a)pyren [mg/kg]	0,002	0,020	0,005

[0046] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, werden bei beiden erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten, d.h. bei isothermer Verfahrensführung oder bei Extraktion mit Temperaturgradienten, sehr gute Ausbeuten erzielt. Die erhaltenen Grundöle besitzen außerordentlich gute Farbwerte, niedrige Neutralisationszahlen (NZ) und einen hohen Viskositätsindex (VI). Der Aromatenanteil wird jeweils deutlich abgesenkt, die Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) liegen weit unterhalb von 1 mg/kg und der Gehalt an Benzo(a)pyren konnte in Bereiche unterhalb von 0,1 mg/kg verringert werden. Der Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) lag unterhalb der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens. Demzufolge besitzen die mit der Erfindung erhältlichen Grundöle eine ausgezeichnete Qualität.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altölen und Erzeugung von Grundölen, umfassend die folgenden Schritte:
  - Destillieren des Altöles zur Entfernung leichtsiedender organischer Fraktionen sowie Trocknen des Altöles durch Entfernen von Wasser, wobei das wieder aufzuarbeitende Altöl mit konzentrierter wässriger Kalilauge als Reagenz behandelt wird und die Lauge bei der Destillation hinzugegeben wird;
  - Destillieren des nach Schritt A) erhaltenen Altöles unter Vakuum zur Abtrennung von Heizöl- und Dieselfraktionen mit einem Siedeschnitt von etwa 170 bis 385°C;
  - Schonendes Destillieren des Destillationsrückstandes aus Schritt B) mittels Dünnschichtverdampfung im Hochvakuum zur Erhaltung einer Schmierölfaktion mit einem üblichen Viskositätsbereich, die durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, in Siedeschnitte unterschiedlicher Viskositätslagen aufgetrennt werden kann;
  - Gegebenenfalls schonendes Destillieren des Bodenproduktes aus Schritt C) zur Gewinnung einer Schmierölfaktion höherer Viskositätslage aus dem höhersiedenden Bereich, die durch einen anschließenden destillativen Fraktionierungsschritt, gegebenenfalls unter Vakuum, aufgetrennt werden kann; und
  - Extrahieren der Fraktion oder Fraktionen in Form von Schmierölfaktionen oder Siedeschnitten unterschiedlicher Viskositätslagen aus Schritt C) und gegebenenfalls D) mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und/oder N-Formylmorpholin (NMF) als Extraktionsmittel zur Erhaltung sehr hochwertiger Grundöle.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalilauge hochkonzentriert ist, insbesondere etwa 5 bis 50%ige Kalilauge darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Feed (Einsatz zur Extraktion) eine Alkalitätsreserve vermittelt wird, welche die sonst übliche, teilweise sogar irreversible Versauerung des zurückgewonnenen Extraktionsmittels verhindert.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in Schritt A) bei Normaldruck oder leichtem Unterdruck bis etwa 600 mbar und bei einer Temperatur von etwa 140 bis 150°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion im Gegenstromverfahren in einer Extraktionskolonne durchgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion isotherm bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 90°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Extraktphase abgekühlt und die sich dabei absetzende Ölphase dem Zulauf (Feed) wieder zugegeben wird.
- 5 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Extraktion mit einem Temperaturgradienten durchgeführt wird, wobei die Temperatur am Kolonnenkopf (Ablauf Raffinat) auf etwa 50 bis 90°C und am Kolonnenende (Extraktablauf) auf etwa 10 bis 50°C eingestellt wird.

10 **Claims**

1. Process for recycling used oils and obtaining base oils, comprising the following steps:
- 15 A) distilling the used oil to remove low-boiling organic fractions and drying the used oil by removing water, by treating the used oil to be recycled with concentrated aqueous potassium hydroxide solution as a reagent and adding the alkali in the course of the distillation;
- 20 B) distilling the used oil obtained by step A) under reduced pressure to remove heating oil and diesel fractions having a boiling range from about 170 to 385°C;
- 25 C) gently distilling the distillation residue from step B) by means of thin-film evaporation under high vacuum to obtain a lubricant oil fraction which has a typical viscosity range and can be separated by a subsequent distillative fractionation step, optionally under reduced pressure, into boiling ranges of different viscosity values;
- 30 D) optionally gently distilling the bottom product from step C) to obtain a lubricant oil fraction having a relatively high viscosity value from the relatively high-boiling range which can be separated by a subsequent distillative fractionation step, optionally under reduced pressure; and
- E) extracting the fraction or fractions in the form of lubricant oil fractions or boiling ranges of different viscosity values from step C) and optionally D) with N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and/or N-formylmorpholine (NMF) as extractants to obtain very high-value base oils.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the potassium hydroxide solution is highly concentrated, and is in particular about 5 to 50% potassium hydroxide solution.
- 35 3. Process according to Claim 2, **characterized in that** the feed (input to the extraction) is provided with an alkalinity reserve which prevents the otherwise typical, sometimes even irreversible, acidification of the recovered extractant.
- 40 4. Process according to Claim 1, **characterized in that** the distillation in step A) is carried out at atmospheric pressure or slightly reduced pressure down to about 600 mbar and at a temperature of about 140 to 150°C.
5. Process according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the extraction is carried out in a countercurrent process in an extraction column.
- 45 6. Process according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the extraction is carried out isothermally at a temperature in the range from about 50 to 90°C.
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the extract phase is cooled and the oil phase which settles out is added again to the feed.
- 50 8. Process according to at least one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the extraction is carried out with a temperature gradient, in which case the temperature at the top of the column (raffinate discharge) is set to about 50 to 90°C and at the end of the column (extract discharge) to about 10 to 50°C.

55 **Revendications**

1. Procédé de retraitement d'huiles usées et de production d'huiles de base, comprenant les étapes suivantes :

5 A) distillation de l'huile usée pour éliminer les fractions organiques de bas point d'ébullition ainsi que déshydratation de l'huile usée par élimination d'eau, l'huile usée à retraiter étant traitée avec, comme réactif, de la lessive de potasse aqueuse concentrée et la lessive étant ajoutée au cours de la distillation ;

10 B) distillation sous vide de l'huile usée obtenue après l'étape A) pour séparer des fractions d'huile combustible et d'huile diesel avec un intervalle d'ébullition d'environ 170 à 385°C ;

15 C) distillation modérée du résidu de distillation de l'étape B) au moyen d'une évaporation en couche mince pour obtenir une fraction d'huile lubrifiante ayant une plage de viscosité usuelle, qui peut être séparée dans une étape subséquente de fractionnement par distillation, éventuellement sous vide, en coupes de distillation de différentes plages de viscosité ;

20 D) distillation modérée éventuelle du produit de queue de l'étape C) pour obtenir une fraction d'huile lubrifiante de plus haute plage de viscosité à partir de l'intervalle de point d'ébullition élevé, qui peut être séparée, le cas échéant sous vide, dans une étape subséquente de fractionnement par distillation; et

25 E) extraction de la ou des fractions de l'étape C) et, le cas échéant, de l'étape D, sous forme de fractions d'huile lubrifiante ou de coupes de différentes plages de viscosité avec, comme agent d'extraction, de la N-méthyl-2-pyrrolidone et/ou de la N-formylmorpholine (NMF) pour obtenir des huiles de base de très haute qualité.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la lessive de potasse est très concentrée, représentant en particulier de la lessive de potasse à environ 5 à 50%.

20 3. Procédé suivant la revendication 2, **caractérisé en ce que** la charge (feed, introduite en vue de l'extraction) est dotée d'une réserve d'alcalinité qui empêche l'acidification autrement classique, en partie même irréversible, de l'agent d'extraction récupéré.

25 4. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la distillation dans l'étape A) est conduite sous pression normale ou sous pression légèrement réduite jusqu'à environ 600 mbar et à une température d'environ 140 à 150°C.

30 5. Procédé suivant au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'extraction est conduite à contre-courant dans une colonne d'extraction.

6. Procédé suivant au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conduite de l'extraction est isotherme, à une température comprise dans l'intervalle d'environ 50 à 90°C.

35 7. Procédé suivant la revendication 6, **caractérisé en ce que** la phase extraite est refroidie et la phase d'huile qui se dépose alors est recyclée à la charge admise (feed).

40 8. Procédé suivant au moins l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'extraction est conduite selon un gradient de température, avec réglage de la température à environ 50 à 90°C en tête de colonne (décharge de raffinat) et à environ 10 à 50°C en queue de colonne (décharge de l'extrait).

45

50

55