

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 20002331 A7**

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

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	20002331
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification C10M175/00	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	27.04.1999
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	24.10.2000
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	27.12.2000
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	14.06.2019
(86)	Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application	27.04.1999 PCT/US1999/009059

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Probex Corporation**, Suite 111, 1467 Le May, Carrollton, TX 75007, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Daspit, Alexander D. B.**, Dallas, TX 75205, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)  
**2 • Murray, Thomas G.**, Denton, TX 76208, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)  
**3 • MacDonald, Martin**, Plano, TX 75093, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Boco IP Oy Ab**, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

**Menetelmä kloorin ja likaavien aineiden poistamiseksi öljystä**  
**Förfarande för att avlägsna klor och nedsmutsande ämnen ur olja**

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Keksinnön kohteena on menetelmä öljyn klooripitoisuuden sekä sillä myöhempien tislusprosessien aikana olevan likaavuus-taipumuksen vähentämiseksi. Tässä menetelmässä öljy kuumennetaan alueella 400 - 700 F olevaan lämpötilaan ja se saatetaan kosketukseen hapettamattoman kaasun kuten höyryn kanssa vähintään useita minuutteja olevan viiveajan ajaksi. Tämän jälkeen öljy voidaan tislata ja/tai loppukäsitellä perus-voiteluöljyksi tai muuksi tisetuotteeksi. Menetelmällä käsitelty öljy voi olla käytettyä öljyä ja se voi käydä läpi vettä poistavan tai kevyitä kontaminanteja poistavan käsittelyn, ennenkuin sitä käsitellään tällä menetelmällä. Uppfinningens hänför sig till ett förfarande för att reducera klorhalten i olja samt dess nedsmutsningsbenägenhet under efterföljande destillationsprocesser. Vid detta förfarande upphettar man oljan till en temperatur inom ett intervall från 400 till 700 F och man bringar den i kontakt med en icke-oxiderande gas såsom ånga under en tidsutdräkt av åtminstone ett flertal minuter. Därefter kan man destillera oljan och/eller färdigställa den såsom ordinär smörjolja eller som annat destillat. Olja som behandlats genom detta förfarande kan vara begagnad olja och den kan genomgå avvattningsbehandling eller lätt förore-ningsavlägsnande behandling innan den behandlas genom detta förfarande.

## Menetelmä kloorin ja likaavuuden poistamiseksi öljystä

### Keksinnön alue

Keksintö liittyy käytettyjen öljyjen uudelleenpuhdistukseen. Keksinnön kohteena on erityisemmin kloorin poisto öljystä ja sen likaamistaijumuksen vähentäminen täyttekappalekolonnilla toteutettavaan tislaukseen sopivalle tasolle.

### Taustaa

Alalla on ehdotettu lukuisia menetelmiä käytettyjen öljyjen uudelleenpuhdistamiseksi. Kaikissa käyttökelpoisissa, käytetyn öljyn puhdistamiseksi käytetyissä menetelmissä on huomioitava riittävästi käytetyn öljyn voimakas taipumus liata hyvin kuumia lämmönvaihtimien pintoja ja tislaukskolonneja. Tähän saakka useimmissa, kaupallisesti käyttökelpoisissa menetelmissä, joissa on käsitelty tislamatonta käytettyä öljyä noin yli 500 F olevissa suurissa lämpötiloissa, tämä likaamisongelma on otettu huomioon poistamalla kokonaan hyvin kuumat, kuoren ja putken käsittävät lämmönvaihtimet ja tavalliset alipainekolonnit ja käyttämällä niiden sijasta pyyhkäisy- tai ohutkalvohaihduttimia huolimatta tämänkaltaisen tisluslaitteen suorituskyvyn hyvin tunnetuista puutteista. Näitä puutteita ovat niiden mekaaninen monimutkaisuus, kyvyttömyys ottaa sivutisleitä sekä kyvyttömyys tislata useampaa kuin yhtä teoreettista pohjaa käyttäen yhdessä ainoassa vaiheessa. Esimerkki tällaisesta menetelmästä on esitetty patenttijulkaisussa US 4,941,967.

Muissa tekniikan nykytason mukaisissa menetelmissä tämä likaamisongelma on yritetty ottaa huomioon käyttämällä jonkinlaista esikäsitelyä, joka kohdistuu käytetyn öljyn likaavuuden pääasiallisiksi syiksi oletettuihin tekijöihin ennen suuressa lämpötilassa tapahtuvaa alipainetislausta olennaisesti tavanomaisessa alipainekolonnissa tai ennen öljyn joutumista hyvin kuumiin, kuoren ja putken käsittäviin lämmönvaihtimiin. Esimerkkejä tällaisista prosesseista on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 5,286,380, 4,381,992 sekä 5,306,419. Näistä menetelmistä saadut kaupalliset kokemukset osoittavat, etteivät nämä toimenpiteet ole toistaiseksi olleet täysin tyydyttäviä. Näin ollen tämä likaavuusongelma saattaa olla monimutkaisempi ja monisyisempi kuin mitä aikaisemmin on luultu, erityisesti silloin, kun on käsiteltävä hyvin erilaisia

käytettyjä öljyjä. Loppujen lopuksi yhdelläkään tekniikan nykytason mukaisella menetelmällä ei ole onnistuttu vähentämään käytettyjen öljyjen likaamistaipumusta tasolle, joka on sopiva ajatellen myöhemmin toteutettavaa, luotettavaa, häiriötöntä tislausta tätekappaleita käsittävässä tislauskolonnissa.

Lisäksi käytettyjen öljyjen, kuten metallin työstössä käytettyjen öljyjen, jotka sisältävät paljon klooria kloorautuneiden paraffiinien läsnäolosta johtuen, käsittely on hyvin vaikeaa useimmis- sa tekniikan nykytason mukaisissa uudelleenpuhdistusprosessissa. Nämä vaikeudet ovat peräisin näiden yhdisteiden yleisesti aiheuttamasta korroosiosta, suurten klooripitoisuuksien yhteensopimattomuudesta jälkikäsitellyssä käytettyjen yksiköiden kuten vetyä käyttävien loppukäsittelylaitteiden kanssa sekä asiattoman suurista klooripitoisuuksista useimmissa tavoitteena olevissa, loppukäsitellyissä uudelleenpuhdistetuissa tuotteissa kuten tislatuissa polttoöljyissä tai uudelleenpuhdistetuissa perusöljyissä.

### **Yhteenveto keksinnöstä**

Keksinnön tavoitteena on vähentää tehokkaasti ja kustannuksia ajatellen edullisesti käytetyn öljyn likaavaa taipumusta tasolle, joka on hyväksyttävä ajatellen myöhempää tislausta täte- kappaleita käsittävässä tislauskolonnissa keskimääräisessä alipaineessa ja höyrykäytön avulla.

Keksinnön muuna tavoitteena on poistaa tehokkaasti ja samanaikaisesti valtaosa kloorau- tuneita paraffiineja sisältävissä käytetyissä öljyissä läsnä olevasta kloorista, mikä parantaa niiden arvoa polttoaineena ja helpottaa jälkikäsitteilyä.

### **Menetelmän kuvaus**

Keksinnön perussuoritusmuoto on esitetty kaavamaisesti liitteenä olevassa esityksessä, jolle on annettu otsikoksi ”Kuvio 1”. Selkeyden ja yksinkertaisuuden vuoksi tietyt pumput, lämmit- timet, putkilinjoihin liittyvät yksityiskohdat ja muut vastaavat, joita käytetään prosessissa ja joiden sijainti ja toimintatapa ovat tuttuja alan koulutuksen saaneille asiantuntijoille, on jätetty pois samoin kuin jälkikäsitellyssä käytetyt myöhemmät prosessivaiheet, joita poistovirrat käyvät tai saattavat käydä läpi.

Käytetty öljy tulee vasemmalta ja se kulkee valinnaisesti mutta edullisesti vettä ja polttoöljyä poistavan yksikön 10 ("DWDF-1") läpi. Tämä yksikkö poistaa edullisesti suuren osan vedestä, noin alle 300 F:n lämpötilassa kiehvasta kevyestä polttoöljystä sekä vähintään osan tietyistä kaupallisista puhdistusliuottimista ja jäätymistä estävistä glykoleista, jotka usein likaavat käytettyä öljyä. Näillä sivutuotteilla on tyypillisesti alin kaupallinen arvo ja veden kohdalla suurimmat hävityskustannukset, ja ne poltetaan edullisesti (ilman lauhdutusta, käytettäessä erotukseen haihdutus- tai tislausvälineitä, kuten asianlaita on alla tarkastellussa edullisessa tapauksessa) laitoksen polttouunissa, jolloin ne voivat tyydyttää suuren osan laitoksen polttoainetarpeesta. Vaihtoehtoisesti tai lisäksi, osa voidaan ohjata kaasuturbiinin käsittävään generaattorijärjestelmään laitoksessa tarvittavan sähkötehon tuottamiseksi, jolloin mahdollinen ylimäärä voidaan myydä.

DWDF-1 on edullisesti yksivaiheinen, ilmakehän paineessa tai alipaineessa toimiva haihdutusyksikkö tai kaksivaiheinen (ilmakehän painetta ja sitten alipainetta käyttävä) haihdutusyksikkö, jossa syöttö kuumennetaan kokonaisuudessaan tai osittain tavanomaisella epäsuoralla lämmönvaihdolla (esimerkiksi yhdellä tai useammalla tavanomaisella, kuoren ja putken käsittävällä lämmönvaihtimella), käyttäen öljyjäähdytystä myöhemmin prosessissa (kuten alipainetislauksen jälkeen). Koska öljy on kuitenkin edelleen erittäin likaavaa, niin tällaisten lämmönvaihtimien pintalämpötila pidetään edullisesti pienempänä kuin noin 400 F tai sellainen muu lämpötila, jossa öljy alkaisi liata, tai vaihtoehtoisesti käytetään kaksoislämmönvaihtimia, jotka on varustettu kaupallisesti saatavilla, suljetun kierron käsittävillä puhdistusjärjestelmillä, jolloin laitos voi toimia jatkuvasti huolimatta vaihtimien likaantumisesta. Lämmönvaihtimien, jotka ovat olleet kosketuksessa suuremmissa kuin noin 300 F olevissa lämpötiloissa helposti likaavien käytettyjen öljyjen kanssa, likaantumista voidaan edelleen vähentää ylläpitämällä lämmönvaihtimien läpi kulkevan pyörteisen virtauksen suurta nopeutta lämmönvaihtimien asianmukaisella, alan koulutuksen saaneille asiantuntijoille tutulla toteutuksella, mukaan lukien voimaperäinen pumppukierrätys lämmönvaihtimissa käytetyn öljyn puolella. Edullisessa suoritusmuodossa DWDF-1:n huipusta saadut jakeet johdetaan laitoksen polttouuniin 20 ("PF-1"), jossa ne poltetaan ilman lauhdutusta, jolloin suuri osa laitteiston polttoainetarpeesta saadaan tyydytetyksi, johtamalla täydentävää polttoainetta PF-1:een tarvittaessa liekin stabiloimiseksi. Koska myöhempi, likaavuutta ja klooria poistava reaktoriyksikkö 30 ("RX-1") poistaa öljystä myös mahdollisesti vettä ja kevyttä polttoöljyä, niin tämä ensimmäinen DWDF-1-yksikkö voidaan valinnaisesti jättää pois.

Öljy pumpataan mahdollisesti käytetyn DWDF-1:n jälkeen tai muussa tapauksessa suoraan käytetyn öljyn varastosta pumpun 11 ("P-1") läpi, tai sitä johdetaan muulla tavalla RX-1:een putken tai muun linjan läpi. Samoin kuin DWDF-1:ssä, tämä linja voi käsittää tavanomaisen epäsuoran lämmönvaihdon sekä öljyjäähdytyksen myöhemmin prosessissa, mutta koska öljy on kuitenkin edelleen hyvin helposti likaavaa, niin tällaisten lämmönvaihtimien pintalämpötila pidetään yhä edullisesti pienempänä kuin noin 400 F tai sellainen muu lämpötila, jossa öljy alkaisi liata, ja pumppukierrätyksiä tulisi käyttää noin yli 300 F:n lämpötiloissa. Kaupallisesti saatavia kemiallisia, likaavuutta torjuvia aineita kuten tuotetta Nalco / Exxon Energy Chemicals LP EC5425A sekä 94BU260 lisätään edullisesti öljyyn tässä vaiheessa myyjän suosittelemina, miljoonasosia olevina määrinä, tai niitä voidaan vaihtoehtoisesti lisätä DWDF-1:ssä, mikäli tätä yksikköä käytetään.

RX-1 käsittää suuren astian tai joukon astioita, jotka on suunniteltu viiveajan aikaansaamiseksi korotetuissa, yli 400 F olevissa lämpötiloissa kaasulähteestä 40 peräisin olevan kaasuvirran kanssa kosketuksessa olevaa öljyä varten, ja siinä päästään tämän viiveajan ja kosketuksen avulla kloorin olennaiseen poistumiseen öljystä tehden öljyn olennaisesti likaamattomaksi. Erittäin hyviä tuloksia on saatu laboratoriokeissa öljyllä RX-1:ssä, jota on pidetty 525 F:n lämpötilassa, joka on tällä hetkellä edullisena pidetty lämpötila, mutta tyydyttäviä tuloksia voidaan saada kuitenkin myös muissa, niinkin alhaisissa kuin noin 400 F ja niinkin korkeissa kuin noin 700 F olevissa lämpötiloissa. Epätodennäköistä on se, että pienemmissä kuin noin 400 F olevissa lämpötiloissa öljystä saataisiin poistetuksi merkittävästi klooria tai likaavuutta, ja suuremmat kuin noin 700 F olevat lämpötilat johtavat todennäköisesti öljyn liialliseen krakkautumiseen.

RX-1:ssä käsiteltävän öljyn lopullinen kuumennus käsittelylämpötilaan toteutetaan edullisesti suoralla lämmönvaihdolla öljyn ollessa jo läsnä RX-1:ssä likaamisen välttämiseksi, jota likaantumista esiintyisi, kun edelleen erittäin likaava sisääntuleva öljy altistettaisiin RX-1-käsittelyn lämpötiloille kuumentimen tai lämmönvaihtimen metallipinnalla. Kuviossa 1 esitettyssä suoritusmuodossa öljy joutuu RX-1:sta kuumentimen jälkeen kierrätysilmukkaan 33, kuten esitetyn kaltaiseen, pumpun 31 ("P-2") ja kuumentimen 32 ("HX-1") käsittävään kierrätysilmukkaan. Mikäli tähän kierrätysilmukkaan sisäänmenevän öljyn lämpötila on alempi kuin silmukassa olevan öljyn lämpötila, niin tällöin öljy kuumenee olennaisesti silmänräpäyksessä suoran lämmönvaihdon seurauksena lähes silmukassa olevan öljyn lämpötilaan.

RX-1:ssä toivottua keskimääräistä viiveaikaa vastaava sivuvirta voidaan samoin ottaa P-2:n jälkeen, josta pisteestä öljy voidaan ohjata varastoon tai välittömästi jälkikäsitteilyyn kuten alipainetislaukseen polttouunin käsittävän kuumentimen 35 ("HX-3") kautta, joka kuumentaa öljyn edullisesti alipainetislauksessa edullisiin, noin 650 F oleviin lämpötiloihin, ja alipaineessa toimivaan tislaukskolonniin 50 ("DX-1"), joka on edullisesti tätekappaletyyppiä, ja jossa käytetään höyrystyöstä ja haihdutusvyöhykkeessä alueella 10 – 100 mm Hg olevaa alipainetta.

Kuten edellä on huomautettu, RX-1:ssä öljyä pidetään korotetuissa lämpötiloissa yli 400 F olevassa arvossa ja kosketuksessa kaasuvirran kanssa. RX-1:ssä voidaan periaatteessa käyttää mitä tahansa alalla tunnettuja, kaasun ja nesteen välisen kosketuksen aikaansaavia mekanismeja tai järjestelmiä tai niiden yhdistelmiä, kunhan vain käytetyn öljyn liikaava luonne otetaan huomioon. Käyttökelpoisia ovat esimerkiksi kuplakolonnit, kaskadijärjestelmät, tätekappalekolonnit, pohjalevytornit tai jopa sumutuskammiot.

RX-1 on kuitenkin edullisesti astia tai muu rajattu tilavuus, joka sisältää jatkuvan faasin muodostavaa nestettä, jonka läpi johdetaan kaasua vähintään osittain kuplien muodossa. Pienet kuplat ovat edullisia, jolloin pinta-ala saadaan maksimoiduksi tilavuuden suhteen ja kuplien kohoamisnopeus saadaan pienemmäksi, jolloin viiveaika suurenee ja kaasun ja öljyn välinen kosketusaika saadaan mahdollisimman suureksi tietyn suuruisen kaasuvirtauksen tapauksessa. Lisäksi kuplien dispersio olennaisesti kaikkialla RX-1:ssä on edullista, jolloin tehokkaasti käsitellyn pidätetyn tilavuuden osuus suurenee. Näin ollen RX-1 sisältää edullisesti yhden tai useamman kaasua dispergoivan laitteen kuten puhallusputkia, suihkutussuuttimia, diffuusiolaitteita tai sekoittimia, jotka kaikki on suunniteltu kuplien hyvän dispergoitumisen aikaansaamiseksi ja kuplien suhteellisen pienen koon ylläpitämiseksi. Näitä laitteita voidaan myös sisällyttää mihin tahansa RX-1:een liittyvään kierrätysilmukkaan. Tällaiset kierrätysilmukassa olevat, kaasun ja nesteen välisen kosketuksen aikaansaavat välineet voivat käsitellä sopivan kaasun kanssa käytettäviä, törmäykseen perustuvia ilmastuslaitteita, putkilinjojen liitännäsvälineitä tai kuristussuuttimia. Myös itse kierrätyspumppu voi olla kaasun ja nesteen välisen kosketuksen aikaansaava väline, mikäli se toimii kavitoitirajojensa puitteissa.

RX-1:ssä voi olla myös suuria leikkausvoimia tuottava sekoitusjärjestelmä. Tällainen leikkaava sekoitusmekanismi pyrkii rikkomaan kuplia ja näin ollen se torjuu kuplien taipumusta sulautua yhteen kooltaan suuremmiksi kupliksi, ja tällaisia mekanismeja ovat

esimerkiksi suurella nopeudella toimivat kierrätyspumput. RX-1:ssä voi olla myös toivottaessa ääniaaltoihin tai ultraääni-aaltoihin perustuvia muuntajia, jotka rikkovat kuplia ja edistävät kavitointia ja sekoittumista.

Erinomaisia tuloksia on saatu laboratoriokokeissa käyttämällä kaasuna höyryä (saatu kuumenusvedestä), mutta oletetaan, että tyydyttäviä tuloksia voidaan saada myös monilla olennaisesti hapettamattomilla kaasuilla, kuten typellä, vedyllä, metaanilla, etaanilla ja ammoniakilla, näihin kuitenkin rajoittumatta. Ilma ja muut, merkittäviä määriä vapaata happea sisältävät kaasut eivät ole hyväksyttäviä johtuen niiden epäedullisesta hapettavasta vaikutuksesta öljyihin korotetuissa lämpötiloissa. Myöskään sellaisia kaasuja kuten klooria tai fluoria ei voida hyväksyä. Höyry on edullinen kaasu, koska sen hinta on edullinen, sitä on helppo tuottaa ja sen suorituskyky on erinomainen. Erinomaisia tuloksia on saavutettu laboratoriokokeissa höyryllä, joka on ylikuumennettu 425 F:n lämpötilaan, ja tällä hetkellä edullisena pidetään höyryn tätä tai suurempia lämpötiloja, ja vaikka höyryn ja öljyn lämpötilat tasoittuvatkin nopeasti suoran lämmönvaihdon seurauksena, niin kuitenkin uskotaan, että myös jonkin verran alemmilla höyryn lämpötiloilla päästään tyydyttävään suoritukseen.

Oletetaan, että pitkitetty lämpökäsittely RX-1:ssä johtaa öljyssä läsnä olevien, alunperin pysymättömien, pinttyneitä likaavia kerrostumia mahdollisesti muodostavien komponenttien hajoamiseen käsittelyn suopeassa öljyhaudeympäristössä, eikä myöhemmin kohdattujen lämmönvaihtimen tai kolonnin pinnoilla, joilla ne saattavat aiheuttaa likaantumista, ja että kaasuvirta vaikuttaa samalla kuljettavana väliaineena, joka poistaa öljystä nopeasti höyrymäiset, erittäin pysymättömät hajoamistuotteet kuten HCl, jotka saattaisivat edelleen vahingoittaa öljyä ja tehdä sen uudestaan likaavaksi, mikäli niitä ei poisteta välittömästi. Lisäksi pelkkä lämpöenergia saattaa aiheuttaa käänteisen reaktion, jossa kemiallinen tasapaino asettuu. Näin ollen, kun lämpökäsittelyä käytetään yksinään, mahdollisesti likaavista esimuodoista muodostuu tiettyjä kevyitä reaktiotuotteita, jotka saattavat muodostuttuaan pyrkiä yhdistymään uudestaan ja muodostaa alkuperäisen molekyylin. Kaasuvirta voi poistaa kevyitä reaktiotuotteita nestefaasista ja ajaa reaktiota pitemmälle täydellisen reaktion suuntaan. Lopuksi, edullista kaasua, siis höyryä käytettäessä, höyrystä peräisin olevien hydroksyylien tai vedyn oletetaan täyttävän tiettyjä pysymättömiä avoimia sidoksia, jolloin tyydyttymättömien yhdisteiden ja yhteensopimattomien asfalteenien lopullinen pitoisuus pienenee (yhteensopimattomien asfalteenien merkitystä öljyjen aiheuttamassa likaantumisessa

on tarkasteltu yksityiskohtaisesti patenttijulkaisussa US 4.762.797, joka sisällytetään oheen tällä viittauksella), jotka yhdisteet saattavat myös aiheuttaa muunlaista likaantumista. Näiden etujen saavuttamiseksi ei ole välttämätöntä tislata öljystä edeltäkäsini kevyitä öljykomponentteja höyrytislaustoimenpiteessä; ainoastaan höyrymäiset hajoamistuotteet on poistettava, jolloin kaikki öljyn arvokkaat kevyet voitelevat komponentit voivat käydä läpi likaamista ja klooria poistavan käsittelyn ja ne säilyvät lopullisessa perusöljyssä.

Oletetaan, että merkittäviä etuja saavutetaan, kun öljyä käsitellään RX-1:ssä niinkin lyhyen kuin muutamien minuuttien pituisen ajanjakson ajan. Tällä hetkellä edullisena pidetään kuitenkin paljon pitempiä käsittelyaikoja. Erinomaisia tuloksia on saatu käyttäen kolmen tunnin pituista viiveaikaa panoksittain toteutetuissa laboratorikokeissa, ja tämä on tällä hetkellä edullisin keskimääräinen viiveaika tuotannon suunnittelussa.

Suhteellisen pitkä keskimääräinen viiveaika on erityisen toivottava jatkuvatoimisessa virtausyksikössä, jossa virtaus ei muistuta läheisesti tulppavirtausta, jollaista käytetään tavallisesti kuviossa 1 kaavamaisesti esitetyn tuotannon suunnittelussa. Tämä johtuu siitä, että suhteellisen suoraan RX-1:n sisäänmenosta sen ulostuloon liikkuvan molekyylin kokema vähimmäisviiveaika oletetaan tärkeäksi tekijäksi, joka määrää tämän molekyylin taipumuksen kerääntyä uudelleenkierrätyksen lämmönvaihdinpinnoille tai jälkikäsittelyssä käytettyyn tisluslaitteistoon kuuluvan lämmönvaihtimen pinnoille ja kolonnin sisäpinnoille. Riittävä vähimmäisviiveaika saavutetaan vaivattomimmin, kun keskimääräinen viiveaika on suhteellisesti pitempi. RX-1:n edullinen rakenne jatkuvaa virtausta käyttävässä kokoonpanossa on kompromissi toisaalta ajatellen mahdollisimman pitkän vähimmäisviiveajan saavuttamista tietyn keskimääräisen viiveajan tapauksessa pyörteiden, virtauksenestolevyjen ja rakenteen muiden optimointien läpi, joilla pyritään pääsemään tulppavirtaukseen sisäänmenosta ulostuloon, samalla kun toisaalta pyörrevirtausta ylläpidetään kaikissa laitteistoon kuuluvissa putkilinjoissa ja lämmönvaihtimissa niissä mahdollisesti syntyvien hajoamistuotteiden mahdollisen kerrostumisen minimoimiseksi.

Koska viiveaika on välttämätön RX-1:n likaavuudenpoisto- ja kloorinpoistoetujen saavuttamiseksi ja koska ne saavutetaan kaikkein edullisimmin olennaisesti koko öljyllä vedenpoiston ja polttoöljyn poiston jälkeen, eikä pelkästään sen raskaammassa komponenteissa, niin on edullista käyttää keinoja, joiden avulla saadaan säilymään suurin osa öljyn kevyemmistä

komponenteista, jotka muutoin erottuisivat tisleenä kaasun ja kuumennuksen vaikutuksesta. Laboratoriolaitteistossa, jossa höyryä on käytetty kaasuna, tyydyttäväksi on havaittu lyhyen täytekappalekolonnin sijoittaminen RX-1:n päälle (kahdeksan tuuman kolonnilla on päästy hyvään vaikutukseen kaksilitraisen astian tapauksessa), jonka täytekappalekolonnin läpi olennaisesti kaiken kaasun ja höyryn on kuljettava, minkä jälkeen kolonnin poikittaistangon lämpötila asetetaan aivan veden kiehumispisteen yläpuolelle passiivisin (poistamalla eriste) ja aktiivisin (puhaltamalla sen päälle paineilmaa) keinoin. Tällä tavalla höyry pääsee olennaisesti esteettömästi astiasta, jolloin samalla suurin osa öljyn kevyemmistä komponenteista, joilla on kuitenkin suurempi kiehumispiste kuin vedellä, lauhtuvat siinä ja ne palaavat takaisin astiaan.

Tällä hetkellä, samanlaisten tavoitteiden saavuttamiseksi tuotantojärjestelmässä, edullisena pidetään sitä, että RX-1 on yksi tai useampi paineastia, joka toimii alueella 10 – 75 psig olevassa paineessa, ja jossa on tisleen kosketuslaite 60 tai lyhyt kolonni, kuten esitetty CTR-1, jossa on vähintään yksi teoreettinen vaihe ja jonka läpi höyryt virtaavat. Edelleen on edullista, että tässä kosketuslaitteessa 60 tai kolonnissa käytetään viileämmän öljyn palautusvirtausta. Tässä suoritusmuodossa, kuten kuviossa 1 katkoviivalla on esitetty, tämä palautusvirtaus saadaan aikaan RX-1:n ulostulosta saadulla käsitellyllä öljyllä, joka jäähdytetään edullisesti alueella 300 – 500 F olevaan lämpötilaan (kuoren ja putken käsittävällä lämmönvaihtimella 61 ("HX-2"), jolla edullisesti saadaan lämpöä öljyyn aikaisemmin tässä prosessissa) ennen sen käyttöä palautusvirtana.

RX-1:ssä voidaan käyttää yli 75 psig olevia paineita, mutta pienenä vaarana on tällöin öljyn polymeroituminen. Polymeroituminen on todellakin silminnähävästi ilmeistä tietyissä tilanteissa, joissa paine on enemmän kuin noin 50 psig. Lisäksi tällä hetkellä ei olla sitä mieltä, että suurempien paineiden aiheuttamat lisäkustannukset voitaisiin perustella taloudellisesti tällä pienellä saavutetulla lisämäärällä öljyä.

Kosketuslaite tai kolonni CTR-1 pyrkii likaantumaan RX-1:stä nousevien reaktiivisten höyryjen vaikutuksesta, ja siinä käytetään edullisesti jotakin useista, alan koulutuksen saaneille henkilöille tutuista, likaantumista torjuvista rakenteista, joista voidaan mainita ristikkomaiset täytekappaleet, tefloniset täytekappaleet (muistaen niiden lämpötilarajoitukset), niinkutsutut "suihkukansi" -virtauksenestolevyt tai yksinkertaisesti yksi tai useampi alaspäin suunnattua

sumutussuutinta, joiden läpi viileämpää palautusvirtaöljyä pumpataan, käyttämättä täytekappaleita tai muunlaista sisärakennetta.

Käsiteltävän käytetyn öljyn ominaisuuksista riippuen CTR-1:n läpi kulkevat kaasut voivat sisältää huomattavia määriä sellaisia happamia kaasuja kuten HCl:a, joka muuttuu erittäin syövyttäväksi lauhtuessaan, joten on edullista, että CTR-1:n läpi kulkeva höyryvirta ohjataan barometriseen, suoraan kosketukseen perustuvaan lauhtuttimeen 65 ("BC-1"), jossa se voidaan jäähdyttää olennaisen silmänräpäyksellisesti mainittujen happamien kaasujen lauhtumispisteeseen suoralla lämmönvaihdolla jäähdytetyn, pH:ta neutraloivia amiineja sisältävän kierrätetyn veden kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää myös muita, korroosiota kestäviä lauhdutusjärjestelmiä kuten fluoripolymeeria olevia tai fluoripolymeerilla vuorattuja lauhtuttimia, tai myös tavanomaisia lauhtuttimia voidaan käyttää käsiteltävän käytetyn öljyn ominaisuuksista riippuen. BC-1:n jälkeen lauhtunut öljy voidaan erottaa lauhdutetusta ja kierrätetystä vedestä käyttäen painovoimaerotinta tai muuta tavanomaista välinettä.

Tämän jälkeen voidaan toteuttaa tarvittaessa BC-1:stä peräisin olevien vesi- ja öljyvirtojen muunlainen jatkokäsittely. Esimerkiksi toivottaessa, kun höyryä käytetään edullisella tavalla käsittelykaasuna, lauhtunutta höyryä vastaava ylimäärä jäähdytettyä kierrätettyä vettä voidaan käsitellä keittimen syötölle asetettujen standardiehtojen mukaiseksi ja käyttää keittimen täydennysvetenä, jolloin laitoksessa päästään olennaisesti eroon ulkopuolisen veden tarpeesta tai veden hävityksestä. Sen jälkeen, kun pieni määrä kosketuslaitteen CTR-1 läpi kulkenutta öljyä on erotettu mainitun barometrisen lauhtuttimen BC-1 ja muiden tavanomaisten välineiden kautta höyrystä tai muusta RX-1:ssä käytetystä kaasusta, se voidaan yleensä myydä polttoaineena joko sellaisenaan tai sekoituksen jälkeen. Mikäli kuitenkin halutaan pienentää tisleenä saadun öljyn tilavuutta tai mikäli tisleet halutaan alistaa ylimääräiseen käsittelyaikaan, niin osa lauhtuneista tisleistä voidaan palauttaa CTR-1:een ylimääräisenä palautusvirtana tai suoraan RX-1:een. Luonnollisestikin, mikäli näin menetellään, CTR-1 on mitoitettava sopivalla tavalla CTR-1:n läpi kulkevia ylimääräisiä ainetilavuuksia varten. Läsä on samoin oltava ulostulo sen öljyn, joka ei kulje uudestaan CTR-1:n läpi, lopullisen poistumisen sallimiseksi, vaikka RX-1:n ensisijainen ulostulo voi riittää, jos RX-1 on olennaisesti sekoitettu.

Lisäksi tai vaihtoehtoisesti, koko tämä tisleenä saatu öljy tai osa siitä voidaan alistaa lisäkäsittelyyn pienessä, tähän sopivassa astiassa (ei esitetty), jossa astiassa, toivotun viiveajan saavuttamiseksi öljyn kevyitä komponentteja varten, voidaan käyttää tätäkin suurempia paineita tai pelkästään lämpökäsittelyä ilman kaasua, millä päästään yleensä tyydyttävään likaavuutta poistavaan ja klooria poistavaan suorituskykyyn öljyn kevyiden komponenttien tapauksessa. Olemme todenneet, että RX-1:n huipussa erottuneet öljyn kevyen komponentit ovat vähemmän taipuvaisia polymeroitumaan kuin öljyn pääosa, ja niitä voidaan esimerkiksi ja ilman rajoituksia jatkokäsittellä tyydyttävällä tavalla kolme tuntia 150 psig:n paineessa ja 650 F:n lämpötilassa ilman kaasukäsittelyä. Näitä käsittelyolosuhteita käytettäessä muodostuu pieni määrä hiilipitoisia hiukkasia, jotka voidaan erottaa millä tahansa tavanomaisella tavalla kuten laskeuttamalla painovoiman avulla sopivassa vastaanottosäiliössä tai alipainehaihdutuksella, jolloin tislautunut tuote myydään polttoaineena ja tislautumattomat tuotteet yhdistetään öljyn päävirtaan RX-1:n jälkeen tai myöhemmin prosessissa. Kaasukäsittely voi edelleen parantaa tislautuneen öljyn käsittelyä.

RX-1-käsittelyn jälkeen ulostulevasta öljystä on saatu poistetuksi olennaisen täydellisesti kloorattuihin paraffiineihin liittynyt kloori, eikä se kykene muodostamaan nopeasti olennaisesti pinttyneitä likaavia kerroksia. Tässä pinttyneillä likaavilla kerroksilla tarkoitetaan aina likaavia kerroksia, jotka pysyvät tarttuneina kuumennettuun pintaan kevyen fluidihuuhtelun jälkeen. Vaikka laboratoriokokeet osoittavat, että kevyttä, heikosti tarttunutta limamaista materiaalia voi edelleen muodostua hyvin kuumille pinnoille eräiden öljyjen tapauksessa, niin tämä materiaali voidaan kuitenkin poistaa helposti kevyellä fluidivirralla kuten pyörrevirtauksella, jota käytetään kaikissa jälkikäsittelyyn osallistuvissa lämmönvaihtimissa, sekä kolonnin täytekappaleisiin kohdistettavalla palautusvirtasuihkulla.

Näin ollen RX-1:n jälkeen saatava öljy soveltuu niihin kaikkiin tarkoituksiin, joissa voidaan käyttää kloorittomaksi ja likaamattomaksi tehtyä öljyä, mukaan lukien suora käyttö polttoaineena sekä lukuisat tavanomaiset jälkikäsittelyprosessit. Erityisen edullista on sen tislaaminen täytekappaleita sisältävässä alipainekolonissa kuten DX-1:ssä, jota käytetään edullisesti höyryn avulla ja jossa käytetään tavanomaisia toimenpiteitä kuten ruiskutettua palautusvirtaa kunkin täytekappalepetin päälle mahdollisten, heikosti kiinnittyneiden kerrostumien poishuuhtomiseksi. DX-1:ä ennen käytetään yleensä tavanomaisia kuumennusmenetelmiä ja -mekanismeja kuten polttouunikuumenninta HX-3 (joka on edullisesti osa

kevyttä polttoainetta, liuotinta ja glykolia polttavaa laitoksen polttouunia PF-1) sen lämpötilan nostamiseksi alipainetislauksessa toivottuun lämpötilaan, mikäli itse RX-1:ssä käsittelyä ei toteuteta alipainetislaukseen sopivissa lämpötiloissa. HX-3:ssa käytetään edullisesti pyörrevirtausta ja muita tunnettuja keinoja kuten lämmön johtumiseen perustuvaa kuumennusta, jossa polttouunin liekit kuumentavat ilmaa epäsuoralla tavalla, joka ilma puolestaan kuumentaa polttouunin putkia ulkopuolelta käsin pintalämpötilan rajoittamiseksi ja kuumien pisteiden ilmaantumisen estämiseksi, jotka kuumat pisteet saattaisivat johtaa karstaantumiseen tai likaantumiseen silloinkin, kun käsitellään tämän keksinnön mukaisella menetelmällä käsiteltyjä öljyjä. Kuten alan koulutuksen saaneet henkilöt hyvin ymmärtävät, HX-3 voi käsitellä edullisesti välineet DX-1:stä saadun bitumivirran osan uudelleenkeittämiseksi ja uudelleenkierrättämiseksi.

Kuten alan koulutuksen saaneet henkilöt hyvin ymmärtävät, tällaisen tislauksen jälkeen tislautuneesta ja sivuvirtana saadusta öljystä on saatu poistetuksi lähes täydellisesti metalli sekä kloori ja likaavuus, ja se soveltuu hyvin sellaisiin tarkoituksiin, joissa voidaan käyttää metallittomaksi tehtyä tislattua öljyä, mukaan lukien välitön käyttö tuhkattomana tislattuna polttoöljynä, fluideja varten tarkoitetun katalyyttisen krakkauslaitteen syöttönä tai sen voiteluosan viimeistelijänä esimerkiksi vetyä käyttävässä viimeistelylaitteessa perusöljyksi, jota voidaan käyttää uudestaan sekoitevoiteluaineissa. Erityisen edullista on viimeistellä tislautuneen öljyn ne osat, jotka ovat toivotun voitelevan perusöljyn kiehumisalueilla (esim. lämpötilassa, joka on suurempi kuin noin 650 F, normin ASTM D-1160 mukainen, ilmakehän painetta vastaava kiehumispiste) perusöljyksi samanaikaisesti vireillä olevan, syyskuun 8. päivänä, 1997 jätetyn hakemuksemme, jonka sarja numero on 08/925,279, mukaisella liuotinuuttoprosessilla.

Keksinnön vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa DWDF-1:stä RX-1:een sisääntuleva öljy syötetään palautusvirtana CTR-1:een, eikä sitä injektoida kuumentimen uudelleenkierrätysilmukkaan. Tämä vaihtoehtoinen suoritusmuoto on esitetty kuviossa 2. CTR-1:n (160) huuhtominen palautusvirtana toimivalla sisääntulevalla öljyllä poistaa kuviossa 1 esitetyn HX-2:n (61) tarpeen, joka HX-1 on jätetty pois kuviossa 2, koska sisääntuleva öljy on tyypillisesti jo viileämpää kuin lämpötilat käsittelevässä reaktorissa. Lisäksi RX-1:ssä voidaan lähestyä paremmin tulppavirtausta, koska öljyn kierrätys ulostulosta sisäänmenoon on vähäisempää. Kuitenkin tässä kokoonpanossa CTR-1:tä likaavat herkästi sekä sisääntuleva käsittelemätön

öljy että RX-1:stä (130) nousevat reaktiiviset höyryt. Näin ollen on erityisen tärkeää käyttää rakenteeltaan likaantumista tehokkaasti vastustavaa CTR-1:tä, jossa on esimerkiksi alaspäin suunnattuja ruiskutuslaitteita, joiden läpi sisääntulevaa öljyä pumpataan, käyttämättä sisäisiä rakenteita tai valinnaisesti käyttäen likaantumista vastustavaa materiaalia kuten titaania olevia ”suihkukansi”-virtauksenestolevyjä.

Keksintömme mukaisen prosessin toisessa vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa RX-1 muodostuu kahdesta tai useammasta peräkkäisestä, toisiinsa putkilinjoilla yhdistetystä astiasta, joilla on yhteinen syöttöpumppu ja lämmönvaihtimen kierrätysilmukka. Tämä kokoonpano on esitetty kuviossa 3, jossa ensimmäistä peräkkäistä astiaa on merkitty lyhenteellä RX-1A (230A) ja toista peräkkäistä astiaa on merkitty lyhenteellä RX-1B (230B). Kuten kuviossa 2 esitetyssä suoritusmuodossa, myös kuviossa 3 esitetyssä suoritusmuodossa sisääntuleva syöttö ohjataan palautusvirtana CTR-1:een (260). CTR-1 on edullisesti toteutettu tässä kokoonpanossa sellaiseksi, että se käsittää sisäisen rakenteen 262 höyryjen vastaanottamiseksi sekä RX-1A:sta että RX-1B:stä sekä kaiken sisääntulevan öljyn ja lauhteen ohjaamiseksi RX-1A:n huippuun. Tällä tavalla RX-1A/RX-1B -järjestelmässä voidaan lähestyä tehokkaammin tulppavirtausta. Mikäli toisaalta käytetään viileämpää käsiteltyä öljyä kosketuslaitteen palautusvirran aikaansaamiseksi monia reaktoreita käsittävissä kokoonpanossa, kuten kuvion 1 mukaisessa suoritusmuodossa, niin tällöin päästään paremmin tulppavirtaukseen, jos CTR-1:n sisäinen rakenne ohjaa kaiken lauhteen peräkkäisten reaktoreiden viimeiseen reaktoriin.

Vaihtoehtoisesti, kun RX-1:tä varten käytetään lukuisia peräkkäisiä astioita, niin uudelleenkierrätysilmukka 33 voi toimia yksinkertaisesti alkuastiana (-astiona), lopun ollessa passiivisena näennäisenä tulppavirtauskokoonpanona lisäviiveajan saamiseksi ylimääräiseen jälkikäsitelyyn ohjattavalle sivuvirralle. Tämä muunnos on esitetty kuviossa 4.

Vaihtoehtoisesti, toivottaessa, lukuisat RX-1:n käsittävät astiat voivat toimia vähitellen suurenevissa lämpötiloissa alkaen alkuperäisestä sisäänmenosta ja päättyen lopulliseen ulostuloon, mutta tässä tapauksessa tarvitaan kuitenkin erillistä pumppua ja lämmönvaihtimen kierrätysilmukkaa kutakin astiaa varten, ja näistä johtuvia kustannuksia ei tällä hetkellä pidetä perusteltuina huolimatta mahdollisesti saavutetusta likaantumisen edullisesta vähentymisestä. Tätä muunnosta ei ole havainnollistettu.

## Laboratoriokoe

Seuraava koe havainnollistaa edellä tarkastellun keksinnön tiettyjä piirteitä. Tässä käytetään edullista kaasua eli höyryä, ja vedenpoisto ja polttoöljyn poisto toteutetaan samanaikaisesti lämpö- ja höyrykäsittelyllä.

### Vaihe 1: Lämpö- ja höyrykäsittely

Tässä panoksittain toteutetussa kokeessa käytetään RX-1:nä kolmikaulaista kahden litran kulmakaulakolvia. Höyryä tuotetaan sähköisellä Sussman IMBA3-tyyppisellä keittimellä, joka on liitetty kolviin galvanoitua terästä olevalla kierreputkella, ja höyry ylikuumennetaan 425 F:n lämpötilaan tämän teräspannukkeen ympäri kiedotulla sähköisellä kuumennusnauhalla. Höyry johdetaan kolvin jompaan kumpaan kahdesta sivukaulasta lasisen ”ilmastusputken” läpi, jonka putken etäpäässä olevan pallon, jonka halkaisija on karkeasti ½ tuumaa, ympärille on sijoitettu lukuisia pieniä reikiä, Ace Glass –luettelossa no. 5295-14, käsittäen kolvin kaulan kanssa kaasutiiviin liitoksen aikaansaavan hiotun lasiliitoksen, ja joka ilmastusputki on mitoitettu siten, että etäpää sijoittuu aivan kolvin pohjan yläpuolelle. Toinen sivuputki sisältää lämpömittarin, joka on sijoitettu hiotun lasiliitoksen käsittävään välikappaleeseen kaasutiiviin liitoksen aikaansaamiseksi, ja joka on upotettu niin syväälle, että lämpömittarin mittauspää on kokonaan kolviin laitettun öljyn pinnan alla. Keskellä oleva kaula käsittää kahdeksantuumaisen Hempel-tislauskolonnin, Ace Glass –luettelossa no. 6572-02, joka on täytetty tislauskolonnin varten tarkoitetuilla, ruostumatonta 316-terästä olevilla, 0,16-tuuman PRO-PACK -täytepaleilla, ja joka on istutettu huippuun lasisella tislauspoikittaistangolla ja poikittais-tangon lämpömittarilla, joka kolonni syöttää Allihn-lauhdutinta. Kolvia kuumennetaan ylemmällä ja alemmalla sähkövaipalla käyttäen erilaisia tyristorisäätöjä.

Tähän astiaan laitetaan 1000 – 1500 grammaa käytettyä öljyä jonkin kaulan kautta ennen laitteen lopullista kokoamista, ja se kuumennetaan astiassa mahdollisimman nopeasti 525 F:n lämpötilaan ja pidetään tässä lämpötilassa kolme tuntia, käynnistäen höyröytystä noin 250 F:n lämpötilassa ja ylläpitäen sitä koko ajan. Sitten öljy jäähdytetään puhaltamalla ilmaa astian ulkopuolelle, ja se dekantoidaan, kun sen lämpötila on laskenut pienemmäksi kuin noin 300 F.

Höyröytysten määrä ei vaikuta kriittisesti, vaikka suuremmalla laitteistolla suoritettavat kokeet osoittavatkin, että höyryn dispersio ja kuplakoko voivat olla merkittäviä huomioonotettavia

tekijöitä. Tässä kahden litran astiassa yhtä tyydyttäviä tuloksia saatiin sekä noin nopeudella 100 että noin nopeudella 200 grammaa tunnissa. Suuremmatkin nopeudet olivat myös tyydyttäviä, mutta höyryä tuhlaavia. Näin ollen, laboratoriolaitteistossa valtaosa käytetystä höyrystä näyttää kulkevan öljyn läpi reagoimatta sen kanssa, joten on odotettavaa, että tuotantomitan laitteistossa selvästi pienemmät höyrynopeudet öljyn tilavuuteen verrattuna todetaan riittäviksi, koska kosketusajat ovat tuotantoastiassa pitempiä paljon pitemmästä pystysuorasta öljypatsaasta johtuen.

Koska tämän menetelmän pääasiallinen tavoite on öljyn lämpö- ja höyrykäsittely eikä esitislaminen, niin tislauksen poikittaistangon lämpötila pidetään juuri arvon 212 F yläpuolella tässä laboratorion kokoonpanossa sovittamalla eristysastetta ja kolonniin kohdistettua ilmavirtausta siten, että vaikka lauhduttamaton höyry ja höyrymäiset krakkaus- ja reaktiotuotteet kulkevatkin kolonnin läpi olennaisesti esteettömästi, niin olennaisesti kaikki kevyt öljy palaa palautusvirtana takaisin kolviin ja osallistuu koko käsittelyjaksoon. Tämän seurauksena kloori poistuu öljyn koko kloorautuneesta paraffiinisisällöstä sekä tietyistä muista kloorautuneista yhdisteistä, jolloin olennaisesti koko öljy jakautuu toivottaessa tarkasti jakeiksi jälkikäsittelyyn kuuluvassa tisluslaitteistossa, eikä erotu epätäydellisesti pienen kosketuslaitteen tai kolonnin käsittävässä RX-1:ssä.

Likaavuuskokeista saatiin seuraavat tulokset käsitellyllä öljyllä käyttäen tämän menetelmän vähäisiä muunnoksia erilaisilla käytetyn öljyn syötöillä, yleensä samankaltaista laitteistoa, jossa kolvin tilavuus oli korkeintaan 17 litraa, sekä erilaisia höyryvirtauksen ja öljytilavuuden välisiä suhteita, joiden ei katsota liittyvän asiaan. Käsitellyn öljyn likaavuustaipumus mitattiin Alcor Thermal Fouling –testauslaitteella, jossa käytettiin 750 F olevaa putken lämpötilaa, yksi  $\text{cm}^3/\text{min}$  olevaa virtausnopeutta ja kolmen tunnin koejaksoa. Alcor Thermal Fouling –testauslaite on muunnos Alcor Jet Fuel Oxidation –testauslaitteesta, joka on kuvattu julkaisussa ASTM vol. 50 D-3241, ja siinä mitataan putken painon suureneminen – joka kuvaa putken pinnalle muodostuneiden pinttyneiden likakerrosten painoa – mitä seuraa määrätty koejakso, jossa fluidia pumpataan yhdenmukaisella nopeudella tasaisessa lämpötilassa pidetyn kuumentetun putken ohi, minkä jälkeen putki jäähdytetään ja huuhdotaan käsin kevyesti heptaanilla. Samoin mitataan koekennosta ulos tulevan fluidin lämpötilan muutos, joka osoittaa lämmönsiirtotehokkuuden muutoksen kokeen kuluessa. Kun virtausnopeus on hyvin pieni eikä huuhtelua toteuteta ennen lämpötilan mittausta, niin tällöin lämpötilan mittaukset mittaavat

sekä pinttyneiden että kevyesti tarttuneiden kerrosten yhteisvaikutusta. Tämä koe on saatavilla yhtiöstä Alcor Petroleum Instruments, 919 Isom Road, San Antonio, Texas, ja Alcor viittaa siihen joskus käsitteellä ”koe likaavuuden poistamiseksi käyttäen Alcor HLPS:ää”. 750 F:n lämpötila valittiin, koska se on selvästi suurempi kuin ne lämpötilatasot, joilla käytettyjen öljyjen hiilikarstoittumisen ja likaavuuden katsotaan normaalisti käynnistyvän. Lisäksi öljyjen, jotka eivät likaa tällaisissa lämpötiloissa, tulisi sopia hyvin jälkikäsitelyssä käytettyyn tislaukseen tislaukolonnissa, jossa haihtumisvyöhykkeen alipaine on kohtalainen, ollen alueella 10 – 100 mm Hg, ja josta esimerkkinä voidaan mainita höyrykäyttöinen täytekappalekolonni. Kuten alan koulutuksen saaneet henkilöt välittömästi toteavat, tällaisella tislauksella on lukuisia etuja voiteluöljyjen kaltaisten öljyjen tuotantomitan tislauksessa, kun likaavuus ei ole merkittävä tekijä.

Tämän menettelytavan tehokkuutta ajatellen likaavuuden vähentämistä hyvin erilaisten käytettyjen öljyjen keskuudessa havainnollistetaan seuraavilla vertailuilla:

Näyte	Kuumalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen		Delta T (F) kuumalikaavuuskokeessa	
	Käsittelemättömän öljy <sup>1</sup>	Öljy, jonka likaavuus on poistettu	Käsittelemättömän öljy <sup>1</sup>	Öljy, jonka likaavuus on poistettu
Kampikammioöljy 1	154,6 mg <sup>2</sup>	0,1 mg	110 °F <sup>2</sup>	3 °F
Kampikammioöljy 2	65,7 mg	0,3 mg	55 °F	2 °F
Kampikammioöljy 3	152,6 mg	0,3 mg	55 °F	2 °F
Metallien työstö-öljy 1	82,4 mg	0,2 mg	135 °F <sup>2</sup>	30 °F
Metallien työstö-öljy 2	65,4 mg	0,1 mg	58 °F	5 °F
Metallien työstö-öljy 3	62,3 mg	0,1 mg	127 °F <sup>2</sup>	68 °F

<sup>1</sup> Käsittelemättömiä öljyjä ei ole käsitelty tämän keksinnön mukaisella, likaavuutta ja klooria poistavalla menetelmällä, mutta niistä on voitu poistaa vettä edeltäkäsin.

<sup>2</sup> Testattu 550 F olevassa putken lämpötilassa käyttäen kaupallisia, likaavuutta poistavia kemikaaleja. Muut edellä mainitut kokeet toteutettiin 750 F olevassa putken lämpötilassa ilman kaupallisia, likaavuutta poistavia kemikaaleja.

Jotta saatiin edelleen varmistetuksi se, että metallien työstössä käytetyn öljyn 3 merkittävä lämpötilan aleneminen jopa käsittelyn jälkeen johtui heikosti tarttuneista kerrostumista, jotka eivät aiheuttaneet merkittäviä vaikeuksia tuotantotoimenpiteiden aikana, metallien työstössä käytetyn öljyn 3 ennen ja jälkeen -kokeet toistettiin käyttäen kaupallisia, likaavuutta poistavia kemikaaleja. Ensiksi, ennen koetta, putkea käsiteltiin tunnin ajan 650 F:ssa 3 cm<sup>3</sup>/min liuosta, joka sisälsi 2500 ppm tuotetta Nalco / Exxon Energy Chemicals EC5425A, joka tuote on pinta-aktiivinen likaavuutta poistava, amiinialkyylifosfaattisuoloja sisältävä kemikaali. Sitten kahteen näytteeseen lisättiin 50 ppm tuotetta EC5425A ja 150 ppm tuotetta Nalco / Exxon Energy Chemicals 94BU260 eli glykolieetteriä ja dispergointiaineena toimivaa polyolefiiniesteriä ennen niiden testaamista esikäsitellyillä putkilla. Tulokset on esitetty seuraavassa:

Kolmen tunnin pituinen lämpölikaavuuskoe 750 F olevassa putken lämpötilassa ja 1 cm<sup>3</sup>/min olevalla virtausnopeudella

	Kuumalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen		Delta T (F) kuumalikaavuuskokeessa	
Näyte	Käsittelemätön öljy <sup>3</sup>	Öljy, jonka likaavuus on poistettu	Käsittelemätön öljy <sup>3</sup>	Öljy, jonka likaavuus on poistettu
Metallin työstö-öljy 3	15,3 mg <sup>2</sup>	0,1 mg	180 °F <sup>4</sup>	17-20 °F <sup>5</sup>

<sup>3</sup> Käsittelemättömiä öljyjä ei ole käsitelty tämän keksinnön mukaisella, likaavuutta ja klooria poistavalla menetelmällä, mutta niistä on edeltäkäsinkin poistettu vettä ja niitä on käsitelty kemiallisesti kaupallisilla, likaavuutta torjuvilla aineilla, kuten edellä on esitetty.

<sup>4</sup> Suurempi kuin ilman likaavuutta torjuvia kemikaaleja.

<sup>5</sup> Vaihteluväli erillisissä koeiteraatioissa. Putken paino kasvoi 0,1 mg kummassakin iteraatioissa.

Muun edelleen todetun, 17 – 20 asteen suuruisen lämpötilan alenemisen odotetaan pienenevän edelleen mitättömiin arvoihin pyörrevirtausta käyttävässä tuotantoympäristössä, ottaen huomioon heptaanihuuhtelun jälkeen jäljelle jäävien pinttyneiden kerrostumien puuttuminen käytännöllisesti katsoen kokonaan.

Samanaikaisen lämpö- ja kaasukäsittelyn synergististä vaikutusta havainnollistaa seuraava vertailu pelkän 525 F:ssä toteutetun kolmen tunnin pituisen lämpökäsittelyn likaavuutta torjuvaan vaikutukseen:

Kolmen tunnin pituinen lämpölikaavuuskoe 750 F olevassa putken lämpötilassa ja 1 cm<sup>3</sup>/min olevalla virtausnopeudella

Näyte	Kuupalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen		Delta T (F) kuupalikaavuuskokeessa	
	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely
Kampikammio öljy 1	3,1 mg	0,1 mg	52 °F	3 °F
Kampikammio öljy 4	13,4 mg	0,5 mg <sup>6</sup>	60 °F	58 °F <sup>6</sup>

<sup>6</sup> Kampikammioöljyllä 4 toteutettu lämpö- ja kaasukäsittelyajo keskeytettiin ennen sen päättymistä johtuen laitteiston toimintahäiriöistä, mutta tästä huolimatta saatiin aikaan selvää parantumista verrattuna tavanomaiseen lämpökäsittelyyn, mikä todetaan putken painon suurenemisesta.

Toisen viitepisteen aikaansaamiseksi alhaisemmissa lämpötiloissa, toinen koenäyte alistettiin vaihtoehtoisesti 1,5 tunnin pituiseen lämpökäsittelyyn tai 1,5 tunnin pituiseen lämpö- ja kaasukäsittelyyn 425 F:ssa ennen testaamista Alcor-yksikössä, jossa putken lämpötila oli 550 F. Lisäksi nämä Alcor-putket oli esikäsitelty tuotteella EC 5425A ja sekä tuotetta EC5425A että 94BU260 lisättiin öljyihin likaavuutta torjuviksi aineiksi, käyttäen samoja, edellä metallien työstössä käytetyn öljyn 3 yhteydessä kuvattuja määriä ja menettelytapoja:

Kolmen tunnin pituinen lämpölikaavuuskoe 550 F olevassa putken lämpötilassa ja 1 cm<sup>3</sup>/min olevalla virtausnopeudella

Näyte	Kuumalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen		Delta T (F) kuumalikaavuuskokeessa	
	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely
Metallin työstö-öljy 4	8,0 mg	0,9 mg	19 °F	41 °F

Putken painon suurenemisen, joka kuvaa pinttyneitä kerrostumia, joiden irrotus huuhtomalla ei ole helppoa, vertaaminen on selvästi edullista esillä olevan keksinnön mukaiselle prosessille ja tämä vertaaminen on huomattavaa siinä mielessä, että pelkkä lämpökäsittely on tekniikan nykytasolla tunnetun prosessin mukaista, joka prosessi on kuvattu vähäisine muunnoksineen sellaisissa patenttijulkaisuissa kuten US 5,447,628, 5,306,419 sekä 4,512,878.

Olemme todenneet, että muista näytteistä voidaan poistaa riittävällä tavalla likaavuutta pelkällä kolmen tunnin pituisella, 525 F:ssä toteutetulla lämpökäsittelyllä. Näissä tapauksissa esillä olevan keksinnön mukaisella uudella menetelmällä saadaan täysin samankaltaisia tuloksia:

Kolmen tunnin pituinen lämpölikaavuuskoe 750 F olevassa putken lämpötilassa ja 1 cm<sup>3</sup>/min olevalla virtausnopeudella

Näyte	Kuumalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen		Delta T (F) kuumalikaavuuskokeessa	
	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely	Pelkkä lämpökäsittely	Lämpö- ja kaasukäsittely
Metallin työstö-öljy 2	0,3 mg	0,3 mg	5 °F	5 °F

Kun diammoniumfosfaatilla (DAP) toteutettu kemiallinen käsittely yhdistettiin myöhempään lämpökäsittelyyn, kuten on ehdotettu US-patenttijulkaisuissa 4,247,389, 4,381,992 sekä 4,420,389, niin tällöin saatiin paljon huonompia tuloksia sillä yhdellä näytteellä, joka testattiin esillä olevan menetelmän tyypilliseen vasteeseen ajatellen putken painon suurenemista:

Kolmen tunnin pituinen lämpölikaavuuskoe 550 F olevassa putken lämpötilassa ja 1 cm<sup>3</sup>/min olevalla virtausnopeudella

	Kuumalikaavuuskokeessa käytetyn koeputken painon suureneminen	Delta T (F) kuumalikaavuuskokeessa
Näyte	DAP ja lämpökäsittely	DAP ja lämpökäsittely
Kampikamioöljy 2	5,6 mg	17 °F

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan pienentää yhtä hyvin klooripitoisuutta, erityisesti kloorautuneista paraffiineista johtuvaa klooripitoisuutta. Tämä on erityisen huomattavaa siksi, että kloorin väheneminen saavutetaan samanaikaisesti keksinnöllä olevien, likaavuutta poistavien etujen kanssa. Useita tällä menetelmällä käsiteltyjä öljyjä oli käytetty runsaasti kloorautuneita paraffiineja sisältävinä metallien työstö-öljyinä:

Näyte	Ppm klooria ennen käsittelyä	Ppm klooria käsittelyn jälkeen	Väheneminen, %
Metallin työstö-öljy 1	8800 ppm	500 ppm	94,3 %
Metallin työstö-öljy 2	5200 ppm	300 ppm	94,2 %
Metallin työstö-öljy 3	8900 ppm	300 ppm	96,6 %

Käytetyistä öljyistä poistettu kloori näyttää erottuvan laitteiston huipusta olennaisesti muodossa HCl. Prosessin lukuisissa iteroinneissa käytettiin suoraan kosketukseen perustuvaa laboratoriomitan lauhdutuslaitteistoa, jossa jäähdyttävää ja neutraloivaa vettä kierrätettiin pumpulla huipusta saatujen höyryjen lauhduttamiseksi ja neutraloimiseksi. Tässä laitteistossa jäähdyttävän ja neutraloivan veden pH:ta seuraamalla todettiin, milloin huipusta poistui HCl:ia. Näiden iterointien perusteella näyttää siltä, että olennaisesti kaikki HCl:na erottunut kloori erottui 15 minuutin pituisen ajanjakson aikana sen jälkeen, kun kloorinpoistokäsittelyä ajatellen tehokkaat lämpötilat oli saavutettu, ja että olennaista erottumista tapahtui useiden minuuttien ajan. Näin ollen, siinä määrin kuin kloorin poistuminen öljystä kuvaa likaavuuden vähenemisen edistymistä (kuten asianlaidan luullaan olevan), likaavuuden olennaista poistumista oletetaan samoin tapahtuneen useita minuuotteja kestäneen kaasukosketuksen aikana.

## Vaihe 2: Alipainetislaus

Edellä kuvatun menetelmän lukuisissa iteroinneissa kahden litran kolvin sisällön annettiin jäähtyä vaiheen 1 jälkeen alle 300 F:n lämpötilaan (yksinomaan estämään altistuminen ilma-kehälle hapettavissa lämpötiloissa, jollaista vaihetta ei tarvita suljetussa järjestelmässä) ja kaadettiin viiden litran alipainetislauskolviin, ja tislattiin noin 1 mmHg olevassa poikittaistangon alipaineessa sellaisen tislauskolonnin läpi, jonka pituus oli 19 tuumaa ja halkaisija oli 2 tuumaa, ja joka oli täytetty posliinia olevilla 6 mm:n Berl Saddles- kappaleilla, ja joka oli eristetty usealla kerroksella raskasta alumiinifoliota. Lämmitys tapahtui tislauskolvin ympärillä olevalla ylemmällä ja alemmalla sähkövaipalla, joita säädettiin muuntuvalla muuntajalla kolvin paineen pitämiseksi arvon 20 mm Hg alapuolelle, millä estettiin kolonnin tulvimisvaara. Öljy, joka tislautui perusöljyn tislautumisalueen alapuolella ja korkeintaan 650 F olevissa, ilmakehän painetta vastaavissa lämpötiloissa (tai korkeintaan 300 F, kun paine oli 1 mm Hg), otettiin talteen ja laitettiin sivuun, ja uusi etuastia laitettiin paikoilleen pitäen kuitenkin huolta alipaineen säilymisestä koko ajan, ettei happi vahingoittaisi öljyä. Tislaamista jatkettiin niin kauan, kunnes kolvin lämpötila saavutti arvon 690 F (joka on selvästi suurempi kuin ne lämpötilat, joiden on aikaisemmin oletettu aiheuttavan asiaton krakkautumista käytetyssä öljyssä), missä vaiheessa poikittaistangon lämpötila oli saavuttanut ilmakehän painetta vastaavan arvon 840 F (450 F, kun paine on 1 mm). Suurempi suurin, ilmakehän painetta vastaava tislauslämpötila voidaan ennakoida tuotannon alipaineyksiköstä, joka toimii normaalisti jatkuvasti höyrykäytöllä. Tämän jälkeen tislettä vastaanottanut, perusvoitelutislettä sisältävä etuastia poistettiin testaamista varten.

Minkäänlaisia merkkejä kokeessa käytetyn tislauslaitteen likaantumisesta ei todettu koko menettelyn aikana eikä samankaltaisen menettelyn myöhemmin toteutettujen iterointien aikana, joissa iteroinneissa käytettiin yleisesti samankaltaista laitteistoa ja tislauskolonnissa 0,24 tuuman ulostyöntyviä metallisia PRO-PAK-täytekappaleita. Tisleen tunnuspiirteet vastasivat hyvälaatuista, tuhkattomaksi tehtyä polttoöljyä, joka oli öljyn 2 kaltaista, mutta jonka viskositeetti oli suurempi, ja joka soveltui välittömästi tai vähäisen sekoituksen jälkeen monille maastodiesel- ja polttoöljymarkkinoille sekä erinomaisesti syötöksi vetyä käyttävään loppukäsittelyyn tai muuhun perusöljyn loppukäsittelyprosessiin, jollaisesta esimerkkinä voidaan mainita samanaikaisesti vireillä olevassa, 8. syyskuuta 1997 jätetyssä patentti-hakemuksessamme, numero 08/925,279 kuvattu liuotinuuttoprosessi.

**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä öljyn likaavuustaipumuksen vähentämiseksi, käsittäen vaiheet, joissa:
  - eräs määrä mainittua öljyä kuumennetaan noin alueella 400 – 700 F olevaan lämpötilaan,
  - mainittua öljyä pidetään tällä lämpötila-alueella vähintään muutamien minuuttien pituisen keskimääräisen viiveajan ajan,
  - mainittu kuumennettu öljy saatetaan kosketukseen olennaisesti hapettamattoman kaasun kanssa mainitun viiveajan aikana.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa öljy on käytetty öljy.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitussa kosketusvaiheessa huippuun erottuvia öljyosuuksia vähennetään.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa mainittu vähentämisvaihe toteutetaan toteuttamalla mainittu menetelmä paineessa, joka ylittää ilmakehän paineen noin 5 psig:n verran.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa mainittu vähentämisvaihe toteutetaan käyttäen kosketuslaitetta, jonka läpi mainitut huippuun erottuneet öljyosuudet johdetaan.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitut huippuun erottuneet öljyosuudet lauhdutetaan käyttäen suoraan kosketukseen perustuvaa lauhdutinta.
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: poistetaan olennaisesti kaikki vesi ja kevyt polttoöljy, jonka kiehumispiste ilmakehän paineessa on vähemmän kuin noin 300 F, vähintään osa mahdollisesta kaupallisesta liuottimesta sekä glykolikontaminaatiosta ennen mainittua kuumennusvaihetta.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa mainittu poistovaihe toteutetaan käyttäen tislausprosessia.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: olennainen osa mainitusta vedestä, kevyestä polttoöljystä, kaupallisista liuottimista ja glykoleista poltetaan energian talteenottamiseksi ilman lauhdutusta.

10. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: olennaisesti kaikki vesi poistetaan mainitusta öljymäärästä ennen mainittua kuumennusvaihetta tislusprosessia käyttäen, olennainen osa tästä vedestä ja sen mukana mahdollisesti poistuneesta polttoöljystä poltetaan lauhduttamatta.

11. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitussa kosketusvaiheessa huippuun kulkeutuneiden öljyosien lauhtuvaa öljykomponenttia pidetään suuremmissa kuin noin 400 F:n lämpötilassa useita minutteja pitemmän ajanjakson ajan ilmakehän painetta suuremmissa paineissa.

12. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitussa kosketusvaiheessa huippuun kulkeutuneiden öljyosien lauhtuva öljykomponentti palautetaan kuumennetun öljyn mainittuun määrään.

13. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainittu öljymäärä alipainetislataan mainitun kosketusvaiheen jälkeen alipainekolonissa vähintään yhden tislejakeen ja raskaamman jäännöksen tuottamiseksi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, jossa mainittu alipainetislusvaihe toteutetaan vähintään noin 10 mm Hg olevassa haihdutusvyöhykkeen absoluuttisessa paineessa.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, jossa mainitun öljyn osapaine laskee absoluuttisen paineensa alapuolelle mainitun alipainetislusvaiheen aikana.

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitun, vähintään yhden tislejakeen osa loppukäsitellään perusöljyksi käyttäen liuotinuutto-prosessia.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa kosketuskaasu muodostuu olennaisesti höyrystä.

18. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa kosketuskaasu muodostuu olennaisesti höyrystä.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: osa höyrystä lauhdutetaan uudelleenkäyttöä varten.

20. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitusta kaasukosketusvaiheesta peräisin olevassa öljymäärässä olevat kuplat rikotaan.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, jossa mainittu rikkomisvaihe toteutetaan käyttäen mainitun öljymäärän vähintään yhden osan fysikaalista sekoitusta.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, jossa mainittu rikkomisvaihe toteutetaan kohdistamalla äänienergiaa mainitun öljymäärän vähintään yhteen osaan.

23. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jonka käsittämässä lisävaiheessa: mainitun öljymäärän vähintään yhtä osaa sekoitetaan.

24. Menetelmä kloorautuneen öljyn klooripitoisuuden vähentämiseksi, tämän menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa:

- eräs määrä mainittua öljyä kuumennetaan noin alueella 400 – 700 F olevaan lämpötilaan,
- mainittua öljyä pidetään tällä lämpötila-alueella vähintään muutamien minuuttien pituisen keskimääräisen viiveajan ajan,
- mainittu kuumennettu öljy saatetaan kosketukseen höyryn kanssa mainitun viiveajan aikana.



# Missing part