

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

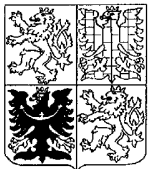
2000 - 805

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 10 M 175/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/925279**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.01.2001**
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/18537**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/13033**

(71) Přihlašovatel:

PROBEX CORPORATION, Carrollton, TX, US;

(72) Původce:

Daspit Alexander D. B., Dallas, TX, US;

Macdonald Martin, Plano, TX, US;

Murray Thomas, Denton, TX, US;

(74) Zástupce:

Malůšek Jiří Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob opětovné rafinace použitého oleje
destilací a extrakcí**

(57) Anotace:

Řešením je způsob opětovné rafinace použitého oleje, při kterém, po možné předběžné úpravě, je použitý olej opětovně rafinován destilací v destilačním přístroji majícím vícenásobná teoretická patra. Nečistoty jsou potom extrahovány z frakce destilátu mazivového rozsahu nebo frakcí s kapalným extrahovadlem jako je N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) při teplotě pod teplotou (pokud existuje) dokonalé mísitelnosti extrahovadla a oleje. Uvedený olej a extrahovadlo jsou potom odseparovány, načež se extrahovadlo v tomto procesu opětovně používá a olej je pak podle potřeby dále zpracováván pro plánované použití.

CZ 2000 - 805 A3

Způsob opětovné rafinace použitého oleje destilací a extrakcí

Oblast techniky

Vynález se týká opětovné rafinace použitých olejů k použití u maziv a podobně a zvláště pak metod opětovné rafinace použitých olejů k výrobě opětovně rafinovaných základních olejů, které zahrnují destilační operace, po nichž následuje extrakce nežádoucích znečišťujících škodlivin extrahovadlem.

Dosavadní stav techniky

Touto problematikou se zabývají např. US patenty 4,021,333, 4,071,438 a 4,302,325. Dokončovací procesy opětovné rafinace na základě extrakce z kapaliny do kapaliny mají základní výhodu před alternativními procesy opětovné rafinace základního oleje které spočívají v tom, že nevyžadují další spotřebu vodíku a/nebo jílu a nevytvářejí žádné objemné a nebezpečné vedlejší produkty. Takovéto procesy však dosud měly závažné ekonomické nevýhody. Vzhledem k těmto nevýhodám, ačkoliv už vyprší platnost všem patentům z předcházejícího stavu techniky v této oblasti nebo se vypršení jejich platnosti již blíží, nedošlo dosud k jejich realizaci.

Co se týká hydrogenačního dočišťování, což je nejčastěji používaný způsob pro opětovnou rafinaci základního oleje používaný ve Spojených státech, tak takovéto procesy extrakce z kapaliny do kapaliny vylučují požadavek na vodík, snižují tvorbu vedlejších produktů, které jsou z hlediska životního prostředí problematické, vylučují potřebu operací prováděných za vysokých teplot a vysokého tlaku a jsou tak přirozeně bezpečnější (za předpokladu, že se používá poměrně netoxického extrahovadla) a vylučují potřebu periodické výměny katalyzátoru a manipulace s ním.

Pokud se však tyto procesy neprovádějí pomocí způsobu, jež je předmětem tohoto vynálezu, vyžadují buď velké a nevhodné množství rozpouštědla, což přispívá k nízké výtěžnosti opětovně rafinovaného základního oleje, nebo vytvářejí opětovně rafinovaný základní olej poměrně nízké kvality, který by mohl být jednodušeji získán úpravou jílem. Tam, kde je požadován základní olej vysoké kvality uvedené nevýhody znamenají, že známé způsoby jsou vzhledem k vynaloženým nákladům podstatně méně efektivní než je hydrogenační dočišťování, což brání jejich realizaci, a to bez ohledu na

jejich nesporné výhody. Mimoto, pokud se tyto způsoby provádějí podle způsobů známých ze stavu techniky, mohou vést k nepřijatelnému znečištění zpracovatelského zařízení.

Cílem vynálezu je dosáhnout destilací a extrakcí poměrně vysoké výtěžnosti vysoce kvalitního opětovně rafinovaného základního oleje. Dále snížit objem recirkulujícího extrahovadla potřebného k vyrobení opětovně rafinovaného oleje dané kvality, snížit ztráty extrahovadla na dané úrovni složitosti systému regenerace extrahovadla jako užitečný vedlejší produkt zmenšování požadovaného objemu recirkulujícího extrahovadla. Dalším cílem tohoto vynálezu je umožnit tak účinnou destilaci a extrakci, aby se při ní nepřijatelným způsobem neznečistilo zpracovatelské zařízení.

V širším chápání je předmětem tohoto vynálezu poskytnout ekonomicky atraktivní alternativu k hydrogenačnímu dočišťování opětovně rafinovaných olejů, která by poskytovala základní olej srovnatelné kvality s malým počtem závazků týkajících se provozu a prostředí, které s hydrogenačním dočišťováním souvisejí.

Předmět vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob opětovné rafinace použitého oleje destilací a extrakcí podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje destilaci uvedeného použitého oleje v destilačním přístroji majícím více než jedno teoretické patro, aby se získala nejméně jedna destilační frakce a jedna frakce odebraná ze dna kolony, extrakci nečistot z nejméně jedné uvedené destilační frakce kapalným extrahovadlem a odstranění z uvedeného destilátu přinejmenším určité větší části uvedeného kapalného extrahovadla a nečistot, které jsou v něm rozpuštěny.

Bylo zjištěno, že úpravnické procesy extrakce z kapaliny do kapaliny pro použitý olej jsou překvapivě citlivé na konfiguraci destilačního přístroje použitého k frakcionování destilátu před konečnou úpravou. Použití destilační kolony s účinnou náplní a vícenásobnými teoretickými patry k oddělení destilátu od použitého oleje před konečnou úpravou umožňuje, aby byl opětovně rafinovaný olej vysoké kvality upraven pomocí extrakce z kapaliny do kapaliny na efektivnější bázi vzhledem k vynaloženým nákladům, než je to možné provést hydrogenačním dočišťováním nebo nějakým jiným známým procesem konečné úpravy. Jestliže se však podle typické praxe opětovné rafinace

používá před konečnou úpravou náplň s volnou mřížkou nebo odparka se stíraným filmem, konečná úprava extrakcí z kapaliny do kapaliny je ekonomicky méně atraktivní než hydrogenační dočišťování. Neschopnost rozeznat důležitost této záležitosti zabránila úspěšnému komerčnímu uplatnění této techniky v této oblasti, a to i přes značně rozvinutý soubor znalostí o navrhování a konstrukci jednotek pro extrakci z kapaliny do kapaliny samotných, který byl zdokonalen v průběhu jejich používání při zpracování surových maziv v rafinačních jednotkách na bázi rozpouštědel.

Shrneme-li upřednostňovanou realizaci tohoto procesu, můžeme říci, že olej je nejdříve předem upraven, přičemž se používají prostředky dobře známé těm, kteří jsou v tomto technickém oboru vzděláni, aby se odstranila obsažená voda a část těkavých složek s nízkým bodem varu, které jsou v obsahu maziv nežádoucí. Nejlepší je, když tento proces předběžné úpravy rovněž zahrnuje tepelnou úpravu nebo operace k odstranění aditiv známé v tomto oboru, které úmyslně nebo nahodile snižují tendenci oleje ke znečišťování, tak jak je to uvedeno v US patentech 4,247,389, 4,420,389, 5,286,380, 5,306,419 nebo 5,556, 548, jejichž popisy jsou zde uvedeny v odkazech.

Olej je potom vakuově destilován v náplňové koloně mající vícenásobná teoretická patra, rovnovážné stupně nebo operace. Použitý destilační přístroj musí mít více než jedno teoretické patro a nejlépe bude mít více než 1½ nebo více než 2 teoretická patra.

Vakuová destilace ve výše uvedené náplňové koloně odděluje materiál s rozmezím varu základního oleje s rozmezím varu atmosférického ekvivalentu přibližně 343,3 °C – 538 °C ode všech zbývajících složek s nízkým bodem varu, které nebyly odstraněny během procesu předběžné úpravy a od těžkých asfaltových složek a kovů, které nejsou vhodné, aby byly v mazivech obsaženy, a které mají rovněž tendenci mařit úpravu extrakcí rozpouštědlem. Volitelně může operace vakuové destilace současně oddělovat destilát maziva na několik viskózních frakcí, které jsou odděleně upraveny rozpouštědlem; je však žádoucí, aby účinná frakcionace s vícenásobnými teoretickými patry vyseparovala i ty nejtěžší destilační frakce od asfaltového rezidua.

Po destilaci je vedena mazivová frakce nebo mazivové frakce do protiproudého extraktoru pro extrakci z tekutiny z tekutiny, jako je diskový extraktor s otáčivými kotouči, kde se mazivová frakce dostává do styku s extrahovadlem jako je N-methyl-2-pyrrolidon

při teplotě nižší než je teplota dokonalé mísitelnosti rozpouštědla a oleje. Extrahovadlem bude zpravidla polární organické rozpouštědlo nebo jejich směs. Mělo by být nejlépe mísitelné s nežádoucími nečistotami a mělo by je tedy extrahovat, jako jsou aromatické látky a nenasycené uhlovodíky a sloučeniny obsahující síru, dusík a kyslík z oleje v určitém rozsahu teplot a tlaků. Při provozních teplotách a tlacích by tedy mělo být extrahovadlo relativně nemísitelné se základním olejem primárního produktu, který je čištěn.

Fáze rafinátu a extraktu jsou tvořené v extraktoru z kapaliny do kapaliny způsobem, který je dobře znám odborníkům v tomto oboru a polární a aromatické složky destilátu, které jsou nežádoucí v konečném základním oleji (včetně polárních a aromatických sloučenin) jsou koncentrované ve fázi extraktu a ve fázi rafinátu by měl zůstat poměrně vyčištěný olej. Následná vakuová destilace prováděná v souladu s postupy tohoto vynálezu dávají zpravidla poměrně nízké dávky rozpouštědla v rozsahu 25 % až 100 % rozpouštědla k oleji uspokojivé výsledky, přičemž přesná úroveň závisí na charakteru oleje a na požadované kvalitě základního oleje a výtěžnosti. Pokud destilace neprobíhá podle zásad tohoto vynálezu, k dosažení srovnatelných výsledků je třeba přibližně dvojnásobné dávky rozpouštědla, aby se dosáhlo srovnatelných výsledků.

Po extrakci je extrakční rozpouštědlo odděleně stripováno z fází rafinátu a extraktu a regenerováno pro opětovné použití. Stripovaný rafinát, což je typicky 90 % původního proudu destilátu maziva je konečný základní olej vysoké kvality. Stripovaný extrakt, což je typicky 10 % původního proudu destilátu maziva je vhodný jako pohonná hmota nebo pro přípravu směsi pohonných hmot a může být podle přání smíchán s lehkými složkami oleje s nízkým bodem varu, které mají podobné použití.

Přehled obrázku na výkrese

Vynález bude dále přiblížen na výkrese, kde obr.1 znázorňuje schéma technologického postupu výhodného provedení podle vynálezu. Jelikož jsou jednotlivé vlastní provozní jednotky na obrázku odborníkům obeznámeným v tomto oboru dobře známé, jsou uváděny blokovým schematickým způsobem, aniž by byla jmenovitě uváděna čerpadla, ventily, reaktory, výměníky tepla a další zařízení, která běžně

kvalifikovaný pracovník v tomto oboru uzná za potřebné pro funkci každé z provozních jednotek.

Příklady provedení vynálezu

Na obr.1 je schema zařízení postupu při použití způsobu podle vynálezu. Použitý olej se dostává nejdříve ze zásobníku 1 vedením 2 do provozní jednotky 3, kde je čištěn a částečně odpařen. V provozní jednotce 3 dochází s výhodou k částečné stabilizaci nebo oddělení určitých přísad jako je dialkyldithiofosfát zinečnatý (ZDP) a dalších složek použitého oleje, které by jinak mohly přispívat ke znečištění při zahřívání a zabránit nepřetržitému provozu vakuové destilační kolony 6 jakož i dalších částí provozního zařízení. Jsou však možné i jiné alternativní způsoby chemického a tepelného zpracování, tak jak jsou uvedeny v US patentech 4,247,389 a 4,420,389. Separace dialkyldithiofosfátu zinečnatého (ZDP) a jiných sloučenin kovů v odparce se stíraným filmem je např. popsáno US patentech 4,101,414 nebo 4,941,967. Jeho separace společně s jinými příměsemi extrakcí pomocí rozpouštědla je také popsáno např. v US patentech 5,286,380 a 5,556,548. Může také proběhnout jejich tepelné rozložení, což může být volitelně zahrnuto do další operace, vakuové destilace, tak jak je to popisováno v US patentu 5,306,419. Výše uvedené prostředky zpracování typicky a vhodně odstraňují z použitého oleje také část vody a lehkých složek paliva, které prochází z provozní jednotky 3 vedením 4. Po odloučení pomocí tradičních prostředků jako je gravitační separace může být uvedená voda zpracována pro likvidaci a uvedené palivo může být použito pro vlastní provoz, prodáno nebo smícháno s jinými vedlejšími produkty tohoto procesu za účelem prodeje jako kombinovaný palivový produkt.

Alternativně, i když je to méně vhodné vzhledem k doprovodnému znečištění a tudíž i k poměrně krátké době mezi obraty kolony, což je způsobeno tím, že je tímto způsobem zpracováván většinou převodový olej a řezný olej, může provozní jednotka 3 zahrnovat jednotku pro předběžné rychlé odpaření vody a lehkých zbytků, které se používají ve spojení s komerčními chemikáliemi odolávajícím znečištění jako je dispergační činidlo a fosfátový esterový filmer. Takovéto chemikálie budou podle doporučení výrobce vstříkovány do vedení 5 proti proudu kterékoli pece, které nejsou znázorněny spojené s vakuovou destilační kolonou 6 a vstříkovány do čerpadla kolem

refluxních smyček, které rovněž nejsou uvedeny, normálně spojeného s vakuovou destilační kolonou 6 v koncentracích doporučených prodejcem. Menšího množství těchto chemikálií může být rovněž potřeba k doplnění čisticích postupů, které jsou popisovány v předchozím odstavci. Zjednodušený postup popisovaný v tomto odstavci bude s největší pravděpodobností přijatelný pro určité hydraulické oleje, které neobsahují žádné znečišťující látky nebo už z nich byly tyto látky odstraněny.

V následující předběžné úpravě je olej dopravován vedením 5 do vakuové destilační kolony 6. Do vedení 5 může být začleněna pec, která zde není znázorněna, před vakuovou destilační kolonu 6, pokud je požadováno zvýšit teplotu oleje na normální teploty vakuové destilace. Vakuová destilační kolona 6 odlučuje frakční destilací mazací frakci oleje mající atmosférické ekvivalentní destilační rozmezí od přibližně 343 °C do 538 °C. Na rozdíl od tvrzení v průkopnickém US patentu 4,021,333, kde se uvádí, že „zpravidla se dává přednost provádět destilaci bez frakční kolony nebo podobného přístroje“ a na rozdíl od obvyklého postupu opětovné rafinace, je zásadně důležité pro způsob podle tohoto vynálezu, aby se destilace prováděla ve frakční koloně nebo v jiném přístroji s více než jedním teoretickým patrem. Nejlepší bude mít více než jednu a jednu polovinu nebo více než dvě, nebo více než tři teoretická patra.

Volitelně může kolona frakčně destilovat frakci maziva do několika odlišných destilačních rozsahů a stupňů viskozity, z nichž jsou všechny mimo jednoho vedeny do prozatímního zásobníku v určité stanovené době a ty jsou potom zpracovány na základě vyblokování v protiproudém extraktoru 11a váhách tohoto přístroje. Na základě blokovacích operací, když jsou požadovány samostatné viskozitní stupně oleje, je možno odvést každý viskozitní stupeň do odděleného jednoúčelového protiproudého extraktoru. Tam, kde je frakčně destilováno více viskozitních stupňů oleje, je však žádoucí, aby účinná frakcionace s vícenásobnými teoretickými patry odloučila i tu nejtěžší frakci základního oleje od asfaltového rezidua.

Je výhodné použít vakuovou věž jako je vakuová destilační kolona statické plněné konstrukce, poskytující značný počet teoretických pater a poměrně ostré rozlišování mezi frakcemi vroucími při nízké a při vysoké teplotě, a nemá konstrukci odparky se stíraným nebo tenkým filmem, která se jinak pro použité oleje používá.

I když existuje celá řada přijatelných konfigurací konvenční konstrukce vakuové kolony 6, v současné době se dává zvláště přednost plněné věži, u níž se používá strukturované náplně s nízkým poklesem tlaku nebo kombinace náhodné náplně v dolní části kolony a strukturované náplně v horní části, přičemž je všech destilát maziva extrahován jako jediný boční proud do vedení 9, takže může být ihned nasměrován do jediné dokončovací aparatury. Aby se ještě více snížilo nebezpečí, že dojde v této koloně ke znečištění, je žádoucí mít bohatě čerpaný zpětný tok, který není znázorněn, aby se rozstříkovalo začínající znečištění směrem dolů do rezidua z plněných sekcí.

Vakuová destilační kolona 6 obvykle nahodile separuje proud těžkého rezidua mající atmosférické ekvivalentní destilační rozmezí hlavně nad 538 °C, které protéká vedením 8 a může rovněž odloučit veškeré zbývající lehké vedlejší produkty mající atmosférické ekvivalentní destilační rozmezí především nad 343 °C, které potom odtékají vedením 7. Lehký vedlejší produkt může být prodáván jako pohonná hmota, smíchán a prodáván spolu s ostatními vedlejšími produkty tohoto procesu nebo jinými palivy jako složená pohonná hmota, nebo použit na jakékoli jiné ekonomicky atraktivní bázi. Těžký vedlejší produkt může být prodáván nebo použit jako asfaltové plnivo nebo jako pohonná hmota nebo jako složka k přimíšení do pohonných hmot.

Za vakuovou destilační kolonou 6 je frakce nebo více mazivových frakcí vedeno vedením 9 přes chladič 10 do extraktoru pro extrakci z kapaliny do kapaliny 11, kde přicházejí do styku s extrahovadlem pro extrakci z kapaliny do kapaliny jako je N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), furfural, nebo fenol, nebo vhodná směs extrahovadla jako je N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) obsahující až 1 % vody, při teplotě pod teplotou dokonalé mísitelnosti extrahovadla a oleje. Preferenčním extrahovadlem je N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) a bylo zjištěno, že při tom dávají dobré výsledky extrakční teploty v oblasti 30 °C až 66 °C. Dává se přednost dávkám N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) v rozsahu 25 % až 100 % objemu oleje, pokud je to však požadováno, je možno použít vyšších nebo nižšího množství podle požadované kvality konečného produktu. Na rozdíl od tvrzení v US patentu 4,071,438, který stanoví styk v jednopatrovém mísícím usazováku, se dává výrazná přednost přístrojům s extrakcí z kapaliny do kapaliny s vícenásobnými teoretickými patry jako je plněná kolona, reaktor s otočnými kotouči nebo Podbielniakovův extraktor nebo dva nebo více Podbielniakových extraktorů v řadě za sebou. Alternativně

je možno použít vícenásobných stupňů se sekvenčními mísícími usazovacími nádobami. Dále na rozdíl od tvrzení v US patentu 4,071,438 není nitrobenzen považován za vhodné extrakční rozpouštědlo vzhledem k jeho vysoké toxicitě.

Hustotní rozdíl mezi fází extraktu a fází rafinátu je typicky malý, používají-li se nízké dávky rozpouštědla, tak jak jsou účinné podle tohoto vynálezu. Vzhledem k tomu může být žádoucí, používá-li se protiproudý extraktor, kde dochází ke styku fází samotíží (na rozdíl od Podbielniakova extraktoru nebo podobných víceúrovňových odstředivých extraktorů), provozovat operaci extrakce vyšší dávkou suchého rozpouštědla (to znamená bez vody), která je účinná pro rychlou separaci obou tekutých fází extrakční věže a refluxovat tuto extrakční věž zavedením vody nebo mokrého rozpouštědla v blízkosti místa odběru fáze extraktu směrem ke dnu extraktoru.

Za extraktorem 11 prochází fáze rafinátu typicky obsahující 90 % oleje a 10 % rozpouštědla vedením 12 do jednotky 14 pro regeneraci rozpouštědla rafinátu, kde se z něj stripují menší množství rozpouštědla a voda a z rozpouštědla se stripuje veškerá voda, kterou obsahuje (když podle přání je možno zachovat v rozpouštědle malé množství vody, jako např. 1 %, a takováto menší množství mohou, jak je známo v případě N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) zlepšit jeho selektivitu). Podobným způsobem je fáze extraktu, obsahující typicky 90 % rozpouštědla a 10 % oleje, vedena vedením 13 do jednotky pro regeneraci extrakčního rozpouštědla 15, kde je zbavena svého rozpouštědla a přebytku vody. Rozpouštědlo zbavené vody na požadovanou úroveň je potom z jednotek pro regeneraci rozpouštědla 14 a 15 odebíráno a prochází vedením 18, 19 a 20, aby bylo znovu použito v protiproudém extraktoru 11. Podle potřeby je možno do systému dodávat malé objemy náhradního rozpouštědla, aby se tak kompenzovalo nezbytné množství rozloženého rozpouštědla nebo jeho ztráta. Jednotky pro regeneraci rozpouštědla 14 a 15 budou mít nejlépe jedno- nebo dvoustupňové destilační jednotky se stripováním párou, amoniakem nebo inertním plynem v posledním nebo jediném stupni. Rozumným uspořádáním je použití jednostupňové regenerace rozpouštědla pod vakuem se stripováním inertním plynem pro fázi rafinátu a použití dvoustupňové regenerace rozpouštědla, přičemž první stupeň je pod slabým přetlakem a druhý je pod vakuem se stripováním s inertním plynem, aby se odstranila těžší zátěž rozpouštědla z fáze extraktu. Jednotky pro regeneraci rozpouštědla mohou mít volitelně

konstrukce vyvinuté pro regeneraci N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) v rafinačních jednotkách rozpouštědla primárního mazacího oleje, tak jak jsou uvedeny v US patentech 3,461,066, 4,057,491, 4,294,689, 4,342,646 a 4,390,418 a 4,419,227; jejichž popisy jsou zde zahrnuty jako odkazy. Avšak vzhledem k obecně menšímu podílu rozpouštědla potřebného k dosažení uspokojivých výsledků v procesu, který je předmětem tohoto vynálezu, nepožadují se zpravidla podrobně zpracovaná vícestupňová schémata regenerace rozpouštědla. Rozumné tepelné účinnosti je možno normálně dosáhnout s jedním nebo dvěma stupni regenerace, zvláště v případě, že integrace tepla se provádí s vyváženým systémem zpracování, na příklad použitím tepla uvolňovaného olejem při jeho chlazení z vakuové destilační kolony 6 (která typicky pracuje při absolutních teplotách nad 316 °C)) na preferovanou extrakční teplotu, aby se alespoň částečně zahřály fáze rafinátu a extraktu na teplotu regenerace rozpouštědla.

Po stripování rozpouštědla se rafinát stává konečným základním olejem vhodným k prodeji jako takový, nebo k frakcionaci následující po konečné úpravě na různé stupně viskozity a/nebo ke směšování s aditivou, aby se vyrobil hotový mazací olej. Volitelně je možno použít dalších zpracovatelských operací jako je hydrogenační dočišťování nebo konečná úprava kaolínem., nebo může být olej dále zpracován mezi vakuovou destilační komorou 6 a protiproudým extraktorem 11, avšak takovéto dodatečné úpravy se u způsobu podle tohoto vynálezu nepožadují.

Po stripování rozpouštědla je extrakt vhodný k použití jako průmyslové palivo nebo po smíchání s jinými vedlejšími produkty tohoto procesu nebo jinými palivy k výrobě složeného paliva. Alternativně je možno tento extrakt nejdříve ochladit a/nebo na něj působit antirozpouštědlem jako je voda, nebo jej uložit do zásobního tanku, aby na povrch vystoupil sekundární rafinát střední kvality a tento sekundární rafinát, po stripování vody, pokud je to požadováno, může být vrácen spolu s frakcí maziva do primárního extraktoru 11, aby se tak zlepšila celková výtěžnost tohoto procesu. Alternativně je možno rozpouštědlo a vodu samostatně z rafinátu odstranit, aby se tak získalo mazivo střední kvality.

V následujících příkladech se ilustruje zlepšení, kterého bylo dosaženo při realizaci tohoto vynálezu. jako indexu kvality základního olejového produktu se používá zabarvení, předpokládá se však, že podobným způsobem budou ovlivněny i jiné známky

kvality produktu jako je index viskozity, vícejaderný aromatický obsah a tepelná a barevná stabilita.

Příklad 1

Tento příklad dokládá provedení způsobu podle tohoto vynálezu. Byl připraven vzorek použitého oleje, tak jak byl podstatě připraven v našich společně projednávaných přihláškách, příklad 1, pomocí vakuové destilace Stupeň 3, která je prováděna v plněné koloně. Používal se především následující postup:

500 gramů granulovaného umělého hnojiva 18-46-0 DAP se semlelo na jemný prášek v domácím mlýnku na kávu Krups model 203. Tento prášek se potom smíchal ve dvoulitrové pyrexové kádince s 1,6 litru vody z vodovodu a směs se zahřála na zahřívací ploténce na 54 °C a magneticky se potom dále při této teplotě míchala po dobu 15 minut. Míchací tyčinka se potom vyňala a směs se nechala usazovat po dobu 48 hodin, během kterých se vyseparovala do tmavě hnědé tekutiny a světle hnědého kalového rezidua. Tmavě hnědá tekutina se uchovala pro použití jako vodní činidlo ve fázi demetalace procesu opětovné rafinace.

2 750 ml použitého oleje získaného od velkoobchodního dodavatele se potom dodalo do 4 l pyrexového reakčního kotle a silně se zamíchalo vrtulovým míchadlem, které se do kotle zavedlo středním otvorem, jelikož plášť kotle se elektricky zahřívá. Olej obsahoval přibližně 3 % vody z destilace a 0,5 % popela podle ASTM D-482 a byl neprůhledný. Trvale se sledovala teplota oleje přes jeden ze tří bočních otvorů v kotli. Druhý boční otvor byl připojen na kondenzační přístroj, aby se vykondenzovaly a odebraly přehřáté výpary, jejich kondenzát se uchovával odděleně od oleje. Jakmile teplota oleje dosáhla 88 °C, přidalo se 96 ml činidla připraveného v Kroků 0 uvedeném výše třetím bočním otvorem a poté se otvor neprodyšně uzavřel. Pokračovalo se s plným elektrickým ohřevem do 104 °C, poté se ohřev na 15 minut přerušil, aby se tak zpomalil teplotní ramp a aby se umožnilo tvoření větších částic a poté se znovu s ohřevem pokračovalo, dokud se nedosáhlo teplotního údaje 149 °C. Teplota oleje potom nadále stoupala až

na hodnotu 149 °C) vlivem teploty pláště a potom se stabilizovala. Olej se potom za silného míchání udržoval na teplotě kolem 149 °C po dobu dalších 15 minut a poté se přístroj rozmontoval a olej se nechal dekantovat do čtyřlitrové Erlenmeyerovy baňky. Zkoumal se vyseparovaný kondenzát a bylo zjištěno, že obsahoval hlavně červenavě žlutou vodu s tenkou vrstvou uhlovodíků, která na ní plavala.

Potom se do této čtyřlitrové Erlenmeyerovy baňky obsahující dekantovaný olej vložila magnetická míchací tyčinka a započalo se mírným mícháním. Baňka se zahřála na 332 °C) na dvanáctipalcové míchací zahřívací ploténce, přičemž se kontinuálně provádělo postupné promývání dusíkem, který byl dodáván do boční armatury zabroušené spojovací trubky s boční plynovou armaturou (Corning 9420-24) umístěnou v hrdle uvedené baňky. Páry v hlavě kolony se kondenzovaly a odděleně se z oleje odebíraly. Teplota oleje se trvala sledovala na infračerveném teploměru a udržovala se po dobu jedné hodiny v rozsahu od přibližně 321 °C do 343 °C. Baňka se potom ze zahřívací ploténky sejmula a bez ochlazení se umístila okamžitě do na zakázku instalovaného izolačního pláště, přičemž pokračovalo promývání dusíkem.

Baňka se potom ihned vložila do vertikální akrylátové komory s vestavěnými rukavicemi o rozměrech 2 stopy krát 2 stopu krát 3 stopy (60,1 cm x 60,1 cm x 91,4cm s dvířky se štěrbínovitými otvory, což umožňovalo, aby pokračovalo promývání dusíkem. V uvedené komoře s vestavěnými rukavicemi byla předem umístěna 10,5 palcová (27 cm) Büchnerova nálevka z nerez oceli 304 umístěná na čtyřlitrové pyrexové baňce ve vakuu. Tato Büchnerova nálevka byla připravena s filtrační pomůckou s rozsivkovou zeminou a s 97 gramy Celatomu FP-4 spočívající na kotouči Whatmanova filtračního papíru čís. 1 o průměru 24 cm. Komora s vestavěnými rukavicemi byla volně uzavřena a spustil se silný proplach komory dusíkem čtyřmi přívodními vedeními, dokud procentní obsah kyslíku v komoře měřený pomocí kyslíkového monitoru GC Industries GC 501 nepoklesl na 0,00 % O₂. V tom okamžiku se proud dusíku do komory snížil na úroveň, která byla právě dostatečná, aby se udržoval přetlak a pomocí rukavic vestavěných do komory se vyňala zabroušená spojovací skleněná trubice, která se zaváděl dusíkový

proplach de baňky a obsah baňky se nalil do Büchnerovy nálevky. Filtrace byla v podstatě dokončena za méně než jednu minutu.

Celkově se toto předběžné zpracování provádělo proto, aby se podstatně demetalizoval použitý olej, a aby tento použitý olej citlivě reagoval na vakuovou destilaci v běžné plněné koloně při značně sníženém riziku, že může dojít k jejímu znečištění neupraveným použitým olejem. Ilustruje to jeden z možných typů volitelného předběžného zpracování, kterého je možno s metodami tohoto vynálezu použít. Po filtraci olej obsahoval 0,005 % až 0,008 % popela (naměřeno při různých opětovných opakováních tohoto experimentu), jeho barva však zůstávala stále tmavá. Byl vhodný k použití pouze jako palivo nikoli jako základní olej k opětovnému použití bez dalšího zpracování.

Filtrát se potom sloučil s kondenzovanými hlavovými frakcemi odebíranými odděleně, zatímco byl olej zahříván v Erlenmeyerově baňce a umístěn do pětilitrové vakuové destilační baňky a destilován při vakuu přičky přibližně 2 mm rtuťového sloupce přes 19 palců (48 cm) dlouhou destilační kolonu o průměru dva palce s náplní 6 mm porcelánových Berlových sedélek a izolovanou několika vrstvami hliníkové fólie pro velká zatížení. Ohřev se prováděl přes horní a dolní elektrické pláště přiložené na destilační baňky a řízené přes regulační transformátor, aby se kolísavý tlak udržoval pod 15 mm Hg a zabránilo se tak možnosti, že dojde k zaplavení kolony. Olej destilovaný v destilačním rozsahu paliva až do 343 °C atmosférické ekvivalentní teploty (nebo až do 160 °C při 2 mm rtuťového sloupce) se odebíral a dával stranou a namontovala se nová odběrná baňka, přičemž se dával pozor, aby se stále udržovalo vakuum, aby tak nedošlo k poškození oleje kyslíkem. Destilace pak pokračovala dále, dokud atmosférická ekvivalentní teplota baňky nedosáhla 360 °C, kdy teplota přičky dosáhla 454 °C při 2 mm rtuťového sloupce. Poněkud vyšší atmosférickou ekvivalentní maximální destilační teplotu je možno předvídat u vakuové věže ve výrobním měřítku. Destilační jímka obsahující destilát základního maziva byla poté odejmuta.

U části destilátu základního maziva se použily čtyři za sebou jdoucí stupně extrakce. Ve stupni 1 se 300 ml vakuového destilátu nepřetržitě míchalo v kádince na míchací na zahřívací ploténce se 75 ml (25 %) N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP), přičemž se tato směs zahřívala na přibližně 54,5 °C. Směs se potom nalila do děličky a nechala se ochladit na asi 49 °C a při tvoření fází extraktu rafinátu se tato teplota udržovala tak jak bylo požadováno pomocí horkovzdušné ohřívací pistole. Fáze extraktu se potom ode dna děličky odebrala a ponechala se stranou pro pozdější regeneraci rozpouštědla a separaci extraktu a fáze horního rafinátu se ponechala pro stupeň 2. Ve stupni 2 se tento proces opakoval s dalšími 75 ml N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP), přičemž se namísto destilátu použilo rafinátu ze stupně 1. Po celkových čtyřech stupních se konečný rafinát převedl do 2-litrové baňky s kulatým dnem, zahřívával se horním a dolním elektrickým pláštěm, udržoval se ve vakuu 20" Hg a stripoval se nepřetržitým dusíkovým proplachem přes kolonu o průměru 25 mm naplněnou 19 cm 16 mm keramických Berlových sedélek. Jakmile teplota příčky dosáhla 160 °C, ohřev se zastavil a olej, ze kterého byl stripován zbytkový N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), byl ochlazen a zastavilo se vakuum a dusíkový proplach. (Podobného přístroje a způsobu je možno použít k odloučení rozpouštědla z fáze extraktu). Jelikož operace konečného čištění není ve výrobní konfiguraci potřebná, vzorek se přefiltroval přes dvě filtrační destičky Whatmanova papíru čís. 2 a jednu filtrační destičku Whatmanova papíru čís. 5, aby se odstranil silikonový těsnicí tuk, prach a všechny cizí znečišťující látky. Vzorek byl poté předložen k nezávislému laboratornímu zkoušení, při kterém byly získány následující výsledky:

Viskozita @ 40° C (ASTM D445)	31,02 cst
Barva (ASTM D1500)	< 1,5

Příklad 2

Tento příklad uvádí práci s poměrně s olejem o špatné kvalitě, tak jak je to uvedeno v ASTM D1500 Barva, které bylo dosaženo při použití metody podle dřívější techniky uvedené v US patentu 4,021,333 při podobném dávkování rozpouštědla jako v příkladě

1 uvedeném výše. 1500 ml použitého oleje podobného oleji, kterého bylo použito v příkladě 1, se dalo přímo do pětilitrové destilační baňky a destilovalo se při vakuu na přičce přibližně 2 mm rtuťového sloupce v destilační koloně o délce 48,3 cm a o průměru přibližně 5 cm izolované několika vrstvami hliníkové fólie pro velká zatížení, avšak bez náplně. Destilace potom pokračovala až přibližně na teploty použité v příkladě 1 uvedeném výše. 300 ml destilátu bylo potom upraveno za použití stejného čtyřstupňového sekvenčního extrakčního postupu, po kterém následovalo stripování, tak jak je uvedeno v příkladě 1 probraném výše. Stejně jako v příkladě 1 se použilo v každém stupni 75 ml (25 %) N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). Konečný, stripovaný, filtrovaný produkt byl poté předložen k nezávislému laboratornímu zkoušení, při kterém byly získány následující výsledky:

Viskozita @ 40° C (ASTM D445)	32,71 cst
Barva (ASTM D1500)	<2,5

Příklad 3

V tomto příkladě se uvádí zvýšené dávkování rozpouštědla požadované k tomu, aby se dosáhlo srovnatelné kvality oleje, tak jak je to uvedeno v ASTM D1500 Barva, jako u oleje z příkladu 1, přičemž se použilo metody podle dřívější techniky uvedené v příkladu 2. 1000 ml použitého oleje podobného jako v příkladě 3 se dalo přímo do pětilitrové destilační baňky a destilovalo se při vakuu na přičce přibližně 2 mm rtuťového sloupce v destilační koloně o délce 48,3 cm a o průměru přibližně 5 cm izolované několika vrstvami hliníkové fólie pro velká zatížení, avšak náplně, stejně jako v příkladě 2. Destilace potom pokračovala až přibližně na teploty použité v příkladech 1 a 2 uvedených výše. 300 ml destilátu bylo potom upraveno za použití stejného čtyřstupňového sekvenčního extrakčního postupu, po kterém následovalo stripování, tak jak je uvedeno v příkladech 1 a 2 probraných výše. V tomto případě se však použilo v každém stupni 150 ml (50 %) N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP), *dvakrát* tak velké množství než v případech 1 a 2 uvedených výše. Konečný, stripovaný, filtrovaný produkt

byl poté předložen k nezávislému laboratornímu zkoušení, při kterém byly získány následující výsledky:

Viskozita @ 40° C (ASTM D445)	32,69 cst
Barva (ASTM D1500)	< 1,5

Výsledky získané v příkladě 3 jsou pouze srovnatelné s a nejsou lepší než výsledky získané v příkladě 1, ve kterém se používají metody, které jsou předmětem tohoto vynálezu, bez ohledu na zdvojnásobení dávky rozpouštědla v tomto příkladě.

50 % snížení dávky rozpouštědla, kterého bylo dosaženo v souladu s metodou tohoto vynálezu, má velký komerční význam. Značně se snížily provozní a kapitálové náklady.

Hlavními variabilními náklady při provozování dokončovací jednotky pro extrakci rozpouštědlem jsou náklady na palivo pro regeneraci rozpouštědla a náklady na náhradu ztrát rozpouštědla. Ty jsou zase přinejmenším přímo úměrné požadovanému dávkování rozpouštědla při dané úrovni konstrukční složitosti (počet stupňů regenerace rozpouštědla, konstrukce stripovací kolony atd.). Skutečně, za předpokladu, že signifikantní část počátečních tepelných požadavků je možno při účinné konstrukci zařízení splnit pomocí integrace s předchozími procesními jednotkami, může spotřeba paliva poklesnout o více než o 50 %, jestliže se požadované dávkování rozpouštědla sníží na polovinu. 50 % snížení požadovaného dávkování rozpouštědla tudíž snižuje přibližně o polovinu variabilní náklady na provozování dokončovací jednotky pro extrakci rozpouštědlem.

Podstatné snížení kapitálových nákladů řadu 20 % je možno rovněž očekávat při dané úrovni konstrukční složitosti jako výsledek snížení požadovaného dávkování rozpouštědla na polovinu. Velikost a kapitálové náklady protiproudých extraktorů a všech systémů regenerace rozpouštědla, včetně čerpadel, ohříváků a kolon jsou při sníženém dávkování rozpouštědla sníženy.

Při použití způsobu podle vynálezu je možno rychle získat opětovně rafinovaný základní olej, který je svou kvalitou zpravidla srovnatelný s hydrorafinovaným základním

olejem pomocí nepříliš velkých dávek rozpouštědla, menších než nebo rovnajících se 100 % extrahovadla do podávání při použití vícestupňového extraktoru pro extrakci z kapaliny do kapaliny. Tak na příklad barvy podle ASTM D-1500 nižší než 1,0 lze běžně dosáhnout s vysokým stupněm barevné stability na lehčích frakcích základního oleje s viskozitou méně než 200 SUS při 100° F (37,8° C). Navíc opětovná rafinace podle metod tohoto vynálezu je obzvláště účinná při snižování vícejaderného aromatického obsahu použitých olejů, přičemž se snadno dosahuje hladin nižších než 0,5 % (na základě IP346), kterých se obtížně dosahuje metodou hydrogenační rafinace.

Stejně tak je důležité, že na rozdíl od dřívějších metod konečné úpravy na základě extrakce z kapaliny do kapaliny technické studie ukazují, že současný inovační proces je z ekonomického hlediska podstatně atraktivnější než hydrogenační dočišťování, přičemž plánované celkové přímé provozní náklady všech zařízení za destilační jednotkou (včetně údržby a amortizace avšak bez práce, která musí být ve každém případě srovnatelná) jsou nižší než 50 % nákladů na typickou jednotku pro opětovnou hydrogenační rafinaci a investiční návratnost je o deset až patnáct procentních bodů vyšší než jsou široké předpoklady pro cenu základního oleje.

I když je tento vynález popisován jako preferované a alternativní realizace jejichž význaky se zde uvádějí, odborníci v tomto oboru rozpoznají mnohé variace, modifikace zlepšení, která spadají do rámce tohoto vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob opětovné rafinace použitého oleje **vyznačující se tím, že** zahrnuje destilaci uvedeného použitého oleje v destilačním přístroji majícím více než jedno teoretické patro, aby se získala nejméně jedna destilační frakce a jedna frakce odebraná ze dna kolony, extrakci nečistot z nejméně jedné uvedené destilační frakce kapalným extrahovadlem a odstranění z uvedeného destilátu přinejmenším určité větší části uvedeného kapalného extrahovadla a nečistot, které jsou v něm rozpuštěny.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** polární organické rozpouštědlo obsahuje N-methyl-2-pyrrolidon.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilace je prováděna v koloně za sníženého tlaku.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím, že** se provede počáteční předběžná úprava použitého oleje před provedením destilačního stupně, aby se odstranila přední destilační frakce mající menší destilační rozsah než frakce mazacího oleje a aby se snížila tendence ke znečištění.
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než jedno a půl teoretického patra.
7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje N-methyl-2-pyrrolidon.
9. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň se provádí v koloně při sníženém tlaku.
10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím, že** se provede počáteční předběžné zpracování použitého oleje před uvedeným destilačním stupněm, aby se odstranila přední frakce mající menší destilační rozsah než frakce mazacího oleje a aby se snížila tendence ke znečištění.
11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než dvě teoretická patra.
12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím, že** polární organické rozpouštědlo obsahuje N-methyl-2-pyrrolidon.
14. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň je prováděn v koloně za sníženého tlaku.
15. Způsob s podle nároku 14, **vyznačující se tím, že** se provede počáteční předběžné zpracování uvedeného použitého oleje před uvedeným destilačním stupněm, aby se odstranila přední frakce mající menší destilační rozsah než frakce mazacího oleje a aby se snížila jeho tendence ke znečištění.
16. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než jedno teoretické patro k separaci frakce ze dna kolony od nejtěžší destilační frakce, ze které jsou nečistoty extrahovány pomocí uvedeného kapalného extrahovadla

17. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
18. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím, že** kapalným extrahovadlem je N-methyl-2-pyrrolidon.
19. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň je prováděn v koloně za sníženého tlaku.
20. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím, že** se provede počáteční předběžné zpracování uvedeného použitého oleje před uvedeným destilačním stupněm, aby se odstranila přední frakce mající menší destilační rozsah než frakce mazacího oleje a aby se snížila jeho tendence ke znečištění.
21. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než jedno a půl teoretického patra k separování frakce ze dna kolony od nejtěžší destilační frakce, ze které jsou nečistoty extrahovány pomocí uvedeného kapalného extrahovadla
22. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
23. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** polární organické rozpouštědlo obsahuje N-methyl-2-pyrrolidon.
24. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň je prováděn v koloně za sníženého tlaku.
25. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** se provede počáteční předběžné zpracování uvedeného použitého oleje před uvedeným destilačním stupněm, aby se

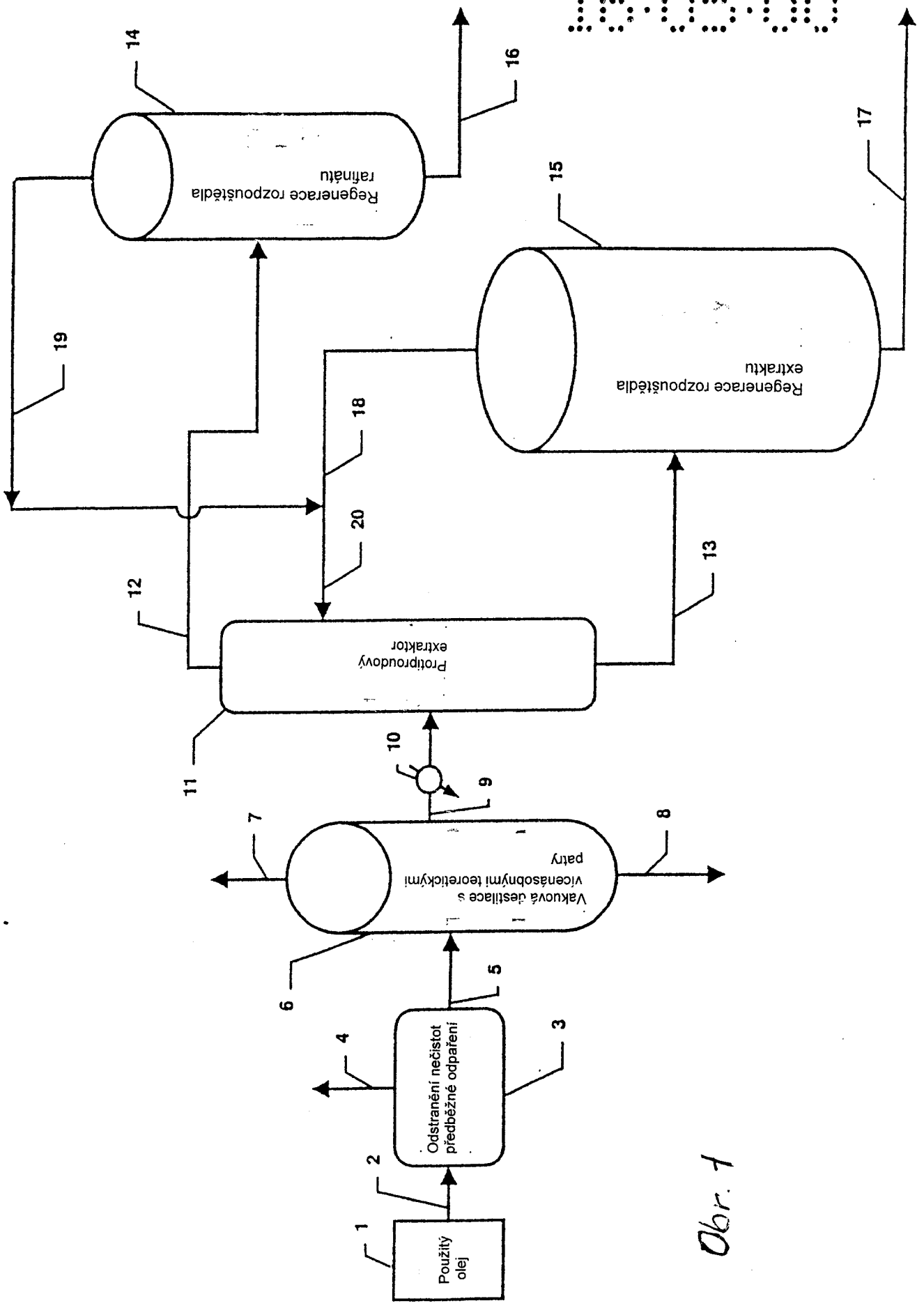
odstranila přední frakce mající menší destilační rozsah než frakce mazacího oleje a aby se snížila jeho tendence ke znečištění.

26. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než dvě teoretická patra k separování frakce ze dna kolony od nejtěžší destilační frakce, ze které jsou nečistoty extrahovány pomocí uvedeného kapalného extrahovadla.
27. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
28. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím, že** kapalně extrahovadlo je N-methyl-2-pyrrolidon.
29. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň je prováděn v koloně za sníženého tlaku.
30. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím, že** se provede předběžná úprava použitého oleje před uvedeným destilačním stupněm, aby se odstranila přední destilační frakce mající destilační rozsah menší než je destilační rozsah mazacího oleje a aby se snížila jeho tendence ke znečištění.
31. Způsob opětovné rafinace oleje s mazací viskozitou z použitého oleje obsahujícího nečistoty, **vyznačující se tím, že** se provede předběžná úprava použitého oleje, aby se zásadně odstranila z použitých olejů zadržovaná voda, prchavé složky s nízkým bodem varu a znečišťující činidla, načež se provede destilace uvedeného použitého oleje v plněné koloně mají nejméně jedno teoretické patro, aby se oddělil uvedený použitý olej nejméně do dvou frakcí, přičemž první frakce je frakce odebíraná ze dna kolony nevhodná pro maziva obsahující asfaltová rezidua, složky s vysokým bodem varu a kovy a druhá frakce je destilační frakce mající bod varu 343,3 °C až 538 °C, načež se provede extrakce nečistot z uvedeného použitého oleje v extraktoru pro extrakci z kapaliny do kapaliny, používající tekuté extrahovadlo

při teplotě pod teplotou dokonalé mísitelnosti uvedeného extrahovadla a použitého oleje a rozpuštění uvedených nečistot a rozpuštění uvedených nečistot v uvedeném použitém oleji do kapalného extrahovadla a potom se provede separace uvedené směsi extrahovadla použitého oleje do fáze rafinátu a fáze extraktu a stripování uvedeného extrahovadla a rozpuštěných nečistot z uvedené fáze rafinátu k získání uvedeného regenerovaného základního oleje.

32. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než jedno a půl teoretického patra.
33. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím, že** kapalné extrahovadlo obsahuje polární organické rozpouštědlo.
34. Způsob podle nároku 33, **vyznačující se tím, že** kapalné extrahovadlo obsahuje N-methyl-2-pyrrolidon.
35. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím, že** destilační stupeň se provádí v náplňové koloně za sníženého tlaku.
36. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím, že** destilační přístroj má více než dvě teoretická patra.

15.08.00



Obr. 1