



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 025 A1**4(51) **C 10 M 175/02**
B 01 J 20/10**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 289 699 4

(22) 29.04.86

(44) 06.07.88

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4020, DD

(72) Renger, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Weise, Magdalene, Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Schwab, Ingeborg, DD

(54) **Verwendung von modifizierten Kieselgelen zur Regenerierung von Altölen**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung modifizierter Kieselgele zur adsorptiven Regenerierung von Altölen, besonders von mineralischen Schmierölen. Ziel der Erfindung ist die Regeneration von Altölen unter verbesserten ökonomischen Bedingungen. Die Aufgabe der Erfindung ist die Verwendung geeignet modifizierter Adsorbentien zur Regenerierung von Altölen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß weitporige Kieselgele der Körnung kleiner gleich 0,045 mm, deren Textur, Struktur und oberflächenchemische Eigenschaften durch eine Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren modifiziert werden, in einer Menge von 0,05 bis 2 Teilen pro Gewichtsteil Öl bei Temperaturen von 343 bis 393 K und Reaktionszeiten von 0,2 bis 1 h verwendet werden.

Patentanspruch:

Verwendung von modifizierten Kieselgelen zur Regenerierung von Altölen, **gekennzeichnet dadurch**, daß weitporige Kieselgele der Körnung kleiner gleich 0,045 mm, deren Textur, Struktur und oberflächenchemische Eigenschaften durch eine Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren modifiziert wurden, in einer Menge von 0,05 bis 2 Teilen pro Gewichtsteil Öl bei Temperaturen von 343 bis 393 K und Reaktionszeiten von 0,2 bis 1 Stunde verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter modifizierter Kieselgele zur adsorptiven Regenerierung von Altölen, besonders von mineralischen Schmierölen. Die adsorptive Regenerierung kann in Betrieben der Mineralölindustrie als vorbereitende oder aufbereitende Prozeßstufe, oder als direktes Regenerationsverfahren angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Wiederverwendung gebrauchter, verschmutzter Öle ist Ziel zahlreicher Untersuchungen, da die mehrmalige Verwendung dieser hochwertigen Produkte wirtschaftlich, versorgungspolitisch und ökologisch notwendig ist. Bei den bisher üblichen Verfahren werden bereits Bleicherde, Diatomeenerde, Fullererde, Perlit, aktivierter Bauxit, Holzkohle und makroporöse Polymere als Adsorbentien zur Vorreinigung oder als eine Prozeßstufe in mehrstufigen Regenerationsprozessen eingesetzt. So wird gemäß DD 214 143 nach Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile eine Raffination des Altöls mit 3 bis 10 Ma.-% Bleicherde vorgeschlagen.

Nach CH 183 208 erfolgt die Regenerierung des Altöls durch Umsetzung der Oxidations- bzw. Alterungsprodukte mit Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden.

Bei dem LUBREX[®]-Aufbereitungsverfahren (Buss-AG, LUWA) wird Altöl aufgearbeitet, indem nach einer thermischen Behandlung zur Abtrennung leichtflüchtiger Komponenten in einem Reaktor eine Umsetzung mit einer Alkaliverbindung, wie Alkalikarbonat bzw. Alkalihydroxid, bei 230 bis 260°C erfolgt.

Gemäß DE 2624 196 wird das aufzuarbeitende Altöl mittels makroporöser Polymerer (Porendurchmesser 6 bis 300 Å) vorgereinigt.

Nach der DE 2824 196 wird das Altöl zunächst mit iso-Propanol vermischt und unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird das Öl mit 5 bis 25 Ma.-% Bleichmittel, wie Bleicherde oder Aktivkohle, behandelt.

Die FR 2453 311 beschreibt die Reinigung gebrauchter Schmieröle mit Kieselgelen, deren mittlerer Porendurchmesser in der Größenordnung 20 bis 3000 Å liegen und deren Porenvolumen 0,2 bis 2 cm³/g betragen.

Die genannten Verfahren werden vor allem dann angewendet, wenn große Mengen an Altöl aufbereitet werden. Sie sind mit einem großen verfahrenstechnischen Aufwand verbunden. Die eingesetzten Adsorbentien (Bleicherde, Diatomeenerde, Fullererde oder makroporöse Polymere) verfügen über nicht genügend spezifische Adsorptionseigenschaften und sind zum Teil sehr kostenaufwendig. So ist Bleicherde nicht wieder regenerierbar und muß verworfen werden. Gleiches gilt für die sehr kostenaufwendige Diatomeenerde. Bei Einsatz makroporöser Polymerer ist die Regeneration der Adsorbentien mit geeigneten Lösungsmitteln sehr aufwendig und verursacht zusätzliche Kosten.

Daraus kann abgeleitet werden, daß die bekannten technischen Verfahren einen spezifischen Einsatz von Adsorbentien noch nicht erreicht haben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Regeneration von Altölen unter verbesserten ökonomischen Bedingungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch Verwendung geeignet modifizierter Adsorbentien Altöle zu regenerieren. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß weitporige Kieselgele der Körnung kleiner gleich 0,045 mm, deren Textur, Struktur und oberflächenchemische Eigenschaften durch eine Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren modifiziert werden, in einer Menge von 0,05 bis 2 Teilen pro Gewichtsteil Öl bei Temperaturen von 343 bis 393 K und Reaktionszeiten von 0,2 bis 1 h verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Adsorbentien handelt es sich um die Unterkornanteile von synthetisch hergestellten Kieselgelen, die durch eine nachträgliche Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren modifiziert werden. Auch eine nachträgliche Mahlung zur Beseitigung grobkörniger Anteile, wie sie naturgemäß durch Abrieb bzw. Zerplatzen von Gelteilchen entstehen, ist für die erfindungsgemäße Verwendung von Vorteil. Die Säurebehandlung von Kieselgelen führt zu Veränderungen ihrer Textur, Struktur und oberflächenchemischen Eigenschaften. So tritt eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche, eine Zunahme des Porenvolumens und eine Verschiebung der Porenverteilungen ein. Die Strukturveränderungen bestehen in dem Übergang des Kieselgelnetzwerkes in einen Zustand höherer Ordnung. Außerdem führt die Modifizierung von Kieselgelen durch Säurebehandlung zu einer weitgehenden Entfernung von Natrium- und anderer die Adsorptionseigenschaften beeinträchtigenden Metallionen und zu einer Vergrößerung der Silanolgruppendifichte.

Es wurde überraschend gefunden, daß solche modifizierten Kieselgele eine spezifische Adsorption für die Alterungsprodukte in Mineralölprodukten besitzen.

Die Säurebehandlung kann in bekannter Weise mit 3N HCl über 3 bis 24 h bei 90 bis 100°C und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 erfolgen, wobei auch andere Mineralsäuren verwendet werden können.

Aufgrund der charakteristischen Veränderungen wird durch die Verwendung der genannten feinteiligen Kieselgele eine Entfernung von Polymerisationsprodukten, unwirksam gewordenen Additiven und Oxidationsprodukten in schonender Weise erreicht. Die erneute Bildung harziger Bestandteile wird vermieden.

Die erfindungsgemäß verwendeten feinteiligen Kieselgele werden vor dem Einsatz durch übliche thermische Behandlung aktiviert. Die Regenerierung erfolgt zweckmäßigerweise in beheizten Rührreaktoren, die eine intensive Durchmischung des Adsorbens mit dem aufzuarbeitenden Altöl gestatten.

Die Raffinationszeit wird in Abhängigkeit vom angestrebten Raffinationsgrad und dem Alterungszustand des aufzuarbeitenden Öles zwischen 0,2 und einer Stunde variiert.

Nach Beendigung der adsorptiven Regenerierung wird das gereinigte Öl durch übliche Filtrationseinrichtungen abgetrennt. Das verbrauchte, als Filterkuchen anfallende Raffinationsmittel kann nach thermischer Regeneration bei 573 bis 873 K wieder in den Prozeß zurückgeführt werden und erneut zur Entfernung unerwünschter Bestandteile des Altöls eingesetzt werden. Nach mehreren Regenerationszyklen ist eine erneute Behandlung des Adsorptionsmittels mit Mineralsäuren zweckmäßig.

Beispiel 1:

Kieselgel der Sorte B (VEB Chemisches Werk Bad Köstritz) wurde durch 10stündige Extraktion mit 3n HCl bei 363 K und einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 modifiziert.

Nach dem chloridfrei Waschen wurde bei 473 K aktiviert. In einem Rührreaktor wurden 15 l eines verschmutzten Motorenaltöls mit 3 kg des modifizierten Kieselgels vermischt und unter Rühren erwärmt.

Nach Erreichen der Regenerationstemperatur von 373 K wurde 30 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend erfolgte die Abtrennung des Kieselgels durch Filtration.

Die Kennwerte des behandelten Öls sind in Tab. 1 enthalten. Das als Filterkuchen anfallende, verschmutzte Kieselgel kann durch thermische Behandlung bei 853 bis 873 K regeneriert und wieder zur Altölaufbereitung eingesetzt werden.

Beispiel 2

Mineralisches Altöl, das als verbrauchtes Schmiermittel anfällt, wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise aufgearbeitet.

Dabei wurden folgende Parameter eingehalten:

Verhältnis Altöl:Kieselgel: 1:0,15

Behandlungstemperatur: 373 K

Behandlungsdauer: 40 min.

Die thermische Regeneration des durch Zentrifugieren vom Öl getrennten Kieselgels erfolgte bei 873 K.

(Kennwerte des Öls sind in Tab. 1 enthalten.)

Beispiel 3:

2 kg des thermisch regenerierten Kieselgels wurden gemäß Beispiel 1 zur Regeneration von 10 l Motorenaltöl eingesetzt. Die 30minütige Behandlung erfolgte in einem Rührreaktor bei 363 K.

Die Suspension wurde durch Filtration getrennt. (Die Kennwerte des Öls sind in Tab. 1 enthalten.)

Das gemäß Beispiel 1 bis 3 aufbereitete Altöl kann entsprechend der beabsichtigten Wiederverwendung weiteren destillativen Aufarbeitungsschritten unterworfen werden.

Tabelle 1:

	Altöl	1	Beispiel 2	3
Dichte				
20 °C (g/cm ³)	0,8979	0,8965	0,8950	0,8928
Viskosität				
50 °C [mm ² /s]	48,6	42,6	45,0	45,6
Neutralisationszahl				
[mg KOH/g]	0,65	0,11	0,20	0,16
Verseifungszahl				
[mg KOH/g]	3,27	2,09	2,6	1,98
Aschegehalt				
[Ma.-%]	0,5	0,1	0,1	0,1