



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 694 733 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

51 Int. Cl.⁷: C 10 G 031/06
C 10 M 175/00
C 10 M 175/02

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02121/00

22 Anmeldungsdatum: 27.04.1999

24 Patent erteilt: 30.06.2005

45 Patentschrift veröffentlicht: 30.06.2005

73 Inhaber:
Société Osilub
Zone Portuaire Limay Porcheville
78520 Limay (FR)

72 Erfinder:
Thomas G. Murray, 184 Cooper Creek Road
Denton, TX 76208 (US)
Alexander D. B. Daspit, 3509 Springbrook Drive
Dallas, TX 75205 (US)
Martin MacDonald, 4533 Charlemagne
Plano, TX 75093 (US)

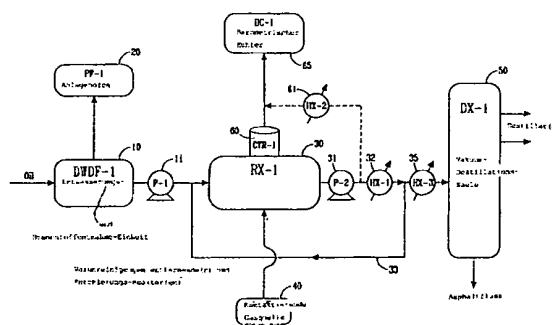
74 Vertreter:
Isler & Pedrazzini AG
8023 Zürich (CH)

86 Internationale Anmeldung:
PCT/US 1999/009059 (En)

87 Internationale Veröffentlichung:
WO 1999/055810 4.11.1999

54 Verfahren zum Entchloren und Entfernen von organischer Oberflächenverschmutzung von Öl.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion des Chlorgehalts von Öl als auch ein Verfahren zur Verminderung der Neigung von Öl zu organischen Ablagerungen während nachfolgenden Destillationsverfahren. In dem Verfahren wird eine Menge dieses Öls bis zu einer Temperatur im Bereich von 205 bis 371 Grad Celsius aufgeheizt und das Öl wird mit einem nicht-oxidierenden Gas kontaktiert, wie Dampf, während einer Verweilzeit von nicht weniger als einigen Minuten. Danach kann das Öl destilliert und/oder finiert werden zu einem Schmiermittelöl oder anderen Destillatprodukten. Das Öl, welches dem Verfahren unterworfen wird, kann gebrauchtes Öl sein und kann einem Schritt des Entwässerns oder der Entfernung von leichten Verunreinigungen vor dem hier genannten Verfahren unterzogen werden.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet des Reraffinierens von gebrauchten Ölen. Sie betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Neigung von gebrauchtem Öl zu organischen Ablagerungen. Insbesondere betrifft die Erfindung das Entchloren und das Vermindern der Tendenz von Ölen zu organischer Oberflächenverschmutzung entsprechend einem Niveau, welches mit der Destillation von gepackten Säulen erreichbar ist.

Beim Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, um gebrauchte Öle zu reraffinieren. Jedes erfolgreiche Verfahren zum Reraffinieren von gebrauchten Ölen muss in ausreichender Weise der stark auftretenden Tendenz von gebrauchten Ölen Rechnung tragen, dass gebrauchte Öle Hochtemperatur-Wärmetauscherflächen und Destillationssäulen mit organischen Oberflächen zu verschmutzen. Die meisten kommerziell erfolgreichen Verfahren haben daher diesen Punkt des Problems der Verschmutzung dadurch berücksichtigt, indem hohen Temperaturen ausgesetzte Hüllen und Wärmeaustauscher-Röhren und konventionelle Vakuumsäulen bei der Verarbeitung von undestillierten gebrauchten Ölen bei hohen Temperaturen jenseits von 260 Grad Celsius (500 Fahrenheit) vermieden werden, und indem abstreifende oder dünne Filmverdunster an deren Stelle eingesetzt werden, wobei die gut bekannten Probleme dieser Art vom Destillationsapparat in Kauf genommen werden. Diese Nachteile umfassen deren mechanische Komplexität, die Unfähigkeit, Seitenabstiche zu nehmen und die Unfähigkeit, mit mehr als mit einer theoretischen Platte in einem einzelnen Schritt zu destillieren. Die US-PS 4 941 967 zeigt ein solches beispielhaftes Verfahren.

Andere bekannte Verfahren sind das Verschmutzungsproblem von organischen Oberflächen, das sogenannte «fouling» angegangen, indem Vorbehandlungsschritte eingefügt worden sind, die Faktoren betreffen, die als Schlüsselfaktoren der Verschmutzung von gebrauchten Ölen bei der Hochtemperaturdestillation in einer im Wesentlichen gewöhnlichen Vakuumsäule angesehen werden oder von deren Nutzung in hohen Temperaturen ausgesetzten Hüllen und Wärmeaustauscher-Röhren. Die US 5 286 380, US 4 381 992 und US 5 306 419 zeigen beispielhafte Verfahren dafür. Die kommerziellen Erfahrungen mit diesen Verfahren zeigen, dass diese Versuche nicht vollständig erfolgreich gewesen sind. Das Verschmutzungsproblem könnte komplexer sein und mehr Einzelprobleme beinhalten als bis jetzt gedacht, insbesondere, wenn ein breiter Bereich von gebrauchten Ölen verarbeitet werden muss. Schlussendlich hat kein Verfahren des Standes der Technik die Verschmutzungstendenz von gebrauchten Ölen zu einem Niveau vermindert, welches die sichere, komplikationslose nachfolgende Destillation in einer gepackten Destillationssäule gestattet.

Zusätzlich haben die meisten Reraffinierv Verfahren beträchtliche Schwierigkeiten, gebrauchte Öle zu verarbeiten, insbesondere metallbelastete industrielle Öle, die auf Grund von chlorierten Paraffinen hoch chlorhaltig sind. Diese Schwierigkeiten stammen von der Korrosion, die üblicherweise daraus resultiert, dass die Inkompatibilität von erhöhten Chlorwerten mit stromabwärts angeordneten Verarbeitungseinheiten wie Hydrofinieranlagen und die Inakzeptabilität von erhöhten Chlorwerten in den vielversprechendsten raffinierten Endprodukten wie destillierte Brennstoffe oder reraffinierte Basisöle.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es daher eine Aufgabe der Erfindung, in effizienter und kostengünstiger Weise die Verschmutzungstendenz von gebrauchten Ölen, das sogenannte «fouling», auf ein Niveau zu bringen, welches für die nachfolgende Destillation in einer gepackten Destillationssäule unter mässigem Unterdruck und Dampflichten geeignet ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt darin, in effizienter Weise und gleichzeitig die überwiegende Menge des Chlors aus gebrauchten Ölen zu entfernen, die chlorierte Paraffine aufweisen, um damit ihren Wert als Brennstoff zu erhöhen und die Verarbeitungsfähigkeit in nachgeschalteten Verfahren zu vereinfachen.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben, welche in den Figuren dargestellt sind. Es zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage, betrieben gemäss einer ersten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens;

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer Anlage, betrieben gemäss einer zweiten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens;

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Anlage, betrieben gemäss einer dritten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens und

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Anlage, betrieben gemäss einer vierten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens.

Die Fig. 1 zeigt ein grundlegendes Ausführungsbeispiel der Erfindung. Zur Vereinfachung und zur grösseren Klarheit sind einzelne Pumpen, Heizungen, Verrohrungseinzelheiten, etc. weggelassen worden, die in diesem Verfahren eingesetzt werden würden und deren Anordnung und Arbeitsweise für den Fachmann selbstverständlich sind, wie auch die nachfolgenden Verfahrensschritte, die auf die Ausgangsströme angewendet werden würden oder angewendet werden könnten.

Gebrauchte Öle treten auf der linken Seite ein und gehen in optionaler Weise durch eine Entwässerungs- und Brennstoffentzugseinheit 10 («DWDF-1»). Diese Einheit entfernt vorzugsweise die Hauptmen-

ge des Wassers, leichte Brennstoffe mit einem Siedepunkt unterhalb von ungefähr 149 Grad Celsius (300 Fahrenheit) und mindestens einen Teil von bestimmten kommerziellen Reinigungslösungsmitteln und Antieisungs-Glykole, die oft gebrauchte Öle verschmutzen. Diese Nebenprodukte haben typischerweise den geringsten kommerziellen Wert und, im Falle von Wasser, die höchsten Entsorgungskosten und werden vorzugsweise (ohne Kondensation, wenn sie durch Flashen oder Destillationsmittel getrennt werden, wie beim bevorzugten unten beschriebenen Ausführungsbeispiel) im Ofen der Anlage verbrannt, wo sie zur Hauptmenge der die Brennstoffbedürfnisse der Anlage erfüllenden Stoffe hinzustossen können. Alternativ dazu oder zusätzlich kann ein Anteil direkt in ein Gasturbinen-Generatorsystem geleitet werden, um elektrische Energie zu erzeugen, die von der Anlage benötigt wird, wobei jede darüber hinausgehende Menge für den Verkauf zur Verfügung steht.

DWDF-1 ist vorzugsweise eine einstufige atmosphärische oder Unterdruck-Flash-Einheit oder eine zweistufige Flash-Einheit (Umgebungsatmosphäre mit nachfolgendem Vakuum), wobei Wärme zugeführt wird, ganz oder teilweise über konventionelle indirekte Wärmeaustauscher (wie über einen oder mehrere übliche Röhrenwärmeaustauscher), wobei das Öl später in dem Verfahren gekühlt wird (wie nach der Vakuumdestillation). Allerdings wird die Oberflächentemperatur solcher Wärmeaustauscher vorzugsweise unterhalb von 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) oder unterhalb einer anderen solchen Temperatur gehalten werden, an dem das Öl die organischen Ablagerungen zu bilden beginnen würde, da die Ölrückstände in hohem Masse diesem Fouling unterliegen, oder alternativ werden sie doppelt angelegt und mit kommerziell verfügbaren Reinigungssystemen mit einem geschlossenen Kreislauf versehen, um die kontinuierliche Anlagenarbeit zu ermöglichen, die der organischen Verschmutzung der Austauscher nicht widersteht. Dieses Verschmutzen von Austauschern, die der Verschmutzung mit gebrauchten Ölen bei Temperaturen von ungefähr oberhalb 144 Grad Celsius (300 Fahrenheit) unterliegen, kann weiter gemindert werden durch das Aufrechterhalten einer hohen turbulenten Flussrate durch die Austauscher durch geeignete Konstruktionsarten, die den Fachleuten auf diesem Gebiet gut bekannt sind, inklusive aggressiven Umlaufpumpvorgängen auf der Gebrauchtölseite der Wärmetauscher. Beim bevorzugten Ausführungsbeispiel werden Überschüsse der DWDF-1 zum Anlagenofen 20 («PF-1») geleitet, wo sie ohne Kondensation verbrannt werden, um den Brennstoffbedarf der Anlage zu erfüllen, wobei zusätzlicher Brennstoff dem PF-1 zur Flammenstabilisation entsprechend der möglichen Notwendigkeit geliefert wird. Da der Reinigungs- und Dechlorierungsreaktor 30 («RX-1»), der folgt, Wasser und leichte Brennstoffe aus dem Öl entfernen wird, kann diese anfängliche DWDF-1 Einheit optional weggelassen werden.

Nach dem DWDF-1, falls eingesetzt, oder anders direkt aus dem gebrauchten Ölvorrat, wird das Öl über eine Pumpe 11 («P-1») gepumpt oder in einer anderen Art und Weise über eine Pumpe oder andere Leitung in den RX-1 geleitet. Wie bei DWDF-1, kann diese Leitung konventionelle indirekte Wärmetauscher mit Ölkühlung später im Verfahren umfassen. Da die Ölrückstände in grossem Masse der Verschmutzung unterliegen, wird die Oberflächentemperatur solcher Wärmetauscher immer noch vorzugsweise unterhalb von 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) oder einer anderen Temperatur gehalten, an dem das Öl beginnen würde, organische Verschmutzungen zu erzeugen, und Umlaufpumpvorgänge sollten bei ungefähr 149 Grad Celsius (300 Fahrenheit) durchgeführt werden. Kommerziell erhältliche gegen organische Verschmutzung gerichtete Produkte wie Nalco/Exxon Energy Chemicals EC5425A und 94BU260 werden vorzugsweise zu diesem Zeitpunkt hinzugefügt, in dem Masse, wie es von dem Verkäufer in Teilen pro Million empfohlen wird, oder können alternativ in der DWDF-1-Einheit hinzugefügt werden, falls diese Einheit vorhanden ist.

RX-1 umfasst ein grosses Gefäss oder eine Abfolge von Gefässen, die vorgesehen sind, eine Verweilzeit für das Öl in Kontakt mit einem Strom von Gas aus der Gasquelle 40 bei Temperaturen von über 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) bereitzustellen, und nutzt über Mittel diese Verweildauer und kontaktiert, um das Öl im Wesentlichen zu entchlören, und macht es im Wesentlichen unempfindlich gegenüber der Erzeugung von organischen Verschmutzungen. Sehr gute Ergebnisse sind mit dem Öl in Laborversuchen in dem RX-1 erreicht worden, welcher bei 274 Grad Celsius (525 Fahrenheit) gehalten worden ist, und dies ist derzeit die bevorzugte Temperatur, dennoch führen andere Temperaturen so tief wie 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) und so hoch wie 371 Grad Celsius (700 Fahrenheit) auch zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Bei Temperaturen unter ungefähr 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) ist es unwahrscheinlich, dass ausreichende Entchlörung oder der Entschmutzung des Öls stattfindet, und Temperaturen von über 371 Grad Celsius (700 Fahrenheit) führen wahrscheinlich zu einem exzessiven Cracken des Öls.

Das letzte Aufheizen des zu behandelnden Öls in RX-1 auf die Behandlungstemperatur wird vorzugsweise über den direkten Wärmeaustausch mit dem bereits in dem RX-1 vorliegenden Öl ausgeführt, um das Verschmutzen zu vermeiden, was resultieren würde aus dem Aussetzen der immer noch hochgradig dem «Fouling» unterliegenden einlaufenden Öl der RX-1-Behandlungstemperatur auf der Metalloberfläche eines Heizers oder Wärmetauschers. In dem in der Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel tritt das Öl in RX-1 in eine Schleife eines Kreislaufes 33 hinter einem Heizelement in einer Weise ein, wie die Schleife des Kreislaufes die Pumpe 31 («P-2») und die Heizeinrichtung 32 («HX-1») einsetzt. Falls das Öl, welches in die Schleife des Kreislaufes eintritt, bei einer Temperatur unterhalb des bereits in diesem enthaltenen Öl eintritt, wird es im Wesentlichen unverzüglich über direkten Wärmeaustausch auf nahezu die Temperatur des bereits enthaltenen Öls gebracht. Ein Entnahmestrom, der mit der gewünschten mittleren Verweilzeit innerhalb von RX-1 übereinstimmt, könnte auch stromabwärts von P-2 genommen wer-

den, von der Öl einer Speicherung oder zu einer unverzüglichen stromabwärts angeordneten Verarbeitung zugeführt werden könnte, wie die Vakuumdestillation über die Ofenheizung 35 («HX-3»), was vorzugsweise das Öl zu den gewünschten Vakuumdestillationstemperaturen in den Bereich von 343 Grad Celsius (650 Fahrenheit) erhitzen würde, und die Vakuumdestillationssäule 50 («DX-1»), was vorzugsweise von gepackter Konstruktion wäre und Dampftrieb und Flashbereichsvakuum im Bereich zwischen 1.33–13.33 kPa (10 und 100 Millimeter Quecksilbersäule) einsetzen würde.

Innerhalb des RX-1, wie oben beschrieben, wird das Öl bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 204 Grad Celsius (400 Fahrenheit) gehalten und einem Gasstrom ausgesetzt. Im Prinzip kann jeder Gas/Flüssigkeit kontaktierende Mechanismus oder System, der aus dem Stand der Technik bekannt ist, oder eine Kombination von diesen in dem RX-1 eingesetzt werden, falls die Verschmutzungseigenschaft des gebrauchten Öls in Betracht gezogen wird. Beispielsweise können Blasensäulen, kaskadierte Systeme, gepackte Säulen, Plattentürme oder selbst Sprühkammern eingesetzt werden.

Vorzugsweise ist RX-1 ein Gefäß oder ein anderes umfasstes Volumen mit Flüssigkeit in kontinuierlicher Phase, durch die Gas mindestens zum Teil in der Gestalt von Blasen durchtritt. Es werden kleine Blasen bevorzugt, um die Oberflächengröße in Bezug auf das Volumen zu maximieren und um die Rate der Blasen ansteigen zu lassen und so die Verweilzeit zu erhöhen und den Kontakt zwischen dem Gas und dem Öl bei einem gegebenen Niveau des Gasflusses zu maximieren. Zusätzlich wird die Dispersion von Blasen im Wesentlichen vollständig durch RX-1 bevorzugt, um den Anteil des enthaltenen Volumens zu erhöhen, welches tatsächlich behandelt wird. Demgemäss enthält RX-1 vorzugsweise einen oder mehrere Gas dispergierende Apparate wie Sprinkler, Düsen, Diffusoren oder Mischer, alle entsprechend konstruiert, um eine gute Blasendispersion zu gewährleisten und eine vergleichsweise kleine Blasengröße zu gewährleisten. Diese Apparate können auch in jedem Schleifenkreislauf enthalten sein, der RX-1 zugeordnet ist. Solch ein Kreislauf mit einem Gas/Flüssigkeit-Kontaktor könnte Aufschlagbelüfter umfassen, die für den Einsatz mit Gas, Leitungskontaktoren oder Venturidüsen geeignet sind. Die Kreislaufpumpe selber könnte auch ein Gas/Flüssigkeit-Kontaktor sein, wenn sie innerhalb ihrer Kavitationsgrenzen betrieben wird.

Ein hohe Scherkräfte aufweisendes Bewegungssystem könnte auch innerhalb von RX-1 enthalten sein. Solch eine Scherkräfte aufweisende Bewegungseinrichtung würde dazu tendieren, Blasen aufzubrechen und damit der Tendenz entgegenwirken, dass Blasen dazu tendieren, sich zu grösseren Blasen zusammenzusetzen, und könnte auch beispielsweise Hochgeschwindigkeitspumpen umfassen. Schall- oder Ultraschalltransducer könnten auch innerhalb von RX-1 enthalten sein, falls es gewünscht ist, die Blasen aufzubrechen, und um Kavitation und Vermischung zu verbessern.

In dieser Weise sind in Laborversuchen exzellente Ergebnisse mit Dampf (abgeleitet aus aufgeheiztem Wasser) als Gas erreicht worden, es ist aber anzunehmen, dass viele im Wesentlichen nicht oxidierende Gase – beispielhaft und ohne hierauf begrenzt zu sein: Stickstoff, Wasserstoff, Methan, Äthan und Ammoniak – auch zufriedenstellende Ergebnisse schaffen könnten. Luft und andere Gase, die einen wesentlichen Anteil an freiem Sauerstoff umfassen, sind nicht akzeptabel auf Grund ihrer nachteiligen Oxidationswirkung auf Öle bei erhöhten Temperaturen. In gleicher Weise sind Gase wie Chlor und Fluor nicht akzeptabel. Dampf ist das bevorzugte Gas auf Grund seiner geringen Kosten, seiner einfachen Herstellung und hervorragenden Eigenschaften. Herausragende Ergebnisse sind in Laborversuchen mit auf 218 Grad Celsius (425 Fahrenheit) übererhitztem Dampf erreicht worden und diese oder höhere Dampftemperaturen werden derzeit bevorzugt, und obwohl bekannt ist, dass sich Dampf- und Öltemperaturen in rascher Weise durch direkten Wärmeaustausch ausgleichen werden, wird angenommen, dass etwas niedrigere Dampftemperaturen auch zufriedenstellende Ergebnisse zeigen werden.

Es wird angenommen, dass die unternommene thermische Behandlung innerhalb von RX-1 dazu führt, dass die anfänglich instabilen Komponenten des Öls, die lang haltende organische Verschmutzungen als Ablagerungen ausbilden könnten, sich in ihre gutartigen Ölbadumgebungen zerlegen können, statt sich auf nachfolgende Wärmetauscher- oder Säulenoberflächen abzulagern, wo sie die Verschmutzung bewirken könnten, und dass der Strom an Gas gleichzeitig als ein Transportmedium dient, um in rascher Weise aus dem Öl dampfartige, hoch instabile Zerlegungsprodukte wie HCl zu entfernen, die das Öl weiter beschädigen könnten und dazu führen könnten, dass es erneut organische Verschmutzungen hervorruft, falls sie nicht umgehend entfernt werden. Zusätzlich könnte Wärmeenergie alleine eine reversible Reaktion auslösen, in der ein chemisches Gleichgewicht erreicht wird. Daher werden, wenn die Wärmebehandlung alleine angewandt wird, gewisse leichte Reaktionsprodukte aus den der organischen Verschmutzung zugänglichen Vorprodukten gebildet werden, die aber nach der Ausbildung durchaus dazu tendieren können, erneut zu rekombinieren, um die ursprünglichen Moleküle zu bilden. Der Gasstrom könnte leichte Reaktionsprodukte aus der flüssigen Phase entfernen und die Reaktion weiter in Richtung ihrer Vollendung bewegen. Schliesslich wird, wenn das bevorzugte Gas – Dampf – eingesetzt wird, Hydroxyl oder Wasserstoff aus dem Dampf dazu führen, dass gewisse instabile offene Bindungen ausgefüllt werden, um die letztendliche Konzentration von ungesättigten und inkompatiblen Asphaltenen (die inkompatible Rolle von Asphaltenen in der organischen Verschmutzung von Ölen ist im Detail in der US 4 762 797 beschrieben, auf deren Inhalt hiermit Bezug genommen wird) zu reduzieren, was zu weiterer Verschmutzung führen kann. Um diese Vorteile zu erreichen, ist es nicht notwendig, die leichten Ölkomponten aus dem Öl in einer den Dampf entfernenden Vorgehensweise vorzudestillieren, nur die dampfförmigen Zerlegungsprodukte müssen entfernt werden, was es den hochwertigen leichten

schmierenden Ölkomponenten gestattet, in vollständiger Weise der Behandlung des Entfernens der organischen Verschmutzungen und des Entchlorsens unterworfen zu werden und anschliessend für die Basisölbearbeitung zur Verfügung zu stehen.

Es wird angenommen, dass wesentliche Vorteile aus der Behandlung des Öls in der RX-1 innerhalb einer Zeitdauer einer Kürze von nur einigen Minuten hervorgehen. Dennoch werden derzeit sehr viel längere Behandlungsintervalle bevorzugt. Eine Verweilzeit von 3 Stunden hat in Laborversuchen exzellente Ergebnisse ergeben, und dies ist derzeit die am meisten bevorzugte durchschnittliche Verweilzeit bei der Ausgestaltung der Prozedur.

Eine relativ lange durchschnittliche Verweilzeit ist insbesondere wünschenswert in einer kontinuierlich durchflossenen Einheit, die nicht in naher Weise dem idealen Fluss entspricht, wie er normalerweise in einer Produktionsauslegung eingesetzt werden würde, wie sie in schematischer Weise in der Fig. 1 dargestellt ist. Dies liegt daran, dass sich die minimale Verweilzeit, die von einem Molekül erfahren wird, das sich relativ direkt von dem Eingang zum Ausgang des RX-1 bewegt, als ein wesentlicher Punkt zur Bestimmung der Tendenz erwiesen hat, dass dieses Molekül sich auf dem Kreislauf Wärmetauscher oder auf den Wärmetauscheroberflächen und Säuleninnern absetzt, die der stromabwärts gelegenen Destillationsausrüstung zugeordnet sind. Eine adäquate minimale Verweilzeit wird in einfachster Weise dadurch erreicht, wenn die tatsächliche mittlere Verweilzeit vergleichsweise länger ist. Die bevorzugte Ausgestaltung des RX-1 in einer kontinuierlich arbeitenden Konfiguration ist ein Kompromiss zwischen – auf der einen Seite – dem Erreichen der grösstmöglichen minimalen Verweilzeit für eine gegebene mittlere Verweilzeit durch Wirbler, Prallflächen und andere Konstruktionsoptimierer, die dazu dienen, den idealen Fluss vom Eingang zum Ausgang zu erreichen, und – auf der anderen Seite – dem Aufrechterhalten des turbulenten Flusses in allen zugeordneten Rohren und Wärmetauschern, um die Ablagerung von jedweden Zerlegungsprodukten zu minimieren, die dann darin entstehen könnten.

Weil die Anti-Fouling und Entchlörungseigenschaften von RX-1 eine zu erreichende Verweilzeit erfordern, und diese bevorzugterweise nach dem Entwässern und dem Entfernen der Brennstoffprodukte auf im Wesentlichen das gesamte Öl zutrifft, und nicht der schwereren Komponenten von diesen, wird es bevorzugt, dass Mittel vorgesehen sind, um die Masse der leichteren Komponenten des Öls darin zu halten, welche das Gas und das Aufheizen sonst entfernen würden. Es ist unter Laborbedingungen für ausreichend gehalten worden, wo Dampf als Gas eingesetzt wird, eine kurze (20,3 Zentimeter (8 Zoll)) sind mit gutem Ergebnis eingesetzt worden für ein 2-Liter-Gefäss) gepackte Säule auf dem RX-1, durch die im Wesentlichen alle Gase und Dämpfe passieren müssen, einzusetzen und dann die Quertemperatur der Säule durch passive Mittel (Entfernung der Isolation) und durch aktive Mittel (Beblasen mit komprimierter Luft) gerade oberhalb des Siedepunktes des Wassers zu halten. Dies gestattet es dem Dampf, im Wesentlichen unbehindert durch das Gefäss durch dieses hindurchzutreten, wobei die meisten der leichteren Komponenten des Öls, die allesamt einen höheren Siedepunkt als das Wasser haben, in diesem kondensieren und zurück in das Gefäss fliessen.

Um gleiche Ergebnisse in einem Produktionssystem zu erreichen, wird es derzeit bevorzugt, dass RX-1 ein unter Druck stehender Behälter oder mehrere Behälter sind, die zwischen 170 und 618 kPa (10 und 75 psig) betrieben werden, mit einem darüber angeordneten Kontaktor 60 oder einer kurzen Säule, wie der in der Zeichnung dargestellte CRT-1, der zumindest eine theoretische Stufe hat, durch den der Dampf fliesst. Weiterhin wird es bevorzugt, dass der Kontaktor 60 oder die Säule mit kühlerem Öl im Rückfluss beaufschlagt ist. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird der Rückfluss durch behandeltes Öl erreicht, welches von dem Ausgang des RX-1 abgezogen wird, wie dies in der gestrichelten Linie in der Fig. 1 dargestellt ist, und welches vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 148 und 260 Grad Celsius (300 bis 500 Fahrenheit) gekühlt wird (wie durch das Rohr und den Röhrenwärmetauscher 61 («HX-2»), der vorzugsweise auch Wärme zum Öl für dieses Verfahren auch früher zuführt), bevor der Einsatz als Gegenstrommittel durchgeführt wird.

Höhere Drücke als 618 kPa (75 psig) können für RX-1 eingesetzt werden, aber sie führen zu einer gewissen Polymerisationsgefahr für das Öl. In der Tat wird die Polymerisation unter einigen Vorgehensweisen jenseits von 446 kPa (50 psig) in tatsächlicher Weise sichtbar. Zusätzlich wird derzeit nicht gedacht, dass die zusätzlichen Kosten für höhere Drücke ökonomisch zu rechtfertigen sind im Hinblick auf die geringe Menge an zusätzlichem Öl, die dann erhalten werden könnte.

Der Kontaktor oder die Säule CTR-1 ist empfindlich gegenüber den reaktiven Dämpfen, die aus dem RX-1 austreten, zu verschmutzen und setzt vorzugsweise einen oder mehrere geringe Verschmutzungstendenzen aufweisende Konstruktionen ein, die den Fachleuten wohlbekannt sind, wie Gitterpackungen, Teflonpackungen (ohne dessen Temperaturbeschränkungen zu vergessen), sogenannte «shower deck» Prallplatten, oder einfach eine oder mehrere nach unten gerichtete Düsen, durch die kühles Rückflussöl gepumpt wird, ohne Packen oder einer anderen inneren Struktur.

Den Charakteristika der zu verarbeitenden gebrauchten Öle entsprechend unterworfen, können die Gase, die durch den CTR-1 hindurchtreten, Materialmengen an sauren Gasen wie HCl aufweisen, die bei Kondensation extrem korrosiv werden, so dass es bevorzugt ist, dass der Dampfstrom, der durch den CTR-1 hindurchgeht, auf den barometrischen direkten Kontaktkühler 65 («BC-1») gerichtet ist, wo er im Wesentlichen instantan bis zum Kondensationspunkt der besagten sauren Gase über einen direkten Wärmeaustausch mit dem gekühlten umlaufenden Wasser mit pH-neutralen Aminen gekühlt wird. Alternativ dazu können andere korrosionsfeste Kondensatorsysteme eingesetzt werden, wie Fluorpolymer-

oder Fluorpolymer-beschichtete Kondensern, oder den Charakteristika der zu verarbeitenden gebrauchten Öle entsprechend können auch konventionelle Kondensatoren oder Kühler eingesetzt werden. Nachfolgend zu BC-1 kann das kondensierte Öl von dem Kondensat getrennt werden und im Kreislauf umlaufendes Wasser setzt einen Schwerkraftstrenner oder andere konventionelle Mittel ein.

- 5 Weitere Nachbearbeitung kann in geeigneter Weise dann auf Wasser und Ölströmen von BC-1 ausgeführt werden. Beispielsweise kann, falls dies gewünscht ist, wenn Dampf als behandeltes Gas eingesetzt wird, wie in der bevorzugten Ausführung, die überschüssende Menge an gekühltem zirkulierendem Wasser, die dem kondensierten Strom entsprechen, zu den erforderlichen Standards für Boilerzuführungen behandelt werden und kann als Boilerwasser eingesetzt werden, im Wesentlichen, um die Anlage der
10 Notwendigkeit zu entheben, Wasser von aussen zu verwenden oder Wasser als Abwasser zu behandeln. Die geringe Menge an Öl, nachdem sie durch den Kontaktor gegangen CTR-1 ist und nach der Trennung von dem Strom oder anderem Gas, welches in RX-1 eingesetzt wird, über den besagten barometrischen Kondensator BC-1 und andere konventionelle Mittel, ist im Allgemeinen geeignet, um als Brennstoff, entweder direkt oder nach Verschneiden, verkauft zu werden. Dennoch könnte, falls es gewünscht ist, das Volumen des Überschussöls zu vermindern oder die Überschüsse zusätzlicher Behandlungszeit zu unterwerfen, ein Anteil des kondensierten Überschusses an CTR-1 zurückgegeben werden, entweder als zusätzlicher Rückfluss oder direkt für RX-1. Natürlich, falls dies getan wird, muss CTR-1 in der Grösse geeignet eingestellt werden für die zusätzlichen Volumina des Materials, welches durch CTR-1 hindurchzuleiten ist. Ein Ausgang muss auch vorgesehen sein für den letztendlichen Ausgang
20 des Öls, welches nicht wieder durch die CTR-1 hindurchgeht, obwohl der Hauptaustgang für RX-1 ausreichend sein kann, falls RX-1 ausreichend gemischt ist.

- Zusätzlich oder alternativ können gesamthaft oder ein Teil des Überschussöls einer zusätzlichen Behandlung in einem (in der Zeichnung nicht dargestellten) kleinen entsprechenden Gefäss unterworfen werden, welches Gefäss, um die gewünschte Verweilzeit für die leichten Ölkomponenten zu erreichen, noch höhere Drücke oder ausschliesslich eine Wärmebehandlung ohne Gas einsetzen könnte, was im
25 Allgemeinen ausreichende Ergebnisse beim Entchloren der leichten Ölkomponenten liefert. Wir haben herausgefunden, dass die überschüssenden leichten Ölkomponenten im abgetrennten Überschuss in RX-1 weniger empfindlich sind gegenüber der Polymerisation als der Körper des Öls sind und dass sie beispielhaft und, ohne Begrenzung in geeigneter Weise für drei Stunden bei 1135 kPa (150 psig) bei einer Temperatur von 343 Grad Celsius (650 Fahrenheit) ohne Gasbehandlung nachbehandelt werden könnten. Eine kleine Menge von karbonhaltigen Partikeln wird ausgebildet, wenn diese Behandlungsbedingungen eingesetzt werden, die in einfacher Weise durch jede Anzahl von konventionellen Mitteln getrennt werden können, wie Gravitationsabsatzer in einem entsprechenden Empfangstank oder einer Vakuumflascheinheit, wobei das Überschussprodukt als Brennstoff verkauft wird, und die Böden werden mit
30 dem Hauptölstrom nach dem RX-1 oder später in dem Verfahren kombiniert. Die Gasbehandlung kann die Überschussölbehandlung weiter verbessern.

- Nach der Behandlung in RX-1 ist das Ausgangsöl im Wesentlichen komplett befreit von Chlor und von chlorierten Paraffinen und ist unfähig, um schnell nachhaltige organische Verschmutzungsablagerungen auszubilden. Nachhaltige Verschmutzungsablagerungen werden für alle Angaben in dieser Schrift als organische Verschmutzungsablagerungen (sogenanntes «fouling») definiert, die an einer geheizten Oberfläche nach einem geringen Fluidfluss anhaften. Obwohl Laborversuche anzeigen, dass ein leichtes, lose anhaftendes, muköse ähnliches Material sich immer noch bei Oberflächen mit hohen Temperaturen bei gewissen Ölen ausbilden kann, wird dieses in einfacher Weise mit dem leichten Fluidfluss entfernt werden, wie der turbulente Fluss, der in allen nachgeschalteten Wärmetauschern angewandt werden würde, und das Rückflusssprühen, das über das Säulenpacken eingesetzt werden würde.
45

- Daher ist das Öl nach RX-1 für jeden Verwendungszweck geeignet, für den entchlortes, entschlutztes Öl eingesetzt werden kann, einschliessend den direkten Einsatz als Brennstoff oder für eine Anzahl von stromabwärts durchgeführten konventionellen Verfahren. Insbesondere wird die Destillation in einer gepackten Vakuumsäule wie DX-1 bevorzugt, die bevorzugt Dampfstrom und konventionelle Mittel einsetzt wie den gesprühten Rückfluss über jedes gepackte Bett, um jede lose anhaftende Ablagerung wegzuwaschen. DX-1 würde üblicherweise konventionelle Heizverfahren und -mechanismen einsetzen, wie einen Wärmeofen HX-3 (der vorzugsweise ein Teil des leichten Brennstoff, Lösungsmittel und Glykol verbrennenden Anlagenofens PF-1 ist), um ihn zu der gewünschten Vakuumdestillationstemperatur zu erhöhen, wenn nicht die Verarbeitung innerhalb von RX-1 selbst bei geeigneten Vakuumdestillationstemperaturen stattfindet. HX-3 setzt vorzugsweise turbulenten Fluss und andere bekannte Mittel ein, wie Konvektionsheizmittel, bei denen Flammen des Ofens die Luft indirekt heizen, die wiederum die Aussenseite der Ofenröhren aufwärmen, um die Oberflächentemperaturen zu begrenzen und die Erscheinung von heissen Punkten, sogenannten «hot spots», zu vermeiden, die zum Verkoken oder Verschmutzungen führen könnten, selbst wenn Öl durch das Verfahren gemäss der Erfindung behandelt würde. Es ist für den Fachmann klar erkennbar und bekannt, dass HX-3 in vorteilhafter Weise Mittel zum erneuten Aufheizen und zur Kreislaufführung für einen Anteil des Asphaltflusses aus der DX-1 beinhalten kann.
60

- Einer solchen Destillation folgend, wie es den Fachleuten wohlbekannt ist, ist der Überkopfüberschuss an und seitlich entnommenes Öl fast vollständig entmetallisiert, als auch entchlort und von organischen Verunreinigungen befreit, und ist für solche Zwecke gut geeignet, in denen entmetallisiertes destilliertes Öl eingesetzt werden kann, einschliesslich dem sofortigen Einsatz als destillierter Brennstoff als Zuführung
65

für einen katalytischen Fluidcracker oder zur Entbearbeitung des Schmiermittelanteils von diesem wie in einer Hydrofinieranlage für ein Basisöl, welches für die Wiederbenutzung in zusammengesetzten Schmiermitteln vorgesehen ist. Insbesondere bevorzugt ist das Entbearbeiten der Anteile des destillierten Öls in den gewünschten Basisschmiermittelöl-Siedebereichen (zum Beispiel bei ungefähr über 343 Grad Celsius (650 Fahrenheit) entsprechend dem Siedepunkt beim Atmosphärenäquivalent gemäss ASTM D-1160) zu Basisöl über das Lösungsmittelherauslösungsverfahren in unserer parallel anhängigen Anmeldung in den USA mit der Anmeldenummer Nr. 08/925 279, die am 8. September 1997 eingereicht worden ist.

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel gemäss der Erfindung wird Öl, welches von DWDF-1 zu RX-1 kommt, als Rückfluss an CTR-1 geliefert, anstelle der Einspeisung in den Heizerrückführungskreislauf. Dieses andere Ausführungsbeispiel ist in der Fig. 2 dargestellt. Das Rückfliessen über CTR-1 (160) mit einlaufendem Öl eliminiert die Notwendigkeit, um HX-2 (61) zu eliminieren, wie es in der Fig. 1 dargestellt ist und was in der Fig. 2 weggelassen worden ist, weil das einlaufende Öl typischerweise bereits kühler als die Reaktorbehandlungstemperaturen ist. Zusätzlich gestattet es RX-1 in näherer Weise den ungefähren idealen Fluss auf Grund des verminderten Rückgewinns von Öl aus dem Ausgang zu dem Eingang nachzubilden. Aber in dieser Konfiguration ist CTR-1 geeignet, eine organische Verschmutzung aus sowohl dem einlaufenden Öl und unbehandelten Öl und aus den reaktiven Dämpfen auszubilden, die aus RX-1 (130) austreten. Demgemäss ist eine robuste, Verschmutzungen widerstehende Konstruktion für CTR-1, wie nach unten gerichtete Sprühdüsen, durch die das einlaufende Öl gepumpt wird, und ohne interne Struktur oder optional mit «shower deck» Prallplatten, die aus Verschmutzungen widerstehendem Material wie Titan bestehen, entsprechend wichtig.

In einem zweiten alternativen Ausführungsbeispiel unseres innovativen Verfahrens ist RX-1 aus zwei oder mehr nacheinander geschalteten Gefässen aufgebaut, die miteinander verrohrt sind und die mit einer gemeinsamen Pumpe und Wärmeaustauscherkreisläufen betrieben werden. Diese Ausgestaltung ist in der Fig. 3 dargestellt, wobei das erste sequentielle Gefäss mit RX-1A (230A) und das zweite sequentielle Gefäss mit RX-1B (230B) bezeichnet sind. Wie in dem in der Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel richtet das in der Fig. 3 dargestellte Ausführungsbeispiel den einlaufenden Fluss als Rückfluss zu CTR-1 (260) aus. CTR-1 ist vorzugsweise in dieser Konfiguration mit inneren Strukturen 262 ausgeführt, um Dämpfe sowohl von RX-1A als auch von RX-1B zuzulassen und um alles einlaufende Öl und Kondensation zur Spitze von RX-1A zu richten. Dies gestattet es dem RX-1A/RX-1B System, um in effektiver Weise den idealen Fluss nachzubilden. Falls andererseits gekühltes Öl eingesetzt wird, um den Kontaktorrückfluss in einer Mehrfachreaktoranordnung zu liefern, wie in dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1, wird der ideale Fluss näher nachgebildet, wenn die innere Struktur von CTR-1 alle Kondensate zu dem Endreaktor in der Abfolge hin ausrichtet. Alternativ kann, wenn mehrere aufeinander folgende Gefässe für RX-1 eingesetzt werden, die Rückflussschleife 33 einfach das oder die anfänglichen Gefässe bedienen, wobei die verbleibenden in einer passiven quasi idealen Flusskonfiguration sind, um die zusätzliche Verweildauer des Abflussstroms zu liefern, der auf die zusätzlichen stromabwärts angeordneten Verarbeitungseinheiten ausgerichtet ist. Diese Variation ist in der Fig. 4 dargestellt.

In einer alternativen Ausgestaltung können, falls dies gewünscht ist, eine Vielzahl von Behältern, die RX-1 umfassen, mit nach und nach steigenden höheren Temperaturen betrieben werden, von dem ursprünglichen Einlass bis zum letztendlichen Auslass. Dies erfordert jedoch eine getrennte Pumpe und Wärmetauscher-Rückführungsschleifen für jeden Behälter oder Gefäss, und die Kosten hierfür wiegen die zusätzliche Verminderung der Gefahr einer organischen Verschmutzung nach derzeitiger Einschätzung nicht auf. Diese Abänderung der Ausgestaltung ist in den Zeichnungen nicht dargestellt.

Unter Laborbedingungen zeigt die folgende Beschreibung der Vorgehensweise gewisse Aspekte der Erfindung wie oben angegeben. Das bevorzugte Gas, Dampf, wird eingesetzt und das Entwässern und das Entfernen von Brennstoffbestandteilen werden gleichzeitig mit der thermischen und der Dampfbehandlung durchgeführt.

Ein dreihalsiges, zwei Liter aufnehmendes, mit einem Winkelhals versehenes Gefäss ist für RX-1 in diesem Verfahren eingesetzt worden, welches auf einer Batch-Verarbeitung beruht. Dampf wird von einem elektrischen Heizer (Sussman Model IMBA3) erzeugt, welcher zu dem Gefäss durch eine gewundene Röhre aus galvanisiertem Stahl zugeführt wird und der auf 218 Grad Celsius (425 Fahrenheit) durch um die Stahlröhre gewundenes Wärmeband erhitzt wird. Der in einen der zwei Seitenhalse des Behälters eingeführte Dampf wird durch eine «Aeration Röhre» aus Glas mit einer Vielzahl von kleinen Öffnungen geleitet, die an einem ungefähr einen Durchmesser von 1,2 Zentimeter (0,5 Zoll) aufweisenden Ballende sitzt (Ace Glass Katalog # 5295-14), wobei eine Mattglasverbindung eine gasdichte Verbindung mit dem Flaschenhals gewährleistet und so ausgestaltet ist, um das distale Ende gerade über dem Boden des Behälters anzuordnen. Die verbleibende seitliche Öffnung des Behälters enthält ein Thermometer, welches in einer Mattglasverbindung eingesetzt ist, um eine gasdichte Verbindung zu schaffen, und mit einer genügenden Eintauchtiefe, um das distale Ende des Thermometers vollständig unterhalb der Oberfläche des Öls anzuordnen, welches in dem Gefäss eingefüllt ist. Der zentrale Hals umfasst eine 8-Zoll-Hempel Destillationssäule (Ace Glass Katalog # 6572-02), die mit 0,16" 316 Edelstahl PRO-PACK Destillationspackung gefüllt ist und am oberen Ende mit einem Glasdestillationsquerbalken und Thermometer ausgestattet ist und einen Allihn-Kondensator beliefert. Das Gefäss wird durch obere und untere elektrische Mäntel unter veränderliche Thyristorkontrolle aufgeheizt.

1000 bis 1500 Gramm gebrauchten Öls werden durch einen der Hälse vor dem endgültigen Zusam-

menbau des Gerätes in dieses Gefäss gefüllt und so rasch wie möglich auf die besagten 273 Grad Celsius (525 Fahrenheit) aufgeheizt und bei dieser Temperatur für drei Stunden gehalten, wobei die Dampfzuführung bei ungefähr 121 Grad Celsius (250 Fahrenheit) einsetzt und die ganze Zeit bei dieser Temperatur gehalten wird. Das Öl wird dann durch das Einblasen von Luft auf die Aussenseite des Gefässes abgekühlt und dekantiert, sobald die Temperatur unter ungefähr 149 Grad Celsius (300 Fahrenheit) gefallen ist.

Die Menge der Dampfzuführung scheint nicht kritisch zu sein, obwohl Tests mit grösseren Apparaturen darauf hinweisen, dass die Dampfdispersion und die Blasengrösse in signifikanter Weise Einfluss nehmen. In dem Zwei-Liter-Gefäss sind gleich gute Ergebnisse mit ungefähr 100 und ungefähr 200 Gramm pro Stunde erreicht worden. Höhere Raten sind auch möglich, vergeuden aber Dampf. Dies bedeutet, dass im Labor mit Laborausstattung der grösste Anteil des angewendeten Dampfes durch das Öl hindurchzutreten scheint, ohne mit diesem in eine Reaktion zu gelangen, so dass davon auszugehen ist, dass bei Produktionsbedingungen im industriellen Massstab wesentlich tiefere Dampfraten in Bezug auf das Volumen an Öl adäquat sein werden auf Grund der längeren Kontaktzeit, die durch die viel grössere vertikale Säule des Öls in einem Produktionsgefäss hervorgerufen wird.

Als Hauptziel dieses Verfahrens steht das thermische und die Dampfbehandlung, viel mehr als ein Vordestillieren, des Öls, da die Destillationstemperatur in der Laborkonfiguration gerade über 100 Grad Celsius (212 Fahrenheit) gehalten wird, indem der Grad der Isolation und der Luftfluss auf die Säule gesteuert wird, so dass, obwohl nichtkondensierte Dämpfe und dampfförmige gecrackte und Reaktionsprodukte durch die Säule im Wesentlichen unbehindert hindurchtreten können, im Wesentlichen alle leichten Ölbestandteile zurück in das Gefäss fliessen, so dass es dem gesamten Behandlungsweg unterworfen ist. Dies führt im Wesentlichen dazu, dass der chlorierte Paraffinanteil des Öls als auch gewisse andere chlorierte Bestandteile entchlort werden, und gestattet es weiterhin im Wesentlichen dem gesamten Öl, in genauer Weise in einem stromabwärts angeordneten Destillationsgerät fraktioniert zu werden, falls gewünscht, anstatt unvollständig in dem RX-1 mit seinem kleinen Kontaktor oder Säule getrennt zu werden.

Kleinere Veränderungen dieses Verfahrens mit verschiedenen gebrauchten Ölzuleitungen, im Allgemeinen vergleichbaren Ausstattungen mit Gefässkapazitäten bis zu 17 Litern und Unterschieden im Verhältnis des Dampfstromes zum Ölvolumen, bis hin zu solchen, die als unangepasst angesehen werden, ergaben die folgenden die organischen Verschmutzungen beurteilenden Testergebnisse auf dem behandelten Öl. Die Neigung des behandelten Öls, organische Verschmutzungen auszubilden, wurde gemessen mit dem Alcor Thermal Fouling Testgerät, welches eine auf 399 Grad Celsius (750 Fahrenheit) aufgeheizte Röhre einsetzt, einen 1-Kubikzentimeter-Fluss pro Minute und einen 3-Stunden-Testzyklus. Das Alcor Thermal Fouling Testgerät ist eine Anpassung des Alcor Jet Fuel Oxidation Testgerätes, welches in ASTM Band 50 D-3241 beschrieben ist, und misst die Erhöhung des Gewichts der Röhre – ein Ersatz für das Gewicht von hartnäckigen organischen Ablagerungen auf der Röhre – nachgefolgt von einem definierten Testzyklus, bei dem Fluid mit einer gleichförmigen Rate durch die aufgeheizte Röhre mit gleichförmig eingestellter Temperatur hindurchgeleitet wird, wonach die Röhre abgekühlt wird und leicht manuell mit Heptan gespült wird. Der Wechsel in der Fluidtemperatur, der die Testzelle verlässt, wird auch gemessen und liefert einen Anhaltspunkt zu dem Wechsel der Wärmeaustauscheigenschaft über den gesamten Testlauf. Da die Flussrate extrem gering ist und kein Spülen vor den Temperaturmessungen eingesetzt wird, messen die Temperaturmessungen den kombinierten Effekt von sowohl den hartnäckigen als auch den leicht anhaftenden Ablagerungen. Der Test wird angeboten von Alcor Petroleum Instruments, 919 Isom Road, San Antonio, Texas, USA, und wird manchmal von Alcor als, «Anti-foulant test using the Alcor HLPS» bezeichnet. Die Temperatur von 399 Grad Celsius (750 Fahrenheit) ist ausgewählt worden, weil sie weit über den Temperaturniveau ist, die angenommen werden, bei denen Verkoken und das Ablagern von organischen Verschmutzungen bei gebrauchten Ölen einsetzt. Darüber hinaus sind Öle, die bei solchen Temperaturen nicht verschmutzen, in einfacher Weise mit stromabwärts gerichteten Destillationen in einer Destillationssäule bei moderaten Flashbereichsvakuums von 1.33 bis 13.33 kPa (10 bis 100 Millimeter Quecksilbersäule) kompatibel, wie bei gepackten Säulen in einem Dampfantrieb. Wie für den Fachmann sofort erkennbar haben solche Destillationsapparate zahlreiche Vorteile für den Produktionsbetrieb im industriellen Massstab bei der Destillation von Schmierölen, wenn die organische Verschmutzung kein wesentlicher Faktor ist.

Die Effektivität des Verfahrens bei der Verminderung von Verschmutzungen über ein Spektrum verschiedener benutzter Öle wird mit den folgenden Vergleichen belegt.

	Probe	GG unbehandelt	GG Behandelt	TT unbehandelt	TT behandelt
5	Motoröl 1	154,6 mg (*)	0,1 mg	61,1°C	1,6°C
	Motoröl 2	65,7 mg	0,3 mg	30,6°C	1,1°C
	Motoröl 3	152,6 mg	0,3 mg	30,6°C	1,1°C
10	Metallöl 1	82,4 mg	0,2 mg	75°C	16,6°C
	Metallöl 2	65,4 mg	0,1 mg	32,2°C	2,7°C
	Metallöl 3	62,3 mg	0,1 mg	70,5°C	37,7°C

Anmerkungen:

15 GG = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen TT = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

1) Das unverarbeitete Öl ist nicht mit dem Verfahren gemäss der Erfindung bearbeitet worden. Es kann jedoch vorab entwässert worden sein.

20 2) Das Gewicht dieser mit (*) bezeichneten Probe ist mit einer 288-Grad-Celsius (550 Fahrenheit) Röhre mit kommerziellen den Verschmutzungen entgegenwirkenden Chemikalien getestet worden. Die anderen Tests sind mit der 399-Grad-Celsius (750-Fahrenheit) Röhre ohne Einsatz von den Verschmutzungen entgegenwirkenden Chemikalien durchgeführt worden.

25 Um zu belegen, dass der signifikante Temperaturverlust, selbst nach der Behandlung mit dem Verfahren, im Metallöl 3 darauf zurückzuführen ist, dass es sich um lose anhaftende Ablagerungen handelt, die in einer Produktionsumgebung keine Probleme aufwerfen würden, sind die Vorher-nachher-Tests für das Metallöl 3 mit dem Einsatz von kommerziellen den Verschmutzungen entgegenwirkenden Chemikalien ausgeführt worden. Vor dem Test ist die Röhre mit 3 Kubikzentimeter pro Minute einer 2500-ppm-Lösung von Nalco/Exxon Energy Chemicals EC5425A, bei der es sich um einen oberflächenaktiven der Verschmutzung entgegenwirkenden Stoff handelt, und 150 ppm von Nalco/Exxon Energy Chemicals 94BU260, einem Glykoläther und Polyolefin-Ester-Dispersens, in zwei Proben hinzugefügt worden, bevor sie auf den vorbehandelten Röhren getestet worden sind. Die Ergebnisse sind wie folgt.

3 Stunden dauernder Test mit einer 399-Grad-Celsius-Röhrentemperatur und 1 Kubikzentimeter Fluss pro Minute

	Probe	GG unbehandelt	GG Behandelt	TT Unbehandelt	TT behandelt
35	Metallöl 3	15,3 mg	0,1 mg	100%	9,4–11,1°C

Anmerkungen:

40 GG = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen

TT = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

45 3) Das unverarbeitete Öl ist nicht mit dem Verfahren gemäss der Erfindung bearbeitet worden. Es ist jedoch vorab entwässert worden und mit kommerziellen den Verschmutzungen entgegenwirkenden Chemikalien wie oben beschreiben behandelt worden.

4) Temperaturdifferenz «unbehandelt» höher als ohne den Einsatz von den Verschmutzungen entgegenwirkenden Chemikalien

5) Temperaturdifferenz «behandelt» ist das Ergebnis von zwei nacheinander ausgeführten Versuchen des Tests. Der Gewichtsgewinn war jeweils 0,1 mg für beide Versuche.

50 Für die verbleibenden 9,4–11,1 Grad Celsius (17 bis 20 Fahrenheit) Temperaturabfall, die immer noch auftreten, wird angenommen, dass diese weiter abfallen auf vernachlässigbare Level in einer einen turbulenten Fluss aufweisenden Produktionsumgebung im Hinblick auf die fast vollständige Abwesenheit von hartnäckigen Ablagerungen, die nach der Heptan-Durchspülung aufgetreten sind.

55 Der eine Synergie hervorrufende Effekt der thermischen und Gasbehandlung wird durch den folgenden Vergleich mit dem den Verschmutzungen entgegenwirkenden Effekt einer thermischen Behandlung über drei Stunden bei 274 Grad Celsius (525 Fahrenheit) sichtbar:

3 Stunden dauernder Test mit einer 274-Grad-Celsius-Röhrentemperatur und 1 Kubikzentimeter Fluss pro Minute

	Probe	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung
60	Motoröl 1	3,1 mg	0,1 mg	28,9°C	1,7°C
65	Motoröl 4	13,4 mg	0,5 mg (*)	33,3°C	32,2°C

Anmerkungen:

2 linke Spalten = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen

2 rechte Spalten = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

6) Die thermische und die Gas-Behandlung des Motoröls 4 (markiert (*)) ist vor Abschluss auf Grund einer Fehlfunktion der Vorrichtung unterbrochen worden, zeigte aber dennoch wesentliche Verbesserungen gegenüber konventionellen thermischen Behandlungen in Bezug auf den Gewichtsgewinn der Röhre.

Um einen weiteren Referenzpunkt bei niedrigen Temperaturen zu erhalten, ist ein weiterer Probensatz 11/2 Stunden thermischer Behandlung oder 11/2 Stunden thermischer und Gas-Behandlung bei 218 Grad Celsius (425 Fahrenheit) Röhrentemperatur ausgesetzt worden. Zusätzlich sind die Alcor-Röhren vorab mit EC5425A behandelt worden und sowohl EC5425A und 94BU260 sind dem Öl als Verschmutzungsverhüter beigegeben worden, wobei dieselben Mengen und Verfahren eingesetzt worden sind, wie sie oben in Bezug auf das Motorenöl 3 Verwendung gefunden haben.

3 Stunden dauernder Test mit einer 287-Grad-Celsius-Röhrentemperatur und 1 Kubikzentimeter Fluss pro Minute

Probe	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung
Motoröl 4	8,0 mg	0,9 mg	10,5°C	22,8°C

Anmerkungen:

2 linke Spalten = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen

2 rechte Spalten = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

Die Vergleiche in Bezug auf den Gewichtsgewinn der Röhre, die die Menge an hartnäckigen Ablagerungen anzeigen, die nicht einfach ausgewaschen werden können, zeigen eine eindeutige Verbesserung des Verfahrens gemäss der Erfindung und sind erwähnenswert angesichts der Tatsache, dass die thermische Behandlung alleine ein Verfahren nach dem Stand der Technik ist, das mit kleinen Veränderungen Gegenstand der US-Patente US 5 447 628, US 5 306 419 und US 4 512 878 ist.

Bei anderen Proben haben wir gefunden, dass sie in adäquater Weise durch eine 3 Stunden dauernde thermische Behandlung bei 273 Grad Celsius (525 Fahrenheit) alle gegen Verschmutzungen behandelt werden können. Bei diesen Fällen liefert das Verfahren gemäss der Erfindung voll vergleichbare Ergebnisse.

3 Stunden dauernder Test mit einer 399-Grad-Celsius-Röhrentemperatur und 1 Kubikzentimeter Fluss pro Minute

Probe	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung	Nur thermische Behandlung	Thermische und Gas-Behandlung
Motoröl 2	0,3 mg	0,3 mg	2,8°C	2,8°C

Anmerkungen:

2 linke Spalten = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen

2 rechte Spalten = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

Das Kombinieren der chemischen Behandlung mit Di-Ammonium-Phosphat (DAP) mit nachfolgender thermischer Behandlung, wie es in den US-Patenten US 4 247 389, US 4 381 992 und US 4 420 389 vorgeschlagen worden ist, lieferte auch sehr viel schlechtere Ergebnisse auf der einen Probe, die auf die typische Antwort auf das Verfahren gemäss der Erfindung getestet worden ist, im Hinblick auf den Gewichtsgewinn der Röhre.

3 Stunden dauernder Test mit einer 287-Grad-Celsius-Röhrentemperatur und 1 Kubikzentimeter Fluss pro Minute

Probe	DAP und thermische Behandlung	DAP und thermische Behandlung
Motoröl 5	5, 6 mg	9,4 °C

Anmerkungen:

linke Spalte = Gewichtsgewinn der Teströhre durch thermische Ablagerungen

rechte Spalte = Test der Unterschiedstemperatur der thermischen Ablagerungen

Das Verfahren gemäss der Erfindung ist in gleicher Weise erfolgreich bei der Reduktion des Chlorgehalts, insbesondere des Chlorgehalts, der von chlorierten Paraffinen ausgeht. Dies ist insbesondere zu erwähnen, da die Chlorverminderung gleichzeitig zu dem die organischen Verschmutzungen reduzierenden Effekt gemäss der Erfindung auftritt. Einige Proben, die gemäss diesem Verfahren verarbeitet worden sind, sind als Metallöle mit hohem Gehalt an chlorierten Paraffinen eingesetzt worden.

	Probe	ppm Chlor vor Behandlung	ppm Chlor nach Behandlung	% Verminderung
5	Metallöl 1	8800 ppm	500 ppm	94,3%
	Metallöl 2	5200 ppm	300 ppm	94,2%
	Metallöl 3	8900 ppm	300 ppm	96,6%

10 Das Chlor, welches aus den gebrauchten Ölen entfernt worden ist, erscheint im Überkopfbereich als Überschuss als HC1. Bei einigen Wiederholungen des Verfahrens ist ein Labor-Direktkontaktkühler eingesetzt worden, in dem Kühl- und Neutralisationswasser mit einer Pumpe umgepumpt worden ist, um die aufsteigenden Dämpfe zu kondensieren und zu neutralisieren. In dieser Vorrichtung ist der pH-Wert des Kühl- und Neutralisationswasser verfolgt worden, um sicherzustellen, wann das HC1 oben im Überschussdampf aufgetreten ist. Aus diesen Versuchen konnte festgestellt werden, dass im Wesentlichen alles Chlor als HC1 in einer 15 Minuten-Periode entwickelt worden ist, nachdem die effektive Entchlörungstemperatur erreicht worden ist, und dass eine wesentliche Entwicklung innerhalb weniger Minuten aufgetreten ist. In dem Masse, in dem die Entchlörung des Öls die Entschmutzung des Öls fortschreibt (was angenommen wird), muss das wesentliche Reinigen des Öls von organischen Verschmutzungen gleichfalls in wenigen Minuten nach dem Gaskontakt stattfinden.

20 Die Stufe 2 ist die Vakuumdestillation. Bei mehreren Wiederholungen des oben genannten Verfahrens, wurde es dem Inhalt des 2-Liter-Gefäßes nach der Stufe 1 gestattet, unter 148 Grad Celsius (300 Fahrenheit) abzukühlen (nur um zu verhindern, dass er der Atmosphäre bei oxidierend wirkenden Temperaturen ausgesetzt wird, ein Schritt, der in einem geschlossenen System nicht notwendig ist), und wurde in ein 5-Liter-Vakuum-Destillations-Gefäß umgefüllt und unter einem Vakuum von ungefähr 1 Millimeter Quecksilbersäule durch eine 48,3 Zentimeter (19 Zoll) lange 5,1-Zentimeter (2 Zoll)-Destillationssäule destilliert, die mit 6 Millimeter Porzellan Berl Saddles gepackt war und mit mehreren Schichten von schwerer Aluminiumfolie isoliert worden ist. Das Aufheizen ist mit oberen und unteren elektrischen Mänteln vorgenommen worden, die auf das Destillationsgefäß angewandt worden sind und über einen veränderbaren Transformator gesteuert werden konnten, um den Gefäßdruck unter 20 Millimeter Quecksilbersäule zu halten und so die Möglichkeit einer Säulenflutung zu umgehen. Das Öl, welches in dem unteren Teil destilliert worden ist, das Basisöl ging in der Destillation bis zu 343 Grad Celsius (650 Fahrenheit) entsprechend dem Siedepunkt beim Atmosphärenäquivalent (oder bis zu 149 Grad Celsius (300 Fahrenheit) bei 1.33 kPa (1 Millimeter Quecksilbersäule), wurde gesammelt und beiseite gelegt, und ein neues Sammelgefäß ist montiert worden unter Berücksichtigung der Aufrechterhaltung des Vakuums, um zu verhindern, dass Sauerstoff dem Öl schadet. Die Destillation ist fortgeführt worden, bis die Gefäßtemperatur 3,65 Grad Celsius (690 Fahrenheit) erreicht hatte (was weit über den Temperaturen liegt, bei denen bis jetzt angenommen worden ist, dass ein inakzeptables Cracken des gebrauchten Öls stattfinden würde), wobei an diesem Punkt die Quertemperatur 449 Grad Celsius (840 Fahrenheit) beim Atmosphärenäquivalent erreicht hatte (was 232 Grad Celsius (450 Fahrenheit) bei 1.33 kPa (1 Millimeter Quecksilbersäule) entspricht). Ein höheres Maximum der Destillationstemperatur beim Atmosphärenäquivalent kann aus der Produktionsvakuumeinheit angenommen werden, die üblicherweise kontinuierlich mit einem Dampftrieb arbeiten würde. Der Destillationsempfänger, der das Basissschmiermitteldestillat umfasst, ist dann zu Testzwecken entfernt worden.

45 Es gab keinen Hinweis darauf, dass der Testdestillationsapparat eine organische Verschmutzung während der gesamten Versuchsdauer davongetragen hätte, noch sind solche bei nachfolgenden Wiederholungen eines ähnlichen Protokolls aufgetreten, bei denen generell vergleichbares Material und 0,24"-PRO-PAK-Metalldestillationspackmaterial eingesetzt worden ist. Die Destillatergebnisse sind mit denen von einem entaschten Brennstoff hoher Qualität vergleichbar, welcher Öl Nummer 2 ähnelt, aber mit höherer Viskosität, und sofort oder nach einem geringen Verschnitt geeignet ist für die meisten Offroad-Diesel und Brennstofföl-Märkte, als auch als ein hervorragendes Material für eine Hydrofinieranlage oder andere Basisölinier-Verfahren wie das Verfahren zur Lösungsmittelentfernung in unserer ebenfalls hängigen, in den USA eingereichten Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 08/925,279 vom 8. September 1997.

Patentansprüche

60 1. Verfahren zur Verminderung der Neigung von gebrauchtem Öl zu organischen Ablagerungen mit den Schritten
 – des Aufheizens einer Menge dieses gebrauchten Öls bis zu einer Temperatur im Bereich von 205 bis 371 Grad Celsius,
 – des Haltens dieser Menge des gebrauchten Öls innerhalb dieses Temperaturbereichs für eine mittlere Verweilzeit von nicht weniger als einigen Minuten, und

– des Kontaktierens dieser Menge an aufgeheiztem gebrauchten Öl mit einem im Wesentlichen nicht oxidierenden Gas während der besagten Verweilzeit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei aus dieser Menge des gebrauchten Öls im Wesentlichen das gesamte Wasser und die leichten Brennstoffe mit einem Siedepunkt von weniger als 149 Grad Celsius bei Atmosphärendruck, mindestens ein Anteil eines beliebigen kommerziellen Lösungsmittels, und Glykol-kontamination entfernt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei aus dieser Menge des gebrauchten Öls im Wesentlichen das gesamte Wasser in einem Destillationsverfahren entfernt wird und wobei eine wesentliche Menge des besagten Wassers und jeder mit diesem entfernte Brennstoff ohne Kondensation verbrannt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Anteil der besagten Menge an Öl in einer Vakuumsäule vakuumdestilliert wird, um mindestens eine Destillatsfraktion und ein schwereres Residuum zu erzeugen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Anteil der besagten Menge an Öl in einer Vakuumsäule vakuumdestilliert wird, um mindestens eine Destillatsfraktion und ein schwereres Residuum zu erzeugen, wobei ein Partialdruck des besagten gebrauchten Öls unter seinen absoluten Druck während des Schrittes des Vakuumdestillierens vermindert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Anteil der besagten Menge an Öl in einer Vakuumsäule vakuumdestilliert wird, um mindestens eine Destillatsfraktion und ein schwereres Residuum zu erzeugen, und wobei mindestens ein Anteil der besagten mindestens einen Destillatsfraktion zu einem Basisöl unter Einsatz eines Lösungsmittelentfernungsverfahrens finiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Blasen in der besagten Menge an gebrauchtem Öl während des besagten Gaskontaktschrittes aufgebrochen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens zwei in Reihe angeordnete Reaktoren den Schritt des Haltens vollziehen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei in Reihe angeordnete Reaktoren den Schritt des Kontaktierens vollziehen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das besagte gebrauchte Öl nicht weniger als fünfzehn Minuten innerhalb dieses Temperaturbereichs gehalten wird.

FIG. 1

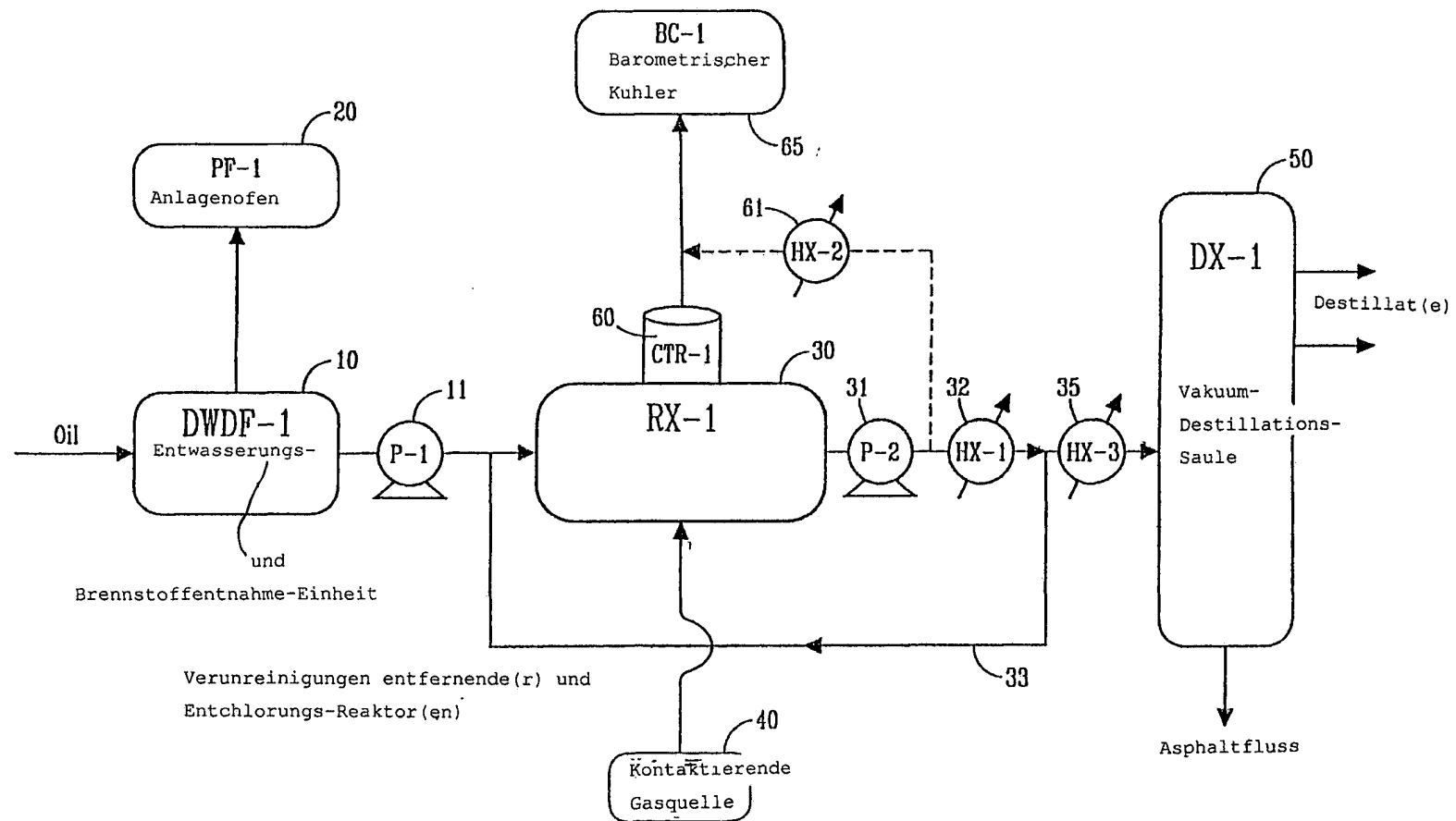


FIG. 2

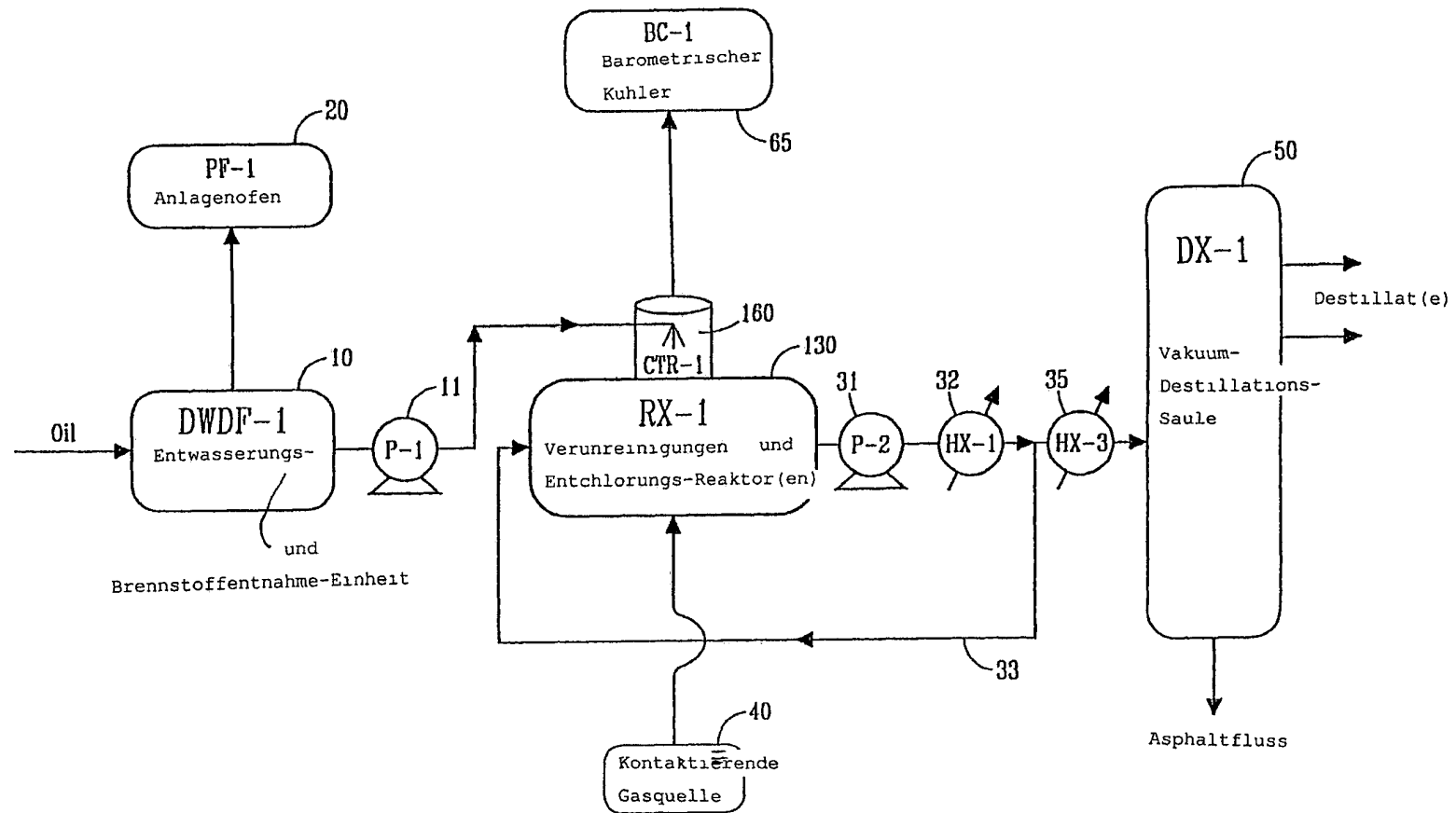


FIG. 3

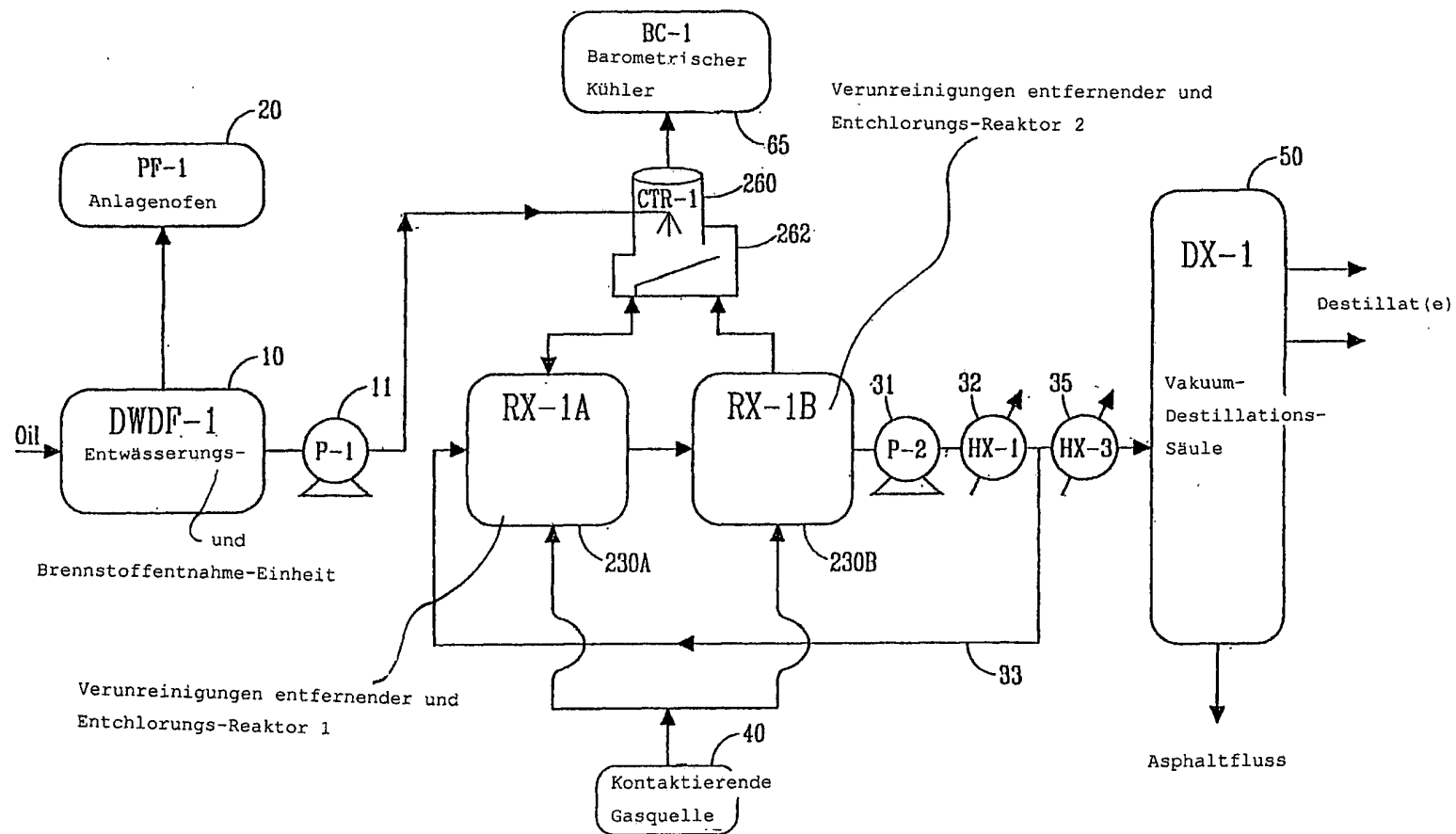


FIG. 4

