



(51) МПК  
*B01D 15/00* (2006.01) *C10G 25/12* (2006.01)  
*B01D 1/00* (2006.01) *C10G 53/04* (2006.01)  
*B01D 17/02* (2006.01) *C10G 53/08* (2006.01)  
*B01D 3/14* (2006.01)  
*B01D 5/00* (2006.01)  
*B01J 20/12* (2006.01)  
*B01J 20/34* (2006.01)  
*C10G 21/14* (2006.01)  
*C10G 21/28* (2006.01)  
*C10G 25/00* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01D 15/00* (2020.08); *B01D 1/00* (2020.08); *B01D 17/02* (2020.08); *B01D 3/143* (2020.08); *B01D 3/148* (2020.08); *B01D 5/006* (2020.08); *B01J 20/12* (2020.08); *B01J 20/3475* (2020.08); *C10G 21/14* (2020.08); *C10G 21/28* (2020.08); *C10G 25/003* (2020.08); *C10G 25/12* (2020.08); *C10G 53/04* (2020.08); *C10G 53/08* (2020.08); *C10G 2300/202* (2020.08); *C10G 2300/44* (2020.08)

RU 2763937 C2

(21)(22) Заявка: 2020114639, 21.09.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 21.09.2018

Дата регистрации:  
11.01.2022

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
27.09.2017 US 15/717,264

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2021 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 11.01.2022 Бюл. № 2

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.04.2020

(86) Заявка РСТ:  
US 2018/052102 (21.09.2018)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2019/067311 (04.04.2019)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛЕВАЙН, Аллан М. (US),  
МОНАКО, Стивен Дж. (US),  
ЛИ, Ричард Дж. (US)(73) Патентообладатель(и):  
РДЖ ЛИ ГРУП, ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2014250774 A1, 11.09.2014. US 2014352204 A1, 04.12.2014. RU 2003116902 A, 10.12.2004. RU 2014135543 A, 27.03.2016. RU 96118411 A, 27.01.1999. US 2003015473 A1, 23.01.2003.

## (54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСВЕТЛЕНИЯ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЕЛ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для осветления пиролизного масла, полученного в результате термической обработки автомобильных шин. Способ обработки пиролизного масла включает смешивание указанного масла и неполярного растворителя для регулирования полярности масла. Затем

отстаивают смесь в течение по меньшей мере 30 мин, чтобы обеспечить осаждение нерастворимых веществ. Нежелательные компоненты, включающие полярные вещества, связывают с аттапульгитовой глиной. Далее проводят элюирование чистого масла неполярным растворителем и отделение неполярного

R U 2 7 6 3 9 3 7 C 2

R U 2 7 6 3 9 3 7 C 2

растворителя от масла. Предложено устройство для обработки пиролизных масел. Изобретения позволяют изменить цвет пиролизного масла от черного до темно-янтарного и желтого, устраниить

запах серы/амина, снизить содержание канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ) в пиролизном масле. 2 н. и 38 з.п. ф-лы, 3 ил.

RU 2763937 C2



(19) RU (11) 2 763 937<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*B01D 15/00* (2006.01) *C10G 25/12* (2006.01)  
*B01D 1/00* (2006.01) *C10G 53/04* (2006.01)  
*B01D 17/02* (2006.01) *C10G 53/08* (2006.01)  
*B01D 3/14* (2006.01)  
*B01D 5/00* (2006.01)  
*B01J 20/12* (2006.01)  
*B01J 20/34* (2006.01)  
*C10G 21/14* (2006.01)  
*C10G 21/28* (2006.01)  
*C10G 25/00* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

*B01D 15/00* (2020.08); *B01D 1/00* (2020.08); *B01D 17/02* (2020.08); *B01D 3/143* (2020.08); *B01D 3/148* (2020.08); *B01D 5/006* (2020.08); *B01J 20/12* (2020.08); *B01J 20/3475* (2020.08); *C10G 21/14* (2020.08); *C10G 21/28* (2020.08); *C10G 25/003* (2020.08); *C10G 25/12* (2020.08); *C10G 53/04* (2020.08); *C10G 53/08* (2020.08); *C10G 2300/202* (2020.08); *C10G 2300/44* (2020.08)

(21)(22) Application: 2020114639, 21.09.2018

(24) Effective date for property rights:  
21.09.2018

Registration date:  
11.01.2022

Priority:

(30) Convention priority:  
27.09.2017 US 15/717,264

(43) Application published: 27.10.2021 Bull. № 30

(45) Date of publication: 11.01.2022 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 27.04.2020

(86) PCT application:  
US 2018/052102 (21.09.2018)

(87) PCT publication:  
WO 2019/067311 (04.04.2019)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij  
Partnery"

(72) Inventor(s):

LEVINE, Alan M. (US),  
MONACO, Steven J. (US),  
LEE, Richard J. (US)

(73) Proprietor(s):

RJ LEE GROUP, INC. (US)

R U 2763937 C2

## (54) METHOD AND DEVICE FOR CLARIFYING PYROLYSIS OILS

(57) Abstract:

FIELD: oil processing.

SUBSTANCE: invention can be used for clarifying pyrolysis oil obtained as a result of thermal processing of automobile tires. A method for processing pyrolysis oil includes mixing of the specified oil and a non-polar solvent for regulating oil polarity. Then, the mixture is settled down during at least 30 min to precipitate insoluble substances. Unwanted components including

polar substances are bound with attapulgite clay. Next, pure oil is eluted with the non-polar solvent, and the non-polar solvent is separated from oil. A device for processing pyrolysis oils is proposed.

EFFECT: inventions allow for changing the color of pyrolysis oil from black to dark amber and yellow, eliminating the smell of sulfur/amine, reducing the content of carcinogenic polyaromatic hydrocarbons

(PAH) in pyrolysis oil.

40 cl, 3 dwg

R U 2 7 6 3 9 3 7 C 2

R U 2 7 6 3 9 3 7 C 2

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### 1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам и устройству для превращения черного цвета пиролизного масла, полученного в результате термической обработки

5 автомобильных шин или других отходов, в более светлый, более желтый цвет. Оно также относится к способам и устройству для удаления полярных соединений из пиролизного масла и снижения уровней полиароматических углеводородов (ПАУ) в пиролизных маслах.

### 2. Описание известного уровня техники

10 Известно применение способов пиролиза углеводородных материалов, таких как использованные автомобильные шины, для производства полезных побочных продуктов. Оно не только сводит к минимуму проблему огромных скоплений выброшенных шин, но и дает экономически выгодную продукцию. См., например, патент US 6833485. Процесс пиролиза может давать углеродный продукт, жидкий

15 углеводородный продукт и горючий газ.

В патенте US 6835861 описан низкоэнергетический способ пиролиза углеводородных материалов, в котором используется глина и металлический катализатор. При этом получают твердый углеродсодержащий материал, масло и горючие газовые продукты. Утверждается, что сажа, полученная указанным способом, не содержит обнаруживаемых

20 ПАУ. Утверждается, что сажа пригодна для использования в качестве источника топлива. Утверждается, что углеродную сажу высокой чистоты можно использовать в качестве тонера и для электрических датчиков. Как описано, жидкие нефть и газ, полученные этим способом, легко выделяются из системы.

В патентах US 8263038 и US 8512643 описан способ дегазирования рециркуляционной сажи, полученной в результате пиролиза шин, путем деагломерации рециркуляционной сажи с уменьшением размера частиц сажи и воздействия противоточного потока воздуха на частицы сажи для повышения температуры обработки и увеличения высвобождения летучих компонентов.

30 Пиролизное масло, полученное при нагревании резины, такой как резина для шин, в отсутствие кислорода, дает сажевое масло с сильным запахом серы и амина. Хотя масло имеет внешний вид, очень похожий на сырую нефть, его состав существенно отличается.

35 В то время как и сырая нефть, и пиролизное масло содержат пентан (C5), гептан (C7) и другие нерастворимые алканы, нерастворимые вещества сырой нефти состоят из парафинов и асфальтенов. Нерастворимые вещества пиролизного масла состоят из полярных соединений, таких как бензойная кислота и оксигенаты, соединения серы и азота.

40 Шинное пиролизное масло в настоящее время используется в качестве неочищенного топлива или для внутрискважинного применения для очистки отложений нефтяных скважин. Известно, что фракции масла собирают дистилляцией, однако за исключением очень легких фракций, дистилляты являются черными и имеют неприятный запах серы/амина. Высказывалось предположение, что черный цвет связан с увлеченным углеродом, однако, когда была предпринята попытка фильтрации для удаления черного цвета, она не оказалась успешной.

45 Несмотря на известный уровень техники, остается весьма реальная и большая потребность в решении указанных выше проблем.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ и устройство настоящего изобретения эффективно уменьшают нежелательный

черный цвет до прозрачного темно-янтарного и предпочтительно до прозрачного желтого, который является более предпочтительным, при этом наиболее предпочтительным является прозрачный светло-желтый цвет. Изобретение также обеспечивает значительное снижение нежелательного запаха серы/амина. Наконец, 5 предпочтительный конечный продукт будет иметь пониженный уровень ПАУ и менее 1 ч/млн бенз(а)пирена в ПАУ.

Диапазон температур для удаления растворителя из масла или глинистого остатка находится в пределах от температуры кипения растворителя до примерно температуры кипения масляной фракции. Например, для гексана, когда его используют для обработки 10 нефракционированного пиролизного масла, диапазон температур будет составлять примерно 68-100°C. Обнаружено, что превышение верхнего предела влечет за собой увеличение стоимости процесса без обеспечения компенсирующих соизмеримых преимуществ. Предпочтительный диапазон температур будет составлять от 68°C до 78°C, и наиболее предпочтительный диапазон температур будет находиться от 68°C 15 до 70°C.

Целью настоящего изобретения является предложить способ и устройство для эффективного осветления пиролизных масел.

Еще одной целью изобретения является обеспечение эффективного и экономичного средства для осуществления такого осветления.

20 Еще одной целью изобретения является получение желаемого прозрачного желтого цвета для обработанного пиролизного масла.

Другой целью настоящего изобретения является получение пиролизного масла, которое не имеет неприятного запаха серы/амина.

Еще одной целью настоящего изобретения является уменьшение количества ПАУ, 25 присутствующих в обработанном масле.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение желательного светло-желтого цвета для пиролизного масла при одновременном устраниении нежелательного запаха серы/амина и снижении содержания ПАУ с целью повышения рыночной стоимости обработанного пиролизного масла.

30 Эти и другие цели изобретения будут очевидны из нижеследующего подробного описания и прилагаемой формулы изобретения.

Согласно формуле изобретения заявляется способ обработки пиролизного масла, включающий в себя

35 Смешивание упомянутого масла и неполярного растворителя для регулирования полярности указанного масла,

после смешивания указанного масла и указанного неполярного растворителя, отстаивание смеси в течение по меньшей мере 30 мин, чтобы обеспечить осаждение нерастворимых веществ,

40 связывание нежелательных компонентов, включая полярные вещества, с аттапульгитовой глиной,

элюирование чистого масла неполярным растворителем, и отделение неполярного растворителя от масла.

Предпочтительно способ включает использование алкана в качестве указанного неполярного растворителя.

45 Предпочтительно способ включает использование алкана, выбранного из группы, состоящей из алканов, имеющих от 4 до 10 атомов углерода.

Предпочтительно способ включает использование смеси двух или более алканов, выбранных из группы, состоящей из алканов, имеющих от 4 до 10 атомов углерода.

Предпочтительно способ включает использование алкана, выбранного из группы, состоящей из алканов, имеющих от 5 до 7 атомов углерода.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного алкана.

- 5 Предпочтительно способ включает смешивание указанного масла и алкана для регулирования полярности.

Предпочтительно способ включает смешивание указанного масла и алкана предпочтительно при отношении масла к алкану примерно от 1:2 до 1:30.

- 10 Предпочтительно способ включает смешивание указанного масла и алкана предпочтительно при отношении масла к алкану примерно от 1:4 до 1:15.

Предпочтительно способ включает смешивание указанного масла и алкана наиболее предпочтительно при отношении масла к алкану примерно от 1:6 до 1:10.

Предпочтительно способ включает осуществление указанного отделения указанного растворителя от указанного масла путем испарения.

- 15 Предпочтительно способ включает перед циклом указанного способа активирование указанной глины.

Предпочтительно способ включает указанное отношение глины к маслу, составляющее примерно от 4:1 до 20:1 по массе.

- 20 Предпочтительно способ включает указанное отношение глины к маслу, составляющее примерно от 6:1 до 15:1 по массе.

Предпочтительно способ включает очистку указанной глины перед проведением следующего цикла указанной обработки указанного пиролизного масла.

Предпочтительно способ включает использование полярного растворителя для очистки указанной глины.

- 25 Предпочтительно способ включает использование ацетона в качестве указанного полярного растворителя для очистки глины.

Предпочтительно способ включает использование в качестве указанного полярного растворителя для очистки глины вещества, выбранного из группы, состоящей из метанола, тетрагидрофурана и диметилформамида.

- 30 Предпочтительно способ включает использование колонны при осуществлении обработки для указанного связывания нежелательных компонентов с глиной.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана.

- 35 Предпочтительно способ включает создание потока указанной смеси масло-алкан через указанную колонну со скоростью примерно 0,1-0,6 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана, и

- 30 создание потока указанной смеси через указанную колонну со скоростью примерно 0,2-0,4 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана, и

создание потока указанной смеси через указанную колонну со скоростью примерно 0,3-3,5 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

- 45 Предпочтительно способ включает осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры, достаточно высокой для испарения указанного неполярного растворителя, но недостаточно высокой для испарения указанного масла.

Предпочтительно способ включает осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры между температурой кипения неполярного растворителя и температурой на 32°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного масла.

Предпочтительно способ включает осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от указанного масла путем нагревания указанной смеси предпочтительно до температуры между температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 10°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного масла.

Предпочтительно способ включает осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры между температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 2°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного неполярного растворителя и нагревание указанной смеси до температуры от 68°C до 100°C для испарения указанного гексана.

Предпочтительно способ включает использование гексана в качестве указанного неполярного растворителя и нагревание указанной смеси предпочтительно до температуры от 68°C до 78°C для испарения указанного гексана.

Предпочтительно способ включает осуществление указанной обработки с использованием способа дистилляции-элюирования.

Предпочтительно способ включает осуществление указанной обработки способами элюирования с принудительным потоком.

Предпочтительно способ включает конденсацию указанного испарившегося алкана, введение указанного сконденсированного алкана в первый сосуд, при этом указанное масло находится во втором сосуде, и указанный второй сосуд по существу не содержит алканов.

Предпочтительно способ включает регенерацию указанной глины с помощью полярного растворителя, и реактивацию указанной регенерированной глины.

Согласно формуле также заявляется устройство для обработки пиролизных масел, содержащее первый сосуд для хранения смеси указанного масла и неполярного растворителя, колонну с аттапульгитовой глиной для приема указанной смеси, второй сосуд для приема указанной смеси, проходящей через указанную колонну с глиной,

причем указанный второй сосуд выполнен с возможностью нагревания указанной смеси до температуры, при которой указанный неполярный растворитель будет испаряться, но указанное масло не будет испаряться, конденсатор для конденсации паров неполярного растворителя, третий сосуд для приема указанных сконденсированных паров до тех пор, пока в указанном втором сосуде не останется только масло, и средство доставки для доставки вещества для очистки глины в указанную колонну с глиной после цикла работы.

Предпочтительно устройство сконструировано для обработки неполярных растворителей, которые представляют собой алканы, имеющие от 4 до 10 атомов углерода.

Предпочтительно устройство сконструировано для обработки неполярного растворителя, который представляет собой гексан.

Предпочтительно устройство сконструировано для одновременной обработки множества неполярных растворителей, которые представляют собой алканы, имеющие

от 4 до 10 атомов углерода.

Предпочтительно устройство включает указанное вещество для очистки глины, которое представляет собой ацетон.

Предпочтительно устройство сконструировано для активации указанной глины

5 перед проведением следующего цикла указанной обработки пиролизного масла.

Предпочтительно устройство сконструировано для осуществления указанной активации путем сушки указанной глины до примерно 150°C до прекращения потери массы.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

10 На фиг. 1 схематически представлена форма устройства, применяемого в настоящем изобретении, использующем способ дистилляции-элюирования.

На фиг. 2 схематически представлена форма устройства, применяемого в настоящем изобретении, использующем способ элюирования с принудительным потоком.

15 На фиг. 3 представлен график зависимости процента массы и дифференциального процента массы от температуры, показывающий соотношения при сушки глины.

### ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает способы и устройство для удаления полярных соединений. Удаление осуществляется путем подбора условий, при которых полярные соединения связываются с активированным аттапульгитом, который также известен

20 как пальгорскит. Авторы настоящего изобретения испробовали целый ряд других материалов, но без особого успеха. Они включали, без ограничения, бентонит, монтмориллонит, активированный уголь, древесный уголь, сажу и диатомовую землю, но без успешного получения желаемого результата.

Изобретение также предусматривает способы и устройство для регенерации глины 25 с помощью полярного растворителя и затем ее реактивации. Реактивация может осуществляться с использованием того же самого устройства и способов, что и элюирование, но с указанным полярным растворителем.

Способ настоящего изобретения включает в себя первоначальное регулирование полярности не разделенного на фракции пиролизного масла или фракций пиролизного масла, абсорбцию загрязняющих веществ на глине с последующим элюированием и отделением чистого масла от регулирующего растворителя.

Полярность можно регулировать путем разбавления неполярным растворителем, который может представлять собой алкан или комбинацию из нескольких алканов.

Алканы могут представлять собой соединения, содержащие от 4 до 10 атомов углерода 35 (бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан или декан), и предпочтительно пентан, гексан и гептан (C5-C7), при этом гексан (C6) является предпочтительным алканом. При необходимости в способе могут использоваться комбинации из двух или более алканов.

Нежелательные компоненты абсорбируются на аттапульгите. Эти нежелательные 40 компоненты включают нерастворимые в алканах полярные соединения, такие как бензойная кислота, хинолон, оксигенаты стеариновой кислоты, серосодержащие соединения и азотсодержащие соединения. Способы и устройство настоящего изобретения удаляют полярные соединения. Это может быть достигнуто путем осаждения и фильтрации или центрифугирования нерастворимых веществ и связывания 45 полярных соединений с активированной аттапульгитовой глиной. Удаление полярного соединения не только устраняет черный цвет и нежелательный запах, но также пиролизное масло сохраняет свои физические и химические свойства. За этим следует элюирование чистого масла в неполярном растворителе. Затем растворитель отделяют

от масла испарением. После этого колонна очищается для повторного использования полярным растворителем, например, таким как ацетон, метанол, тетрагидрофуран или диметилформамид, или другими полярными растворителями.

Известно, что более тяжелые фракции пиролизного масла содержат различные

5 полярные углеводороды (ПАУ), включая бенз(а)пирен, который является наиболее канцерогенным из этой группы соединений. Было обнаружено, что настояще изобретение осветляет цвет масла, уменьшает запах и снижает уровень ПАУ.

Способ настоящего изобретения включает удаление путем осаждения и адсорбции черного материала из масла с помощью использования алкана или смеси алканов, 10 выбранных из группы, состоящей из C4-C10 (бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан и декан). Предпочтительным алканом является алкан, выбранный из группы, состоящей из алканов C5-C7 (пентан, гексан и гептан). Наиболее предпочтительным алканом является гексан.

Загружаемое в колонну масло разбавляют алкановым растворителем в соотношении 15 от 1:2 до 1:30 (масло к алкану) по объему и, предпочтительно, примерно от 1:4 до 1:15, и наиболее предпочтительно примерно от 1:6 до 1:10. Разбавленное масло выдерживают с помощью отстаивания при комнатной температуре в течение не менее чем 30 мин для выпадения осадка (осаждения). Выдержанное разбавленное масло может быть отфильтровано или центрифугировано для удаления осадка перед загрузкой в колонну, 20 или же оно может быть загружено в колонну без удаления осадка. Масло медленно загружают на верхнюю часть слоя, и жидкость собирают из нижней части колонны. Например, это может включать приблизительно 0,22 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема (использование колонны со свободным объемом приблизительно 18,2 л эквивалентно 4 л/ч колоночного потока). Диапазон скоростей потока составляет 25 примерно 0,1-0,6 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема, предпочтительный диапазон может составлять примерно 0,2-0,4 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема, и наиболее предпочтительный диапазон может составлять примерно 0,3-3,5 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема.

Отношение глины к подлежащему осветлению маслу находится в диапазоне от 30 примерно 4:1 до 20:1 по массе или предпочтительно от примерно 6:1 до 15:1 по массе, и наиболее предпочтительно от примерно 6:1 до 10:1 по массе. Более высокая масса улучшает извлечение.

На фиг. 1 показан альтернативный способ (называемый здесь «способ дистилляции-элюирования») обработки пиролизного масла, причем этот способ несколько 35 предпочтительнее, чем способ элюирования с принудительным потоком, который будет описан здесь со ссылкой на фиг. 2. Одно преимущество по сравнению со способом элюирования с принудительным потоком заключается в том, что в способе дистилляции-элюирования используется меньше растворителя и, следовательно, он может быть более выгодным с экономической точки зрения.

Хотя оба способа и устройства на фиг.1 и фиг.2 будут эффективно осуществлять на практике настоящее изобретение, предпочтение отдается показанному на фиг. 1. Способ 40 и устройство для дистилляции-элюирования (показанные на фиг. 1) используют меньше растворителя для элюирования материала из колонны в фазе элюирования, а также используют меньше растворителя для промывки в фазе промывки. Кроме того,

45 поскольку колонна элюируется и промывается дистиллированным растворителем, она обычно работает при более высокой температуре, чем в способе элюирования с принудительным потоком. Это приводит к элюированию и промывке с большей эффективностью.

Что касается элюириующего масла, существуют две эффективные альтернативные процедуры для промывки колонны. В примере первого способа гексан подают в верхнюю часть слоя с помощью, например, насоса, и позволяют ему перемещаться вниз под действием силы тяжести. Поток пропускают через колонны со скоростью

5 приблизительно 4 л/ч, промывая слой до 30 объемов слоя с использованием клапана в нижней части колонны. Элюент содержит экстрагированное масло и гексан. Масло и гексан собирают в сосуде и отделяют друг от друга с помощью дистилляции при температуре, достаточной для испарения гексана (68°C), но недостаточно высокой для испарения масла. Извлеченное масло извлекается в кубовых остатках дистилляции.

10 Затем колонну промывают и подготавливают к следующему циклу работы.

В примере второго способа элюирования свежеотогнанный гексан подается в верхнюю часть колонны с использованием системы дистилляции, при этом нижняя часть колонны нагревается при температуре, достаточной для испарения гексана (68°C), но недостаточно высокой для испарения масла.

15 Температуры испарения для конкретного растворителя, используемого для элюирования или очистки, и для конкретной фракции пиролизного масла находятся (1) между температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 32°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного масла, или (2) предпочтительно между температурой кипения конкретного 20 растворителя и на 10°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции, или (3) наиболее предпочтительно между температурой кипения конкретного растворителя и на 2°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции.

25 Например, для гексана, используемого для осветления нефракционированного пиролизного масла, эти диапазоны будут (1) от 68°C до 100°C или (2) предпочтительно от 68°C до 78°C или (3) наиболее предпочтительно от 68°C до 70°C. Диапазоны для других алканов будут известны специалистам в данной области и могут быть легко определены.

Таким образом, растворитель подается в верхнюю часть колонны непрерывно.

30 Поток пропускают через колонну со скоростью приблизительно 4 л/ч, промывая слой до 30 объемов слоя с использованием клапана в нижней части колонны.

Различие между данным способом и известным стандартным способом колоночной хроматографии заключается в том, что в данном способе дистилляции-элюирования используется меньше растворителя и при более высокой температуре. Аппарат Сокслета 35 используется для непрерывного пропитывания твердого вещества, в данном случае глины, для удаления связанного или захваченного материала. При этом растворитель не пропускается через материал сверху вниз, как это требуется для хроматографии, таким образом, это не подходит для способа изобретения. В другом способе волоконные втулки позволяют остатку вытекать к сторонам тигля. Это приводит к тому, что часть 40 экстракта стекает в нижнюю часть сосуда без времени взаимодействия с глиной, тем самым минимизируя контакт между ними.

Было установлено, что способ изобретения является более эффективным для удаления полярных соединений из масла и полярных соединений из колонны во время очистки.

Рассмотрим пример цикла работы системы, показанной на фиг. 1. Система, 45 показанная на фиг. 1, использует испарение и силу тяжести для доставки растворов и использует примерно в 10-15 раз меньше растворителя, чем способ элюирования с принудительным потоком, показанный на фиг. 2, который будет описан ниже. Для того, чтобы достичь такой же степени очистки в данном примере способа дистилляции-

элюирования, масло и гексан смешивают при наиболее предпочтительном соотношении от 1:6 до 1:10 масла к гексану перед загрузкой в колонну. Масло и гексан смешивают в сосуде 13 и оставляют стоять в течение примерно 2 ч или более. Твердые частицы, которые осаждаются в сосуде 13, могут быть удалены фильтрацией или

- 5 центрифугированием или могут быть оставлены суспендированными в этой жидкости. Жидкость подается самотеком через клапан 24 в колонну 17 со скоростью приблизительно 0,22 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема. Нижний клапан 26 остается закрытым в течение примерно 1-2 ч времени контакта. Клапан 26 открывают, и объем гексана, эквивалентный смеси масла и гексана в баке 20, поддерживают при 10 температуре кипения с помощью теплообменника 14, которая составляет по меньшей мере 68°C для гексана. Пары гексана проходят через трубку 16 и конденсируются конденсатором 10. Конденсированный гексан стекает по каплям через клапан 24 и через колонну 17 и затем из клапана 26 в бак 20. Поток предпочтительно регулируют в количестве примерно 0,1-0,6 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема с 15 использованием клапана 26. Процесс элюирования масла завершается после того, как примерно 10-30 объемов слоя колонны гексана элюировано через колонну 17.

В этот момент клапан 23 открывается, а клапаны 24 и 26 закрываются. Содержимое бака 20 нагревается по меньшей мере до 68°C для полного удаления гексана путем испарения из бака 20. В случае гексана, он испаряется из бака 20, проходит по трубке 20, 16, через открытый клапан 23 и конденсируется конденсаторами 10 и 12 для подачи в бак 18. Масляный продукт в баке 20 затем сливается через клапан 25 в бак 21. После этого клапан 25 закрывается, и бак 21 заменяется чистым баком. Остаточный гексан удаляют из глины путем закрытия клапанов 24 и 26 для изоляции колонны (17) и путем нагревания колонны с использованием теплообменника 15 для испарения остаточного 25 гексана через конденсатор 11 и в бак 18.

Затем колонну очищают полярным растворителем. Предпочтительным растворителем для очистки глины является ацетон. В случае ацетона, он подается в бак 20, в то время как клапаны 23, 25 и 26 находятся в закрытом положении. Клапан 24 открывают в конденсатор 10. Бак 20 нагревают до температуры кипения ацетона с помощью 30 теплообменника 14. Ацетон из бака 20 испаряется и проходит через трубку 16, после чего он конденсируется в конденсаторе 10 и стекает по каплям через клапан 24 в колонну 17 и через нее. Нижний клапан 26 открывают для обеспечения стекания по каплям в бак 20. Это продолжается в течение примерно 30 объемов слоя (объем глины в колонне представляет собой объем слоя). Баки 18 и 21 заменяются чистыми баками в данной 35 части способа. Клапаны 24 и 26 закрывают, и клапан 23 открывают. Бак 20 продолжают нагревать до полного испарения ацетона. Пары ацетона проходят через трубку 16 и конденсируются через конденсаторы 10 и 12. Извлеченный ацетон собирается в баке 18. Отходы, собранные в баке 20, сливаются через клапан 25 в бак 21 для удаления или альтернативного использования. Затем баки очищаются и готовятся к их начальной 40 установке для обработки следующей партии.

На фиг. 2 схематически показан пример устройства с принудительным элюированием, используемого в способе настоящего изобретения. В этом примере используется соотношение масла к гексану 1:16. Смесь масло-гексан находится в сосуде 40 и отстаивается в течение примерно 2 ч. Твердые частицы, которые осаждаются в сосуде 45 40, могут быть удалены фильтрацией или центрифугированием или могут быть оставлены суспендированными в этой жидкости. Жидкость перекачивается через клапан 33 насосом 31 и поступает в колонну 22. Масло медленно перекачивается на верхнюю часть слоя, и жидкость собирают из нижней части колонны 22 при приблизительно 0,22 л/ч

колоночного потока на 1 л свободного объема (используя колонну со свободным объемом приблизительно 18,2 л, что эквивалентно 4 л/ч колоночного потока). После загрузки материала в колонну 22 нижний клапан 36 колонны закрывается на 1-2 ч, чтобы обеспечить достаточное время контакта между жидкостью и глиной. Затем

- 5 клапан 36 открывают и клапан 33 открывают, чтобы обеспечить возможность перекачивания гексана из бака 41 с помощью насоса 31 в колонну 22 со скоростью приблизительно 0,22 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема (используя колонну со свободным объемом приблизительно 18,2 л, что эквивалентно 4 л/ч колоночного потока). Затем колонну промывают объемом гексана, который примерно
- 10 в 30 раз больше объема масла-гексана, загруженного в колонну, из бака 41, при открытом клапане 36, закрытом клапане 37 и клапане 35 в открытом положении, и в бак 27. Бак 27 нагревается до приблизительно 68°C с помощью нагревательной рубашки 28, и пары конденсируются конденсатором 44. Гексан собирается в баке 45 до тех пор, пока в баке 27 не останется только масло. Очищенное масло затем подается через
- 15 клапан 37 в бак 29. Клапаны 33, 35, 36, 37 закрыты при открытом клапане 32. Рубашка 42 нагревается, а рубашка 43 охлаждается для удаления остаточного гексана из колонны 22 и сушки глины. Бак 45 будет удерживать весь извлеченный гексан, который в конечном счете будет перекачиваться через клапан 38 насосом 30 в бак 41 для повторного использования.

- 20 Температуры испарения для конкретного растворителя, используемого для элюирования или очистки, и для конкретной фракции пиролизного масла находятся (1) между температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 32°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного масла, или (2) предпочтительно между температурой кипения конкретного
- 25 растворителя и на 10°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции, или (3) наиболее предпочтительно между температурой кипения конкретного растворителя и на 2°C выше температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции.

- 29 Например, для гексана, используемого для осветления нефракционированного пиролизного масла, эти диапазоны будут (1) от 68°C до 100°C или (2) предпочтительно от 68°C до 78°C или (3) наиболее предпочтительно от 68°C до 70°C.

- 30 Слой колонны, который может обрабатывать 4 л масла, использованного в примере испытания, имеет диаметр приблизительно 18 дюймов (46 см), высоту 24 дюйма (61 см) и имеет пропускную способность приблизительно 34 л. Слой заполняли примерно 16
- 35 кг глины, что соответствует приблизительно 32 л, и смачивали приблизительно 20 л гексана. Оснастка колонны состояла из сетчатых пластин и стекловаты сверху и снизу, с клапаном на дне для регулирования потока.

- 34 Как показано на фиг. 2, клапан 38 открывают, и содержимое бака 45 перекачивается насосом 30 в бак 41. Когда передача завершена, клапан 38 закрывают. Бак 41 заменяют на бак, содержащий ацетон. Ацетон из бака 41 перекачивают через клапан 33 с помощью насоса 31 и подают в колонну 22. Ацетон экстрагирует материал в колонне 22 и доставляет его через открытый клапан 36 в бак 27.

- 35 Материал, собранный в баке 27, выпаривают для сбора ацетона в бак 45. Пары, проходящие через открытый клапан 35, конденсируются охлаждающей рубашкой 44, при этом ацетон собирают до тех пор, пока в баке 27 не останется только отработанный остаток. Диапазоны температур для процедуры промывки являются такими, как описано выше. Отходы из бака 27 сливаются через клапан 37 в бак 29 для удаления или альтернативного использования. Затем баки пополняют до начальных условий

установки для следующего цикла эксплуатации.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что аттапульгитовая глина работает более эффективно после активации. Активация может быть достигнута путем сушки при 150°C до тех пор, пока масса не перестанет изменяться. Как показано на фиг. 3, авторы изобретения смогли достичь соответствующей температуры с использованием TGA со скоростью подъема 10°C/мин до 700°C. Хотя глина может быть высушена при температуре выше 150°C, глина имеет тенденцию к разложению при такой температуре и теряет большую часть своей емкости.

На фиг. 3 показаны результаты термогравиметрического анализа (TGA) аттапульгита,

показывающие потерю массы в процентах в зависимости от температуры. Данный профиль показывает температуру, при которой происходит выделение свободной и гидратированной воды. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что отгонка более высокотемпературной гидратированной воды снижает способность глины к осветлению остатков.

При очистке глины для повторного использования предпочтительно использовать полярный растворитель, такой как выбранный из группы, состоящей из ацетона, метанола, тетрагидрофурана, диметилформамида или другого растворителя, подходящего для этой цели. В настоящее время ацетон является предпочтительным полярным растворителем изобретения для этой цели. При очистке, поток пропускают через колонну со скоростью приблизительно 4 л/ч, промывая слой до 30 объемов слоя с использованием клапана в нижней части колонны.

После завершения процесса глину можно регенерировать промывкой полярным растворителем.

Хотя предпочтительными являются алканы, содержащие от 4 до 10 атомов углерода, понятно, что они могут использоваться по отдельности, в способе, например, гексан и бутан могут использоваться в комбинациях. Кроме того, хотя для целей направления гексана индивидуально использовался предпочтительный алкан, другие алканы в предпочтительной группе, имеющие от 4 до 10 атомов углерода, могут применяться индивидуально.

Хотя конкретные варианты осуществления изобретения были описаны для целей иллюстрации, специалистам будет очевидно, что многие изменения в деталях настоящего изобретения можно осуществить без отклонения от объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения.

### 35 (57) Формула изобретения

1. Способ обработки пиролизного масла, включающий в себя

смешивание упомянутого масла и неполярного растворителя для регулирования полярности указанного масла,

после смешивания указанного масла и указанного неполярного растворителя

40 отстаивание смеси в течение по меньшей мере 30 мин, чтобы обеспечить осаждение нерастворимых веществ,

связывание нежелательных компонентов, включающих полярные вещества, с аттапульгитовой глиной,

элюирование чистого масла неполярным растворителем и

отделение неполярного растворителя от масла.

45 2. Способ по п. 1, включающий

использование алкана в качестве указанного неполярного растворителя.

3. Способ по п. 2, включающий

использование алкана, выбранного из группы, состоящей из алканов, имеющих от 4 до 10 атомов углерода.

4. Способ по п. 2, включающий

использование смеси двух или более алканов, выбранных из группы, состоящей из

5 алканов, имеющих от 4 до 10 атомов углерода.

5. Способ по п. 2, включающий

использование алкана, выбранного из группы, состоящей из алканов, имеющих от

5 до 7 атомов углерода.

6. Способ по п. 2, включающий

10 использование гексана в качестве указанного алкана.

7. Способ по п. 2, включающий

смешивание указанного масла и алкана для регулирования полярности.

8. Способ по п. 7, включающий

смешивание указанного масла и алкана предпочтительно при отношении масла к

15 алкану примерно от 1:2 до 1:30.

9. Способ по п. 7, включающий

смешивание указанного масла и алкана предпочтительно при отношении масла к алкану примерно от 1:4 до 1:15.

10. Способ по п. 7, включающий

20 смешивание указанного масла и алкана наиболее предпочтительно при отношении масла к алкану примерно от 1:6 до 1:10.

11. Способ по п. 2, включающий

осуществление указанного отделения указанного растворителя от указанного масла путем испарения.

25 12. Способ по п. 1, включающий

перед циклом указанного способа активирование указанной глины.

13. Способ по п. 1, включающий

указанное отношение глины к маслу, составляющее примерно от 4:1 до 20:1 по массе.

14. Способ по п. 1, включающий

30 указанное отношение глины к маслу, составляющее примерно от 6:1 до 15:1 по массе.

15. Способ по п. 1, включающий

очистку указанной глины перед проведением следующего цикла указанной обработки указанного пиролизного масла.

16. Способ по п. 15, включающий

35 использование полярного растворителя для очистки указанной глины.

17. Способ по п. 16, включающий

использование ацетона в качестве указанного полярного растворителя для очистки глины.

18. Способ по п. 16, включающий

40 использование в качестве указанного полярного растворителя для очистки глины вещества, выбранного из группы, состоящей из метанола, тетрагидрофурана и диметилформамида.

19. Способ по п. 1, включающий

использование колонны при осуществлении обработки для указанного связывания 45 нежелательных компонентов с глиной.

20. Способ по п. 2, включающий

использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана.

21. Способ по п. 20, включающий

создание потока указанной смеси масло-алкан через указанную колонну со скоростью примерно 0,1-0,6 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

22. Способ по п. 2, включающий

использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана и

5 создание потока указанной смеси через указанную колонну со скоростью примерно 0,2-0,4 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

23. Способ по п. 2, включающий

использование гексана в качестве указанного алкана в смеси масла и алкана и  
создание потока указанной смеси через указанную колонну со скоростью примерно

10 0,3-3,5 л/ч колоночного потока на 1 л свободного объема колонны.

24. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от  
указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры, достаточно  
высокой для испарения указанного неполярного растворителя, но недостаточно высокой  
15 для испарения указанного масла.

25. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от  
указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры между  
температурой кипения неполярного растворителя и температурой на 32°C выше

20 температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного  
масла.

26. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от  
указанного масла путем нагревания указанной смеси предпочтительно до температуры  
25 между температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 10°C выше  
температуры кипения наиболее летучего соединения в конкретной фракции пиролизного  
масла.

27. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанного отделения указанного неполярного растворителя от

30 указанного масла путем нагревания указанной смеси до температуры между  
температурой кипения конкретного растворителя и температурой на 2°C выше  
температуры кипения наиболее летучего соединения в масляной фракции.

28. Способ по п. 18, включающий

использование гексана в качестве указанного неполярного растворителя и нагревание  
35 указанной смеси до температуры от 68°C до 100°C для испарения указанного гексана.

29. Способ по п. 18, включающий

использование гексана в качестве указанного неполярного растворителя и нагревание  
указанной смеси предпочтительно до температуры от 68°C до 78°C для испарения  
указанного гексана.

40 30. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанной обработки с использованием способа дистилляции-  
элюирования.

31. Способ по п. 1, включающий

осуществление указанной обработки способами элюирования с принудительным  
45 потоком.

32. Способ по п. 11, включающий

конденсацию указанного испарившегося алкана,

введение указанного сконденсированного алкана в первый сосуд,

при этом указанное масло находится во втором сосуде и  
указанный второй сосуд по существу не содержит алканов.

33. Способ по п. 12, включающий

регенерацию указанной глины с помощью полярного растворителя и  
реактивацию указанной регенерированной глины.

34. Устройство для обработки пиролизных масел, содержащее  
первый сосуд для хранения смеси указанного масла и неполярного растворителя,  
колонну с аттапульгитовой глиной для приема указанной смеси,  
второй сосуд для приема указанной смеси, проходящей через указанную колонну с

10 глиной,

причем указанный второй сосуд выполнен с возможностью нагревания указанной  
смеси до температуры, при которой указанный неполярный растворитель будет  
испаряться, но указанное масло не будет испаряться,

конденсатор для конденсации паров неполярного растворителя,

15 третий сосуд для приема указанных сконденсированных паров до тех пор, пока в  
указанном втором сосуде не останется только масло, и

средство доставки для доставки вещества для очистки глины в указанную колонну  
с глиной после цикла работы.

35. Устройство по п. 34, включающее

20 указанное устройство, сконструированное для обработки неполярных растворителей,  
которые представляют собой алканы, имеющие от 4 до 10 атомов углерода.

36. Устройство по п. 34, включающее

указанное устройство, сконструированное для обработки неполярного растворителя,  
который представляет собой гексан.

25 37. Устройство по п. 34, включающее

указанное устройство, сконструированное для одновременной обработки множества  
неполярных растворителей, которые представляют собой алканы, имеющие от 4 до 10  
атомов углерода.

38. Устройство по п. 34, включающее

30 указанное вещество для очистки глины, которое представляет собой ацетон.

39. Устройство по п. 34, включающее

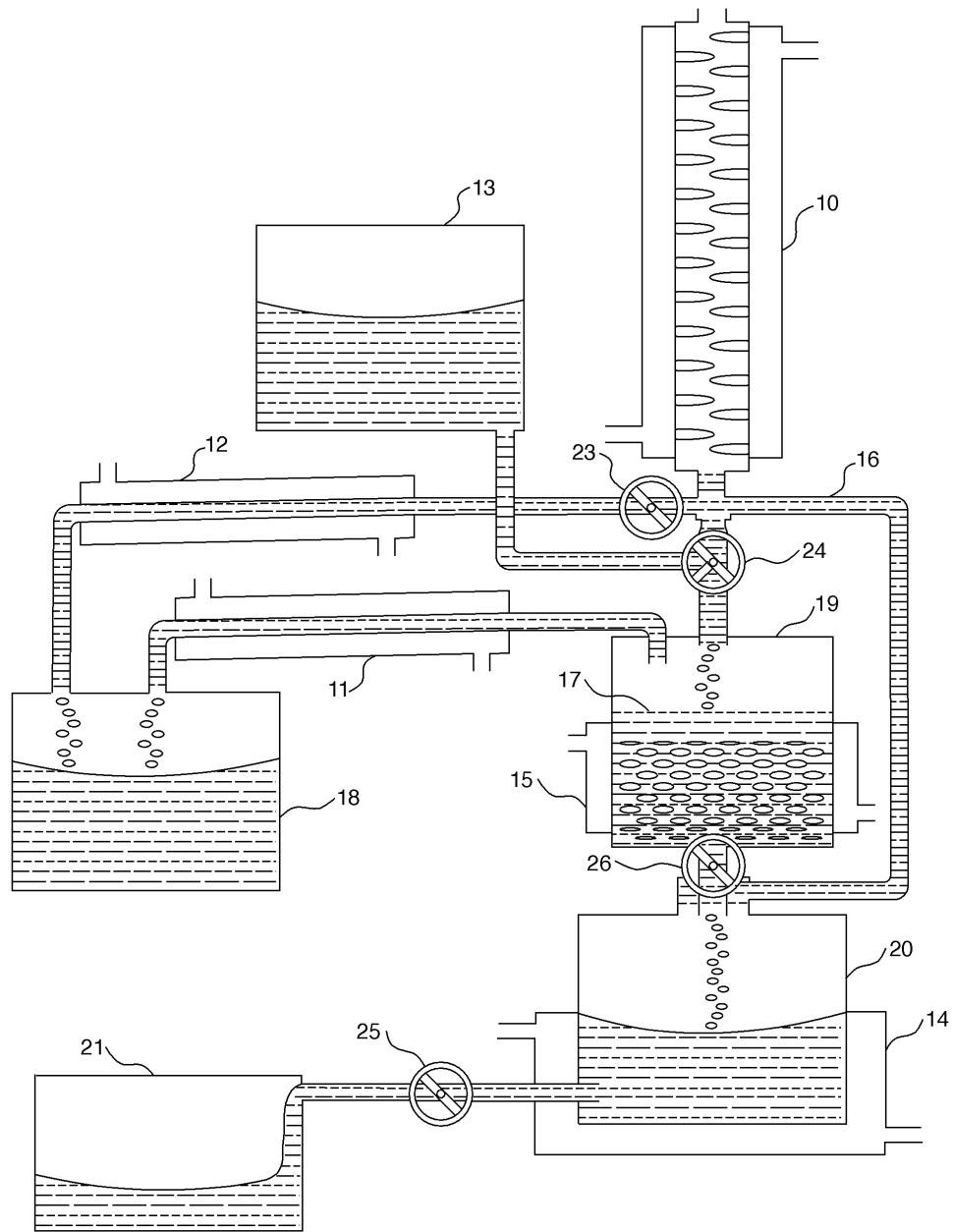
указанное устройство, сконструированное для активации указанной глины перед  
проведением следующего цикла указанной обработки пиролизного масла.

40. Устройство по п. 39, включающее

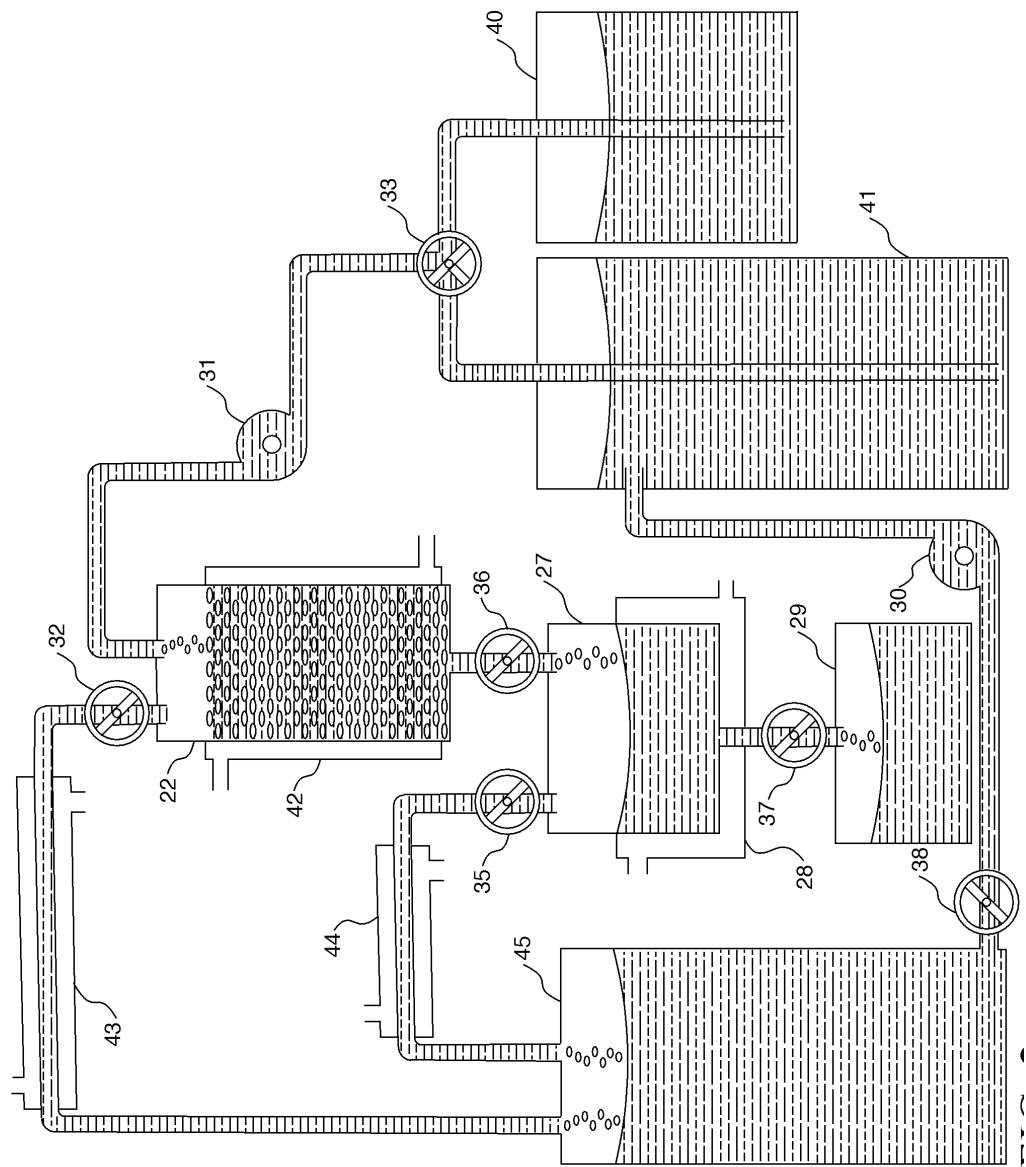
35 указанное устройство, сконструированное для осуществления указанной активации  
путем сушки указанной глины до примерно 150°C до прекращения потери массы.

1/3

ФИГ.1



2/3



ΦИГ.2

ΦΙΓ. 3

TGA

3/3

