



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8202723**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie.**

⑤1 Int.Cl³: C10G 53/04, C10M 11/00.

⑦1 Aanvrager: SNAM PROGETTI S.p.A. te Milaan, Italië.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8202723.

②2 Ingediend 7 juli 1982.

③2 Voorrang vanaf 7 juli 1981.

③3 Land van voorrang: Italië (IT).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2277881 .

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie door extractie
5 met een gas in superkritische toestand onder bepaalde uitvoeringsomstandigheden, om de olie te scheiden van de verontreinigingen en van de aanwezige toevoegsels.

Enkele bekende werkwijzen voor het terugwinnen van gebruikte olie worden hierna beschreven.

10 Bij een van deze werkwijzen voert men de gebruikte olie toe aan een extractiekolom waaraan eveneens vloeibaar gemaakt propaan wordt toegevoerd. De in de propaan opgeloste olie wordt uit de top van de kolom en het onoplosbare residu uit de bodem van de kolom onttrokken.

Het olie en propaan bevattend mengsel wordt naar een tweetraps
15 verdampingsinrichting geleid waarin de olie wordt gescheiden van propaan, terwijl het residu na terugwinnen van aanwezig propaan met de nafta wordt verbrand.

De uit het residu en uit het mengsel gewonnen propaan wordt samengeperst en teruggevoerd naar de extractiekolom, en de olie
20 onderworpen aan een raffinagebewerking onder toepassing van zwavelzuur. Deze laatste behandeling vereist een aanzienlijke hoeveelheid zwavelzuur, en vormt eveneens bepaalde hoeveelheden ongewenste restprodukten.

Een andere werkwijze is beschreven in het Belgische octrooi-
25 schrift No. 880.074 ten name van Krupp, waarbij de gebruikte olie wordt toegevoerd aan een extractiekolom met een gas dat zich boven zijn kritische druk en temperatuur bevindt.

Deze werkwijze ondervangt enkele van de in de voorgaande werkwijze aanwezige nadelen, doch men verkrijgt een gezuiverde olie die
30 eveneens toevoegsels bevat welke slechts na afloop met grote moeite kunnen worden afgescheiden.

Op verrassende wijze heeft men nu een werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie gevonden waarbij de bovengenoemde nadelen worden ondervangen en derhalve duidelijk technische en economische voordelen worden verkregen.

8202723

De werkwijze volgens de uitvinding omvat de volgende trappen:

- (a) men voert de afgewerkte olie aan een voordestillatiekolom toe om water en lichte koolwaterstoffen uit de top van de kolom te verwijderen;
- 5 (b) onderwerpt de afgewerkte olie aan een warmtebehandeling;
- (c) leidt de voorgedestilleerde en met warmte behandelde gebruikte olie naar een extractiekolom waaraan een gas onder superkritische omstandigheden afzonderlijk wordt toegevoerd, om het grootste gedeelte van de koolwaterstof fractie op te lossen en de in de olie
- 10 aanwezige verontreinigingen en toevoegsels onopgelost te houden;
- (d) leidt de opgeloste koolwaterstof fractie van (c) naar een of een reeks scheidingskolommen om één of meer oliefrakties van de overeenkomende olie-arme gasevenwichtsfrakties af te scheiden;
- (e) expandeert tot dezelfde druk in de scheidingstrappen zowel
- 15 het niet-opgeloste produkt van (c) waardoor het residu dat koolwaterstoffen, toevoegsels en verontreinigingen bevat wordt gescheiden van het voor de extractie toegepaste gas als de gasrijke oliefractie of frakties van (d), behalve die van de enkele scheidingskolom of van de laatste kolom in de reeks scheidingskolommen, zodat koolwater-
- 20 stoffrakties met verschillende viscositeiten van het gas worden gescheiden;
- (f) men het in (e) gewonnen gas en het gas dat als topprodukt uit de laatste scheidingskolom is onttrokken samenperst en naar de extractiekolom terugvoert, en
- 25 (g) het residu en de olie met verschillende viscositeiten aan de scheidingstrappen van (e) en aan de bodem van de enkele scheidingskolom of aan de laatste kolom van de reeks scheidingskolommen onttrekt.

Door de extractie van gebruikte olie met een gas in superkritische toestand, onder toepassing van een warmtebehandeling en bepaalde uitvoeringsomstandigheden, kan men de olie scheiden van de daarin aanwezige verontreinigingen en toevoegsels.

Zoals hierboven is opgemerkt verschaft de werkwijze volgens het octrooischrift van Krupp een olie met toevoegsels die moeilijk

35 zijn te verwijderen, terwijl dit nadeel bij de onderhavige werkwijze wordt ondervangen daar behalve het gebruik van een gas onder superkritische omstandigheden de warmtebehandeling stroomopwaarts van de extractie het niet-oplossen van de toevoegsels in de volgende trap van de werkwijze bevordert.

8202723

Deze warmtebehandeling kan worden uitgevoerd stroomopwaarts van de voordestillatiekolom of in de kolom zelf door verhoging van de werktemperatuur, of eveneens stroomafwaarts voordat de gebruikte olie aan de eerste extractiekolom wordt toegevoerd.

5 De temperatuur van de warmtebehandeling kan worden gekozen tussen 200°C en 420°C en terwijl de verblijftijd kan variëren van 1 min. tot 2 uren, welke grenzen worden bepaald door het type olie dat wordt teruggewonnen en door de daarin aanwezige bijzondere toevoegsels en verontreinigingen.

10 Koolwaterstoffen met 2-5 koolstofatomen of kooldioxyde kunnen worden toegepast als procesgas. Het gebruik van propaan wordt in het bijzonder aanbevolen. De temperatuur en druk van de extractiekolom wordt gekozen om de beste scheiding van de olie, zowel van de verontreinigingen als van de toevoegsels, te verschaffen daar het
15 moeilijk zal zijn de scheiding van de toevoegsels en de olie te verkrijgen, wanneer de oplosbaarheidsomstandigheden van het superkritische gas zodanig zijn dat eveneens de toevoegsels worden opgelost.

De in de extractiekolom en in de scheidingskolommen toegepaste
20 temperaturen liggen tussen de kritische temperatuur van het toegepaste gas en een temperatuur die 100°C hoger is dan de kritische temperatuur, terwijl de druk ligt boven de kritische druk.

De extractiekolom kan ofwel volgens het gelijkstroomprincipe ofwel het tegenstroomprincipe werken.

25 Daarnaast kan elke scheidingskolom, onder handhaving van de bovengenoemde grenzen, werken bij een temperatuur die hoger en/of een druk die lager is dan die van de voorgaande kolom.

Deze werkwijze is zowel geschikt voor een continue als voor een discontinue bewerking.

30 Tevens dient te worden opgemerkt dat men een olie met een hogere zuiverheid verkrijgt wanneer de olie-opbrengst in de top van de extractiekolom door geschikte uitvoeringsomstandigheden wordt vermindert, bijvoorbeeld tot ongeveer 80 gew%.

De uitvinding wordt hierna nader beschreven aan de hand van de
35 in de bijgaande tekening weergegeven niet beperkende uitvoeringsvorm.

De voeding van gebruikte olie 1 wordt eerst onderworpen aan een voordestillatie in de voordestillatiekolom 2 om water en lichte koolwaterstoffen 3 uit de top van de kolom te verwijderen, terwijl

de gebruikte olie wordt onttrokken uit de bodem 4.

Daarna wordt of bovenstrooms of benedenstrooms, of in de genoemde voordestillatiekolom de niet in de tekening weergegeven warmtebehandeling uitgevoerd om het oplossen van de toevoegsels in de 5 volgende trap van de werkwijze te bevorderen.

Na de warmtebehandeling wordt de gebruikte olie naar de extractiekolom 5 gevoerd waarin het wordt geëxtraheerd met een gas dat afzonderlijk wordt toegevoerd onder superkritische omstandigheden 6.

De olie, opgelost in het voor de extractie 7 toegepaste gas 10 verlaat de top van de extractiekolom 5 in vloeibare fase, deze stroom wordt gevoerd naar een scheidingskolom 8 die werkt bij een hogere temperatuur en/of lagere druk dan de extractiekolom.

De koolwaterstoffractie, niet-opgeloste verontreinigingen en toevoegsels en een gedeelte van het meegesleepte procesgas wordt 15 uit de bodem van kolom 5 onttrokken, deze stroom wordt door een klep 9 geëxpandeerd en toegevoerd aan een trap 10 waarin de koolwaterstoffen, verontreinigingen en toevoegsels (d.w.z. het residu) 11 worden gescheiden van het extractiegas 12, dat teruggevoerd wordt.

Een vloeibare fase 13 die de in het gas opgeloste olie bevat 20 verlaat als topproduct de scheidingskolom 8 en wordt teruggevoerd aan een tweede scheidingskolom 14 die werkt bij een hogere temperatuur en/of lagere druk dan de voorgaande kolom, en de uit de bodem van de kolom afkomstige stroom wordt onttrokken en door een klep 15 geëxpandeerd en in een trap 16 gescheiden in een zware olie 17 en 25 het teruggevoerde extractiegas 18.

Het topproduct uit de tweede kolom 14 is een stroom 19 die in het gas opgeloste koolwaterstoffen bevat, deze wordt toegevoerd aan de derde scheidingskolom 20 die werkt bij een hogere temperatuur en/of lagere druk dan de voorgaande kolom, uit de bodem wordt een 30 stroom onttrokken en geëxpandeerd door een klep 21 en in een trap 22 gescheiden in een mediumolie 23 en het extractiegas 24 dat wordt teruggevoerd.

Een stroom 25, die in hoofdzaak het procesgas bevat verlaat als topproduct de derde kolom 20 en wordt teruggevoerd, terwijl uit 35 de bodem een stroom 26 wordt onttrokken die voornamelijk lichte olie bevat.

De expansies worden zodanig uitgevoerd dat men dezelfde einddruk verkrijgt in alle trappen om één compressor te kunnen gebruiken voor het samendrukken van de stromen 12, 18, 24 en de stroom 25 die

8202723

eveneens op dezelfde druk wordt gebracht, welke stromen worden ter-
ruggevoerd naar de extractiekolom na te zijn samengeperst.

Een gedeelte van het samengeperste gas kan desgewenst worden
gevoerd naar de bodem van de scheidingskolom om een betere schei-
ding te verkrijgen. Een andere mogelijkheid is om de trappen 10,
16 en 22 te verhitten om een betere scheiding van het extractiegas
en het aanwezige residu of olie te verkrijgen.

Tenslotte is een andere mogelijkheid het verhogen van de tem-
peratuur van de top van de extractiekolom en/of scheidingskolom
ten opzichte van de rest van de kolom om een inwendige terug-
vloeikoeling te verschaffen.

De hierna volgende twee niet beperkende voorbeelden dienen ter
toelichting van de onderhavige uitvinding.

Voorbeeld I.

15 Een gedurende 215 sec. bij 230°C met warmte behandelde en
voorgedestilleerde gebruikte olie wordt continu geëxtraheerd met
propaan onder superkritische omstandigheden in een extractiekolom
die gehouden wordt op een temperatuur van 140°C en een druk van
120 kg/cm². De toegepaste propaan/olie verhouding, berekend in
20 vloeistofvolumina bij 15°C , is 10/1.

De aan de kolom als topprodukt onttrokken vloeibare fase
wordt snel ontlaten tot atmosferische druk ter verkrijging van een
olie met de in de volgende tabel weergegeven eigenschappen.

Tabel.

25 Bij 230°C gedurende 215 sec. Olie, geëxtra-
met warmte behandelde heerd met pro-
en voorgedestilleerde paan onder su-
voeding van gebruikte olie perkritische
omstandigheden

	Opbrengst (gew%)	100	92
	Viscositeit 100°C cst	13,2	9,8
30 Metalen			
	(Röntgenfluorescentie)		
	Ba ppm	400	< 5
	Ca "	1800	13
	Pb "	2350	185
	Zn "	900	75
35 P "		720	350
	Cl "	800	120
	Br "	500	30

8202723

Wanneer de uit de kolom als topprodukt onttrokken vloeibare fase daarentegen direkt wordt gevoerd naar een scheidingskolom, onder de toegepaste uitvoeringsomstandigheden, d.w.z. een temperatuur van 140°C en een druk van 112 kg/cm², is de zwaarste oliefrak-
 5 tie onoplosbaar zodat de olie wordt gefractioneerd in twee delen met verschillende viscositeiten.

De opbrengsten en eigenschappen van de aldus verkregen produkten zijn in de volgende tabel weergegeven.

<u>Tabel</u>		
	Top	Bodem
10 Opbrengst (gew%)	80	20
Viscositeit 100°C cst	8,0	30,5
Kleur ASTM D1500	6	> 8
Metalen (Röntgenfluorescentie)		
Ba ppm	< 5	< 5
15 Ca "	< 5	68
Pb "	170	215
Zn "	20	265
P "	300	560
Cl "	100	125
20 Br "	18	65

De zware bodem- en top-olie, welke laatste een mengsel is van middelolie en lichte olie worden met stoom gestript en behandeld met ontkleuringsaarde volgens bekende werkwijzen, om produkten te ver-
 25 schaffen met de in de volgende tabel weergegeven eigenschappen.

<u>Tabel</u>		
	Medium basis + lichte basis	Zware basis
Dichtheid bij 15°C g/cc	0,872	0,899
Viscositeit 38°C cst	56,52	-
30 " 100°C cst	-	29,55
Kleur ASTM D1500	2	6
IP 48 oxydatie en proef:		
toename van de koolstofresidu		
Ransbottom (gew%)	0,28	0,70
35 Viscositeitsverhouding	1,29	1,33
Metalen (röntgenfluorescentie)		
Ba ppm	< 5	< 5
Ca "	< 5	< 5

8202723

Pb	"	< 5	< 5
Zn	"	< 5	< 5
P	"	< 40	< 40
Cl	"	50	40
5 Br	"	< 5	< 5

Voorbeeld II.

Een bij 350°C gedurende 215 sec. met warmte behandelde en voorgedestilleerde gebruikte olie wordt continu geëxtraheerd met propaan onder superkritische omstandigheden met dezelfde in-
 10 richting als in voorbeeld I, bij een temperatuur van 140°C en een druk van 120 kg/cm², onder toepassing van een propaan/olie verhouding van 10:1, berekend in vloeistofvolumina bij 15°C.

Na snel ontlaten tot atmosferische druk wordt uit de vloeibare fase, die als topprodukt aan de kolom is onttrokken, een olie ver-
 15 kregen met de in de volgende tabel weergegeven eigenschappen.

Tabel

	Bij 350°C gedurende 215 sec. met warmte behandelde en voorgedestilleerde voeding van gebruikte olie	Olie, geëxtraheerd met propaan onder superkritische omstandigheden
20		
Opbrengst (gew%)	100	93
Viscositeit 100°C cst	13,2	9,9
Metalen		
(Röntgenfluorescentie)		
25 Ba ppm	420	< 5
Ca "	1500	10
Pb "	2350	< 5
Zn "	770	< 5
P "	980	< 40
30 Cl "	250	60
Br "	320	30

- C o n c l u s i e s -
 -

8202723

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het terugwinnen van gebruikte olie omvat-
tende de volgende trappen: (a) men voert de gebruikte olie naar een
voordestillatiekolom om water en lichte koolwaterstoffen uit de
top van de kolom te verwijderen; (b) onderwerpt de gebruikte olie aan
5 een warmtebehandeling; (c) leidt de voorgedestilleerde en met warmte
behandelde gebruikte olie naar een extractiekolom waaraan een gas onder
superkritische omstandigheden afzonderlijk wordt toegevoerd, om het
grootste gedeelte van de koolwaterstoffractie op te lossen en de
verontreinigingen en toevoegsels die aanwezig zijn in de olie onop-
10 gelost te houden; (d) leidt de opgeloste koolwaterstoffractie van
(c) naar één of een reeks scheidingskolommen om één of meer gasrijke
oliefrakties van de overeenkomende olie-arme gasevenwichtsfractions
af te scheiden; (e) expandeert tot dezelfde druk in de scheidings-
trappen zowel het niet-opgeloste produkt van (c) waardoor het residu
15 dat koolwaterstoffen, toevoegsels en verontreinigingen bevat wordt
gescheiden van het voor de extractie toegepaste gas, als de gasrijke
oliefractie of fracties van (d), behalve die van de enkele scheidings-
kolom of van de laatste kolom in de reeks scheidingskolommen, zodat
koolwaterstoffracties met verschillende viscositeiten van het gas
20 worden gescheiden; (f) men het onder (e) teruggewonnen gas en het
gas dat als topprodukt aan de laatste scheidingskolom wordt onttrok-
ken samenperst en naar de extractiekolom terugvoert; (g) het residu
en de olie met verschillende viscositeiten aan de scheidingstrappen
van (e) en aan de bodem van de enkele scheidingskolom of aan de laatste
25 kolom van de reeks scheidingskolommen onttrekt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k,
dat de extractie- en scheidingskolommen werken bij temperaturen
tussen de kritische temperatuur van het toegepaste gas en een tem-
peratuur die 100°C hoger is dan de kritische temperatuur, en bij
30 drukken die hoger zijn dan de kritische druk van het gas, en elk van
de scheidingskolommen werkt bij een hogere temperatuur en/of bij
een lagere druk dan de voorgaande kolom, doch altijd binnen de boven-
genoemde grenzen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k,
35 dat het voor de extractie toegepaste gas wordt gekozen uit de kool-
waterstoffen met 2 tot 5 koolstofatomen.

8202723

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voor de extractie toegepaste gas kooldioxyde is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1 en 3, met het kenmerk, dat het voor de extractie toegepaste gas propaan is.

5 6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de warmtebehandeling stroomopwaarts, stroomafwaarts of gelijktijdig met de voordestillatiebewerking wordt uitgevoerd.

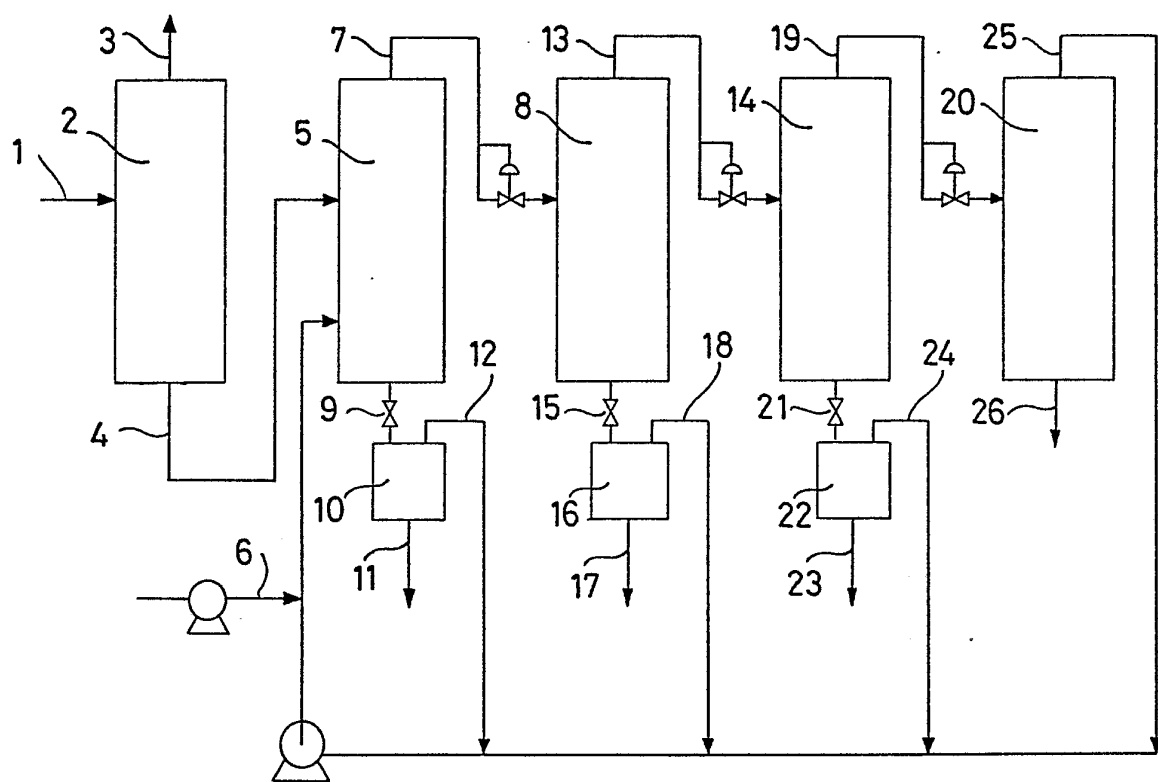
7. Werkwijze volgens conclusie 1 en 6, met het kenmerk, dat de warmtebehandeling wordt uitgevoerd bij een temperatuur
10 tussen 200°C en 420°C en gedurende een verblijftijd van een minuut tot 2 uren.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de scheiding van het residu en de oliefrakties uit het voor de extractie toegepaste gas eveneens kan worden uitgevoerd door ver-
15 hitting.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een gedeelte van het teruggewonnen en samengeperste gas wordt toegevoerd aan de bodem van de scheidingskolom of scheidingskolommen.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
20 dat de temperatuur van de top van de extractiekolom en/of scheidingskolom of -kolommen kan worden verhoogd ten opzichte van de rest van de kolom om een inwendige terugvloeiing te verkrijgen.

=====



8202723