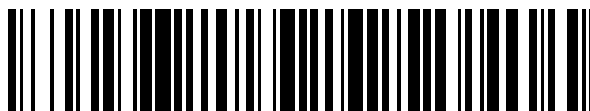


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 004**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00	(2006.01)	C10G 67/14	(2006.01)
C07B 35/06	(2006.01)	C10G 19/00	(2006.01)
C07B 31/00	(2006.01)	C10G 19/02	(2006.01)
A62D 3/37	(2007.01)		
B01D 19/00	(2006.01)		
B01D 11/04	(2006.01)		
C10G 31/08	(2006.01)		
C10G 45/02	(2006.01)		
C10G 53/04	(2006.01)		
C10G 67/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2014 PCT/AU2014/000687**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15139068**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2014 E 14808474 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3046995**

54 Título: **Refinación de aceites usados**

30 Prioridad:

17.03.2014 AU 2014900905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.12.2018

73 Titular/es:

**HYDRODEC DEVELOPMENT CORPORATION PTY LTD (100.0%)
16-18 Cambridge Street Suite 201
Epping, NSW 2121, AU**

72 Inventor/es:

**MCNAMARA, MARK;
CHUNG, GORDON;
WANG, YONG FENG;
LUCAS, MICHAEL y
HAND, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

CAMPello ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 694 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Refinación de aceites usados

5 **Campo**

Esta invención se refiere a un proceso mejorado para refinar aceites de aislamiento eléctrico utilizados para producir aceites base nafténicos que también son adecuados para su uso como aceites de aislamiento minerales nafténicos nuevos.

10

Antecedentes

Las fuentes renovables de hidrocarburos se están volviendo cada vez más importantes. En particular, los hidrocarburos nafténicos, que representan solamente aproximadamente el 5% de las reservas de crudo conocidas, se encuentran actualmente en disminución de suministro volviéndose los suministros disponibles conocidos cada vez más difíciles de recuperar y refinar. Una aplicación principal de los aceites nafténicos refinados es en la producción de aceite de aislamiento eléctrico, comúnmente denominados como aceites para transformadores. Este aceite actúa como un aislante primario en los transformadores y equipos asociados que forman el transporte crítico y la infraestructura de liberación para el suministro de electricidad por todo el mundo. Se estima que la tasa de consumo anual actual de aceites de aislamiento eléctrico es de 1, 35 billones de litros y sigue en aumento. La eliminación de aceite de aislamiento eléctrico usado se produce a un ritmo probablemente en exceso de aproximadamente 1 billón de litros por año y la reserva de aceite en servicio a la espera de la eliminación definitiva está en el rango de 20 billones de litros. La captura y el reprocesamiento de este material reducen la cantidad de materiales que necesitan ser desechados, y también reduce la necesidad de extraer y refinar el reemplazo adicional del crudo.

Los aceites de aislamiento eléctrico o para transformador usados están dispuestos predominantemente para usos secundarios, incluyendo la incineración como combustible complementario o de combustión directamente en la recuperación de energía. Los volúmenes más pequeños de aceites para transformadores segregados de mayor calidad utilizados son, en algunos casos, filtrados y secados para su reutilización como aceites de segunda calidad más baratos. Dichos métodos de eliminación no logran satisfacer la creciente demanda de reciclaje y recuperación de materiales más eficientes y de alta calidad. Desde el año 2005 una empresa, Hydrotec Group, ha refinado aceites para transformadores usados y contaminados con PCB, posteriormente ha procesado adicionalmente el producto refinado para producir aceite de aislamiento eléctrico nuevo.

35

La búsqueda de una mayor eficiencia en los equipos eléctricos exige la producción de aceites de aislamiento eléctricos más consistentes resistentes a la oxidación, que tengan grandes propiedades eléctricas y buena compatibilidad con otros materiales de construcción. Estas propiedades se crean principalmente a través de hidroprocesamiento para liberar niveles más altos de saturación y niveles de azufre más controlados sin comprometer la viscosidad y la solvencia del aceite. Estas mismas propiedades también son consistentes con otras aplicaciones para los aceites base nafténicos incluyendo, por ejemplo, en agricultura. La tecnología para el reprocesamiento de aceites para transformador usados también necesita progresar con la mezcla cambiante de aceites para transformador usados, incluyendo, aceites de éster y otros contaminantes.

Los aceites aislantes eléctricos usados se degradan durante el uso a través de la oxidación, y otras reacciones complejas en presencia de metales y otros componentes del equipo y también a través de la exposición a arcos eléctricos y otros efectos de campo eléctrico fuerte. También pueden contener aditivos de aceite nuevo original, incluyendo inhibidores de oxidación, pasivadores de metal y bifenilos policlorados. El hidroprocesamiento catalítico de los aceites de aislamiento usados en las condiciones apropiadas reduce los aceites oxidados y elimina aditivos que permanecen en el aceite. Además, en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno básico, deshalogena los aceites, mientras que el compuesto que contiene nitrógeno básico neutraliza los sitios de ácido formados durante el hidroprocesamiento, protegiendo de este modo el catalizador y el soporte de catalizador del ataque de ácido y protegiendo el aceite de reacciones secundarias de hidrocraqueo.

Un proceso anterior para refinar aceites para transformador usados se describe en el documento PCT/AU93/00682. Este proceso incluyó un método para eliminar un haluro de un compuesto que contiene haluro y oxígeno de un compuesto orgánico oxidado en un disolvente orgánico, permitiendo la recuperación del compuesto orgánico y el disolvente orgánico en una condición libre de haluro y oxígeno. La expresión práctica de este proceso dio como resultado en un sistema para procesar y refinar aceite de aislamiento eléctrico usado para eliminar el halógeno del

PCB y oxígeno del aceite envejecido para producir un producto de aceite deshalogenado refinado.

El documento US 5.951.852 divulga un método y un aparato para refinar un aceite de alimentación que tiene contaminantes en el mismo. El proceso del documento PCT/AU93/00682 no produce un producto adecuado para su uso como un aceite de aislamiento nuevo puesto que el producto contenía compuestos de azufre volátiles y semi-volátiles reducidos y reactivos y otras especies de aceite. El aceite requiere el procesamiento adicional para corregir estas propiedades antes de que logre una calidad que cumpla con los estándares técnicos acordados que definen aceites base nafténicos nuevos apropiados para su uso en aceite de aislamiento eléctrico nuevo y aplicaciones similares. Se requiere procesamiento adicional del producto de este proceso para hacer frente a las deficiencias de calidad en el producto en relación con la estabilidad oxidativa y corrosividad.

Por lo tanto, existe una necesidad de un proceso mejorado con el fin de superar al menos parcialmente las deficiencias anteriores.

15 Resumen de la invención

El método de acuerdo con la invención se define en la reivindicación 1. El aparato de acuerdo con la invención se define en la reivindicación 8.

El aceite de alimentación puede contener un compuesto haloorgánico. En este caso las condiciones reductoras de la etapa i pueden comprender hidrógeno elemental y un depurador de haluro de hidrógeno. El depurador de haluro de hidrógeno puede comprender amoníaco. Hay que señalar que en este contexto, el término "reducir" en la etapa i se refiere a una reducción química y no necesariamente a una reducción en la cantidad o concentración de los contaminantes.

El método puede comprender adicionalmente la etapa ia entre las etapas i e ii. La etapa ia comprende separar el hidrógeno gaseoso del aceite resultante a presión elevada, comúnmente mientras se mantiene la presión utilizada en la etapa i. El hidrógeno gaseoso separado puede contener hidrocarburos condensables. En este caso, la etapa ia puede comprender adicionalmente las etapas de: exponer el hidrógeno gaseoso y los hidrocarburos al agua para reducir la temperatura del hidrógeno gaseoso; y separar una corriente de líquido del hidrógeno gaseoso, comprendiendo dicha corriente de líquido agua e hidrocarburos, y también comúnmente sales. Puede comprender adicionalmente la separación de los hidrocarburos de dicha corriente de líquido y la combinación de dichos hidrocarburos con el aceite. La etapa de exponer el hidrógeno gaseoso y los hidrocarburos al agua puede dar como resultado la captura de nieblas y/o sales.

El método puede comprender la etapa de reciclar el hidrógeno separado para su uso en la etapa i.

El método puede comprender, además, la etapa ib entre las etapas ia e ii, reduciendo dicha etapa ib la presión del aceite resultante de la etapa ia a presión aproximadamente atmosférica. La etapa ib puede comprender adicionalmente pasar el aceite resultante a través de un separador de gas-líquido a presión ambiente para eliminar un gas del mismo.

La etapa ii se realiza a una presión de menos de aproximadamente 90 kPa absoluta, comúnmente menos de aproximadamente 10 kPa absoluta. Se puede llevar a cabo a una temperatura entre aproximadamente 30 y aproximadamente 80 °C. Se puede llevar a cabo a temperatura elevada. Se puede realizar a una temperatura de al menos aproximadamente 30 °C. Se puede realizar durante un tiempo suficiente para que el aceite resultante pase las pruebas de calidad necesarias (por ejemplo, una cualquiera o más de IEC 60296 (2012), AS 1767 (1999), ASTM D3487 (2009) y JIC C2320 (1999 y 2000)).

La temperatura elevada de la etapa i es de 200 a 600 °C. La presión elevada de la etapa i es de 1 a 50 MPa.

La etapa i puede realizarse en presencia de un catalizador. En el caso de que las condiciones reductoras comprendan hidrógeno elemental, el catalizador puede ser un catalizador de hidrogenación.

En un segundo aspecto, se proporciona un aceite refinado producido por el método de la invención. El aceite refinado puede ser de calidad suficiente, por ejemplo, contenido de volátiles suficientemente bajo y/o contenido de halógeno suficientemente bajo y/o contenido de contaminantes suficientemente bajos y/o suficientemente corrosividad baja, a usar como un aceite para transformador. Puede cumplir con los estándares de la industria de los aceites para transformador. Puede ser de dicha calidad, o cumplir dichos estándares, sin purificación o refinación

adicional.

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un aparato para refinar un aceite de alimentación, siendo dicho aparato como se define en la reivindicación 8 y que comprende un reactor de alta presión que tiene una entrada de reactor y una salida de reactor; una unidad de desgasificación acoplada a la salida del reactor; y una unidad de extracción acoplada a la unidad de desgasificación para extraer aceite refinado con agua. El aparato del tercer aspecto puede ser para (por ejemplo, ser apropiado para o puede estar diseñado específicamente para) realizar el método del primer aspecto y/o para producir el aceite refinado del segundo aspecto. El método del primer aspecto se puede realizar usando el aparato del tercer aspecto, y el aceite refinado del segundo aspecto se puede producir usando el aparato del tercer aspecto.

Las siguientes opciones se pueden usar junto con el tercer aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación apropiada.

El aparato puede comprender adicionalmente un separador de gas-líquido a alta presión entre la salida del reactor y la unidad de desgasificación. El separador puede tener una entrada de separador acoplada a la salida del reactor, una salida de aceite acoplada a la unidad de desgasificación y una salida de gas. El aparato puede comprender adicionalmente una entrada de agua dispuesta para combinar un gas que contiene hidrógeno que sale de la salida de gas con agua. Puede comprender un separador de hidrógeno para separar un líquido del gas que contiene hidrógeno. El separador de hidrógeno puede estar acoplado a la entrada del reactor de manera que sea capaz de reciclar hidrógeno en el gas que contiene hidrógeno al reactor de alta presión. El separador de hidrógeno puede tener una salida de líquido que está acoplada a un separador líquido-líquido para separar un líquido acuoso de un líquido no acuoso, teniendo dicho separador líquido-líquido una salida acuosa y una salida no acuosa. La salida no acuosa puede estar acoplada a la salida de aceite del separador de gas-líquido a alta presión para combinar el líquido no acuoso con el aceite que sale de la salida de aceite. La unidad de desgasificación puede ser una unidad de desgasificación al vacío. Puede ser una unidad de desgasificación impulsada por calor. Puede ser una unidad de desgasificación al vacío impulsada por calor.

La unidad de desgasificación puede estar acoplada a la salida del reactor por medio de tuberías y otros componentes que impiden o restringen la entrada al aceite de oxidantes tal como oxígeno.

La salida de aceite del separador de gas-líquido a alta presión puede estar acoplada a un separador gas-líquido de baja presión que tiene una salida del separador de baja presión, estando la salida de separador de baja presión acoplada a la unidad de desgasificación. En este contexto, "baja" presión se refiere a la presión por debajo de la del separador de alta presión. Puede ser aproximadamente la presión ambiente. Puede estar por encima del ambiente, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 atmósferas o mayor de 1 (por ejemplo, aproximadamente 1,1) a aproximadamente 5 atmósferas.

La unidad de extracción puede comprender una entrada de agua dispuesta para combinar un aceite que sale de la unidad de desgasificación con agua y un separador de agua para separar el agua de dicho aceite después de combinarse con agua.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema que ilustra una forma de realización de la presente invención. Las Figuras 2(a), 2(b) y 2(c) muestran los resultados de formas de realización experimentales que ilustran los efectos de ciertas variables.

Descripción de las formas de realización

Se describe en el presente documento un método de alta eficiencia para producir aceite base nafténico nuevo de una calidad apropiada para su uso directo como aceite de aislamiento eléctrico nuevo o cualquier aplicación equivalente para base nafténica nueva de este peso e intervalo de punto de ebullición. El presente método puede considerarse como una mejora de un proceso anterior descrito por la solicitud de patente PCT PCT/AU93/00682 (publicada como WO94/14731). El método puede realizarse como un método por lotes o puede realizarse como un método continuo, o puede realizarse como un método semicontinuo.

El presente proceso es una mejora sobre la tecnología disponible actualmente para el re-procesamiento usado y aceites para transformador contaminados con PCB. Permite la producción directa de nuevos aceites base nafténicos

- de aceites de aislamiento eléctricos usados. Se podrá realizar sin reprocesamiento adicional para cumplir con estándares de la industria. Los estándares de la industria apropiados para este propósito incluyen IEC 60296 (2012), AS 1767 (1999), ASTM D3487 (2009) y JIC C2320 (1999 y 2000). Por lo tanto, los aceites reprocesados producidos por el presente proceso pueden satisfacer cualquiera o todos estos estándares. Cuando se haga referencia en el presente documento a los resultados de las pruebas (por ejemplo, corrosividad), estos resultados pueden ser como probados en cualquiera de estos estándares si el estándar en cuestión proporciona esa prueba. Como se usan en el presente documento, los términos "aceite para transformador", "aceite de aislamiento eléctrico" y "aceite de aislamiento" se usan de manera intercambiable y deben considerarse como equivalentes.
- 5
- 10 El proceso de la invención es como se define en la reivindicación 1 y comprende las etapas de: i exponer un aceite de alimentación a condiciones de reducción a temperatura y presión elevadas para reducir al menos algunos de los contaminantes; ii desgasificar el aceite resultante a presión reducida y, opcionalmente, a temperatura elevada en condiciones que eviten la exposición del aceite a condiciones relativamente más oxidantes, y/o la oxidación del aceite y/o de contaminantes en el mismo; y iii extraer el aceite resultante con agua para producir un aceite refinado.
- 15 La etapa ii puede eliminar componentes volátiles y semi-volátiles antes de que el aceite sea expuesto a condiciones relativamente más oxidantes.

- El aceite de alimentación puede ser cualquier aceite apropiado que requiere refinación. El término refinación en este contexto se refiere al proceso de mejorar las propiedades de un aceite para hacerlo apropiado para una aplicación deseada. Comúnmente el aceite se ha utilizado en esa aplicación anteriormente y ese uso habría dado lugar a la disminución en las propiedades que dieron lugar a la necesidad de refinación. La refinación puede ser con el propósito de regresar el aceite a una condición en la que cumple los estándares de la industria para la aplicación deseada, o cumple con los estándares reglamentarios, o es de alguna otra manera apropiado para la aplicación deseada. En muchos casos, el uso anterior del aceite en la aplicación conducirá a la degradación, es decir, un aumento de contaminantes no deseado, sin embargo, en algunos casos el aceite puede haber sido contaminado por la exposición a productos químicos no deseados, por ejemplo, PCB. Los contaminantes pueden ser, por ejemplo, productos de oxidación, subproductos de oxidación ácidos, productos de bajo peso molecular, productos volátiles, productos halogenados, aceites de éster o algún otro contaminante indeseable, o puede ser más de uno de estos.
- 20
- 25 El aceite de alimentación es comúnmente un aceite de hidrocarburo, o predominantemente hidrocarburo. Puede ser alifático o puede ser aromático o puede ser una mezcla de materiales alifáticos y aromáticos, hidrocarburos opcionalmente aromáticos y aromáticos. Puede ser un aceite nafténico. Puede ser una mezcla de tales aceites.
- 30

- La etapa i del proceso implica la exposición del aceite de alimentación a condiciones de reducción para reducir al menos algunos de los contaminantes en el mismo. Comúnmente estos contaminantes comprenderán materiales halogenados (por ejemplo, clorados o bromados). Pueden comprender hidrocarburos halogenados. Pueden comprender haloaromáticos o haloalifáticos y pueden ser polihalogenados. Pueden comprender, por ejemplo, bifenilos policlorados (PCB). Otros contaminantes comunes que pueden ser reducidos incluyen aceites de éster, productos de oxidación, por ejemplo, compuestos hidroxilo, compuestos de carbonilo, compuestos carboxílicos, etc.
- 35
- 40 Estos pueden haber sido generados en el aceite durante el uso anterior. La reducción de estos productos de oxidación puede dar como resultado la generación de un producto de hidrocarburos sin, o con menos, funcionalidad de oxígeno. La reducción de los materiales halogenados descritos anteriormente puede dar como resultado la producción de un producto deshalogenado y (al menos *in situ*) un haluro de hidrógeno.
- 45
- 50 Las condiciones reductoras comunes se conocen bien por el trabajador en la técnica. Una condición de reducción particularmente apropiada para la presente solicitud es hidrógeno a temperaturas elevadas. En este contexto "hidrógeno" se refiere a hidrógeno elemental (H₂), que comúnmente se utiliza en forma gaseosa. Como se ha indicado anteriormente, la reducción de materiales halogenados puede generar un haluro de hidrógeno. Estos son corrosivos e indeseables, y es por lo tanto preferible eliminarlos del aceite. Esto se consigue preferiblemente realizando la reducción en presencia de un depurador de haluro de hidrógeno. Estos depuradores se conocen bien y son materiales básicos que reaccionan con el haluro de hidrógeno ácido. El producto de esta reacción de depuración puede ser un sólido que puede ser eliminado por métodos apropiados, tales como filtración, centrifugación, etc., o puede eliminarse por extracción (comúnmente por agua, puesto que generalmente son solubles en agua). Los depuradores comunes incluyen aminas (por ejemplo, amoniaco, mono- di- o tri-organoaminas), carbonatos, bicarbonatos u otros materiales básicos. El amoniaco es un depurador preferido puesto que está disponible libremente y se puede utilizar en forma líquida o gaseosa, comúnmente mezclado con el hidrógeno. El producto de depuración resultante es entonces un haluro de amonio. La cantidad de depurador de haluro de hidrógeno utilizado dependerá de la cantidad de haluro en el aceite de alimentación. El depurador puede usarse en exceso en una base molar (basado en átomos de halógeno), comúnmente exceso ligero. Puede usarse en un exceso molar de
- 55

aproximadamente el 0 a aproximadamente el 100%, o aproximadamente del 0 al 50, 0 al 20, 0 al 10, 0 al 5, 1 al 100, 5 al 100, 10 al 100, 20 al 100, 20 al 50, 1 al 20 o 5 al 20%, por ejemplo, aproximadamente el 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90 o 100% o más. El depurador se puede añadir a una velocidad constante, basándose en una concentración máxima predicha de haluro en el aceite de alimentación. Como alternativa, la concentración de haluro en el aceite de alimentación puede ser controlada y la velocidad de adición del depurador ajustada de manera que sea suficiente para depurar cualquier haluro de hidrógeno producido.

En este contexto, se reconocerá que el presente proceso puede realizarse por lotes, pero se realiza más comúnmente como un proceso continuo. En el caso de que sea un proceso continuo, las proporciones de los reactantes y otros materiales proporcionados en el presente documento deben considerarse como relaciones de caudales de esos materiales. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se hace mención de uso de un depurador, por ejemplo, al 10% de exceso molar sobre la cantidad de haluro, debe entenderse que se refiere, para el procesamiento continuo, a un caudal de depurador, que es un 10% mayor en una base molar que el caudal de flujo del haluro.

La reacción de reducción se realiza a una temperatura de 200 a 600 °C, o de aproximadamente 200 a 400, 400 a 600, 300 a 500, 300 a 400, 275 a 375 o 300 a 350 °C, por ejemplo, aproximadamente 200, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 450, 500, 550 o 600 °C. Se realiza a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 MPa, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, 1 a 10, 1 a 5, 2 a 50, 5 a 50, 10 a 50, 20 a 50, 2 a 20, 2 a 10, 2 a 5 o de 3 a 5 MPa, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50 MPa.

La reacción de reducción de la etapa i es comúnmente una reacción catalizada. El catalizador puede ser cualquier catalizador apropiado: estos son bien conocidos por el trabajador en la técnica. El catalizador puede ser un catalizador de metal o un catalizador de metal mixto, opcionalmente soportado. El metal o metales pueden ser un metal de transición. El metal puede ser, por ejemplo, molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, osmio, rutenio, cobre, manganeso, plata, renio, rodio, tecnecio, vanadio, o cualquier combinación apropiada de dos o más de estos. Estos pueden estar en forma de Raney. Pueden estar en forma de partículas incluidas en y/o inmovilizados en un soporte, por ejemplo, carbono, sílice, alúmina, titanio, aluminio u otro soporte apropiado. Los catalizadores apropiados incluyen Ni/Mo sulfurados (por ejemplo, Ni al 2%/Mo al 7%) en γ -alúmina, platino sobre γ -alúmina y paladio sobre γ -alúmina. Los dos últimos pueden reducirse (por ejemplo, hidrógeno a 200-800 °C) antes de su uso.

La reacción de reducción se realiza comúnmente en un reactor. El aceite de alimentación y/o uno o más de los reactivos se pueden precalentar antes de que sean alimentados al reactor. Pueden precalentarse a una temperatura a o cerca de la temperatura de reacción deseada (descrita anteriormente). El reactor puede contener el catalizador (si se utiliza). Puede ser un reactor de catalizador soportado o un reactor de lecho empacado o un reactor de lecho fluido, o algún otro tipo apropiado de reactor.

El aceite de salida del reactor contendrá el aceite y puede comprender adicionalmente uno o más productos de reducción de los contaminantes, depurador de haluro de hidrógeno residual, una forma depurada del haluro de hidrógeno (por ejemplo, haluro de amonio), hidrógeno sin reaccionar y subproductos gaseosos de hidrogenación. Esta mezcla es a temperatura y presión elevadas a medida que sale del reactor y se puede pasar a un intercambiador de calor donde parte de su energía térmica es recuperada con el fin de precalentar los reactivos, etc. (por ejemplo, aceite de alimentación, hidrógeno, eliminador de hidrógeno) antes entrar en el reactor. Se puede hacer pasar a un separador gas-líquido a alta presión. Esto es principalmente para eliminar el hidrógeno gaseoso y la hidrogenación gaseosa de subproductos de la corriente de aceite. Se mantiene a alta presión para reducir la necesidad de volver a comprimir el hidrógeno recuperado. La corriente de gas que sale del separador de gas-líquido a alta presión contiene principalmente gas de hidrógeno y generalmente también contendrá algo de sulfuro de hidrógeno y los componentes de aceite volátiles tales como hidrocarburos de alta volatilidad. Esta corriente de gas entonces puede mezclarse con agua. Esto sirve para enfriar y condensar la corriente y/o arrastrar los componentes de menor volatilidad. Estos pueden separarse entonces de la corriente de hidrógeno en un separador de hidrógeno. La corriente gaseosa, que es ahora en gran parte de hidrógeno, se pasa entonces a un lavador para purificar adicionalmente y después se recicla en el reactor. El lavador puede eliminar contaminantes tales como sulfuros y nieblas. Los lavadores apropiados, y métodos para el lavado, se conocen bien en la técnica. La corriente líquida que sale del separador de hidrógeno contiene agua junto con los componentes de aceite recuperables. Estos se separan entonces uno de otro en un separador líquido-líquido y la corriente no acuosa (comúnmente predominantemente hidrocarburo) se vuelve a unir con la corriente de aceite que sale del separador líquido-líquido a alta presión. Cabe señalar que en la presente memoria descriptiva, la referencia a "gas" o "gaseoso" incluye cualquier sustancia en estado gaseoso e incluye vapores (es decir, gases por debajo de su temperatura crítica o por debajo del punto de

ebullición del líquido correspondiente a la presión en el tiempo) y los gases por encima de su temperatura crítica (o por encima del punto de ebullición del líquido correspondiente a la presión en el tiempo).

El aparato de la presente invención emplea dos tipos de separador: separadores de gas-líquido y separadores líquido-líquido. Será inmediatamente obvio a partir del contexto de cuál de estos dos tipos de separadores están previstos en cada caso específico, ya sea porque se define de forma explícita o por el contexto. Los separadores de gas-líquido se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, pueden comprender una cámara en la que el líquido entra de tal manera que no ocupa completamente la cámara. Por lo tanto, la cámara se divide en un espacio de líquido y un espacio de gas. La cámara tendrá una salida de gas situada en el espacio de gas (comúnmente cerca de la parte superior de la cámara) y una salida de líquido en el espacio de líquido (comúnmente cerca del fondo de la cámara). La cámara puede ser un recipiente horizontal, vertical o redondo. Puede comprender placas deflectoras internas u otro dispositivo con una gran superficie diseñado para que el líquido fluya en una película delgada, comúnmente laminar, para permitir que el gas se escape del líquido en el espacio de gas. Puede comprender boquillas para atomizar o pulverizar el líquido en la cámara. Puede ser un desgasificador ciclónico, en el que el líquido pasa en una película delgada alrededor de las paredes interiores de un recipiente. Puede ser un desgasificador de membrana, por ejemplo, un dispositivo de pervaporación. Los separadores líquido-líquido se conocen también bien en la técnica. Los separadores líquido-líquido apropiados incluyen cámaras, en las que el líquido se separa bajo gravedad debido a sus gravedades específicas diferentes, los separadores de membrana, separadores centrífugos, etc. Pueden comprender agentes de coalescencia. Pueden comprender dispositivos de gran superficie, por ejemplo, deflectores, empaquetamiento de malla de alambre, etc. Se reconocerá que no todos los separadores del mismo tipo serán iguales y las opciones anteriores proporcionan opciones independientes para cada separador. Por ejemplo, un separador de gas-líquido puede comprender deflectores, mientras que otro puede ser un desgasificador ciclónico.

La corriente de aceite del reactor, que comúnmente tendrá la mayor parte del hidrógeno retirado en el separador de gas-líquido a alta presión como se ha descrito anteriormente y también puede haber tenido algunos volátiles depurados también regresó a este, también como se ha descrito anteriormente, después se pasa comúnmente a un separador gas-líquido a baja presión. En este contexto, baja presión se refiere a las presiones de o aproximadamente o algo por encima de la presión atmosférica (comúnmente aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500 kPa), pero inferior a la presión del separador gas-líquido a alta presión. La baja presión puede ser mayor de aproximadamente 100 kPa y hasta aproximadamente 500 kPa. Puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 110 a 500, 150 a 500, 200 a 500, 300 a 500, 100 a 300, 100 a 200, 100 a 150, 110 a 300, 110 a 200 o 200 a 400 kPa, por ejemplo, aproximadamente 100, 110, 120, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 o 500 kPa. El propósito de este separador es para eliminar las sustancias residuales de alta volatilidad solubles en aceite de la corriente de aceite que de otro modo comprometerán la calidad del producto. Este separador simplemente ventila el flujo de aceite a aproximadamente presión ambiente con el fin de permitir que los volátiles residuales se evaporen. En una alternativa, no se utiliza el separador gas-líquido a alta presión. En esta alternativa, el aceite del reactor se pasa directamente al separador de baja presión. Los gases descargados entonces incluirán cantidades sustanciales de hidrógeno sin reaccionar junto con los componentes de aceite volátiles. El hidrógeno puede entonces separarse de los componentes de aceite, lavarse y reciclarse al reactor como se ha descrito anteriormente, después de la recompresión y, si es necesario, la purificación adicional, y los componentes de aceite volátiles se devuelven a la corriente de aceite también como se ha descrito anteriormente. El regreso puede ser antes del separador gas-líquido a baja presión, o puede ser dentro del separador gas-líquido a baja presión. Se apreciará que el aceite sale del reactor a alta presión y después se separa a presión reducida. La reducción de la presión del aceite se puede producir en una sola etapa o se puede realizar en una serie de etapas. Por lo tanto, la presión puede reducirse en una válvula de reducción de presión después del separador gas-líquido a alta presión. Como alternativa, se puede reducir presión tanto en el separador de gas-líquido a alta presión y después reducir la presión suficiente para pasar al separador gas-líquido a baja presión en una válvula de reducción de presión separada. Otras alternativas serán fácilmente evidentes para el experto en la técnica.

Un aspecto importante de la presente invención es el uso de una etapa de desgasificación o separación. Por lo tanto, el aceite procedente del reactor (comúnmente por medio de un separador de gas-líquido a alta presión y un separador de gas-líquido a baja presión) se separa en una unidad de desgasificación. El inventor ha encontrado sorprendentemente que esto mejora notablemente la calidad del aceite producto refinado. Se cree que los compuestos de azufre que están con frecuencia presentes en el aceite de alimentación pueden persistir, al menos parcialmente, a través de la etapa de reducción o pueden convertirse, al menos en parte, en compuestos que son difíciles de eliminar, o son incompletamente eliminados, en los separadores de gas-líquido a alta y baja presión (es decir, aproximadamente ambiente). Los compuestos de azufre que pueden salir del reactor a alta presión en el aceite, incluyen sulfuro de hidrógeno y otros sulfuros y bisulfuros traza tales como hidrosulfuro de amonio. Esto puede ser en parte debido a la volatilidad relativamente baja de algunos de estos compuestos y/o a la miscibilidad

elevada de algunos de los compuestos a presión elevada y también puede ser, en parte, debido a la relativamente alta solubilidad en el aceite de compuestos de sulfuro relacionados. La presencia continua de tales compuestos compromete la calidad del producto. Con el fin de superar esto, se introduce una etapa de separación (desgasificación) en el proceso. Esto comúnmente aplica temperaturas moderadamente elevadas y presión reducida a la corriente de aceite para eliminar sustancias volátiles o arrastradas de forma limitada, aunque también se contemplan por la invención otros métodos de separación. En este contexto, el término "temperatura elevada" se refiere a temperaturas superiores a la temperatura ambiente y el término "presión reducida" se refiere a presiones inferiores a la presión atmosférica o presión subambiente. La temperatura para esta etapa está comúnmente al menos a aproximadamente 30 °C, y puede estar al menos aproximadamente a 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 °C, o puede estar entre aproximadamente 30 y aproximadamente 100 °C, o entre aproximadamente 50 y 100, 30 y 50, 30 y 80, 50 y 80, 60 y 100 o 60 y 90 °C, por ejemplo, aproximadamente 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 °C. La presión es menor de aproximadamente 90 kPa, o menor de aproximadamente 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 4, 3, 2 o 1 kPa, o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 90 kPa, o aproximadamente de 0,1 a 50, de 0,1 a 10, de 0,1 a 5, de 0,1 a 1, de 0,1 a 0,5, de 1 a 10, de 2 a 10, de 5 a 10, de 1 a 5, de 1 a 90, de 10 a 90, de 50 a 90, de 10 a 50 o de 2 a 5 kPa, por ejemplo, aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5,6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80 o 90 kPa. Estas presiones son presiones absolutas. Por lo tanto, una presión de 10 kPa, por ejemplo, será equivalente a una presión de aproximadamente -90 kPaG (es decir, 90 kPa por debajo de la presión atmosférica). Se entenderá que, con el fin de lograr un nivel particular de separación, una temperatura más alta generalmente permitirá un vacío menos fuerte (es decir, presión más alta). Las condiciones usadas para esta etapa de separación (que se describe como etapa ii del proceso) puede ser suficiente para eliminar suficientes materiales volátiles para que el aceite refinado resultante cumpla con el estándar o estándares requeridos. Además, cuanto mayor es la presión y/o menor la temperatura, se requerirá más tiempo con el fin de lograr el nivel requerido de separación. El experto en la técnica será capaz de determinar fácilmente las condiciones apropiadas para la tercera variable de temperatura, presión y tiempo si se suministra con dos de ellas. El tiempo para la separación (es decir, el tiempo de residencia del aceite en el desgasificador) es comúnmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 minutos, o de aproximadamente 0,5 a 5, 0,5 a 2, 0,5 a 1, 1 a 10, 2 a 10, 5 a 10, 1 a 5 o de 2 a 5 minutos, por ejemplo, aproximadamente 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 minutos, pero puede ser más largo o más corto que esto.

Se prefiere que la etapa de separación/desgasificación descrita anteriormente se realice antes de que el aceite esté expuesto a condiciones relativamente más oxidantes que pertenecen inmediatamente después de la etapa de reducción (etapa i), o antes de la exposición a cualquier oxidante. Esta etapa puede realizarse en condiciones de reducción. Puede ser en condiciones no oxidantes. El aceite que sale del reactor se puede mantener en condiciones no oxidantes hasta después de que sale de la unidad de desgasificación. El aceite que sale del reactor retiene una cierta cantidad de hidrógeno. Puede ser rico en hidrógeno y puede ser hidrógeno saturado. Por lo tanto, está relativamente en condiciones de reducción. Si el aceite se somete a condiciones relativamente más oxidantes antes de la etapa de separación/desgasificación, algunos componentes de producto del reactor pueden reaccionar (por ejemplo, se oxidan) y, así pueden persistir en el aceite o hacerse más difíciles de eliminar en la etapa de separación/desgasificación. Esto puede dar como resultado estos compuestos o compuestos derivados de los mismos que persisten en el aceite del producto final. Estos pueden hacer que el aceite no cumpla algunas de las pruebas de calidad estándar descritas anteriormente. Por lo tanto, es deseable evitar tales reacciones. Esto se puede conseguir mediante el mantenimiento de condiciones químicamente no oxidantes en el aceite hasta después de la etapa de separación. Esto se puede facilitar mediante el uso de tuberías y otros componentes entre el reactor y el desgasificador que evita la entrada al aceite de oxidantes, tales como oxígeno.

La unidad de desgasificación puede ser, por ejemplo, un desgasificador de tanque de vacío. Esto puede comprender un recipiente horizontal, vertical o redondo. Se crea un vacío en el recipiente. Además de servir para eliminar los volátiles, esta también puede sacar el aceite al tanque. Cuando el aceite entra en el tanque, puede ser pulverizado o rociado en el recipiente o puede ser distribuido a una capa de placas deflectoras internas u otro dispositivo de superficie mayor diseñado para que el aceite fluya en una película delgada, normalmente laminar, y se expone a un vacío que obliga a los materiales volátiles a escapar del aceite. En una forma de realización particular, por lo tanto, la desgasificación o separación puede comprender atomizar o pulverizar el aceite en una cámara de vacío por medio de una o más boquillas. Esto puede realizarse sin necesidad de placas deflectoras internas o similares. La bomba de vacío pasa los volátiles que escapan del recipiente y los descarga, preferiblemente después del lavado, para eliminar los productos tóxicos. Como alternativa, puede usarse una unidad de separación ciclónica, en la que el aceite pasa en una película delgada alrededor de las paredes interiores de un recipiente mientras se aplica un vacío al interior del recipiente.

El aceite separado que sale de la unidad de desgasificación tiene componentes volátiles no deseados separados de

5 estos. Se debe entender que puede haber un nivel residual de volátiles, sin embargo, estos generalmente serán de una forma, concentración y química que sea compatible con los objetivos de calidad del producto. Pueden estar presentes a un nivel que es aceptable para su uso posterior, por ejemplo, como un aceite para transformador, y pueden estar presentes a un nivel suficientemente bajo para cumplir con los estándares de la industria y/o reglamentarios pertinentes. Sin embargo, el aceite puede contener todavía sustancias derivadas del haluro de hidrógeno de depuración producido en el reactor. Estos pueden ser materiales sólidos. Pueden estar en forma de una dispersión fina, o en forma de un coloide o en alguna otra forma. Son comúnmente solubles en agua, puesto que son comúnmente sales (por ejemplo, sales de amonio) del haluro. Por lo tanto, una manera conveniente para eliminarlos es por extracción con agua. Esto comprende las etapas de añadir agua a la corriente de aceite que sale de la unidad de desgasificación y posteriormente separar el agua de la corriente de aceite con el fin de eliminar los componentes solubles en agua, tales como sales. Puede comprender la etapa de agitación de la corriente de aceite y agua para mejorar el contacto y, por lo tanto, mejorar la extracción. También puede comprender la etapa de secado de la corriente de aceite después de separar el agua de la misma, para eliminar cualquier agua residual que pueda estar presente. La extracción del agua puede realizarse usando cualquier dispositivo de extracción de agua apropiado, por ejemplo, un mezclador en línea, un extractor a contracorriente, etc.

20 La presente invención también incluye un aparato para refinar aceite de acuerdo con el método de la invención. Este aparato comprende un reactor a alta presión que tiene una entrada de reactor y una salida de reactor; una unidad de desgasificación acoplada a la salida del reactor; y una unidad de extracción acoplada a la unidad de desgasificación para extraer aceite refinado con agua. Estos componentes se han descrito anteriormente.

El aceite de producto refinado por el método descrito anteriormente puede tener las siguientes características:

- 25 - no corrosivo, de acuerdo con los métodos de prueba especificados en los estándares internacionales aceptados:
- cuando se someten a la prueba de estabilidad a la oxidación de 500 hr como se define en los métodos descritos en los estándares internacionales ASTM y IEC actuales para aceites de aislamiento eléctricos (definidos anteriormente en el presente documento), pasa los criterios técnicos de rendimiento y tiene ácido 500 hr de menos de 0,1, comúnmente 0,05 o menos, 0,03 o menos o 0,015 o menos y, lodos de menos del 30 0,02 % en peso, comúnmente del 0,01 % en peso o menos.

Los componentes adicionales, uno cualquiera o más de los cuales pueden estar presentes en el aparato incluyen:

- 35 - Tanques de alimentación para uno o más de aceite de alimentación, depurador de haluro de hidrógeno e hidrógeno, estando estos tanques acoplados a una línea de alimentación que conduce a la entrada del reactor. Cabe señalar que, como se ha descrito anteriormente, una opción preferida es reciclar el hidrógeno sin reaccionar del reactor. Por lo tanto, el depósito de alimentación de hidrógeno sirve para aumentar el flujo de hidrógeno para compensar las pérdidas de hidrógeno tanto en el reactor (debido a la reacción en la refinación del aceite) y en el reciclaje.
- 40 - Un compresor de reciclado para volver a comprimir el hidrógeno reciclado desde el separador de hidrógeno con el fin de estar a una presión apropiada para la entrada en el reactor.
- Una línea de recirculación de agua para alimentar agua del dispositivo de extracción de agua a la corriente de gas que sale del separador de gas-líquido a alta presión. Por lo tanto, el agua usada para la extracción de los materiales solubles en agua después de la unidad de desgasificación puede ser reciclada para su uso en el enfriamiento y condensar parcialmente los materiales volátiles que salen del extractor de gas-líquido a alta presión en la corriente de gas. Puesto que esta agua se separa finalmente de estos materiales condensados y después es comúnmente enviada a desechos, los materiales extraídos del aceite no se acumularán con el fin de causar problemas en el proceso.
- 45 - Una unidad de reducción de presión situada antes del separador de gas-líquido a baja presión (o antes de la unidad de desgasificación si no se utiliza ningún separador de gas-líquido a baja presión) para reducir la presión de la corriente de aceite, comúnmente a la presión aproximadamente atmosférica o ligeramente por encima. La presión sale de la unidad de reducción de presión puede ser la presión atmosférica más o menos aproximadamente del 10%, o más o menos aproximadamente del 5, 2 o el 1%, o puede ser la presión atmosférica (es decir, 1 bar).
- 50 - Una lavadora de gas de baja presión para eliminar gases nocivos (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, tioles volátiles, etc.) de una corriente de gas que sale del separador de gas-líquido a baja presión y opcionalmente también de la unidad de desgasificación. Después del lavado, estos gases pueden ser ventilados a la atmósfera.
- 55

En una forma de realización específica de la invención, por lo tanto, el aceite de alimentación (aceite de aislamiento eléctrico usado y/o contaminado) es bombeado en una corriente de hidrógeno de recirculación comprimida junto con el amoníaco. El aceite combinado, el amoníaco y la corriente de hidrógeno después se calientan a temperatura de reacción en un intercambiador de calor antes de pasarse a través de un reactor de hidrot ratamiento que contiene el catalizador de hidrogenación. Después de la hidrogenación, los gases del reactor son evaporados para reciclado. Los gases de recirculación se templan y después se pasan a través de un lavador cáustico antes de volverse a comprimir para formar la corriente de reciclado de hidrógeno. Se añadió hidrógeno fresco a la corriente de reciclado para mantener el flujo de masa de hidrógeno deseado y la presión parcial en el reactor. El producto de aceite del reactor se enfría, se despresuriza y se pasa a través de un separador de gas-líquido. El producto de gas se pasa a través del lavador cáustico a baja presión antes de la ventilación. Después, el producto de aceite se procesa, usando calor y vacío para eliminar los compuestos de azufre solubles en aceite volátiles y semi-volátiles reducidos y cualquier iniciador de oxidación de aceite volátil que pueda estar presente.

La materia prima para el presente proceso puede ser un aceite de aislamiento eléctrico, aceite de aislamiento eléctrico usado o contaminado, aceite de aislamiento eléctrico contaminado con PCB, aceite de aislamiento eléctrico que contiene azufre corrosivo o no corrosivo o cualquier otro tipo de aceite que no sea adecuado para su uso como un aceite para transformador pero que sea capaz de hacerse de modo apropiado.

El producto del presente proceso puede ser un aceite base nafténico apropiado para su uso directo como aceite de aislamiento eléctrico nuevo o no utilizado o cualquier otro producto de aceite base nafténico que típicamente contenga la fracción en peso y el intervalo de punto de ebullición de aceite base nafténico. Por ejemplo, puede ser adecuado para su uso como aceites de corte, aceites agrícolas, aceites base de alta solvencia, etc.

El presente proceso está diseñado para mejorar la calidad y la consistencia del aceite de producto en consonancia con las exigencias y la evolución del mercado, al tiempo que simplifica el proceso de producción global de aceites nafténicos nuevos de los aceites nafténicos usados. A través de esta invención, el proceso mejorado elimina, o al menos reduce, la necesidad de un post-tratamiento de refinación actualmente necesario. En consecuencia, el proceso nuevo mejora la eficiencia energética y las emisiones incorporadas en el producto final. El proceso es un proceso mejorado para la conversión de aceite de aislamiento eléctrico usado y contaminado, denominado en el presente documento como refinación, para aceite base nafténico nuevo directamente apropiado para su uso como aceite de aislamiento eléctrico nuevo y aplicaciones de aceites base nafténico equivalente.

Un ejemplo específico del proceso se describe a continuación con referencia a la Figura 1.

La corriente de alimentación **10** se bombea en una corriente de hidrógeno de recirculación **20** a la presión de reacción. El aditivo de amoníaco **30** también se bombea en la corriente de hidrógeno de recirculación **20**. El hidrógeno constituido **40** también se añade a la corriente de hidrógeno de recirculación para asegurar la relación de hidrógeno/amoniaco/aceite de alimentación correcta. Comúnmente la relación de hidrógeno con respecto a la alimentación de aceite es aproximadamente $400 \text{ m}^3 \text{ de H}_2/\text{m}^3 \text{ de aceite}$. La corriente de hidrógeno, alimentación y aditivo de amoniaco combinada **50** se pasa a través de un intercambiador cruzado (es decir, un intercambiador de calor diseñado para transferir energía térmica entre los diferentes fluidos en el proceso) **60** y después un intercambiador de calor (no numerado) para elevarla a temperatura de reacción antes de que se pase a través de la línea de alimentación **70** a un reactor catalítico de lecho fijo **80**. Una velocidad controlada de transferencia de calor en el intercambiador de calor (no numerado) más una presión parcial de hidrógeno apropiada es importante en la prevención de la polimerización de la alimentación de aceite y coquización en el intercambiador y reactor. Los productos de reactor que salen del reactor **80** contienen una mezcla de hidrógeno, aceite hidrogenado, otros gases del reactor, agua y sales. La corriente que sale del reactor **80** también contiene compuestos de azufre reducidos reactivos volátiles y semi-volátiles disueltos y compuestos de aceites oxidables volátiles o semi-volátiles formados durante la hidrogenación de la alimentación. Esta corriente se pasa a través del intercambiador cruzado **60** para transferir energía térmica a la corriente de alimentación **50** con el fin de recuperar el calor y enfriar la corriente de salida del reactor antes del procesamiento adicional. Los gases del reactor, principalmente reciclan hidrógeno, se evaporaron los productos del reactor en un separador gas-líquido **90**. Los gases son agua atemperada que utiliza agua del lavado con agua del producto final **100**. El agua que templata esta corriente se recupera además de hidrocarburos y enfría la corriente que permite una mejor separación de líquidos arrastrados. La corriente templada **110** se pasa a través de un separador de gas-líquido a alta presión **120** para separar el hidrocarburo de reciclado de los líquidos condensables. La corriente de líquido del separador se hace pasar a un separador líquido/líquido a baja presión **130**, donde el aceite puede ser recuperado y combinado con el flujo de aceite de producto del reactor principal mientras que el agua es eliminada del proceso en este punto como agua residual **135**. La corriente de hidrógeno de exceso recuperada **150** se realiza a través de un depurador de alta presión **160** para eliminar el sulfuro

de hidrógeno creado en el reactor para formar una corriente de hidrógeno reutilizable **170** que se vuelve a comprimir en el compresor de reciclado **180** para producir la corriente de hidrógeno de recirculación **20**. Para mantener la pureza del hidrógeno, una proporción de esta corriente puede ventilarse desde la unidad de proceso a través de una válvula de purga **190**. El hidrógeno constituido **40** se añade según se requiera a la corriente de hidrógeno de recirculación **20** para mantener la presión parcial de hidrógeno y la pureza necesaria para las reacciones de hidrogenación primarias. El producto de aceite hidrogenado combinado de los separadores **90** y **130** se despresuriza mediante una válvula reductora de presión (no mostrada) y después se enfría en el intercambiador de calor **140** antes de ser pasado a un separador gas-líquido a baja presión **200** para eliminar los gases disueltos residuales. Los gases residuales recuperados se descargan del proceso a través de la línea **210**, después del lavado por el lavador a baja presión **220** para eliminar los gases tóxicos, tales como tioles, sulfuro de hidrógeno, etc. El aceite enfriado y despresurizado del separador **200** se somete a desgasificación al vacío a 4 kPa de presión absoluta y 60 °C en la unidad de desgasificación al vacío **230** para forzar la eliminación de compuestos de sulfuro orgánico reactivo volátiles y semi-volátiles disueltos reducidos y compuestos de aceites semi polares volátiles, en una atmósfera de reducción, para producir una corriente de aceite que contiene sales no volátiles disueltas. El aceite desgasificado después se lava con agua para eliminar las sales disueltas antes de pasar a través del separador líquido/líquido **240** para producir los productos finales de aceite base nafténico **250**. Los gases procedentes de la unidad de desgasificación al vacío **230** se pasan a través del depurador de baja presión **220** antes de la descarga de la operación. El agua del separador **240** se recicla para uso en los gases de templado del separador **90**.

20 Ejemplo

Usando un reactor de investigación a escala de banco de proceso continuo diseñado, se introdujo aceite para transformador usado y contaminado a una corriente de hidrógeno después de lo cual una solución de amoníaco al 2,5% en peso en una relación del 1% del flujo de aceite de alimentación se bombeó en la corriente. La corriente se procesó a través de un reactor de hidrogenación a una velocidad espacial constante de 1,5 h⁻¹ usando un catalizador de hidrogenación Ni-Mo soportado por alúmina en condiciones de temperatura y presión definidas en la tabla a continuación. Durante la realización, la temperatura y la presión fueron variadas, mientras que se tomaron muestras en diversas condiciones de realización. Después del reactor, los productos se enfriaron y las muestras de aceite se recogieron en un estado gaseoso y húmedo. Las muestras se secaron entonces al vacío y se desgasificaron en una plataforma calentada de desgasificación al vacío por lotes a escala de laboratorio. Después de la desgasificación en caliente, las muestras se lavaron con agua desionizada y se separaron del agua de lavado. Una vez lavadas, las muestras se secaron de nuevo para producir un producto de aceite base nafténico final. Los aditivos antioxidantes estándar se combinaron con la muestra para producir un producto de aceite eléctrico inhibido consistente con los estándares de técnicas internacionales.

La recogida de la muestra del reactor de banco aun cuando se excluye la exposición a condiciones oxidantes es difícil. En paralelo con los ensayos a escala de banco, una corriente lateral se extrajo de una línea de producción a gran escala, que funcionaba con el mismo aceite de materia prima en condiciones comparables, y transcurrió a una unidad de desgasificación al vacío después de lo cual la muestra desgasificada se extrajo de la planta principal después se secó e inhibido en el laboratorio sin ningún tratamiento adicional.

Tabla: Resumen de resultados experimentales

NÚMERO DE REALIZACIÓN	TEMP. (grados C)	PRESIÓN (MPa)	ÁCIDO 500 hr (mgKOH/g)	LODO 500 hr (% en peso)	ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN	SATURADOS	CORROSIVIDAD
1	305	3,5	0,014	0,011	Apto	84,1	N.A.*
2	330	3,6	0,015	0,009	Apto	83,6	N.A.*
3	360	3,5	0,018	0,011	Apto	80,0	N.A.*
4	305	4,1	0,010	0,015	Apto	84,4	N.A.*
5	330	4,1	0,014	0,010	Apto	84,5	N.A.*
6	360	4,1	0,026	0,008	Apto	79,2	N.A.*
7 (corriente lateral)	305	3,5	0,031	0,009	Apto	84,7	No corrosivo, 3a
Material prima normal	K.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	85,0	N.A.
Producción	305	3,5	2,41	No medido	No apto	no medido	Corrosivo

- LHSV para todos (a excepción de la materia prima) fue de $1,5 \text{ h}^{-1}$
- LHSV para todos (a excepción de la materia prima) fue de $1,5 \text{ h}^{-1}$
- Relación de hidrógeno-aceite para todos (a excepción de la materia prima) $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$
- El catalizador para todos fue NiMo sobre alúmina
- N.A.: no disponible

5

Las Figuras 2(a) a 2(c) muestran los efectos de diversos parámetros sobre los resultados. Se puede observar que las variaciones de temperatura, presión, etc., tienen un efecto relativamente pequeño sobre la calidad (lodo, ácido, saturación y estabilidad de oxidación) del aceite refinado resultante. Además, la forma de realización⁷, que era una forma de realización de producción de la planta, muestra que se pueden obtener resultados similares en la producción a gran escala. Sin embargo, la última fila de la tabla, etiquetada como Producción normal, representa el proceso anterior sin la etapa de desgasificación (es decir, sin la etapa ii como se define en el presente proceso) y genera aceite de producto insatisfactorio, con valores de ácido altos y poca estabilidad de oxidación. Adicionalmente, al comparar la forma de realización⁷ con la Producción normal, se puede ver que el proceso mejorado de la forma de realización⁷ proporciona un producto no corrosivo en contraste con el producto corrosivo de la Producción normal.

La experiencia operativa durante un periodo de 7 años demuestra que el proceso anterior (como se describe en el documento WO94/14731) no produjo directamente el aceite al estándar de calidad necesario sin un procesamiento adicional posterior al refinado. Los experimentos anteriores muestran que el proceso y los procedimientos divulgados producen aceite base nafténico a partir de materia prima de aceite para transformador usado y contaminado con propiedades que lo hacen adecuado para su uso directo en la producción de nuevo aceite de aislamiento eléctrico. En particular, el aceite producido por el presente proceso tiene baja corrosividad y excelente estabilidad a la oxidación en comparación con el aceite de aislamiento eléctrico comparable producido a partir de aceite de base nafténico derivado de crudo.

Los resultados muestran que la estabilidad oxidativa y la corrosividad, según lo medido por los métodos de prueba de estándar IEC y ASTM, no varían materialmente con las condiciones del reactor o el grado de saturación del producto, pero sí varían sustancialmente con las condiciones operativas y el proceso de secuenciación aguas abajo del reactor, para excluir las condiciones oxidantes hasta después de la desgasificación del aceite.

Por lo tanto, el proceso descrito actualmente representa una mejora en el proceso anterior para refinar aceites. El aceite base y el aceite de aislamiento eléctrico producido por el proceso anterior contienen compuestos corrosivos e iniciadores de oxidación. Sin un tratamiento adicional posterior al refinado, el producto del proceso existente no cumple con los estándares de la industria para la estabilidad oxidativa o la corrosividad. Los compuestos que crean estas inestabilidades en el producto se producen como parte del proceso original. Las mejoras actuales se han desarrollado a través de la investigación a escala de laboratorio y de observación combinada con las pruebas del proceso completo durante un periodo de dos años para identificar el punto en el proceso en el que surge el comportamiento corrosivo en el producto, el tipo de impureza traza que influye en la estabilidad oxidativa del producto, y la respuesta del producto a los inhibidores de oxidación. La mejora del proceso elimina conjuntamente la etapa de formación crucial para las especies corrosivas y los precursores de la iniciación de la oxidación en el aceite.

REIVINDICACIONES

1. Un método para refinar un aceite de alimentación que tiene contaminantes en el mismo, comprendiendo dicho método:
- 5
- i. exponer dicho aceite de alimentación a condiciones reductoras a una temperatura de 200 a 600 °C y una presión de 1 a 50 MPa, en particular en presencia de un catalizador, para reducir al menos algunos de dichos contaminantes;
 - 10 ii. desgasificar el aceite resultante a una presión inferior a 90 kPa absoluta en condiciones no oxidantes; y
 - iii. extraer el aceite resultante con agua para producir un aceite refinado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el aceite de alimentación contiene un compuesto haloorgánico y dichas condiciones reductoras de la etapa i comprenden hidrógeno elemental y un depurador de haluro de hidrógeno, en el que el depurador de haluro de hidrógeno comprende preferiblemente amoníaco.
- 15
3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende adicionalmente la etapa ia entre las etapas i y ii, separando la etapa ia el hidrógeno gaseoso del aceite resultante mientras se mantiene la presión utilizada en la etapa i.
- 20
4. El método de la reivindicación 3, en el que dicho hidrógeno gaseoso separado contiene hidrocarburos y la etapa, además, comprende las etapas de:
- exponer el hidrógeno gaseoso y los hidrocarburos al agua para reducir la temperatura del hidrógeno gaseoso; y
 - 25 - separar una corriente líquida del hidrógeno gaseoso, comprendiendo dicha corriente líquida el agua y los hidrocarburos; y
 - preferiblemente separar los hidrocarburos de dicha corriente de líquido y combinar dichos hidrocarburos con el aceite.
- 30
5. El método de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, que comprende la etapa de reciclar el hidrógeno separado para su uso en la etapa i.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 que comprende adicionalmente la etapa ib entre las etapas ia y ii, reduciendo dicha etapa ib la presión del aceite resultante a aproximadamente la presión atmosférica, en el que la etapa ib preferiblemente comprende además pasar el aceite resultante a través de un separador de gas-líquido a presión ambiente para eliminar un gas disuelto del mismo.
- 35
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa ii se realiza a una presión de menos de aproximadamente 10 kPa absoluto, y/o preferiblemente a una temperatura de entre 30 y 80 °C.
- 40
8. Un aparato para refinar un aceite de alimentación, comprendiendo dicho aparato:
- Un reactor de alta presión que tiene una entrada de reactor y una salida de reactor;
 - Una unidad de desgasificación acoplada a la salida del reactor para desgasificar a una presión de menos de 90 kPa absolutos;
 - 45 - Una unidad de extracción acoplada a la unidad de desgasificación para extraer aceite refinado con agua; y
 - Un separador gas-líquido de alta presión entre la salida del reactor y la unidad de desgasificación, teniendo dicho separador una entrada de separador acoplada a la salida del reactor, una salida de aceite acoplada a la unidad de desgasificación y una salida de gas.
- 50
9. El aparato de la reivindicación 8 que comprende además una entrada de agua dispuesta para combinar un gas que contiene hidrógeno que sale de la salida de gas con agua.
10. El aparato de la reivindicación 9 que comprende un separador de hidrógeno para separar un líquido del gas que contiene hidrógeno.
- 55
11. El aparato de la reivindicación 10, en el que el separador de hidrógeno está acoplado a la entrada del reactor de manera que sea capaz de reciclar hidrógeno en el gas que contiene hidrógeno al reactor de alta presión.

12. El aparato de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el separador de hidrógeno tiene una salida de líquido que está acoplada a un separador líquido-líquido para separar un líquido acuoso de un líquido no acuoso, teniendo dicho separador líquido-líquido una salida acuosa y una salida no acuosa, en el que la salida no acuosa se acopla preferiblemente a la salida de aceite del separador de gas-líquido a alta presión para combinar el
5 líquido no acuoso con aceite que sale de la salida de aceite.

13. El aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la salida de aceite del separador de gas-líquido a alta presión está acoplada a un separador de gas-líquido a baja presión que tiene una salida de separador a baja presión, estando dicha salida de separador de baja presión acoplada a la unidad de
10 desgasificación.

14. El aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la unidad de extracción comprende una entrada de agua dispuesta para combinar un aceite que sale de la unidad de desgasificación con agua y un separador de agua para separar el agua de dicho aceite después de que se combine con agua.
15

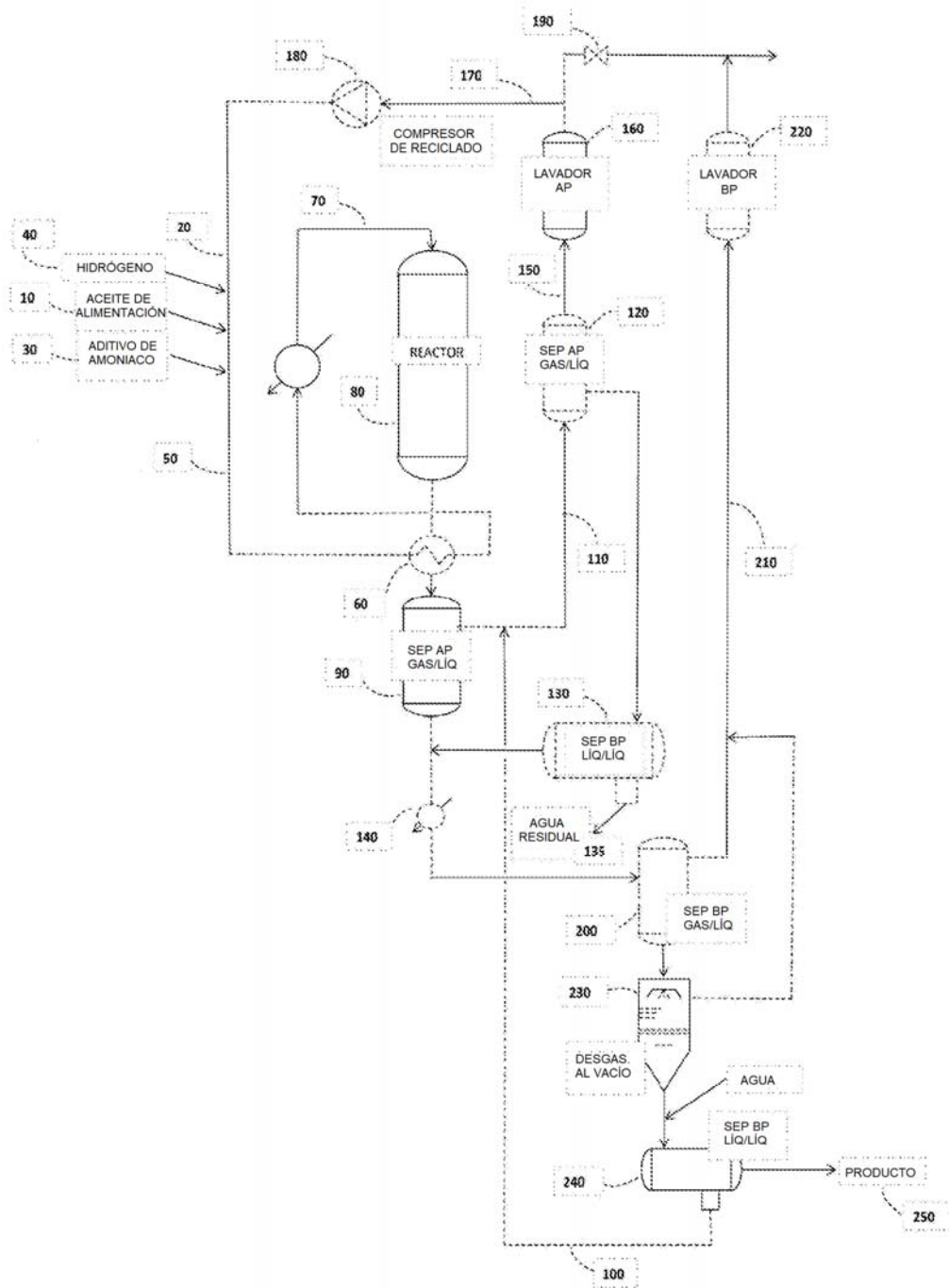


Figura 1

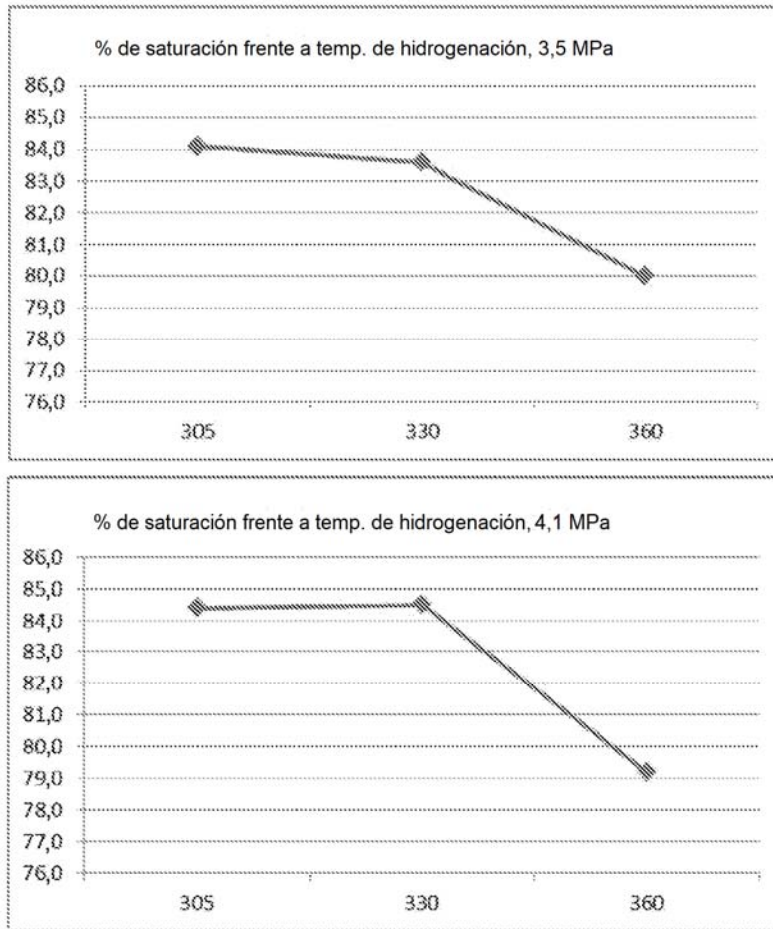


Figura 2 (a)

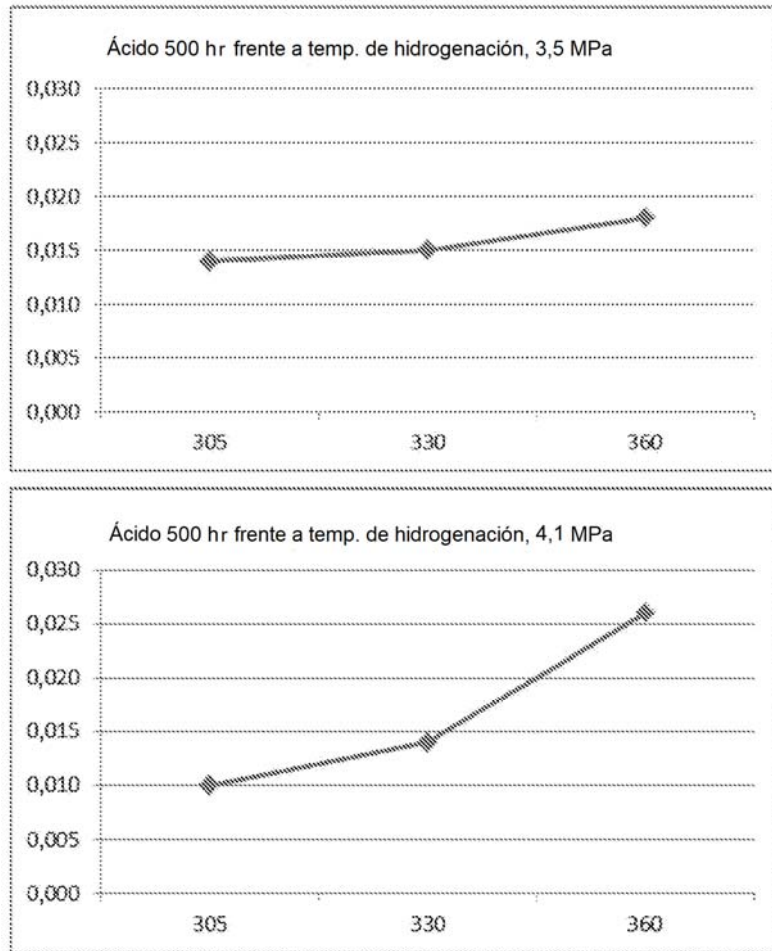


Figura 2 (b)

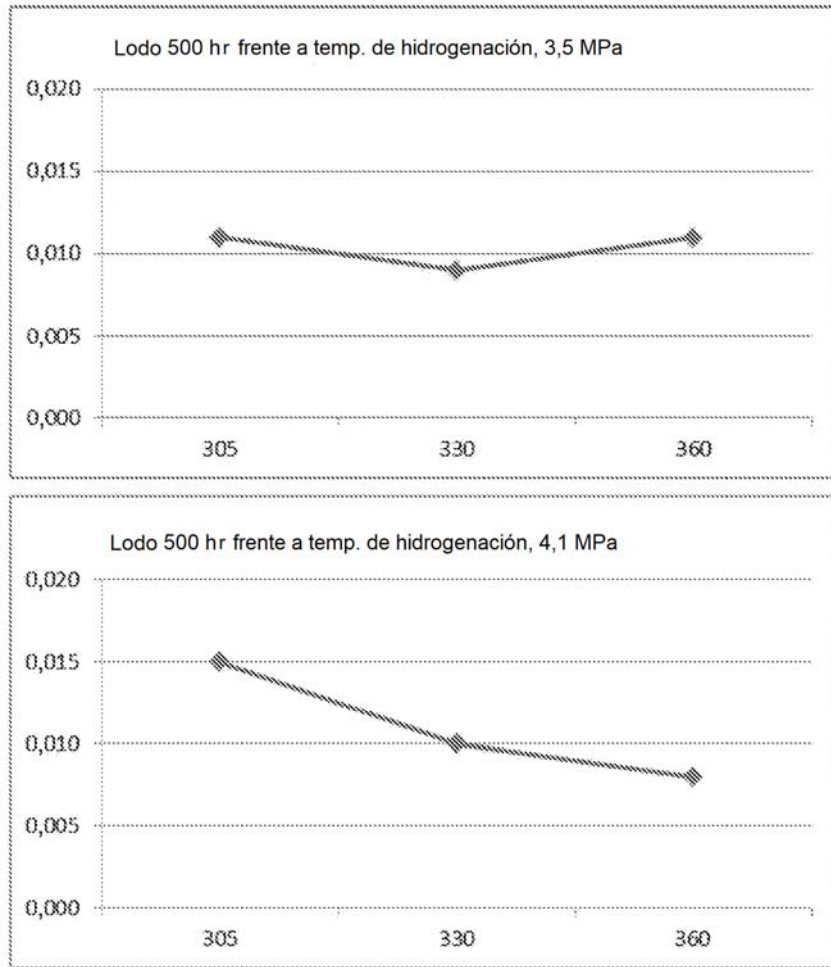


Figura 2 (c)