

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80401650.9

(51) Int. Cl.³: **C 10 G 73/08**

(22) Date de dépôt: 18.11.80

(30) Priorité: 22.11.79 FR 7928853

(43) Date de publication de la demande:
03.06.81 Bulletin 81/22

(84) Etats Contractants Désignés:
BE DE GB IT NL

(71) Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE**
Société anonyme dite:
5, rue Michel-Ange
F-75781 Paris Cedex 16(FR)

(72) Inventeur: **Cadet, André**
15, Avenue Foch
F-76000 Le Havre(FR)

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al,**
Cabinet BROT 83, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)

(54) **Procédé de séparation d'hydrocarbures saturés d'une charge d'hydrocarbures en contenant.**

(57) L'invention concerne un procédé pour séparer une charge d'hydrocarbures (1) en une fraction qui précipite (24) à la température de mise en oeuvre et une fraction qui reste liquide à cette température (23).

Ce procédé est du type à dilution fractionnée et comporte l'utilisation d'un solvant dont la composition varie au moins une fois au cours des différentes dilutions (2,6,10,14,-18) et d'un antisolvant dont la proportion dans le solvant diminue de l'une au moins des dilutions à la dilution suivante (2,6,10,14,18).

Application : déparaffinage des huiles.

EP 0 029 778 A1

/...

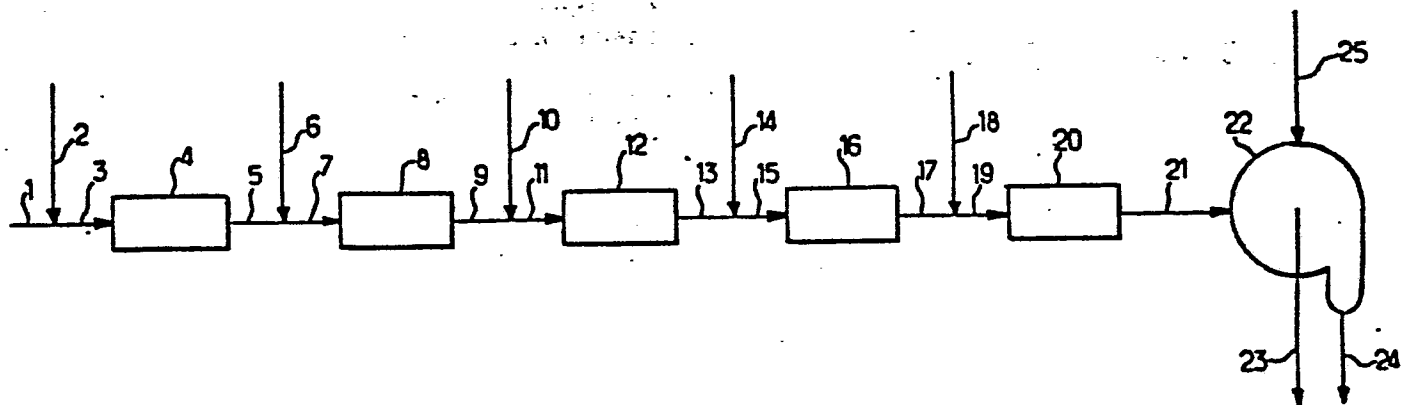
FIG. 1

FIG. 2

FIG. 3

FIG. 4

FIG. 5



Procédé de séparation d'hydrocarbures saturés d'une charge d'hydrocarbures en contenant.

La présente invention concerne un procédé pour séparer au moins une partie des hydrocarbures saturés contenus dans une charge d'hydrocarbures. Elle concerne plus particulièrement un procédé du type dit de déparaffinage des huiles.

Il est courant, dans l'industrie, d'avoir à séparer d'une charge d'hydrocarbures au moins une partie des hydrocarbures saturés qu'elle contient. C'est le cas, notamment, dans l'industrie du pétrole, où les procédés de déparaffinage des huiles ont pour but de séparer d'une charge d'huile une fraction des hydrocarbures saturés - "la paraffine" - en solution dans la charge d'huile.

L'huile déparaffinée obtenue est suffisamment fluide, en hiver, pour être utilisée pour la formulation d'huiles lubrifiantes, ce qui n'est pas le cas quand elle contient de la paraffine, qui précipite à une température relativement élevée.

Un type de procédé de déparaffinage courant est le procédé de déparaffinage par solvant. Dans ce type de procédé, on ajoute à la charge d'huile à déparaffiner un solvant, qui dissout l'huile et provoque la précipitation de la paraffine, cette précipitation étant favorisée par un refroidissement.

Le "solvant" peut être constitué d'un seul composé chimique, par exemple le propane. Plus souvent, il comprend deux composés chimiques :

- un premier composé, qui dissout très bien l'huile, par exemple le benzène ou le toluène,
- un deuxième composé, qui favorise la précipitation de la paraffine. Ce deuxième composé est appelé "antisolvant".

Dans la suite de la présente description, on donnera ce dernier sens au terme "solvant", à savoir qu'il peut être composé au moins en partie d'un antisolvant de la paraffine.

Le solvant peut être ajouté à l'huile de plusieurs façons :

- on peut ajouter à l'huile à déparaffiner, en une seule fois, la totalité du solvant, non préréfrigéré, puis

refroidir le mélange ;

- on peut également préréfrigérer le solvant et ajouter à l'huile à déparaffiner, en plusieurs fractions successives, le solvant préréfrigéré ;

5 - on peut enfin procéder à plusieurs additions successives de solvant non réfrigéré, tout en provoquant le refroidissement de l'huile.

Dans ce dernier procédé connu, dit de "dilution fractionnée", le solvant a une composition constante au
10 cours des différentes additions.

La Demanderesse a conçu un moyen d'améliorer le procédé de déparaffinage par dilution fractionnée.

Le but de la présente invention est donc d'améliorer le déparaffinage de charges d'hydrocarbures, notamment
15 des huiles obtenues à partir du pétrole brut.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé pour séparer en deux fractions une charge d'hydrocarbures :

- une première fraction d'hydrocarbures, composée
20 essentiellement d'hydrocarbures saturés, et qui précipite à une température égale ou supérieure à une température donnée,

- une deuxième fraction d'hydrocarbures qui reste liquide à ladite température donnée,
25 ledit procédé consistant à ajouter à la charge d'hydrocarbures, en au moins deux opérations de dilution, chaque opération de dilution étant suivie d'une étape de refroidissement séparée de l'opération de dilution, un solvant constitué au moins en partie par un antisolvant de ladite
30 première fraction et à séparer après le dernier refroidissement ladite première fraction, précipitée au cours des opérations précédentes, de ladite deuxième fraction, ledit procédé étant caractérisé en ce que la composition du solvant varie au moins une fois au cours des différen-
35 tes dilutions, la proportion d'antisolvant dans le solvant diminuant de l'une au moins des dilutions à la dilution suivante.

Un deuxième objet de l'invention est constitué par l'application du procédé selon l'invention au déparaffinage des huiles de pétrole.

Le procédé selon l'invention est donc caractérisé en ce que la composition du solvant utilisé varie au moins une fois lors de deux dilutions successives, la proportion d'antisolvant dans le solvant diminuant d'une dilution à la dilution suivante. La proportion d'antisolvant dans le solvant ne peut, lors d'une dilution, être supérieure à celle utilisée lors d'une dilution précédente.

Le procédé conforme à l'invention présente l'avantage, ainsi qu'on le montrera ci-après à l'aide d'exemples comparatifs de mise en oeuvre, de faciliter la séparation de l'huile et de la paraffine.

Dans le procédé selon l'invention, le nombre de dilutions, qui est au moins égal à deux, peut varier selon la charge d'hydrocarbures à traiter. La Demanderesse a ainsi mis en oeuvre un procédé comportant cinq dilutions, mais il peut y en avoir davantage ou moins.

La première dilution de la charge à déparaffiner peut être effectuée selon deux modes de mise en oeuvre :

a) selon le premier mode, le solvant est constitué en totalité par un antisolvant de la première fraction d'hydrocarbures ; cet antisolvant peut être notamment choisi dans le groupe constitué par les cétones ayant de 3 à 6 atomes de carbone ;

b) selon le second mode, le solvant, outre cet antisolvant, contient une certaine proportion d'un composé, apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures, et qui peut être un hydrocarbure aromatique comme le benzène ou le toluène.

L'une au moins des dilutions suivantes est effectuée avec un solvant dont la composition est modifiée par rapport aux modes a et b, respectivement :

1) dans le cas où la première dilution a été effectuée selon le mode a, le solvant utilisé pour au moins l'une des dilutions suivantes contient une certaine proportion du composé apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures ;

2) dans le cas où la première dilution a été effectuée selon le mode b, le solvant utilisé pour au moins l'une des dilutions suivantes contient une proportion du composé apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures plus importante que celle du solvant utilisé lors de la première dilution.

La Demanderesse a ainsi employé, lors de la première dilution, un solvant constitué en totalité par de la méthyl éthyl cétone, un solvant contenant des proportions croissantes de toluène étant employé lors des dilutions suivantes.

Le procédé selon l'invention peut être notamment utilisé pour le déparaffinage des huiles provenant du raffinage du pétrole brut et destinées à la formulation d'huiles lubrifiantes.

Les charges d'hydrocarbures qui peuvent être utilisées sont plus particulièrement celles qui ont les propriétés suivantes :

- température d'ébullition sous pression atmosphérique : de 300 à 700°C,
- masse volumique à 15°C (selon norme NF T 60-101) : de 0,80 à 0,95,
- viscosité à 50°C, en centistokes : 10 à 150,
- point d'écoulement (selon norme AFNOR NF T 60-105) : + 10 à + 70°C.

La figure unique jointe à la présente description représente, de façon très schématisée, une unité de déparaffinage dans laquelle peut être mis en oeuvre le procédé selon l'invention.

Cette unité de déparaffinage est alimentée, par la ligne 1, avec une charge d'huile à déparaffiner d'origine pétrolière. La température de la charge, dans la ligne 1,

est comprise entre 25 et 100°C.

On additionne à cette charge, par la ligne 2, un solvant, qui peut être, par exemple, constitué en totalité par de la méthyl éthyl cétone.

- 5 La température du solvant dans la ligne 2 est comprise entre 30 et 70°C. L'addition de solvant à l'huile se fait dans des conditions telles que le rapport volumique solvant introduit par la ligne 2 soit compris entre 0,05 charge initiale et 1.

- 10 Le mélange obtenu est conduit, par la ligne 3, dans un échangeur à racloirs 4, où le mélange est refroidi à une température qui peut être comprise entre 15 et 60°C. Le mélange sortant de l'échangeur 4 par la ligne 5 est additionné, par la ligne 6, d'un solvant, qui peut être
15 constitué par exemple par un mélange de 90 % en volume de méthyl éthyl cétone et de 10 % en volume de toluène.

- La température du solvant dans la ligne 6 est comprise entre 20 et 70°C. L'addition du solvant par la ligne 6 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique solvant introduit par la ligne 6 soit compris entre 0,1 charge initiale et 0,6.
20

Le nouveau mélange est conduit, par la ligne 7, dans un échangeur à racloirs 8, où le mélange est refroidi à une température qui est comprise entre 5 et 40°C.

- 25 Le mélange sortant de l'échangeur 8 par la ligne 9 est additionné, par la ligne 10, d'un solvant, qui peut être constitué par exemple par un mélange de 80 % en volume de méthyl éthyl cétone et de 20 % en volume de toluène.

- La température du solvant dans la ligne 10 est comprise
30 entre 0 et 50°C. L'addition du solvant par la ligne 10 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique solvant introduit par la ligne 10 soit compris entre 0,2 charge initiale et 0,7.

- Le nouveau mélange obtenu est conduit, par la ligne 11,
35 dans un échangeur à racloirs 12, où le mélange est refroidi à une température qui est comprise entre - 10 et 15°C.

Le mélange sortant de l'échangeur 12 par la ligne 13 est additionné, par la ligne 14, d'un solvant qui peut être constitué par exemple par un mélange de 70 % en volume de méthyl éthyl cétone et de 30 % en volume de toluène.

- 5 La température du solvant dans la ligne 14 est comprise entre 0 et - 15°C. L'addition du solvant par la ligne 14 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique solvant introduit par la ligne 14 soit compris entre 0,4 charge initiale et 1,0.

- 10 Le nouveau mélange obtenu est conduit, par la ligne 15, dans un échangeur à racloirs 16, où le mélange est refroidi à une température qui est comprise entre - 5 et - 20°C.

- Le mélange sortant de l'échangeur 16 par la ligne 17 est additionné, par la ligne 18, d'un solvant qui peut être
15 constitué par exemple par un mélange de 30 % en volume de toluène et de 70 % en volume de méthyl éthyl cétone.

- La température du solvant dans la ligne 18 est comprise entre - 5 et - 20°C. L'addition du solvant par la ligne 18 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique
20 solvant introduit par la ligne 18 soit compris entre 0,9 charge initiale et 1,7.

Le nouveau mélange obtenu est conduit par la ligne 19 dans un échangeur à racloirs 20, où le mélange est refroidi à une température qui est comprise entre - 15 et - 30°C.

- 25 Le mélange sortant de l'échangeur 20 par la ligne 21 est conduit dans un filtre rotatif 22, du type fonctionnant sous pression réduite et bien connu de l'homme de l'art.

- On introduit dans le filtre, par la ligne 25, du solvant destiné à laver la paraffine à une température voisine de
30 celle de l'échangeur 20.

L'huile déparaffinée contenant du solvant est évacuée du filtre 22 par la ligne 23.

La paraffine contenant du solvant est évacuée du filtre 22 par la ligne 24.

- 35 Le solvant est séparé, d'une part, de l'huile déparaffinée et, d'autre part, de la paraffine, par des moyens de

- TABLEAU I -

Composition du solvant introduit dans les différentes lignes, en % en volume				Températures au différents points de l'unité (ESSAIS A ou TA)			Taux de solvant intro- duit dans les diffé- rentes lignes (En volume pour 1 vo- lume de charge dans la ligne 1) ESSAIS A ou TA	
Référence de la li- gne sur la figure	ESSAI TA		ESSAI A		Référence de la fi- gure	Températu- re en °C	Ligne n°	Taux
	M.E.C.*	Toluène	M.E.C.*	Toluène				
2	75	25	100	0	1 (charge)	70	2	0,2
6	75	25	90	10	2	55	6	0,2
					4	23		
					6	30		
10	75	25	80	20	8	15	10	0,3
					10	20		
					12	2		
14	75	25	70	30	14	- 8	14	0,6
					16	- 15		
					18	- 12		
18	75	25	70	30	20	- 20	18	1,15
					22	- 20		
					25	- 20		
25	75	25	75	25	22	- 20	25	1
					25	- 20		

* Méthyl éthyl cétone

séparation non représentés, par distillation par exemple.

Les deux exemples qui suivent, qui n'ont aucun caractère limitatif, illustrent le déparaffinage de deux huiles provenant du raffinage du pétrole brut.

5

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne deux essais de déparaffinage d'une huile, effectués dans une installation semblable à celle représentée sur la figure décrite précédemment.

On a effectué :

10

- un essai A, en utilisant le procédé selon l'invention,
- un essai témoin TA, à titre de comparaison, en utilisant un procédé de dilution fractionnée connu, sans changer la composition du solvant au cours des différentes dilutions.

15

Les essais A et TA ont été effectués avec une charge d'huile à déparaffiner provenant du raffinage d'un pétrole brut d'origine irakienne, charge dont les caractéristiques sont les suivantes :

20

- masse volumique à 15°C
(selon norme NF T 60-101) : 0,84,
- indice de viscosité
(selon norme NF T 60-106) : 116,
- viscosité à 50°C : 11,3 centistokes,
- point d'écoulement
(selon norme NF T 60-105) : 30°C,
- point de trouble
(selon norme NF T 60-105) : 31°C.

25

Les conditions des essais TA et A sont données dans le Tableau I ci-après.

On peut remarquer que les essais TA et A ont été effectués dans les mêmes conditions de température et de taux de solvant.

Les résultats des essais A et TA figurent dans le
5 Tableau II ci-après.

- TABLEAU II -

VITESSE DE FILTRATION (5) (exprimée en temps nécessaire en secondes pour filtrer) :		ESSAI TA	ESSAI A
- 50 cm ³ du mélange huile - solvant		12	12
- 80 cm ³ du mélange huile - solvant		26	26
- 100 cm ³ du mélange huile - solvant		40	40
- 120 cm ³ du mélange huile - solvant		54	55
- 150 cm ³ du mélange huile - solvant		80	81
- 200 cm ³ du mélange huile - solvant		138	140
RENDEMENT (en % en poids)			
- en huile	(1)	78,8	80,2
- en paraffine brute		21,2	19,8
QUALITE DES PRODUITS			
1. Huile	Point d'écoulement en °C (2) Indice de viscosité (3)	- 17 102	- 16 102
2. Paraffine brute	(% d'huile en poids) (4)	8,3	4,1

(1) la paraffine brute sortant du filtre contient encore de l'huile.

(2) selon norme NF T 60 - 105.

(3) selon norme NF T 60 - 136.

(4) selon norme NF T 60 - 120
(5) pour un filtre plan de 30 cm² de surface, fonctionnant avec une différence de pression de 400 mm de mercure.

On peut constater, d'après le Tableau II, qu'avec le procédé selon l'invention, le rendement en huile est amélioré et que la paraffine brute obtenue contient moins d'huile.

5

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne deux essais de déparaffinage d'une huile, effectués dans une installation semblable à celle représentée sur la figure décrite précédemment.

On a effectué :

10

- un essai B en utilisant le procédé selon l'invention,

- un essai témoin TB, à titre de comparaison, en utilisant un procédé de dilution connu, sans changer la composition du solvant au cours des différentes dilutions.

15

Les essais B et TB ont été effectués avec une charge d'huile à déparaffiner provenant du raffinage d'un pétrole brut d'origine irakienne, charge dont les caractéristiques sont les suivantes :

20

- masse volumique à 15°C
(selon norme NF T 60-101) : 0,87

- indice de viscosité
(selon norme NF T 60-106) : 110

- viscosité à 50°C : 33,5 centistokes

25

- point d'écoulement
(selon norme NF T 60-105) : 45°C.

Les conditions des essais B et TB sont données dans le Tableau III ci-après.

- TABLEAU III -

Composition du solvant introduit dans les différentes lignes, en % en volume					Températures aux différents points de l'unité (ESSAIS B ou TB)			Taux de solvant intro- duit dans les diffé- rentes lignes (En volume pour 1 vo- lume de charge dans la ligne 1) ESSAIS B ou TB	
Référence de la li- gne sur la figure	ESSAI TB		ESSAI B		Référence de la fi- gure	Températu- re en °C	Ligne n°	Taux	
	M.E.C.*	Toluène	M.E.C.*	Toluène					
2	60	40	100	0	1 (charge)	70	2	0,3	
6	60	40	90	10	2	55	6	0,3	
10	60	40	80	20	4	23	10	0,4	
14	60	40	50	50	6	30	14	0,7	
18	60	40	50	50	8	15	18	1,3	
25	60	40	60	40	10	20	25	1	
					12	2			
					14	- 8			
					16	- 15			
					18	- 12			
					20	- 20			
					22	- 20			
					25	- 20			

* Méthyl éthyl cétone

Les essais B et TB ont été effectués dans les mêmes conditions de température et de taux de solvant.

Les résultats des essais B et TB figurent dans le Tableau IV ci-après.

- TABLEAU IV -

		ESSAI TB	ESSAI B
<u>VITESSE DE FILTRATION (5)</u> (exprimée en temps nécessaire en secondes pour filtrer) : - 50 cm ³ du mélange huile - solvant - 80 cm ³ du mélange huile - solvant - 100 cm ³ du mélange huile - solvant - 120 cm ³ du mélange huile - solvant - 150 cm ³ du mélange huile - solvant		60 145 230 320 510	50 125 195 280 430
<u>RENDEMENT (en % en poids)</u> - en huile - en paraffine brute (1)		78,2 21,8	78,1 21,9
<u>QUALITE DES PRODUITS</u> 1. <u>Huile</u> Point d'écoulement en °C (2) Indice de viscosité (3) 2. <u>Paraffine brute</u> (% d'huile en poids) (4)		- 13 97 5,8	- 12 97 5,9

- (1) la paraffine brute sortant du filtre contient encore de l'huile.
 (2) selon norme NF T 60 - 105.
 (3) selon norme NF T 60 - 136.
 (4) selon norme NF T 60 - 120.
 (5) pour un filtre plan de 30 cm² de surface, fonctionnant avec une différence de pression de 400 mm de mercure.

The following information was obtained from the records of the [redacted] Department of the Interior, Bureau of Land Management, regarding the [redacted] land grant.

[The remainder of the page contains extremely faint, illegible text.]

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour séparer en deux fractions une charge d'hydrocarbures :

- 5 - une première fraction d'hydrocarbures, composée essentiellement d'hydrocarbures saturés, et qui précipite à une température égale ou supérieure à une température donnée,
 - une deuxième fraction d'hydrocarbures qui reste liquide à ladite température donnée,
- 10 ledit procédé consistant à ajouter à la charge d'hydrocarbures, en au moins deux opérations de dilution, chaque opération de dilution étant suivie d'une étape de refroidissement séparée de l'opération de dilution, un solvant constitué au moins en partie par un antisolvant de ladite
- 15 première fraction et à séparer après le dernier refroidissement ladite première fraction, précipitée au cours des opérations précédentes, de ladite deuxième fraction, ledit procédé étant caractérisé en ce que la composition du solvant varie au moins une fois au cours des diffé-
- 20 rentes dilutions, la proportion d'antisolvant dans le solvant diminuant de l'une au moins des dilutions à la dilution suivante.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lors de la première dilution, le solvant est

25 constitué en totalité par un antisolvant de la première fraction d'hydrocarbures et en ce que, lors de l'une au moins des dilutions suivantes, le solvant est constitué par cet antisolvant et par un composé apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures.

30 3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lors de la première dilution, le solvant est constitué par un antisolvant de la première fraction d'hydrocarbures et par un composé apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures et en ce que, lors de

35 l'une au moins des dilutions suivantes, la proportion dans le solvant dudit composé apte à dissoudre la première

fraction d'hydrocarbures augmente.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'antisolvant est choisi dans le groupe constitué par les cétones ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

5. 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé apte à dissoudre la première fraction d'hydrocarbures est choisi dans le groupe constitué par le benzène et le toluène.

10 6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lors de la première dilution, le solvant est constitué en totalité par de la méthyl éthyl cétone et en ce que, lors de l'une au moins des dilutions suivantes, le solvant contient, outre de la méthyl éthyl
15 cétone, une certaine proportion de toluène.

7.- Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 au déparaffinage des huiles obtenues par raffinage du pétrole brut.

BAD ORIGINAL



