

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 708 174 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.04.1996 Bulletin 1996/17

(51) Int Cl.⁶: **C10M 175/00**

(21) Numéro de dépôt: **95402302.4**

(22) Date de dépôt: **16.10.1995**

(84) Etats contractants désignés:
DE ES GB GR IT NL SE

(30) Priorité: **17.10.1994 FR 9412448**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Aussillous, Marcel
F-38200 Vienne (FR)**
- **Briot, Patrick
F-38200 Vienne (FR)**
- **Bigéard, Pierre-Henri
F-38200 Vienne (FR)**
- **Billon, Alain
F-78110 Le Vesinet (FR)**

(54) **Procédé et installation pour la purification des huiles usagées**

(57) L'invention concerne un procédé et une installation pour la purification des huiles usagées, comprenant une déshydratation, de préférence par distillation atmosphérique, directement suivie d'une distillation sous vide produisant un résidu et au moins une fraction

d'huile distillée. Le résidu sous vide est directement soumis à une extraction au solvant et l'huile clarifiée obtenue ainsi que la (les) fraction(s) d'huile distillée sont soumises à un hydrotraitement de finition.

EP 0 708 174 A1

Description

La présente invention concerne un procédé et une installation pour la purification des huiles usagées, c'est-à-dire un traitement ayant pour but de produire au moins une base huile à nouveau utilisable.

Ces huiles sont en particulier des huiles minérales d'hydrocarbures, généralement d'origine pétrolière, contenant le plus souvent des additifs divers tels que agents antirouille, antioxydants, émulsionnants, additifs de viscosité, etc., huiles qui après un usage plus ou moins long dans un moteur à combustion interne, comme agents de lubrification, ont vu leurs propriétés modifiées de façon désavantageuse et se sont chargées en produits tels que résidus carbonés, produits oxydés, eau, hydrocarbures non brûlés, ce qui a conduit à les vidanger.

Les huiles usagées contiennent une multitude d'éléments contaminants puisque pratiquement tous les groupes de la classification périodique peuvent être représentés, ainsi que le démontre l'exemple plus loin.

Outre la variété des éléments présents et la diversité de leurs teneurs dans l'huile, il faut tenir compte, pour apprécier la difficulté du problème à résoudre, de ce que chaque huile a une provenance particulière donc est différemment contaminée.

On a ainsi à traiter de grandes quantités de mélanges complexes d'huiles.

Le brevet français FR 2.301.592 propose un procédé de traitement de ces huiles qui comprend les étapes essentielles suivantes :

1/ Extraction de l'huile usagée au moyen d'un hydrocarbure paraffinique renfermant de 3 à 6 atomes de carbone ou d'un mélange de plusieurs de ces hydrocarbures, suivie de la séparation des phases d'extract et de raffinat : l'extract est ensuite débarrassé, par exemple par strippage, de l'hydrocarbure léger qui avait servi à l'extraction.

Cette extraction est avantageusement précédée d'un traitement par chauffage qui consiste à débarrasser l'huile des fractions légères qu'elle contenait, par exemple eau et essence, par chauffage à une température de distillation inférieure à 200 °C, par exemple 120 à 150°C. D'autres prétraitements connus sont la décantation, la filtration, la centrifugation et la neutralisation.

2/ Distillation de l'extract préalablement débarrassé de l'hydrocarbure léger d'extraction, de manière à séparer au moins une fraction d'huile lubrifiante distillée d'un résidu d'huile lubrifiante non-distillée.

3/ Hydrogénation de la fraction distillée.

4/ Traitement du résidu de distillation de l'étape (2), au moyen d'un adsorbant, par exemple l'alumine, la bauxite, la silice, une argile, une terre activée ou une silice alumine.

Malheureusement, il a pu être constaté que le traitement du résidu par un adsorbant se traduit par une perte d'huile donc une diminution de rendement du procédé. De plus, l'élimination de ces quantités importantes d'adsorbant pollué (par incinération le plus souvent) pose des problèmes d'environnement.

Un autre procédé de régénération des huiles usagées utilise un traitement par l'acide sulfurique des coupes obtenues lors de la clarification au solvant ou de la distillation sous vide. Ces coupes, débarrassées des boues acides, sont ensuite traitées sur adsorbant.

Dans les deux procédés décrits il est produit des déchets (boues acides, adsorbants) dont l'élimination nécessite de prendre en compte les contraintes écologiques liées à la protection de l'environnement. Cette élimination, stockage et traitement, est donc coûteuse et alourdit les coûts des procédés actuels.

De plus, de tels traitements par adsorbants et acides risquent d'être interdits dans l'avenir.

Le déposant propose ici un procédé et une installation n'utilisant pas d'acides ou d'adsorbants, avec donc un rendement de récupération en huile supérieur pour produire des huiles de qualité améliorée satisfaisant aux nouvelles normes de qualité, c'est-à-dire des huiles pouvant être équivalentes à celles obtenues en raffinerie.

De plus, ce procédé simple, nécessitant un minimum d'opérations, peut être adapté sur les installations existantes.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé pour la purification des huiles usagées, comportant les étapes de déshydratation, de distillation sous vide, d'extraction au solvant et d'hydrotraitement, procédé dans lequel :

- . les huiles usagées déshydratées sont directement distillées sous vide pour produire un résidu et au moins une fraction d'huile distillée,
- . le résidu de distillation sous vide est soumis directement à ladite extraction de façon à obtenir une huile dite clarifiée et un résidu d'extraction,
- . la (les) fraction(s) d'huile distillée et l'huile clarifiée sont soumises à un traitement de stabilisation par hydrotraite-

ment.

On suivra plus facilement la description de l'invention à partir du schéma du procédé et de l'installation figure 1.

La charge d'huile(s) usagée(s) à traiter qui a été préalablement débarrassée des particules en suspension par une filtration, par exemple sur tamis, est introduite dans la zone de déshydratation 2.

Les techniques de déshydratation sont celles utilisées sur la plupart des chaînes de régénération d'huiles.

Habituellement, après avoir avantageusement préchauffé l'huile dans un four spécialement équipé, une distillation douce de l'huile brute est effectuée de manière à éliminer l'eau (2 à 4 % généralement).

Cette distillation se fait à la pression atmosphérique ou sous léger vide pour ne pas détériorer les produits. La température de distillation est inférieure à 240°C voire inférieure à 200 °C, par exemple 120 à 180 °C, ou 120 - 150 °C.

On peut éliminer également au moins une partie de l'essence (1 à 2 %), des solvants, du glycol, certains dérivés d'additifs. Ces fractions légères éliminées sont symbolisées par L sur la figure 1, et l'eau par E. Ces fractions L et l'eau peuvent être évacuées ensemble ou séparément.

L'huile déshydratée HD ainsi obtenue est envoyée directement dans une zone de distillation sous vide 5, c'est-à-dire sans subir d'extraction au solvant tel que dans l'art antérieur.

Cette charge d'huile est portée à une température élevée de manière à lui faire subir un traitement thermique approprié de telle sorte que l'huile ne soit pas craquée thermiquement, mais que les additifs dispersants soient déstabilisés.

Par distillation sous vide, il est produit un résidu R et au moins une fraction d'huile distillée D (pouvant ainsi être nommée distillat sous vide).

La colonne à distiller sous vide sera avantageusement réglée en vue d'obtenir en tête une coupe dite gazole (GO), en soutirage latéral une ou plusieurs coupes dites distillats sous vide et en fond un résidu de distillation. Cette réalisation préférée est montrée sur la figure 1 avec production de deux distillats sous vide.

La coupe gazole recueillie en tête de colonne est très riche en chlore et contient des métaux, principalement du silicium. Son point d'ébullition final est compris entre 280 et 370 °C.

Les distillats sous vide contiennent très peu de métaux et de chlore.

La fraction distillée pourra être, par exemple, une fraction spindle (huile légère de viscosité à 40 °C proche de $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) et des bases d'huile pour moteurs telles que des huiles SSU 100 à 600.

Le résidu sous vide contient la majorité des métaux et métalloïdes (de l'ordre de 6 000 - 25 000 ppm par exemple) présents dans l'huile et essentiellement des polymères précipités. Il correspond à un point d'ébullition initial de 450 à 500 °C.

Le résidu sous vide obtenu est envoyé dans une zone d'extraction 9 où il est traité de préférence au moyen d'un hydrocarbure paraffinique contenant 3 à 6 atomes de carbone ou d'un mélange de plusieurs de ces hydrocarbures à l'état liquide, de façon à extraire l'huile clarifiée du résidu.

Le traitement d'extraction par l'hydrocarbure paraffinique liquide léger est effectué de préférence entre 40 °C et la température critique de l'hydrocarbure, sous une pression suffisante pour maintenir cet hydrocarbure à l'état liquide. Avec le propane, par exemple, la température préférée est comprise entre 45 °C et la température critique de l'hydrocarbure. On recherchera l'obtention d'un gradient de température le plus grand possible dans la zone d'extraction. C'est pour cette raison que la température d'entrée sera peu élevée (inférieure à 70 °C, et mieux inférieure à 60 °C). Le gradient de température est préférentiellement supérieur à 20 °C, et mieux d'au moins 25 °C. Le rapport volumique hydrocarbure liquide/huile est de 2 : 1 à 30 : 1, de préférence 5 : 1 à 15 : 1. Le propane est l'hydrocarbure préféré.

D'une façon générale, le résidu doit donc être refroidi avant d'être introduit dans la zone d'extraction. Il n'est jamais chauffé entre la distillation sous vide et l'extraction. On dit alors qu'il est envoyé "directement" à l'extraction.

La mise en contact du résidu sous vide avec l'hydrocarbure paraffinique léger est réalisée généralement en continu dans une colonne (extracteur) à partir de laquelle on soutire d'une part en tête un mélange d'hydrocarbure paraffinique et d'huile clarifiée, et d'autre part en pied un résidu R' d'extraction entraînant une partie dudit hydrocarbure paraffinique.

De façon avantageuse, la quantité de solvant (hydrocarbure paraffinique) injectée dans l'extracteur est divisée en deux parties égales ou inégales. Une quantité sert à diluer la charge et à régler la température d'injection du mélange, l'autre partie, injectée directement dans la colonne, sert à ajuster la température du fond de colonne et également à continuer d'extraire l'huile emprisonnée dans le résidu.

Ce procédé est très efficace du fait de la dissolution sélective de l'huile dans l'hydrocarbure paraffinique, et de la précipitation d'un résidu extrêmement concentré en fond de colonne. Ce traitement est très performant sur le plan de la qualité et du rendement de l'huile visqueuse récupérée (Bright Stock; viscosité à 100 °C = 30×10^{-6} à $35 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

L'hydrocarbure paraffinique léger est séparé de l'huile clarifiée HC et peut alors être recyclé vers la zone d'extraction. Par exemple, dans une réalisation classique où le solvant est séparé de l'huile par vaporisation du mélange de tête de l'extracteur on sépare, par détente et réchauffage suivi d'un entraînement à la vapeur, l'hydrocarbure léger de l'huile clarifiée. L'hydrocarbure léger est, après refroidissement, compression et condensation, avantageusement recyclé pour une nouvelle extraction.

Selon une autre réalisation, le solvant est récupéré dans des conditions supercritiques tel que décrit dans le brevet FR-2.598.717 dont l'enseignement est inclus. Dans ce cas, la zone d'extraction fonctionne sous une pression supercritique plus élevée que dans la première réalisation ($P = 35$ ou $40 - 70$ bar au lieu de $30 - 40$ bar). La séparation des phases est alors obtenue par chauffage, sans vaporisation ni condensation. Le solvant est alors recyclé sous une pression supercritique. L'avantage de ces conditions supercritiques est d'éliminer les opérations de vaporisation et de condensation des vapeurs nécessaires dans le cas de conditions classiques pour récupérer le solvant.

Le mélange de pied d'extracteur contient la partie résidu précipité dans l'hydrocarbure léger. Ce mélange a une viscosité assez faible à cause de la quantité d'hydrocarbure léger qu'il contient. Une fois l'hydrocarbure léger enlevé, sa manipulation devient très délicate à cause de la viscosité élevée. Pour pallier à cet inconvénient, le résidu d'extraction contenant du solvant soutiré en fond de l'extracteur peut être mélangé avec un abaisseur de viscosité. L'ensemble après détente est, par exemple, réchauffé et strippé à la vapeur. L'hydrocarbure léger après compression et condensation, est recyclé à la colonne d'extraction. Le résidu complètement débarrassé du solvant peut être valorisé sous forme de combustible ou mélangé à des bitumes.

La (les) fraction(s) d'huile distillée et l'huile clarifiée HC sont envoyées (seules ou en mélange) dans une zone d'hydrotraitement 12 où elles sont traitées à l'hydrogène en présence d'au moins un catalyseur pour finir de les purifier et d'en améliorer leurs qualités pour une meilleure valorisation.

Ce traitement permet d'obtenir des huiles lubrifiantes en accord avec les spécifications sans avoir recours au traitement avec la terre et/ou au traitement avec l'acide sulfurique. Ces huiles lubrifiantes ont une très bonne stabilité thermique et une bonne stabilité à la lumière. Le(s) catalyseur(s) d'hydrotraitement ont une durée de vie prolongée car les produits ayant subi les opérations de prétraitement sont bien purifiés.

Le catalyseur est un catalyseur d'hydrotraitement contenant au moins un oxyde ou un sulfure d'au moins un métal du groupe VI et/ou d'au moins un métal du groupe VIII, tel que le molybdène, le tungstène, le nickel, le cobalt, un support, par exemple l'alumine, la silice-alumine ou une zéolithe.

Un catalyseur préféré est un catalyseur à base de sulfures de nickel et de molybdène supportés sur alumine.

Les conditions opératoires de l'hydrotraitement sont les suivantes :

- vitesse spatiale : $0,1$ à 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et par heure,
- température entrée réacteur : entre 250 et 400 °C, de préférence entre 280 et 370 °C,
- pression au réacteur : de 5 à 150 bar, de préférence de 15 à 100 bar,
- avantageusement recyclage H_2 pur : de 100 à $2\,000$ Nm^3/m^3 de charge.

Parce qu'on a pu obtenir lors des traitements précédents des distillats sous vide et une coupe "Bright Stock" provenant de l'huile clarifiée bien purifiés (les métaux résiduels sont inférieurs respectivement à 5 et 20 ppm), l'hydrotraitement est de qualité.

Une distillation finale permet, si besoin, d'ajuster les points de coupe.

La coupe gazole obtenue à l'issue de la distillation sous vide peut également être hydrotraitée en vue d'éliminer le chlore et d'abaisser la teneur en soufre. On peut très avantageusement mélanger la coupe gazole avec les fractions légères L obtenues à la déshydratation par distillation atmosphérique.

Cet hydrotraitement est effectué de préférence avec les catalyseurs utilisés pour le traitement du ou des distillats sous vide et de l'huile clarifiée. Les qualités du gazole obtenues à l'issue de cet hydrotraitement permettent de passer avec succès toutes les spécifications et permet l'incorporation de cette coupe au stockage carburant.

Le traitement selon la présente invention effectué avec l'hydrotraitement permet de conserver un bon niveau d'activité du catalyseur.

À l'issue de l'hydrotraitement (éventuellement accompagnée d'une distillation de finition), il est obtenu, pour chacune des fractions traitées :

- l'huile ou les huiles, à partir de la fraction (des fractions) d'huile distillée correspondantes,
- le "Bright Stock", à partir de la fraction d'huile clarifiée,
- le mélange gaz, hydrocarbures légers, contenant l'hydrogène de purge,
- éventuellement, une coupe essence-gazole, à partir de la coupe gazole et des fractions légères contenant l'essence.

Les qualités d'huiles obtenues obéissent aux spécifications exigées. Elles présentent des stabilités thermique et à la lumière très satisfaisantes.

On observe une très faible perte de viscosité par rapport à la charge d'huiles usagées et une faible altération du point d'écoulement dans certains cas.

La teneur en métaux est inférieure à 5 ppm, et la teneur en chlore inférieure à 5 ppm et le plus souvent indécélable.

La teneur en composés polynucléaires aromatiques (PNA) est le plus souvent de l'ordre de celle des huiles de

EP 0 708 174 A1

base obtenues par hydrosolubilisation (de l'ordre de 0,2-0,5 % poids), elle peut être égale à celle des huiles raffinées au solvant (furfurol par exemple) c'est-à-dire 1,5% poids environ.

L'invention a également pour objet une installation pour la mise en oeuvre du procédé décrit, qui comporte :

- 5 - une zone (2) de déshydratation munie d'une canalisation (1) d'introduction de la charge d'huile usagée, d'une canalisation (3) pour la sortie de l'eau et d'une canalisation (4) pour l'évacuation de l'huile déshydratée,
- une canalisation (4) qui évacue de la zone (2) de déshydratation l'huile déshydratée et l'amène directement dans la zone (5) de distillation sous vide,
- 10 - une zone (5) de distillation sous vide dans laquelle débouche la canalisation (4) et munie d'au moins une canalisation (7) pour l'évacuation de la (des) fraction(s) d'huile distillée, et d'au moins une canalisation (8) pour l'évacuation du résidu sous vide,
- 15 - une zone (12) d'hydrotraitement munie d'au moins une canalisation (7, 10, 13) pour l'introduction de la coupe à traiter, d'au moins une canalisation pour l'évacuation de la coupe traitée (16, 17) d'au moins une canalisation (14) pour amener l'hydrogène, et d'au moins une canalisation (15) pour la sortie des gaz,
- 20 - une zone d'extraction (9) munie d'une canalisation (18) pour l'introduction du solvant, d'une canalisation (8) pour amener directement le résidu de la zone (5) de distillation sous vide à la zone (9), d'une canalisation (11) pour l'évacuation du résidu d'extraction et d'une canalisation (10) pour la sortie de l'huile clarifiée.

Avantageusement, l'installation comprend comme zone (2) une distillation atmosphérique ou sous vide léger avec séparation de la (des) fraction(s) légère(s) L contenant l'essence par une canalisation (13). Avantageusement elle

25 comporte également une canalisation (6) pour l'évacuation de la coupe gazole de la zone (5) de distillation sous vide. Les fractions gazole, huile distillée, huile clarifiée peuvent être traitées directement en hydrotraitement dans la zone (12) (représentation de la figure 1), étant entendu qu'elles sont traitées séparément. Avantageusement, elles seront stockées séparément et traitées par campagne.

L'hydrogène est introduit dans la zone (12) d'hydrotraitement directement dans le réacteur (tel que sur la figure 1) mais il peut être introduit avec la charge à traiter. L'invention inclut cette possibilité.

30 Sur la canalisation (8) d'évacuation du résidu sous vide, un échangeur de chaleur est avantageusement disposé pour refroidir le résidu.

Après extraction, c'est-à-dire au niveau de la zone (9), il est disposé avantageusement un moyen pour la séparation du solvant de l'huile clarifiée. Ce moyen est de préférence un moyen de vaporisation. Il est avantageusement composé d'au moins un détendeur, un moyen de chauffage et un dispositif d'entraînement à la vapeur (strippeur).

35 Le solvant récupéré passe alors de préférence dans un échangeur de chaleur, un compresseur et un condenseur avant d'être recyclé pour l'extraction par une canalisation adéquate qui relie ledit moyen de séparation et la zone (9) d'extraction.

40 Dans un autre mode de réalisation, il est disposé au niveau de la zone (9) sous conditions supercritiques, un moyen de chauffage permettant de séparer le solvant et une canalisation pour recycler le solvant vers la zone (9).

Nous illustrons la présente invention en prenant comme exemple une huile ayant été déshydratée, dont l'analyse est la suivante :

45

50

55

Caracteristiques		Huile déshydratée
Densité à 15 °C		0,892
Couleur ASTM D1500		8 +
Point d'écoulement	°C	- 18
Viscosité à 40 °C*	cSt	102,11
Viscosité à 100 °C*	cSt	11,7
Indice de viscosité		102
Azote total	ppm	587
Souffre	% poids	0,63
Chlore	ppm	280
Carbone conradson	% poids	1,56

* La viscosité est exprimée en cSt (centistocke) et 1 cSt = 10⁻⁶ m²/s.

Suite du Tableau sur la page suivante

EP 0 708 174 A1

(suite)

Caracteristiques		Huile déshydratée
Centres sulfatées	% poids	0,9
Phosphore	ppm	530
Point d'éclair vase ouvert	°C	230
Indice de neutralisation	mg KOH/g	0,92
Métaux (total)	ppm	3 445
Ba	ppm	10
Ca	ppm	1 114
Mg	ppm	324
B	ppm	16
Zn	ppm	739
P	ppm	603
Fe	ppm	110
Cr	ppm	5
Al	ppm	20
Cu	ppm	18
Sn	ppm	1
Pb	ppm	319
V	ppm	1
Mo	ppm	3
Si	ppm	31
Na	ppm	129
Ni	ppm	1
Ti	ppm	1

L'eau enlevée à la distillation atmosphérique représente 4 % poids de la charge et de la fraction légère L 2,4 % poids.

L'huile déshydratée (93,6 % de la charge) est envoyée à l'unité de distillation sous vide : dans l'exemple choisi, nous avons regroupé les deux distillats des soutirages latéraux. Les distillats 1 + 2 correspondent à des points d'ébullition compris entre 280 °C et 565 °C. Les distillats 1 + 2 sont envoyés à l'unité d'hydrotraitement, le résidu sous vide est envoyé à l'unité de clarification au solvant (zone (9) d'extraction). L'analyse des produits issus de la distillation sous vide est dans notre exemple la suivante :

Caractéristiques		Coupe DSV (1 + 2)	Coupe RSV
Masse volumique 15°C		0,8768	0,9302
Couleur ASTM D1500		8	Noir
Point d'écoulement	°C	- 9	- 15
Viscosité à 40 °C*	cSt	49,39	959,5
Viscosité à 100°C*	cSt	7,12	55,96
Indice de viscosité		101	111
Azote total	ppm	180	1 535
Soufre	% poids	0,47	1,00
Chlore	ppm	45	830
Phosphore	ppm	15	1 740
Carbone conradson	% poids	0,08	5
Point d'éclair vase ouvert	°C	231	283
Cendres sulfatées	% poids	0,005	3
Sédiments	ppm	0,05	0,6

* 1cSt = 10⁻⁶m²/s;

Suite du Tableau sur la page suivante

EP 0 708 174 A1

(suite)

Caractéristiques		Coupe DSV (1 + 2)	Coupe RSV
Indice de neutralisation			
Acide total	mg KOH/g	0,14	
Acide fort	mg KOH/g	0	
Base	mg KOH/g	0,24	
Métaux (total)	ppm	≈ 11	11 444
Ba	ppm	< 1	30
Ca	ppm	< 1	3 711
Mg	ppm	< 1	1 077
B	ppm	< 1	51
Zn	ppm	< 1	2 462
P	ppm	6	1 995
Fe	ppm	< 1	365
Cr	ppm	< 1	15
Al	ppm	< 1	64
Cu	ppm	< 1	59
Sn	ppm	< 1	22
Pb	ppm	< 1	1 060
V	ppm	< 1	2
Mo	ppm	< 1	7
Si	ppm	3	95
Na	ppm	2	425
Ni	ppm	< 1	2
Ti	ppm	< 1	2

La coupe de fond (résidu sous vide) obtenue lors de la distillation sous vide est envoyée à l'unité d'extraction au solvant.

Les conditions opératoires appliquées lors de cette opération sont les suivantes :

Rapport total solvant huile :	8 /1
Hydrocarbure léger :	propane
Température tête d'extracteur :	85 °C
Température pied d'extracteur :	55 °C
Pression :	39 bar.

Après cette extraction, l'hydrocarbure léger est séparé du résidu par vaporisation. Le résidu obtenu est "fluxé" (mélangé avec de l'huile déshydratée ou avec un hydrocarbure abaisseur de viscosité) et peut être utilisé comme combustible ou utilisé comme liant dans les bitumes routiers.

L'huile clarifiée est séparée de l'hydrocarbure léger par vaporisation pour donner la coupe Bright Stock (B.S.).

Caractéristiques		RSV	B.S. clarifié au C3
Masse volumique 15°C		0,9302	0,895
Couleur ASTM D1500		Noir	8 +
Point d'écoulement	°C	- 15	- 9
Viscosité à 40 °C*	cSt	959,5	377
Viscosité à 100°C*	cSt	55,96	25,40
Viscosité à 150 °C	cSt		
Indice de viscosité		111	89

* 1cSt = 10⁻⁶m²/s;

Suite du Tableau sur la page suivante

EP 0 708 174 A1

(suite)

Caractéristiques		RSV	B.S. clarifié au C3
5	Azote total	ppm	1 535
	Soufre	% poids	375
	Chlore	ppm	1,00
	Phosphore	ppm	830
	Carbone conradson	% poids	20
10	Point d'éclair vase ouvert	°C	1 740
	Cendres sulfatées	% poids	5
	Sédiments	ppm	0,60
	Indice de neutralisation		283
	Acide total	mg KOH/g	332
15	Acide fort	mg KOH/g	3
	Base	mg KOH/g	< 0,005
	Métaux (total)	ppm	< 0,05
	Ba	ppm	0,3
	Ca	ppm	0,0
20	Mg	ppm	0,55
	B	ppm	11 444
	Zn	ppm	≈ 19
	P	ppm	< 1
	Fe	ppm	< 1
25	Cr	ppm	< 1
	Al	ppm	< 1
	Cu	ppm	< 1
	Sn	ppm	< 1
	Pb	ppm	6
30	V	ppm	< 1
	Mo	ppm	< 1
	Si	ppm	< 1
	Na	ppm	7
	Ni	ppm	95
35	Tl	ppm	425
		ppm	2
		ppm	< 1
		ppm	< 1
		ppm	< 1

Le mélange des distillats sous vide 1 + 2 et l'huile (Bright Stock) sont envoyés respectivement (séparément) à l'unité d'hydrotraitement sur un catalyseur contenant du sulfure de nickel, du sulfure de molybdène et un support alumine.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température :	300/280 °C
Pression partielle d'hydrogène :	50 bar
Temps de séjour :	1 heure
Recyclage d'hydrogène	380 Nm ³ /m ³ de charge.

Les qualités des produits obtenus à l'issue de cet hydrotraitement sont comparées à celles de charges respectives dans le tableau ci-dessous :

EP 0 708 174 A1

Caractéristiques		Coupe DSV (1 + 2)	Coupe DSV (1 + 2) hydrogénée	Coupe B. S.	Coupe B.S. hydrogénée
5	Masse volumique 15 °C	0,8768	0,872	0,895	0,893
	Couleur ASTM D1500	8 -	1 -	8 +	2,5
	Point d'écoulement °C	- 9	- 6	- 9	- 6
10	Viscosité à 40 °C*	cSt 49,39	47,39	377	373,48
	Viscosité à 100°C*	cSt 7,12	7,00	25,40	25,10
	Indice de viscosité	101	104	89	88
	Azote total ppm	180	65	375	217
	Soufre % poids	0,47	0,182	0,786	0,443
15	Chlore ppm	45	0	20	0
	Phosphore ppm	15	0	15	0
	Carbone % poids	0,08	0,014	0,60	0,39
	conradson				
20	Point d'éclair vase ouvert °C	231	220	332	309
	Indice de neutralisation				
	Acide total KOH/g mg	0,14	0,06	0,3	0,02
25	Acide fort KOH/g mg	0,0	0,0	0,0	0,0
	Base KOH/g mg	0,24	0,13	0,55	0,36
	Polycycliques aromatiques % poids		< 0,5		< 0,5
	Métaux (total) ppm	11	1	19	1
30	Ba ppm	0	0	0	0
	Ca ppm	0	0	1	0
	Mg ppm	0	0	0	0
	B ppm	0	0	1	0
	Zn ppm	0	0	1	0
35	P ppm	6	0	0	0
	Fe ppm	0	0	0	0
	Cr ppm	0	0	0	0
	Al ppm	0	0	0	0
40	Cu ppm	0	0	0	0
	Sn ppm	0	0	6	0
	Pb ppm	0	0	0	0
	V ppm	0	0	0	0
	Mo ppm	0	0	0	0
45	Si ppm	3	0	7	1
	Na ppm	2	1	3	0
	Ni ppm	0	0	0	0
	Tl ppm	0	0	0	0

* 1 cSt = 10⁻⁶ m²/s.

Les produits obtenus à l'issue de l'hydrotraitement se caractérisent par une diminution de la teneur en aromatiques lourds, une diminution importante de la teneur en soufre, et par une élimination totale du chlore et des métaux. L'indice de viscosité de ces bases d'huiles est maintenu ou amélioré, la stabilité en présence de chaleur ou de lumière est très bonne.

L'unité d'extraction est donc très bien adaptée pour traiter la coupe résidu sous vide et de plus elle nécessite un investissement divisé par 3 par rapport à l'investissement d'une installation de clarification de l'huile totale après dés-hydratation, puisque la capacité de l'unité est réduite au tiers environ de celle nécessitée dans l'art antérieur.

On a pu observer qu'une extraction de l'huile après déshydratation ne permet pas d'obtenir une aussi bonne qualité d'huile : les métaux contenus dans l'huile clarifiée sont en quantité supérieure à 300 ppm.

On peut alors avancer que l'extraction est d'autant meilleure que le milieu traité est concentré en métaux et en molécules lourdes.

Les molécules contenant les métaux (les impuretés) précipitent facilement dans le milieu solvant, la concentration élevée en métaux (additifs dégradés) permet d'avoir des micelles insolubles qui vont aller en grossissant au fur et à mesure de leur temps de séjour dans la colonne et par différence de densité tomber en fond d'extracteur.

La présente invention, qui a mis en évidence et exploité cet effet, permet de valoriser au maximum tous les produits contenus dans l'huile usagée collectée. Le rendement en produits valorisables est proche de 99 % par rapport à la quantité d'hydrocarbure contenu dans l'huile collectée. Il n'y a pas de produits liquides ou solides à incinérer comme c'est le cas dans tous les autres procédés. Le résidu sortant de l'extraction est lui-même valorisable.

Revendications

1. Procédé pour la purification des huiles usagées, comportant les étapes de déshydratation, de distillation sous vide, d'extraction au solvant et d'hydrotraitement, procédé caractérisé en ce que :

- . les huiles usagées déshydratées sont directement distillées sous vide pour produire un résidu et au moins une fraction d'huile distillée,
- . le résidu de distillation sous vide est soumis directement à ladite extraction de façon à obtenir une huile dite clarifiée et un résidu d'extraction,
- . la (les) fraction(s) d'huile distillée et l'huile clarifiée sont soumises à un traitement de stabilisation par hydrotraitement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les huiles usagées sont déshydratées par distillation atmosphérique à une température inférieure à 240 °C.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résidu de distillation sous vide présente un point d'ébullition initial compris entre 450 et 500°C.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la distillation sous vide produit une coupe dite gazole de point d'ébullition final compris entre 280 et 370 °C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction est effectuée au moyen d'au moins un hydrocarbure paraffinique contenant 3 à 6 atomes de carbone, à une température comprise entre 40 °C et la température critique de l'hydrocarbure, sous une pression suffisante pour maintenir l'hydrocarbure à l'état liquide, et avec un rapport volumique hydrocarbure/huile de 2 : 1 et 30 : 1.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction est effectuée avec du propane.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fraction issue de l'extraction contenant l'huile clarifiée contenant également du solvant est soumise à une vaporisation de façon à séparer le solvant qui est recyclé en extraction.

8. Procédé selon l'une des revendication 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant est séparé de l'huile clarifiée dans des conditions supercritiques et qu'il est recyclé en extraction sous une pression supercritique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résidu d'extraction est mélangé à un abaisseur de viscosité.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la (les) coupe(s) gazole est également soumise à un hydrotraitement.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrotraitement a lieu sous hydrogène, en présence d'un catalyseur ayant un support et contenant au moins un oxyde ou un sulfure d'au moins un métal du groupe VI et/ou d'au moins un métal du groupe VIII, à une température de 250-400 °C, une pression de

5 - 150 bar, une vitesse spatiale de $0,1-10h^{-1}$.

12. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 11, comportant :

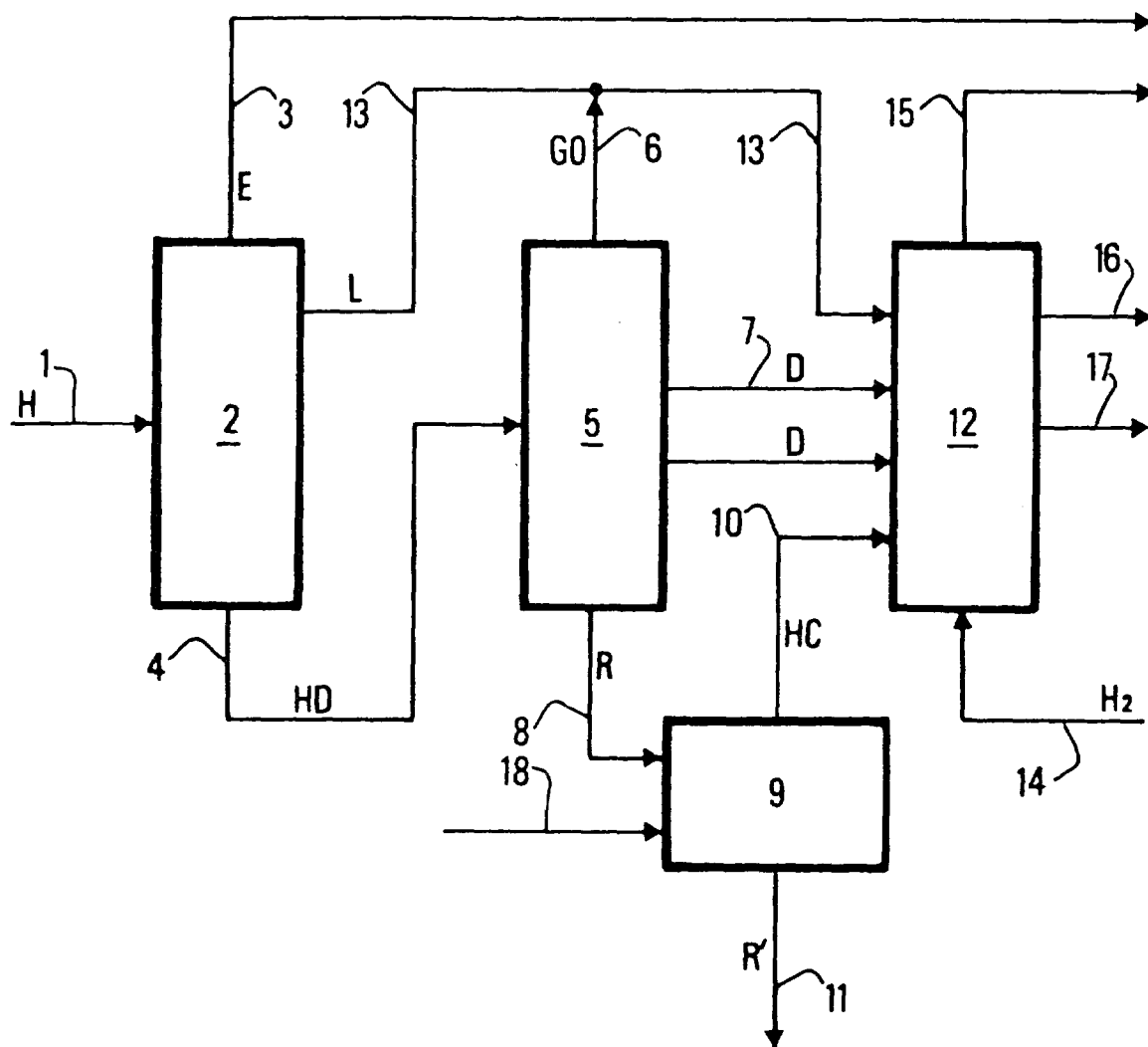
- 5 . une zone (2) de déshydratation munie d'une canalisation (1) d'introduction de la charge d'huile usagée, d'une canalisation (3) pour la sortie de l'eau et d'une canalisation (4) pour l'évacuation de l'huile déshydratée,
- . une zone (5) de distillation sous vide dans laquelle débouche la canalisation (4) et munie d'au moins une canalisation (7) pour l'évacuation de la (des) fraction(s) d'huile distillée, et d'au moins une canalisation (8)
- 10 pour l'évacuation du résidu sous vide,
- . une zone (12) d'hydrotraitement munie d'au moins une canalisation (7, 10, 13) pour l'introduction de la coupe à traiter, d'au moins une canalisation pour l'évacuation de la coupe traitée (16, 17), d'au moins une canalisation (14) pour amener l'hydrogène, et d'au moins une canalisation (15) pour la sortie des gaz,
- 15 . une zone (9) d'extraction au solvant,

ladite installation étant caractérisée en ce que :

- 20 . une canalisation (4) évacue de la zone (2) de déshydratation l'huile déshydratée et l'amène directement dans la zone (5) de distillation sous vide,
- . la zone d'extraction (9) est munie d'une canalisation (18) pour l'introduction du solvant, d'une canalisation (8) pour amener directement le résidu de la zone (5) de distillation sous vide à la zone (9), d'une canalisation (11)
- 25 pour l'évacuation du résidu d'extraction et d'une canalisation (10) pour la sortie de l'huile clarifiée.

13. Installation selon la revendication 12 caractérisée en ce que la zone 2 de déshydratation par distillation est munie d'une canalisation (13) pour la sortie de la fraction légère contenant l'essence et qu'une canalisation (6) évacue de la zone (5) de distillation sous vide la coupe gazole.

14. Installation selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que, au niveau de la zone (9), est disposé un moyen pour la séparation du solvant de l'huile clarifiée, et une canalisation de recyclage du solvant relie ledit moyen de séparation et la zone (9) d'extraction.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2302

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 414 549 (SNAMPROGETTI) * le document en entier * ---	1-14	C10M175/00
A	FR-A-2 353 631 (VACSOL) * revendication 1; figure 1 * ---	1,2,7, 12-14	
D,A	FR-A-2 301 592 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * page 2, ligne 3 - ligne 12 * * page 3, ligne 3 - ligne 19 * ---		
A	US-A-3 723 295 (R.F KRESS) * revendication 1; figure 1 * ---		
A	GB-A-2 257 156 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * revendication 1 * ---		
A	EP-A-0 055 492 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) * page 2, ligne 15 - ligne 30; revendications 1,5,6 * -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C10M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 Décembre 1995	Examineur Hilgenga, K
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)