



(11)

EP 2 585 567 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.01.2022 Bulletin 2022/02

(21) Numéro de dépôt: **11738003.0**

(22) Date de dépôt: **22.06.2011**

(51) Int Cl.:
C10M 175/00 (2006.01) **C10M 175/02** (2006.01)
C10G 31/09 (2006.01) **C10G 31/10** (2006.01)
C10G 53/02 (2006.01) **C11B 3/00** (2006.01)
C10G 19/02 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2011/051434

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/161378 (29.12.2011 Gazette 2011/52)

(54) **PROCÉDÉ DE PURIFICATION D'UNE CHARGE HYDROCARBONÉE**

VERFAHREN ZUR REINIGUNG EINES ROHSTOFFES AUF KOHLENWASSERSTOFFBASIS
PROCESS FOR PURIFYING A HYDROCARBON-BASED FEEDSTOCK

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **22.06.2010 FR 1054962**

(43) Date de publication de la demande:
01.05.2013 Bulletin 2013/18

(73) Titulaire: **Société de conception d'équipements
pour
l'environnement et l'industrie
97420 Le Port (FR)**

(72) Inventeurs:
• **MIGNARD, Samuel
86100 Chatelleraut (FR)**
• **BORN, Maurice
92000 Nanterre (FR)**

• **RIO, Dominique
97419 La Possession (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix
62, rue de Bonnel
69448 Lyon Cedex 03 (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 279 722 WO-A1-00/40679
WO-A1-94/21761 FR-A1- 2 735 785
FR-A1- 2 790 479 US-A- 4 097 369

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la demande
et ne figurant pas dans le présent fascicule.

EP 2 585 567 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de purification d'une charge hydrocarbonée comprenant des composés polluants, indésirables ou nécessitant d'être éliminés, notamment en vue de permettre l'utilisation de la charge hydrocarbonée ainsi purifiée. L'invention concerne également le traitement de cette charge au moyen d'un agent de transformation.

[0002] En particulier, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour le traitement des huiles usées, telles que les huiles de moteur, des huiles hydrauliques, des huiles d'engrenages ou des huiles industrielles ainsi que leurs mélanges, notamment pour les régénérer en une base lubrifiante de qualité commerciale identique au produit d'origine en vue d'une nouvelle utilisation. Ce type de traitement peut être désigné par l'expression "re-raffinage ou régénération des huiles usées". Le domaine de l'invention est donc celui de la régénération des charges hydrocarbonées, telles que les huiles usées ou usagées telles que des huiles de moteur, des huiles hydrauliques, des huiles d'engrenages ou des huiles industrielles ainsi que leurs mélanges.

[0003] Une huile correspond, classiquement à un mélange d'hydrocarbures comprenant également différents additifs renforçant les propriétés intrinsèques de cette huile ou apportant des propriétés supplémentaires en vue d'une utilisation spécifique. Parmi les additifs communément utilisés dans les huiles, en particulier dans les huiles de moteur, on peut citer :

- des additifs antioxydants ayant pour fonction de ralentir les phénomènes d'oxydation de l'huile et d'ainsi allonger sa durée de vie ;
- des additifs détergents ayant pour fonction de maintenir propres les pièces destinées à être en contact avec l'huile ;
- des additifs dispersants, par exemple des alkyl-succimides, qui servent à la mise en suspension dans l'huile des impuretés solides présentes au sein de l'huile de moteur telles que les suies, les poussières, les métaux d'usure ;
- des additifs anti-usure contribuant à former un film protecteur sur les surfaces des pièces en contact avec ladite huile, par exemple des composés organo-métalliques comme des alkyl-dithio-phosphates de zinc ;
- des additifs antirouille, des détergents par exemple des sulfonates ou des phénolates, des additifs améliorant l'indice de viscosité ou encore des additifs anti-mousse, etc.

[0004] Lors de leur utilisation, les huiles sont soumises à des contraintes qui vont engendrer leur dégradation conduisant à une augmentation du taux d'éléments contaminants desdites huiles, ces éléments contaminants pouvant provenir d'une dégradation des additifs susmentionnés, tels que les additifs antioxydants, les agents anti-usure ; ou bien de polluants externes, tels que des poussières ; ou bien des métaux d'usure émanant, par exemple, des pièces avec lesquelles l'huile est en contact lors de son utilisation ; ou bien encore de fractions de carburant (gazole ou essence) plus ou moins oxydées ou craquées thermiquement et qui peuvent être sous formes liquide ou solide notamment de suies ; ou bien encore des contaminants liés au stockage des huiles usagées dans lesquelles sont parfois présentes des substances constituant des fractions légères qui sont généralement de l'eau, ou des solvants chlorés ou pétroliers.

[0005] Il s'ensuit une huile polluée et présentant une coloration plus forte que l'huile initiale propre, d'où l'appellation d'huiles noires dans le domaine des huiles usées, en particulier du fait de la présence de produits d'oxydation ou de craquage du carburant. Pour pouvoir être réutilisable, l'huile doit être débarrassée de ces éléments contaminants et, pour ce faire, est amenée à subir des opérations de dépollution généralement similaires à celles du raffinage, telles que :

- un traitement primaire destiné à éliminer l'eau et/ou les éléments solides en suspension dans l'huile usée, ce traitement étant classiquement réalisé par filtration sommaire et/ou par décantation ;
- des opérations de séparation des composés polluants dissous dans l'huile usée, par exemple par distillation, conduisant à une fraction valorisable plus ou moins colorée et proche de l'huile de base recherchée ;
- des opérations de finition, essentiellement pour obtenir une huile décolorée, par exemple, par adsorption desdites huiles sur des terres activées décolorantes ou encore par hydrogénation catalytique.

[0006] Ces procédés de raffinage ont remplacé les procédés plus anciens mettant en œuvre de l'acide sulfurique et qui avaient pour inconvénient majeur de produire des quantités importantes et pouvant être de l'ordre de 20% de boues acides extrêmement polluantes. De tels procédés sont par exemple décrits dans le brevet US-4101414.

[0007] Par ailleurs, d'autres moyens de séparation ont été étudiés pour se substituer à la distillation ; en particulier la filtration d'une huile usée qui peut être réalisée par filtration tangentielle. Une telle filtration tangentielle consiste généralement à faire passer l'huile tangentiellement à la surface du filtre. L'huile traverse le filtre grâce à la pression qu'elle exerce sur ce dernier, tandis que les éléments indésirables colloïdaux ou solides présents dans l'huile usée restent majoritairement dans le flux tangentiel de circulation, causant ainsi un moindre colmatage du filtre que celui qui serait obtenu si l'huile était filtrée par filtration frontale. Toutefois, compte tenu de la viscosité importante des huiles, le débit de passage de l'huile à travers la porosité du filtre s'en trouve amoindri par rapport à des liquides dont la viscosité est proche ou identique à celle de l'eau, ce qui nuit au rendement de filtration. Pour palier cet inconvénient, on peut augmenter

la température du liquide visqueux, tel qu'une huile, et faire passer sur un filtre d'ultrafiltration de type minéral le liquide à traiter, et ce à une température pouvant aller jusqu'à 350°C. Toutefois, ce type de procédé présente des inconvénients comme une température de fonctionnement très élevée qui nécessite des précautions en raison des risques d'inflammabilité du produit à traiter ; des contraintes mécaniques appliquées sur les membranes céramiques, ces contraintes étant provoquées par la dilation différentielle du matériau constitutif des membranes du fait de la différence de température induite par le chauffage au cours de la filtration. De plus l'oxydation de l'huile usagée peut en modifier la composition et la rendre plus visqueuse.

[0008] Une autre solution peut consister à ajouter, à l'huile à traiter, un adjuvant qui va permettre de diminuer la viscosité du liquide à filtrer. Cet adjuvant peut être un solvant organique liquide tel que le propane, l'hexane, l'heptane ou tout autre solvant organique miscible dans l'huile. On peut également utiliser un fluide à l'état supercritique, tel que le dioxyde de carbone à l'état supercritique, comme décrit dans la demande de brevet internationale WO-00/52118. Toutefois, ces méthodes peuvent conduire à un important passage d'éléments indésirables dans le filtrat à travers le filtre, ce qui est à éviter.

[0009] On connaît par ailleurs d'autres méthodes de traitement d'huiles usagées.

[0010] La demande de brevet internationale WO-94/021761 décrit un procédé de régénération d'huiles lubrifiantes usagées au cours duquel les huiles usagées sont filtrées de manière à éliminer les particules solides qu'elles peuvent contenir. Puis, ces huiles sont chauffées et on y ajoute une base forte avant d'en extraire des impuretés, en particulier des métaux. Ce procédé a pour but d'améliorer le rendement à l'échelle industrielle comparativement à une mise en œuvre au laboratoire. Ce procédé vise également l'amélioration de rendement comparativement au procédé traditionnel de distillation.

[0011] Néanmoins, ce procédé a pour inconvénient d'introduire une base dans une charge non dépolluée ; le traitement chimique ne peut donc pas être total sans consommer d'importante quantité de base et générer d'importantes quantités de déchets.

[0012] La demande de brevet EP-1712608 décrit un procédé pour la régénération d'huiles minérales usagées pour obtenir des bases lubrifiantes. Ce procédé comprend la démétallisation de l'huile au moyen d'un traitement par un sel d'ammonium, puis une double distillation en présence d'hydroxydes alcalins de l'huile démétallisée. Ce procédé peut être mis en œuvre à des températures modérées afin de préserver les installations utilisées.

[0013] Ce procédé, essentiellement chimique, nécessite une maîtrise très complexe des réactions avec les sels d'ammonium ; la mise en œuvre industrielle d'un tel procédé reste très problématique.

[0014] Ces procédés connus ne sont donc pas satisfaisants.

[0015] Ainsi, l'invention propose un procédé de purification d'une charge hydrocarbonée comprenant des additifs, des produits de dégradation, des contaminants ou tous composés polluants ou nécessitant d'être éliminés, notamment en vue de permettre l'utilisation de la charge hydrocarbonée ainsi purifiée. Le procédé selon l'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des méthodes connues.

[0016] En particulier, le procédé selon l'invention permet une diminution significative du passage d'éléments contaminants à travers le filtre lors du traitement par filtration d'une huile usagée, quel que soit le mode de filtration mis en œuvre.

[0017] Le procédé selon l'invention permet également de purifier des huiles usagées et d'ainsi permettre leur réutilisation notamment comme base lubrifiante.

[0018] De plus, la facilité de mise en œuvre du procédé selon l'invention permet de pouvoir purifier des quantités de charges hydrocarbonées, notamment d'huiles usagées, en des lieux ne permettant pas la mise en œuvre de procédés connus nécessitant l'installation d'équipements volumineux et coûteux, en particulier en des territoires isolés ou éloignés ; ces volumes modérés de charges hydrocarbonées à purifier ne pouvant dès lors pas être purifiés faute de pouvoir être transportés aisément. L'intérêt économique et environnemental du procédé selon l'invention constitue donc un avantage supplémentaire.

[0019] Par ailleurs, le procédé selon l'invention s'adapte aisément à la taille des gisements d'huile usagée à purifier. Il est particulièrement avantageux en termes d'investissement en matériel par rapport aux procédés utilisant la distillation sous pression réduite suivie d'un traitement sous forte pression d'hydrogène, tout en étant non polluant par rapport aux procédés connus mettant en œuvre l'acide sulfurique concentré. De plus, il est non destructif des molécules d'huile de base et évite la transformation chimique de la charge du fait que les molécules composant l'huile de base ne sont pas transformées thermiquement ou par oxydation.

[0020] Il est en outre en tous points conforme avec l'objectif visant la protection de l'environnement puisqu'il permet à la fois de recycler des huiles usagées en huiles de base pures, sans pour autant générer de résidu polluant à éliminer puisque valorisé par ailleurs sous la forme de bitumes routiers. En effet, le procédé selon l'invention conduit directement, sans recourir à aucun traitement de finition à l'acide ou à l'hydrogène, à des huiles de base de qualité comparable à celle obtenue au moyen des procédés classiques de raffinage ainsi qu'à du bitume routier de qualité technique supérieure au bitume issu du pétrole car contenant la plus grande partie des polymères de synthèse des huiles lubrifiantes.

[0021] Un premier aspect de l'invention concerne donc un procédé de purification d'une charge hydrocarbonée, comprenant un ou plusieurs composés à éliminer, qui comprend les étapes successives:

- a) d'extraire des composés légers présents au sein de la charge ;
- b) de filtrer les composés à éliminer, en présence d'un fluide à l'état supercritique ;
- c) de traiter la charge au moyen d'un agent de saponification ;
- d) de séparer par distillation la charge hydrocarbonée purifiée.

[0022] Pour le procédé selon l'invention, la charge hydrocarbonée est généralement une charge comprenant un ou plusieurs hydrocarbures et éventuellement un ou plusieurs composés comprenant des atomes de carbone, d'hydrogène et qui peuvent également comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

[0023] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la charge hydrocarbonée est une huile minérale ou d'origine minérale ou une huile de synthèse ou d'origine synthétique issue de la pétrochimie. Comme huile minérale ou d'origine minérale, on peut citer les huiles minérales issues de la distillation fractionnée du pétrole brut qui, correctement additivées deviennent les huiles industrielles, les huiles d'engrenages, les huiles hydrauliques ou les huiles de moteur

[0024] Comme huile de synthèse, on peut citer les polyisobutènes, les poly- α -oléfines, les bases lubrifiantes hydro-traitées ou hydroisomérisées, les PIO ou *poly internal* oléfines.

[0025] Selon un autre aspect de l'invention, la charge hydrocarbonée est sous forme liquide dans les conditions de mise en œuvre du procédé.

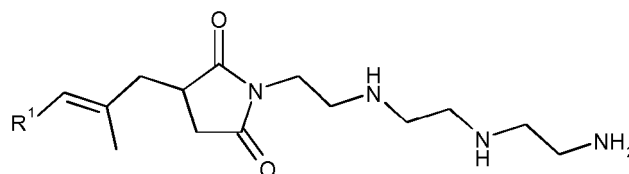
[0026] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le ou les composés à éliminer sont :

- des additifs initialement présents dans la charge non usée ou usagée, notamment des additifs dispersants, des additifs détergents, des additifs anti-usure, des polymères ; et pouvant avoir été dégradés en tout ou partie ;
- des éléments initialement non-compris dans la charge, notamment de l'eau, des poussières, des suies, des éléments métalliques provenant par exemple de l'usure des pièces avec lesquelles la charge est en contact lors de son utilisation.

[0027] Les additifs dispersants peuvent être des composés organiques comprenant une partie polaire et une partie lipophile et pouvant permettre la suspension au sein de la charge hydrocarbonée d'éléments solides ou colloïdaux tels que des poussières, des suies, des métaux d'usure, des résidus solides ou colloïdaux d'oxydation. Ces additifs dispersant permettent en général d'empêcher ces éléments solides ou colloïdaux de s'agglomérer et éviter ainsi la formation de dépôts au sein de la charge

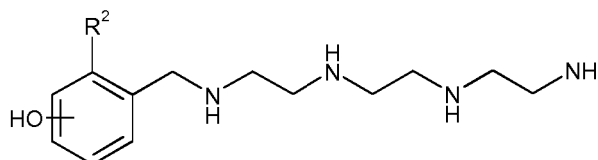
[0028] Ces additifs dispersants constituent l'obstacle chimique majeur empêchant le démontage du lubrifiant usagé.

[0029] Les additifs dispersants peuvent par exemple être des composés alkénylsuccinimides, notamment de formule (1) :



(1)

dans laquelle R¹ représente un groupe hydrocarboné, ou bien des composés de type "base de Mannich", notamment de formule (2) :



(2)

dans laquelle R² représente un groupe alkyle.

[0030] Selon un aspect du procédé selon l'invention, l'extraction des composés légers présents au sein de la charge a pour principal but l'élimination de carburants ou d'eau. L'élimination de l'eau est particulièrement avantageuse lorsqu'une membrane de filtration en céramique est mise en œuvre.

[0031] De manière avantageuse, l'étape d'extraction est réalisée sous vide ou à pression réduite, de préférence dans les conditions habituelles d'extraction sous vide.

[0032] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, l'étape d'extraction est réalisée à une pression habituelle pour l'homme du métier, en particulier à une pression inférieure à 0,08bar, par exemple inférieure à 0,05bar, voire inférieure à 0,03bar.

[0033] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, l'étape d'extraction est réalisée à une température habituelle pour l'homme du métier, en particulier à une température allant de 100 à 250°C, par exemple à environ 150°C.

[0034] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration concerne la majorité des composés à éliminer, de préférence 80% voire 90% ou plus des composés à éliminer sont filtrés.

[0035] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration des composés est réalisée au moyen d'un filtre qui peut être une membrane à base de métaux ou d'alliages métalliques tels que l'acier, par exemple l'acier inoxydable, ou le nickel ; d'oxydes tels que des oxydes choisis parmi Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 .

[0036] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le filtre permet de retenir des composés ou des particules dont la taille moyenne, c'est-à-dire le diamètre moyen de particules, va de 1nm à 10 μ m, de manière préférée de 2nm à 1 μ m et de manière plus préférée de 2nm à 0,1 μ m.

[0037] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration est une filtration frontale ou une filtration tangentielle, en particulier une filtration tangentielle monophasique.

[0038] Selon la présente invention, le flux de charge rencontre ou traverse le filtre de manière perpendiculaire lorsque la filtration est frontale ou bien s'écoule parallèlement à la surface du filtre lorsque la filtration est tangentielle.

[0039] De manière avantageuse, la filtration est assistée ou réalisée en présence d'un fluide à l'état supercritique. Le fluide à l'état supercritique peut être choisi parmi CO_2 , N_2O , SF_6 , des alcanes tels que le méthane, l'éthane, le propane ou l'hexane. De préférence, le fluide à l'état supercritique est le CO_2 .

[0040] Le fluide à l'état supercritique peut être présent en une quantité allant de 2 à 60% en masse de charge hydrocarbonée à purifier, de manière préférée en une quantité allant de 8 à 30%, de manière plus préférée allant d'environ 12 à 25%, de manière encore plus préférée en une quantité d'environ 15% à 20%, notamment lorsque ce fluide est du CO_2 .

[0041] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration est réalisée à une température allant de 50 à 450°C, de manière préférée allant de 60 à 200°C, de manière plus préférée allant de 100 à 180°C, de manière encore plus préférée d'environ 150°C.

[0042] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration est réalisée à une pression allant de 50 à 350 bars, de manière préférée allant de 100 à 250 bars, de manière plus préférée allant de 120 à 180 bars, de manière encore plus préférée d'environ 150 bars.

[0043] Lors de l'étape de filtration, la membrane ou filtre retient toutes les particules ou composés présentant un diamètre supérieure à la taille moyenne de mailles dudit filtre et ainsi permettre d'isoler un filtrat débarrassé de ces composés ou particules, voire des molécules de taille plus réduite qui peuvent être retenues par effet de polarisation de la couche.

[0044] De manière générale, l'action du fluide à l'état supercritique peut être mise en œuvre avant, simultanément ou postérieurement à l'étape de filtration.

[0045] Au sein du procédé selon l'invention, le fluide à l'état supercritique permet généralement de diminuer la viscosité de la charge hydrocarbonée à traiter et ainsi permettre ou faciliter sa filtration. Ainsi, un abaissement de la viscosité d'un facteur de 4 à 5 est envisageable.

[0046] Généralement, la dissolution du fluide supercritique dans la charge hydrocarbonée conduit à une augmentation de son volume. Cette augmentation peut être d'un facteur allant de 1,01 à 3, en particulier un facteur d'environ 1,15.

[0047] La filtration tangentielle monophasique au sein du procédé selon l'invention permet notamment de retenir les métaux ou les suies qui seraient encore présents dans la charge hydrocarbonée, notamment dans de l'huile usagée, après une étape initiale d'extraction. A l'issue de cette filtration tangentielle monophasique, la charge hydrocarbonée peut être soumise à une filtration biphasique assistée par un fluide supercritique et permettant de séparer un résidu, très visqueux ou solide, d'un liquide purifié et de forte viscosité, en générale supérieure ou égale à 1 000cSt mesurée à 40°C, de préférence supérieure ou égale à 1 500cSt mesurée à 40°C.

[0048] Dans le cas du CO_2 à l'état supercritique, on constate qu'il se comporte comme un solvant et se trouve généralement totalement dissous dans l'ensemble de la charge hydrocarbonée. Le procédé est alors en régime monophasique.

[0049] En fin de concentration, on augmente la quantité de CO_2 pour fluidifier le rétentat qui est devenu très visqueux. Dans le cas où le CO_2 n'est plus dissous que dans une partie de la charge, le procédé est en régime diphasique.

[0050] On peut ainsi de manière surprenante séparer une phase solide ou quasi-solide, dite sèche, d'une phase exclusivement liquide et huileuse lors de la purification d'une huile usagée. La phase solide séparée est par exemple de type bitumineux qui est alors concentré d'un facteur de 10 à 100, de préférence d'un facteur de 20 à 60. Généralement, la majorité ou la totalité des composés à éliminer ou indésirables au sein de l'huile à purifier se retrouve concentrée au sein de ce résidu ou phase solide. On obtient alors le plus souvent un résidu physiquement et chimiquement inerte qui

peut servir au surfacage de routes ou bien comme matériau de jointolement par exemple.

[0051] Après filtration, le résidu et le liquide peuvent être soumis à une détente permettant de séparer le fluide super-critique, en particulier le CO₂, en vue de son recyclage.

[0052] L'utilisation du CO₂ comme fluide supercritique au sein du procédé selon l'invention, permet d'en améliorer grandement la sécurité, notamment en réduisant les risques d'incendie liés aux procédés classiques de raffinage d'huiles usagées.

[0053] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou bien de manière discontinue, c'est-à-dire par lots ou batchs.

[0054] Lors de l'étape finale de distillation de la charge hydrocarbonée permettant d'en séparer les composés transformés, de manière à les rendre non-distillables, le rendement est généralement de l'ordre de rendement 80 à 85%, l'enthalpie de vaporisation d'environ 300kJ/kg d'huile, la chaleur sensible d'environ 2kJ/kg d'huile/K.

[0055] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la filtration peut être précédée par l'addition d'un agent d'aggrégation. De manière préférée, un tel agent d'aggrégation est de type bitume. Il est alors généralement ajouté en une quantité allant de 0,1 à 10% en masse de charge hydrocarbonée de départ, de préférence en une quantité allant de 0,5 à 2% en masse de charge hydrocarbonée de départ, en particulier en une quantité de 1% en masse de charge hydrocarbonée de départ.

[0056] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le traitement de la charge au moyen d'un agent de saponification est réalisé au moyen d'un dérivé hydroxyde de métal ou de métal alcalino-terreux utilisé seul ou en mélange, par exemple NaOH ou KOH, qui peut être mis en œuvre en solution aqueuse, par exemple à environ 50% en masse.

[0057] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le traitement de la charge au moyen d'un agent de transformation est réalisé à pression atmosphérique ou à des pressions supérieures. En particulier, le traitement de la charge au moyen d'un agent de transformation est réalisé à une pression allant de 1 à 10 bars ou bien allant de 2 à 5 bars. Conduire cette étape de traitement à pression atmosphérique est avantageux.

[0058] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le traitement de la charge au moyen d'un agent de transformation est réalisé à une température allant de 30 à 350°C, de manière préférée allant de 50 à 200°C de manière encore plus préférée d'environ 95 à 100°C.

[0059] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, le traitement de la charge au moyen d'un agent de transformation est réalisé sous agitation, de préférence sous forte agitation, voire très forte agitation.

[0060] De manière avantageuse, lors de l'étape de séparation des composés à éliminer de la charge hydrocarbonée purifiée, la séparation est facilitée par la transformation de ces composés au moyen ou par action de l'agent de transformation. Cette étape finale est donc avantageusement mise en œuvre à la suite de l'étape de traitement par un agent de transformation.

[0061] L'étape de séparation est mise en œuvre par distillation de la charge hydrocarbonée permettant d'en séparer les composés transformés, entre les fractions distillables et les fractions rendues non-distillables.

[0062] Selon un autre aspect du procédé selon l'invention, la distillation est une distillation sous vide, par exemple une distillation sous vide à film tombant ou une distillation sous pression réduite en couche mince. Lors de la mise en œuvre d'une distillation à film tombant, les paramètres de début de distillation sont avantageusement d'environ 19mbar pour la pression, d'environ 240°C pour la température du milieu et d'environ 50°C pour la température en tête de colonne. En fin de distillation, ces paramètres sont généralement d'environ 19mbar pour la pression, d'environ 375°C, tendant vers 400°C, pour la température du milieu et d'environ 375°C pour la température en tête de colonne.

[0063] Les caractéristiques particulières ou préférées du procédé selon l'invention peuvent être combinées les unes aux autres de manières à définir des variantes du procédé selon l'invention. En particulier les combinaisons spécifiques des caractéristiques préférées définissent des variantes préférées du procédé selon l'invention.

[0064] Ainsi, une des variantes préférées de l'invention est un procédé de purification d'une huile usagée, comprenant un ou plusieurs composés à éliminer, qui comprend les étapes, en particulier successives :

- a) d'extraire des composés légers présents au sein de la charge ;
- b) de filtrer les composés à éliminer de manière tangentielle en présence d'un fluide à l'état supercritique ;
- c) de traiter l'huile au moyen d'un agent de soude en solution aqueuse ;
- d) de séparer les composés transformés par distillation de la charge hydrocarbonée.

[0065] Une variante encore plus préférée de l'invention est un procédé de purification d'une huile usagée, comprenant les étapes, en particulier successives :

- a) d'extraire, par distillation sous vide ou sous pression réduite, des composés légers présents au sein de la charge ;
- b) de filtrer les composés à éliminer de manière tangentielle en présence d'environ 15% en masse de charge hydrocarbonée de CO₂ à l'état supercritique ;
- c) de traiter l'huile ou la charge hydrocarbonée au moyen de soude en solution aqueuse à environ 50% en masse ;

d) de séparer les composés transformés, par distillation sous pression réduite de la charge hydrocarbonée.

[0066] Par ailleurs le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre au sein d'une installation comprenant au moins :

- une première unité, par exemple une cuve, dans laquelle est placée la charge hydrocarbonée à purifier ;
- une unité de filtration reliée à la première unité ; et
- une unité de collecte du rétentat et une unité de collecte du filtrat reliées toutes deux à l'unité de filtration.

[0067] Un mode de réalisation schématique du procédé selon l'invention est illustré par la figure 1 qui représente une vue en coupe schématique d'un exemple d'installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Exemple :

[0068] Un mode de réalisation plus détaillé du procédé selon l'invention est illustré par la figure 2 qui représente une vue en coupe schématique d'un exemple d'installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

[0069] L'huile usagée (HU) est issue de la vidange d'une huile neuve de type huile moteurs turbo diesel de poids lourds de grade SAE 10W-40 de performance ACEA E7 ayant fonctionné 60 000km dans un camion de marque RVI ; ce type d'huile usagée a été choisi pour sa sévérité lors du traitement de régénération (forte additivation et présence d'une forte quantité de composés issus de la dégradation du gazole, voir tableau 1) ;

[0070] L'huile (HU) est portée à température de 150°C dans l'échangeur (e1), puis introduite dans l'extracteur (2) sous un vide partiel de 20mmHg.

[0071] L'eau (E) extraite en tête est dirigée vers (s1), le fond de colonne est introduit dans l'extracteur (3). Les fractions volatiles (FV) qui sont des carburants sont extraits en tête de colonne et sont dirigés vers (s2) ; HU, débarrassée de ses fractions volatiles (HU-E-FV) est dirigée vers l'installation de mélange (1).

[0072] Préalablement, l'additif (A) est chauffé à 150°C ; il est introduit dans HU-E-FV dans une installation de mélange (1) ; l'additif (A) est un agent d'agrégation de type bitume introduit à environ 1% en masse. Le mélange (HU-E-FV+A) est porté à température de 150°C dans l'échangeur (e2).

[0073] Le fluide (C) stocké en (s3) est du CO₂ ; il est porté 150°C et 150 bars ce qui correspond à un état supercritique ; il est introduit au taux de 20% en masse dans (f1) en même temps que l'huile usagée (HU-E-FV+A).

[0074] L'huile usagée (HU-E-FV+A) est introduite dans une première boucle de filtration tangentielle (f1) ; la pression transmembranaire de 4 bars permet le passage de l'huile à travers la membrane.

[0075] Le rétentat (R1) est introduit dans une deuxième boucle (f2).

[0076] Le filtrat (F+C) est dirigé vers le séparateur (c1), (C) est recyclé vers (s3), le filtrat séparé (F) est dirigé vers l'échangeur (e3).

[0077] Le rétentat (R2) est introduit dans une troisième boucle (f3).

[0078] Le filtrat (F+C) est dirigé vers le séparateur (c2), (C) est recyclé vers (s3), (F) est dirigé vers l'échangeur (e3).

[0079] Le rétentat (R3) est dirigé vers le pool bitume (PB).

[0080] Le filtrat (F+C) est dirigé vers le séparateur (c3), (C) est recyclé vers (s3), (F) est dirigé vers l'échangeur (e3).

[0081] (F) est porté à une température d'environ 100°C, puis introduit dans l'installation de saponification (4). La solution (S) est composée de 5% en masse d'eau et de 5% en masse de soude de pureté égale à 98.5% ; (S) est introduite à 10% en masse au sein de l'installation de saponification (4) avec (F) où elle est maintenue à une température de reflux de 95 à 100°C pendant plusieurs heures (4 à 7 heures) sous très forte agitation.

[0082] Le mélange (F+S) après réaction est dirigé vers l'échangeur (e4) où il est porté à 250°C

[0083] Le mélange (F+S) est introduit dans l'installation de distillation (5) ; en début de distillation, la pression est de 19 mm de Hg avec une température de fond de ballon de 240°C et une température en tête de colonne de 50°C ; la température finale en tête est de 375°C sous 19mm de Hg, la température de fond de ballon n'excède pas 400°C. En tête de colonne, on récupère l'eau de la solution de soude (S), puis l'huile de base (HB) avec un rendement de 84%. L'enthalpie de vaporisation a été calculée à 300kJ/kg d'huile et la chaleur sensible Cp est de 2kJ/kg/K.

[0084] Le résidu de distillation (R4) est dirigé vers le pool bitume (PB) (voir tableau 1 pour la teneur en métaux).

[0085] L'huile de base (HB) extraite en tête est dirigée vers le stockage ; la réduction des polluants est totale (voir tableau 1) ; des traces de silicium sont à imputer à l'utilisation de la pâte silicone servant à l'étanchéité de la verrerie ; le phosphore qui était le marqueur le plus difficile à réduire a disparu.

[0086] Le sodium introduit par la soude en excès n'apporte pas de pollution.

[0087] Les teneurs en métaux ont été analysées par spectrométrie d'adsorption atomique (ASTM D5185) ; les viscosités ont été mesurées par la norme NF EN ISO 3104 ; les teneurs en azote ont été mesurées par chimiluminescence (ASTM D 4629).

EP 2 585 567 B1

Tableau 1 : réduction des marqueurs de polluants à chaque étape

		référence3 huile neuve	huile usagée	filtrat	réduction de la pollution (%)	filtrat saponifié	fraction distillée	réduction de la pollution (%)
5			58	31	46,55	31		100,00
		6800	6800	5900	13,24	5900	1760	70,17
10								
	Ba	0	0	0		0	0	NA
	Ca	3084	2826	99	96,50	99	1	98,99
	Mg	60	54	5	90,74	5	0	100,00
15	B	0	71	29	59,15	29	0	100,00
	Zn	997	650	162	75,08	162	0	100,00
	P	797	595	314	47,23	314	0	100,00
20	Fe	0	139	15	89,21	15	0	100,00
	Cr	0	3	1	66,67	1	0	100,00
	Al	0	11	1	90,91	1	0	100,00
	Cu	0	14	19		19	0	100,00
25	Sn	0	1	0	100,00	0	0	NA
	Pb	0	6	4	33,33	4	0	100,00
	V	0	0	0		0	0	NA
30	Mo	0	113	6	94,69	6	0	100,00
	Si	5	9	3	66,67	3	28	<i>pollution externe non significative</i>
35	Na	0	11	3	72,73	25003	2	99,99%
	Ni	0	0	2		2	0	100,00%
	Ti	0	0	0		0	0	NA
	Ag	0	0	0		0	0	NA
40	total métaux	4943	4503	663	85,28	663	3	99,55
	azote	750	707	481	31,97	481	2	99,58
	viscosité à 40°C	86					34,4	
45	viscosité à 100°C	13,46					6,24	
	indice de viscosité	159					132	
	test de corrosion à la lame de cuivre 3h- 150°C						1b	
50	test de corrosion à la lame de cuivre 3h- 121°C						1b	
	Carbone Conradson						0,07	
55	Pyrène CL (ppm)						27	

EP 2 585 567 B1

(suite)

	référence3 huile neuve	huile usagée	filtrat	réduction de la pollution (%)	filtrat saponifié	fraction distillée	réduction de la pollution (%)
5	Benzo-ghi-pérylène CL (302nm) (ppm)					<101	
10	Coronène CL (302nm) (ppm)					<24	
	Carbones(moyenne) (% en masse)					88,85	
15	Hydrogène (moyenne) (% en masse)					14,17	
	Azote (moyenne) (% en masse)					0,06	
20	Oxygène (moyenne) (% en masse)					0,235	
référence 1 - huile de base 150NS : 1b au test de corrosion à la lame de cuivre 3h -150°C référence 2 - huile de base 500NS : 1b au test de corrosion à la lame de cuivre 3h -121°C							

[0088] A l'issue du traitement de l'huile, un essai selon la norme EN12591 (norme de l'Union européenne définissant les différents types de bitumes) a été réalisé sur le rétentat issu de l'ultrafiltration. Trois méthodes d'analyse issues de cette norme ont été mises en œuvre ; leurs caractéristiques et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

Analyses	résultats	Méthode
Pénétrabilité à 25°C (mm/10)	99	NF EN 1426
Point de ramollissement bille anneau (°C)	104.6	NF EN 1427
35 Résistance au vieillissement RTFOT mesurée par le changement de masse (% en masse)	-1.93	NF EN 12607-1
Pyrène CL (ppm)	10	IFP9307
Benzo-ghi-pérylène CL (302) (ppm)	<214	IFP9307
40 Coronène CL (302) (ppm)	<51	IFP9307

[0089] Le résultat de l'essai de résistance au vieillissement montre la présence résiduelle d'antioxydants qui n'ont pas été totalement neutralisés. Une oxydation supplémentaire permettrait de neutraliser ces composés anti-oxydants. Le bitume peut néanmoins être utilisé avant ou après un tel traitement supplémentaire.

[0090] L'analyse spectrométrique réalisée par spectrométrie d'adsorption atomique (ASTM D5185) a donné les résultats présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

	rétentat
P	7390
Zn	8090
Ca	37050
Mg	210
Ni	50

EP 2 585 567 B1

(suite)

	rétentat
Al	70
Fe	230
Cr	30
Mo	1150
Cu	300
Pb	0
Sn	50
Si	90
Na	90
B	430
K	90
Ba	0
Sb	0
Va	0
S	20160

[0091] Les essais de caractérisation effectués sur le résidu de distillation sous vide ont procuré les résultats présentés dans le tableau 4.

Tableau 4

Na (% en masse)	6,64
K (% en masse)	0,69
S (% en masse)	0,05
Zn (% en masse)	2,57
Si (% en masse)	0,14
P (% en masse)	0,98
Fe (% en masse)	<0,01
Al (% en masse)	0,03
Ca (% en masse)	0,02
Cl (% en masse)	0,01
Mg (ppm)	0
Ni (ppm)	3
Cr (ppm)	3
Mb (ppm)	4
Cu (ppm)	5
Pb (ppm)	2
Sn (ppm)	0
B (ppm)	181
Ba (ppm)	1

EP 2 585 567 B1

(suite)

Sb (ppm)	0
V (ppm)	0
Bi (ppm)	0
Ag (ppm)	0
Mn (ppm)	0
Ti (ppm)	0
Cd (ppm)	0
Li (ppm)	0
Carbones insaturés (% en masse)	2,0
Carbones (moyenne) (% en masse)	66,35
Hydrogène (moyenne) (% en masse)	10,46
Azote (moyenne) (% en masse)	0,085
Oxygène (moyenne) (% en masse)	5,22
Soufre (moyenne) (% en masse)	0,785

[0092] Ces résultats montrent la possibilité d'obtenir à l'issue de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, outre une huile de qualité permettant son utilisation, également un bitume qui peut être utilisé selon les normes et les pratiques en vigueur.

Revendications

1. Procédé de purification d'une charge hydrocarbonée, comprenant un ou plusieurs composés à éliminer, qui comprend les étapes successives :
 - a) d'extraire des composés légers présents au sein de la charge ;
 - b) de filtrer les composés à éliminer, en présence d'un fluide à l'état supercritique ;
 - c) de traiter la charge au moyen d'un agent de saponification ;
 - d) de séparer par distillation la charge hydrocarbonée purifiée.
2. Procédé selon la revendication 1 dont la charge hydrocarbonée comprend un ou plusieurs hydrocarbures.
3. Procédé selon la revendication 2 dont la charge hydrocarbonée comprend en outre un ou plusieurs composés comprenant des atomes de carbone, d'hydrogène et qui peuvent également comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3 dont la charge hydrocarbonée est choisie parmi une huile minérale ou d'origine minérale ou une huile de synthèse ou d'origine synthétique.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4 dont la charge hydrocarbonée est choisie parmi les huiles minérales issues de la distillation fractionnée du pétrole brut.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5 dont la charge hydrocarbonée est choisie parmi les huiles industrielles, les huiles d'engrenages, les huiles hydrauliques ou les huiles de moteur, usées ou usagées.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6 dont l'extraction ou la séparation est effectuée par distillation sous vide ou sous pression réduite.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7 dont la filtration est précédée par l'addition d'un agent d'aggrégation.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8 dont la filtration est précédée par l'addition d'un agent d'agréation de type bitume ajouté en une quantité allant de 0,1 à 10% en masse de charge hydrocarbonée de départ.
10. Procédé selon les revendications 1 à 9 dont la filtration est précédée par l'addition d'un agent d'agréation de type bitume ajouté en une quantité allant de 0,5 à 2% en masse de charge hydrocarbonée de départ.
11. Procédé selon les revendications 1 à 10 dont le fluide à l'état supercritique est présent en une quantité allant de 2 à 60% en masse de charge hydrocarbonée à purifier.
12. Procédé selon les revendications 1 à 11 dont le fluide à l'état supercritique est le CO₂.
13. Procédé selon les revendications 1 à 12 dont le fluide à l'état supercritique est le CO₂ présent en une quantité allant de 15 à 20% en masse de charge hydrocarbonée ou dont la filtration est une filtration tangentielle ou dont la filtration est réalisée à une température allant de 100 à 180°C ou à une pression allant de 120 à 180 bars.
14. Procédé selon les revendications 1 à 13 dont l'agent de saponification est choisi parmi NaOH ou KOH, utilisées seules ou en mélange.
15. Procédé selon les revendications 1 à 14 comprenant les étapes successives :
 - a) d'extraire par distillation, sous vide ou sous pression réduite, des composés légers présents au sein de la charge;
 - b) de filtrer les composés à éliminer de manière tangentielle en présence de CO₂ à l'état supercritique ;
 - c) de traiter l'huile ou la charge hydrocarbonée au moyen de soude en solution aqueuse à 50% en masse ;
 - d) de séparer les composés transformés, par distillation sous pression réduite de la charge hydrocarbonée purifiée.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung eine Kohlenwasserstoff-Charge, umfassend eine oder mehrere zu entfernende Verbindungen, umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:
 - a) Extrahieren leichter Verbindungen, die in der Charge vorhanden sind;
 - b) Filtrieren der zu entfernenden Verbindungen in Anwesenheit eines Fluids in überkritischem Zustand;
 - c) Behandeln der Charge mittels eines Verseifungsmittels;
 - d) Abtrennen der gereinigten Kohlenwasserstoff-Charge durch Destillation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoff-Charge einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Kohlenwasserstoff-Charge außerdem eine oder mehrere Verbindungen umfasst, umfassend Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und die auch ein oder mehrere Heteroatome umfassen können.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Kohlenwasserstoff-Charge ausgewählt ist aus einem Mineralöl oder einem Öl mineralischen Ursprungs oder einem synthetischen Öl oder einem Öl synthetischen Ursprungs.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Kohlenwasserstoff-Charge ausgewählt ist aus Mineralölen, die aus der fraktionierten Destillation von Rohöl stammen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Kohlenwasserstoff-Charge ausgewählt ist aus ver- oder gebrauchten Industrieölen, Getriebeölen, Hydraulikölen oder Motorölen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Extraktion oder Abtrennung durch Destillation unter Vakuum oder vermindertem Druck durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Filtration das Hinzufügen eines Aggregationsmittels vorausgeht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Filtration das Hinzufügen eines bitumenartigen Aggregationsmittels in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent der Kohlenwasserstoff-Charge vorausgeht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Filtration das Hinzufügen eines bitumenartigen Aggregationsmittels in einer Menge von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der Kohlenwasserstoff-Charge vorausgeht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Fluid in überkritischem Zustand in einer Menge von 2 bis 60 Gewichtsprozent der zureinigenden Kohlenwasserstoff-Charge vorhanden ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Fluid in überkritischem Zustand CO₂ ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Fluid in überkritischem Zustand CO₂ ist, das in einer Menge von 15 bis 20 Gewichtsprozent der Kohlenwasserstoff-Charge vorhanden ist, oder bei dem die Filtration eine Tangentialfiltration ist oder bei dem die Filtration bei einer Temperatur von 100 bis 180 °C oder bei einem Druck von 120 bis 180 bar durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Verseifungsmittel ausgewählt ist aus NaOH oder KOH, allein oder als Gemisch.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:
 - a) Extrahieren leichter Verbindungen aus der Charge durch Destillation unter Vakuum oder reduziertem Druck;
 - b) tangentiales Filtern der zu entfernenden Verbindungen in Anwesenheit von CO₂ in überkritischem Zustand;
 - c) Behandeln der Öl- oder Kohlenwasserstoff-Charge mittels einer 50 Gewichtsprozent wässrigen Sodalösung;
 - d) Abtrennen der umgewandelten Verbindungen durch Destillation unter reduziertem Druck aus der ereinigten Kohlenwasserstoff-Charge.

Claims

1. Process for purifying a hydrocarbon-based feedstock, comprising one or more compounds to be eliminated, which comprises the successive steps:
 - a) of extracting light compounds present within the feedstock,
 - b) of filtering the compounds to be eliminated, in the presence of a supercritical fluid,
 - c) of treating the feedstock with a saponifying agent,
 - d) of separating the purified hydrocarbon-based feedstock by distillation.
2. Process according to claim 1 wherein the hydrocarbon-based feedstock comprises one or more hydrocarbons.
3. Process according to claim 2 wherein the hydrocarbon-based feedstock further comprises one or more compounds comprising carbon atoms, hydrogen atoms and which may also comprise one or more heteroatoms.
4. Process according to claims 1 to 3 wherein the hydrocarbon-based feedstock is selected from a mineral oil or an oil of mineral origin or a synthetic oil or an oil of synthetic origin.
5. Process according to claims 1 to 4 wherein the hydrocarbon-based feedstock is selected from mineral oils derived from the fractional distillation of crude oil.
6. Process according to claims 1 to 5 wherein the hydrocarbon-based feedstock is selected from used or waste industrial oils, gear oils, hydraulic oils or engine oils.
7. Process according to claims 1 to 6 wherein extraction or separation is carried out by vacuum distillation or distillation under reduced pressure.
8. Process according to claims 1 to 7 wherein filtration is preceded by the addition of an aggregating agent.
9. Process according to claims 1 to 8 wherein filtration is preceded by the addition of a bitumen-type aggregating agent

added in a quantity of 0.1 to 10% by weight of the initial hydrocarbon-based feedstock.

10. Process according to claims 1 to 9 wherein filtration is preceded by the addition of a bitumen-type aggregating agent added in a quantity of 0.5 to 2% by weight of the initial hydrocarbon-based feedstock.

11. Process according to claims 1 to 10 wherein the supercritical fluid is present in a quantity of 2 to 60% by weight of the hydrocarbon-based feedstock to be purified.

12. Process according to claims 1 to 11 wherein the supercritical fluid is CO₂.

13. Process according to claims 1 to 12 wherein the supercritical fluid is CO₂ present in a quantity of 15 to 20% by weight of the hydrocarbon-based feedstock or wherein the filtration is tangential filtration or wherein filtration is carried out at a temperature of 100 to 180°C or at a pressure of 120 to 180 bar.

14. Process according to claims 1 to 13 wherein the saponifying agent is selected from NaOH or KOH, used alone or in a mixture.

15. Process according to claims 1 to 14 comprising the successive steps:

- a) of extracting light compounds from the feedstock by vacuum distillation or distillation under reduced pressure,
- b) of tangentially filtering the compounds to be eliminated, in the presence of supercritical CO₂,
- c) of treating the oil or hydrocarbon-based feedstock with a 50% by weight aqueous solution of sodium,
- d) of separating the transformed compounds from the purified hydrocarbon-based feedstock by distillation under reduced pressure.

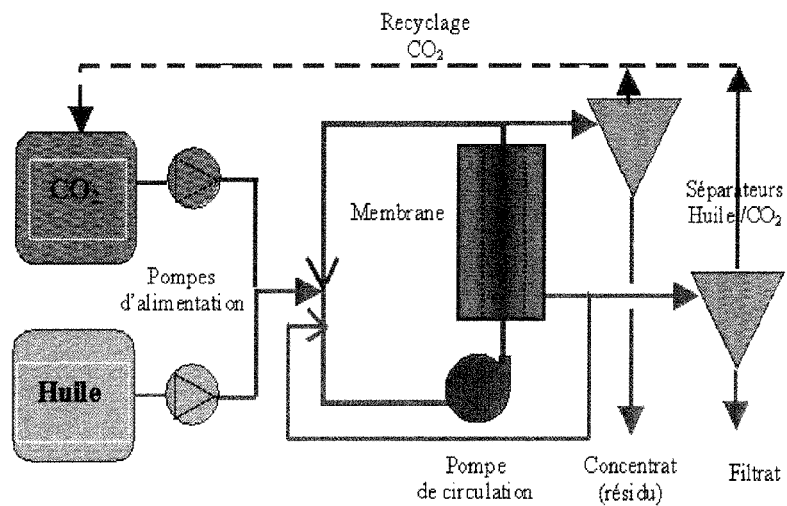


Figure 1

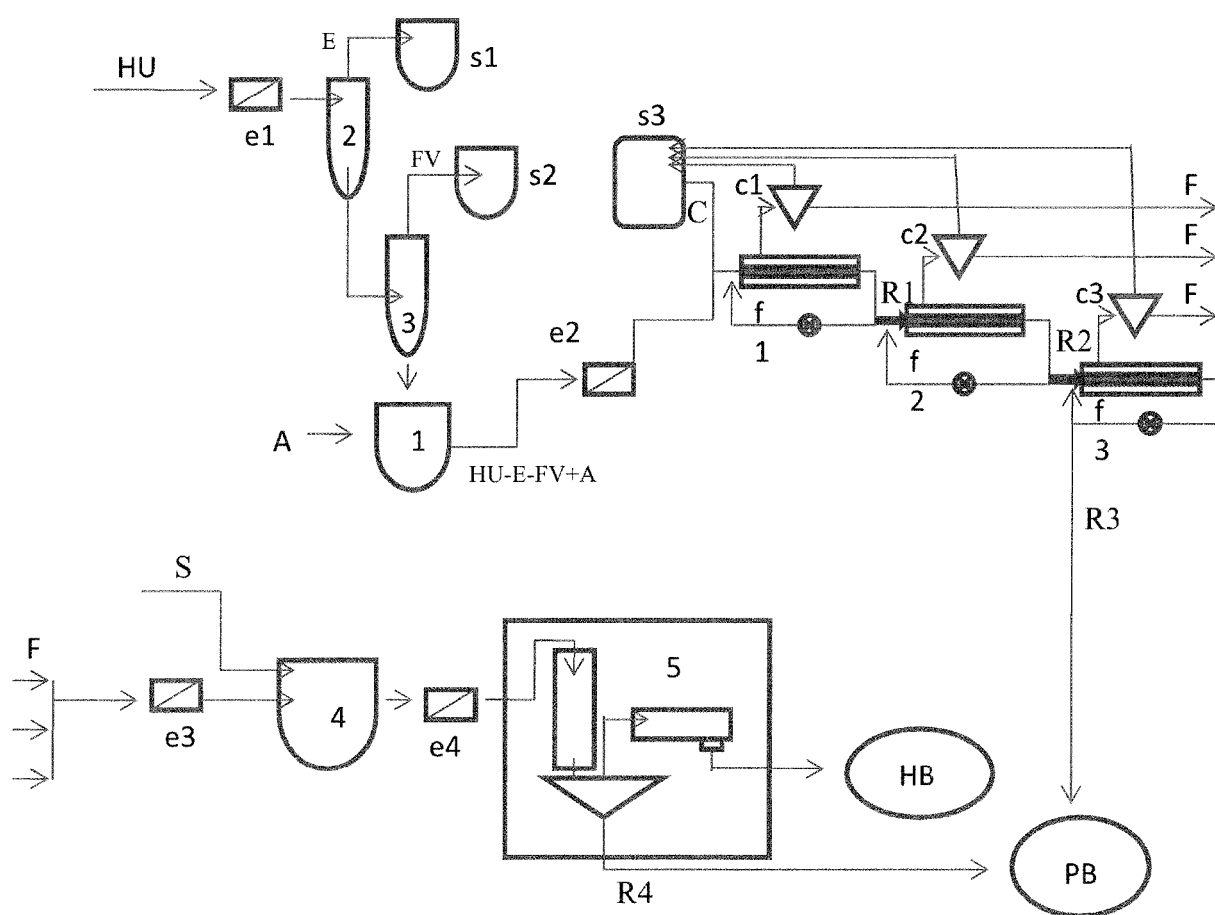


Figure 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4101414 A [0006]
- WO 0052118 A [0008]
- WO 94021761 A [0010]
- EP 1712608 A [0012]