

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑫① Numéro de dépôt: **89400284.9**

⑫⑤ Int. Cl.4: **C 10 G 21/00**
C 10 G 31/10

⑫② Date de dépôt: **01.02.89**

⑫③ Priorité: **11.02.88 FR 8801629**

⑫④ Date de publication de la demande:
23.08.89 Bulletin 89/34

⑫④ Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

⑫⑦ Demandeur: **Société Anonyme dite: COMPAGNIE DE RAFFINAGE ET DE DISTRIBUTION TOTAL FRANCE**
84, rue de Villiers
F-92300 Levallois Perret (FR)

⑫⑦ Inventeur: **Franck, Françoise**
10, Rue de Caligny
F-76600 Le Havre (FR)

Loutaty, Roben
29, Rue Séry
F-76600 Le Havre (FR)

Maroy, Pierre
18, Rue du Parc de Clagny
F-78000 Versailles (FR)

⑫⑦ Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet BROT et JOLLY 83, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑫④ Procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde et applications de ce procédé.

⑫⑦ L'invention concerne un procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde, du type dans lequel la charge est soumise à un cisaillement, éventuellement avant et/ou après addition d'une partie de solvant.

Selon l'invention, en combinaison avec l'utilisation d'un cisaillement, on ajoute à la charge un additif polaire avant et/ou après ledit cisaillement.

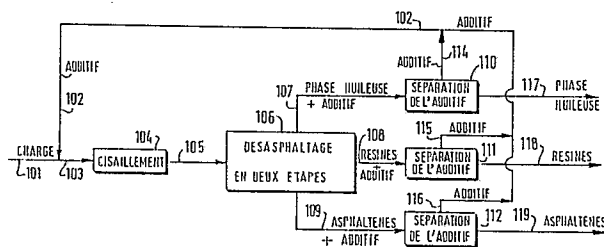


FIG.3

Description

Procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde et applications de ce procédé.

La présente invention concerne un procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde. Elle concerne également des applications de ce procédé.

Par charge hydrocarbonée lourde, on entend, au sens de la présente invention, une charge ayant à 15° C une masse volumique supérieure à environ 930 kg/m³, composée essentiellement d'hydrocarbures, mais contenant également d'autres composés chimiques qui, outre des atomes de carbone et d'hydrogène, possèdent des hétéroatomes, comme l'oxygène, l'azote, le soufre et des métaux, comme le vanadium ou le nickel.

Cette charge peut être constituée, notamment, par un pétrole brut ou une huile lourde ayant la masse volumique indiquée ci-dessus.

La charge peut provenir également du fractionnement ou du traitement du pétrole brut, d'une huile lourde, de schistes bitumineux ou même de charbon. Il peut s'agir ainsi du résidu de la distillation sous pression réduite ou du résidu de la distillation sous pression atmosphérique des produits de départ cités ci-dessus ou, par exemple, des produits obtenus par le traitement thermique de ces produits de départ ou de leurs résidus de distillation. La charge peut être également constituée par le fuel issu d'un craquage à la vapeur, le résidu d'un craquage catalytique et le résidu du traitement thermique du brai.

Une tendance est apparue, ces dernières années, à chercher à valoriser de plus en plus les produits hydrocarbonés ayant une masse volumique élevée, ce qui n'était pas le cas auparavant. Cette recherche de la valorisation des produits lourds est devenue plus pressante, car il est prévu que la demande de produits légers, comme les carburants, devrait augmenter relativement plus rapidement que celle des produits plus lourds, comme les fuels.

La partie la plus lourde des charges hydrocarbonées lourdes est constituée d'un mélange d'une phase huileuse et d'une phase asphaltique.

La phase asphaltique est la phase qui précipite par addition d'un hydrocarbure à bas point d'ébullition (par exemple, propane, butane, pentane, hexane, heptane), la phase huileuse étant soluble dans ledit hydrocarbure.

C'est, en fait, la phase huileuse, c'est-à-dire la phase la plus légère, qui est économiquement plus intéressante que la phase asphaltique. Elle peut, en effet, servir de charge de craquage catalytique conduisant à l'obtention de produits légers. Elle peut aussi servir de charge d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage. Elle peut également servir de charge pour l'obtention de bases pour huiles lubrifiantes. La valeur de ces produits est plus élevée que celle des combustibles et des bitumes obtenus à partir de la phase asphaltique.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, les charges hydrocarbonées lourdes contiennent des composés possédant, outre des atomes d'hydrogène et de carbone, des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre et des métaux. Certains de ces composés, notamment ceux possédant des métaux, sont contenus en particulier dans la phase asphaltique.

On a l'habitude de distinguer deux familles, dans les composés constituant la phase asphaltique : les résines et les asphaltènes. Les asphaltènes, comme les résines, ont des structures aromatiques polycycliques. A côté des cycles aromatiques se trouvent des cycles thiophéniques et pyridiniques. Mais les résines ont des structures moins condensées que les asphaltènes et des poids moléculaires plus faibles.

On désigne généralement sous le nom d'asphaltènes les composés qui précipitent par addition à la charge d'un hydrocarbure aliphatique saturé ayant de 5 à 7 atomes de carbone : pentane, hexane, heptane. Ainsi, selon la norme AFNOR NFT 60-115, la teneur en asphaltènes d'un produit est déterminée par une précipitation à l'aide du normal heptane à l'ébullition.

Les résines précipitent en même temps que les asphaltènes, quand on utilise un hydrocarbure de plus faible point d'ébullition, par exemple le propane. En fait, cette distinction est conventionnelle et il est évident que, si l'on emploie, pour traiter une charge, un hydrocarbure donné à une température donnée, on pourra, si l'hydrocarbure et la température sont appropriés, obtenir la précipitation de composés du type asphaltènes. Si on traite ensuite la charge débarrassée des asphaltènes par le propane à une température plus élevée, on pourra obtenir la précipitation des résines.

La phase huileuse et la phase asphaltique sont séparées, dans le procédé bien connu de désasphaltage, par l'opération qui consiste à extraire d'une charge hydrocarbonée la phase huileuse à l'aide d'un corps appelé "solvant" par l'homme de l'art. Le solvant est à la fois un solvant de la phase huile et un précipitant de la phase asphaltique. Dans la suite de la présente description, on l'appellera simplement solvant.

Le solvant peut être choisi dans le groupe constitué par:

- les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non saturés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, seuls ou en mélange,
- les mélanges d'hydrocarbures, appelés distillats, ayant des poids moléculaires voisins de ceux des hydrocarbures ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les mélanges de tous les hydrocarbures précédemment cités.

Le désasphaltage peut être effectué en une seule étape, avec obtention, dans ce cas, d'une phase huileuse et d'une phase asphaltique, cette dernière contenant à la fois les asphaltènes et les résines. Il peut également être effectué en deux étapes, avec utilisation de deux solvants différents et/ou des conditions opératoires

différentes dans les deux étapes. On obtient de façon séparée, dans ce procédé en deux étapes, la phase huileuse, les résines et les asphaltènes (voir par exemple la demande de brevet français N° 2 598 716, déposée le 15 Mai 1986, au nom de la Demanderesse).

Comme il a été dit précédemment, c'est la phase huileuse qui, économiquement, est la plus intéressante. On a donc intérêt, dans un procédé de désasphaltage, qu'il soit à une ou deux étapes, à chercher à obtenir un rendement maximum en phase huileuse. Bien entendu, cette recherche d'un rendement maximum de phase huileuse ne doit pas nuire aux caractéristiques de celle-ci, viscosité dans le cas d'une base pour huile lubrifiante, résidu Conradson et teneur en métaux dans le cas d'une charge de craquage catalytique ou encore teneur en asphaltènes et en métaux dans le cas d'une charge d'hydrocraquage.

La Demanderesse a déjà établi qu'il est possible d'augmenter le rendement en phase huileuse de bonne qualité en soumettant la charge à désasphalter à un cisaillement, éventuellement après et/ou avant addition d'au moins une partie du solvant. Cette invention a fait l'objet de la demande de brevet français N° 86 11 638, déposée le 12 Août 1986.

On connaît également des brevets décrivant l'utilisation de composés polaires dans un procédé de désasphaltage (voir, par exemple, le brevet français N° 2 412 602).

La Demanderesse a maintenant apporté des perfectionnements au procédé dont les caractéristiques viennent d'être rappelées.

Le but de la présente invention est donc, dans un procédé de désasphaltage, l'augmentation du rendement en phase huileuse, tout en conservant et même en améliorant les caractéristiques de cette phase huileuse désirées pour l'application qui est visée. Parmi ces caractéristiques, on mentionnera, par exemple, pour une application comme charge de craquage catalytique, qu'un résidu "Conradson" (mesuré selon la norme AFNOR NFT 60-116) inférieur à 8% en poids est souhaitable.

Le procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde conforme à l'invention est du type dans lequel la charge est soumise à un cisaillement, éventuellement avant et/ou après addition d'une partie au moins du solvant, et il est caractérisé en ce que, en combinaison avec l'utilisation d'un cisaillement, on ajoute à la charge un additif avant et/ou après ledit cisaillement.

Au sens de la présente invention, on entend par cisaillement l'application à la charge, diluée ou non, d'une contrainte élevée.

Le cisaillement peut être notamment obtenu par passage forcé de la charge, contenant éventuellement au moins une partie du solvant et/ou de l'additif dans une restriction, un convergent, un entrefer, entre deux pièces en mouvement l'une par rapport à l'autre, dans une conduite de section plus étroite que la conduite d'amenée de la charge ou tout équipement équivalent.

Le cisaillement peut également être provoqué par l'emploi d'une turbine ou de tout autre moyen d'agitation, par exemple dans la tour de désasphaltage.

Dans le cas du passage de la charge dans un entrefer limité par une pièce fixe, le cisaillement est donné par le rapport $\frac{du}{dx}$, où du est la différence de vitesse entre les parois de l'entrefer et dx la distance séparant les pièces de l'entrefer. Ce cisaillement peut être alors compris entre 10^3 et 10^6 s^{-1} et, de préférence, entre 10^4 et $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. L'opération de désasphaltage, qui suit le cisaillement ou qui est effectuée en même temps que celui-ci, peut être réalisée en une ou deux étapes.

Dans le premier cas, on obtient une phase huileuse et une phase asphaltique, dans le second cas une phase huileuse, une phase "résines" et une phase "asphaltènes".

Le solvant utilisé dans la (ou les) étape(s) d'extraction peut être, par exemple, choisi dans le groupe constitué par:

- les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non saturés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, seuls ou en mélange,
- les mélanges d'hydrocarbures, appelés distillats, ayant des poids moléculaires voisins de ceux des hydrocarbures ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les mélanges de tous les hydrocarbures précédemment cités.

L'additif utilisé dans la (ou les) étape(s) d'extraction peut être, par exemple, un composé polaire. Il peut être choisi, par exemple, parmi les composés de la liste donnée pages C 699 et suivantes du Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition, 1984-1985, CRC Press, sans que cette liste soit limitative.

Il peut s'agir, par exemple, d'esters, d'éthers, de cétones, d'alcools, d'amides ou d'acides.

La Demanderesse a utilisé avec succès la N-méthyl pyrrolidone, ci-après dénommée NMP, la quinoléine, le nitrobenzène, l'acétate d'éthyle et l'hexaméthylphosphoretriamide, ci-après dénommé hexamétopol.

Le taux massique du solvant, par rapport à la charge, peut être compris, par exemple, entre 1 et 10 et de préférence entre 1 et 5.

Le taux massique de l'additif par rapport à la charge peut être compris, par exemple, entre 0 et 1 et, de préférence, entre 0,01 et 0,50.

La limite inférieure de ce domaine est justifiée par la nécessité d'avoir une proportion d'additif suffisante pour qu'elle se traduise par une augmentation appréciable du rendement de la phase huileuse.

La limite supérieure est imposée par la nécessité d'obtenir une phase huileuse de la qualité désirée, une viscosité convenable pour l'application comme base pour huile lubrifiante ou un résidu Conradson inférieur à 8% en poids pour l'application comme charge de craquage catalytique.

Les autres conditions opératoires, dans les étapes de désasphaltage, peuvent être les suivantes:

- pression comprise entre $20 \cdot 10^5$ et $1 \cdot 10^7$ pascal absolus,

- température comprise entre 30 et 300°C.

Ces conditions varient, bien sûr, notamment selon la nature de la charge, la nature du solvant et de l'additif utilisés et l'application visée pour la phase huileuse obtenue.

5 L'additif peut être ajouté à la charge avant le cisaillement ou entre le cisaillement et le désasphaltage, lorsque ces opérations sont effectuées séparément.

Le solvant peut être ajouté à la charge avant le cisaillement ou après celui-ci, lorsque le cisaillement et le désasphaltage sont effectués séparément.

Dans la description détaillée qui va suivre, on se référera aux dessins annexés, sur lesquels:

10 Les figures 1 à 4 sont des schémas non limitatifs d'unités de désasphaltage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention;

La figure 5 est un diagramme relatif à des exemples de mise en oeuvre de l'invention, qui sera explicité plus loin.

15 Dans l'unité de la figure 1, la charge hydrocarbonée lourde à traiter est introduite par la ligne 1 dans la partie médiane d'un extracteur liquide-liquide 2. Cette charge est constituée d'une huile de masse volumique à 15°C supérieure à 930 kg/m³.

Avant son entrée dans l'extracteur 2, la charge passe dans au moins une restriction 3 (on peut en envisager plusieurs en parallèle, selon le débit de la charge), qui provoque un cisaillement de la charge.

On peut, outre le dispositif 3, ou en remplacement, placer dans la tour 2 un moyen de cisaillement comme une turbine.

20 Le dispositif 3 fonctionne à une température comprise entre 20 et 200°C.

On introduit dans la charge de la ligne 1, par la ligne 4, un additif en quantité telle que le rapport massique

25 $\frac{\text{additif}}{\text{charge}}$

est compris entre 0,01 et 0,50. Le mélange de la charge et d'additif est conduit par la ligne 5 dans le dispositif 3. A sa sortie du dispositif 3, le mélange est conduit par la ligne 5 dans l'extracteur 2.

30 L'additif peut éventuellement être introduit dans la charge par la ligne 4' après cisaillement. Eventuellement, une partie dudit additif peut être introduite par la ligne 4 et l'autre partie par la ligne 4'. On peut également introduire un premier additif par la ligne 4 et un second par la ligne 4'. On peut enfin introduire le ou les additif(s) directement dans l'extracteur 2 par une (ou des) ligne (s) non représentée(s)

35 Dans l'extracteur 2, la phase huileuse est extraite de la charge par un solvant, qui est introduit dans l'extracteur par la ligne 6. Ce solvant peut être notamment un hydrocarbure aliphatique, saturé ou non saturé, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone, ou les mélanges d'hydrocarbures, appelés distillats, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, ou les mélanges de tous les hydrocarbures précédemment cités.

40 Le solvant du démarrage de l'unité provient d'une source extérieure à l'unité par l'intermédiaire de la ligne 7. Les pertes de solvant peuvent être compensées par un appoint extérieur, amené par la ligne 7.

La pression à l'intérieur de l'extracteur 2 peut être comprise entre 20.10⁵ et 1.10⁷pascal absolus, la température entre 30 et 300°C, le taux massique

45 $\frac{\text{solvant}}{\text{charge}}$

étant compris entre 1 et 10.

50 Par exemple, pour un solvant contenant, en % en volume, 40% de propane et 60% d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone (ci-après solvant C₃/40 - C₄/60), la pression à l'intérieur de l'extracteur peut être d'environ 40.10⁵ pascal absolus, les températures en tête et au fond étant respectivement d'environ 100°C et 75°C, le rapport massique

55 $\frac{\text{solvant}}{\text{charge}}$

60 étant de 3 et l'additif utilisé étant la quinoléine.

En tête de l'extracteur 2, on recueille par la ligne 8 la phase huileuse en solution dans le solvant et contenant l'additif.

65 Ce mélange est conduit, après passage dans un réchauffeur 9, dans une tour de détente 10, afin de séparer le solvant. Dans le cas d'un solvant C₃/40 - C₄/60 et de la quinoléine comme additif, cette tour peut fonctionner à une température d'environ 150°C et à une pression d'environ 25.10⁵pascal absolus.

On recueille au sommet de la tour 10, par la ligne 11, le solvant qui, après passage dans un réfrigérant 12, est recyclé par la ligne 6.

On recueille, au fond de la tour 10, par la ligne 13, la phase huileuse contenant l'additif. Après passage dans un réchauffeur 14, ce mélange est conduit dans une tour de détente 15. Dans le cas où l'additif est la quinoléine, cette tour fonctionne à une température d'environ 280°C et une pression d'environ 2.10⁵ pascal absolu.

On recueille, au fond de la tour 15, par la ligne 16, la phase huileuse qui peut être utilisée comme charge d'une unité de craquage catalytique ou comme base d'huile lubrifiante.

On récupère, au sommet de la tour 15, par la ligne 17, l'additif, qui, après passage dans le réfrigérant 18, peut être recyclé par les lignes 4 ou 4'.

On recueille, au fond de l'extracteur 2, par la ligne 19, la phase asphaltique précipitée contenant du solvant et de l'additif. Le mélange est conduit, après passage dans le réchauffeur 20, dans une tour de détente 21. Dans le cas d'un solvant C₃-40/C₄-60 et de la quinoléine comme additif, cette tour peut fonctionner à une température d'environ 300°C et une pression d'environ 14.10⁵ pascal absolu.

On recueille, au sommet de la tour 21, par la ligne 22, du solvant, qui, après passage dans un réfrigérant 23, peut être recyclé par la ligne 6.

On recueille, au fond de la tour 21, par la ligne 24, la phase asphaltique contenant de l'additif. Le mélange est conduit, après passage dans un réchauffeur 25, dans une tour de détente 26. Dans le cas où l'additif est la quinoléine, cette tour peut fonctionner à une température d'environ 340°C et une pression d'environ 1.10⁵ pascal absolu.

On recueille, au sommet de la tour 26, par la ligne 27, l'additif, qui, après passage dans un réchauffeur 28, peut être recyclé par les lignes 4 ou 4'.

On recueille, au fond de la tour 26, par la ligne 29, la phase asphaltique, dont les applications sont bien connues: bitumes routiers et industriels ou combustible.

Une partie du solvant de la ligne 6 peut être conduite aux lignes 1 ou 5 par les lignes 30 et 31.

Dans l'unité de la figure 2, la charge hydrocarbonée à traiter est introduite par la ligne 51 dans au moins une restriction 52, qui provoque un cisaillement de la charge. On peut envisager plusieurs restrictions en parallèle, selon le débit de la charge.

On introduit dans la charge de la ligne 51, par la ligne 53, un additif en quantité telle que le rapport massique

additif
charge

est compris entre 0,01 et 0,50. Le mélange de la charge et de l'additif est conduit par la ligne 54 dans le dispositif 52.

L'additif peut éventuellement être introduit dans la charge, par la ligne 53', après cisaillement. Eventuellement, une partie dudit additif peut être introduite par la ligne 53 et l'autre partie par la ligne 53'. On peut également introduire un premier additif par la ligne 53 et un second par la ligne 53'.

A sa sortie du dispositif 52, qui fonctionne à une température comprise entre 20 et 200°C, on enlève l'additif du mélange. Dans ce but, après passage dans un réchauffeur 56, le mélange est conduit par la ligne 55 dans une tour de détente 57 fonctionnant, dans le cas où l'additif est la quinoléine, à une température d'environ 280°C et à une pression d'environ 2.10⁵ pascal absolu.

La charge cisailée recueillie au fond de la tour 57 est conduite par la ligne 58, après passage dans un réfrigérant 59, dans la partie médiane d'une tour d'extraction liquide-liquide 60, tandis que l'additif récupéré au sommet de la tour 60 est recyclé par la ligne 61 et par la ligne 53, après passage dans un réfrigérant 62.

Dans l'extracteur 60, la phase huileuse est extraite de la charge par un solvant, qui est introduit dans l'extracteur par la ligne 61. Ce solvant peut être notamment un hydrocarbure aliphatique, saturé ou non saturé, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone, ou les mélanges d'hydrocarbures, appelés distillats, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, ou les mélanges de tous les hydrocarbures précédemment cités.

Le solvant du démarrage de l'unité provient d'une source extérieure à l'unité par l'intermédiaire de la ligne 62. Les pertes de solvant peuvent être compensées par un appoint extérieur, amené par la ligne 62.

La pression à l'intérieur de l'extracteur 60 peut être comprise entre 20.10⁵ et 1.10⁷ pascal absolu, la température entre 30 et 300°C, le taux massique

solvant
charge

étant compris entre 1 et 10.

Par exemple pour un solvant contenant, en % en volume, 40% de propane et 60% d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone, la pression à l'intérieur de l'extracteur peut être d'environ 40.10⁵ pascal absolu, les

températures en tête et au fond étant respectivement d'environ 100°C et 75°C, le rapport massique

5 solvant
charge

étant de 3.

10 En tête de l'extracteur 60, on recueille par la ligne 63 la phase huileuse en solution dans le solvant.
Ce mélange est conduit, après passage dans un réchauffeur 64, dans une tour de détente 65, afin de séparer le solvant. Dans le cas d'un solvant C₃/40 - C₄/60 cette tour peut fonctionner à une température d'environ 150°C et à une pression d'environ 25.10⁵ pascal absolu.

On recueille au sommet de la tour 65, par la ligne 66, le solvant, qui, après passage dans un réfrigérant 67, est recyclé par la ligne 61.

15 On recueille au fond de la tour 65, par la ligne 68, la phase huileuse, qui peut être utilisée comme charge d'une unité de craquage catalytique ou comme base d'huile lubrifiante.

On recueille, au fond de l'extracteur 60, par la ligne 69, la phase asphaltique précipitée contenant du solvant.

20 Le mélange est conduit, après passage dans le réchauffeur 70, dans une tour de détente 71. Dans le cas d'un solvant C₃-40/C₄-60, cette tour peut fonctionner à une température d'environ 300°C et une pression d'environ 14.10⁵ pascal absolu.

On recueille, au sommet de la tour 71, par la ligne 72, du solvant, qui, après passage dans un réfrigérant 73, peut être recyclé par la ligne 61.

On recueille, au fond de la tour 60, par la ligne 74, la phase asphaltique, dont les applications ont été mentionnées : bitumes routiers et industriels ou combustible.

25 Une partie du solvant de la ligne 61 peut être conduite à la ligne 58 par la ligne 75.

Les figures 3 et 4 représentent des diagrammes simplifiés d'unités mettant en oeuvre le procédé selon l'invention, mais en utilisant un désasphaltage en deux étapes, comme décrit dans la demande de brevet français n° 2 598 716 citée précédemment.

30 En référence à la figure 3, par la ligne 102, on introduit un additif dans une charge hydrocarbonée contenue dans la ligne 101. Le mélange de l'additif et de la charge est conduit par la ligne 103 dans un dispositif de cisaillement 104. A la sortie de ce dispositif, le mélange est conduit par la ligne 105 dans une unité de désasphaltage en deux étapes 106 telle que celle décrite dans la demande de brevet français n° 2 598 716. Dans un but de simplification, on n'a pas représenté les circuits de solvant (entrées, recyclages). On peut se reporter par exemple à la demande de brevet précitée. On obtient, à la sortie de cette installation, après
35 séparation et recyclage du ou des solvants utilisés dans ce type de procédé de désasphaltage en deux étapes, trois produits contenant de l'additif : la phase huileuse, les résines et les asphaltènes.

Ces différents produits sont conduits, respectivement par les lignes 107, 108 et 109, dans des installations de séparation de l'additif, respectivement 110, 112 et 113. On recueille, par les lignes 114, 115 et 116, l'additif, qui est recyclé par la ligne 102.

40 On recueille, par les lignes 117, 118 et 119, respectivement, la phase huileuse, les résines et les asphaltènes.

La phase huileuse peut, par exemple servir de charge de craquage catalytique, les résines peuvent être utilisées comme fuel et les asphaltènes comme combustible solide après broyage.

Il faut noter qu'entre les deux étapes, on peut rajouter de l'additif et reprocéder à un cisaillement.

45 En référence à la figure 4, par la ligne 202, on introduit un additif dans une charge hydrocarbonée contenue dans la ligne 201. Le mélange de l'additif et de la charge est conduit par la ligne 203 dans un dispositif de cisaillement 204. A la sortie de ce dispositif, le mélange est conduit par la ligne 205 dans une installation de séparation de l'additif 206. On recueille, à la sortie de cette installation, l'additif, qui est recyclé par la ligne 202 et la charge cisailée par la ligne 207.

50 La charge est conduite dans une installation de désasphaltage en deux étapes 208, à la sortie de laquelle on recueille la phase huileuse, les résines et les asphaltènes par les lignes 209, 210 et 211 respectivement.

Les exemples qui suivent illustrent la mise en oeuvre de l'invention et ses avantages à l'aide de différents additifs et différentes charges.

55 EXEMPLE 1

Cet exemple concerne des essais de désasphaltage effectués sur un résidu de la distillation sous pression réduite du résidu de la distillation sous pression atmosphérique d'un pétrole brut Statfjord de la mer du Nord.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes:

- 60 - masse volumique à 15°C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-101) : 970,3 kg/m³,
- viscosité à 100°C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-100) : 201 mm²/s, - résidu "Conradson" (mesuré selon la norme AFNOR NFT - 116) : 11,0% en poids,
- teneur en :
* asphaltènes (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60 -115) : 2,96% en poids,
65 * soufre (mesurée par fluorescence X) : 1,30% en poids,

* nickel (mesurée par fluorescence X) : 78 p.p.m.,

* vanadium (mesurée par fluorescence X) : 17 p.p.m.

On effectue sur cette charge:

- un essai témoin de désasphaltage T1, sans cisaillement de la charge et sans utilisation d'additif ;
- un essai témoin de désasphaltage T2, avec cisaillement de la charge, mais sans utilisation d'un additif ;
- un essai témoin de désasphaltage T3, sans cisaillement de la charge, mais avec utilisation d'un additif, la NMP;
- différents essais selon l'invention A11, A12, A13 et A14, avec cisaillement de la charge et avec utilisation de la NMP.

Dans tous ces essais, on utilise un solvant ayant la composition suivante, en % en volume:

- propane : 38,37%,
- isobutane : 14,65%,
- normal butane : 43,06%,
- normal butène : 3,92%.

Les conditions des essais figurent dans le Tableau I ci-après:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU I

Essai	Température °C	Pression en 10 ⁵ Pascal absolu	Rapport Massique solvant/charge	Rapport Massique additif/charge	Rapport Massique additif solvant/charge	Nature du cisaillement
T1	90	40	3,05	0	3,05	Sans cisaillement
T2	90	40	3,05	0	3,05	Machine : émulsionneuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation : 7000 t/mn Température : 120°C Pas de recyclage : une seule passe
T3	90	40	3,08	0,12	3,20	Sans cisaillement
A11	90	40	3,09	0,02	3,11	Machine : émulsionneuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation : 7000 t/mn Température : 120°C Recyclage : deux passes
A12	90	40	3,05	0,05	3,10	-idem-
A13	90	40	3,06	0,12	3,18	-idem-
A14	90	40	3,05	0,12	3,17	-idem-

EP 0 329 510 A1

Dans ces essais, on ajoute la NMP à la charge, on la cisaille, puis on ajoute le solvant.

Dans les essais T3, A11, A12 et A13, le désasphaltage a lieu en présence de la NMP. Dans l'essai A14, la NMP a été éliminée du solvant par entraînement à l'azote avant le désasphaltage.

Les résultats des essais figurent dans le Tableau II ci-après:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU II

A= Phase Asphaltique

H = Phase Huileuse

Essai	T1	T2	T3	A11	A12	A13	A14
H	A	H	A	H	A	H	A
Rendement	44,1	55,9:46,9	53,1:53,5	46,5:47,4	52,6:52,2	47,8:60,2	39,8:46,9
en % en							
poids							
Masse volu-	0,9323	0,9333	0,9385	0,9337	0,9360	0,9401	0,9321
mique à 5°C							
(1)							
Indice de	1,5082	1,5086	1,5131	1,5092	1,5104	1,5148	1,5078
réfraction							
à 60°C							
Viscosité à	53,71	53,66	64,66	57,14	61,25	68,6	51,73
100°C en							
mm ² /s (4)							
Résidu	2,98	16,8:2,65	18,0:3,94	17,5:3,27	17,6:3,72	19,1:4,18	20,3:3,23
"Conradson"							
en % en							
poids (5)							

TABLEAU II (suite)
 H = Phase Huileuse A = Phase Asphaltique

Teneur en : 0,66	4,11	1,09	5,90	0,46	3,88	0,58	3,61	0,65	3,67	0,88	5,22	0,28	5,18
asphaltènes :													
en % en :													
poids (6) :													
Teneur en : 0,76	1,18	0,81	1,30	0,79	1,25	0,75	1,26	0,79	1,27	0,83	1,27	0,74	1,23
soufre en % :													
en poids(7) :													
Teneur en : <2	16	<2	21	<2	16	<2	16	2	17	2	18	<2	16
nickel en :													
p.p.m. (7) :													
Teneur en :													
vanadium en : 2	36	4	84	4	42	<2	39	3	43	3	47	<2	39
p.p.m.(7) :													

- (1) selon norme AFNOR NFT 60-101
- (4) selon norme AFNOR NFT 60-100
- 5 (5) selon norme AFNOR NFT 60-116
- (6) mesurée par précipitation à l'heptane
- (7) mesure par fluorescence X

10

15 On a représenté sur la figure 5 la courbe de la viscosité à 100°C de la phase huileuse en fonction du rendement de ladite phase.

la courbe proprement dite est la courbe dite de référence du désasphaltage, sans cisaillement et sans additif de la charge utilisée dans le présente exemple, avec le solvant cité, en faisant varier la température.

20 On a également représenté sur cette figure des points obtenus dans les essais de l'exemple 2 suivant et qui seront explicités plus loin. Au vu des résultats et de cette figure, on constate que le procédé selon l'invention, combinant l'utilisation d'un cisaillement et d'un additif permet d'obtenir des rendements en phase huileuse meilleurs qu'avec les procédés connus n'utilisant pas cette combinaison.

Ainsi, si l'on compare les essais T2, T3, et A13 à l'essai T1 :

- pour T2, le rendement en phase huileuse passe de 44,1% à 46,9%, soit un gain de 2,8% ;
- 25 - pour T3, de 44,1% à 53,5%, soit un gain de 9,4% ;
- pour A13, de 44,1% à 60,2%, soit un gain de 16,1%.

Or, en additionnant les gains de T2 et T3, on pourrait espérer 12,2%. Le résultat de 16,1% est donc complètement inattendu et imprévisible.

30 En ce qui concerne la qualité de la phase huileuse obtenue dans cet essai A13, elle est parfaitement acceptable pour une charge de craquage catalytique, même si la viscosité (68,6 mm²/s à 100°C) est trop élevée pour une base d'huile lubrifiante.

Les essais A11, A12 et A13 montrent que l'on peut ajuster la quantité d'additif en fonction de la qualité de phase huileuse désirée.

35 L'essai A14 montre que, si on élimine la NMP avant le désasphaltage, on obtient une phase huileuse de qualité meilleure (voir la viscosité) que les essais témoins T1, T2 et T3 et avec un rendement au moins égal aux essais T1 et T2.

40 On s'aperçoit, au vu des résultats, qu'un schéma de procédé où l'on récupère l'additif avec le désasphaltage (et après cisaillement) est plus adapté à la production de bases pour huiles lubrifiantes, alors que le schéma où l'additif est récupéré après le désasphaltage dans les phases huileuse et asphaltique est plus adapté à la production de charge pour craquage catalytique. Ce dernier schéma peut, en particulier, outre le gain de sélectivité, permettre de transformer, avec des modifications peu importantes, une unité de désasphaltage pour la production de bases pour huiles lubrifiantes en unité de "désasphaltage profond", c'est-à-dire semblable à ce que l'on obtiendrait en désasphaltage avec un solvant de masse moléculaire moyenne plus élevée, ayant une sélectivité améliorée et permettant de produire des huiles désasphaltées pour craquage catalytique. Cet aménagement une fois fait, une simple interruption de l'injection de l'additif permet de repasser en marche de production de bases pour huiles lubrifiantes, tout en gardant le bénéfice du cisaillement.

50

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne des essais de désasphaltage, effectués avec la même charge que celle de l'exemple 1, le même solvant, les mêmes conditions de température et de pression, mais avec des additifs différents.

L'essai B a été effectué avec le nitrobenzène, avec les rapports massiques suivants :

55

- solvant/charge : 3,07
- additif/charge : 0,12
- : 3,19

60 solvant + additif/
charge :

L'essai C a été effectué avec la quinoléine, avec les rapports massiques suivants :

65

EP 0 329 510 A1

- solvant/charge : 3,05
- additif/charge : 0,12
- 3,17

solvant + additif/
charge :

5

On ajoute l'additif à la charge, on la cisaille, puis on a ajouté le solvant.
Les résultats figurent dans le Tableau III ci-après et sur la figure 5 .

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU III

H = Phase Huileuse A = Phase Asphaltique

Essai	B		C	
	H	A	H	A
Rendement en % en poids	57,3	42,7	64,8	35,2
Masse volumique à 15°C (1)	0,9408		0,9394	
Indice de réfraction à 60°C	1,5151		1,5126	
Viscosité à 100°C en mm ² /s (4)	68,6		62,2	
Résidu "Conradson" en % en poids (5)	4,94		4,24	
Teneur en asphaltènes en % en poids (6)	0,55		< 0,5	
Teneur en soufre en % en poids (7)	0,82	1,30	0,80	1,27
Teneur en nickel en p.p.m. (7)	2	20	< 2	18
Teneur en vanadium en p.p.m. (7)	3	50	3	42

(1) à (7) : même signification que sur Tableau II

On constate que les rendements en phase huileuse sont très bons et que, pour la quinoléine, le point C est en dessous de la courbe de référence, comme le point A14 dans l'essai précédent, ce qui veut dire que le produit est meilleur (viscosité plus faible) qu'un produit obtenu avec un même rendement, sans cisaillement et sans quinoléine.

5

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne des essais de désasphaltage effectués avec la même charge que celle de l'exemple 1, mais avec un solvant différent, et des conditions opératoires différentes.

10

On effectue sur cette charge :

- un essai de désasphaltage T5, sans cisaillement de la charge et sans utilisation d'additif ;
- un essai de désasphaltage T6, avec cisaillement de la charge, mais sans utilisation d'additif ;
- deux essais selon l'invention, D et E, avec cisaillement de la charge et avec utilisation d'additifs, respectivement la quinoléine et l'acétate d'éthyle.

15

Dans ces essais, on utilise un solvant ayant la composition suivante, en % en volume :

- propane : 70,7 %,
- isobutane : 7,3 %,
- normal butane : 22,0 %.

20

Les conditions des essais figurent dans le Tableau IV ci-après :

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU IV

Essai	Température °C	Pression en 10 ⁵ pascal absolus	Rapport Massique solvant/charge	Rapport Massique composé additif polaire/charge	Rapport Massique composé additif polaire + solvant/ charge	Nature du cisaillement
T5	90	40	3,10	0	3,10	Sans cisaillement
T6	90	40	3,07	0	3,07	Machine : émulsionneuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation : 7000t/mn Température : 120°C Pas de recyclage : une seule passe
D	90	40	3,10	0,12	3,22	Machine : émulsionneuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation : 7000t/mn Température : 120°C Recyclage : deux passes
E	90	40	3,14	0,12	3,26	-idem-

Pour l'essai D, on a ajouté la quinoléine à la charge, puis on a effectué le cisaillement.

Pour l'essai E, on a d'abord cisailé la charge, puis on a ajouté l'acétate d'éthyle.

Les résultats des essais figurent dans le Tableau V ci-après :

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU V

H = Phase Huileuse A = Phase Asphaltique

Essai	T5		T6		D		E	
	H	A	H	A	H	A	H	A
Rendement en % en poids	16,2	83,8	16,5	83,5	28,0	72,0	24,9	75,1
Masse volumique à 15°C (1)	0,9168		0,9113		0,9198		0,9179	
Indice de réfraction à 60°C	1,4962		1,4938		1,4982		1,4992	
Viscosité à 100°C en mm ² /s (4)	31,7		27,6		36,6		35,9	
Résidu Conradson en % en poids (5)	0,96	14,3	0,79	13,0	1,39	15,0	1,61	13,5
Teneur en soufre en % en poids (7)	0,70		0,64		0,62		0,66	
Teneur en nickel en p.p.m. (7)	<2		<2		2		<2	
Teneur en vanadium en p.p.m. (7)	<2		<2		2		<2	

(1) à (7) : même signification que sur Tableau II

On constate, d'après ce tableau, que, par rapport aux résultats obtenus dans les essais témoin, on obtient, avec le procédé selon l'invention, dans le cas de l'utilisation d'un solvant léger pour l'obtention de bases pour huiles lubrifiantes, des rendements accrus en bases dont la viscosité convient tout à fait pour cette utilisation.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne des essais de désasphaltage effectués sur un résidu de la distillation sous pression réduite du résidu de la distillation sous pression atmosphérique d'un pétrole brut du Koweït.

Cette charge est plus lourde que celle utilisée dans les exemples 1, 2 et 3 et montre que le procédé selon l'invention peut être utilisé pour différentes charges.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

- masse volumique à 15°C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-101) : 1,025 kg/m³,
- viscosité à 100°C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-100) : 1526 mm²/s,
- résidu "Conradson" (mesuré selon la norme AFNOR NFT 60-116) : 19,7 % en poids,

- teneur en :

- * asphaltènes (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-115) : 12,7 % en poids,
- * soufre (mesurée par fluorescence X) : 4,43 % en poids,
- * nickel (mesurée par fluorescence X) : 102 p.p.m.,
- * vanadium (mesurée par fluorescence X) : 32 p.p.m.

On effectue sur cette charge :

- un essai témoin de désasphaltage T7, sans cisaillement de la charge et sans utilisation d'additif ;
- un essai témoin de désasphaltage T8, avec cisaillement de la charge, mais sans utilisation d'un additif ;
- un essai selon l'invention F, avec cisaillement de la charge et avec utilisation de la NMP.

Les conditions des essais figurent dans le Tableau VI ci-après :

TABLEAU VI

Essai	Température °C	Pression en 10 ⁵ pascal absolu	Rapport massique solvant/charge	Rapport massique additif charge	Rapport massique additif solvant/charge	Nature du cisaillement
T7	60	40	3,04	0	0	Sans cisaillement
T8	60	40	3,05	0	0	Machine:émulsion- neuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation:7000 t/mn Température : 120°C Pas de recyclage:une seule passe
F	60	40	3,05	0,12	3,17	Machine:émulsion- neuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation:7000 t/mn Température : 120°C Recyclage: deux passes

Dans l'essai F, la NMP a été ajoutée à la charge avant le cisaillement, le solvant a été ajouté après.

Les résultats des essais figurent dans le Tableau VII ci-après :

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU VII

H = Phase Huileuse A = Phase Asphaltique

Essai	T7		T8		F	
	H	A	H	A	H	A
Rendement en % en poids	40,3	59,7	41,8	58,2	45,5	54,5
Masse volumique à 15°C (1)	0,9534		0,9528		0,9592	
Indice de réfraction à 60°C	1,5208		1,5201		1,5245	
Viscosité à 100°C en mm ² /s (4)	77,5		69,0		87,8	
Résidu "Conradson" en % en poids (5)	4,78	30,6	4,38	30,6	5,29	31,3
Teneur en asphaltènes en % en poids (6)	0,76	21,0	0,79	23,1	0,75	19,8
Teneur en soufre en % en poids (7)	3,24	6,58	3,25	6,46	3,46	6,2
Teneur en nickel en p.p.m. (7)	2	56	2	64	4	61
Teneur en vanadium en p.p.m. (7)	4	170	4	183	9	192

(1) à (7) : même signification que sur Tableau II

On constate que, dans l'essai F, on obtient un meilleur rendement en phase huileuse que dans les essais témoin, cette phase huileuse pouvant convenir comme charge de craquage catalytique.

EXEMPLE 5

5

Cet exemple concerne des essais de désasphaltage effectués sur un résidu de la distillation sous pression réduite du résidu de la distillation sous pression atmosphérique d'un pétrole brut du Koweït, (même charge que celle utilisée dans l'exemple 4).

On effectue sur cette charge :

10

- un essai témoin de désasphaltage T9, sans cisaillement de la charge et sans utilisation d'additif ;
- un essai selon l'invention G, avec cisaillement de la charge et avec utilisation de l'héxaméthylphosphoretri-
mide, ci-après HMPT.

Les conditions des essais figurent dans le Tableau VIII ci-après :

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU VIII

Essai	Température °C	Pression en 10 ⁵ pascal absolus	Rapport massique solvant/charge	Rapport massique additif charge	Rapport massique additif solvant/charge	Nature du cisaillement
T9	110	40	5,00	0	0	Sans cisaillement
G	110	40	5,04	0,12	5,16	Machine: émulsionneuse Entrefer : 1 mm Vitesse de rotation:7000 t/mn Température : 120°C Recyclage: deux passes

Dans l'essai G, l'HMPT a été ajouté à la charge avant le cisaillement, le solvant a été ajouté après.

EP 0 329 510 A1

Les résultats des essais figurent dans le Tableau IX ci-après :

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU IX

H = Phase Huileuse A = Phase Asphaltique

Essai	T9			G		
	H	A		H		A
Rendement en % en poids	40,5	59,5		45,1		54,9
Masse volumique à 15°C (1)	0,9540			0,9573		
Indice de réfraction à 60°C	1,5211			1,5245		
Viscosité à 100°C en mm ² /s (4)	72,3			83,9		
Résidu "Conradson" en % en poids (5)	4,43	30,3				

(1), (4), (5) : même signification que dans le Tableau II

On constate que, dans l'essai G on obtient un meilleur rendement en phase huile que dans l'essai témoin.

Revendications

- 1- Procédé de désasphaltage d'une charge hydrocarbonée lourde, du type dans lequel la charge est soumise à un cisaillement, éventuellement avant et/ou après addition d'une partie de solvant, caractérisé en ce que, en combinaison avec l'utilisation d'un cisaillement, on ajoute à la charge un additif avant et/ou après ledit cisaillement. 5
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit additif est un composé polaire. 10
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif est choisi dans le groupe constitué par la N-méthylpyrrolidone, le nitrobenzène, l'acétate d'éthyle et l'hexaméthylphosphoretriamide.
- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif est la quinoléine.
- 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le taux massique de l'additif par rapport à la charge est compris entre 0 et 1 et, de préférence, entre 0,01 et 0,50. 15
- 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif est séparé de la charge cisailée avant le désasphaltage.
- 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif est séparé de la phase huileuse et de la phase asphaltique après le désasphaltage. 20
- 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif est séparé de la charge cisailée avant le désasphaltage effectué en deux étapes.
- 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif est séparé de la phase huileuse, des résines et des asphaltènes, après le désasphaltage effectué en deux étapes.
- 10- Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 à l'obtention d'une charge d'unité de craquage catalytique. 25
- 11- Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, à l'obtention d'une base pour huile lubrifiante. 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

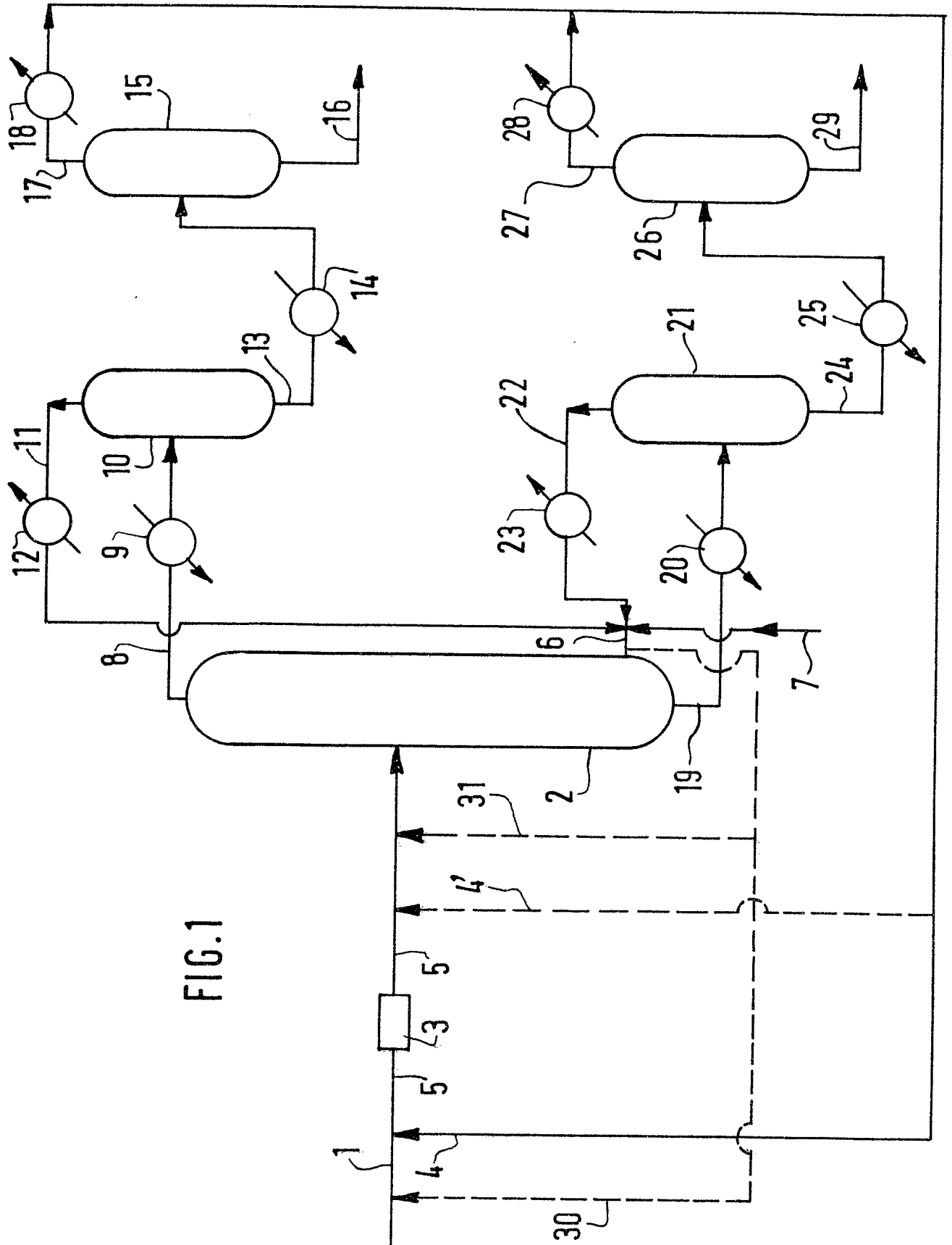
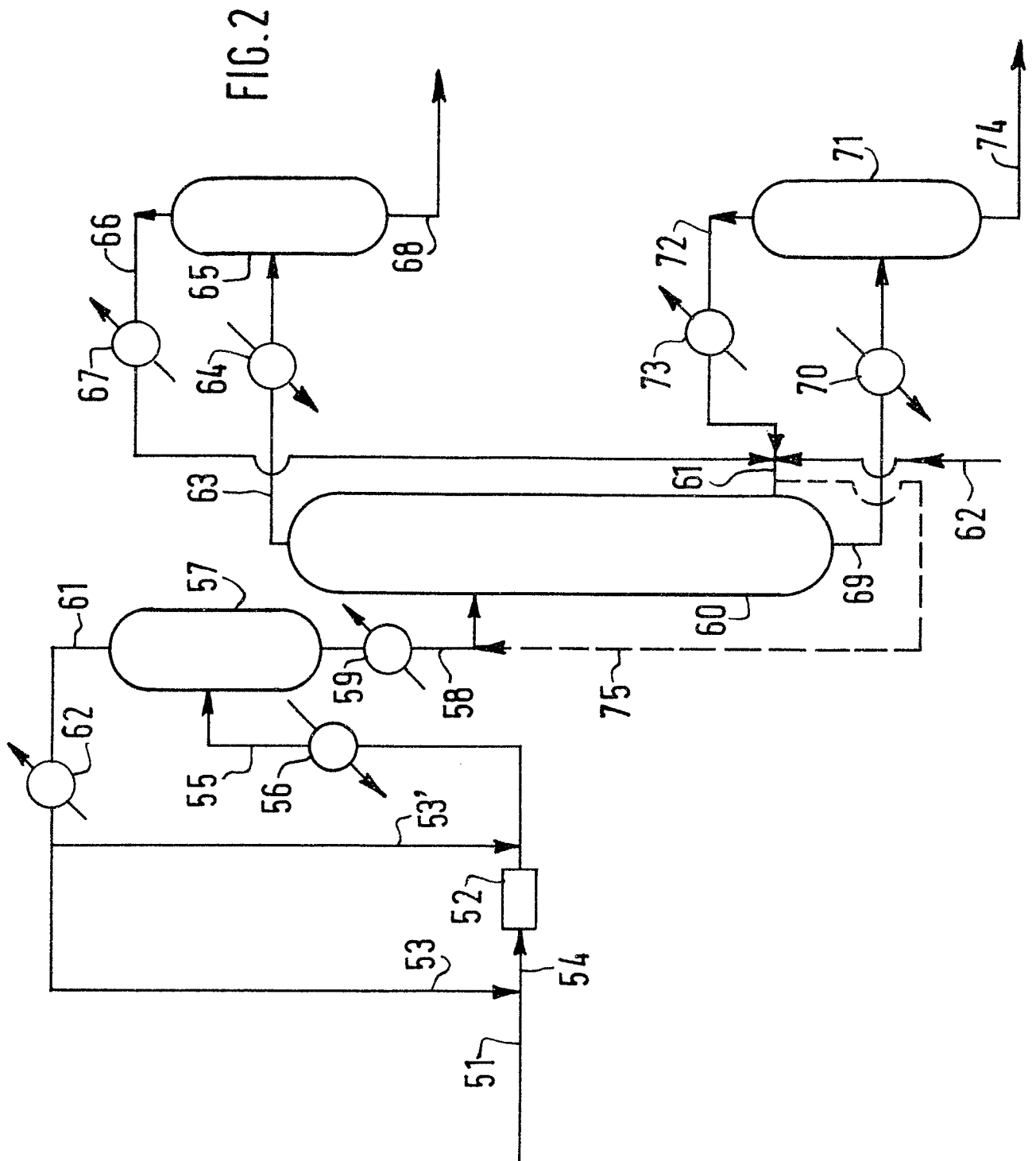


FIG. 1



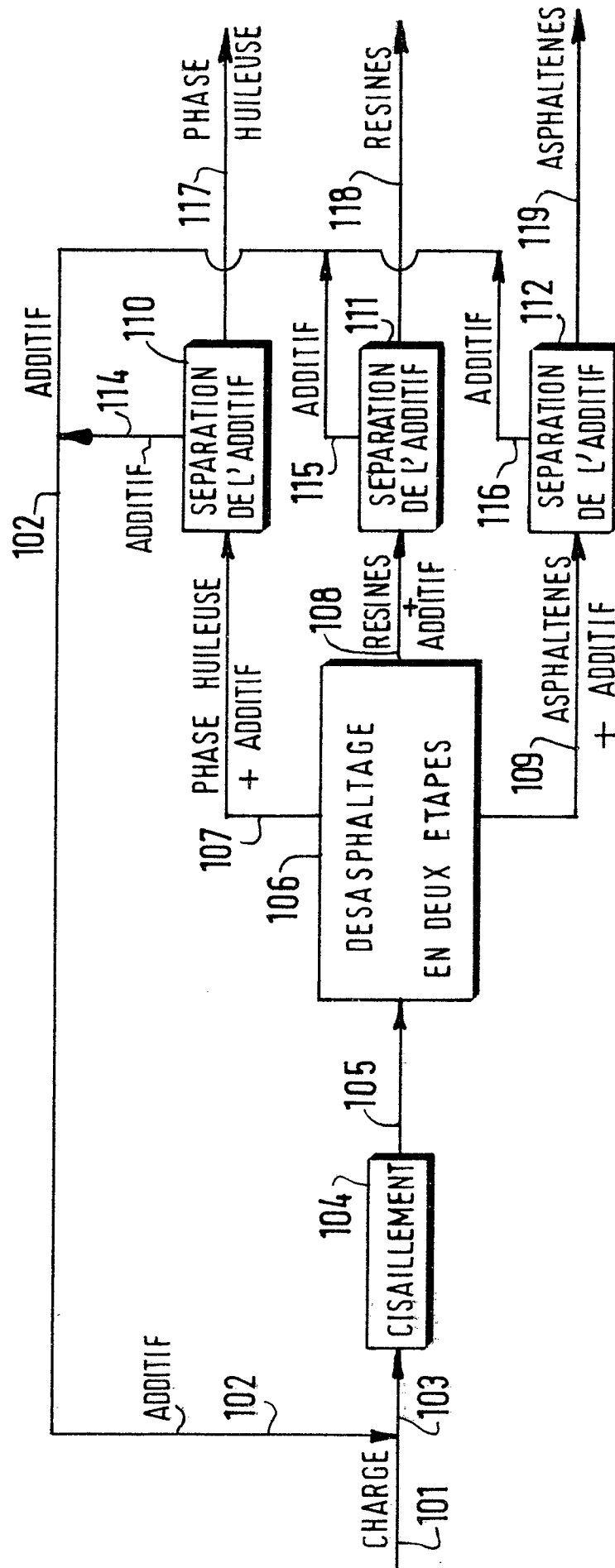


FIG. 3

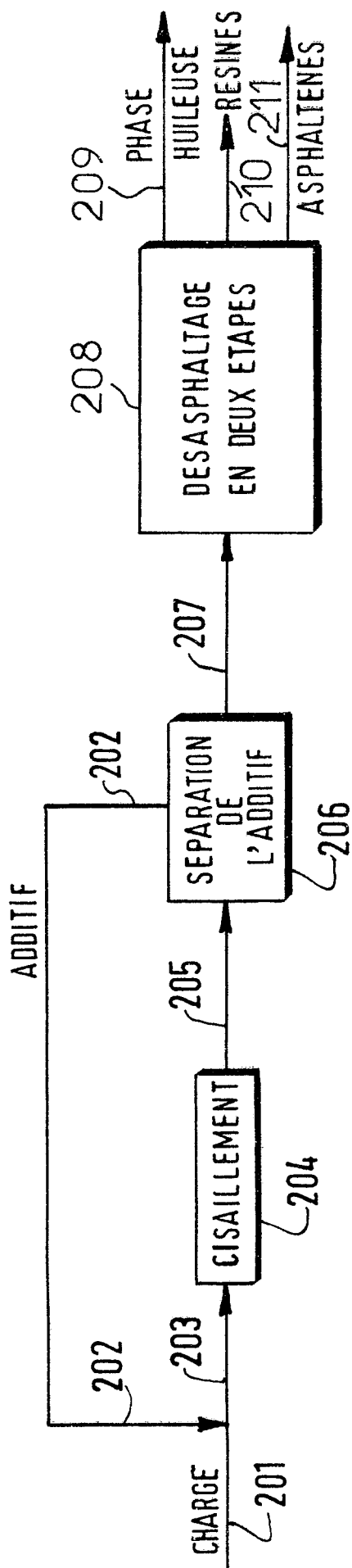
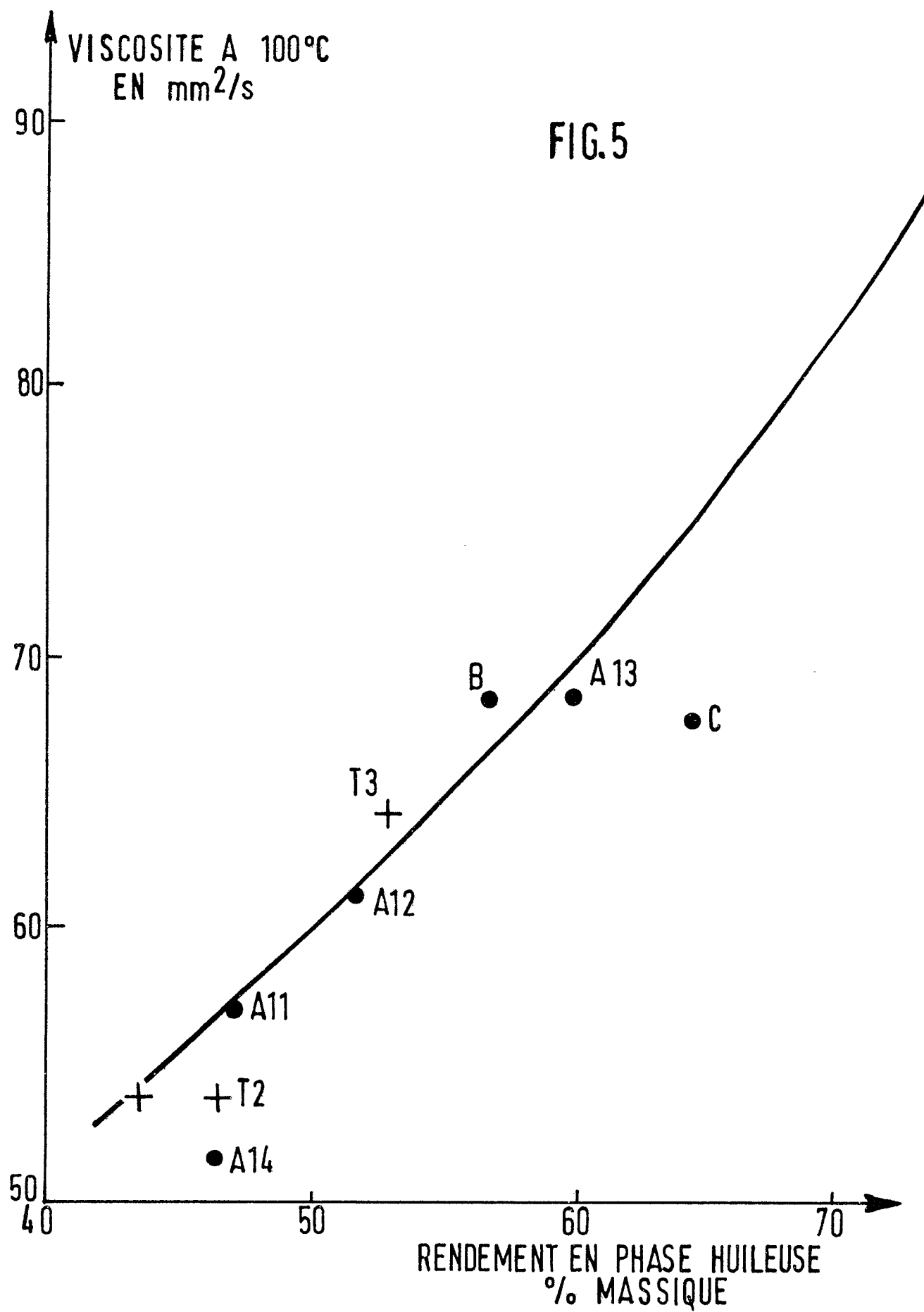


FIG.4





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 0284

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.4)
A	EP-A-0 128 047 (EXXON) ---		C 10 G 21/00
A	GB-A- 935 725 (SHELL) ---		C 10 G 31/10
A	US-A-4 211 633 (W. GLEIM) ---		
A	DE-C- 176 468 (DIAMAND) ---		
D,A	FR-A-2 412 602 (EXXON) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-04-1989	Examineur LO CONTE C.
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 T : 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			