

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 835 298 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

23.05.2001 Bulletin 2001/21

(21) Numéro de dépôt: **96924004.3**

(22) Date de dépôt: **21.06.1996**

(51) Int Cl.7: **C10M 175/00**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR96/00974

(87) Numéro de publication internationale:
WO 97/00928 (09.01.1997 Gazette 1997/03)

(54) **PROCEDE DE RAFFINAGE D'HUILES USAGEES PAR TRAITEMENT ALCALIN**

VERFAHREN ZUM RAFFINIEREN VON VERBRAUCHTEN SCHMIERÖLEN DURCH
ALKALIBEHANDLUNG.

ALKALINE TREATMENT METHOD FOR REFINING USED OILS

(84) Etats contractants désignés:

AT BE DE DK ES FI FR GB GR IE IT NL PT SE

(30) Priorité: **22.06.1995 FR 9507484**

(43) Date de publication de la demande:
15.04.1998 Bulletin 1998/16

(73) Titulaire: **Chavet, Bernard**
27210 Beuzeville (FR)

(72) Inventeur: **Chavet, Bernard**
27210 Beuzeville (FR)

(74) Mandataire: **Stalla-Bourdillon, Bernard**

NONY & ASSOCIES
3, rue de Penthièvre
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 099 951	WO-A-93/23506
DE-A- 1 594 531	FR-A- 2 152 821
FR-A- 2 302 335	FR-A- 2 552 098
GB-A- 1 041 703	US-A- 3 625 881

EP 0 835 298 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de raffinage d'huiles usagées permettant d'obtenir des huiles raffinées réutilisables notamment comme huile de base, comme combustible, ou dans une raffinerie de pétrole.

[0002] Selon la présente demande, on entend par l'expression huiles usagées une huile ou un mélange d'huiles en proportions variables, d'origines diverses provenant notamment d'applications industrielles.

[0003] Comme ceci est bien connu, les huiles destinées à des usages industriels ou pour moteurs renferment divers additifs destinés à leur conférer les propriétés spécifiques requises pour les applications envisagées. Ces additifs sont soit organiques (additifs dits "sans cendres") soit organométalliques. Dans tous les cas ils se caractérisent, outre leur fonction spécifique (telle que anti-corrosion, anti-usure, anti-oxydant, dispersant...) par une très bonne solubilité dans les huiles de base (hydrocarbures ayant des points d'ébullition supérieurs à 350°C), une stabilité thermique aussi élevée que possible et enfin une volatilité aussi faible que possible.

[0004] Les huiles après usage ou huiles usagées contiennent en tant qu'impuretés de tels additifs, soit intacts, soit sous forme de produits de décomposition ainsi que des sédiments (particules d'usure des pièces métalliques en mouvement, poussières de l'air, carbone, etc.) et des hydrocarbures non présents dans les huiles d'origine et qui sont indésirables. Il s'agit de fractions d'essence et de gasoil, de produits d'oxydation (tels que des acides organiques) et de produits de pyrolyse. La présence de ces différentes impuretés rend particulièrement difficile le raffinage des huiles usagées.

[0005] D'une manière générale, les huiles usagées industrielles telles que définies ci-dessus présentent les caractéristiques données dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

Teneur en chlore (mg/kg)	150-2000
Teneur en phosphore (mg/kg)	300-1300
Teneur en silicium (mg/kg)	8-80
Couleur (ASTM D 1500)	> 8
Odeur (mesure sensorielle)	Forte-très forte
Teneur en eau (% en poids)	0,2-12
Sédiments (% en poids)	0,1-0,5
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	35-140
Indice d'acide (IA ; mgKOH/g)	0,9-4,5
Indice de saponification (IS ; mgKOH/g)	4-17

[0006] Dans le tableau I ci-dessus, les teneurs en phosphore et silicium ont été mesurées par plasma, les teneurs en chlore soit par fluorescence X (au dessus de 50 mg/kg) soit par coulométrie (au dessous de 50 mg/kg), l'indice d'acide a été déterminé selon la norme française NFT 60112, la viscosité a été mesurée à 40°C selon la méthode NFT 60100, la couleur a été mesurée selon la méthode ASTM D 1500, l'odeur a été mesurée de façon sensorielle par l'expérimentateur et l'indice de saponification a été mesuré par potentiométrie.

[0007] Dans le but de séparer les principaux contaminants des huiles usagées, et d'en améliorer la couleur et l'odeur, plusieurs procédés de traitement par séparation physique et/ou chimique ainsi que des procédés de raffinage ont été développés, ceci dans le but de les régénérer et de les réutiliser comme huile de base, comme combustible, ou dans une raffinerie de pétrole.

[0008] Lorsque celles-ci sont destinées à servir d'huiles de base elles doivent présenter une très faible coloration (au moins inférieure à 4 en mesure selon la norme ASTM D 1500).

[0009] Quand elles sont destinées à servir de combustible, par exemple dans les systèmes de chauffage industriel, elles doivent être exemptes d'odeur et présenter une faible acidité (à savoir un indice d'acide IA inférieur à environ 0,2 mgKOH/g) ainsi qu'une faible teneur en chlore, source de polluants de combustion.

[0010] Enfin, lorsqu'elles sont destinées à être traitées dans une raffinerie de pétrole (cracking catalytique ou hydrogénation) elles doivent présenter un taux très réduit en phosphore, chlore et silicium afin d'éviter la destruction des catalyseurs (à savoir de préférence une teneur en phosphore inférieure à 5 mg/kg, une teneur en chlore inférieure à 35 mg/kg et une teneur en silicium inférieure à 5 mg/kg).

[0011] Parmi les procédés connus de traitement préalable des huiles usagées par séparation physique, on peut citer la distillation sous vide, la précipitation à l'aide d'un solvant tel que le propane (ou "désasphaltage") ou l'ultrafiltration.

Ces procédés ont une efficacité certaine pour séparer les sédiments et dans une certaine mesure, démétalliser ou clarifier les huiles usagées. De telles méthodes physiques de prétraitement ne permettent pas toutefois de séparer toutes les impuretés présentes dans les huiles usagées. Ainsi par exemple, après distillation, les huiles obtenues ont encore une très forte odeur, une acidité notable et renferment des quantités non négligeables de composés volatils, du chlore, du phosphore et du silicium.

[0012] Parmi les procédés connus de traitement préalable par séparation chimique, on peut en particulier citer ceux mettant en oeuvre un agent alcalin. Toutefois, ces procédés dont la plupart ont pour objet de faciliter la coagulation des sédiments puis leur séparation, visent essentiellement à améliorer la tenue des équipements (de distillation, et d'échangeurs en réduisant leur encrassement). Ici encore, on obtient des huiles tout à fait impropres à une utilisation comme huile de base pour formuler des lubrifiants neufs. Ainsi par exemple, les traitements alcalins appliqués aux huiles usagées avant leur distillation sous vide, s'ils réduisent effectivement l'odeur et l'acidité des huiles résultantes, n'éliminent toutefois pas de façon quantitative les contaminants indésirables tels que le chlore compte tenu des conditions dans lesquelles les agents alcalins sont employés.

[0013] A partir des huiles usagées ainsi prétraitées, on peut les raffiner selon divers procédés notamment par hydrogénation catalytique à pression élevée, ou par traitement à l'acide sulfurique concentré, par traitement par une terre activée ou encore par l'association de ces deux derniers traitements et dans certains cas par une distillation après l'un de ces traitements.

[0014] L'hydrogénation catalytique à pression élevée ne peut toutefois être utilisée sans soulever des problèmes de désactivation du catalyseur si les huiles soumises à ce type de traitement ne sont pas rigoureusement exemptes de contaminants tels que le phosphore, le chlore et le silicium. Les procédés de traitement à base d'acide sulfurique/terre activée engendrent la production de boues acides et de terres usagées qu'il est difficile de résorber.

[0015] Comme état de la technique tel que mentionné ci-dessus, on peut notamment citer les brevets suivants :

FR-A-2552098 décrit un procédé de retraitement d'huiles usées comprenant les étapes consistant à éliminer l'eau et les constituants volatils, puis à procéder à un traitement alcalin préalable à la distillation totale sous vide, lors de laquelle on sépare la fraction goudron.

FR-A-2302335 décrit un procédé de traitement d'huiles minérales usagées dans lequel on procède à une "épuration intense" de l'huile à traiter avant une étape d'hydrogénation comme étape de finition du procédé.

FR-A-2152821 décrit un procédé pour régénérer un lubrifiant non-aqueux pour le travail des métaux (par exemple le laminage à froid), ce procédé comprenant l'étape consistant à mettre en contact le lubrifiant avec un hydroxyde d'un métal alcalin en présence d'un monoalcool aliphatique, suivi de préférence d'une opération de séparation mécanique de manière à éliminer le précipité formé, par exemple une filtration ou une centrifugation.

[0016] Les procédés connus de raffinage d'huiles usagées présentent donc des insuffisances de performances ou des difficultés d'élimination des sous-produits. Il existait donc un besoin certain pour la mise au point d'un procédé permettant d'obtenir, de façon simple et économique, à partir d'huiles usagées, des huiles raffinées présentant toutes les qualités et propriétés requises.

[0017] La présente invention a ainsi pour objet un procédé de raffinage d'huiles usagées permettant d'obtenir des huiles raffinées susceptibles de répondre aux différents critères de qualité et de pureté exposés ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend une suite déterminée d'étapes consistant :

- a) à procéder à une distillation desdites huiles usagées,
- b) à traiter le distillat résultant avec un agent alcalin et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids du distillat, égale au produit $F \times (IA + IS)$, F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification du distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330°C et pendant un temps d'environ 2 à 200 mn,
- c) à laver à l'eau le milieu réactionnel puis à laisser décanter pour récupérer la phase huileuse, et
- d) à procéder à la distillation de ladite phase huileuse.

[0018] Le procédé selon l'invention présente notamment l'avantage d'être très souple dans la mesure où il peut être adapté, en ce qui concerne ses caractéristiques, à la qualité requise des produits finis. En particulier, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre à la suite de l'un ou des procédés de traitement préalable, physique et/ou chimique, et/ou en amont de l'un ou des procédés de raffinage, tels que ceux mentionnés ci-dessus.

[0019] Selon un mode de réalisation particulier du procédé selon la présente invention, l'étape (a) de distillation est tout d'abord effectuée sous pression atmosphérique, à une température d'environ 130 à 180°C, pour éliminer l'eau et

recupérer une fraction d'essences. On poursuit ensuite la distillation, sous une pression d'environ 650 à 12000 Pa et à une température d'environ 240 à 345°C, pour récupérer une faible fraction de gasoil puis une fraction importante, supérieure à 60 % de l'huile usagée de départ. Bien que l'ensemble du distillat puisse être soumis à l'étape ultérieure, on utilise de préférence, selon l'invention, la seule fraction importante du distillat.

[0020] Cette étape de distillation préalable est particulièrement importante car elle permet d'éliminer la quasi totalité des goudrons.

[0021] L'agent alcalin utilisé dans l'étape (b) du procédé est soit de la soude soit de la potasse mais jamais un mélange de soude et de potasse. De préférence, on utilise, selon l'invention, de la potasse. Etant donné la proportion d'agent alcalin ajouté indiquée ci-dessus, le pH du milieu réactionnel (distillat + solution d'agent alcalin) est supérieur à 8 et de préférence compris entre 9,5 et 13.

[0022] Lorsque le solvant utilisé dans l'étape (b) du procédé est l'eau, la concentration de l'agent alcalin en solution aqueuse est de préférence comprise entre 50 et 96 % en poids par rapport au poids de la solution aqueuse. D'une manière avantageuse, la solution aqueuse d'agent alcalin est sous la forme de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

[0023] La solution aqueuse d'agent alcalin est préparée au préalable et est ensuite ajoutée sous agitation continue au distillat résultant de l'étape (a). Elle peut être "solide" à la température ambiante, comme ceci est notamment le cas de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3) dont l'emploi constitue un mode de réalisation particulièrement préféré. Dans ce cas, la solution "solide" devient fluide à la température réactionnelle.

[0024] Lorsque le solvant utilisé à l'étape (b) est un monoalcool, un polyalcool ou un mélange de ceux-ci, la solution alcoolique utilisée est de préférence telle que le rapport molaire dudit solvant audit agent alcalin est compris entre 2 et 20, et plus particulièrement entre 2,5 et 5.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise une quantité d'alcool ou d'un mélange d'alcool suffisante pour assurer dans le milieu réactionnel une concentration en agent alcalin proche de la saturation.

[0026] Le monoalcool ou le polyalcool contient de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, et plus particulièrement de 2 à 5 atomes de carbone.

[0027] Parmi les monoalcools préférés selon l'invention, on peut citer l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec-butanol, le tert-butanol, l'isobutanol, les pentanols, les hexanols et les octanols. Parmi les polyalcools préférés selon l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol, le di- et le tri-éthylèneglycol. On préfère, selon l'invention, utiliser des alcools présentant un point d'ébullition inférieur au point initial d'ébullition du distillat et/ou ayant une grande solubilité dans l'eau car leur élimination ultérieure par distillation ou lavage à l'eau est plus facile.

[0028] Le milieu réactionnel est de préférence préparé soit par mise en solution de l'agent alcalin dans l'alcool, puis introduction dans le distillat, soit par mélange à chaud du distillat et de l'alcool puis addition de l'agent alcalin sous forme de pastilles solides.

[0029] Selon un mode particulier de réalisation de l'étape (b) du procédé selon l'invention, lorsqu'on utilise comme solvant un alcool ou un mélange d'alcools, le traitement du distillat avec l'agent alcalin s'effectue au reflux de l'alcool ou du mélange d'alcools à condition toutefois qu'il n'y ait pas de risque de perte par évaporation.

[0030] Selon un autre mode particulier de réalisation de l'étape (b) du procédé selon l'invention, lorsque l'on opère à température élevée, et en particulier lorsque le solvant comprend un alcool à point d'ébullition inférieur à la température de réaction choisie, le traitement du distillat avec l'agent alcalin s'effectue sous une pression d'environ 10^5 à 50×10^5 Pa, de préférence sous une pression de 10^5 à 25×10^5 Pa, afin d'éviter les pertes par évaporation.

[0031] Après la fin du traitement alcalin, on effectue au moins un lavage du milieu réactionnel à l'aide de 1 à 15 % environ d'eau à une température comprise entre la température ambiante et environ 100°C. L'opération de lavage à l'eau ou étape (c) du procédé selon l'invention permet d'éliminer l'excès d'agent alcalin, éventuellement l'alcool si celui-ci a été utilisé comme solvant ainsi que tous les produits solubles provenant des contaminants et générés par le traitement alcalin.

[0032] Lorsque l'étape de lavage à l'eau est effectuée en une seule opération, celle-ci est généralement réalisée à l'aide d'environ 10 % d'eau à une température d'environ 100°C.

[0033] Toutefois, selon une forme de réalisation particulièrement préférée, l'étape de lavage est réalisée en deux opérations distinctes. La première consiste à traiter le milieu réactionnel obtenu après l'étape (b) avec une quantité d'eau d'environ 1 à 10 % et à une température aussi basse que possible, comprise entre 20 et 90°C. La deuxième consiste, après décantation, à traiter à nouveau le milieu réactionnel avec une quantité d'eau comprise entre 1 et 10 % et à une température aussi élevée que possible et au moins égale à celle de la première opération.

[0034] Selon la première opération de lavage, la température doit de préférence être la plus basse possible de façon à minimiser les phénomènes d'hydrolyse mais suffisante pour abaisser la viscosité du milieu réactionnel huileux de l'étape (b) et garantir une vitesse de décantation suffisante.

[0035] Par contre, pour la deuxième opération de lavage, la température devra être la plus élevée possible afin d'assurer une bonne élimination de l'agent alcalin résiduel.

[0036] La quantité totale d'eau mise en oeuvre selon cette forme particulière de réalisation est de préférence comprise entre 5 et 15 %.

[0037] Selon une variante de cette étape de lavage en deux opérations distinctes, la deuxième opération de lavage peut être effectuée à l'aide d'une solution aqueuse faiblement acide par exemple au moyen d'acide chlorhydrique 0,1 à 1 N.

[0038] Après l'étape de lavage et décantation de la phase huileuse, celle-ci est alors soumise à l'étape de distillation (d) consistant en un premier temps à une distillation à pression atmosphérique et à une température d'environ 70 à 270 °C, pour éliminer le reste éventuel de solvant, puis à une pression d'environ 1350 à 650 Pa et à une température d'environ 210 à 375 °C afin d'obtenir une huile raffinée et un résidu qui représente moins de 5 % de la charge de départ.

[0039] Selon une variante du procédé selon l'invention, l'étape (c) de lavage à l'eau de la phase huileuse peut être suivie par au moins un traitement de ladite phase huileuse par hydrogénation catalytique à pression élevée, par mise en contact avec un agent sulfonant et/ou par mise en contact avec du charbon actif ou une terre activée.

[0040] De préférence, l'agent sulfonant est choisi parmi l'acide sulfurique concentré et l'acide chlorosulfonique.

[0041] La terre activée est de préférence une terre minérale du type silico-aluminate activée par un traitement acide.

[0042] Dans le cas du traitement de la phase huileuse par mise en contact avec un agent sulfonant, ce traitement est de préférence suivi d'une neutralisation de la phase huileuse, par exemple par addition de l'eau du lavage de l'étape (c) et, de préférence, par addition d'ammoniaque.

[0043] L'huile raffinée ou l'huile de base obtenue par le procédé selon l'invention présente d'excellentes propriétés tant physiques que chimiques. Elle est pratiquement exempte d'odeur, de faible coloration et présente de très faibles teneurs en chlore, mais également en phosphore et silicium.

[0044] Les principales caractéristiques des huiles raffinées obtenues par le procédé selon l'invention sont les suivantes :

TABLEAU II

Teneur en chlore (mg/kg)	< 35
Teneur en phosphore (mg/kg)	< 5
Teneur en silicium (mg/kg)	< 5
Couleur (ASTM D 1500)	< 3
Odeur (mesure sensorielle)	Très faible
Teneur en eau (% en poids)	< 10 ⁻²
Sédiments (% en poids)	Absence
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	< 85
Indice d'acide (IA ; mgKOH/g)	< 0,05
Indice de saponification (IS ; mgKOH/g)	< 0,20

[0045] Comme on peut le constater en comparant les tableaux I et II, le procédé de traitement selon l'invention est particulièrement performant quant à la réduction des principaux contaminants des huiles usagées.

[0046] On va maintenant donner à titre d'illustration plusieurs exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, à partir d'huiles usagées dont les caractéristiques, ont été données précédemment au tableau I de la page 1 de la présente description.

EXEMPLES 1 ET 2 :

[0047] A partir d'huiles usagées de diverses origines industrielles on a tout d'abord procédé à une distillation dans un premier temps sous pression atmosphérique puis, après augmentation de la température, sous une pression d'environ 1350 Pa.

[0048] Cette distillation a permis d'obtenir les fractions suivantes

TABLEAU III

Fraction	Pression (Pa)	Température (°C)	Proportion (% en poids)
1	1,013 x 10 ⁵	130/180	7,5 % (eau + essence)
2	5300-10700	240/285	9 % (gasoil)
3	650-2000	285/345	65 %

EP 0 835 298 B1

[0049] Le résidu de distillation représentait environ 18,5 % et était essentiellement constitué par des goudrons.

[0050] La fraction représentant 65 % présentait les caractéristiques suivantes :

TABLEAU IV

Teneur en chlore (mg/kg)	60
Teneur en phosphore (mg/kg)	27
Teneur en silicium (mg/kg)	9
Couleur (ASTM D 1500)	6,5
Odeur (mesure sensorielle)	Très forte
Teneur en eau (mg/kg)	< 80
Sédiments (% en poids)	Absence
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	31,24
Indice d'acide (IA ; mgKOH/g)	0,26
Indice de saponification (IS ; mgKOH/g)	1,30

[0051] Une partie de la fraction de distillat représentant environ 65 % a été traitée dans les conditions données au tableau V ci-après à l'aide d'une solution aqueuse de potasse à 50 % en poids par rapport au poids de la solution, à une température de 300°C et sous une pression de 14×10^5 Pa et une autre partie de ce distillat à l'aide de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3), à une température de 220°C et sous une pression de 10^5 Pa. Après le traitement alcalin, le milieu réactionnel a été lavé plusieurs fois avec de l'eau portée à une température d'environ 90°C afin d'éliminer l'excès d'agent alcalin et les différents produits solubles provenant du traitement alcalin.

[0052] Après séparation de la phase huileuse, celle-ci a été soumise à une distillation d'abord sous pression atmosphérique puis sous un vide compris entre 650 et 1350 Pa.

[0053] On a ainsi récupéré 96 % du distillat de départ.

[0054] Les caractéristiques des huiles raffinées obtenues sont également données dans le tableau V. Comme on peut le constater ces deux procédés par traitement alcalin conduisent à une huile raffinée présentant des caractéristiques identiques quant à la diminution des teneurs en phosphore, silicium et chlore.

[0055] Il convient toutefois de noter que la potasse pure à mettre en oeuvre pour atteindre le résultat est de 7,2 % soit environ 45 fois la stoechiométrie (IA + IS) si l'on utilise une solution aqueuse de potasse de 50 % et de 0,47 % soit environ trois fois la stoechiométrie si l'on utilise l'eutectique potasse/eau.

[0056] Il importe par ailleurs de remarquer que dans ce dernier cas, la température de traitement est beaucoup plus basse puisqu'elle est de 220°C au lieu de 300°C.

[0057] On peut donc en déduire une plus grande réactivité de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

TABLEAU V

EXEMPLES	CONDITIONS REACTIONNELLES				RESULTATS (mg/kg)		
	TEMP. °C	TEMPS mn	TITRE Sol. Aq.	KOH	P	Si	Cl
1	300	30	50	7,2	1	< 1	16
2	220	30	86,7	0,47	1	< 1	16

EXEMPLES 3 A 11 :

[0058] En suivant le même mode opératoire du procédé tel que décrit aux exemples précédents et à partir du même distillat, on a mis en oeuvre l'étape (b) du traitement alcalin du procédé selon l'invention à des températures variant entre 175 et 300°C pendant une durée de 10 à 60 minutes avec du n-octanol dans les conditions indiquées au tableau VI ci-après.

[0059] La quantité d'agent alcalin utilisée a été dans tous les cas au moins égale à deux fois la stoechiométrie (IA + IS) et tous les essais selon ces exemples ont été effectués sous pression atmosphérique à l'exception des exemples 10 et 11 qui ont été réalisés sous une pression de 10×10^5 Pa.

[0060] Il résulte du tableau VI qu'à température égale, la potasse conduit à des résultats plus satisfaisants en ce qui concerne la diminution en phosphore, silicium et chlore.

TABLEAU VI

Ex.	TEMPERATURE °C	TEMPS mn	ALCOOL		AGENT ALCALIN		RESULTATS (mg/kg)		
			Type	% Masse	NaOH pure	KOH	P	Si	Cl
3	175	10	n-C ₈ H ₁₇ OH	4,4	-	0,49	5	2	32
4	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	3,24	-	0,36	3	< 1	10
5	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,1	-	0,79	1	< 1	8
6	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	19,3	-	2,14	1	< 1	3
7	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	3,24	0,36	-	2	< 1	18
8	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,1	0,79	-	2	< 1	14
9	200	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	19,3	2,14	-	1	< 1	12
10	250	30	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,7	-	1,29	1	< 1	20
11	300	60	n-C ₈ H ₁₇ OH	7,2	-	0,79	1	1	5

EXEMPLE 12:

[0061] A partir d'huiles usagées de diverses origines on a obtenu, après distillation selon la technique des exemples précédents, un distillat présentant les caractéristiques suivantes :

Teneur en chlore (mg/Kg)	72,00
Teneur en phosphore (mg/Kg)	18,00
Teneur en silicium (mg/Kg)	23,00
Couleur (ASTM D 1500)	7,00
Indice d'acide (IA ; mg KOH/g)	0,49
Indice de saponification (IS ; mgKOH/g)	2,90

[0062] Une moitié du distillat a été traitée par 2,5 % de potasse à 85 % (soit 2 % de potasse sèche) et l'autre moitié a été traitée par 4,71 % de potasse à 85 % (soit 4 % de potasse sèche). Les traitements ont été effectués à une température de 250°C pendant 30 minutes environ.

[0063] La première moitié résultant du traitement par 2 % de potasse sèche a été divisée en deux parties égales.

[0064] La première a été soumise à un seul lavage à l'aide de 10 % d'eau à 100°C, et la seconde aux deux opérations de lavage suivantes :

- (i) un premier lavage à l'aide de 5 % d'eau à 65°C et après décantation à
- (ii) un deuxième lavage à l'aide de 5 % d'eau à 100°C.

[0065] De même, la deuxième moitié résultant du traitement par 4 % de potasse sèche a été divisée en deux parties égales.

[0066] La première a été soumise à un seul lavage à l'aide de 10 % d'eau à 100°C, et la seconde aux deux opérations de lavage suivantes :

- (i) un premier lavage à l'aide de 5 % d'eau à 65°C et après décantation à
- (ii) un deuxième lavage à l'aide de 5 % d'eau à 100°C.

[0067] Après décantation, les quatre résidus huileux obtenus ont été soumis à une distillation fractionnée sous une pression de 1.300 Pa en vue d'obtenir pour chacun d'entre eux les quatre fractions suivantes (températures corrigées ramenées à 1 Atm)

Fraction I	264 - 370°C
Fraction II	370 - 441°C

(suite)

Fraction III	441 - 475°C
Fraction IV	475 - 558°C

[0068] Les couleurs des différentes fractions obtenues ont alors été mesurées selon la méthode ASTM D 1500 et les résultats sont rassemblés dans le tableau VII suivant.

TABLEAU VII

KOH sèche		2 %				4 %			
Fractions		I	II	III	IV	I	II	III	IV
Lavage H ₂ O	1 opération	2,5	1,5	< 2,5	< 3,5	1,5	< 3	< 4	< 6
	2 opérations	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 3,5	< 1	< 1	< 1,5	3,5

[0069] Comme on peut le constater, le lavage en deux opérations permet de conduire à des huiles ayant une couleur nettement améliorée ce qui constitue un résultat particulièrement inattendu.

[0070] On a par ailleurs constaté qu'en vue d'optimiser les rendements en produits huileux avant l'étape de distillation, il convenait d'utiliser dans le procédé de lavage en deux opérations, une quantité d'eau lors du premier lavage, supérieure ou égale à 2 % mais inférieure ou égale à 10 % et de préférence comprise entre environ 4 à 6 % en vue d'obtenir des rendements de l'ordre de 90 à 98 %.

Revendications

1. Procédé de raffinage d'huiles usagées, contenant divers contaminants, caractérisé par le fait qu'il comprend une suite d'étapes consistant essentiellement:

- à procéder à une distillation fractionnée desdites huiles usagées, en vue de récupérer la fraction obtenue à une température comprise entre environ 240 à 345°C sous une pression d'environ 650 à 12.000 Pa,
- à traiter ladite fraction ainsi obtenue avec un agent alcalin choisi parmi la soude ou de la potasse et en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un monoalcool, un polyalcool et un mélange de ces alcools, ledit agent alcalin étant présent en une proportion, en pourcentage en poids par rapport au poids du distillat, égale au produit $F \times (IA + IS)$, F étant un facteur multiplicateur compris entre 2 et 50, IA et IS étant respectivement l'indice d'acide et l'indice de saponification dudit distillat, ledit traitement étant effectué à une température d'environ 80 à 330°C pendant un temps d'environ 2 à 200 mn,
- à laver à l'aide de 1 à 15 % d'eau le milieu réactionnel à une température comprise entre la température ambiante et environ 100°C, puis à laisser décanter pour récupérer la phase huileuse, et
- à procéder à une distillation fractionnée de ladite phase huileuse à une pression d'environ 1.350 à 650 Pa et à une température d'environ 210 à 375°C en vue de récupérer la fraction d'huile raffinée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est la potasse.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que lorsque ledit solvant est de l'eau, la concentration en agent alcalin est comprise entre 50 et 96% en poids par rapport au poids de la solution aqueuse.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent alcalin est sous la forme de l'eutectique potasse/eau (86,7/13,3).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que lorsque ledit solvant est choisi parmi un monoalcool et un polyalcool ou un mélange de ceux-ci, la solution alcoolique d'agent alcalin utilisée est telle que le rapport molaire dudit monoalcool ou polyalcool audit agent alcalin est compris entre 2 et 20.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le rapport molaire dudit monoalcool ou polyalcool audit agent alcalin est compris entre 2,5 et 5.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5 et 6, caractérisé par le fait que ledit monoalcool ou polyalcool a de 2 à 8 atomes de carbone.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape (c) de lavage à l'eau du milieu réactionnel est effectuée en deux opérations distinctes, la première consistant à traiter ledit milieu avec une quantité d'eau d'environ 1 à 10% et à une température comprise entre 20 et 90°C et la deuxième consistant, après décantation, à traiter le milieu résultant avec une quantité d'eau comprise entre 1 et 10% et à une température aussi élevée que possible et au moins égale à celle de la première opération.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la deuxième opération de lavage est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse faiblement acide.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la phase huileuse résultant de l'étape (c) de lavage est en outre suivie par au moins un traitement par hydrogénation catalytique à pression élevée, et/ou par mise en contact avec un agent sulfonant ou avec du charbon actif ou une terre activée.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit agent sulfonant est choisi parmi l'acide sulfurique concentré et l'acide chlorosulfonique.
12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ladite terre activée est un silico-aluminate activé par traitement acide.
13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le traitement de la phase huileuse par mise en contact avec un agent sulfonant est suivi d'une neutralisation de la phase huileuse.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que ladite neutralisation de la phase huileuse est réalisée par addition d'ammoniaque.

Patentansprüche

1. Raffinationsverfahren für gebrauchte Öle, die verschiedene Verunreinigungsstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Folge von Schritten umfasst, im Wesentlichen bestehend aus:
 - a) der Durchführung einer fraktionierten Destillation der gebrauchten Öle, um die Fraktion zurückzugewinnen, welche bei einer Temperatur zwischen etwa 240 °C bis 345 °C bei einem Druck von etwa 650 bis 12000 Pa erhalten wurde,
 - b) der Behandlung der so erhaltenen Fraktion mit einem alkalischen Mittel, ausgewählt unter Soda oder Pottasche, und in Anwesenheit eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, einem Monoalkohol, einem Polyalkohol und einem Gemisch dieser Alkohole, wobei das alkalische Mittel in einem Anteil in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Destillats, anwesend ist, der dem Produkt aus $F \times (IA + IS)$ entspricht, wobei F ein Multiplikationsfaktor von 2 bis 50 ist, IA und IS der Säurewert bzw. die Verseifungszahl des Destillats sind, und wobei die Behandlung bei einer Temperatur von etwa 80 bis 330 °C über einen Zeitraum von etwa 2 bis 200 Minuten durchgeführt wird,
 - c) dem Waschen des Reaktionsmediums mit Hilfe von 1 bis 15 % Wasser bei einer Temperatur, die zwischen Raumtemperatur und etwa 100 °C liegt, gefolgt von dem Dekantieren, um die ölhaltige Phase zurückzugewinnen, und
 - d) der Durchführung einer fraktionierten Destillation der ölhaltigen Phase bei einem Druck von etwa 1350 bis 650 Pa und bei einer Temperatur von etwa 210 bis 375 °C, um die raffinierte Ölfraction zurückzugewinnen.
2. Verfahren nach Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass das alkalische Mittel Pottasche ist.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall von Wasser als Lösungsmittel die Konzentration des alkalischen Mittels 50 bis 96 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das alkalische Mittel in Form des Pottasche/Wasser-Eutektikums (86,7/13,3) vorliegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoholische Lösung des verwendeten alkalischen Mittels ein molares Verhältnis des Monoalkohols oder Polyalkohols zu dem alkalischen Mittel von 2 bis 20 aufweist, wenn das Lösungsmittel unter einem Monoalkohol, einem Polyalkohol oder einem Gemisch dieser ausgewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des Monoalkohols oder Polyalkohols zu dem alkalischen Mittel 2,5 bis 5 beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol oder Polyalkohol 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschschrift (c) des Reaktionsmediums mit Wasser in 2 separaten Arbeitsschritten durchgeführt wird, wobei der erste Schritt in der Behandlung des Mediums mit einer Wassermenge von etwa 1 bis 10 % und bei einer Temperatur von 20 bis 90 °C besteht; und der zweite Schritt nach dem Dekantieren in der Behandlung des resultierenden Mediums mit einer Wassermenge von 1 bis 10 % und bei einer möglichst hohen Temperatur, die zumindest gleich derjenigen des ersten Arbeitsschritts ist, besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Waschschrift mit Hilfe einer wässrigen, schwach sauren Lösung durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Waschschrift (c), aus dem die ölhaltige Phase resultiert, außerdem mindestens eine katalytische Hydrierungsbehandlung bei erhöhtem Druck und/oder das in Kontakt bringen mit einem Sulfonierungsmittel oder mit Aktivkohle oder einer aktivierten Bleicherde folgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfonierungsmittel unter konzentrierter Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure ausgewählt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aktivierte Bleicherde ein durch Säurebehandlung aktiviertes Aluminiumsilikat ist.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Behandlung der ölhaltigen Phase durch in Kontakt bringen mit einem Sulfonierungsmittel die Neutralisation der ölhaltigen Phase folgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisation der ölhaltigen Phase durch Zugabe von Ammoniak realisiert wird.

Claims

1. Process to refine used oils containing various contaminants, characterized by the fact it involves successive steps consisting in
 - a) performing a fractional distillation of said used oils in order to recover a fraction at a temperature between approximately 240 and 345 °C, under a pressure between approximately 650 and 12000 Pa;
 - b) processing the said fraction obtained with an alkaline agent selected between sodium hydroxyde or potassium hydroxyde and in the presence of a solvent selected among water, a monoalcohol, a polyalcohol and a mixture of these alcohols, said alkaline agent being present in a proportion (weight for 100 weight distillate) defined as $F \times (IA + IS)$, F being a factor between 2 and 50, IA and IS being acid and saponification numbers respectively of the distillate, said processing being performed at a temperature between approximately 80 and 330 °C for a time between approximately 2 and 200 minutes;
 - c) washing the reacted medium with 1 to 15 % water at a temperature between ambient and approximately 100 °C, then settled to recover the oil phase and
 - d) submit it to fractional distillation under a pressure between approximately 1350 and 650 Pa, at a temperature between approximately 210 and 375 °C in order to recover the refined oil fraction.
2. Process according to claim 1 whereby the alkaline agent is potassium hydroxyde.

3. Process according to any of the above claims whereby the solvent is water, the alkaline agent concentration between 50 and 96 % wt on the aqueous solution.
- 5 4. Process according to any of the above claims whereby the alkaline agent is the potassium hydroxyde/water eutectic (86.7/13.3).
5. Process according to claim 1 or 2 whereby when the solvent is selected among a monoalcohol and a polyalcohol or a blend, the alcohol/alkaline agent mole ratio is between 2 and 20.
- 10 6. Process according to claim 5 whereby the said mole ratio is between 2.5 and 5.
7. Process according to any of 1, 2, 5 and 6 claims whereby the said mono or polyalcohol has between 2 and 8 carbon atoms.
- 15 8. Process according to any of the above claims whereby the step c) (water washing of the reacted medium) is performed as two successive operations, the first one consisting in washing with 1 to 10 % water at a temperature between approximately 20 and 90 °C and the second one consisting, after settling, in washing the resulting medium with 1 to 10 % water at a temperature as high as possible and at least equal to that of the first step.
- 20 9. Process according to claim 8 whereby the second washing operation is performed with a weak acidic aqueous solution.
10. Process according to any of the above claims whereby the oily phase from the washing step c) is followed by at least high pressure catalytic hydrogenation and/or contacting with a sulfonating agent, activated carbon or activated clay.
- 25 11. Process according to claim 10 whereby the sulfonating agent is selected among sulfuric acid and chlorosulfonic acid.
- 30 12. Process according to claim 10 whereby the activated clay is an acid treated silicoaluminate.
13. Process according to claim 10 whereby contacting the oily phase with a sulfonating agent is followed by neutralization of the oily phase.
- 35 14. Process according to claim 13 whereby the said neutralization of the oily phase is performed with aqueous ammonia.

40

45

50

55