

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **30.03.88** ⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 73/08**
⑦① Numéro de dépôt: **80401650.9**
⑦② Date de dépôt: **18.11.80**

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

- | | |
|---|---|
| <p>③③ Priorité: 22.11.79 FR 7928853</p> <p>④③ Date de publication de la demande:
03.06.81 Bulletin 81/22</p> <p>④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
30.03.88 Bulletin 88/13</p> <p>④④ Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL</p> <p>⑤② Documents cités:
DE-A-1 645 743
US-A-2 133 338
US-A-2 625 502
US-A-3 871 991</p> | <p>⑦③ Titulaire: COMPAGNIE DE RAFFINAGE ET DE DISTRIBUTION TOTAL FRANCE
84, rue de Villiers
F-92300 Levallois Perret (FR)</p> <p>⑦⑦ Inventeur: Cadet, André
15, Avenue Foch
F-76000 Le Havre (FR)</p> <p>⑦④ Mandataire: Jolly, Jean-Pierre et al
Cabinet BROT 83, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)</p> |
|---|---|

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

US—A—3 871 991 décrit un procédé de déparaffinage des huiles par dilution fractionnée et refroidissement graduel du mélange avec un solvant dont la composition varie lors des différentes dilutions. Dans une forme de mise en oeuvre préférée, de la méthyl éthyl cétone (M.E.C.) est introduite à divers étages de la partie haute d'une tour de refroidissement, tandis que du toluène est introduit de façon similaire à divers étages de la partie basse de cette tour. L'injection du solvant est réglée de façon à maintenir un gradient de température tout au long de la tour de refroidissement et à créer dans la tour une alternance de périodes de miscibilité et d'immiscibilité entre le solvant et la charge d'huile.

Dans ce procédé, la teneur en MEC du solvant varie de façon aléatoire, puisqu'elle décroît entre certains étages successifs de la tour de refroidissement, mais croît de façon appréciable entre d'autres étages. En outre, il n'est pas possible d'introduire du solvant plus chaud que la charge, puisque le solvant assure le refroidissement de celle-ci.

La présente invention vise à proposer une alternative à ce procédé de déparaffinage, qui ne recherche plus une succession de périodes de miscibilité et d'immiscibilité entre le solvant et la charge d'huile, mais qui utilise des conditions opératoires différentes, tant en ce qui concerne la composition du solvant entre deux charges successives que la température du solvant introduit.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour séparer en deux fractions une charge d'hydrocarbures:

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

une deuxième fraction d'hydrocarbures, qui reste liquide à ladite température donnée,

ledit procédé consistant à ajouter à la charge d'hydrocarbures, en au moins deux opérations de dilution, chaque opération de dilution étant suivie d'une étape de refroidissement séparée de l'opération de dilution, un solvant constitué au moins en partie par un antisolvant de ladite première fraction, choisi dans le groupe constitué par les cétones ayant de 3 à 6 atomes de carbone, et par un composé apte à dissoudre ladite première fraction, choisi dans le groupe comprenant le benzène et le toluène, et à séparer après le dernier refroidissement ladite première fraction, précipitée au cours des opérations précédentes, de ladite deuxième fraction, la composition dudit solvant variant au moins une fois au cours des différentes dilutions,

ce procédé étant caractérisé en ce que toute modification de la composition du solvant entre deux dilutions successives comporte une diminution de la proportion d'antisolvant dans le solvant d'une dilution à la dilution suivante, et en ce que la température du solvant d'au moins une opération de dilution intervenant après un refroidissement est supérieure à la température de cette étape de refroidissement.

Dans une forme de mise en oeuvre préférée de l'invention, le solvant est constitué en totalité par de la

0 029 778

méthyl éthyl cétone, lors de la première dilution, tandis que, lors des dilutions suivantes, il contient, outre de la méthyl éthyl cétone, une certaine proportion de toluène.

Dans son application au déparaffinage des huiles de pétrole, le procédé conforme à l'invention présente l'avantage, ainsi qu'on le montrera ci-après à l'aide d'exemples comparatifs de mise en oeuvre, de
5 faciliter la séparation de l'huile et de la paraffine.

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

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

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

température d'ébullition sous pression atmosphérique: de 300 à 700°C,

masse volumique à 15°C (selon norme NF T 60—101): de 0,80 à 0,95,

15 viscosité à 50°C (en $10^{-6}m^2/s$): 10 à 150,

point d'écoulement (selon norme AFNOR NF T 60—105): +10 à +70°C.

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

Cette unité de déparaffinage est alimentée, par la ligne 1, avec une charge d'huile à déparaffiner
20 d'origine pétrolière. La température de la charge, dans la ligne 1, est comprise entre 25 et 100°C.

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

La température du solvant dans la ligne 2 est comprise entre 30 et 70°C. L'addition de solvant à l'huile
se fait dans des conditions telles que le rapport volumique

25
$$\frac{\text{solvant introduit par la ligne 2}}{\text{charge initiale}}$$

soit compris entre 0,05 et 1.

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

La température du solvant dans la ligne 6 est comprise entre 20 et 70°C. L'addition du solvant par la
35 ligne 6 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique

$$\frac{\text{solvant introduit par la ligne 6}}{\text{charge initiale}}$$

40 soit compris entre 0,1 et 0,6.

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

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

La température du solvant dans la ligne 10 est comprise entre 0 et 50°C. L'addition du solvant par la
ligne 10 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique

$$\frac{\text{solvant introduit par la ligne 10}}{\text{charge initiale}}$$

50 soit compris entre 0,2 et 0,7.

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

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

La température du solvant dans la ligne 14 est comprise entre 0 et -15°C. L'addition du solvant par la
60 ligne 14 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique

$$\frac{\text{solvant introduit par la ligne 14}}{\text{charge initiale}}$$

65 soit compris entre 0,4 et 1,0.

0 029 778

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

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

La température du solvant dans la ligne 18 est comprise entre -5 et -20°C . L'addition du solvant par la ligne 18 se fait dans des conditions telles que le rapport volumique

solvant introduit par la ligne 18

charge initiale

soit compris entre 0,9 et 1,7.

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

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

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

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

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

Le solvant est séparé, d'une part, de l'huile déparaffinée, et d'autre part, de la paraffine, par des moyens de séparation non représentés, par distillation par exemple.

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

Exemple 1

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

On a effectué:

un essai A, en utilisant le procédé selon l'invention,

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

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

masse volumique à 15°C

(selon norme NF T 60—101): 0,84,

indice de viscosité

(selon norme NF T 60—106): 116,

viscosité à 50°C :

$11,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$,

point d'écoulement

(selon norme NF T 60—105): 30°C ,

point de trouble

(selon norme NF T 60—105): 31°C .

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

TABLEAU I

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

*Méthyl éthyl cétane

0 029 778

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

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

5

TABLEAU II

	ESSAI TA	ESSAI A
10		
15		
20		
25		
30		

30

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

(2) selon norme NF T 60—105.

(3) selon norme NF T 60—136.

(4) selon norme NF T 60—120

35

(5) pour un filtre plan de 30 cm² de surface, fonctionnant avec une différence de pression de 400 mm de mercure.

40

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

Exemple 2

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

45

On a effectué:—

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

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

50

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

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

55

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

viscosité à 50°C: 33,5 · 10⁻⁶m²/s,

60

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

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

65

TABLEAU III

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

* Méthyl éthyl cétone

O 029 778

Les essais B et TB ont été effectués dans les mêmes conditions de température et de taux de solvant. Les résultats des essais B et TB figurent dans le Tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

		ESSAI TB	ESSAI B
5			
10	Vitesse de filtration ⁽⁵⁾ (exprimée en temps nécessaire en secondes pour filtrer): 50 cm ³ du mélange huile—solvant 80 cm ³ du mélange huile-solvant 100 cm ³ du mélange huile-solvant 120 cm ³ du mélange huile-solvant 150 cm ³ du mélange huile-solvant	60 145 230 320 510	50 125 195 280 430
15	Rendement (en % en poids) en huile en paraffine brute ⁽¹⁾	78,2 21,8	78,1 21,9
20	Qualité des produits 1. Huile Point d'écoulement en °C ⁽²⁾ Indice de viscosité ⁽³⁾	-13 97	-12 97
25	2. Paraffine brute (% d'huile en poids) ⁽⁴⁾	5,8	5,9

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

⁽²⁾ selon norme NF T 60—105.

⁽³⁾ selon norme NF T 60—136.

⁽⁴⁾ selon norme NF T 60—120.

⁽⁵⁾ pour un filtre plan de 30 cm² de surface, fonctionnant avec une différence de pression de 400 mm de mercure.

35 On peut constater, d'après le Tableau IV, qu'avec le procédé selon l'invention, la vitesse de filtration est améliorée.

Revendications

40 1. Procédé pour séparer en deux fractions une charge d'hydrocarbures:—
une première fraction d'hydrocarbures, composée essentiellement d'hydrocarbures saturés, et qui précipite à une température égale ou supérieure à une température donnée,
une deuxième fraction d'hydrocarbures, qui reste liquide à ladite température donnée, ledit procédé consistant à ajouter à la charge d'hydrocarbures, en au moins deux opérations de dilution, chaque
45 opération de dilution étant suivie d'une étape de refroidissement séparée de l'opération de dilution, un solvant constitué au moins en partie par un antisolvant de ladite première fraction, choisi dans le groupe constitué par les cétones ayant de 3 à 6 atomes de carbone, et par un composé apte à dissoudre ladite première fraction, choisi dans le groupe comprenant le benzène et le toluène, et à séparer après le dernier refroidissement ladite première fraction, précipitée au cours des opérations précédentes, de ladite
50 deuxième fraction, la composition dudit solvant variant au moins une fois au cours des différentes dilutions,

ce procédé étant caractérisé en ce que toute modification de la composition du solvant entre deux dilutions successives comporte une diminution de la proportion d'antisolvant dans le solvant d'une dilution à la dilution suivante, et en ce que la température du solvant d'au moins une opération de dilution
55 intervenant après un refroidissement est supérieure à la température de cette étape de refroidissement.

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

60 Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung einer Kohlenwasserstoffcharge in zwei Fraktionen, nämlich eine ester Kohlenwasserstofffraktion, welche im wesentlichen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht und bei einer Temperatur gleich oder höher als eine vorgegebene Temperatur ausfällt, und
65 eine zweite Kohlenwasserstofffraktion, welche bei der vorgegebenen Temperatur flüssig bleibt,

wobei der Kohlenwasserstoffcharge in wenigstens zwei Verdünnungsoperationen, welchen jeweils ein gesonderter Kühlungsschritt folgt, ein wenigstens teilweise aus einem aus der Gruppe der Ketone mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählten Antilösungsmittel für die erste Fraktion und aus einer aus der Gruppe bestehend aus Benzol und Toluol ausgewählten, zur Lösung der ersten Fraktion fähigen Verbindung
 5 bestehendes Lösungsmittel zugesetzt wird, dessen Zusammensetzung sich im Laufe der verschiedenen Verdünnungen wenigstens einmal ändert, und nach der letzten Kühlung die erste Fraktion, welche im Laufe der vorhergehenden Operationen ausgefallen ist, von der zweiten Fraktion getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verdünnungen eine Verminderung des Antilösungsmittelgehaltes des Lösungsmittels
 10 von der einen Verdünnung zur folgenden Verdünnung umfaßt, und daß die Temperatur des Lösungsmittels bei wenigstens einer nach einer Kühlung erfolgenden Verdünnungsoperation höher als die Temperatur dieses Kühlungsschrittes ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel bei der ersten Verdünnung nur aus Methyläthylketon besteht und bei wenigstens einer der folgenden Verdünnungen
 15 zusätzlich zum Methyläthylketon einen bestimmten Gehalt an Toluol aufweist.

Claims

1. A process for separating a hydrocarbon charge into two fractions:—
 20 a first hydrocarbon fraction, essentially consisting of saturated hydrocarbons and which precipitates at a temperature equal to or higher than a given temperature
 a second hydrocarbon fraction which stays liquid at said given temperature,
 said process comprising adding a solvent to the hydrocarbon charge in at least two dilution operations, each dilution operation being followed by a cooling stage which is separate from the dilution operation,
 25 said solvent being formed at least partly by an antisolvent of said first fraction, chosen from the group formed by the ketones having from 3 to 6 carbon atoms, and by a compound which can dissolve said first fraction, chosen from the group comprising benzene and toluene, and separating, after the final cooling, said first fraction, which precipitated during the preceding operations, from said second fraction, the composition of said solvent varying at least once in the course of the various dilutions, this process being
 30 characterised in that any modification in the composition of the solvent between two successive dilutions entails a reduction in the proportion of antisolvent in the solvent from one dilution to the succeeding dilution, and in that the temperature of the solvent in at least one dilution operation taking place after cooling is higher than the temperature of this cooling stage.

2. A process according to Claim 1, characterised in that, during the first dilution, the solvent consists
 35 entirely of methyl ethyl ketone and in that, during at least one of the succeeding dilutions, the solvent contains a certain proportion of toluene, in addition to methyl ethyl ketone.

40

45

50

55

60

65

