

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 16524

(54)

Procédé de déparaffinage.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 02 F 9/00.

(22)

Date de dépôt..... 25 juillet 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RFA, 27 juillet 1979, n°s P 29 30 485.6 et P 29 30 486.7.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71)

Déposant : Société dite : THE BRITISH PETROLEUM CO., LTD., résidant en Grande-Bretagne.

(72)

Invention de : Ferdinand Richter.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en brevets, 3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé de récupération d'hydrocarbures halogénés à partir de courants de traitement dans lesquels ils sont mélangés avec de l'eau et, plus particulièrement, la récupération de telles matières à partir d'un procédé de déparaffinage de fractions hydrocarbonées par une technique de déparaffinage par solvant utilisant les hydrocarbures halogénés en qualité de solvant.

Il est nécessaire de débarrasser les huiles hydrocarbonées naturelles et synthétiques de composants ayant des points de fusion élevés si ces derniers se solidifient dans les conditions de température auxquelles les huiles sont utilisées.

On connaît de nombreux procédés pour une séparation de ce genre qu'on appelle globalement "déparaffinage". Pour réaliser des points de goutte faibles dans le cas de fractions hydrocarbonées ayant des points d'ébullition plus élevés, on met en oeuvre de préférence le déparaffinage par solvant. En général, les solvants utilisés sont des mélanges dont les composants possèdent des pouvoirs solvants différents pour les composants huileux et les composants cireux.

Les mélanges d'hydrocarbures chlorés surtout de 1,2-dichloréthane et de dichlorométhane sont particulièrement avantageux. Un tel procédé, y compris la récupération du solvant, est décrit par exemple par Erdöl et Kohle dans Erdgas-Petrochimie, 17ème année, n° 6, pages 455 - 457, 1964.

Cependant, étant donné que les hydrocarbures chlorés ne sont pas entièrement stables chimiquement et thermiquement dans le temps, on observe une corrosion dans l'installation par suite de la présence de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition en présence d'eau. De ce fait, non seulement le procédé est perturbé, mais aussi des effets secondaires nuisibles sont évidents concernant la qualité des huiles et des cires récupérées. En outre, l'effluent de l'installation contient des proportions considérables de sels métalliques.

La présence d'eau dans certains courants de traitement est due principalement au fait que lors de la récupération

du solvant à partir du filtrat huileux ou de la cire qu'on recueille au stade de déparaffinage, on utilise de la vapeur d'eau pour la distillation du solvant et aussi pour la production du vide nécessaire à une distillation douce à l'aide
5 d'éjecteurs de vapeur. En outre, des petites quantités d'eau sont continuellement introduites dans l'installation ensemble avec la charge d'alimentation.

Les quantités d'eau admises dans le procédé sont, il est vrai, en grande partie éliminées de nouveau lors de la
10 récupération du solvant, par exemple par distillation, en conformité avec le procédé décrit dans DE-PS 917 865. Cependant, dans l'ensemble ce facteur ne fait qu'empêcher les perturbations provoquées par des cristaux de glace précitées du fait du froid, par exemple en colmatant le filtre lors
15 de la séparation de la cire.

Pour éviter la corrosion et les difficultés associées, on sait selon DE-PS 918 651 que lorsqu'on récupère le solvant d'un filtrat huileux par distillation, on peut utiliser des évaporateurs branchés en série à une température ne dépassant
20 pas 100°C. On a constaté qu'on peut incontestablement réduire la corrosion dans une certaine mesure par un tel expédient mais, avec le temps, certaines parties de l'installation, surtout celles dans lesquelles l'eau se sépare en une phase liquide, sont endommagées d'une façon tellement sévère
25 qu'on est obligé de les remplacer.

On a également procédé à des tentatives pour résoudre le problème de la corrosion en injectant continuellement dans l'installation des petites quantités d'ammoniac (Winnacker-Kühler, Chemische Technologie, Vol. 3, Organische Technologie I, Page 306, 1959). Mais même avec une telle pré-
30 caution, les défauts précités, surtout dans la récupération du solvant, ne sont nullement éliminés. En outre, quand on ajoute de l'ammoniac, on observe en de nombreux points la formation de dépôts d'hydroxydes ou d'oxydes de fer, à la
35 suite de quoi on peut constater des perturbations sérieuses dans le déroulement du procédé. Au minimum, des nettoyages périodiques sont indispensables aussi bien des échangeurs

de chaleur que des condenseurs, des canalisations, des cuves et d'autres parties importantes de l'installation.

On a maintenant constaté de façon surprenante qu'on évite les inconvénients cités si l'on fait fonctionner l'installation en l'absence d'ammoniac et si l'acide chlorhydrique dans un courant de traitement donné dans la zone de récupération de solvant de l'installation de déparaffinage est neutralisé à l'aide d'hydroxydes et/ou de carbonates de métaux alcalins et/ou d'hydrogénocarbonates de métaux alcalins ou bien si cet acide est soutiré du même courant de traitement à l'aide d'échangeurs classiques d'ions. A la suite d'un tel traitement, non seulement obtient-on une réduction considérable de la corrosion et des dépôts, mais aussi on observe d'autres avantages sous forme d'une réduction de la teneur en fer dans l'effluent de l'installation et aussi des améliorations de certaines propriétés de l'huile déparaffinée et des cires.

L'invention a donc pour objet un procédé de récupération d'un hydrocarbure halogéné et d'eau non contaminée à partir d'un courant d'eau de traitement contaminée par l'hydrocarbure halogéné et un acide halogenhydrique, procédé qui consiste à neutraliser l'eau de traitement par un traitement avec un hydroxyde, carbonate ou hydrogéné-carbonate de métal alcalin ou avec un échangeur d'ions; à distiller le courant traité de manière à obtenir une première fraction contenant l'hydrocarbure halogéné et de l'eau, ainsi qu'une seconde fraction contenant de l'eau non contaminée; à laisser se déposer la première fraction en couches d'hydrocarbure halogéné et d'eau et à soutirer la couche d'hydrocarbure halogéné.

Le courant de traitement contaminé peut provenir d'un procédé de déparaffinage par solvant d'une fraction hydrocarbonée, le procédé consistant à refroidir la fraction en présence d'un solvant hydrocarboné halogéné; à soutirer la cire solidifiée et à récupérer le solvant de la fraction déparaffinée et la cire par la mise en oeuvre de systèmes de récupération impliquant l'emploi de la vapeur d'eau, de sorte que des courants d'eau de traitement renfermant l'hy-

drocarbure halogéné et l'acide halogénhydrique sont formés. Dans ce cas l'hydrocarbure halogéné récupéré est avantageusement recyclé.

De préférence, l'hydrocarbure halogéné est un hydrocarbure chloré et, dans ce cas, l'acide halogénhydrique est évidemment l'acide chlorhydrique.

De préférence, le courant de traitement renfermant l'halogénure d'hydrocarbure halogéné est neutralisé par traitement avec de l'hydroxyde de sodium et, de façon particulièrement préférée, avec une solution aqueuse à 10% en poids d'hydroxyde de sodium.

De préférence, on distille le courant traité en présence de vapeur d'eau pour obtenir la première fraction contenant l'hydrocarbure halogéné et l'eau et la seconde fraction contenant l'eau non contaminée.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent d'ailleurs de la description détaillée qui suit.

La fig. 1 est un schéma d'un procédé classique de déparaffinage par un solvant.

La fig. 2 est un schéma d'un système de récupération de solvant à partir de l'huile déparaffinée.

La fig. 3 est un schéma d'un système de récupération du solvant à partir de la cire.

La fig. 4 est un schéma du système de neutralisation et de distillation selon la présente invention.

Sur la fig. 1 on a représenté un procédé de déparaffinage d'huiles hydrocarbonées par refroidissement en présence de solvants chlorés et de soutirage de la cire précipitée. Dans ce procédé, la charge d'huile cireuse admise dans l'installation par une conduite 1 est diluée avec un mélange de dichloréthane et dichlorométhane admis par des conduites 2 et 3. En outre, le filtrat lavé s'écoulant à partir d'un filtre à tambour sous vide 4 par une conduite 5 et passant à travers une cuve intermédiaire 6 est ajouté à l'huile de charge en vue d'une dilution par une conduite 7 après un échange de chaleur convenable qui n'est pas représenté en détail.

L'huile ainsi diluée est refroidie dans des condenseurs à racleur 8 et 9 par échange de chaleur avec l'huile déjà déparaffinée qui est amenée par une conduite 10, une cuve intermédiaire 11 et une conduite 12, ou en évaporant le réfrigérant qui est soutiré par une conduite 13 à partir d'un système de distribution (non représenté) jusqu'à une température nécessaire pour le degré désiré de déparaffinage. La cire indésirable contenue dans l'huile se sépare et on l'enlève continuellement à l'aide du filtre à tambour sous vide 4.

Après l'échange de chaleur entre le filtrat huile/solvant et la charge dans le condenseur 8, le filtrat est envoyé par une conduite 14 vers une installation de récupération de solvant 15 à étages multiples et représentée en détail sur la fig. 2.

Le tourteau de filtrage sur le filtre à tambour 4 est lavé de façon intense en dedans d'un segment donné à l'aide d'un solvant amené par une conduite 16. Ce solvant a été préalablement refroidi à la basse température nécessaire dans un échangeur de chaleur 17 par contact avec le réfrigérant provenant d'une conduite 18. La cire ainsi récupérée est envoyée par une conduite 19 à une installation de récupération du solvant à étages multiples 20 qu'on voit en détail sur la fig. 3.

Le solvant récupéré dans les deux installations de récupération 15 et 20 et débarrassé de fractions gênantes d'eau passe par des systèmes de canalisation 21 et 22 ou 23 et 24 pour revenir à un système de distribution 25.

La récupération du solvant à partir du filtrat huile/solvant est décrite en se référant à la fig. 2. Le mélange huile/solvant est admis par la conduite 14 dans une colonne 26 d'où un courant de solvant sec est soutiré par une conduite 21. Ce courant revient au système de distribution 25 dont il a été question. Au sommet de la colonne 26, un mélange de solvant et d'eau est soutiré par une conduite 27 et est introduit dans une cuve 28 dans laquelle a lieu la séparation de phases. La phase la plus lourde comprenant le

solvant et contenant de l'eau revient par une conduite 29 dans la tête de la colonne 26. La phase la plus légère qui est constituée par de l'eau contenant du solvant s'écoule par une conduite 30 pour se déverser dans une cuve 31. Dans le fond de la colonne 26, une huile contenant toujours du solvant est soutirée par une conduite 32 et est transférée dans une colonne 33 dans la tête de laquelle le solvant sec est soutiré par la conduite 22. Ce courant de solvant revient lui aussi dans le système de distribution 25. En suivant une conduite inférieure 34, l'huile contenant toujours une petite quantité de solvant sort de la colonne 33. Ce courant est admis dans la partie supérieure 35 d'une colonne en deux parties. A ce stade de séparation, l'huile est libérée à contre-courant avec la vapeur admise par le bas à partir d'un éjecteur de vapeur 36 par une conduite 37, de quantités supplémentaires de solvant qui s'échappent ensemble avec la vapeur d'eau en un courant de tête par une conduite 38. Le courant qui sort dans le bas de la section de colonne 35 par une conduite 39, après un chauffage intermédiaire dans un échangeur de chaleur 40, est introduit par une conduite 41 dans la section de colonne 35a et est alors débarrassé sous vide, à contre-courant par rapport à la vapeur admise par une conduite 42, des dernières traces de solvant. L'huile déparaffinée exempte de solvant est soutirée par une conduite 43. Le mélange de vapeur et de solvant passe par une conduite sous vide 44 pour aboutir dans un éjecteur de vapeur 36 et ce mélange est admis ensemble avec la vapeur dans la section de colonne 35 par la conduite 37. Le mélange évacué par la conduite 38 est admis dans la cuve 31 où commence la séparation des phases. La phase inférieure constituée par les solvants est introduite par une conduite 45 dans un système de récupération de solvant, que l'on peut voir sur la fig. 3, pour le courant de cire provenant du stade de déparaffinage. A partir de cette installation de récupération, deux courants passant par les conduites 54 et 60 débouchent dans la cuve 31; ces courants sont également

constitués d'un mélange d'eau et de solvant, La phase aqueuse qui contient toujours une petite quantité de solvant dans la cuve 31 sort de cette cuve par une conduite 46 et est traitée dans une partie spéciale de l'installation qui est
5 représentée sur la fig. 4. Depuis cette zone de l'installation, un courant d'eau et de solvant sort par une conduite 69 pour rejoindre la cuve 31. Des petites quantités d'ammoniac gazeux sont constamment introduites par les conduites 47, 48 et 49.

10 Le courant de cire contenant du solvant recueilli au stade de déparaffinage (voir fig. 1) est envoyé par la conduite 19 dans une colonne 50 (voir fig. 3). Le solvant anhydre quitte le stade de séparation par la conduite 23 et revient au système de distribution 25. A la base de la
15 colonne 50 un courant de cire renfermant une quantité réduite de solvant est soutiré par une conduite 51. En tête de la colonne 50, un mélange de solvant et d'eau passe par une conduite 52 pour rejoindre une cuve 53 dans laquelle commence la séparation de phases. La phase aqueuse suit la
20 conduite 54 pour aboutir à la cuve de séparation 31 représentée sur la fig. 2. La phase lourde constituée de solvant qui contient de l'eau en provenance de la cuve 53 revient par une conduite 55 à la tête de la colonne 50. La conduite 45 servant à extraire la phase solvante de la cuve
25 de séparation 31 indiquée sur la fig. 2 aboutit à la conduite 55.

Le courant de cire soutiré par la conduite 51 est envoyé dans une colonne 56, d'où le solvant anhydre est soutiré en un courant de tête par la canalisation 24. Ce solvant revient dans le système de distribution 25. Dans le
30 bas de la colonne 56, un courant de cire ayant une teneur encore plus réduite en solvant est soutiré et est admis par une conduite 57 dans une colonne 58. A cet endroit, les dernières traces de solvant sont expulsées de la cire à contre-courant par rapport à la vapeur d'eau admise par une
35 conduite 59. Un mélange d'eau et de solvant sort en un courant de tête et rejoint la cuve 31 en passant par la conduite

60. Dans le bas de la colonne 58, la cire exempte de solvant est soutirée par une conduite 61. Des petites quantités d'ammoniac gazeux sont continuellement injectées par des conduites 62, 63 et 64.

- 5 La phase aqueuse qui contient toujours du solvant en provenance de la cuve 31 (fig. 2) est introduite par la conduite 46, après passage par une cuve intermédiaire 65 (voir fig. 4), à travers une conduite 66 dans un évaporateur 67. Par distillation avec la vapeur d'eau qui est admise par une
- 10 conduite 68, un mélange d'eau et de solvant est évacué par la conduite 69 aboutissant au réservoir collecteur 31. Dans le bas de l'évaporateur 67, l'eau exempte de solvant est soutirée par une conduite 70.

- Ensemble avec le mélange d'eau et de solvant, qui sort
- 15 en un courant de tête de l'évaporateur 67, une partie importante de l'acide chlorhydrique contenu dans la charge pour ce stade de séparation est expulsée et passe à travers les installations de récupération du solvant pour rejoindre tous les courants de traitement. Finalement on le retrouve également
- 20 dans le solvant de dilution de la charge en vue de son admission dans l'installation de déparaffinage. Cependant on ne constate pas d'augmentation constante de la concentration de l'acide chlorhydrique dans l'installation toute entière. Au lieu de cela on aboutit à un régime constant
- 25 dans lequel une partie de l'acide chlorhydrique formé dans le procédé sort continuellement de l'installation dans le bas de l'évaporateur 67 ensemble avec l'eau. Les quantités d'acide chlorhydrique remises en circulation, conjointement avec l'eau qui est également présente, sont cependant
- 30 suffisantes pour provoquer des perturbations dans de nombreuses parties de l'installation après l'écoulement d'un certain laps de temps.

- L'addition d'ammoniac dont il a déjà été question en divers points des installations de récupération du solvant ne
- 35 contribue pas notablement à l'empêchement de la corrosion. Par suite de l'hydrolyse du chlorure d'ammonium dans l'évaporateur 67, l'acide chlorhydrique revient lui aussi dans le circuit. Le fer que l'on trouve dans divers courants de

traitement, sous forme dissoute par suite de la corrosion, est précipité par l'addition de l'ammoniac. Les dépôts d'hydroxydes de fer et d'oxydes de fer qui se produisent en de nombreux points de l'installation finissent par provo-

5 quer des colmatages. Les traces de sels de fer qui demeurent dans l'huile ou la cire récupérée influent de façon fâcheuse sur certaines propriétés des produits en question. Par exemple, la résistance au vieillissement est réduite et on observe une plus forte tendance à la formation d'émulsions,

10 On évite maintenant les inconvénients énumérés grâce à la mise en oeuvre de l'invention dans le cadre d'un procédé fonctionnant en l'absence d'ammoniac. L'eau de traitement contenant des résidus de solvant, avant leur récupération dans l'évaporateur 67, est neutralisée avec des hydro-

15 xydes de métaux alcalins et/ou des carbonates de métaux alcalins et/ou des hydrogéné-carbonates de métaux alcalins ou elle est soumise à un traitement de neutralisation à l'aide d'échangeurs d'ions classiques. De préférence, ce traitement a lieu immédiatement avant l'évaporateur 67 car tous

20 les courants d'eau de traitement qui doivent être débarrassés des résidus de solvant sont combinés dans le produit de charge de l'évaporateur. La neutralisation des courants individuels d'eau de traitement avant leur combinaison dans la cuve 31 peut aussi être effectuée avantageusement.

25 Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée :

Exemple la

Dans l'installation décrite ci-dessus on déparaffine un raffinat de solvant à base mixte ayant une viscosité d'en-

30 viron 115 cs à 50°C en une quantité d'environ 30,5 tonnes/h. Pendant cette opération, on récupère 24,2 tonnes/h d'huile déparaffinée et environ 5,8 tonnes/h de cire. Malgré l'addition continue d'ammoniac dans les points indiqués et représentant un total d'environ 0,2 kg/h, après une brève

35 période on observe la corrosion dans l'ensemble de l'installation, mais surtout dans les conduites supérieures faisant partie des installations de récupération du solvant. Des dé-

pôts massifs de rouille se forment dans les condenseurs et les canalisations ainsi que les systèmes de séparation. La teneur en fer de l'eau sortant des installations de récupération du solvant après l'évaporateur 67 représente environ 10 ppm.

L'indice de désémulsionnement de l'huile déparaffinée selon la norme 19/76 de Institute of Petroleum (IP) est de 250; pour ce qui est de l'augmentation du résidu de cokéfaction de Conradson après vieillissement avec passage d'air selon DIN 51 352, partie 1, on obtient une valeur de 1,2% en poids.

Exemple 1b

Quand on neutralise le courant d'eau contenant le solvant alimentant l'évaporateur 67 avec une solution aqueuse à environ 10% de soude caustique et une distribution simultanée avec addition d'ammoniac dans les parties de l'installation dont il a été question, au cours d'une année, on ne constate qu'une légère corrosion. Pratiquement aucun dépôt de rouille n'apparaît dans les condenseurs, les conduites et les cuves. La teneur en fer de l'eau qui sort de l'installation tombe de la puissance 2, à partir de 10 à 0,1 ppm.

L'indice de désémulsionnement selon la norme IP 19/76 tombe à 140; l'indice du comportement au vieillissement selon DIN 51 352, partie 1, diminue de 25% en tombant à 0,9% en poids.

Exemple 2a

Lors du déparaffinage du raffinat de solvant à base mixte ayant une viscosité d'environ 32 cs à 50°C, l'indice de désémulsionnement selon la norme IP 19/76 atteint 90; l'augmentation du résidu de cokéfaction Conradson après vieillissement par passage de l'air selon DIN 51 352, partie 1, est déterminée à 0,7%.

Exemple 2b

Dans le mode de traitement selon l'invention comportant la neutralisation avec une solution aqueuse à 10% de soude caustique, la valeur de la norme IP est de 30 et la valeur selon DIN 51 352 est de 0,5%.

Bien que dans les exemples on ait seulement décrit le déparaﬃnage des huiles hydrocarbonées, le procédé selon l'invention est applicable d'une façon tout aussi avantageuse aux installations en liaison directe avec une installation de deshuilage des cires. Les installations combinées de ce genre sont bien connues (Hydrocarbon Processing, Septembre 1978, page 181).

Il va de soi que le procédé selon l'invention n'est nullement limité au mode de réalisation décrit. Les hydrocarbures halogénés peuvent être récupérés à partir des installations de déparaﬃnage par solvant, de deshuilage et d'autres procédés dans lesquels on les emploie,

REVENDICATIONS

1 - Procédé de récupération d'un hydrocarbure halogéné et d'eau non contaminée à partir d'un courant d'eau de traitement contaminée par l'hydrocarbure halogéné et un acide halogenhydrique, caractérisé en ce qu'il consiste à neutraliser l'eau de traitement par un traitement avec un hydroxyde, carbonate ou hydrogéné-carbonate de métal alcalin ou avec un échangeur d'ions, à distiller le courant traité de manière à obtenir une première fraction contenant l'hydrocarbure halogéné et de l'eau ainsi qu'une seconde fraction contenant de l'eau non contaminée, à laisser se déposer la première fraction en couches d'hydrocarbure halogéné et d'eau et à soutirer la couche d'hydrocarbure halogéné.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on obtient le courant contaminé d'eau de traitement à partir d'un procédé de déparaffinage par solvant d'une fraction hydrocarbonée, caractérisé en ce que ce procédé consiste à refroidir la fraction en présence d'un solvant hydrocarboné halogéné, à soutirer la cire solidifiée et à récupérer le solvant de la fraction déparaffinée et la cire par la mise en oeuvre de systèmes de récupération impliquant l'emploi de la vapeur d'eau, de sorte que des courants d'eau de traitement renfermant l'hydrocarbure halogéné et l'acide halogenhydrique sont formés.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on recycle l'hydrocarbure halogéné récupéré.

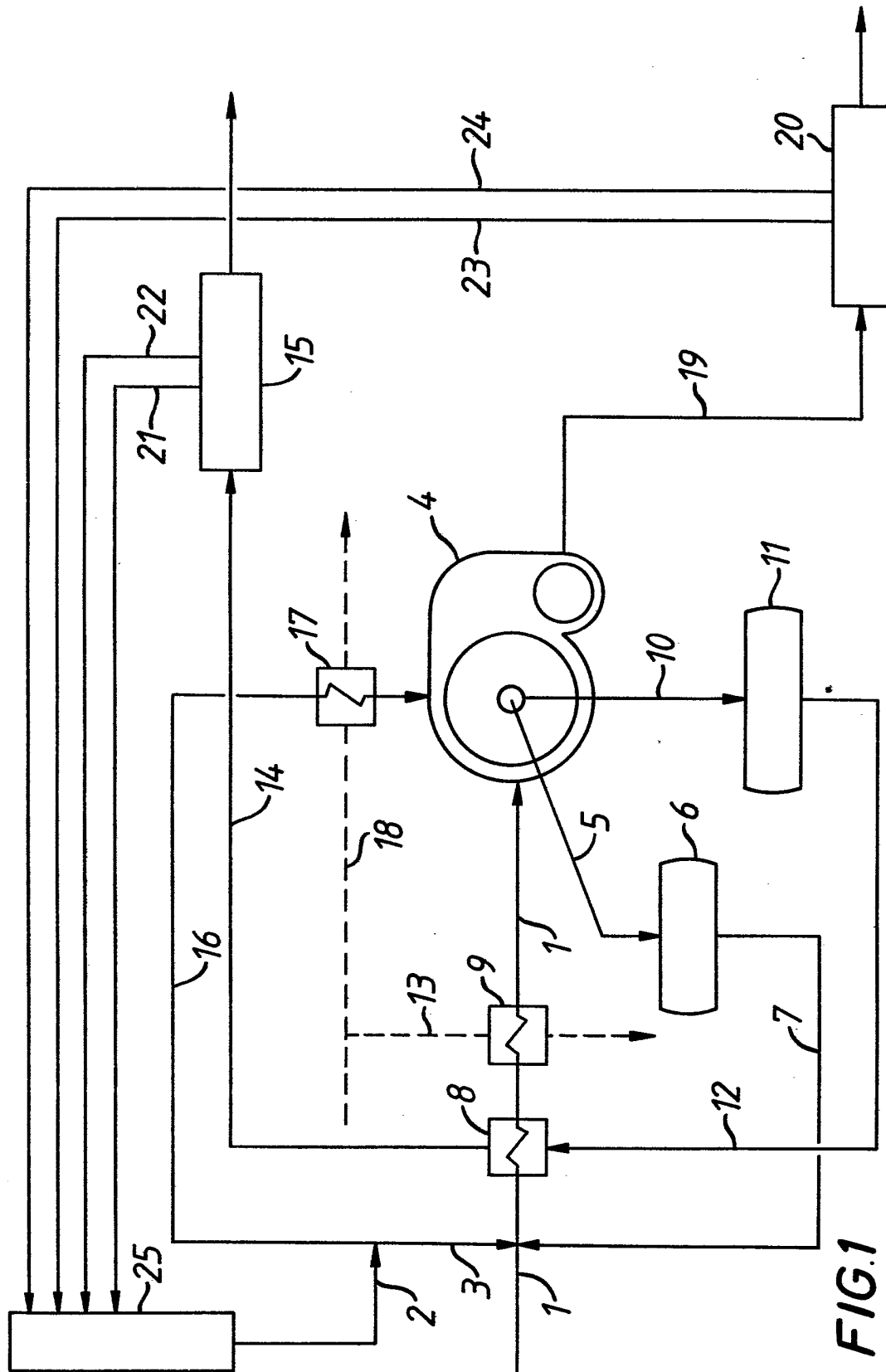
4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrocarbure halogéné est un hydrocarbure chloré.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on neutralise le courant contaminé d'eau de traitement par un traitement avec l'hydroxyde de sodium.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on neutralise le courant contaminé d'eau de traitement par un traitement avec une solution aqueuse à 10% en poids d'hydroxyde de sodium.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on distille le courant traité en présence de vapeur d'eau pour obtenir la première fraction renfermant l'hydrocarbure halogéné et l'eau et la seconde fraction
5 contenant l'eau non contaminée.

8 - A titre de produits industriels nouveaux, les produits obtenus par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.



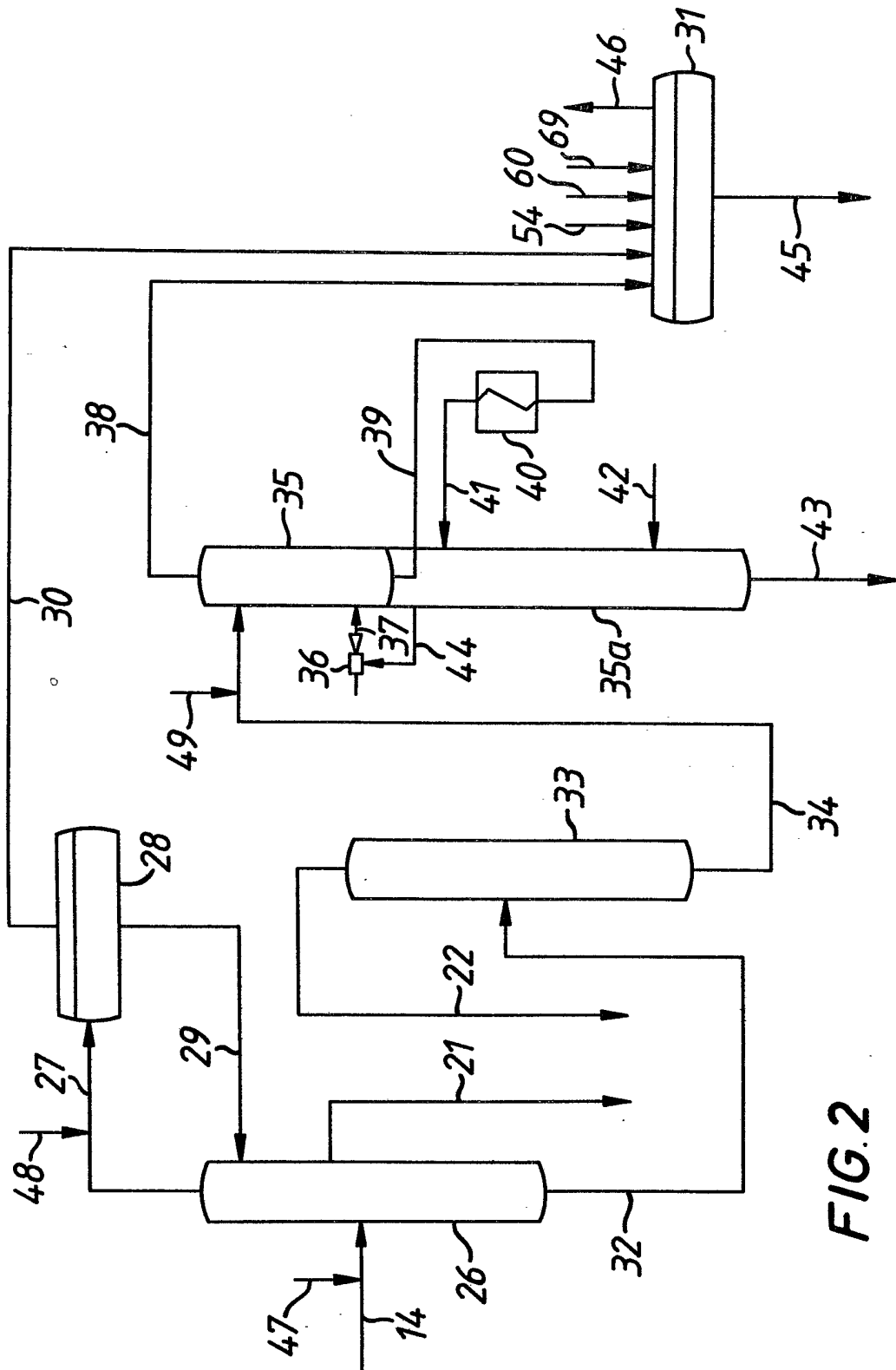
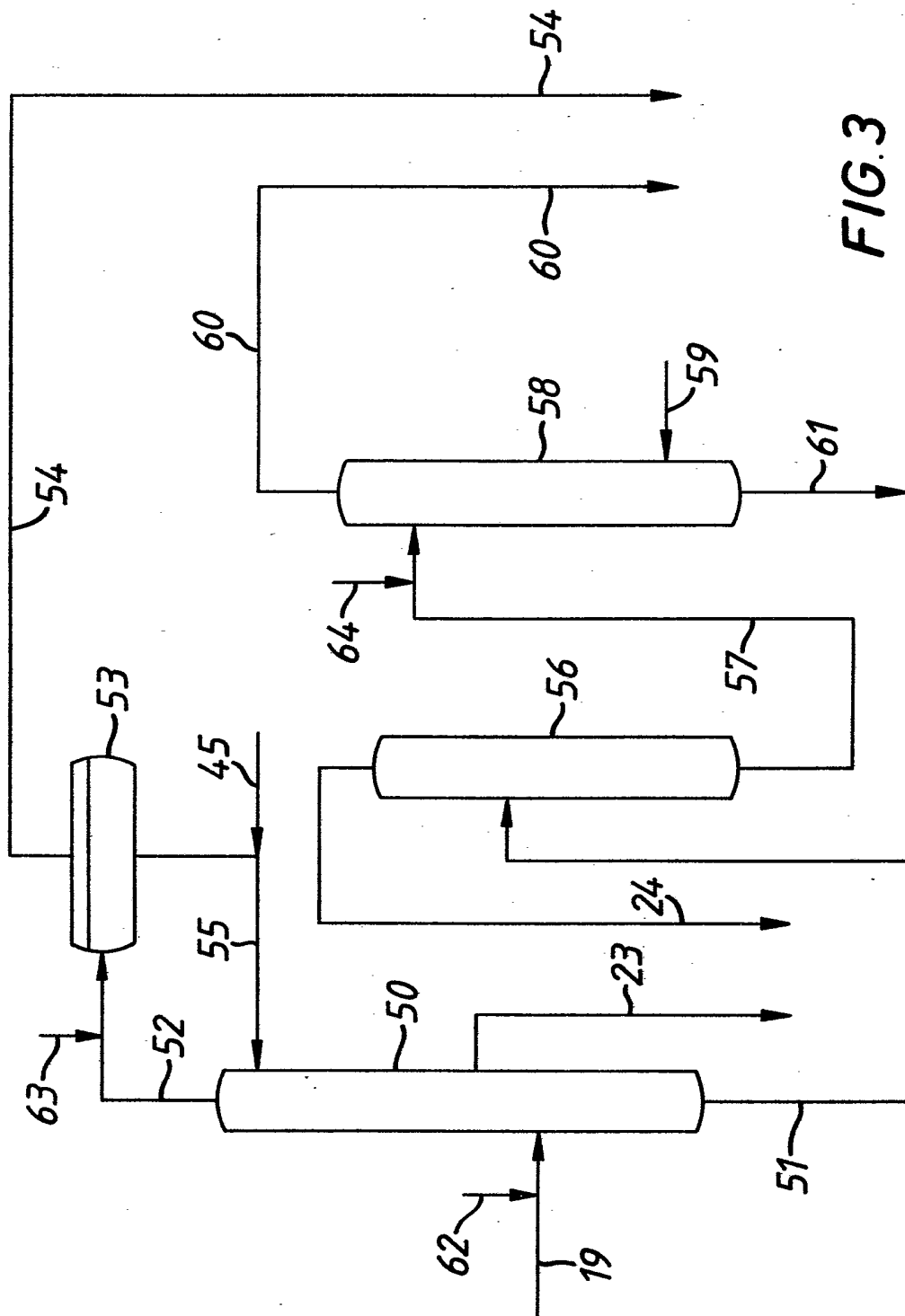


FIG. 2



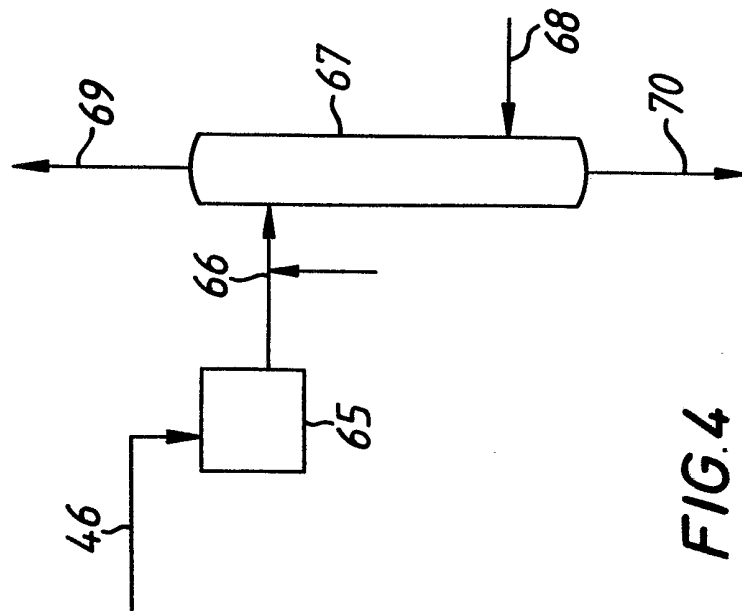


FIG. 4