

chapitre III : procédés de production des lubrifiants

1- Désasphaltage :

1- But du procédé :

Le But de désasphaltage est de séparer les asphaltenes et les résines contenus dans la charge de ces fractions huileuses.

Le désasphaltage doit toujours être considéré comme une étape intermédiaire de raffinage, nécessitant une valorisation suivante. Ainsi, son développement bénéficie de toutes les possibilités d'intégration au schémas de raffinage résultant des possibilités variées de valorisation des fractions asphaltiques et huileuses.

2- le procédé de désasphaltage dans les chaînes lubrifiantes :

Les huiles de graissage ne représentent qu'environ 2% des produits retirés du pétrole. les quantités demandées aux lubrifiants exigent des techniques de fabrication très élaborées. pour obtenir ^{une huile de base} (un lubrifiant) à partir de pétrole brut, on effectue une série de cinq ^{à six} opérations. les deux premières opérations consistent en les fractionnements atmosphérique et sous vide. le résidu sous vide est ensuite traité par désasphaltage ; on en retire une huile désasphaltée très visqueuse, qui subit une extraction permettant d'éliminer les aromatiques aux propriétés lubrifiantes, permettant l'obtention des spécifications d'indice de viscosité, après le raffinat subit un déparaffinage au solvant permettant l'obtention des spécifications de point d'écoulement. une étape finale d'hydrofinissage à basse pression (40 bar) et basse température (proche de 250°C) permet d'ajuster les couleurs et odeurs de l'huile ainsi élimination des impuretés : composés soufrés, oxygénés et azotés. le résidu de désasphaltage obtenu peut constituer une base pour la formulation des bitumes.



REDMI NOTE 8T

48MP QUAD CAMERA

Schema : Intégration du désasphaltage dans les chaînes de production de bases lubrifiantes.

3- Structure des charges :

les charges des unités de désasphaltage sont constituées par un mélange de résidu de la tour de distillation sous vide. Tout résidu sous vide peut être considéré comme un composé à haut poids moléculaire classés en trois familles.

a- le milieu huileux est la phase la plus légère des résidus et inclut les composés paraffiniques, cycloparaffiniques et aromatiques légers. son poids moléculaire moyen est approximativement 700. Les molécules sont typiquement constituées de 50 atomes de carbone et incluent des atomes de soufre et d'azote.

b- les résines ont une structure moléculaire faite de composés aromatiques condensés à longues chaînes cycloaliphatiques assurant leur solubilité dans le milieu huileux. le poids moléculaire moyen des résines est d'environ 1000. Les molécules sont typiquement constituées de 100 atomes de carbone et incluent des atomes de soufre, azote, nickel et vanadium.

c- les asphaltènes ont une structure aromatique très condensée, de forme plane, incluent entre 6 et 20 cycle aromatiques. leur poids moléculaire moyen est d'environ 1000 à 2000. ils incluent des atomes de soufre, d'azote et de métaux.

4- principe du désasphaltage :

L'opération de désasphaltage est réalisée dans un extracteur dans lequel sont mis en contact la charge ~~et~~^{avec} un solvant qui favorise la précipitation de la fraction asphaltique. La séparation entre la fraction asphaltique et la fraction huileuse est améliorée en opérant avec un gradient de température entre le sommet et le fond de l'extracteur. Les gaz liquéfiés d'hydrocarbures légers et les hydrocarbures légers saturés, liquéfiés à température ambiante et à pression atmosphérique, permettent de précipiter la fraction asphaltique (mais de manières très diverses) (91)

Caractéristiques des Solvants

le paramètre de procédé le plus influent est la nature du Solvant de désasphaltage. il détermine largement le rendement et la qualité de la phase huileuse extraite. plus le solvant paraffinique ~~est~~ ^{est} lourd, plus le rendement en phase désasphaltée est élevé.

• Butane et pentane présentent un pouvoir Solvant des résines souples et dures.

• l'éthane précipite non seulement asphaltènes et résines mais aussi une fraction importante du milieu huileux.

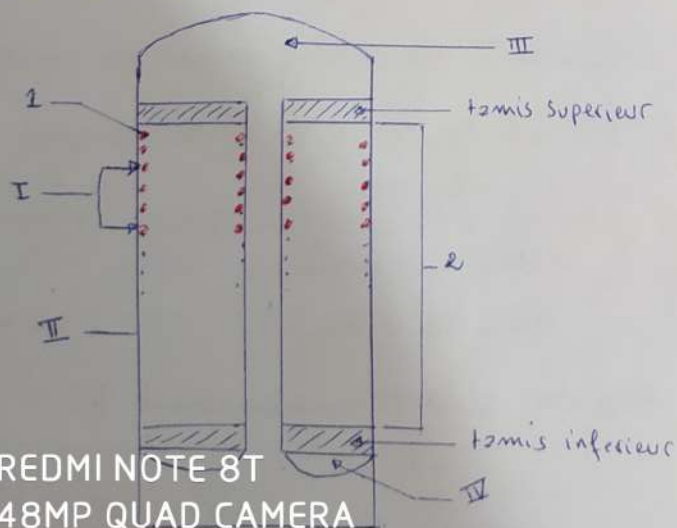
• le propane a une action sélective vis à vis des familles d'hydrocarbures que d'autre Solvant ne l'on pas. le propane est parmi les Solvant les plus utilisé dans le désasphaltage.

$$T_{eb} = -42^{\circ}\text{C} ; T_v = 8.8 \text{ kg/cm}^2 ; T_{critique} = 96.8^{\circ}\text{C}$$

$$P_{critique} = 45.2 \text{ kg/cm}^2 ; \text{densité} = 0.502 \text{ kg/cm}^3$$

mode et appareillage du désasphaltage au propane :

le désasphaltage au C_3 est réalisé dans une colonne à contre-courant ^{avec} ~~par~~ une agitateur. l'agitation mécanique permet la dispersion de la charge dans tout le volume.



I. Alimentation

II - propane

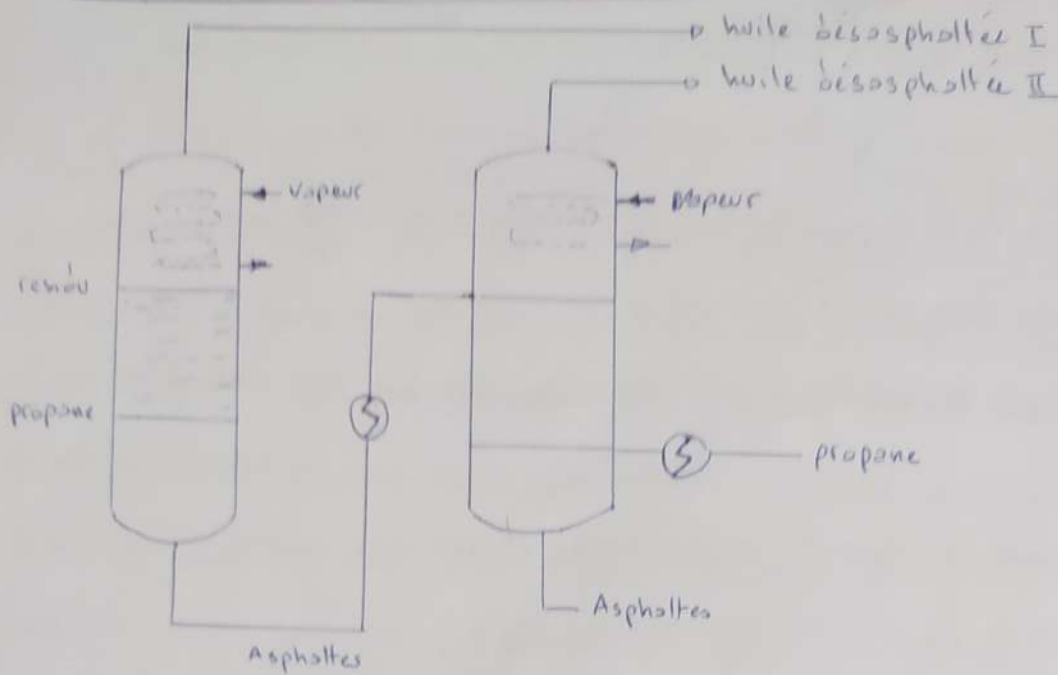
III - solution des huiles désasphaltées

IV - Asphalte

1 - chauffage

2 - zone de contact 7-10 m

Installation du désasphaltage au propane :



- la couche d'asphalte sortant de la 1^{re} colonne est pompée dans la 2^{ème} colonne.
- l'évacuation du raffinat de la 1^{re} colonne permet d'améliorer la qualité du produit désasphalté et de réduire la charge de la 2^{ème} colonne.
- l'avantage de l'installation de deux colonnes c'est la possibilité d'extraire complètement les fractions d'huile visqueuse avec une bonne séparation.
- l'huile désasphaltée dans la 2^{ème} colonne contient 48-52% aromatiques, et I.V. IV = 70-90.
- [après le déparaffinage], l'huile désasphaltée dans la 1^{re} colonne possède un I.V. IV = 80-90.

1^{re} colonne

huile : % en masse en huile

50-55

viscosité à 100°C

20-22 cst

Asphalte : point de ramollissement °C

31-36

2^{ème} colonne

huile : % en masse en huile

12-13

viscosité à 100°C

40-50 cst

Asphalte : point de ramollissement °C

63-65

(10')

Extraction des aromatiques :

1. objectif :

L'extraction des aromatiques d'une coupe pétrolière est pratiquée, soit pour valoriser la coupe elle-même, soit pour valoriser les aromatiques qu'elle renferme. Dans le 1^{er} cas, la désaromatisation a pour but la production d'un "raffiné" de qualité améliorée, par exemple un kérosène de meilleur point de fumée ou une huile de meilleur indice de viscosité.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire la valorisation des aromatiques contenus dans une coupe pétrolière, l'extraction a pour but principal la production des aromatiques purs. elle concerne essentiellement le benzène, le toluène, les xylènes isomères et l'éthylbenzène. l'ensemble de ces aromatiques sera désigné par la suite par les initiales BTX. pour purifier ces aromatiques qui se trouvent en mélange avec des paraffines et des naphtés, la distillation est impuissante, du fait de la proximité des températures d'ébullition des constituants, c'est l'extraction par solvant qui confirme la technique de séparation la mieux adaptée et la plus économique.

2. les sources d'aromatiques BTX :

plus de 90% des BTX produits dans le monde proviennent des unités de conversion de coupes pétrolières et principalement du reformage catalytique et du ~~travasse~~ ^{vapocraquage} du naphta. les essences de distillation de la ^{coupe} ~~huile~~ ne représentent plus qu'une source marginale.

Tableau 3.23 et 3.24

3- Propriétés des Solvants :

les solvants des procédés industrialisés sont, soit des glycols : les di-, tri-, et tétra-éthyléneglycols (en abrégé DEG, TEG et TETRAEG respectivement), soit des amides : la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), ~~la~~ *N*-formylmorpholine (NFM), soit des éthers dérivés oxygénés de molécules soufrées comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la tétraméthylènesulfone.

Ils possèdent évidemment les propriétés générales des solvants industriels : stabilité thermique et chimique, faible toxicité et corrosivité, large disponibilité et coût modéré. Ils se sont imposés parmi de nombreux autres solvants proposés parce que l'ensemble de leurs propriétés physiques et solvantes, dans des conditions de mise en œuvre bien définies et optimisées pour chacun d'eux, offraient les meilleurs accords pour l'extraction des aromatiques.

3-1 propriétés physiques :

D'après les principales propriétés physiques, on peut constater en particulier que tous les solvants sont :

- Une température de cristallisation suffisamment basse pour qu'ils puissent être mis en œuvre sans complication d'appareillage.
- Une température d'ébullition nettement supérieure à celle du xylène ($\approx 140^\circ\text{C}$) qui est généralement le moins volatil des aromatiques à extraire.
- une densité proche ou supérieure à 1,1, ce qui assure un différentiel de densité avec les hydrocarbures de la charge (masse volumique à 20°C de 0,660 à 0,880 g/cm^3) favorable à une décantation conforme des phases et au bon fonctionnement des extracteurs.
- une viscosité qui peut être élevée à température ordinaire (notamment pour les glycols, mais qui est toujours inférieure à 2,5 mPa.s à la température

d'utilisation dans l'extracteur, et qui est par conséquent favorable à une cinétique de transfert de matière rapide.

• 3-2 propriétés Solvantes : Capacité et Sélectivité.

Les Solvants ont une structure moléculaire constituée d'un radical ou d'un cycle hydrocarboné relativement court, et d'un groupement polaire. Cette structure leur confère (donne) d'une part la propriété (de sélectivité) d'être miscibles entre eux et avec l'eau, et d'autre part la propriété de sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures.

Si l'on considère les différentes familles chimiques d'hydrocarbures, on a toujours, pour des constituants de même nombre d'atomes de carbone, des solubilités décroissantes dans l'ordre :

aromatiques > dioléfines > oléfines > naphtés > paraffines.

• Schema général du procédé :

Un procédé industriel d'extraction des aromatiques BTX est toujours un procédé à fonctionnement continu. Il comporte un ensemble d'opérations qui ont été représentées schématiquement sur la figure. On peut distinguer trois opérations principales :

- l'extraction proprement dite.
- la purification des aromatiques.
- la régénération du solvant ou séparation BTX/solvant

et trois opérations annexes, contenant des flux et un appareillage limité :

- le lavage du raffinat de l'eau de lavage.
- la purification du solvant.



* L'extraction des aromatiques : a pour fonction d'assurer le rendement du procédé, c'est-à-dire de délivrer un raffinat pratiquement libéré d'aromatiques. C'est une extraction à contre-courant simple de la charge et du Solvant.

L'extrait brut qui en issu ne peut donc être totalement débarrassé des impuretés paraffiniques et naphthéniques et doit accepter une purification complémentaire.

* la purification des aromatiques : a pour fonction d'amener les aromatiques à leurs spécifications finales de pureté en hydrocarbures ~~non-aromatiques~~ non-aromatiques.

Elle est réalisée, soit par réextraction, soit par distillation extractive des impuretés contenues dans l'extrait brut.

* la régénération du Solvant : est l'opération qui sépare les aromatiques du Solvant, elle consiste généralement en une distillation simple.

* le lavage du raffinat : le lavage à l'eau du raffinat brut de l'extraction est toujours nécessaire, pour (en) extraire le solvant (entraîné) du fait de sa solubilité faible mais non nulle dans les paraffines et les naphthènes, pour des raisons économiques évidentes.

* la séparation du Solvant de l'eau de lavage :

le Solvant ainsi récupéré doit être recyclé dans le procédé, ce qui implique une opération de séparation Solvant-eau, par distillation.

* la purification du Solvant : dans cette étape le Solvant récupéré est traité en général par une distillation sous vide, après cette opération

le Solvant récupéré est prêt à l'utilisation pour une autre.

à nouveau.