

Nouveau procédé de valorisation des « slops » de raffineries et déchets huileux par distillation hétéroazéotropique

E. Lucena¹, P. Verdun², Y. Aurelle² et A. Secq³

¹ Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Decanato de Ingeniería Civil
Laboratorio de Calidad Ambiental, Barquisimeto - Venezuela

² Institut national des sciences appliquées, Département de génie des procédés industriels
Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'environnement (EA 833)
135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4 - France

³ TotalFinaElf, Centre de recherche Gonfreville, Département procédés et raffinage
BP 27, 76700 Harfleur - France

e-mail: alain.secq@totalfinaelf.com - aurelle@insa-tlse.fr

Résumé — L'exploitation pétrolière, tant au niveau de la production que du raffinage, produit des quantités importantes de résidus huileux qui s'apparentent à des boues de type « mayonnaises », appelés *slops*. Ces *slops* sont des émulsions inverses très stables d'eau dans le pétrole brut contenant des sédiments solides. La proportion de chacune des trois phases (eau, huile, solide) est très variable d'un *slop* à l'autre, cependant, la phase aqueuse est souvent majoritaire, représentant 40 à 80 % du mélange.

Les *slops* constituent à l'heure actuelle un déchet pas ou très peu valorisé. Les principales méthodes de traitement utilisées à ce jour, incinération ou centrifugation, ne permettent pas en effet d'effectuer une séparation totale des phases liquide (eau et huile) et solide en présence. De plus, ces méthodes ne sont pas optimales, tant d'un point de vue économique et écologique que d'un point de vue énergétique.

La technique de traitement des *slops* pétroliers proposée dans cette étude s'appuie sur les principes de la distillation, spécifiquement la distillation hétéroazéotropique. La méthode consiste à former un mélange hétéroazéotropique par ajout d'un extractant d'eau (kérosène) au *slop*, puis à distiller le mélange et extraire un distillat, eau-entraîneur, en provoquant simultanément une déstabilisation de l'émulsion. Par simple condensation du distillat, l'eau se sépare du kérosène et ce dernier peut être recyclé. Il reste, après distillation, un pétrole déshydraté qui peut être valorisé dans les unités de distillation de la raffinerie.

Cette étude montre l'intérêt de ce nouveau procédé, lequel présente les avantages d'obtenir une séparation complète des phases et de ne générer, de ce fait, aucun sous-produit. En outre, cette opération s'inscrit parfaitement dans la logique de traitement d'un site de raffinage pétrolier.

Abstract — *New Valorization Process for Refinery Slop Oils and Oily Wastes by Heteroazeotropic Distillation* — The petroleum exploitation, at the production level as well as at the refining process, produces important amounts of oily wastes that have a “mayonnaise-like” mud appearance, called *slops* oils. These *slop* oils are very stable inverse water emulsions in crude oil containing solid sediments. The proportion of each of the three phases is very variable from one *slop* oil to another, however, the watery phase is often majority, from 40 to 80% of the mixture.

The slop oils, up to the present, constitute a waste with very little or no valorization at all. The main processing methods used today, incineration and centrifugation, do not allow carrying out a total separation of the present liquid (water and oil) and solid phases. Moreover, they are not optimal from the economic and ecological point of view as well as from the energetic point of view.

The processing technique of the petroleum slop oils proposed in this study is based on distillation principles, specifically on the heteroazeotropic distillation. The method consists in forming a heteroazeotropic mixture adding a carrier (kerosene) to the slop oil, then distilling the mixture and extracting a distillate, water and carrier, causing simultaneously a destabilization of the emulsion. By simple condensation of the distillate, the water is separated from the kerosene, which can be recycled. After distillation, the obtained dehydrated oil remains can be valorized in the distillation units of the refinery.

This study points out the relevance of the proposed method, which presents the advantages of obtaining a complete separation of the phases and without generating any remainder sub-product from it. Moreover, it perfectly fits in the processing logic of any oil refinery.

INTRODUCTION

Les slops de raffineries pétrolières sont des résidus issus de différentes opérations de raffinage qui se présentent sous forme de rejets aqueux très chargés en hydrocarbures et contenant des matières en suspension. Il s'agit d'émulsions directes d'huile dans l'eau ou à l'inverse, d'eau dans l'huile, d'aspect noirâtre, relativement visqueuses et ayant un aspect de type « mayonnaise ». Leur composition ainsi que leur volume sont variables selon leurs origines et les types de pétroles bruts raffinés. Elles sont composées de 40 à 80 % d'eau, de 20 à 50 % d'hydrocarbures et de 1 à 10 % de matières en suspension de type minéral : sables, argiles, sels, ou organiques telles que les asphaltènes et les paraffines.

Ces slops proviennent, d'une part, des unités de raffinage notamment des dessaleurs, et d'autre part, du traitement des eaux résiduaires huileuses lors de l'écémage de surface des décanteurs API.

Par exemple, la raffinerie *Elf* de Donges récupère de l'ordre de 2 m³/h de slops au niveau des tambours déshuileurs écumeurs des décanteurs API. Il est également important de noter que le raffinage des bruts barométriques génère des volumes particulièrement importants de slops.

Généralement, ces slops sont stockés dans de volumineux bacs de décantation, ce qui permet, du fait d'un très long temps de séjour, une séparation partielle d'une phase aqueuse en fond de bac et d'une phase huileuse surnageante. Ces deux phases sont extraites séquentiellement, mais la phase intermédiaire non séparée constituant le slop, très stable et très visqueuse, s'accumule. Lorsqu'elle atteint un volume important du bac, ces slops, inséparables par décantation, constituent un déchet qui doit être, soit traité en vue de la valorisation de la phase hydrocarbure, soit incinéré.

La difficulté de valorisation des slops est liée à leur très grande stabilité qui rend très aléatoire tout procédé de séparation gravitaire.

De ce fait, les procédés susceptibles d'être utilisés sont relativement complexes. Ils comprennent souvent un

réchauffage du slop afin de diminuer sa viscosité, une déstabilisation chimique délicate à optimiser et coûteuse, ainsi qu'une séparation centrifuge complexe incluant souvent un hydrocyclone suivi de deux étages de centrifugation. Cette technique de valorisation des slops par centrifugation a été développée par *Alfa Laval* [1]. Elle intègre une première centrifugeuse de type diphasique, qui permet de séparer les matières en suspension sous forme de boues contenant un minimum d'hydrocarbure, couplée à une deuxième centrifugeuse triphasique séparant la phase hydrocarbure recyclable, la phase aqueuse épurée et les matières en suspension résiduelles de la première centrifugation.

Cette technique de traitement et de valorisation des slops par centrifugation *Alfa Laval*, actuellement utilisée, demande la mise en place d'un équipement complexe à adapter pour chaque type de slops à traiter, associée à un personnel de maintenance spécialisé.

L'objectif de notre étude, réalisée en étroite collaboration avec le *Centre de recherche Elf* de Solaize et l'*ADEME* (*Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie*) était de développer une autre technique de valorisation des slops, moins complexe que le procédé *Alfa Laval* en utilisant un procédé de séparation classique pour l'industrie pétrolière, à savoir, une distillation de type hétéroazeotropique, donc très facile à mettre en œuvre au sein d'une raffinerie.

1 PRINCIPE DE BASE DE LA DISTILLATION HÉTÉROAZÉOTROPIQUE DES SLOPS

Ce nouveau procédé de valorisation des slops de raffinerie, breveté par la société *Elf* [2] consiste à rajouter au slop à traiter un extractant d'eau optimal, non miscible avec cette dernière, susceptible de former avec l'eau du slop une vapeur hétéroazeotropique et ainsi, par distillation, extraire en continu l'eau du slop sous forme de vapeur et récupérer la phase hydrocarbure déshydratée au niveau du bouilleur de l'unité de distillation. La vapeur hétéroazeotropique composée d'eau et d'extractant après condensation donne

naissance à un distillat liquide diphasique composé de l'eau du slop et de l'extractant non miscible qui peut être ainsi recyclé en continu.

Ce procédé de valorisation par distillation, donc essentiellement physique, présente l'avantage d'éviter l'emploi de désémulsifiants, très délicats à choisir et à doser, et de s'appliquer à tous les types de slops indépendamment de leur composition. Il est également important de noter que ce procédé permet la valorisation de tous les résidus aqueux-huileux.

Le principe de la distillation hétéroazéotropique s'appuie sur le fait qu'un mélange binaire de deux composés liquides non miscibles A et B présente une température de bulle θ^b inférieure à la température d'ébullition du composé le plus volatil A , θ^{eb}_A . D'autre part, la vapeur en équilibre avec le mélange liquide diphasique à cette température de bulle, qui reste constante durant toute l'ébullition, présente une composition constante y_H fonction des tensions de vapeur $\Pi_A^{\theta^b}$ et $\Pi_B^{\theta^b}$ à la température de bulle des deux composés non miscibles A et B :

$$y_H = \frac{\Pi_A^{\theta^b}}{\Pi_A^{\theta^b} + \Pi_B^{\theta^b}} \quad (1)$$

La figure 1 caractérise les diagrammes d'équilibre isobare température-concentration caractéristique des mélanges liquides A et B non miscibles.

Ce diagramme se compose d'une courbe de bulle horizontale dont la température de bulle est indépendante de la concentration et des deux courbes de rosée, l'une correspondant à la condensation de A et l'autre à la condensation de B .

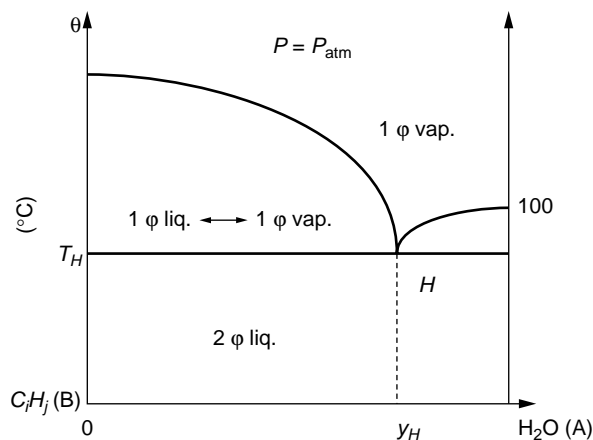


Figure 1

Diagramme d'équilibre isobare : température-concentration caractéristique d'un mélange binaire non miscible $A + B$.

Diagram of balance isobar: temperature-characteristic concentration for a immiscible binary mixture $A + B$.

Afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu en distillation hétéroazéotropique, il est important de mettre en équation la courbe de bulle correspondant à la vaporisation et les courbes de rosée correspondant à la condensation.

1.1 Mise en équation de la courbe de bulle

On sait qu'un liquide pur ou qu'un mélange liquide commence à se vaporiser respectivement à sa température d'ébullition pour un corps pur, et à sa température de bulle pour un mélange, lorsque la tension de vapeur du corps pur ou du mélange devient égale à la pression que supporte le système considéré. D'autre part, sachant que des mélanges non miscibles présentent une tension de vapeur globale : $\Pi_{A+B}^{\theta^b}$, égale à la somme des tensions de vapeur des corps purs A et B , on peut donc écrire l'équation de vaporisation de ce mélange, correspondant à l'équation de la courbe de bulle :

$$P = \Pi_{A+B}^{\theta^b} = \Pi_A^{\theta^b} + \Pi_B^{\theta^b} \quad (2)$$

On constate donc que, pour des binaires non miscibles la température de bulle est indépendante de la concentration du binaire considéré et inférieure à la température d'ébullition du corps pur le plus volatil A . La courbe de bulle de mélanges binaires non miscibles est donc une horizontale, comme cela est représenté sur la figure 1. La détermination de la température de bulle se fait donc graphiquement de façon très aisée à partir des deux courbes d'évolution de la tension de vapeur des deux corps purs A et B , en fonction de la température. Il suffit pour cela de tracer la courbe somme, connaissant la pression de vaporisation P , on en déduit directement la température de bulle correspondante. Ces températures de bulle ont été ainsi déterminées pour différents hydrocarbures purs allant du décane à l'hexadécane, susceptibles de jouer le rôle d'extractant de l'eau du slop (tableau 1). On constate que ces températures dépendent de la volatilité des hydrocarbures considérés et varient de 61,6 °C pour l'hexane à environ 100 °C pour les hydrocarbures lourds du type hexadécane.

1.2 Mise en équation des deux courbes de rosée

Ces courbes correspondent respectivement à la courbe de condensation de A et de B . Sachant qu'un corps pur se condense quand sa tension de vapeur à la température de rosée devient égale à sa pression partielle dans la phase vapeur (p_A, p_B), on peut ainsi mettre en équation les deux courbes de condensation du mélange binaire $A + B$. La loi de Dalton nous permettant d'écrire que :

$$p_A = y_A * P \quad \text{et que} \quad p_B = y_B * P$$

TABLEAU 1

Évolution comparative des températures d'ébullition et des taux d'extraction molaire et volumique selon la nature de l'hydrocarbure extractant utilisé
Comparative variation of the boiling point and of molar extraction and volumetric rates according to the nature of the hydrocarbon carrier used

Extractant	Masse molaire g/mol	Température °C d'extraction	y_H molaire	y_H volumique
C ₆ H ₁₄	86	61,6	0,209	0,0351
C ₇ H ₁₆	100	79,2	0,452	0,0922
C ₈ H ₁₈	114	89,5	0,676	0,188
C ₉ H ₂₀	128	94,8	0,827	0,3255
C ₁₀ H ₂₂	142	97,6	0,914	0,495
C ₁₁ H ₂₄	156	98,9	0,959	0,6663
C ₁₂ H ₂₆	170	99,5	0,980	0,7953
C ₁₃ H ₂₈	184	99,8	0,991	0,890
C ₁₄ H ₃₀	198	99,95	0,996	0,9452
C ₁₅ H ₃₂	212	99,999	0,998	0,9702
C ₁₆ H ₃₄	226	≈100	0,999	0,9840

Courbe 1 : condensation de A

$$p_A = y_A * P = \Pi_A^{\theta_r} \rightarrow y_A = \frac{\Pi_A^{\theta_r}}{P} \quad (3)$$

Courbe 2 : condensation de B

$$p_B = y_B * P = \Pi_B^{\theta_r} \rightarrow y_B = \frac{\Pi_B^{\theta_r}}{P} \quad (4)$$

Les courbes de rosée sont en fait très facilement déterminées. Il suffit de se fixer une température de rosée comprise entre la température de bulle du mélange précédemment calculée et la température d'ébullition du corps pur considéré, et de déterminer graphiquement sur la courbe de tension de vapeur en fonction de la température, la tension de vapeur $\Pi_A^{\theta_r}$ ou $\Pi_B^{\theta_r}$ pour la température θ_r de rosée fixée. Les équations (3) et (4) permettent de déterminer alors la fraction molaire vapeur y_A ou y_B , donc un point de la courbe de rosée.

1.3 Détermination de la composition de l'hétéroazéotrope : y_H

La composition hétéroazéotrope va conditionner pour un extractant donné son taux d'extraction d'eau, donc son efficacité pour la déshydratation des slops. Le point hétéroazéotrope H appartenant aux deux courbes de rosée ainsi qu'à la courbe de bulle, on peut donc écrire :

$$y_H = y_A = \frac{\Pi_A^{\theta_b}}{P}$$

et d'après (2) on a :

$$y_H = \frac{\Pi_A^{\theta_b}}{\Pi_A^{\theta_b} + \Pi_B^{\theta_b}}$$

Connaissant la température de bulle du mélange binaire non miscible, il est aisé graphiquement de déterminer les tensions de vapeur correspondantes de A et de B, et ainsi, de déterminer la composition hétéroazéotrope molaire de ce mélange.

Ce calcul a été effectué pour tous les extractants potentiels de type hydrocarbures purs compris entre l'hexane et l'hexadécane (tableau 1), la fraction molaire en eau de la vapeur hétéroazéotrope varie entre 0,209 pour l'hexane à 0,999 pour l'hexadécane.

Connaissant les masses molaires respectives de l'eau et des divers extractants potentiels ainsi que leurs masses volumiques, il est intéressant de calculer la composition hétéroazéotrope volumique en eau de cette vapeur hétéroazéotrope y_{Hv} . On constate qu'elle varie de 0,0351 à 0,984, ce qui signifie que seulement 3,51 cm³ d'eau sont extraits par 96,49 cm³ d'hexane, alors que 98,4 cm³ d'eau sont extraits par seulement 1,6 cm³ d'hexadécane.

Le tableau 1 résume pour chaque hydrocarbure pur son pouvoir d'extraction d'eau dans le cas de distillations hétéroazéotropiques de slops. Les hydrocarbures les plus lourds s'avèrent donc *a priori* les plus intéressants en raison de leur taux d'extraction d'eau très élevé.

Du fait que les slops contiennent des hydrocarbures lourds, on pourrait penser que ces derniers pourraient jouer le rôle d'extractant de l'eau du slop, et ainsi, obtenir une autoextraction de l'eau. Les essais réalisés en laboratoire montrent la difficulté de réaliser une autoextraction de l'eau. En effet, les hydrocarbures lourds du slop forment une vapeur hétéroazéotrope qui, après condensation, reforme le slop initial (formation d'une émulsion stable hydrocarbures lourds plus eau).

Il s'avère donc indispensable de rajouter au slop à traiter un extractant de type hydrocarbure susceptible d'extraire

l'eau sans reformer, après condensation, une émulsion huile-eau.

Nous avons donc, dans le cadre de cette étude, testé le pouvoir d'extraction d'eau d'une série d'hydrocarbures purs du tableau 1 et de coupes pétrolières courantes susceptibles d'être utilisées en tant qu'extractant d'eau.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les divers essais en laboratoire ont été réalisés en utilisant un appareillage de distillation *batch* (distillation discontinue) en verre très simple. Ce système est constitué d'un bouilleur d'un volume de 500 cm³ chauffé au moyen d'un chauffe-ballon adapté, surmonté d'une colonne sans garnissage équipée à sa partie supérieure d'un doigt de gant avec un thermomètre permettant de déterminer précisément la température de bulle de la vapeur hétéroazéotrope formée. Cette colonne était équipée d'un réfrigérant à eau assurant la condensation de la vapeur hétéroazéotrope. Le distillat diphasique obtenu était récupéré dans une éprouvette graduée permettant de déterminer les volumes d'eau et d'extractant condensés en fonction du temps.

Ces essais ont été réalisés sur un lot de slop de 200 l provenant de la raffinerie *Elf* de Feyzin et contenant 63,6 % d'eau, 33,4 % d'hydrocarbures et 3 % de matières en suspension.

Les extractants testés au cours de l'étude sont des hydrocarbures purs de type décane et dodécane et des coupes pétrolières de type BTX — essences de type charge réformat pour l'une et de type « cœur FCC » pour l'autre, fournies par le *Centre de recherche Elf* de Solaize —, une coupe de type kérosène « pétrole lampant », et enfin, une coupe de type gazole commercial.

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - DISCUSSION

3.1 Extractants de type hydrocarbures purs

À partir du tableau 1 et des éléments théoriques vus précédemment concernant le principe d'une distillation hétéroazéotrope, nous avons choisi deux hydrocarbures purs ayant comme intérêt d'assurer des taux d'extraction volumique en eau élevés y_{H_2O} , respectivement de 0,495 (décane) et 0,795 (dodécane), tout en présentant une faible viscosité permettant une diminution sensible de viscosité du slop assurant ainsi une ébullition homogène.

3.1.1 Essais d'extraction avec le décane

Deux essais ont été réalisés, l'un en présence d'un excès de décane et l'autre avec une quantité stœchiométrique. Dans le premier essai, 100 cm³ de slop ont été traités par 80 cm³ de décane alors que la quantité stœchiométrique était de

64,9 cm³. Lors du deuxième essai, 200 cm³ de slops ont été traités par 130 cm³ de décane, ce qui correspond à la quantité stœchiométrique.

Les deux distillations hétéroazéotropiques ont été arrêtées au moment où l'on a récupéré dans l'éprouvette graduée du distillat un volume d'extractant (phase organique) correspondant exactement au volume de décane introduit initialement dans le slop.

On a observé dans le premier essai, avec un excès de décane de l'ordre de 23 %, une extraction totale de 100 % de l'eau contenue initialement dans le slop, alors que dans le second cas, avec une quantité stœchiométrique de décane, le taux d'extraction d'eau n'a été que de 86,5 %.

Cette différence de rendement s'explique par le fait que le slop traité contient des hydrocarbures plus légers que le décane, qui jouent le rôle d'extractant de l'eau et qui se retrouvent dans la phase organique du distillat. Du fait que ces hydrocarbures présentent un taux d'extraction volumique d'eau très faible (*tableau 1*), il est logique que, dans le deuxième essai, le taux d'extraction de l'eau soit inférieur à 100 %.

Cette constatation expérimentale est très importante d'un point de vue industriel. En effet, si ce procédé de traitement des slops est industrialisé, un recyclage en continu ou séquentiel de la phase extractante sera réalisé ; il en résultera donc un enrichissement de cette dernière lors des recyclages successifs en hydrocarbures légers provenant du slop traité. Ceci aura pour effet de diminuer sensiblement au cours du temps le taux d'extraction volumique de la phase organique extractante recyclée.

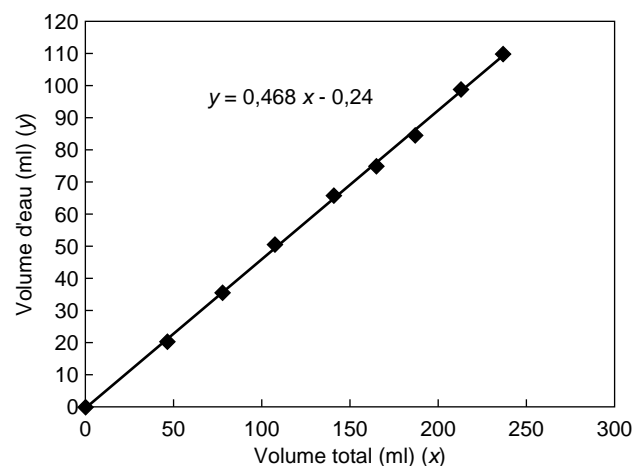


Figure 2

Volume d'eau extrait de 200 ml de slop en fonction du volume de distillat obtenu dans le cas d'un entraînement par le décane.

Volume of water extracted from 200 ml of slop oil according to the distillate volume obtained in the case of a decane carrier.

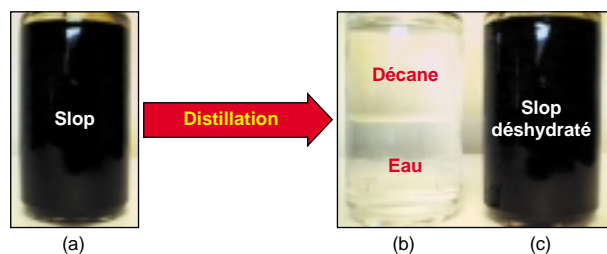


Figure 3

Principe du procédé de traitement des slops par distillation hétéroazeotropique :

(a) slop avant distillation, (b) distillat diphasique et (c) slop déshydraté après distillation.

Principle of the treatment process of slop oils by heteroazeotropic distillation:

(a) slop oil before distillation, (b) two-phase distillate and (c) dehydrated slop oil after distillation.

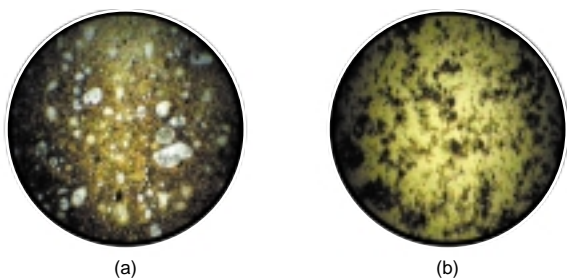


Figure 4

Résultat des essais de distillation au microscope :

(a) slop avant distillation et (b) slop déshydraté après distillation.

Result of the distillation tests seen under the microscope:

(a) slop oil before distillation and (b) dehydrated slop oil after distillation.

La figure 2 représente le volume d'eau extrait lors du deuxième essai en fonction du volume total de distillat diphasique recueilli. On constate la parfaite linéarité de la courbe d'extraction, la pente de cette droite correspond à la définition du taux d'extraction volumique qui est égal dans ce cas à 0,468, soit très proche, à 5,5 % près, du taux d'extraction volumique théorique de 0,495. L'écart observé est sans doute lié aux hydrocarbures légers contenus dans le slop.

Les images de la figure 3 caractérisent le principe du procédé, à savoir l'obtention à partir du slop noirâtre traité d'un distillat diphasique parfaitement limpide, contenant l'eau extraite du slop et la phase organique du décane (extractante) susceptible d'être recyclée en vue d'une nouvelle extraction. À l'issue de l'opération, on recueille ainsi en fond de bouilleur une phase hydrocarbure noirâtre, très fluide par rapport au slop visqueux de type « mayonnaise » initial, correspondant à la viscosité d'un pétrole brut, qui pourra donc sans problème être recyclé dans les unités de distillation de raffinerie.

Ce procédé d'extraction de type « technologie propre » n'entraîne donc aucun déchet résiduel et assure une valorisation de la phase hydrocarbure du slop.

Les deux photographies de la figure 4, prises au microscope, caractérisent d'une part le slop avant traitement, faisant apparaître l'eau dispersée sous forme d'émulsion, et d'autre part, le slop déshydraté obtenu après distillation hétéroazeotropique. On constate dans ce cas une parfaite déshydratation de ce dernier, seules subsistent les matières en suspension.

Ce premier essai sur un hydrocarbure pur valide la méthode de traitement proposée et permet de vérifier que les calculs théoriques du tableau 1 sont très proches des résultats expérimentaux.

3.1.2 Essais d'extraction avec le dodécane

L'intérêt du dodécane est de permettre un taux d'extraction volumique très important de 0,795, soit 60 % plus élevé que celui du décane (tableau 1). Dans ce cas, pour traiter 200 cm³ de slop, 33 cm³ de dodécane correspondent à la quantité stoechiométrique calculée.

L'essai réalisé en laboratoire confirme les résultats obtenus avec le décane. En effet, le rendement d'extraction de l'eau a été de 85 % du fait de l'autoextraction de l'eau par les hydrocarbures légers du slop. La figure 5 représente le volume d'eau extrait en fonction du volume de distillat diphasique obtenu. Le taux d'extraction volumique expérimental correspondant à la pente de la droite d'extraction est de 0,767, soit très proche du taux d'extraction théorique de 0,795.

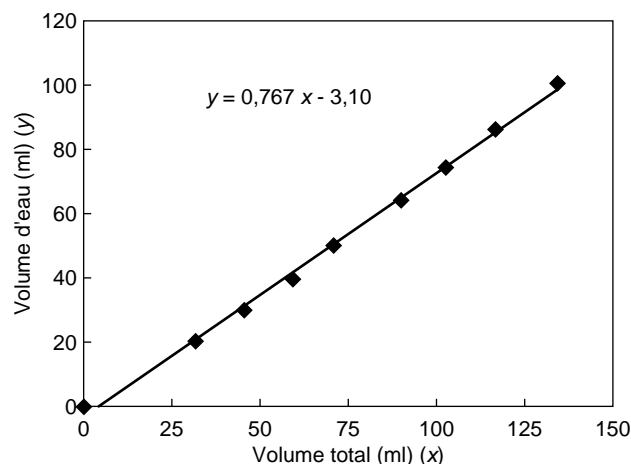


Figure 5

Volume d'eau extrait de 200 ml de slop en fonction du volume de distillat obtenu dans le cas d'un entraînement par le dodécane.

Volume of water extracted from 200 ml of slop oil according to the volume of distillate obtained in the case of a dodecane carrier.

3.2 Extractants de type coupes pétrolières

Les essais en laboratoire ont été réalisés sur cinq coupes pétrolières industrielles : deux essences de volatilité différente, une coupe BTX, une coupe kérosène et une coupe gazole.

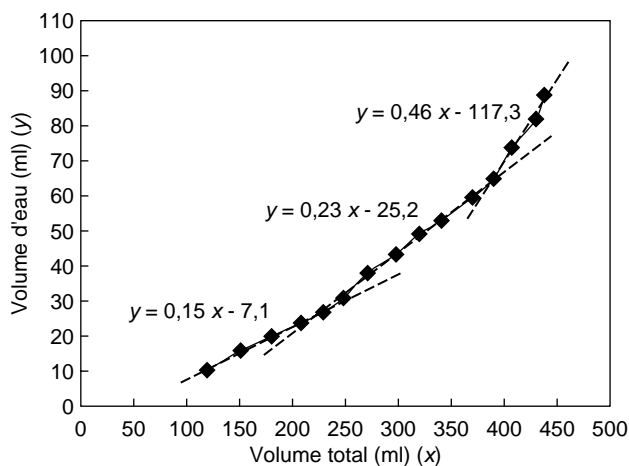


Figure 6

Volume d'eau extrait en fonction du volume de distillat récupéré dans le cas d'utilisation de l'essence de type charge réformat comme entraîneur.

Volume of water extracted according to the volume of distillate recovered in the case when charge reformed gasoline was used as carrier.

Nous avons donc tracé, pour chaque coupe pétrolière comme pour les hydrocarbures purs, la courbe d'extraction d'eau en fonction du volume total de distillat diphasique obtenu ; la pente de ces courbes permet de déterminer le taux d'extraction volumique expérimental et ainsi d'évaluer l'intérêt de ces coupes pétrolières en tant qu'extractants d'eau du slop.

Dans le cas de l'essai avec une essence de type charge réformat, la figure 6 représente la courbe d'extraction obtenue. On constate l'obtention d'une courbe et non d'une droite comme pour les hydrocarbures purs. On peut caractériser 3 pentes croissantes d'extraction :

- la plus faible, correspondant au début de la distillation hétéroazéotropique dont le taux d'extraction volumique est de 0,15, voisin du taux d'extraction du *n*-octane qui est de 0,188 (tableau 1) ;
- la deuxième, dont le taux d'extraction est de 0,230 ;
- la troisième, dont le taux d'extraction est de 0,455, très proche du décane qui est de 0,495.

Pour l'essence de type « cœur FCC » plus volatile, on distingue également 3 pentes d'extraction : la première, présentant un taux d'extraction volumique de seulement 0,08, la deuxième, de 0,144 et enfin la troisième, de 0,343.

La coupe BTX testée a présenté quant à elle un taux d'extraction volumique moyen de seulement 0,134, vraiment trop faible pour réaliser l'extraction de l'eau des slops.

En fait, ce sont les coupes kérosène et gazole qui se sont avérées les plus intéressantes. Les figures 7 et 8 représentent respectivement pour le kérosène et le gazole les taux d'extraction d'eau expérimentaux obtenus. Contrairement à

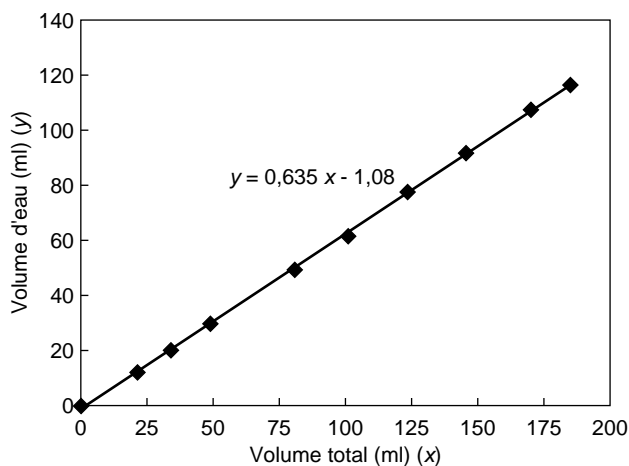


Figure 7

Volume d'eau extrait en fonction du volume de distillat récupéré dans le cas d'utilisation du kérosène comme entraîneur.

Volume of water extracted according to the volume of distillate recovered in the case of a kerosene carrier.

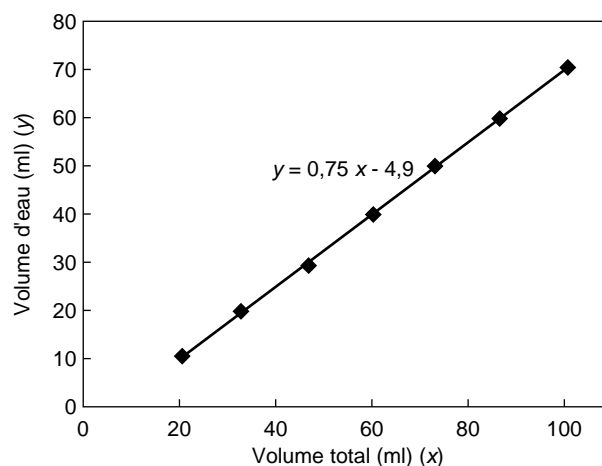


Figure 8

Volume d'eau extrait en fonction du volume de distillat récupéré dans le cas d'utilisation du gazole comme entraîneur.

Volume of water extracted according to the volume of distillate recovered in the case of a diesel carrier.

ce qui est le cas pour les essences, les courbes obtenues (tant pour le kérosène que pour l'eau) sont des droites, comme pour les hydrocarbures purs, dont les pentes respectives font apparaître des taux d'extraction volumiques de 0,635 pour le kérosène, très proche du taux d'extraction théorique du undécane qui s'élève à 0,666, et à 0,75 pour le gazole, assez proche de celui du dodécane, qui est de 0,795.

3.3 Conclusion des essais réalisés

Les essais réalisés sur des hydrocarbures purs (décane et dodécane) présentant des taux d'extraction volumiques d'eau élevés ont montré la faisabilité de la déshydratation des slops sans génération de nouveaux slops lors de la condensation diphasique, comme c'est souvent le cas si l'on essaie de réaliser une autoextraction.

Les essais sur des coupes pétrolières montrent que ces dernières sont parfaitement adaptées à l'extraction de l'eau des slops de raffinerie. Si les essences et les coupes BTX entraînent des taux d'extraction volumiques trop faibles, en revanche, une coupe pétrolière de type kérosène ayant sensiblement le même comportement que le undécane, de même qu'une coupe gazole ayant le comportement du dodécane s'avèrent parfaitement adaptées à une utilisation industrielle.

4 UNITE PILOTE MOBILE DE TRAITEMENT

Les essais en laboratoire ont permis de montrer que le procédé de traitement des émulsions eau/pétrole brut

par distillation hétéroazéotropique permet d'obtenir une séparation complète et parfaite des phases hydrocarbures, eau et sédiments. Cette séparation peut en outre être réalisée au moyen d'une coupe pétrolière classique, ce qui permet d'ouvrir véritablement le procédé vers un développement industriel économique.

Les certitudes sur la faisabilité scientifique du procédé ayant été définitivement acquises, il est apparu indispensable de le valider d'un point de vue technologique. La conception, la réalisation et la mise au point d'un pilote ont été envisagées. Ce pilote devant pouvoir également servir de démonstration sur site industriel, il a été décidé de le rendre mobile et de le monter sur remorque.

La photographie de la figure 9 représente l'unité pilote entièrement automatisée, réalisée grâce à l'ADEME et du *Centre de recherche Elf* de Solaize.

PERSPECTIVES

L'optimisation de cette technique de traitement des slops ainsi que sa mise au point sur l'unité pilote sont actuellement en cours dans le cadre d'une thèse au *Département de génie de procédés industriels* de l'INSA de Toulouse. Les essais actuels ont pour objectif de tester la faisabilité de cette technique de traitement en continu sur différents types de slops et résidus huileux industriels. L'unité sera par la suite intégrée au *Centre de diagnostic et de traitabilité des effluents* du CRITT Génie des Procédés - Technologie environnementale de Toulouse, en vue de réaliser des tests de faisabilité à façon pour les industriels intéressés.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la société *Elf* et notamment le *Centre de recherche* de Solaize pour toute l'aide technique et financière apportée à cette étude ainsi que l'ADEME, dont le soutien financier a permis la réalisation de l'unité pilote prototype.

RÉFÉRENCES

- 1 Alfa Laval (1999) Manage Your Slop Oil. *Documentation technique Alfa Laval Oil Field*, n° SOF 10026 E 9312. Alfa Laval Oil Field Limited, Alfa Tower, Great West Road, GB Brentford Middx, Tw8, 9bt, England, UK.
- 2 Aurelle, Y., Secq, A. et Chaumont, R. (1996) Procédé de récupération des hydrocarbures contenus dans des émulsions stabilisées eau-hydrocarbure-sédiments. *Brevet français Elf Antar France*, n° 96 09254, 23 juillet.



Figure 9

Aperçu général de l'installation mobile de traitement des slops.

General preview of the mobile installation for slop oil treatment.

Manuscrit définitif reçu en octobre 2002