

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2010 (02.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/136738 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 19/073 (2006.01) C10G 29/06 (2006.01)
C10G 19/02 (2006.01) C10G 75/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051037

(22) Date de dépôt international :
28 mai 2010 (28.05.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09 53568 29 mai 2009 (29.05.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]; 24
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
FOULONNEAU, Grégory [FR/FR]; 12 rue du Docteur
Fauvel, F-76600 Le Havre (FR).

(74) Mandataires : LARGEAU, Béatrice et al.; Cabinet
Jolly, 54 rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD FOR REDUCING THE NAPHTHENIC ACIDITY OF PETROLEUM FEEDSTOCKS, AND USE THEREOF

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉDUCTION DE L'ACIDITÉ NAPHTÉNIQUE DE CHARGES PÉTROLIÈRES ET SON UTILISATION

(57) Abstract : The invention relates to a method for reducing the naphthenic acidity of a petroleum feedstock having a neutralization index of 0.5 to 10 mg of KOH/g and a water content lower than 0.2 wt %, wherein said method comprises contacting the petroleum feedstock with a compound selected from the oxides, hydroxides and alkoxides of an HA group alkaline earth metal, the contact being carried out at a temperature lower than or equal to 150°C. The implementation of the method according to the invention, and in particular in the absence of water, makes it possible to reduce the naphthenic acidity and to prevent the formation of naphthenate salts that may subsequently reform naphthenic acids.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réduction de l'acidité naphténiq ue d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/ g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant la mise en contact de la charge pétrolière avec un composé choisi parmi les oxydes, les hydroxydes ou les alkoxydes d'un métal alcalino-terreux du groupe HA, la mise en contact étant effectuée à une température inférieure ou égale à 150°C. La mise en œuvre du procédé selon l'invention, et notamment en absence d'eau, permet, non seulement de réduire l'acidité naphténiq ue, mais également d'éviter la formation de sels de naphténiq ues susceptibles de reformer des acides naphténiq ues ultérieurement.

WO 2010/136738 A2

PROCEDE DE REDUCTION DE L'ACIDITE NAPHTENIQUE DE CHARGES PETROLIERES ET SON UTILISATION

La présente invention concerne un procédé de réduction de l'acidité naphtéénique de charges pétrolières, et son utilisation. Plus précisément, elle concerne un procédé dans lequel l'acidité naphtéénique est réduite par mise en contact de ladite charge pétrolière avec un composé choisi parmi les oxydes, les hydroxydes ou les alkoxydes d'un métal alcalino-terreux IIA, à une température inférieure ou égale à 150°C.

Les pétroles bruts dits « acides », c'est-à-dire ayant des teneurs élevées en acides, sont principalement ceux qui contiennent des acides naphtééniques. On peut citer en particulier les pétroles bruts lourds dont la production est en croissance permanente, et qui sont le plus souvent caractérisés par une viscosité élevée et une forte acidité naphtéénique.

Le terme « acides naphtééniques » est un terme générique regroupant un mélange d'acides organiques présents dans les charges pétrolières.

On sait que ces charges pétrolières, en particulier les pétroles bruts, présentent des risques de corrosion aussi bien lors de leur extraction sur champ pétrolifère, de leur transport que lors de leur raffinage.

Les pétroliers comme les raffineurs doivent trouver des moyens de valoriser ces pétroles bruts sans être obligés de développer de nouvelles technologies pour protéger des dispositifs et des équipements de transport de ces pétroles bruts ou de fractions de ceux-ci ou encore de traitement de ceux-ci, que ce soit sur champ, dans les transports maritimes ou par chemin de fer, dans les pipes ou dans la raffinerie.

Cette acidité des pétroles bruts est classiquement mesurée par l'indice de TAN (Total Acid Number), qui est mesuré conformément à la norme ASTM D664 par potentiométrie et à la norme D974 par colorimétrie. L'acidité peut également être mesurée par spectrométrie infrarouge ; on parle dans ce cas de TAN-IR, l'acidité mesurée correspondant alors uniquement à la contribution de la fonction acide carboxylique -COOH.

On applique généralement une décote aux pétroles bruts en fonction de l'indice TAN : de la valeur de cette acidité dépend le prix du pétrole brut.

5 Ainsi, il est nécessaire de mettre au point un procédé de traitement de ces pétroles bruts, ou de leurs fractions, permettant d'en abaisser l'acidité. En effet, un tel procédé permettrait, non seulement d'améliorer la sécurité des personnes et des équipements, mais également d'accroître les marges de raffinage et de limiter les risques de corrosion générateurs de dépenses supplémentaires en cas de
10 percement des équipements de stockage, de transport ou de traitement, notamment en raffineries.

Différentes approches ont été proposées afin de réduire l'acidité naphhténique et donc la corrosivité des pétroles bruts :

- 15 - mélange de pétroles bruts à teneur élevée en acides naphhténiques avec des pétroles bruts à teneur faible en acides naphhténiques, afin de réduire l'acidité naphhténique du mélange final.
- 20 - utilisation d'inhibiteurs de la corrosion, tels que ceux divulgués dans le brevet EP 0 607 640.
- désacidification ou neutralisation des charges pétrolières. Un tel procédé a été divulgué dans le brevet EP 0 935 644.

25 Comme ces approches ne sont pas tout à fait satisfaisantes, il existe toujours un besoin dans la technique de développer un procédé de désacidification ou de neutralisation des charges pétrolières.

 Le brevet EP 0 935 644 propose, en effet, un procédé de réduction de l'acidité naphhténique de charges pétrolières, dans lequel on ajoute un oxyde, un hydroxyde ou un hydrate d'hydroxyde de
30 métaux du groupe IIA, en présence de 0,2% à 7% en poids d'eau, cette eau étant nécessaire pour que la base ajoutée soit efficace dans la neutralisation de l'acide. Même si une partie des acides naphhténiques disparaît, il apparaît des naphhténates qui sont susceptibles de reformer des acides naphhténiques ultérieurement, par exemple dans la
35 colonne de distillation atmosphérique, auquel cas on n'aura fait que déplacer le problème au lieu de le résoudre.

La présente invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé de réduction de l'acidité naphthénique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé
5 comportant la mise en contact de la charge pétrolière avec un composé choisi parmi les oxydes, les hydroxydes ou les alkoxydes d'un métal alcalino-terreux du groupe IIA, la mise en contact étant effectuée à une température inférieure ou égale à 150°C, ledit composé étant ensuite séparé de la charge pétrolière.

10 La demanderesse a observé que la séparation de l'oxyde, hydroxyde ou hydrate d'hydroxyde de métal du groupe IIA précité, après sa mise en contact avec la charge pétrolière, permettait de réduire la vitesse d'empoisonnement des catalyseurs utilisés lors du raffinage et donc de prolonger la durée de fonctionnement des
15 installations sans arrêt de maintenance.

L'étape de mise en contact consiste à mélanger suffisamment le composé d'un métal alcalino-terreux du groupe IIA avec la charge pétrolière de manière à obtenir un mélange homogène.

20 La demanderesse a constaté, de manière surprenante, que dans de telles conditions, au moins une partie des acides naphthéniques disparaît, sans que soient formés de naphténates.

Contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, et en particulier du document EP 935 644, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'eau pour obtenir la réduction de l'acidité de la charge avec les
25 composés choisis.

Notamment, le procédé selon l'invention permet le traitement d'une charge pétrolière exempte d'eau.

De plus, les procédés existants dans l'art antérieur, tels que ceux divulgués dans les documents WO 2006/14486, EP 924 285 et
30 GB 496 779, nécessitent des températures élevées pour obtenir une décarboxylation complète de la charge pétrolière. Au contraire, l'étape de mise en contact du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre à des températures inférieures ou égales à 150°C, de préférence inférieures ou égales à 100°C, plus préférentiellement inférieures ou
35 égales à 90°C ou 70°C.

Ces températures modérées permettent ainsi d'utiliser des dispositifs de récupération de la chaleur provenant des flux de la

raffinerie pour chauffer lors de l'étape de mise en contact du procédé selon l'invention ou de profiter d'étapes de traitement de la charge pétrolière brute nécessitant un chauffage.

Par exemple, le procédé selon l'invention sera avantageusement mis en œuvre avant le dessalage de la charge pétrolière, afin de profiter du chauffage réalisé à l'entrée du dessalage. De plus, le dessalage étant l'étape préalable à la distillation du pétrole brut, la mise en œuvre du procédé de l'invention avant le dessalage permet d'éviter les problèmes de corrosion dans les unités de distillation.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape de mise en contact peut également être mise en œuvre à température ambiante, permettant ainsi de réaliser des économies d'énergie.

Avantageusement, l'étape de mise en contact du procédé selon l'invention est effectuée pendant une durée de 10 heures au plus, de préférence 30 minutes au plus, et suffisante pour que le mélange charge pétrolière-composé du métal alcalino-terreux du groupe IIA soit homogène.

Cette homogénéisation du mélange peut être obtenue dans un temps relativement court en fonction des quantités mélangées.

Avantageusement, la quantité de composé contenant un métal du groupe IIA utilisée par mole de fonctionnalité acide dans la charge pétrolière est choisie dans une plage allant de 0,025 mole à 500 moles.

Le composé contenant un métal du groupe IIA peut être choisi parmi les oxydes, les hydroxydes et les hydrates d'hydroxydes de calcium (Ca), de magnésium (Mg) et de Barium (Ba), de préférence l'oxyde de calcium CaO ou l'oxyde de magnésium MgO.

Avantageusement, le composé contenant un métal du groupe IIA est ajouté sous la forme d'un matériau solide, de préférence sous la forme d'une poudre ou de grains concassés.

Il n'y a ainsi pas d'efforts à faire quant à la forme du composé ajouté.

En particulier, un ajout sous forme de grains concassés, tels que des cailloux, permet de faciliter une séparation ultérieure, par exemple par filtration.

5 La charge pétrolière pourra être choisie parmi les pétroles bruts, les pétroles bruts dilués par un solvant ou une coupe légère issue de la distillation d'un pétrole brut, les résidus atmosphériques et/ou les résidus sous vide de distillations de bruts, les coupes gazole et/ou distillats provenant de la distillation directe d'un pétrole brut ou
10 différents procédés de conversion tels que le craquage catalytique et la viscoréduction.

 Dans un premier mode de réalisation, l'étape de mise en contact du procédé selon l'invention peut être réalisée dans au moins un
15 réacteur à lit fixe, de préférence, dans au moins deux réacteurs à lit fixe.

 En particulier, lorsque deux réacteurs ou plus sont utilisés, et qu'il est nécessaire de régénérer le composé du métal du groupe IIA ou de le changer dans le réacteur en cours d'utilisation, il est possible de
20 bifurquer vers un autre réacteur pendant la régénération ou le changement du composé.

 Dans un autre mode de réalisation, l'étape de mise en contact est réalisée dans un bac de charge, par exemple équipé de moyens de
25 chauffage.

 Des bacs de charge, souvent équipés de moyens d'agitation, voire de moyens de chauffage, par exemple pour un chauffage vers 45°C, sont courants dans les raffineries, de sorte que le procédé selon l'invention peut-être mis en œuvre dans des bacs existants.

30 Avantageusement, le composé d'un métal du groupe IIA est un oxyde prétraité, par exemple par calcination, de préférence de 800 - 1000°C pendant 4 à 72 heures.

 Un tel prétraitement améliore nettement l'activité du composé
35 contenant le métal.

Avantageusement, on procède à une étape ultérieure de séparation du composé contenant le métal alcalino-terreux, par exemple par filtration.

5 Une telle étape de séparation permet de récupérer le composé à base de métal du groupe IIA, et d'éviter ainsi un empoisonnement par les métaux des catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques du raffinage.

10 Le composé contenant le métal alcalino-terreux peut être séparé par une méthode choisie parmi la filtration, la centrifugation, la distillation, la décantation et l'extraction liquide/liquide.

15 De manière préférée, l'invention concerne un procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant une étape de mise en contact de la charge pétrolière avec CaO, la mise en contact étant effectuée à une température inférieure ou égale à 60°C. En effet, il a été observé que CaO est le meilleur candidat pour une désacidification d'une charge pétrolière à température ambiante, alors que MgO, qui est un oxyde métallique ayant des propriétés très proches de CaO, ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants. Le CaO est ensuite
20 avantageusement séparé de la charge pétrolière, afin d'éviter des problèmes d'empoisonnement de lit de catalyseur ou encore d'augmentation de la différence de pression entre l'entrée et la sortie des réacteurs (« Delta P »).

25 Selon un mode de réalisation préféré, l'invention concerne un procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant une étape de mise en contact de la charge pétrolière avec CaO sous forme
30 concassée, à une température comprise entre le point d'écoulement de la charge pétrolière et 300°C. En effet, il a été observé que la charge était bien désacidifiée même lorsque la nature du CaO (concassé, donc à faible surface spécifique) semblait défavorable à la réaction. Le CaO est ensuite avantageusement séparé de la charge pétrolière, afin
35 d'éviter des problèmes d'empoisonnement de lit de catalyseur ou encore d'augmentation de la différence de pression entre l'entrée et la sortie des réacteurs (« Delta P »).

Le point d'écoulement de la charge pétrolière pourra être déterminé par les méthodes connues de l'homme du métier. On pourra par exemple utiliser une méthode d'inclinaison (« tilt method ») manuelle selon la norme ASTM D97 (pour les produits pétroliers) ou la
5 norme ASTM D5853 (pour les pétroles bruts) ou automatisée selon la norme ASTM D5950, ou une méthode rotationnelle (« rotational method ») selon la norme ASTM D5985, ou encore une méthode utilisant la pression différentielle (« pressure differential method ») selon la norme ASTM D7346.

10 La charge ne semble pas déstabilisée par le traitement par CaO dans les conditions opératoires utilisées. Une précipitation d'asphaltènes n'est pas observée. Cela rend la charge utilisable pour un mélange avec d'autres charges telles que des bruts acides ou non acides, lourds ou légers. Un tel mélange peut s'effectuer avant
15 dessalage.

L'invention est maintenant décrite en référence au dessin annexé, non limitatif, lequel représente l'enregistrement du spectre infra-rouge d'une charge pétrolière brute (trait continu), de cette
20 charge traitée selon le procédé de l'invention (trait mixte), et de la même charge traitée en présence d'eau (trait interrompu).

Exemples

25 Le procédé selon l'invention a été mis en œuvre avec deux types de charges pétrolières : un brut Dalia et une coupe gazole, dont les propriétés sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2 suivants.

Tableau 1 : Propriétés du pétrole brut Dalia

	Brut DALIA
Acidité (mg KOH / g) ASTM D664	1,7
Acidité TAN-IR	0,94
Masse volumique à 15°C (kg/m ³)	915
Viscosité à 10°C (mm ² /s)	198
Teneur en soufre (% poids)	0,514
Ni (ppm)	17
V (ppm)	6
Teneur en eau (%) NF-EN-ISO 10337	0,02

5 Pour effectuer les tests, la coupe gazole, dont les caractéristiques sont regroupées sur le tableau 2, est acidifiée jusqu'à l'obtention d'un TAN-IR égal à environ 4, par ajout de l'acide 3-cyclohexane propanoïque, dont la température d'ébullition est de 275°C. Cet acide a été choisi en raison des similitudes qu'il présente avec les acides naphténiques rencontrés dans les coupes pétrolières.

Tableau 2 : Propriétés de la charge gazole

Masse volumique à 15°C (kg/m ³)	840
Acidité (mg KOH / g) ASTM D664	0
Acidité TAN-IR	0
Teneur en soufre (ppm)	10
Teneur en azote basique (ppm)	7
Point de trouble (°C)	-4
Point d'écoulement (°C)	- 6
Indice de Cétane mesuré	56
Température de distillation de 5% 20% 50% 80% 95% du gazole (°C, ASTM 86)	245,1 260,3 284,9 314,3 347,6
Indice de brome (mg Br/ 100g)	621
Teneur en polyaromatiques (% poids)	8,2
Teneur totale en aromatiques (% poids)	22,2
Teneur en eau (%) NF-EN-ISO 10337	0

Réalisation des tests

5 Dans un bécher ou un ballon, on mélange la charge pétrolière avec l'oxyde de calcium CaO, qui peut être calciné ou pas. Ensuite, on agite pendant 15 minutes jusqu'à homogénéisation, puis on filtre le mélange sur papier filtre ou sur un fritté afin d'éliminer l'oxyde de calcium. Enfin, on procède à l'analyse Infrarouge (IR) afin de calculer la valeur du TAN-IR.

10 Le suivi de l'acidité des charges se fait par spectrométrie infrarouge (TAN-IR). Cette technique permet de déterminer la teneur en composés de type acides carboxyliques en suivant l'évolution des bandes d'absorption du groupement fonctionnel acide -COOH (bande s'étalant de 1660 à 1751 cm⁻¹ et centrée sur 1708 cm⁻¹ environ).

15 Pour cela, un spectromètre infra rouge FTIR Thermo Nicolet 380 a été utilisé. La teneur en composés de type acides carboxyliques a été

déterminée à partir des spectres infrarouges enregistrés en mesurant la surface du pic relatif à la fonction acide -COOH puis en la pondérant par la masse volumique du produit étudié ainsi que par les caractéristiques de la cellule utilisée.

- 5 Le TAN-IR initial correspond à la mesure du produit de départ, avant ajout de CaO, tandis que le TAN-IR final correspond à la mesure du mélange après filtration. L'imprécision sur la mesure du TAN-IR est estimée à environ 10%.

10 Exemple 1

Dans cet exemple, la charge pétrolière utilisée est la coupe gazole acidifiée, et le mélange est effectué à température ambiante. Les mesures de TAN IR sont regroupées dans le tableau 3 suivant.

15 **Tableau 3 Coupe gazole acidifiée – température ambiante**

	Ratio CaO (% poids)	mEq CaO / mEq fonctionnalité acide	TAN IR initial (mgKOH/g)	TAN IR final (mgKOH/g)	Taux de désacidification
CaO calciné à 1000°C pendant 24 heures	5	18/0,7	4,07	1,69	58
	10	39/0,7	4,07	0,67	84
	20	72/0,6	4,00	0,46	88
CaO calciné à 800°C pendant 4 heures	10	39/0,7	4,03	0,22	94
CaO non calciné	10	357/6,6	4,09	0,09	98

Exemple 2

Dans cet exemple, la charge pétrolière utilisée est le brut Dalia seul ou dilué avec la coupe gazole, dont les propriétés sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

5 Le mélange a été effectué à température ambiante et à 50°C.

Les mesures de TAN IR sont regroupées dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4 Brut Dalia seul ou dilué

		T°	Ratio CaO (% poids)	mEq CaO / mEq fonctionnalité acide	TAN IR initial (mgKOH/g)	TAN IR final (mgKOH/g)	Taux de désacidification
Brut Dalia dilué avec 50% poids de gazole	CaO non calciné	Ambiante	10	185/0,5	0,58	0,36	38
Brut Dalia dilué avec 50% poids de gazole	CaO calciné à 1000°C pendant 24 heures	Ambiante	20	714/0,8	0,58	0,17	71
Brut Dalia	CaO non calciné	Ambiante	10	357/1,5	0,94	0,49	48
Brut Dalia	CaO calciné à 1000°C pendant 24 heures	Ambiante	10	35,7/0,1	0,94	0,33	64
Brut Dalia	CaO calciné à 1000°C pendant 12 heures	50°C	20	160/0,3	0,94	0,43	54

10

Exemple 3

15 Dans cet exemple, le brut Dalia auquel a été ajouté 10% en poids de CaO non calciné a été testé avec un ajout de 6% en poids d'eau par rapport au poids du brut uniquement. Le spectre infrarouge du mélange filtré a été enregistré après filtration et est reporté sur la figure unique.

Sur cette figure, est également représenté le spectre infrarouge du brut Dalia non traité et du mélange brut Dalia – 10% en poids de CaO après filtration, mais exempt d'eau.

Sur la figure :

- 5 - le graphe en trait interrompu (graphe 1) correspond au brut Dalia + 10% poids CaO + 6% poids d'eau ;
- le graphe en trait mixte (graphe 2) correspond au brut Dalia + 10% poids CaO – exempt d'eau ;
- 10 - le graphe en trait continu (graphe 3) correspond au brut Dalia seul.

On remarquera sur le graphe 1, la disparition du pic de la fonction acide, en particulier de la liaison C=O (bande s'étalant de 1660 à 1751 cm^{-1} et centrée sur 1708 cm^{-1} environ) et l'apparition du
15 pic correspondant aux naphtésates (bande large entre 1520 et 1580 cm^{-1} , centrée sur 1560 cm^{-1}). Le pic de 1600 cm^{-1} , quant à lui, semble correspondre à la liaison C=C.

Sur le graphe 2, le pic de la fonction acide a diminué,
20 correspondant à une réduction de l'acidité du brut traité, mais aucun pic correspondant aux naphtésates n'est apparu.

On constate ainsi que la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et en particulier l'absence d'eau, permet, non seulement de
25 réduire l'acidité naphtéénique (le pic correspondant à la fonction acide diminue), mais également d'éviter la formation de sels de naphtésates.

Exemple 4

De l'acide 3-cyclohexylpropanoïque (qui est un acide
30 naphtéénique) est ajouté à du gazole issu d'une unité DHC (Distillate HydroCracking : procédé d'hydrocraquage de distillats sous vide), de sorte que le TAN soit égal à 4. Du CaO est ajouté au mélange selon le procédé décrit plus haut pour la réalisation des tests. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-après. L'expérience est réalisée à
35 température ambiante.

Tableau 5 Variation de la désacidification d'un gazole issu de DHC à TAN IR ajusté à 4 par de l'acide 3-cyclohexylpropanoïque lorsque les proportions de CaO en poudre varient.

Gazole DHC + acide 3-cyclohexylpropanoïque (g)	TAN IR initial (mgKOH/g)	TAN IR final (mgKOH/g)	CaO (% massique)	Taux de désacidification
10	4,066	1,113	2	27
10	4,066	1,063	2	26
				Moyenne 27
10	4,066	1,689	5	58
10	4,066	1,894	5	53
				Moyenne 56
10	4,029	0,149	10	96
10	4,029	0,222	10	94
10	3,676	0,559	10	85
10	3,676	0,583	10	84
10	4,066	0,663	10	84
10	4,066	0,833	10	80
				Moyenne 87
10	4,029	0,010	20	100
10	4,029	0,037	20	99
10	3,676	0,327	20	91
10	3,676	0,461	20	87
10	3,676	0,696	20	81
100	3,851	0,820	20	79
				Moyenne 90

- 5 On constate une forte désacidification à froid en présence de CaO. Celle-ci augmente avec la charge de CaO ajoutée.

Exemple 5

- 10 De l'acide 3-cyclohexylpropanoïque est ajouté à du gazole issu d'une unité DHC de sorte que le TAN soit égal à 4. Du CaO ou du MgO est ajouté au mélange selon le procédé décrit plus haut pour la réalisation des tests. L'expérience est réalisée à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 ci-après.

Tableau 6 Variation de la désacidification d'un gazole issu de DHC à TAN IR ajusté à 4 par de l'acide 3-cyclohexylpropanoïque lorsque des proportions de CaO ou de MgO en poudre varient.

Numéro d'essai	1	2	3	4
Nature de la charge	Gazole DHC + acide 3-cyclohexylpropanoïque	Gazole DHC + acide 3-cyclohexylpropanoïque	Brut Dalia	Brut Dalia
Masse de la charge (g)	100	50	100	100
Oxyde métallique utilisé et temps de calcination (minutes)	CaO non calciné	MgO non calciné	CaO non calciné	MgO non calciné
% massique d'oxyde métallique par rapport à la charge	10	10	10	10
Forme	Poudre	Poudre	Poudre	Poudre
Vitesse d'agitation (tours/minute)	9500	9500	9500	9500
Temps d'agitation (min)	3	15	15	15
Température (°C)	25,5	25,5	35,6	35,6
TAN IR initial (mgKOH/g)	4,09	4,09	0,94	0,94
TAN IR final (mgKOH/g)	0,11	3,66	0,49	0,92
Taux de désacidification	97,3	9	52	2

5 MgO est inapproprié pour effectuer une désacidification à température ambiante d'un pétrole brut, dans les conditions opératoires utilisées. CaO permet une désacidification importante et rapide. En 3 minutes, une charge de gazole issu de DHC additivée avec de l'acide 3-cyclohexyl-propanoïque pour atteindre un TAN-IR=4 est désacidifiée à 97% (essai 1) alors qu'une charge identique traitée avec

10 MgO n'est désacidifiée qu'à hauteur de 9% au bout de 15 minutes

(essai 2). De même, une charge de pétrole Dalia brut de TAN-IR initial=0,94 est désacidifiée à 52% en 15 minutes en présence de CaO (essai 3), alors que la même charge traitée dans des conditions identiques en présence de MgO au lieu de CaO n'est désacidifiée que de 2% (essai4)

Exemple 6

Du brut Dalia est mis en contact avec CaO sous différentes formes. La température de contact, la proportion de CaO et sa granulométrie ainsi que la dilution du Dalia avec du gazole font partie des variables mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau 7 ci-après.

Tableau 7 Variation de la désacidification de brut Dalia en fonction de la nature du CaO, de ses proportions en mélange et de la température.

		T°	Ratio CaO (% poids)	mEq CaO / mEq fonctionnalité acide	TAN IR initial (mgKOH/g)	TAN IR final (mgKOH/g)	Taux de désacidification
Brut Dalia dilué avec 50% poids de gazole	CaO non calciné	Ambiante	10	185/0,5	0,58	0,36	38
Brut Dalia dilué avec 50% poids de gazole	CaO calciné à 1000°C pendant 24 heures	Ambiante	20	714/0,8	0,58	0,17	71
Brut Dalia	CaO non calciné	Ambiante	10	357/1,5	0,94	0,49	48
Brut Dalia	CaO calciné à 1000°C pendant 24 heures	Ambiante	10	35,7/0,1	0,94	0,33	64
Brut Dalia	CaO calciné à 1000°C pendant 12 heures	50°C	20	160/0,3	0,94	0,43	54

La température ambiante peut varier habituellement entre -10 et +50°C. Dans le lieu où les mesures ont été effectuées, elle est

généralement comprise entre +5 et +40°C, avec une température moyenne comprise entre +15 et +25°C.

- 5 On constate que le CaO permet de diminuer significativement l'acidité du brut entre la température ambiante et 50°C. La mesure du TAN IR final indique une diminution de la proportion des fonctions acide carboxylique dans le brut qui ne se retrouve pas sous la forme de carboxylate de métal alcalino-terreux (ici du calcium).

REVENDICATIONS

1. Procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant une étape de mise en contact de la charge pétrolière avec
5 un composé choisi parmi les oxydes, les hydroxydes ou les alkoxydes d'un métal alcalino-terreux du groupe IIA, la mise en contact étant effectuée à une température inférieure ou égale à 150°C, ledit composé étant ensuite séparé de la charge pétrolière.
- 10 2. Procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière selon la revendication 1, dans lequel la charge pétrolière est exempte d'eau.
- 15 3. Procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de mise en contact est effectuée pendant une durée de 10 heures au plus, de préférence 30 minutes au plus, et suffisante pour que le mélange charge pétrolière-composé du métal alcalino-terreux du
20 groupe IIA soit homogène.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de composé contenant un métal du groupe IIA utilisée par mole de fonctionnalité acide dans la charge pétrolière est choisie dans une plage allant de 0,025 mole à 500 moles.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé contenant un métal du groupe IIA est choisi parmi les oxydes, les hydroxydes et les hydrates d'hydroxydes de calcium (Ca), de magnésium (Mg) et de Barium (Ba), de préférence l'oxyde de calcium CaO ou l'oxyde de magnésium MgO.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le composé contenant un métal du groupe IIA est ajouté sous la forme d'un matériau solide.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau solide est sous la forme d'une poudre ou de grains concassés.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge pétrolière est choisie parmi les pétroles bruts les pétroles bruts dilués par un solvant ou une coupe légère issue de la distillation d'un pétrole brut, les résidus atmosphériques et/ou les résidus sous vide de distillation de bruts, les coupes gazole et/ou distillat provenant de la distillation directe d'un
10 pétrole brut ou différents procédés de conversion tels que le craquage catalytique et la viscoréduction.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de mise en contact est réalisée dans au moins un
15 réacteur à lit fixe.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'étape de mise en contact est réalisée dans deux réacteurs à lit fixe.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de mise en contact est réalisée dans un bac de charge, éventuellement équipé de moyens de chauffage.

25 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé d'un métal du groupe IIA est un oxyde prétraité par calcination.

30 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la calcination s'effectue à une température comprise entre 800 et 1000°C pendant 4 à 72 heures.

35 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la séparation du composé contenant le métal alcalino-terreux est choisie parmi la filtration, la centrifugation, la distillation, la décantation et l'extraction liquide/liquide.

15. Procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant une étape de mise en contact de la charge pétrolière avec CaO, la mise en contact étant effectuée à une température inférieure ou égale à 60°C.

16. Procédé de réduction de l'acidité naphténique d'une charge pétrolière ayant un indice de neutralisation de 0,5 à 10 mg de KOH/g et une teneur en eau inférieure à 0,2% en poids, ledit procédé comportant une étape de mise en contact de la charge pétrolière avec CaO sous forme concassée, à une température comprise entre le point d'écoulement de la charge pétrolière et 300°C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, caractérisé en ce que le CaO est ensuite séparé de la charge pétrolière.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel la séparation est choisie parmi la filtration, la centrifugation, la distillation, la décantation et l'extraction liquide/liquide.

19. Utilisation du procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge pétrolière est un pétrole brut et en ce que ledit procédé est utilisé avant une étape de dessalage.

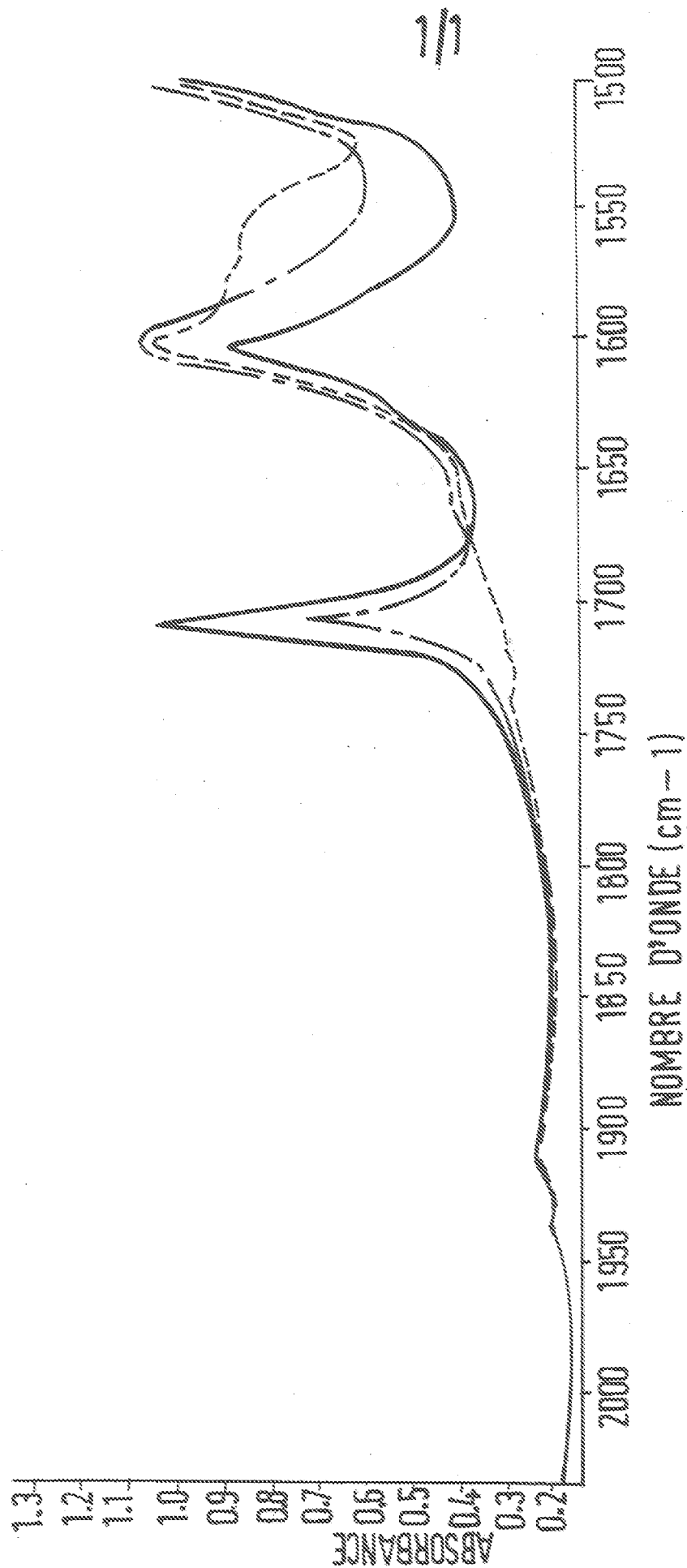


FIGURE UNIQUE