

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 820 655**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **02 01661**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : B 01 J 20/04, C 10 G 25/06, C 07 C 7/12

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.02.02.

③0 Priorité : 13.02.01 US 09782776.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.08.02 Bulletin 02/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN NORPRO CORPO-  
RATION — US.

⑦2 Inventeur(s) : REID JOHN S, SZYMANSKI THOMAS  
et MESHER SHAUN T.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET M RICHEBOURG.

⑤4 ELIMINATION DES IMPURETES DES FLUX D'HYDROCARBURES.

⑤7 L'invention fournit un procédé pour purifier les flux  
d'hydrocarbures des impuretés métalliques, qui comprend  
le passage du flux dans un agent comprenant de l'alumine  
avec des quantités relativement mineures de calcie et de  
magnésie.

FR 2 820 655 - A1



## ELIMINATION DES IMPURETES DES FLUX D'HYDROCARBURES

5 Cette Demande est une continuation de la Demande portant le  
numéro de série 09/476.898 déposée le 3 janvier 2000 qui décrit la  
découverte de certains agents utiles pour la séparation de certaines  
impuretés acides des flux d'hydrocarbures bruts. Cette demande découle  
de la découverte d'une autre application importante pour ces agents pour  
l'élimination des impuretés métalliques des flux d'hydrocarbures.

10

### Arrière-plan de l'invention

15 La présente invention concerne le traitement des flux  
d'hydrocarbures utilisant une matière adsorbante qui est efficace pour  
éliminer les composants métalliques problématiques souvent présents  
dans de tels flux.

20 Les flux d'hydrocarbures produits dans une raffinerie contiennent  
souvent des impuretés métalliques sous forme de composés organiques  
ou minéraux du métal ou sous la forme du métal lui-même. Ces impuretés  
métalliques peuvent provoquer des problèmes importants tels qu'une  
désactivation de catalyseur, une dégradation des propriétés des métaux  
utilisés dans le matériel de traitement, une pollution de l'environnement et  
une contamination toxique. Par conséquent, il est extrêmement  
souhaitable d'éliminer ces matières des flux pour éviter ou réduire de tels  
25 effets.

### Résumé de l'invention

30 L'invention fournit une méthode d'élimination des impuretés  
métalliques d'un flux d'hydrocarbure qui comprend la mise en contact du  
flux avec des agents qui comprennent de 50 à 96 % en poids d'alumine et  
de 50 à 4 % en poids d'oxydes métalliques alcalino-terreux choisis à partir  
de calcie et magnésie dans des proportions de CaO:MgO en poids de  
90:10 à 50:50 et ont une surface BET d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g. Le flux  
35 d'hydrocarbure est de préférence en contact avec l'agent à une  
température entre 20°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 350°C.

40 Les métaux éliminés des flux de pétrole en utilisant les agents  
selon l'invention comprennent le plomb, le cuivre, l'aluminium, le silicium,  
le fer, le chrome, le zinc, le magnésium, le nickel, le sodium, le calcium, le  
vanadium, le phosphore, le mercure et le manganèse. En règle générale,  
le flux d'hydrocarbure contient des hydrocarbures à cinq atomes de  
carbone ou plus.

Le terme "agents" tel qu'il est utilisé ici est destiné aux matières céramiques ayant la composition ci-dessus sous forme de pastilles, billes, barres ou autres ayant une porosité suffisante (réfléchie en surface), l'agent adsorbant a une porosité apparente de 60 à 80%, pour que les impuretés métalliques soient physiquement emprisonnées dans les pores de l'agent, adsorbées sur la surface des pores de l'agent, ou plus fréquemment pour réagir chimiquement avec la matière de l'agent pour produire des composants qui ne sont plus transportés par le flux dont l'impureté était un élément. L'agent comprend moins de 1% d'autres impuretés métalliques ou d'oxydes métalliques.

Les proportions des composants sont calculées sur la base des poids des composants ajoutés initialement ajustés stoechiométriquement aux oxydes qui restent après combustion pour produire l'agent de l'invention. D'une façon générale, ceci donne une traduction raisonnablement précise comme on peut le voir d'après le tableau suivant.

Boehmite	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	→	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
90	8,2	1,8		92,2	6,6	1,2
60	36	4		65,9	31,1	3,0
96	3,6	0,4		97,1	2,6	0,3
96	2,0	2,0		97	1,6	1,4

Les trois premières formulations ont été faites en utilisant du calcaire dolomitique et la quatrième a utilisé de la dolomite simple. Comme on peut le voir, les proportions relatives ne changent pas très nettement des matériaux précurseurs au produit final chauffé.

L'agent peut avoir toute forme souhaitée selon l'application. Il peut par exemple prendre la forme de barres courtes ou pastilles, cylindres creux, anneaux, coquilles ("saddles") et autres. Une forme particulièrement utile est décrite dans USP 5.304.423. En variante, ils peuvent avoir la forme de monolithes à passages traversants multiples qui peuvent être assemblées en lits. Ces agents monolithes sont cependant souvent moins préférés pour des applications comme celles destinées essentiellement à l'agent de la présente invention.

On croit qu'un mécanisme qui est un élément important pour l'élimination du métal du flux d'hydrocarbure repose sur la réaction du métal avec l'agent. Lorsque le métal et l'agent sont tous les deux polaires dans un liquide non polaire (le flux d'hydrocarbure), l'adsorption du métal sur la surface de l'agent est accélérée. Il a été démontré que la chaleur accélère ce processus. L'activité de l'agent peut être régénérée par l'élimination des impuretés retenues chimiquement. Cela peut se faire par passage à contre-courant sur un lit comprenant un agent dont l'activité a baissé avec la vapeur chaude (environ 150°C par ex.). L'élimination est essentiellement réalisée en poursuivant le traitement à la vapeur pendant

environ huit heures. Avant réactivation comme indiqué ci-dessus, il est souhaitable d'éliminer les résidus d'hydrocarbures épais emprisonnés dans les pores de l'agent en utilisant un solvant d'hydrocarbure comme le toluène ou un solvant aromatique riche comme un XYSOL™ (disponible  
5 chez Trysol Canaeda Ltd. de Calgary, Canada) de préférence chauffé à une température d'environ 300°C.

On a constaté que l'utilisation d'un lavage à chaud au méthanol (à environ 150°C par ex.) entre le lavage au solvant et le traitement à la vapeur aidait à éliminer toute huile résiduelle et aide la vapeur à pénétrer  
10 dans les pores. Le même effet peut être atteint en incorporant une proportion de méthanol dans la vapeur. Alors que le méthanol est particulièrement efficace, on considère que tout alcool à faible poids moléculaire, comme l'éthanol ou (n- ou iso-) propanol pourrait le remplacer.

L'agent peut être fait par une méthode qui comprend a) la formation d'un mélange de boue aqueux de 50-97 % en poids d'un composant d'alumine hydratée, comme par exemple une boehmite, avec de 50 à 3 % en poids d'un mélange de carbonate de calcium et d'un carbonate de magnésium où les proportions relatives en poids des carbonates de calcium et de magnésium vont de 10:1 à 50:50, les poids de mélange de boehmite et de carbonate étant basés sur le poids en solide dans la boue ;  
20 b) la peptisation de la boue par addition d'un acide ;  
c) l'extrusion de la boue peptisée pour former les formes d'agents souhaitées ; et  
25 d) le séchage pour éliminer l'eau et ensuite le chauffage des formes à une température de 650 à 850°C.

Le composant d'alumine hydratée peut être choisi, par exemple, à partir de l'un des produits commerciaux de boehmite qui sont couramment affectés à la formule A100H ou plus précisément  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ .

Le mélange de carbonates de calcium et de magnésium est commodément fourni sous forme de poudre de dolomite ou de préférence de calcaire dolomitique, qui est un mélange de dolomite (où les atomes métalliques de calcium et de magnésium sont présents en nombres  
30 nominalement égaux) et de calcite, la calcite étant prédominante et quelques points de pourcentage d'impuretés telles que silice et fer. Une fois calciné lors de la phase de chauffage, ce mélange se décompose en oxydes respectifs. Les produits de l'invention pourraient donc théoriquement être faits en incorporant les oxydes ou hydroxydes dans la boue de boehmite. Cependant, cela nécessiterait plus d'acide pour  
35 peptiser la boue et donc une option que l'on préfère moins.  
40

Pour aider à la dispersion des carbonates dans le sol de boehmite, on préfère qu'ils soient fournis sous forme de poudre d'environ 50 microns de grosseur moyenne de particules ou plus fine. Un calcaire dolomitique commercial disponible dans le commerce auprès de National Lime & Stone Company sous le nom commercial de Bucyrus Microfine (99 % passant par un filtre de maille 325), convient particulièrement. Cette matière contient les carbonates de calcium et de magnésium dans un rapport en poids approx. de 6:1.

L'acide ajouté pour provoquer la peptisation de la boue, qui est essentiellement une dispersion de composant contenant du calcium/magnésium est un sol de boehmite, peut être l'un de ceux généralement connus pour peptiser ces sols. Puisque le chauffage conduirait à une décomposition de l'acide, on préfère que les acides minéraux comme les acides nitrique, chlorhydrique ou sulfurique soient évités et qu'un acide organique fort comme l'acide acétique, ou mieux l'acide formique soit utilisé pour causer la peptisation. Le sol peptisé devient en effet un gel stable qui peut être formé, par exemple par extrusion, pour produire des formes qui conserveront leur forme pendant le séchage et le chauffage. On en ajoute de préférence assez pour réduire le pH à 5 ou moins.

Le séchage des formes est réalisé de préférence dans des conditions qui permettront à l'eau d'être éliminée sans destruction de la forme. Ceci implique un séchage à une température assez basse d'environ 100°C (bien qu'on puisse utiliser jusqu'à 50°C et plus dans la plupart des cas) pendant des durées prolongées allant jusqu'à deux jours bien qu'habituellement une période de séchage de 10-24 heures soit adéquate.

Le chauffage des formes séchées doit être suffisamment long pour former des oxydes de calcium et de magnésium à partir de leurs carbonates correspondants et pour éliminer toute eau combinée et transformer la boehmite en forme d'alumine gamma d'autres formes intermédiaires allomorphes ou amorphes. On préfère cependant que le chauffage ne s'effectue pas dans des conditions qui conduiraient à la formation de la forme alpha ou au frittage puisque cela entraînerait une perte de porosité et laisse d'alumine sous une forme moins active. Par conséquent, la température de chauffage est de préférence à une température maximum de 500 à 800°C et pendant une durée jusqu'à laquelle aucune autre perte de poids ne se produise. Généralement, le chauffage à la température de cuisson pendant 30 minutes à 5 heures est suffisant pour décomposer essentiellement tout le carbonate et éliminer toute l'eau combinée.

La surface du produit chauffé fait au moins 100 m<sup>2</sup>/g, comme plus d'environ 200 m<sup>2</sup>/g et de préférence de 200 à 250 m<sup>2</sup>/g.

#### Description des Modes de Réalisation préférés

5 L'invention est maintenant décrite plus en détail en se référant particulièrement aux exemples non limitatifs suivants qui illustrent les capacités de l'agent de l'invention pour une élimination efficace des contaminants des flux d'hydrocarbures.

10 Dans les Exemples qui suivent, l'analyse a été réalisée en utilisant ICP avec identification des éléments individuels réalisée par Metro Tech System Ltd de Calgary, Canada.

15 Les Exemples 1-4 utilisent tous un flux d'hydrocarbures identifié par une gravité API de 48 contenant diverses quantités de contaminants métalliques. Ce flux a été pompé par une colonne en acier inoxydable chauffée de 25 cm de long et 1,27 cm de diamètre, garnie de 8 g de l'agent. Dans chaque cas, l'agent avait les propriétés suivantes. La surface BET de l'agent obtenu a été mesurée à 219 m<sup>2</sup>/g, la porosité apparente était de 78,5 %, l'absorption d'eau de 103,4 %, la gravité spécifique apparente de 3,54 g/cm<sup>3</sup> et la densité de la matière de 0,76 g/cm<sup>3</sup>.  
20 L'analyse de la matière a indiqué 92,2 % en poids d'alumine, 6,6 % en poids de calcie et 1,2 % en poids de magnésie.

#### Exemple 1

25 Dans un premier temps, le flux d'hydrocarbure qui contenait 24 ppm de fer, 2 ppm de zinc et 2 ppm de plomb est passé dans l'agent ci-dessus à un débit de 3,1 ml/mn. La température initiale a été maintenue à 273,9°C et après 60 heures, la température a été portée à 301,7°C et après 120 heures, la température a été portée à 315,6°C. Les quantités de métaux retirée, en pourcentage de ppm de l'élément dans le flux, après  
30 le nombre spécifié d'heures sont indiquées dans le Tableau 1 suivant.

Tableau 1

HEURES	PLOMB	FER	ZINC
6	100	87	100
12	100	85	100
24	24	81	100
36	14	88	100
48	38	95	100
60*	100	98	100
72	100	98	100
84	100	100	100

<b>96</b>	<b>33</b>	<b>96</b>	<b>100</b>
<b>108</b>	<b>39</b>	<b>97</b>	<b>100</b>
<b>120*</b>	<b>38</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>132</b>	<b>39</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>144</b>	<b>39</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>156</b>	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>100</b>
<b>162</b>	<b>100</b>	<b>96</b>	<b>100</b>
<b>174</b>	<b>78</b>	<b>91</b>	<b>100</b>
<b>186</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>198</b>	<b>83</b>	<b>93</b>	<b>100</b>
<b>200</b>	<b>91</b>	<b>99</b>	<b>100</b>

\* indique une élévation de température

### Exemple 2

- 5 Au bout de 200 heures, la colonne a été nettoyée en utilisant du toluène et régénérée avec de la vapeur selon description ci-dessus. Cette opération a été réalisée à 315,6°C et le débit était à nouveau de 3,1 ml/mn. Le flux d'hydrocarbures contenait le même niveau des mêmes impuretés que celui utilisé à l'Exemple 1. Les résultats sont présentés au
- 10 Tableau 2 avec le pourcentage de ppm de l'élément présent qui a été éliminé indiqué dans chaque colonne.

Tableau 2

<b>HEURES</b>	<b>PLOMB</b>	<b>FER</b>	<b>ZINC</b>
<b>6</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>12</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>24</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>36</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>48</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>60</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>72</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>84</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>96</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>108</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>120</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>132</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>144</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>156</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>162</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Exemple 3

Après l'opération durant 162 heures décrite à l'Exemple 2, le flux d'hydrocarbures a été changé en un flux contenant les impuretés métalliques suivantes :

- 5 fer – 116 ppm ; zinc – 2 ppm ; plomb – 3 ppm ; aluminium – 223 ppm ;  
magnésium – 49 ppm ; sodium – 38 ppm ; calcium – 57 ppm et  
manganèse – 1 ppm.

L'opération a été poursuivie pendant 24 heures dans les mêmes conditions que celles décrites à l'Exemple 2. Des échantillons prélevés à  
10 12 et 24 heures ont indiqué que 100 % de chacune des impuretés avait été enlevé à chaque intervalle.

Exemple 4

Dans cet Exemple, l'influence de la température est étudiée pour  
15 l'élimination des divers éléments. Le même système expérimental que celui utilisé dans les Exemples précédents a été utilisé, mais, avec une nouvelle charge de l'agent et un flux d'hydrocarbures contenant : mercure – 6 ppm ; cuivre – 2,6 ppm ; fer – 8,9 ppm ; zinc – 0,1 ppm ; et phosphore – 8,2 ppm. Le flux a été poursuivi à un débit de 3,1 ml/mn, pendant six  
20 heures à des températures modifiées selon indication dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

HEURES	1	3	5	6
TEMP. (°C)	110	210	280	280
Mercure	50 %	66 %	77 %	85 %
Cuivre	81 %	96 %	100 %	100 %
Fer	0 %	30 %	100 %	100 %
Zinc	100 %	100 %	100 %	100 %
Phosphore	100 %	100 %	100 %	100 %

25

Exemple 5

Dans cet exemple, l'évaluation a été réalisée dans une installation pilote utilisant un flux d'hydrocarbures destiné au retraitement. La gravité  
30 API du flux a été de 45-50, la teneur en eau de 1-10 % et le niveau de solides de 1-3 %. L'eau de base et les sédiments ont été éliminés et le flux a été pompé ensuite par deux échangeurs de chaleur et un réchauffeur linéaire pour porter la température entre 248,9°C et 315,6°C. On a ensuite fait passer le flux chaud dans un lit contenant environ 1,87 m<sup>3</sup> (66 pieds  
35 cubes) du même agent que celui utilisé dans les Exemples précédents. Le

volume de flux traité a été entre 3,97 m<sup>3</sup> (25 barils) et 6,04 m<sup>3</sup> (38 barils) par jour. La pression sur le flux a été de 517 kN/m<sup>2</sup> à 620 kN/m<sup>2</sup> (75 à 90 psi), pression à laquelle au moins 50-60 % est sous forme de vapeur. Le flux de vapeur a été séparé et n'est pas passé par le lit de l'agent. La vapeur et le lit liquide ont été recombines après passage du composant

5 liquide dans le lit et envoyés à une tour de fractionnement. Après avoir traité un total de 365,67 m<sup>3</sup> (2300 barils), le pourcentage de métaux éliminés a été le suivant :

10 phosphore – 98 % ; sodium – 72 % ; fer 95 % - aluminium – 97 % ; cuivre – 92 % ; zinc – 99 % ; calcium – 94 % ; magnésium – 98 % ; silicium – 77 % ; plomb – 49 % ; et chrome 89 %.

Un échantillon prélevé après que 302,08 m<sup>3</sup> (1900 barils) aient été traités contenait du fer, du calcium, du sodium, du magnésium, de l'aluminium, du silicium et du phosphore. Après passage par le lit, les

15 pourcentages de ces éléments éliminés ont été les suivants : calcium – 90 % ; sodium – 73 % ; magnésium – 98 % ; aluminium – 95 % ; fer – 92 % ; silicium – 15 % ; et phosphore – 96 %.

#### Exemple 6

20 Dans cet Exemple, le flux d'hydrocarbures était un brut d'Alberta du Nord contenant du zinc, du nickel, du sodium et du vanadium. Un échantillon de cette source a été placé dans un autoclave avec 10 g du même agent que celui utilisé dans les Exemples précédents. L'autoclave a été chauffé à 300°C sous une pression d'azote de 689 kN/m<sup>2</sup> (100 psi). Au

25 bout de 30 minutes, l'échantillon a été analysé et on a constaté que 45 % du *nickel\**, 21 % du *sodium\**, 76 % du sodium et 24 % du vanadium avaient été éliminés.

## Revendications

1. Procédé pour l'élimination des métaux d'un flux d'hydrocarbures qui comprend le contact du flux d'hydrocarbure avec un agent adsorbant, 5 comprenant de 50 à 97 % en poids d'alumine et de 50 à 3 % en poids d'oxydes métalliques alcalino-terreux choisis à partir des oxydes de calcium et de magnésium présents dans des rapports en poids de calcie sur magnésie de 10:1 à 50:50, ledit agent ayant une surface BET d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g.
- 10 2. Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que l'agent adsorbant a une porosité apparente de 60 à 80 %.
- 15 3. Procédé selon la Revendication 1 caractérisé en ce que l'agent comprend moins de 1 % d'autres impuretés métalliques ou d'oxydes métalliques.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination s'effectue à une température de 20°C à 450°C.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'élimination s'effectue à une température de 250°C à 350°C.