

Brevet N° **81472**
 du **06.07.1979**
 Titre délivré : **3 FEV. 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

hkm
6.1.81

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

LABOFINA S.A., rue de la Loi 33, 1040 Bruxelles, Belgique (1)
 représentée par Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg
 agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce six juillet mil neuf cent soixante dix-neuf (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Procédé pour enlever les impuretés azotées d'un mélange (4)
d'hydrocarbures.

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Monsieur Guy DEBANDE, Berensheide, 27, 1170 Bruxelles, Belgique

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 2 juillet 1979
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
 4. planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le six juillet mil neuf cent soixante dix-neuf
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) déposée(s) en (7)
 le (8)

au nom de (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 12 mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

06.07.1979

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) pays et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Brevet N° **81472**
 du **06.07.1979**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Handwritten:
 6.1.81

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

LABOFINA S.A., rue de la Loi 33, 1040 Bruxelles, Belgique (1)
 représentée par Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg
 agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce six juillet mil neuf cent soixante dix-neuf (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Procédé pour enlever les impuretés azotées d'un mélange (4)
d'hydrocarbures.

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont) :
Monsieur Guy DEBANDE, Berensheide, 27, 1170 Bruxelles, Belgique

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 2 juillet 1979
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
 4. planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le six juillet mil neuf cent soixante dix-neuf
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) déposée(s) en (7) (8)

au nom de (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 12 mois.

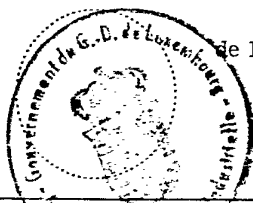
Le mandataire
Handwritten signature: Jean Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

06.07.1979

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
Handwritten signature: J. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il n'a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) nom et adresse — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Handwritten: C106

M E M O I R E D E S C R I P T I F
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par : LABOFINA S.A.

pour: Procédé pour enlever les impuretés azotées d'un
mélange d'hydrocarbures.

2

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

la Société dite: LABOFINA S.A.

pour

PROCEDE POUR ENLEVER LES IMPURETES AZOTEES D'UN MELANGE D'HYDROCARBURES

Inventeur : Monsieur Guy DEBANDE

La présente invention se rapporte à un procédé amélioré pour enlever les composés azotés, au moyen d'un acide, d'un mélange liquide d'hydrocarbures. En particulier, la présente invention se rapporte au traitement, au moyen d'un acide, d'un mélange liquide d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures insaturés. Ces mélanges liquides d'hydrocarbures sont généralement destinés à être

C

soumis à des traitements tels que l'hydrogénation en vue d'éliminer les composés aromatiques, ou encore le réformage.

Or, il est bien connu que les catalyseurs utilisés dans les traitements d'hydrogénation, le plus souvent un métal noble sur support, ou les catalyseurs employés dans le réformage, sont empoisonnés par les composés azotés contenus dans les mélanges liquides d'hydrocarbures. D'ailleurs, une des conditions requises pour soumettre une charge d'hydrocarbures à un réformage, est une teneur en composés azotés inférieure à 0,5 ppm. En effet, dans le cas du réformage, la présence de composés azotés au cours de celui-ci conduit à la formation de NH_3 , qui peut soit s'adsorber au niveau du catalyseur ce qui a pour conséquence une neutralisation des sites acides, ou soit ^{se} recombinaison avec l'HCl formé au cours de réformage pour former un sel qui vient se déposer dans l'appareillage, ce qui est très gênant.

Les composés azotés contenus dans les charges d'hydrocarbures sont présents, pour la majeure partie, sous forme de composés azotés basiques. Pour rendre les mélanges d'hydrocarbures propres à être soumis à un procédé de réformage ou à une hydrogénation en présence d'un catalyseur à base de métal noble, il faut que la teneur en composés azotés basiques soit réduite à moins de 2 ppm et de préférence à moins de 1 ppm. Le reste des composés azotés, pour autant que leur quantité n'excède pas environ 10 ppm, peut être facilement éliminé par hydrogénation sous des conditions opératoires similaires à celles d'une désulfuration.

D'autre part, si l'on ne réduit pas la teneur en composés azotés basiques à moins de 2 ppm, les composés azotés basiques résiduels devront alors être éliminés par hydrogénation sous des conditions sévères, et notamment sous forte pression partielle d'hydrogène, qui sont des conditions difficilement applicables en raffinerie.

Afin d'éviter ces inconvénients, on a déjà proposé de traiter des charges d'hydrocarbures, ayant un point d'ébullition compris entre 200 et 650°C, qui doivent être soumises ultérieurement à un craquage thermique ou catalytique pour former des essences, avec un acide organique ou inorganique, mais ce traitement à l'acide ne permet que d'éliminer partiellement les composés azotés, de sorte que

lors du craquage de cette charge d'hydrocarbures, il se forme encore des composés azotés qu'il faudra éliminer avant d'effectuer un réformage. Or les conditions du traitement à l'acide de la charge avant craquage ne sont pas appropriées pour être appliquées aux produits craqués. En effet, les produits craqués contiennent des hydrocarbures insaturés qui risquent de polymériser s'ils sont soumis à un traitement à l'acide, sous les conditions préconisées pour le traitement avant craquage. La polymérisation de ces hydrocarbures insaturés dépend notamment de la concentration en acide de la solution et du temps de contact de la charge avec cette solution d'acide. Or les conditions du traitement à l'acide de la charge avant craquage sont telles que l'on préconise une concentration en acide comprise entre 85 et 100 % avec des temps de contact compris entre 5 minutes et 2 heures.

On a alors proposé de traiter directement les produits craqués avec une solution d'acide, particulièrement l'acide sulfurique, mais sous des conditions spécifiques de concentration en acide et de temps de contact.

Ainsi, dans The Science of Petroleum, Vol III page 1773, on propose d'utiliser une solution aqueuse d'acide sulfurique, la concentration en acide étant comprise entre 40 et 98 %, les temps de contact étant d'autant plus élevés que la concentration en acide est faible.

Mais de toute façon, on ne peut pas empêcher complètement la polymérisation, même avec une concentration en acide de 40 %.

Afin de réduire le temps de contact et en conséquence la polymérisation, on a proposé d'utiliser de l'acide sulfurique plus concentré, mais selon des méthodes particulières de mise en contact de la charge et de l'acide sulfurique.

On peut citer à cet effet les batteries de mélangeurs dans lesquels la charge et l'acide sulfurique concentré circulent à contre courant ou encore l'utilisation d'une colonne de mise en contact ayant un empilage particulier décrite dans le brevet américain 2999807.

Selon le procédé décrit dans ce brevet américain, on utilise une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration d'au moins 65 % en acide, avec des temps de contact dans la colonne compris entre 3 et 25 secondes.

La particularité de la colonne consiste en un empilage en matériau inerte, qui peut être de la céramique, du coke ou encore du verre, ayant une surface hydrophile de façon à être facilement mouillée par l'acide sulfurique, ce qui permet de retenir l'acide à la surface de contact et d'accroître de la sorte cette surface de contact.

Cependant, ce procédé conduit encore à la formation d'une quantité significative de produits polymérisés.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients.

La présente invention a pour objet un procédé amélioré pour enlever les impuretés azotées d'un mélange liquide d'hydrocarbures, par mise en contact avec une solution aqueuse d'un acide inorganique ou organique, qui permette de réduire la teneur en composés azotés basiques à moins de 1 ppm.

La présente invention a également pour objet un procédé amélioré pour enlever les impuretés azotées de mélanges liquides d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures insaturés par mise en contact avec une solution aqueuse d'un acide inorganique ou organique, qui permette d'éviter la formation de produits polymérisés.

Le procédé de la présente invention pour enlever les impuretés azotées hors d'un mélange liquide d'hydrocarbures, au moyen d'un acide inorganique ou organique, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- introduire en continu l'acide dans un mélangeur de faible volume, cet acide étant utilisé sous forme de solution aqueuse diluée ayant une concentration en acide comprise entre environ 0,01 et environ 5 % en volume, le rapport en volume entre la quantité de solution aqueuse diluée d'acide et la quantité d'hydrocarbures étant compris entre environ 0,075 et environ 3.
- introduire en continu ces hydrocarbures dans ce mélangeur,
- former dans le mélangeur une émulsion des hydrocarbures dans cette solution aqueuse d'acide, par mélange pendant une durée ne dépassant pas environ 2 secondes, cette solution aqueuse diluée extrayant la majeure partie des impuretés azotées,
- faire passer ensuite l'émulsion ainsi obtenue dans une zone de décantation, où

se produit la rupture de l'émulsion,

- récupérer les hydrocarbures ne contenant pas plus de 2 ppm environ d'impuretés azotées basiques hors de cette zone de décantation.

Le procédé de la présente invention est applicable à une large gamme de mélanges liquides d'hydrocarbures, et notamment aux hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre environ 30 et environ 300°C.

Le procédé de la présente invention est notamment applicable aux mélanges liquides d'hydrocarbures provenant de la distillation directe du pétrole brut, et plus particulièrement aux mélanges liquides d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures insaturés, bouillant dans la gamme des essences et provenant du craquage thermique ou catalytique d'hydrocarbures plus lourds.

Les mélanges liquides d'hydrocarbures qui proviennent de la distillation directe du pétrole brut sont généralement constitués par des kérosènes ou des white-spirits ayant un point d'ébullition compris respectivement entre 150 et 290°C et entre 150 et 200°C. Ces mélanges d'hydrocarbures contiennent de 20 à 30 ppm de composés azotés dont environ 10 à 17 ppm de composés azotés basiques et sont donc impropres pour être soumis à un traitement d'hydrogénation en présence d'un catalyseur à base de métal noble.

Les mélanges liquides d'hydrocarbures qui proviennent du craquage thermique ou catalytique de charges d'hydrocarbures plus lourds, contiennent des hydrocarbures insaturés et ont un point d'ébullition compris dans la gamme des essences. Ces mélanges liquides d'hydrocarbures contiennent le plus souvent de 50 à 60 ppm de composés azotés dont environ 30 à 50 ppm de composés azotés basiques et sont donc impropres pour être soumis à un réformage catalytique.

Lorsque ces mélanges d'hydrocarbures sont traités selon le procédé de l'invention, la teneur en composés azotés basiques est réduite à moins de 2 ppm. Le reste des composés azotés est alors éliminé facilement par un traitement d'hydrogénation sous des conditions opératoires similaires à celles d'une désulfuration, de façon à obtenir finalement une teneur en composés azotés inférieure à 0,5 ppm.

Selon l'état antérieur de la technique, de tels mélanges liquides d'hydrocarbures doivent être traités avec des solutions aqueuses concentrées en acide sulfurique, généralement de 40 à 98 %, et pendant une durée qui varie de 3 à 30 secondes.

La Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue, que ces mélanges liquides d'hydrocarbures peuvent être traités avec des solutions aqueuses fortement diluées en acide inorganique ou organique et pendant une durée extrêmement courte, inférieure à 2 secondes, pour autant que l'on forme dans le mélangeur une émulsion de la charge d'hydrocarbures à traiter dans la solution aqueuse d'acide.

En effet, la Demanderesse a maintenant trouvé que l'on peut facilement éliminer les composés azotés des mélanges d'hydrocarbures décrits ci-dessus, en traitant ces mélanges avec une solution aqueuse d'un acide inorganique ou organique, la concentration en acide pouvant être aussi faible que 0,01 % en volume, bien qu'elle soit généralement comprise entre 0,01 et 2,5 %, et avec des temps de contact extrêmement courts, qui n'excèdent pas 2 secondes et même le plus souvent qui n'excèdent pas 1 seconde.

Lorsque l'on traite des mélanges d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures insaturés selon les conditions opératoires de l'invention, on a constaté qu'il ne se forme pratiquement pas de produits polymérisés. La teneur en produits polymérisés est déterminée par la méthode ASTM D 381.

Pour réaliser le traitement à l'acide de l'invention, on peut utiliser un acide inorganique aussi bien qu'un acide organique. A titre d'exemple d'acides on peut notamment citer HCl, HBr, HF et HI, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide fluorosulfurique, l'acide trifluoroacétique, l'acide trichloracétique, l'acide formique, les acides alcane sulfoniques et alkyl benzene sulfoniques. Cependant, on utilise généralement l'acide sulfurique pour des raisons de facilité de stockage et de manipulation.

La quantité de solution aqueuse d'acide à utiliser par rapport à la quantité d'hydrocarbures à traiter pour réaliser le procédé de l'invention peut varier dans de larges limites. En effet, le rapport en volume entre la quantité

la solution aqueuse d'acide et la quantité d'hydrocarbures est compris entre 0,075 et 3 et de préférence entre 0,3 et 2.

Parmi les mélangeurs qui peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer les pompes centrifuges et les mélangeurs statiques.

De tels mélangeurs permettent notamment de former une émulsion des hydrocarbures dans la solution aqueuse d'acide, en un temps très court, mais également d'évacuer cette émulsion pratiquement immédiatement après sa formation, ce qui permet d'obtenir des temps de contact entre les liquides à traiter suffisamment courts pour éviter la formation de quantités significatives de produits polymérisés.

On a remarqué d'une manière inattendue, que l'on pouvait effectuer l'élimination pratiquement complète des composés azotés basiques hors des mélanges d'hydrocarbures, au moyen des mélangeurs décrits ci-dessus, tout en utilisant une solution aqueuse aussi peu concentrée en acide.

Selon un mode d'exécution préféré du procédé de la présente invention, on introduit simultanément la solution aqueuse d'acide et le mélange d'hydrocarbures à la partie aspiration d'une pompe centrifuge. L'émulsion qui se forme au sein de la pompe centrifuge est ensuite envoyée dans un décanteur, dans lequel l'émulsion se rompt pratiquement instantanément. On récupère alors le mélange d'hydrocarbures épuré à la partie supérieure du décanteur.

Bien qu'il existe d'autres types de mélangeurs qui permettent de former une émulsion des liquides qui y sont mis en contact, ces autres types de mélangeurs, par exemple une cuve munie d'un turbo disperseur, ou encore une colonne d'extraction pulsée, présentent divers inconvénients. Ainsi le temps de contact entre les deux liquides est généralement trop long, ou l'émulsion formée n'est pas suffisamment uniforme, de sorte que l'on forme trop de produits polymérisés ou encore l'extraction des composés azotés basiques n'est pas suffisamment complète.

Les exemples ci-après sont donnés afin d'illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

- A la partie aspiration d'une pompe centrifuge, on introduit simultanément
- un mélange d'hydrocarbures, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau I ci-dessous, ayant une teneur totale en composés azotés de 61,3 ppm dont 43,4 ppm de composés azotés basiques.
- La teneur de cette charge en produits polymérisés, mesurée selon la méthode ASTM D 381 était de 7 mg pour 1000 ml d'hydrocarbures.
- une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration en acide de 0,2% en volume.

Tableau I

Caractéristique	charge
Distillation ASTM D 86	
Point initial	54°C
Point final	203°C
Densité 15/E°C	0,793
Composition	
Paraffines (vol %)	27,5
Oléfines (vol %)	33
Naphtènes (vol %)	3,5
Aromatiques (vol %)	36

Le rapport volumique entre la solution aqueuse d'acide et le mélange d'hydrocarbures est de 1/1.

La vitesse de rotation de la pompe est de 1450 t/min.

Dans le corps de la pompe centrifuge, les deux liquides sont intimement mélangés et il se forme une émulsion du mélange d'hydrocarbures dans la solution aqueuse d'acide. La pompe centrifuge débite cette émulsion dans un décanteur dans lequel l'émulsion se rompt pratiquement instantanément, et il se forme alors deux phases. Une phase contenant les hydrocarbures épurés à la partie supérieure du décanteur et une phase aqueuse à la partie inférieure de celui-ci.

Le temps de contact entre les deux liquides est estimé au temps de

passage dans le corp de la pompe centrifuge, c'est-à-dire environ 1 seconde.

On a analysé la phase contenant les hydrocarbures pour déterminer la teneur en composés azotés.

Les résultats suivants ont été obtenus.

- teneur totale en composés azotés : 8 ppm
- teneur en composés azotés basiques : 0,8 ppm
- la teneur en produits polymérisés était de 15 mg/1000 ml d'hydrocarbures.

On a ensuite préparé une charge comprenant 75 % en volume de naphta et 25 % en volume du mélange hydrocarbures épurés.

Cette charge a été soumise à une hydrodésulfuration dans les conditions suivantes :

- catalyseur usuel de désulfuration : 400 ml
- pression partielle H_2 : 12,5 kg/cm²
- pression totale réacteur : 25 kg/cm²
- température : 303,4°C
- vitesse spatiale horaire : 4 hr⁻¹
- H_2/HC : 150 Nl/l

Dans le mélange d'hydrocarbures désulfurés, on n'a pas détecté de trace de composés azotés.

A titre comparatif, on a préparé une charge comprenant 75 % en volume de naphta et 25 % en volume du mélange d'hydrocarbures n'ayant pas subi le traitement à l'acide. Cette charge a été soumise à une hydrodésulfuration dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus.

Après désulfuration, la charge avait une teneur en composés azotés de 5 ppm, ce qui est beaucoup trop élevé pour être soumis à un réformage catalytique.

Exemple 2

On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 1, mais en utilisant différents mélanges d'hydrocarbures, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau II ci-dessous, différentes concentrations en acides et différents

rapports volumiques entre la solution aqueuse d'acide et le mélange d'hydrocarbures.

Les conditions opératoires et les résultats sont indiqués dans le Tableau III ci-après.

Tableau II

Caractéristique	Charge			
	2.1	2.2	2.3	2.4
Distillation ASTM D86				
Point initial (°C)	56	51	62	55
Point final (°C)	171	168	200	172
Densité 15/4°C	0,776	0,737	0,782	0,777
Composition				
Paraffines (vol %)	31,5	49	33	34
Oléfines (vol %)	36	43,6	34	34
Naphtènes (vol %)	2,5	3,5	2	2
Aromatiques (vol %)	30	39	31	30

Tableau III

Essai	teneur en produits polymérisés (mg/1000 ml)	H ₂ O/Hydrocarbures	Concentration en H ₂ SO ₄ dans 1 ⁴ eau % vol.	Composés azotés basiques (ppm)	Composés azotés totaux (ppm)
2.1	5			33,1	49,1
2.2	8			35,5	44,9
2.3	7			45,3	70,1
2.4	7			37,3	53,6
2.1	15	0,5	0,12	1,2	10,3
2.1	12	0,25	0,12	1,6	11,4
2.2	12	0,5	0,05	1,8	10,6
2.2	17	0,5	0,29	0,7	8
2.3	15	0,25	0,25	1,8	9,9
2.4	15	0,5	0,12	1,4	10,6

A titre de comparaison, on a soumis la charge 2.2 à un simple traitement à l'eau. On a détecté dans le produit traité 35,5 ppm de composés azotés basiques.

A titre de comparaison, on a traité la charge 2.2 selon le mode opératoire décrit ci-dessus avec une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration en acide de 25 % en volume. Le rapport volumique entre la solution aqueuse et le mélange d'hydrocarbures était de 0,5.

On a déterminé la quantité de produits polymérisés sur le mélange d'hydrocarbures traités par la méthode ASTM D 381 et on a trouvé une teneur de 80 mg/1000 ml., ce qui est beaucoup trop.

Exemple 3

- A la partie aspiration d'une pompe centrifuge, on introduit simultanément :
- un mélange d'hydrocarbures, dont les caractéristiques sont données au Tableau IV ci-après, ayant une teneur totale en composés azotés de 55,7 ppm dont 39,2 ppm de composés azotés basiques. La teneur en produits polymérisés, mesurée selon la méthode ASTM D 381 était de 5 mg/1000 ml.
 - une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ayant une concentration en acide de 0,5 % en volume.

Tableau IV

Caractéristique	Charge
Distillation ASTM D 86	
Point initial	55°C
Point final	175°C
Densité 15/4°C	0,782
Composition	
Paraffines (vol %)	34
Oléfines (vol %)	36
Aromatiques (vol %)	30

Le rapport volumique entre la solution aqueuse d'acide et le mélange d'hydrocarbures est de 2/1.

La vitesse de rotation de la pompe est de 1450 t/min.

Les deux liquides sont intimement mélangés dans le corps de la pompe centrifuge, et il se forme une émulsion du mélange d'hydrocarbures dans la solution aqueuse d'acide. La pompe centrifuge débite cette émulsion dans un décanteur dans lequel l'émulsion se rompt pratiquement instantanément et on observe la formation de 2 phases comme indiqué dans l'exemple 1.

Le temps de contact entre les deux liquides est estimé au temps de passage dans le corps de la pompe centrifuge, c'est-à-dire environ 1 seconde.

La teneur en composés azotés de la phase contenant le mélange d'hydrocarbures était la suivante :

- teneur totale en composés azotés : 8,6 ppm
- teneur en composés azotés basiques : 0,9 ppm
- teneur en produits polymérisés selon la méthode ASTM D 381 : 15 mg/1000 ml

On a poursuivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1 et la charge désulfurée ne contenait aucune trace de composés azotés.

Exemple 4

On introduit simultanément à l'entrée d'un mélangeur statique ayant un diamètre de 3 cm et une longueur de 75 cm :

- un mélange d'hydrocarbures, dont les caractéristiques sont données au Tableau V ci-après, ayant une teneur totale en composés azotés de 54,4 ppm dont 43,4 ppm de composés azotés basiques, à un débit de 0,85 m³/heure. La teneur en produits polymérisés mesurée selon la méthode ASTM D 381 était de 8 mg/1000 ml.
- une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration en acide de 0,5 % en volume, à un débit de 1,7 m³/heure.

Tableau V

Caractéristique	Charge
Distillation ASTM D 86	
Point initial	60°C
Point final	184°C
Densité 15/4°C	0,767
Composition	
Paraffines (vol %)	32
Oléfines (vol %)	36
Aromatiques (vol %)	30
Naphtènes (vol %)	2

Le temps de contact dans le mélangeur statique est de environ 1 seconde.

Les deux liquides sont intimement mélangés dans le mélangeur statique, et il se forme une émulsion du mélange d'hydrocarbures dans la solution aqueuse d'acide. L'émulsion est ensuite envoyée dans un décanteur dans laquelle se rompt pratiquement instantanément et on observe la formation de 2 phases comme indiqué dans l'exemple 1.

La teneur en composés azotés de la phase contenant le mélange d'hydrocarbures était la suivante :

- teneur totale en composés azotés : 10,5 ppm
- teneur en composés azotés basiques : 1,4 ppm
- teneur en produits polymérisés selon la méthode ASTM D 381 : 17 mg/1000 ml.

On a poursuivi le mode opératoire décrit à l'exemple 1, et la charge désulfurée ne contenait aucune trace de composés azotés.

Exemple 5

A la partie aspiration d'une pompe centrifuge, on introduit simultanément :

- un mélange d'hydrocarbures dont les caractéristiques sont données dans le Tableau VI ci-après, ayant une teneur totale en composés azotés de 23 ppm dont 12 ppm de composés azotés basiques.

- une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration en acide de 0,2 % en volume.

Tableau VI

Caractéristique	Charge
Distillation ASTM D 86	
Point initial	180°C
Point final	261°C
Densité 15/4°C	0,820
Composition	
Paraffines (vol %)	80
Olefines (vol %)	traces
Aromatiques (vol %)	20

Le rapport volumique entre la solution aqueuse d'acide et le mélange d'hydrocarbures est de 1/1.

La vitesse de rotation de la pompe est de 1450 t/min.

Les deux liquides sont intimement mélangés dans le corps de la pompe centrifuge, et il se forme une émulsion du mélange d'hydrocarbures dans la solution aqueuse d'acide. La pompe centrifuge débite cette émulsion dans un décanteur dans lequel l'émulsion se rompt pratiquement instantanément et on observe la formation de deux phases comme indiqué dans l'exemple 1.

Le temps de contact entre les deux liquides est estimé au temps de passage dans le corps de la pompe centrifuge, c'est-à-dire environ 1 seconde.

La teneur en composés azotés de la phase contenant le mélange d'hydrocarbures était la suivante :

- teneur totale en composés azotés : 6 ppm
- teneur en composés azotés basiques : 0,5 ppm

On a ensuite soumis cette charge épurée à une hydrodésulfuration dans les conditions décrites à l'exemple 1.

Dans le mélange d'hydrocarbures désulfurés, on n'a pas détecté de traces de composés azotés.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé pour enlever les impuretés azotées hors d'un mélange liquide d'hydrocarbures, au moyen d'un acide inorganique ou organique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
 - introduire en continu l'acide dans un mélangeur de faible volume, cet acide étant utilisé sous forme de solution aqueuse diluée ayant une concentration en acide comprise entre environ 0,01 et environ 5 % en volume, le rapport en volume entre la quantité de solution aqueuse diluée d'acide et la quantité d'hydrocarbures étant compris entre environ 0,075 et environ 3.
 - introduire en continu ces hydrocarbures dans ce mélangeur,
 - former dans le mélangeur une émulsion des hydrocarbures dans cette solution aqueuse d'acide, par mélange pendant une durée ne dépassant pas environ 2 secondes, cette solution aqueuse diluée extrayant la majeure partie des impuretés azotées,
 - faire passer ensuite l'émulsion ainsi obtenue dans une zone de décantation, où se produit la rupture de l'émulsion,
 - récupérer les hydrocarbures ne contenant pas plus de 2 ppm environ d'impuretés azotées basiques hors de cette zone de décantation.
- 2) Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que le mélange liquide d'hydrocarbures comprend les hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre 30 et environ 300°C.
- 3) Procédé selon revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures provient de la distillation directe du pétrole brut.
- 4) Procédé selon revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures provient du craquage thermique ou catalytique d'hydrocarbures plus lourds.
- 5) Procédé selon revendication 4, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures contient des hydrocarbures insaturés et à un point d'ébullition dans la gamme des essences.
- 6) Procédé selon revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures est traité au moyen d'une solution aqueuse d'un acide choisi dans le

groupe comprenant l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide fluorosulfurique, l'acide trifluoroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide formique, les acides alcanes sulfoniques et alkyl benzène sulfoniques.

- 7) Procédé selon revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse a une concentration en acide comprise entre 0,01 et 2,5 % en volume.
- 8) Procédé selon revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport volumique entre la quantité de solution aqueuse d'acide et la quantité d'hydrocarbures est compris entre 0,3 et 2.
- 9) Procédé selon revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le mélangeur de faible volume est choisi parmi les pompes centrifuges et les mélangeurs statiques.
- 10) Mélanges liquides d'hydrocarbures obtenus selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications précédentes.

Abrégé descriptif

Société dite : LABOFINA S.A.

PROCEDE POUR ENLEVER LES IMPURETES AZOTEES D'UN MELANGE D'HYDROCARBURES

Procédé pour enlever les impuretés azotées hors d'un mélange liquide d'hydrocarbures qui consiste à introduire dans un mélangeur de faible volume une solution aqueuse d'un acide, de concentration comprise entre 0,01 et 5 % en volume, et ce mélange d'hydrocarbures, à former dans le mélangeur une émulsion des hydrocarbures dans la solution aqueuse, par mélange pendant une durée n'excédant pas 2 secondes, à évacuer cette émulsion dans un décanteur et à récupérer les hydrocarbures épurés.