
Traduction de l'épreuve d'un candidat (original en allemand)

Revendications :

- 1.) Solution de traitement d'hydrocarbures comprenant
 - une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, et contenant
 - un alcool aliphatique comme cosolvant,le rapport pondéral hydroxyde/cosolvant étant de 5:1 à 2:1.
- 2.) Solution de traitement selon la revendication 1, comprenant de l'hydroxyde de sodium à une concentration allant de 1 à 50 % en poids.
- 3.) Solution de traitement selon la revendication 1, dans laquelle l'alcool aliphatique est le méthanol ou l'éthanol.
- 4.) Concentré d'une solution de traitement comprenant
 - de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium, et
 - un alcool aliphatique,le rapport pondéral hydroxyde/alcool étant de l'ordre de 5:1 à 2:1, la dilution du concentré permettant d'obtenir une solution de traitement selon l'une des revendications 1 à 3.
- 5.) Utilisation d'une solution de traitement d'hydrocarbures comprenant
 - une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, et contenant
 - un alcool comme cosolvant,le rapport pondéral hydroxyde/alcool étant de l'ordre de 5:1 à 2:1, pour éliminer les mercaptans des hydrocarbures qui viennent à ébullition en dessous de 200°C.
- 6.) Procédé d'élimination de mercaptans de charges d'hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition en dessous de 200°C, comprenant les étapes suivantes :
 - a) on met la charge d'hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition en dessous de 200°C en contact avec la solution de traitement dans une première zone d'extraction, de manière à former un flux d'hydrocarbures ainsi qu'une solution aqueuse riche en mercaptides ;
 - b) on fait passer la solution aqueuse riche en mercaptides et de l'air dans une zone d'oxydation où les mercaptides sont convertis en disulfides, et d'où sort un effluent d'oxydation comprenant les disulfides huileux et une solution aqueuse.
 - c) dans une zone de séparation de phase, on élimine les disulfides de l'effluent d'oxydation, formant ainsi une solution aqueuse alcaline régénérée qui est pauvre en soufre. Celle-ci est recyclée dans la première zone d'extraction,
caractérisé en ce que la solution de traitement utilisée est une solution comprenant
 - une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, et contenant
 - un alcool comme cosolvant, le rapport pondéral hydroxyde/alcool étant de l'ordre de 5:1 à 2:1.

-
- 7.) Procédé selon la revendication 6, dans lequel on choisit, dans la première zone d'extraction, une température se situant entre 10 et 120°C et une pression suffisante pour que la charge d'alimentation reste à l'état liquide et que la vitesse d'écoulement se situe entre 1,5 et 3 m/s pendant l'extraction.
 - 8.) Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport entre le volume de solution alcaline et le volume de charge d'alimentation se situe entre 0,001:1 à 1:1
 - 9.) Procédé selon la revendication 6, dans lequel la zone d'oxydation contient un lit constitué d'un mélange d'alumine et de particules d'un catalyseur d'oxydation.
 - 10.) Procédé selon la revendication 6, comprenant une étape supplémentaire à exécuter après l'étape a) et avant l'étape b), à savoir
 - a') élimination, dans une deuxième zone d'extraction, des hydrocarbures oléfiniques de la solution aqueuse riche en mercaptides à l'aide d'un flux d'hydrocarbures saturés et production d'une solution aqueuse riche en mercaptides traitée et utilisée dans l'étape b).
 - 11.) Procédé selon la revendication 10, dans lequel les conditions dans la deuxième zone d'extraction sont les mêmes que celles, indiquées à la revendication 7, de la première zone.

Note à l'intention de l'examineur :

- 1.) Une deuxième demande serait nécessaire si l'on voulait protéger un procédé comportant les étapes
 - a)
 - a')
 - b)
 - c)indiquées dans les revendications 6 et 10, ce procédé ne devant pas se limiter à des solutions de traitement avec de l'alcool comme cosolvant, mais devant utiliser de l'alcool ou de l'acide carboxylique comme cosolvant.

Dans le cadre de la présente demande, je tenterais certes de poursuivre, dans la réalité, une telle revendication pour des raisons économiques, mais cela serait très vraisemblablement contesté pour absence d'unité : l'élément technique particulier (règle 30) liant les revendications dans la présente demande est la composition de la solution utilisée (alcool comme cosolvant, cf. DII avec revendication de substance limitée aux alcools aliphatiques). Pour la revendication de la deuxième demande proposée, d'autres solutions peuvent par contre être également utilisées, notamment la solution comportant des acides carboxyliques, divulguée par le document DI.

Il convient toutefois de noter l'exemple 6 montre, par rapport aux exemples 2 à 5, que cette variante est moins bonne. Aussi y aurait-il d'abord lieu de voir avec le client s'il souhaite une protection pour un procédé a), a'), b) et c) avec de l'acide carboxylique comme cosolvant, bien que son efficacité soit moindre.

Titre : Solution de traitement d'hydrocarbures

Description :

L'invention porte sur une solution de traitement d'hydrocarbures, son utilisation et des procédés de traitement utilisant de telles solutions

Généralités concernant l'invention

Le pétrole brut contient souvent des quantités non négligeables de composés de soufre. En général, ces produits ne sont pas éliminés lors du procédé de raffinage classique. La présence de ces produits dans les carburants destinés aux automobiles ou aux avions est de plus en plus ressentie comme une nuisance écologique. Actuellement, les gouvernements ont tendance à instaurer des lois réduisant les valeurs limites maximum des composés de soufre dans les produits pétroliers. En outre, certains produits pétroliers destinés à l'industrie chimique ne doivent pas contenir de soufre.

La distillation fractionnée du pétrole brut est une étape initiale importante du raffinage. Cette distillation du produit brut donne plusieurs fractions d'hydrocarbures, chacune ayant son domaine spécifique d'ébullition. Dans les fractions qui arrivent à ébullition en dessous de 200°C, la majeure partie des produits contaminant soufrés est présente sous forme de mercaptans (RASH, ou thiols), souvent en tant que des mercaptans C₂ à C₆ (c'est-à-dire des mercaptans contenant entre 2 et 6 atomes de carbone). La présente invention porte sur une solution de traitement capable d'éliminer les mercaptans des fractions d'hydrocarbures qui arrivent à ébullition en dessous de 200°C. La solution selon l'invention ne convient pas aux fractions qui arrivent à ébullition en dessus de 200°C ; les mercaptans présents dans de telles fractions ne peuvent pas être éliminés de manière économique en utilisant cette solution de traitement.

La méthode classique pour éliminer les mercaptans des hydrocarbures consiste à utiliser un procédé d'extraction dans lequel l'hydrocarbure est mis en contact avec une solution aqueuse alcaline. D'une manière préférentielle les mercaptans se dissolvent sous forme de mercaptides (p.ex. R-SNa si la base est le NaOH) dans la solution aqueuse alcaline et sont ainsi extraits du flux d'hydrocarbures. La solution alcaline contenant les mercaptides est ensuite soumise à un procédé dénommé régénération, qui consiste à oxyder les mercaptides en disulfides insolubles (R-S-S-R) et à séparer ces disulfides de la solution aqueuse par décantation dans une zone de séparation de phase. La solution aqueuse est ensuite recyclée dans la zone d'extraction.

L'efficacité de la désulfuration dépend de la nature des mercaptans présents. En solution aqueuse alcaline les mercaptans C₂ et C₃ sont extraits bien plus aisément que les mercaptans C₄ à C₆. Par conséquent, si l'hydrocarbure à traiter contient des quantités importantes de mercaptans C₄ à C₆, la méthode classique de désulfuration peut s'avérer inapte pour réduire la teneur en soufre aux taux qui sont désormais requis.

Des solutions de traitement destinées à éliminer les mercaptans des fractions d'hydrocarbure qui viennent à ébullition en dessous de 200°C sont connues du document DI. Le document DI expose des solutions contenant un hydroxyde alcalin, par exemple NaOH, à des concentrations allant de 1 à 50 % en poids et un cosolvant, ce dernier pouvant être un quelconque acide carboxylique, par exemple de l'acide butanoïque.

Toutefois, l'acide butanoïque ne permet, tout au moins lors du traitement de fractions riches en oléfines, dans les conditions du procédé, d'obtenir une désulfuration que jusqu'à un certain degré. Ces solutions ne sont donc pas encore optimales.

Le document DII décrit des solutions de traitement qui comprennent non seulement de l'hydroxyde, mais aussi de l'alcool, de préférence un alcool aromatique. Or, selon le document DII, de telles solutions ne sont utilisées que pour traiter des fractions ayant un domaine d'ébullition situé entre 200 et 250°C. Le but est l'extraction de pyridines. Le document DII ne décrit aucune application dans des procédés de désulfuration de fractions entrant en ébullition en dessous de 200°C.

Que l'invention vise à résoudre selon le document DI consiste donc à fournir d'autres solutions de traitement – dans certaines conditions plus efficaces – pour la désulfuration des fractions d'hydrocarbures entrant en ébullition en dessous de 200°C (de telles solutions, certes connues par leur composition dans l'état de la technique, mais jamais prises en considération pour réaliser ce but, étant exclues de la protection de substance).

Ce problème est résolu par des solutions de traitement selon la revendication 1, qui contiennent un alcool aliphatique comme cosolvant.

L'invention se propose également d'exposer des procédés dans lesquels de telles solutions de traitement peuvent être utilisées.

De tels procédés, à mettre en oeuvre en utilisant des solutions de traitement contenant comme cosolvant un alcool au lieu d'un acide carboxylique, sont indiqués dans les revendications 6 et 10. La variante selon la revendication 10 en particulier montre qu'en utilisant des solutions contenant un alcool comme cosolvant, on peut obtenir de meilleurs degrés de désulfuration qu'en utilisant des solutions contenant des acides carboxyliques.

L'invention expose en outre l'utilisation de solutions de traitement contenant des alcools au lieu d'acides carboxyliques aux fins de désulfuration de fractions entrant en ébullition en dessous de 200°C.

Les procédés indiqués sont

particulièrement efficaces lorsque la fraction d'hydrocarbures traitée contient un taux élevé de mercaptans C₄ à C₆.

Description du procédé

L'invention porte donc sur une solution de traitement d'hydrocarbures qui comprend une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium et qui contient un alcool aliphatique ou un acide carboxylique comme cosolvant dans le rapport pondéral hydroxyde/cosolvant étant de 5:1 à 1:2.

L'invention propose également un procédé d'élimination de mercaptans de charges ayant un domaine d'ébullition en dessous de 200°C. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- (a) on met la charge d'hydrocarbures en contact avec la **une** solution de traitement susmentionnée qui contient un hydroxyde susmentionné et un alcool dans une première zone d'extraction, de manière à former un flux d'hydrocarbures ainsi qu'une solution aqueuse riche en mercaptides ;*
- (b) on fait passer la solution aqueuse riche en mercaptides et de l'air dans une zone d'oxydation où les mercaptides sont convertis en disulfides, et d'où sort un effluent d'oxydation comprenant les disulfides huileux et une solution aqueuse ;*
- (c) dans une zone de séparation de phase, on élimine les disulfides de l'effluent d'oxydation, formant ainsi une solution aqueuse alcaline régénérée qui est pauvre en soufre. Celle-ci est recyclée dans la première zone d'extraction de l'étape (a).*

La solution de traitement doit contenir de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium puisque seules les solutions alcalines obtenues à partir de ces composés peuvent être régénérées selon la manière décrite. L'hydroxyde de sodium peut être utilisé à des concentrations allant de 1 à 50 % en poids, de préférence une concentration se situant dans le domaine de 5 à environ 25 % en poids. Le cosolvant utilisé pour accroître la solubilité des mercaptans peut être n'importe quel alcool ou acide carboxylique. Il est essentiel que le cosolvant et l'hydroxyde soient utilisés dans un rapport pondéral de 1:5 à 2:1, sinon aucune augmentation de solubilité n'est obtenue.

En outre, lorsque le co-solvant est un acide carboxylique, le rapport hydroxyde/co-solvant doit

~~être choisi de sorte que le pH de la solution soit supérieure à 7.~~ Le cosolvant le plus efficace est un alcool aliphatique, de préférence le méthanol ou l'éthanol. Les alcools aromatiques tels que le phénol ou le crésol ont également été employés avec succès. La solution de traitement peut être fabriquée en tant que concentré, le rapport pondéral entre le composé alcalin et le cosolvant étant correct. Avant d'être utilisé le concentré est dilué sur place.

Du point de vue économique le procédé d'extraction de mercaptans de l'invention est particulièrement intéressant pour les fractions d'hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition situé entre 80°C et 130°C. Ces fractions contiennent souvent plus de 50% du soufre sous forme de mercaptans C₄ à C₆. De telles fractions ne pouvaient pas être traitées sans difficultés à l'aide du procédé classique d'extraction de mercaptans. L'utilisation de l'alcool ou de l'acide carboxylique permet une extraction efficace des mercaptans C₄ à C₆.

Les tests initiaux réalisés avec le procédé de l'invention ont révélé que des charges d'hydrocarbures consistant en de fractions de distillation contenant des quantités importantes d'hydrocarbures oléfiniques causent des problèmes lorsqu'ils sont traités par ce procédé. Ceci est en partie dû au fait que les hydrocarbures oléfiniques sont partiellement solubles dans la solution aqueuse alcaline. Lors du traitement d'une charge fortement oléfinique avec la solution aqueuse, des quantités significatives d'oléfines commencent à passer dans la solution aqueuse. Ceci entraîne une perte d'hydrocarbures. Toutefois, ce qui est plus important, c'est que l'entrée de ces hydrocarbures oléfiniques dans la zone d'oxydation des mercaptides entraîne une polymérisation importante. Cette polymérisation n'est pas voulue, car elle entraîne une perte d'hydrocarbures oléfiniques. De plus, les dépôts de polymères qui sont générés peuvent obstruer l'appareillage utilisé et ainsi diminuer l'efficacité du procédé de traitement.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, les problèmes de dissolution d'hydrocarbures oléfiniques sont résolus par une extraction. Celle-ci consiste à extraire les hydrocarbures oléfiniques du flux alcalin avant l'oxydation. Cette étape comprend – dans une deuxième zone d'extraction – l'élimination des hydrocarbures oléfiniques de la solution aqueuse riche en mercaptides à l'aide d'un flux d'hydrocarbures saturés (exempt d'oléfines). Il en résulte une solution aqueuse riche en mercaptides.

Lors de cette étape d'extraction, la solution alcaline riche en mercaptides est mise en contact avec un flux d'hydrocarbures saturés. Cette étape est effectuée dans des conditions qui permettent

de transférer un pourcentage important des hydrocarbures oléfiniques dans le flux d'hydrocarbures saturés qui est utilisé. La concentration en hydrocarbures oléfiniques dans le flux de la solution alcaline riche en mercaptides peut ainsi être ramenée à un niveau permettant le passage de la solution alcaline riche en mercaptides dans la zone d'oxydation. L'effet inattendu de cette deuxième extraction est, en plus de l'élimination des hydrocarbures oléfiniques, une augmentation du taux de désulfuration.

Ce qui suit est la description d'un procédé préféré d'extraction de mercaptans.

On fait passer la charge dans une première zone d'extraction. Cette charge d'hydrocarbures va généralement vers le haut, à contre-courant d'un flux descendant de solution aqueuse alcaline. Les mercaptans initialement présents dans le flux d'alimentation, lors de leur passage dans la colonne d'extraction, sont convertis en mercaptides et transférés dans la solution alcaline descendante. On obtient ainsi l'élimination des mercaptans et la production d'un flux d'hydrocarbures traités que l'on récupère.

Dans une deuxième zone d'extraction, on mélange la solution alcaline riche en mercaptides à un flux d'hydrocarbures saturés. On préférera un mélange d'hydrocarbures saturés ayant un domaine d'ébullition correspondant à celui de la charge. De cette manière, le flux d'hydrocarbures saturés (après son utilisation dans la deuxième zone d'extraction) peut être mélangé au fur et à mesure à la charge d'alimentation. Le flux d'hydrocarbures saturés provient d'unités d'hydrocraquage que l'on trouve dans la plupart des raffineries modernes.

L'utilisation d'une cuve de décantation permet de séparer la phase hydrocarburée moins dense de la phase aqueuse alcaline plus dense. Cette deuxième extraction produit une solution alcaline aqueuse riche en mercaptides traitée. On fait ensuite passer cette solution traitée dans un réacteur d'oxydation à l'air, dans lequel les mercaptides sont oxydés en disulfides. Le flux effluent qui en résulte renferme un mélange d'air résiduel, de solution alcaline aqueuse et de disulfides. Dans un séparateur à trois phases les composants gazeux résiduels sont évacués par le haut du séparateur. Les disulfides formés par l'oxydation sont relativement insolubles dans la solution aqueuse alcaline et peuvent par conséquent être séparés et récupérés par décantation. Le restant est une solution aqueuse alcaline contenant le cosolvant. Celui-ci est retiré du séparateur pour être recyclé dans la première zone d'extraction.

La température dans la première zone d'extraction se situe généralement entre 10 à 120°C, de préférence entre 25 et 50°C. La pression utilisée est suffisante pour que la charge d'alimentation reste à l'état liquide. Le rapport entre le volume de solution alcaline et le volume du flux d'alimentation varie en fonction de la teneur en mercaptans de la charge d'alimentation. Normalement, ce rapport se situe entre 0,01:1 et 1:1, bien que d'autres rapports puissent être envisagés. Une extraction optimale est obtenue quand la vitesse d'écoulement se situe entre 1,5 et 3 m/sec. Les conditions de température, pression et vitesse d'écoulement dans la deuxième zone d'extraction et dans la zone d'oxydation sont les mêmes que dans la première zone d'extraction. La zone d'oxydation peut contenir un lit constitué d'un mélange d'alumine et de particules d'un catalyseur d'oxydation (p.ex. phthalocyanine de cuivre sur charbon actif). Ce lit favorise le mélange des produits et le catalyseur augmente la vitesse de réaction.

Les zones de séparation de phases peuvent avoir différentes configurations. Elles sont dimensionnées de manière à permettre la séparation de la solution alcaline (plus dense), par effet de gravité, des hydrocarbures traités.

Exemple 1

En laboratoire une fraction de distillation d'hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition situé entre 80°C à 130°C et contenant 10% d'oléfines et 1000 ppm de soufre total sous forme de mercaptans (dont 50% sous forme de mercaptans C₄ à C₆), est traitée selon la présente invention. La solution alcaline utilisée est constituée de 15% en poids d'hydroxyde sodium, 10% en poids de cosolvant (si présent) et d'eau. Toutes les étapes ont lieu à 40°C et à pression atmosphérique. Aucun catalyseur n'est utilisé dans la zone d'oxydation.

Plusieurs expériences ont lieu avec des cosolvants différents. Dans deux expériences la deuxième zone (zone d'extraction des hydrocarbures oléfiniques) est omise. La charge d'alimentation passe à travers l'appareil à flux constant. La solution alcaline est recyclée et l'hydrocarbure saturé provenant de la deuxième étape d'extraction est mélangé au flux d'alimentation. Ce procédé en continu est équilibré pendant deux heures. Ensuite, la teneur de soufre d'un échantillon d'hydrocarbure est déterminée. Après une heure de plus, le passage en continu est stoppé. Le dispositif est démonté et nettoyé, et la présence ou l'absence de polymères dans la zone d'oxydation est déterminée.

<i>Expériences</i>	<i>Cosolvant</i>	<i>Teneur finale en soufre</i>	<i>Polymères présents</i>
1 (Ex. comparatif)	<i>Aucun</i>	<i>460 ppm</i>	<i>Non</i>
2	<i>Méthanol</i>	<i>45 ppm</i>	<i>Non</i>
3	<i>Ethanol</i>	<i>40 ppm</i>	<i>Non</i>
4	<i>Phénol</i>	<i>55 ppm</i>	<i>Non</i>
5	<i>Crésol</i>	<i>60 ppm</i>	<i>Non</i>
6 (Ex. comparatif)	<i>Acide butanoïque</i>	<i>100 ppm</i>	<i>Non</i>
7*	<i>Ethanol</i>	<i>200 ppm</i>	<i>Oui</i>
8* (Ex. comparatif)	<i>Acide butanoïque</i>	<i>150 ppm</i>	<i>Oui</i>

* *Pas d'extraction d'hydrocarbures oléfiniques pour les expériences 7 et 8.*