
EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2001

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------|
| * | Lettre du client | 2001/A(C)/f/1-7 |
| * | Document DI (Etat de la technique) | 2001/A(C)/f/8-10 |
| * | Document DII (Etat de la technique) | 2001/A(C)/f/11-12 |

LETTRE DU CLIENT

PetroFuel

De : R&D, Raffinage

A : service brevets

Concerne : demande de brevet à déposer

Comme vous l'avez probablement lu sur «l'Intranet», PetroFuel a acquis les droits d'exploration et d'exploitation d'une partie du gisement de pétrole «Palunka». L'exploration a été couronnée de succès et l'exploitation du gisement débutera bientôt. Le brut extrait de ce gisement sera traité dans la raffinerie proche, laquelle sera réaménagée en conséquence. Le brut «Palunka» ayant une haute teneur en soufre, son raffinage nécessite une étape d'élimination du soufre.

L'élimination du soufre des produits pétroliers est un procédé bien connu. Plusieurs procédés ont été proposés pour traiter ce problème. Dans notre unité, nous avons examiné diverses techniques, pour arriver à la conclusion que l'on pouvait moderniser un procédé utilisé antérieurement dans certaines raffineries de PetroFuel. Une nouvelle méthode de traitement a également été développée. Celle-ci s'est révélée efficace dans le procédé de désulfuration. Ces perfectionnements semblent être assez importants pour être brevetés.

En annexe, vous trouverez des informations générales, une description de l'invention ainsi que des brevets plus anciens portant sur la même matière.

Nous vous saurions gré de traiter cette demande rapidement ; d'autres exploitants du gisement «Palunka» sont confrontés au même problème, et pourraient également déposer des demandes similaires. Afin de gagner du temps lors de la rédaction de cette demande, les annexes ont été rédigés sur le modèle qu'adopte habituellement votre service pour le dépôt de demandes de brevets.

Description du procédé pour lequel une demande de brevet doit être déposée

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 contaminants soufrés est présente sous forme de mercaptans (R-SH, 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 désulfurisation 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 désulfurisation peut s'avérer inapte pour réduire la teneur en soufre aux taux qui sont désormais requis.

Buts de l'invention

Un des buts de l'invention est de fournir une solution de traitement efficace pour éliminer les mercaptans de fractions d'hydrocarbures bouillant en dessous de 200°C.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé efficace pour extraire les mercaptans d'une fraction d'hydrocarbure bouillant en dessous de 200 °C. Le procédé est particulièrement efficace 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 ou un acide carboxylique comme co-solvant 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 solution de traitement susmentionnée 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 co-solvant utilisé pour accroître la solubilité des mercaptans peut être n'importe quel alcool ou acide carboxylique. Il est essentiel que le co-solvant 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 co-solvant 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 co-solvant 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 désulfurisation.

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 hydrocarbonée 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 co-solvant. 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 co-solvant (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 co-solvants 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.

Expériences	Co-solvant	Teneur finale en soufre	Polymères présents
1	Aucun	460 ppm	Non
2	Méthanol	45 ppm	Non
3	Ethanol	40 ppm	Non
4	Phénol	55 ppm	Non
5	Crésol	60 ppm	Non
6	Acide butanoïque	100 ppm	Non
7*	Ethanol	200 ppm	Oui
8*	Acide butanoïque	150 ppm	Oui

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

DOCUMENT DI (Etat de la technique)

L'essence est un carburant très important. L'essence peut être considérée comme un mélange d'hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques. Le domaine d'ébullition de l'essence se situe généralement entre 80°C à 130°C. L'essence est généralement obtenue par la distillation fractionnée du pétrole brut en ses fractions de distillation hydrocarburées. Une impureté importante dans
5 l'essence est le soufre, qui est généralement présent à des concentrations supérieures à 100 ppm sous forme de mercaptans C₂-C₆.

La présente invention vise à résoudre ce problème en proposant un procédé pour éliminer le soufre de l'essence sans la dégrader. La présente invention fournit donc un procédé en continu
10 pour l'élimination de mercaptans d'une charge d'essence comprenant au moins 100 ppm en poids de mercaptans. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- (a) on met en contact, dans une première zone d'extraction, la charge d'alimentation avec une solution aqueuse alcaline renfermant un acide carboxylique en tant que co-solvant, de sorte
15 à former un flux d'hydrocarbures pauvre en soufre d'une part, et une solution aqueuse riche en mercaptides d'autre part ;
- (b) on fait passer, en présence d'air, la solution aqueuse riche en mercaptides provenant de l'étape (a) dans une zone d'oxydation où les mercaptides sont convertis en disulfides, de
20 sorte à produire un flux effluent oxydé qui contient des disulfides et une solution aqueuse ;
- (c) on élimine les disulfides de l'effluent sortant de la zone d'oxydation dans une zone de séparation de phases, produisant ainsi une solution aqueuse alcaline régénérée pauvre en soufre ; celle-ci est recyclée dans la première zone d'extraction de l'étape (a).

25

Le procédé peut également comporter une étape supplémentaire (a') consistant à mettre en contact le flux d'hydrocarbures appauvri en soufre sortant de l'étape (a) avec une nouvelle solution alcaline dans une deuxième zone d'extraction. On obtient ainsi un flux d'hydrocarbures avec une teneur en soufre encore moindre.

Il a été constaté que l'utilisation, dans la première étape d'extraction, d'une solution aqueuse alcaline contenant un acide carboxylique en tant que co-solvant, permet une extraction très efficace des composés soufrés. Cette solution peut aussi être facilement séparée des flux d'hydrocarbures.

- 5 La solution aqueuse alcaline extrait les composés soufrés sous forme de mercaptides. Ceux-ci sont convertis en disulfides par l'étape d'oxydation (b). Cette étape peut aussi être réalisée de manière catalytique dans un lit constitué d'alumine et de phthalocyanine de cuivre sur charbon actif, comme l'enseigne l'état de la technique.
- 10 Les disulfides ainsi obtenus sont des huiles non solubles dans l'eau. De ce fait, ils peuvent être séparés de la solution aqueuse par décantation. La solution aqueuse alcaline résiduelle peut ensuite être recyclée dans la première zone d'extraction.

La solution de traitement peut comprendre n'importe quel composé alcalin capable d'extraire les mercaptans de la charge d'alimentation dans des conditions opératoires normales et pouvant être ré généré de la façon décrite. Le composé préféré comprend une solution d'un hydroxyde de métal alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. L'hydroxyde de sodium peut être utilisé à des concentrations allant de 1 à 50% en poids, de préférence une concentration située entre 5 et environ 25% en poids. Le co-solvant peut être n'importe quel acide carboxylique. Ce dernier peut être utilisé à n'importe quelle concentration pourvu que le pH de la solution ne soit pas diminué à 7 ou à une valeur inférieure à 7. L'acide butanoïque est un acide carboxylique préféré.

Exemple

25 Une fraction de distillation d'hydrocarbures ayant un domaine d'ébullition de 80°C à 130°C (de l'essence) contenant 400 ppm de soufre total sous forme de mercaptans est traitée selon l'invention. On utilise une solution alcaline contenant en 15% en poids d'hydroxyde de sodium, 10% en poids d'acide butanoïque dans de l'eau. La charge d'alimentation est extraite dans une zone d'extraction unique. Toutes les étapes ont eu lieu à 40°C et à pression atmosphérique.

30

On fait passer la charge d'alimentation dans le dispositif à un flux constant. La solution alcaline est recyclée. Le dispositif complet est équilibré pendant deux heures. Ensuite, la teneur en soufre de l'essence traitée est mesurée. Il a pu être constaté que la teneur en soufre est réduite d'environ 85% en poids.

Revendications

Revendication 1

Procédé en continu pour éliminer les mercaptans d'une charge d'essence comprenant au moins 100 ppm en poids de mercaptans, selon les étapes suivantes :

- (a) dans une première zone d'extraction, on met en contact la charge d'alimentation avec une solution aqueuse alcaline comprenant un acide carboxylique en tant que co-solvant, de sorte à produire un flux d'hydrocarbures et une solution aqueuse riche en mercaptides ;
- (b) on fait passer la solution aqueuse traitée riche en mercaptides, en présence d'air, dans une zone d'oxydation où les mercaptides sont convertis en disulfides pour produire un effluent oxydé contenant des disulfides et une solution aqueuse ;
- (c) on élimine les disulfides de l'effluent oxydé dans une zone de séparation de phases, de sorte à produire une solution aqueuse alcaline régénérée, pauvre en soufre, laquelle étant recyclée dans la première zone d'extraction de l'étape (a).

DOCUMENT DII (Etat de la technique)

La présente invention porte sur la séparation des pyridines de fractions de distillation résultant du fractionnement du pétrole, et sur une solution de traitement permettant d'effectuer cette séparation. La distillation fractionnée du pétrole brut donne plusieurs fractions que l'on classe en fonction de leur domaine d'ébullition. Il a été constaté que les fractions ayant un domaine d'ébullition de 200°C à 250°C contiennent souvent des quantités appréciables de pyridines. On a donc cherché à mettre au point un procédé pour extraire ces pyridines.

Les inventeurs ont déterminé qu'il est possible d'extraire les pyridines de la fraction d'hydrocarbures en la mettant en contact la fraction, dans une colonne d'extraction à contre-courant, avec une solution de traitement aqueuse alcaline comprenant entre 1 et 50% en poids d'un hydroxyde de métal alcalin, et un alcool, le rapport pondéral hydroxyde/alcool étant situé entre 5:1 et 1:2. L'alcool est de préférence un alcool aromatique, de préférence le phénol ou le crésol. L'hydroxyde de sodium est de préférence utilisé comme hydroxyde de métal alcalin en raison de son coût peu élevé. Les pyridines sont ensuite purifiées et récupérées en procédant d'abord à une distillation de la solution aqueuse résultante, chargée de pyridines, puis en lavant les vapeurs résultants avec de l'acide sulfurique dilué. Finalement, cet acide sulfurique est neutralisé.

Les pétroles ayant des parts importantes en hydrocarbures oléfiniques dont les domaines d'ébullition sont du même ordre que celles des pyridines à extraire sont difficilement traitables par le procédé décrit ci-dessus. Les oléfines passent dans la solution aqueuse alcaline et contaminent ainsi les pyridines pendant la distillation. Les hydrocarbures oléfiniques ayant été extraits dans la solution alcaline peuvent être éliminés de la solution en mettant celle-ci en contact avec un flux d'hydrocarbures saturés dans un autre extracteur à contre-courant.

Un concentré de la solution de traitement est préparé dans un volume minimal d'eau en mélangeant l'hydroxyde de métal alcalin avec les alcools dans les proportions pondérales requises. La solution à dilution voulue est ensuite préparée sur place.

Revendications

Revendication 1

Solution de traitement aqueuse alcaline comprenant de 1 à 50% en poids d'un hydroxyde de métal alcalin caractérisée en ce que la solution contient également un alcool et en ce que le rapport pondéral l'hydroxyde de métal alcalin/alcool étant de 5:1 à 1:2.

Revendication 2

Concentré destiné à la préparation de la solution de traitement de la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un hydroxyde de métal alcalin et un alcool dans un rapport pondéral de 5:1 à 1:2 dissous dans un volume minimal d'eau.

Revendication 3

Procédé pour extraire les pyridines des fractions issues de la distillation du pétrole, ces fractions ayant un domaine d'ébullition situé entre 200°C et 250°C, comprenant la mise en contact, dans une colonne d'extraction à contre-courant, de la fraction avec une solution de traitement telle que définie dans la revendication 1, et la distillation des pyridines de la solution aqueuse résultante.

Revendication 4

Procédé selon la revendication 3, où la solution aqueuse est mise en contact avec un flux d'hydrocarbures saturés avant la distillation.