



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 273 648 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
08.01.2003 Bulletin 2003/02

(51) Int Cl.7: **C10G 33/04**

(21) Numéro de dépôt: **02291649.8**

(22) Date de dépôt: **02.07.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

- **Couillard, Jacques**
76620 Le Havre (FR)
- **Mauleon, Jean-Louis**
27500 Sainte Croix sur Aizier (FR)
- **Milan, Alain**
76290 Montivilliers (FR)

(30) Priorité: **05.07.2001 FR 0108934**

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
75009 Paris (FR)

(71) Demandeur: **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION
S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Nascimento, Pedro**
76620 Le Havre (FR)

(54) **Procédé de séchage de la charge d'une unité de traitement d'une coupe pétrolière faiblement chargée en eau.**

(57) La présente invention concerne un procédé de séchage de la charge d'une unité de traitement d'une coupe pétrolière faiblement chargée en eau qui consiste à injecter dans cette charge un composé chimique hydrolysable.

La quantité du composé chimique injectée est au moins égale à la quantité nécessaire pour que la totalité de l'eau contenue dans la charge réagisse par hydrolyse

avec ledit composé chimique.

L'invention trouve son application dans les unités de traitement des coupes pétrolières dont le fonctionnement est sensible à la présence d'eau dans leurs charges, notamment les unités d'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques.

EP 1 273 648 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne le séchage de coupes pétrolières faiblement chargées en eau, destinées à être traitées dans des unités dont le fonctionnement est sensible à la présence d'eau dans leurs charges.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

[0002] Un procédé de réduction de la quantité d'eau, dans la charge d'une unité d'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques ayant une teneur en eau comprise entre 0,5 et 5 ppm, est décrit dans le document GB 1 426 401 A du 25 février 1976.

[0003] Selon ce procédé, pour réduire la teneur en eau en dessous de 0,5 ppm, la charge d'hydrocarbures paraffiniques est mise en contact avec un agent chimique solide séchant, qui présente une surface active comprise entre 1 et 500 m²/g.

[0004] La charge séchée est ensuite isomérisée à une température de 50 à 350°C, en présence d'hydrogène, par passage sur un catalyseur.

[0005] Selon des modes de mise en oeuvre de ce procédé, l'agent chimique séchant est un support chimiquement inerte à l'eau, à la surface duquel on a déposé des composés chimiques qui se combinent facilement avec l'eau. Les composés chimiques peuvent être soit des métaux alcalins, tels que le potassium ou le sodium, soit des chlorures métalliques facilement hydrolysables, tels que le chlorure d'aluminium.

[0006] Ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter pour sa mise en oeuvre des équipements coûteux et volumineux, difficiles à loger sur des unités existantes.

[0007] De plus, lorsque l'agent chimique solide a réagi avec l'eau de la charge d'hydrocarbures, il ne peut être régénéré et il doit être changé.

[0008] Un autre procédé de séchage d'une charge hydrocarbonée consiste à faire passer cette charge dans des sècheurs au travers d'un lit de produit adsorbant, qui retient l'eau par interaction moléculaire.

[0009] Le produit adsorbant est généralement de l'alumine ou du tamis moléculaire. Il se sature progressivement en eau et doit être régénéré périodiquement.

[0010] Généralement, deux sècheurs sont disposés en parallèle, l'un étant en régénération, pendant que l'autre effectue le séchage.

[0011] Au cours du passage de la charge hydrocarbonée dans le sécheur, l'eau qu'elle contient est adsorbée sur une zone de transfert, qui se déplace de l'entrée vers la sortie du sécheur au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant.

[0012] La largeur de cette zone de transfert est fonction des conditions opératoires, de la périodicité de la régénération de l'adsorbant et de son vieillissement.

[0013] En début de cycle d'adsorption, la zone de transfert est proche de l'entrée du sécheur et la teneur en eau de la charge en sortie est très faible. A la fin de la phase d'adsorption, la zone de transfert est proche de la sortie du sécheur et il peut arriver que la charge ne rencontre plus que de l'adsorbant saturé d'eau.

[0014] Ce phénomène se traduit par une augmentation très rapide de la teneur en eau de la charge en sortie du sécheur.

[0015] La limite de détection des appareils de mesure de la teneur en eau de la charge étant de l'ordre de 0,1 ppm en poids, lorsqu'une telle teneur est détectée, il s'est déjà produit des effets nuisibles au bon fonctionnement de l'unité de traitement de la charge hydrocarbonée, tels qu'une désactivation très importante du catalyseur dans le cas d'une unité d'isomérisation.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0016] La présente invention a précisément pour objet de remédier à ces inconvénients et de fournir un procédé économique, efficace et sûr, de séchage d'une charge hydrocarbonée.

[0017] A cette fin, elle propose un procédé de séchage de la charge d'une unité de traitement d'une coupe pétrolière faiblement chargée en eau, caractérisé en ce que l'on injecte dans cette charge une quantité d'un composé chimique choisi dans le groupe constitué de :

- 30 - un halogénure de métal substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule $M1X_yR1_nR2_m$, dans laquelle M1 est un métal choisi dans le groupe constitué de l'aluminium, du gallium et de l'indium, X est un halogène, R1 et R2 sont des radicaux hydrocarbonés, y a la valeur 1, 2 ou 3, et m et n ont la valeur 0 ou 1, la somme de n et m étant différente de zéro et la somme de y, n et m étant égale à 3,
- 35 - un halogénure de métal substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule $M2X_zR1_jR2_kR3_l$, dans laquelle M2 est un métal choisi dans le groupe constitué du titane, de l'étain, du germanium et du zirconium, X est un halogène, R1, R2 et R3, sont des radicaux hydrocarbonés, z a la valeur 1 ou 2 et j, k et l ont la valeur 0 ou 1, la somme de j, k et l étant différente de zéro et la somme de z, j, k et l étant égale à 4,
- 40 - un composé métallique substitué par des radicaux hydrocarbonés répondant à la formule $M3R1R2R3R4$, dans laquelle M3 est un métal choisi dans le groupe constitué du titane, de l'étain, du germanium et du zirconium, et R1, R2 et R3, sont des radicaux hydrocarbonés,
- 45 - un composé métallique substitué par des radicaux hydrocarbonés répondant à la formule $M4R1R2R3$, dans laquelle M4 est un métal choisi dans le groupe constitué de l'aluminium, du gallium et de l'indium, R1, R2 et R3, sont des radicaux hydrocarbonés,

la quantité du composé chimique injectée étant au moins égale à la quantité nécessaire pour que la totalité de l'eau contenue dans ladite charge réagisse par hydrolyse avec ledit composé chimique.

[0018] Les radicaux hydrocarbonés R1, R2, R3 et R4, sont choisis de préférence dans les groupes alkyle ou aryle.

[0019] Lorsque la teneur en eau de la charge, exprimée en poids, est inférieure à 1 ppm, la quantité de composé chimique injectée est avantageusement inférieure à 1% en poids de cette charge.

[0020] De préférence, la quantité de composé chimique injectée est inférieure à 100 ppm en poids et, encore plus préférentiellement, inférieure à 1 ppm en poids de ladite charge.

[0021] Dans un mode de réalisation avantageux, le procédé de l'invention est mis en oeuvre en diluant préalablement la quantité de composé chimique injectée dans au moins un hydrocarbure.

[0022] L'hydrocarbure de dilution peut notamment être choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques qui comportent 5 ou 6 atomes de carbone.

[0023] Alternativement, l'hydrocarbure de dilution peut être choisi parmi les hydrocarbures naphthéniques qui comportent 5 ou 6 atomes de carbone.

[0024] Lorsque l'unité de traitement de la coupe pétrolière est une unité d'isomérisation comportant une section de séchage de la charge et une section réactionnelle, reliées par une canalisation de connexion, le composé chimique peut être injecté dans ladite canalisation.

[0025] Enfin, dans cette forme de mise en oeuvre, la canalisation de connexion peut avantageusement être pourvue d'un dispositif mélangeur disposé en aval du point d'injection du composé chimique.

[0026] Le procédé de l'invention fournit donc un moyen efficace et économique de séchage des charges d'hydrocarbures en entrée des unités de traitement sensibles à la présence d'eau.

[0027] D'une part, il ne nécessite pas d'investissements supplémentaires importants dans les raffineries. Et d'autre part, les composés chimiques injectés dans la charge d'hydrocarbures selon le procédé de l'invention possèdent des radicaux hydrocarbonés qui leur permettent de mieux se solubiliser dans la charge et donc de faciliter et améliorer la déshydratation recherchée.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0028] Une telle forme de mise en oeuvre de l'invention va être décrite ci-après plus en détail, en référence à la figure 1 du dessin annexé, qui représente schématiquement une unité d'isomérisation d'une essence, dont la charge est séchée selon le procédé conforme au descriptif de l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

[0029] L'unité représentée schématiquement sur la figure 1 est une unité d'isomérisation d'une coupe pétrolière contenant des hydrocarbures paraffiniques à 5 ou 6 atomes de carbone et ayant une teneur en eau inférieure à 50 ppm en poids.

[0030] La coupe pétrolière à isomériser arrive par la ligne 1 dans un sécheur 2, qui renferme du tamis moléculaire 3.

[0031] Au cours de son passage dans ce sécheur 2, la coupe pétrolière est mise en contact avec le tamis moléculaire 3, qui adsorbe la majeure partie de l'eau qu'elle renferme.

[0032] A la sortie 4 du sécheur 3, la teneur en eau résiduelle est mesurée au moyen d'un hygromètre 5.

[0033] Selon un mode préférentiel de réalisation du procédé de l'invention, en aval de la prise de mesure de l'hygromètre 5, on injecte par la ligne 6 dans la ligne 4, au moyen d'une pompe 7, un mélange 8 de dichlorure d'éthyle aluminium ($\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$) et d'hydrocarbures comportant 5 ou 6 atomes de carbone, contenu dans un réservoir 9.

[0034] Le mélange de dichlorure d'éthyle aluminium et d'hydrocarbures s'ajoute à la charge qui circule dans la ligne 4 pour alimenter un mélangeur 10 statique, dont la sortie est reliée par une ligne 12 à l'entrée d'un premier réacteur 13 d'isomérisation, qui renferme un catalyseur composé d'alumine fortement chlorée (teneur en chlore supérieure à 3% en poids) et de platine.

[0035] De l'hydrogène sec est injecté par la ligne 11 dans la ligne 12, entre la sortie du sécheur 3 et l'entrée du réacteur 13.

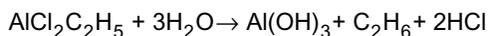
[0036] La sortie de ce premier réacteur 13 est reliée par la ligne 14 à l'entrée d'un deuxième réacteur 15 d'isomérisation, chargé d'un catalyseur identique au catalyseur du premier réacteur 13. La charge traitée est évacuée du réacteur 15 par la ligne 16.

[0037] L'unité d'isomérisation comporte aussi un sécheur 17 régénéré en attente et, non représentés sur la figure 1, des moyens de commutation des deux sécheurs 3 et 17, ainsi que des moyens d'asservissement du débit du mélange de dichlorure d'éthyle aluminium et d'hydrocarbures dans la ligne 6 au débit de la charge dans la ligne 4, pour assurer la proportionnalité de ces deux débits.

[0038] Le dichlorure d'éthyle aluminium dilué dans les hydrocarbures injecté par ligne 6 dans la ligne 4 réagit par hydrolyse avec l'eau résiduelle contenue dans la charge issue du sécheur 3, notamment dans le mélangeur 10, et, au cours de son passage dans la ligne 12, il réagit également avec les traces d'eau éventuellement apportées par l'hydrogène injecté.

[0039] Pour être certain d'éliminer toute trace d'eau inférieure à un seuil donné dans la charge, avant son entrée dans le réacteur 13, on injecte une quantité de dichlorure d'éthyle aluminium supérieure, par exemple, de 20 % à la quantité strictement nécessaire à l'élimi-

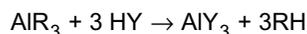
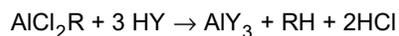
nation de ces traces, laquelle correspond à la quantité stoechiométrique pour réaliser l'hydrolyse totale du dichlorure d'éthyle aluminium, déterminée à partir de l'équation chimique suivante :



[0040] Grâce à l'invention, il est possible d'éliminer les traces d'eau inférieures à une valeur donnée dans la charge, avant l'entrée dans les réacteurs, tout en prenant une marge de sécurité, et de maintenir ainsi l'activité du catalyseur à son meilleur niveau.

[0041] Il est aussi possible d'éliminer les pointes temporaires de teneur en eau consécutives à la saturation du tamis moléculaire dans le sécheur, le temps par exemple de couper l'alimentation en charge du sécheur 2 ou de la basculer sur le deuxième sécheur régénéré 17.

[0042] L'invention présente aussi l'avantage de permettre l'élimination de produits polluants, tels que l'hydrogène sulfuré, les mercaptans et les alcools, par réaction avec le composé chimique injecté conformément aux équations chimiques générales suivantes :



dans lesquelles Y représente un des radicaux suivants : -OH, -OR, -Cl, -SH, -SR.

[0043] L'invention n'est pas limitée à l'injection de dichlorure d'éthyle aluminium pour sécher une coupe pétrolière à isomériser, mais, selon d'autres modes de réalisation à la portée de l'homme du métier de l'invention, elle permet de sécher bien d'autres types de coupes pétrolières et, notamment, les charges d'unités d'alkylation du type solide.

Revendications

1. Procédé de séchage de la charge d'une unité de traitement d'une coupe pétrolière faiblement chargée en eau, **caractérisé en ce que** l'on injecte dans cette charge une quantité d'un composé chimique choisi dans le groupe constitué de :

- un halogénure de métal substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule $\text{M1X}_y\text{R1}_n\text{R2}_m$, dans laquelle M1 est un métal choisi dans le groupe constitué de l'aluminium, du gallium et de l'indium, X est un halogène, R1 et R2 sont des radicaux hydrocarbonés, y a la valeur 1, 2 ou 3, et m et n ont la valeur 0 ou 1, la somme de n et m étant différente de zéro et

la somme de y, n et m étant égale à 3,

- un halogénure de métal substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule $\text{M2X}_z\text{R1}_j\text{R2}_k\text{R3}_l$, dans laquelle M2 est un métal choisi dans le groupe constitué du titane, de l'étain, du germanium et du zirconium, X est un halogène, R1, R2 et R3, sont des radicaux hydrocarbonés, z a la valeur 1 ou 2 et j, k et l ont la valeur 0 ou 1, la somme de j, k et l étant différente de zéro et la somme de z, j, k et l étant égale à 4,
- un composé métallique substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule M3R1R2R3R4 , dans laquelle M3 est un métal choisi dans le groupe constitué du titane, de l'étain, du germanium et du zirconium, et R1, R2, R3 et R4, sont des radicaux hydrocarbonés,
- un composé métallique substitué par des radicaux hydrocarbonés satisfaisant à la formule M4R1R2R3 , dans laquelle M4 est un métal choisi dans le groupe constitué de l'aluminium, du gallium et de l'indium, et R1, R2 et R3, sont des radicaux hydrocarbonés,
la quantité du composé chimique injectée étant au moins égale à la quantité nécessaire pour que la totalité de l'eau contenue dans ladite charge réagisse par hydrolyse avec ledit composé chimique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les radicaux hydrocarbonés R1, R2, R3 et R4, sont choisis dans les groupes alkyle ou aryle.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé chimique injecté dans la charge est le dichlorure d'éthyle aluminium.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, la teneur en eau de la charge étant inférieure à 1ppm exprimée en poids, la quantité de composé chimique injectée est inférieure à 1% en poids de cette charge.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la quantité de composé chimique injectée est inférieure à 100 ppm en poids et de préférence inférieure à 1 ppm en poids de ladite charge.

6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on dilue préalablement la quantité de composé chimique injectée dans au moins un hydrocarbure.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'hydrocarbure de dilution est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques qui comportent 5 ou 6 atomes de carbone.

8. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'hydrocarbure de dilution est choisi parmi les hydrocarbures naphthéniques qui comportent 5 ou 6 atomes de carbone.

5

9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**, l'unité de traitement étant une unité d'isomérisation comportant une section de séchage (2, 17) de la charge et une section réactionnelle (13, 15), reliées par une canalisation (4) de connexion, le composé chimique est injecté dans ladite canalisation (4).

10

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le composé chimique est injecté dans la canalisation (4) de connexion en amont d'un dispositif mélangeur (10) équipant cette canalisation (4).

15

20

25

30

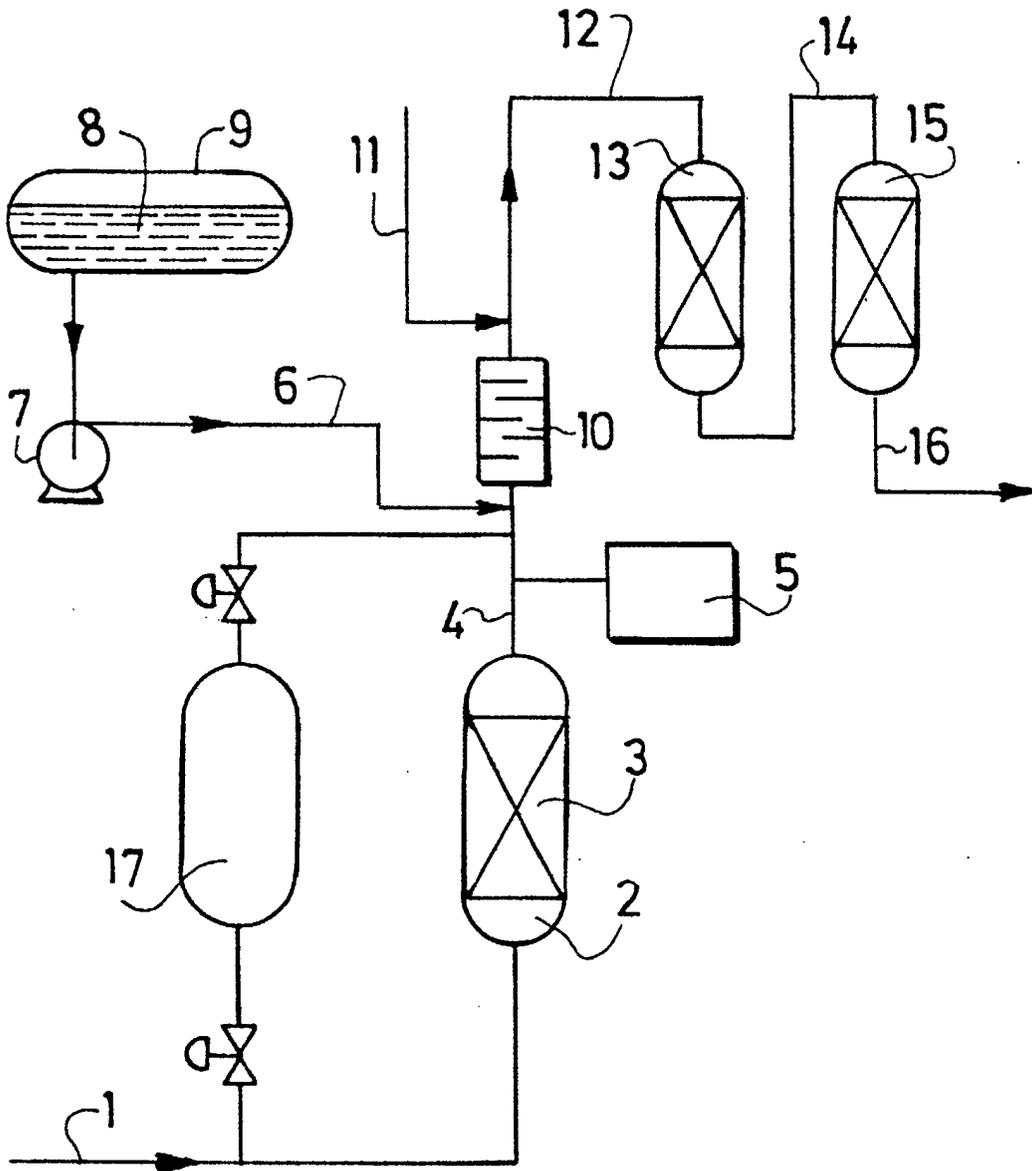
35

40

45

50

55





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	GB 1 426 401 A (BRITISH PETROLEUM CO) 25 février 1976 (1976-02-25) * page 2, ligne 12 - ligne 30 * * page 2, ligne 69 - ligne 105; revendications 1,3,4,7,9 *	1	C10G33/04
A	GB 807 200 A (GLANZSTOFF AG) 7 janvier 1959 (1959-01-07) * page 1, ligne 9 - ligne 20 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 604 (C-1275), 17 novembre 1994 (1994-11-17) & JP 06 228571 A (NIPPON YUKA KOGYO KK), 16 août 1994 (1994-08-16) * abrégé *	1	
A	US 4 002 558 A (FELDMAN NICHOLAS) 11 janvier 1977 (1977-01-11) * colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 23 *	1,4,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		4 octobre 2002	Deurinck, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1649

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-10-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1426401	A	25-02-1976	AUCUN	
GB 807200	A	07-01-1959	AUCUN	
JP 06228571	A	16-08-1994	AUCUN	
US 4002558	A	11-01-1977	BE 850622 A1	22-07-1977
			CA 1069695 A1	15-01-1980
			DE 2656957 A1	28-07-1977
			FR 2338986 A1	19-08-1977
			GB 1552319 A	12-09-1979
			JP 52091005 A	01-08-1977

EPC FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82