(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 427 796 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
21.06.2006 Bulletin 2006/25

(21) Numéro de dépôt: **02796295.0**

(22) Date de dépôt: **14.08.2002**

(51) Int Cl.:
C10G 25/12 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/002883

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/018718 (06.03.2003 Gazette 2003/10)

(54) **PROCEDE DE REDUCTION DE LA TENEUR EN COMPOSES SOUFRES D'UNE COUPE PETROLIERE LEGERE**

VERFAHREN ZUR VERRINGERUNG DES GEHALTS AN SCHWEFELVERBINDUNGEN IN EINER LEICHTEN FRAKTION

METHOD FOR REDUCING SULPHUR COMPOUND CONTENT IN A LIGHT FRACTION

(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

(30) Priorité: **31.08.2001 FR 0111314**

(43) Date de publication de la demande:
16.06.2004 Bulletin 2004/25

(73) Titulaire: **TotalFinaElf France**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
- **CRESPIN, Pierre**
  76620 Le Havre (FR)
- **DECKER, Sébastien**
  76170 Triquerville (FR)
- **HUTSCHKA, François**
  59140 Dunkerque (FR)
- **REMY, Emmanuelle**
  76430 Saint Romain de Colbosc (FR)

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

(56) Documents cités:
EP-A- 0 457 465
US-A- 4 747 937
US-A- 4 831 207
US-A- 5 137 550
US-A- 5 891 323
US-A- 6 118 037

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 427 796 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] L'invention concerne le traitement de coupes pétrolières pour produire des carburants à très faible teneur en composés soufrés, afin de satisfaire aux nouvelles règles en vigueur en matière d'environnement dans de nombreux pays.
[0002] Elle trouve son application dans les raffineries de pétrole brut.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

[0003] Dans de nombreux pays, les règlements en matière d'environnement imposent des limites de teneur en composés soufrés des essences de plus en plus sévères.
[0004] A l'horizon des années 2005, les essences devront avoir une teneur en composés soufrés inférieure à 10 ppm en poids.
[0005] Des procédés connus pour produire des essences à très faibles teneurs en composés soufrés consistent à hydrotraiter des essences soufrées en présence d'un ou plusieurs catalyseurs sélectifs vis-à-vis des composés soufrés dans des réacteurs à lits fixes, les catalyseurs étant choisis en fonction des points de coupes des essences à désulfurer.
[0006] Malgré le caractère sélectif des catalyseurs utilisés, il se produit toujours des réactions d'hydrogénation des oléfines contenues dans les essences traitées, qui ont pour conséquence une perte d'indice d'octane.
[0007] Pour compenser cette perte, il est nécessaire de traiter l'essence désulfurée, par exemple dans une unité d'isomérisation.
[0008] En outre, les procédés d'hydrodésulfuration catalytique classiques conduisent à des réactions de craquage parasites, qui diminuent le rendement en essence de ce type de procédés.
[0009] La mise en oeuvre de ces procédés nécessite des équipements coûteux en raison des pressions et températures élevées auxquelles ils doivent fonctionner.
[0010] De plus, ils sont consommateurs d'hydrogène, qui est un produit cher.
[0011] Des essences à très faible teneur en soufre peuvent aussi être produites au moyen d'un procédé connu pour réduire la quantité de soufre dans une coupe pétrolière, décrit dans la demande internationale de brevet N°WO 00/77124.
[0012] Ce procédé consiste à exécuter les opérations suivantes :

a) mettre en contact la coupe pétrolière comprenant des hydrocarbures et des composés soufrés avec une masse adsorbante sélective pour l'adsorption desdits composés soufrés, dans des conditions d'adsorption telles que soit assurée l'adsorption des composés soufrés sur la masse adsorbante, pour obtenir un effluent d'hydrocarbures désulfurés,
b) collecter ledit effluent d'hydrocarbures désulfurés,
c) désorber les composés sulfurés fixés sur la masse adsorbante, en mettant cette dernière en contact avec un désorbant, pour obtenir un effluent de désorption comprenant ledit désorbant et les composés soufrés,
d) traiter l'effluent de désorption pour éliminer les composés soufrés dudit effluent et collecter un désorbant désulfuré.

[0013] Cette dernière opération consiste généralement à hydrotraiter l'effluent de désorption dans un réacteur catalytique soit existant, soit à créer.
[0014] Dans les deux cas, il s'agit d'une opération coûteuse.
[0015] Si le désorbant est une coupe pétrolière à très faible teneur en soufre qui a été obtenue par hydrotraitement, cette coupe doit être hydrotraitée une deuxième fois.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0016] La présente invention a précisément pour objet de remédier à ces inconvénients et de fournir un procédé économique de production d'essence à basse teneur en soufre.
[0017] A cette fin, elle propose un procédé de réduction de la teneur en composés soufrés d'une coupe pétrolière ayant un point de distillation 95% inférieur à 150°C, caractérisé en ce que l'on effectue successivement les opérations suivantes :

a) mise en contact de la coupe pétrolière avec une masse adsorbante à une température comprise entre 20 et 60 °C et sous une pression absolue supérieure à 3.10^5 Pa, de manière à ce que la coupe pétrolière soit à l'état liquide, pour fixer sélectivement les composés soufrés sur la masse adsorbante et obtenir une coupe pétrolière désulfurée,
b) mise en contact de la masse adsorbante chargée en composés soufrés avec un gaz désorbant, à une température comprise entre 20 et 150°C, sous une pression absolue inférieure à 2.10^5 Pa, de manière à ce que les composés

soufrés soient à l'état gazeux, pour désorber les composés soufrés et obtenir un effluent gazeux comprenant les composés soufrés,

c) compression de l'effluent gazeux comprenant les composés soufrés, à une pression absolue comprise entre 2.10^5 Pa et 6.10^5 Pa, de manière à ramener en partie les composés soufrés à l'état liquide,

d) mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant dans des conditions qui permettent l'absorption des composés soufrés gazeux par l'hydrocarbure liquide, pour obtenir, d'une part, un flux gazeux ayant une faible teneur en composés soufrés et, d'autre part, un hydrocarbure liquide riche en composés soufrés.

[0018] Les opérations c) et d) peuvent avantageusement être réalisées simultanément.

[0019] Dans une forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'hydrocarbure liquide absorbant est une essence issue directement de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut.

[0020] Le gaz désorbant peut comporter au moins un gaz choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, l'azote, l'argon, le dioxyde de carbone et un hydrocarbure gazeux comportant 1 à 4 atomes de carbone.

[0021] Le procédé de l'invention comprend de préférence une opération additionnelle e) de recyclage du flux gazeux à faible teneur en composés soufrés obtenu par l'opération d) pour réaliser l'opération b).

[0022] Le procédé de l'invention peut aussi comporter une opération f) de mise en contact de la masse adsorbante avec un hydrocarbure liquide très faiblement chargé en composés soufrés à une pression absolue supérieure à 3.10^5 Pa et à une température comprise entre 20 et 60°C, pour améliorer la sélectivité d'adsorption composés soufrés par rapport aux hydrocarbures en particulier oléfiniques.

[0023] L'hydrocarbure liquide très faiblement chargé en composés soufrés de l'opération f) est avantageusement une partie de la coupe pétrolière désulfurée obtenue à l'issue de l'opération a).

[0024] L'hydrocarbure liquide utilisé dans l'opération f) est de préférence en hydrocarbure léger contenant moins de 1% d'oléfines et dont la teneur en soufre est inférieure à 5 ppm en poids.

[0025] Le procédé de l'invention peut avantageusement comporter aussi une opération préliminaire d'élimination de l'eau et des mercaptans de la coupe pétrolière à désulfurer.

[0026] La compression dans l'étape c) de l'effluent gazeux comprenant les composés soufrés peut être réalisée au moyen d'au moins un dispositif du type éjecteur-séparateur à fluide moteur liquide.

[0027] Le fluide moteur du dispositif du type éjecteur-séparateur peut être une essence issue directement de la distillation atmosphérique du pétrole brut.

[0028] De préférence, la mise en contact de l'étape d) de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant est réalisée dans le dispositif du type éjecteur-séparateur qui vient d'être mentionné.

[0029] L'opération de mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant peut aussi être réalisée dans une colonne d'absorption dédiée à cette opération.

[0030] Alternativement, cette opération de mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant peut être réalisée, d'une part, dans le dispositif précité du type éjecteur-séparateur et, d'autre part, dans une colonne d'absorption.

[0031] L'invention a aussi pour objet l'application du procédé de réduction de la teneur en composés soufrés à la désulfuration d'une coupe pétrolière ayant une teneur en oléfines supérieure à 20% en poids.

[0032] Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre avec des équipements qui n'ont pas à supporter des températures et pressions élevées, donc réalisables à des coûts nettement inférieurs aux coûts de réalisation des dispositifs pour la mise en oeuvre des procédés classiques d'hydrodésulfuration catalytique.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0033] L'invention sera mieux comprise à l'aide du dessin annexé, où la figure 1 représente schématiquement une unité de désulfuration d'une essence légère de craqueur catalytique, qui met en oeuvre le procédé de l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

[0034] D'une manière générale le procédé de l'invention a pour but de réduire la quantité de soufre dans une coupe pétrolière légère avec une perte d'octane très faible et de manière économique, puisqu'il consomme très peu d'hydrogène et qu'il évite des pertes en rendement en essence.

[0035] La figure 1 représente schématiquement une unité de traitement d'une essence légère de craqueur catalytique présentant un point de distillation à 95% inférieur à 150°C, mesuré selon la norme ASTM D86.

[0036] Cette essence légère riche en oléfines, qui constitue la charge de l'unité de traitement, arrive par la ligne 1 dans l'adsorbeur 3, au travers de la vanne 2d ouverte, puis traverse cet adsorbeur qui renferme une masse adsorbante 4 constituée de grains d'alumine ou de silice, les vannes 2a et 2c étant maintenues fermées.

[0037] Au cours de sa traversée de l'adsorbeur 3, l'essence légère est mise en contact avec les grains d'alumine ou de silice à une température comprise entre 20 et 60°C et sous une pression absolue supérieure à 3.10^5 Pa, par exemple $4,5.10^5$ Pa. Par un phénomène d'adsorption sélective, les composés soufrés contenus dans l'essence se fixent au moins partiellement à la surface des grains d'alumine ou de silice.

[0038] En sortie de l'adsorbeur 3, on obtient une essence légère à très faible teneur en soufre, qui est évacuée par la ligne 8 au travers de la vanne 7a ouverte, les vannes 7b et 7d étant fermées.

[0039] Lorsque la masse adsorbante 4 est saturée par les composés soufrés qu'elle a fixés, la charge à désulfurer est orientée par action sur les vannes 2a à 2d et 7a à 7d vers l'adsorbeur 5, qui contient lui aussi une masse adsorbante 6 sous la forme de grains d'alumine ou de silice.

[0040] Lorsque la masse adsorbante 6 est saturée, la charge à désulfurer est de nouveau orientée vers l'adsorbeur 3.

[0041] Pendant qu'un des adsorbeurs est traversé par la charge à désulfurer, l'autre fonctionne en désorption.

[0042] Le nombre d'adsorbeurs indiqués dans la figure 1 n'est qu'indicatif et, selon la nature de la charge traitée et la teneur en soufre recherchée en sortie de l'unité, on peut envisager d'avoir plus de deux adsorbeurs ou ensembles d'adsorbeurs fonctionnant alternativement en adsorption et désorption.

[0043] Pour désorber la masse adsorbante 6 contenue dans l'adsorbeur 5, de l'hydrogène arrivant par la conduite 12 est réchauffé par passage dans l'échangeur de chaleur 11, puis introduit dans l'adsorbeur 5 au travers de la vanne 7c ouverte, les vannes 7b et 7d étant fermées. Cet hydrogène chauffé traverse l'adsorbeur 5.

[0044] Au cours de cette traversée, il est mis en contact avec la masse 6 adsorbante chargée en composés soufrés, à une température comprise entre 20 et 150°C et sous une pression absolue inférieure à 2.10^5 Pa.

[0045] Dans ces conditions, la pression partielle des hydrocarbures soufrés adsorbés est suffisamment élevée pour que se produise la vaporisation et par conséquent la désorption de ces composés soufrés.

[0046] Ce phénomène de désorption est accentué par le courant d'hydrogène qui traverse l'adsorbeur 5.

[0047] L'hydrogène chaud en contact avec les grains d'alumine ou de silice se charge en composés soufrés pour former un effluent gazeux soufré, qui sort de l'adsorbeur 5 par la ligne 13 au travers de la vanne 2b ouverte, les vannes 2c et 2a étant fermées.

[0048] La basse pression dans l'adsorbeur 5 est obtenue au moyen d'un éjecteur 14 à alimentation liquide relié par la ligne 19 à une pompe 20 d'alimentation et un ballon séparateur 15.

[0049] Le liquide moteur de l'éjecteur 14 est une essence, soufrée ou non, qui présente des propriétés d'absorption des composés soufrés dans les conditions de fonctionnement de l'éjecteur 14 et du séparateur 15, par exemple de l'essence issue directement de la distillation d'un pétrole brut ou un naphta.

[0050] L'effluent gazeux chargé en composés soufrés sortant de l'adsorbeur 5 est aspiré par l'éjecteur 14 au travers de la ligne 13, puis mis en contact, dans la partie amont de l'éjecteur 14, avec le liquide moteur avec lequel il se mélange. L'effluent gazeux chargé en composés soufrés est ainsi comprimé et partiellement liquéfié dans la partie aval de l'éjecteur 14, puis séparé dans le séparateur 15 en une phase gazeuse et une phase liquide.

[0051] L'éjecteur 14 et le séparateur 15 permettent d'obtenir une pression absolue inférieure à 2.10^5 Pa dans l'adsorbeur 5, et une pression absolue du mélange constitué par le liquide moteur et l'effluent gazeux chargé des composés soufrés, comprise entre 2.10^5 Pa et 6.10^5 Pa dans la partie aval de l'éjecteur 14 et dans le séparateur 15.

[0052] Dans ces conditions de pression et de température, les composés soufrés contenus dans l'effluent gazeux soufré issu de l'adsorbeur 5 sont absorbés au moins en partie par le liquide moteur pour former une essence chargée en soufre, qui est soutirée partiellement en fond du séparateur 15 par la ligne 16.

[0053] Cette partie d'essence soutirée est refroidie par passage au travers de l'échangeur 17, puis recyclée à l'aspiration de la pompe 20.

[0054] Le surplus d'essence en fond du séparateur 15 est soutiré par la ligne 28.

[0055] Pour compenser ce dernier soutirage, un appoint en liquide moteur est réalisé en amont de la pompe 20 par la ligne 21, qui relie l'aspiration de la pompe 20 à ligne 22 d'arrivée d'essence, elle-même connectée à un réservoir d'essence, non représenté.

[0056] La phase gazeuse qui sort du séparateur 15 par la ligne 18 entre dans l'absorbeur 23, dans lequel elle est mise en contact avec un liquide absorbant, qui est la même essence que celle utilisée comme liquide moteur de l'éjecteur 14.

[0057] Pour cela, une rampe 25 d'arrosage placée à la partie supérieure de l'absorbeur 23 est reliée par la ligne 24 à la ligne 22 d'arrivée d'essence.

[0058] Les composés soufrés contenus dans la phase gazeuse issue du séparateur 15 sont absorbés par l'essence injectée à la partie supérieure de l'absorbeur 23.

[0059] Un flux de gaz à teneur très faible en composés soufrés est extrait en tête de l'absorbeur 23 et recyclé par la ligne 27 comme désorbant en amont de l'échangeur 11.

[0060] L'essence chargée en composés soufrés absorbés est soutirée par la ligne 26 en fond de l'absorbeur 23 et mélangée avec l'essence soutirée par la ligne 28 en fond du séparateur 15, pour former un flux d'hydrocarbures liquides comprenant les composés soufrés désorbés de la masse adsorbante 6.

[0061] Ce flux d'hydrocarbures liquides est ensuite traité de manière conventionnelle dans une unité d'hydrotraitement non représentée sur la figure 1.

[0062] Lorsque la désorption est terminée, l'adsorbeur 5 devient disponible pour fonctionner en adsorption en remplacement de l'adsorbeur 3, lequel peut alors fonctionner en désorption.

[0063] Le passage d'un fonctionnement à l'autre s'effectue par commutation des vannes 2a à 2d et 7a à 7d.

[0064] Avant de passer en mode désorption, l'adsorbeur saturé est préalablement vidé de son contenu liquide et dépressurisé.

[0065] Inversement, avant de passer en mode adsorption, l'adsorbeur régénéré est préalablement repressurisé au moyen d'un réseau gazeux disponible, par exemple un réseau d'hydrogène.

[0066] Pour parfaire la désorption, avant de faire fonctionner l'adsorbeur 5 en adsorption, on peut avantageusement mettre en contact la masse adsorbante 6 avec un hydrocarbure léger liquide contenant moins de 1% d'oléfines et ayant une teneur en soufre inférieure à 5 ppm en poids.

[0067] Pour améliorer la sélectivité d'adsorption des composés soufrés par la masse adsorbante par rapport aux hydrocarbures et en particulier aux oléfines, on peut aussi mettre en contact la masse adsorbante 6 avec la coupe pétrolière désulfurée obtenue au cours de l'opération a) du procédé de l'invention, dans des conditions de pression et de température assurant que cette coupe soit à l'état liquide, par exemple à la température de 30°C et sous une pression absolue de $3{,}5.10^5$ Pa.

[0068] Ces opérations complémentaires sont réalisées avec des moyens connus de l'homme du métier de l'invention, non représentés sur la figure 1.

[0069] Grâce au procédé de l'invention, il est possible de réduire la teneur en composés soufrés d'une coupe pétrolière légère à une très faible valeur, sans utiliser un hydrocarbure ne contenant pas de soufre. Sa mise en oeuvre ne nécessite donc pas de capacités d'hydrotraitement supplémentaires coûteuses.

[0070] Un autre avantage du procédé de l'invention tient au fait qu'il n'y a pas d'hydrogénation des oléfines contenues dans la coupe pétrolière traitée et donc pas de perte d'octane, comme avec les procédés d'hydrodésulfuration connus.

[0071] Le procédé de l'invention présente aussi l'avantage d'être faible consommateur d'énergie et d'utiliser des flux disponibles dans les raffineries de pétrole, ce qui rend son exploitation économique.

[0072] On notera que la mise en contact de l'effluent gazeux comprimé issu de l'adsorbeur 5 avec un hydrocarbure liquide absorbant est réalisée, d'une part, dans l'éjecteur 14 et le séparateur 15 et, d'autre part, dans l'absorbeur 23.

[0073] Suivant le taux plus ou moins élevé de désulfuration recherché pour l'essence légère traitée, l'alumine ou la silice doit être plus ou moins bien régénérée. Si on recherche un taux de désulfuration peu élevé, on peut utiliser de l'hydrogène ayant une teneur relativement élevée en composés soufrés pour régénérer l'alumine ou la silice. Dans ce cas, le contact entre l'effluent gazeux chargé en composés soufrés sortant de l'adsorbeur 5 et l'hydrocarbure absorbant également utilisé comme liquide moteur dans le dispositif éjecteur-séparateur est suffisant, le passage de l'effluent gazeux dans l'absorbeur 23 n'étant alors pas nécessaire, ce qui rend le procédé de l'invention encore plus économique.

[0074] Pour augmenter le contact de l'effluent gazeux comprimé issu de l'adsorbeur 5 avec l'hydrocarbure liquide absorbant, on peut monter en série plusieurs dispositifs éjecteurs-séparateurs.

[0075] Les Exemples qui suivent et qui n'ont pas de caractère limitatif illustrent des applications du procédé conforme à l'invention à diverses coupes pétrolières.

EXEMPLE 1

[0076]

1.1 Caractéristiques de la coupe pétrolière traitée :

Nature des composants	Teneur
Paraffines	31,95 % en poids
Oléfines	61,34 % en poids
Naphtènes	3,70 % en poids
Aromatiques	2,56 % en poids
Soufre (mercaptans et thiophènes)	448 ppm en poids

1.2 Conditions opératoires d'adsorption :

- Masse adsorbante :

- Nature : alumine activée à 450 °C sous courant d'hydrogène,
- surface spécifique : 220 m^2/g,
- type CK-300, fabriquée par la Société Ketjen.

- Conditions de pression et température :

  - Pression : 5.10^5 Pa absolus,
  - Température ambiante (environ 20 °C).

- Vitesse spatiale dans l'adsorbeur :

  - pph = environ $1h^{-1}$,
  - wh = environ 1 h^{-1}.
    pph représente le poids d'essence légère qui est mise en contact avec un certain poids de masse adsorbante et par unité de temps.
    vvh représente le volume d'essence légère qui est mise en contact avec la masse adsorbante de l'adsorbeur par unité de volume de cette masse adsorbante.

- Temps de mise en contact : 100 minutes.
  Ce temps représente le temps pendant lequel l'essence traitée avec la masse adsorbante de l'adsorbeur assure une teneur résiduelle en composés soufrés inférieure à 110 ppm en poids.
- Capacité de rétention des composés soufrés mesurée sur une durée d'adsorption de 6 heures : 1,35 g de composés soufrés par kg de masse adsorbante.

1.3 Caractéristiques de l'essence désulfurée produite :

- Teneur en composés soufrés : 110 ppm en poids,
- Teneur en oléfines: environ 61 % en poids.

1.4 Conditions de désorption :

Courant d'hydrogène pendant 2 heures, à une température de 60°C, sous une pression absolue de $0,1.10^5$ Pa.

1.5 Liquide moteur de l'éjecteur et liquide absorbeur :

Essence issue directement de la distillation d'un pétrole brut.

EXEMPLE 2

[0077]

1.1 Caractéristiques de la coupe pétrolière traitée :

Nature des composants	Teneur
Paraffines	31,95 % en poids
Oléfines	61,34 % en poids
Naphtènes	3,70 % en poids
Aromatiques	2,56 % en poids
Soufre (thiophènes)	184 ppm en poids

1.2 Conditions opératoires d'adsorption :

- Masse adsorbante :

- Nature : alumine activée à 450 °C sous courant d'hydrogène,
- surface spécifique : 220 m^2/g
- type CK-300, fabriquée par la Société Ketjen

- Conditions de pression et température :

  - Pression : 5.10^5 Pa absolus,
  - Température ambiante (environ 20 °C).

- Vitesse spatiale dans l'adsorbeur :

  - pph = environ $1h^{-1}$,
  - vvh = environ 1 h^{-1}.
    pph représente le poids d'essence légère qui est mise en contact avec un certain poids de masse adsorbante et par unité de temps.
    vvh représente le volume d'essence légère qui est mise en contact avec la masse adsorbante par unité de volume de cette masse adsorbante.

- Temps de mise en contact : 100 minutes.
  Ce temps représente le temps pendant lequel l'essence traitée avec la masse adsorbante de l'adsorbeur assure une teneur résiduelle en composés soufrés inférieure à 30 ppm en poids.
- Capacité de rétention des composés soufrés mesurée sur une durée d'adsorption de 6 heures : 0,15 g de composés soufrés par kg de masse adsorbante.

1.3 Caractéristiques de l'essence désulfurée produite :

- Teneur en composés soufrés: 30 ppm en poids,
- Teneur en oléfines : environ 61 % en poids.

1.4 Conditions de désorption :

Courant d'hydrogène pendant 2 heures, à une température de 60°C, sous une pression absolue de $0,1.10^5$ Pa.

1.5 Liquide moteur de l'éjecteur et liquide absorbeur :

Essence issue directement de la distillation d'un pétrole brut.

EXEMPLE 3

[0078]

1.1 Caractéristiques de la coupe pétrolière traitée :

Nature des composants	Teneur
Paraffines	31,95 % en poids
Oléfines	61,34 % en poids
Naphtènes	3,70 % en poids
Aromatiques	2,56 % en poids
Soufre (thiophènes)	184 ppm en poids

1.2 Conditions opératoires d'adsorption :

- Masse adsorbante :

  - Nature : silice activée à 150 °C sous courant d'hydrogène,
  - surface spécifique : 600 m^2/g.

- Conditions de pression et température :

  - Pression : 5.10^5 Pa absolus,
  - Température : ambiante environ 20 °C.

- Vitesse spatiale dans l'adsorbeur :

  - pph = environ $1h^{-1}$,
  - vvh = environ 1 h^{-1}.

  pph représente le poids d'essence légère qui est mise en contact avec un certain poids de masse adsorbante et par unité de temps.
  vvh représente le volume d'essence légère qui est mise en contact avec la masse adsorbante par unité de volume de cette masse adsorbante.

- Temps de mise en contact : 100 minutes.
  Ce temps représente le temps pendant lequel l'essence traitée avec la masse adsorbante de l'adsorbeur assure une teneur résiduelle en composés soufrés inférieure à 20 ppm en poids.
- Capacité de rétention des composés soufrés mesurée sur une durée d'adsorption de 6 heures : 0,25 g de composés soufrés par kg de masse adsorbante.

1.3 Caractéristiques de l'essence désulfurée produite :

- Teneur en composés soufrés: 20 ppm en poids,
- Teneur en oléimes : environ 55 % en poids.

1.4 Conditions de désorption :

Courant d'hydrogène pendant 2 heures, à une température de 60°C, sous une pression absolue de $0,1.10^5$ Pa.

1.5 Liquide moteur de l'éjecteur et liquide absorbeur :

Essence issue directement de la distillation d'un pétrole brut.

TABLEAUX RECAPITULATIFS

	Teneur en composés soufrés (ppm en poids)	
	Essence légère à désulfurer	Essence désulfurée produite
Exemple 1	448	110
Exemple 2	184	30
Exemple 3	184	20

	Teneur en oléfines (% en poids)	
	Essence légère à désulfurer	Essence désulfurée produite
Exemple 1	61,34	61

Suite de tableau

	Teneur en oléfines (% en poids)	
	Essence légère à désulfurer	Essence désulfurée produite
Exemple 2	61,34	61
Exemple 3	61,34	55

[0079] Les résultats consignés dans ces tableaux récapitulatifs montrent bien l'efficacité du procédé de l'invention pour réduire la teneur en composés sulfurés d'une essence légère, sans diminuer sensiblement la teneur en oléfines et par conséquent avec une perte faible en indice d'octane.

Revendications

1. Procédé de réduction de la teneur en composés soufrés d'une coupe pétrolière ayant un point de distillation 95% inférieur à 150°C **caractérisé en ce que** l'on effectue successivement les opérations suivantes :

   a) mise en contact de la coupe pétrolière avec une masse adsorbante à une température comprise entre 20 et 60 °C et sous une pression absolue supérieure à 3.10^5 Pa, de manière à ce que la coupe pétrolière soit à l'état liquide, pour fixer sélectivement les composés soufrés sur la masse adsorbante et obtenir une coupe pétrolière désulfurée,
   b) mise en contact de la masse adsorbante chargée en composés soufrés avec un gaz désorbant, à une température comprise entre 20 et 150°C, sous une pression absolue inférieure à 2.10^5 Pa, de manière à ce que les composés soufrés soient à l'état gazeux, pour désorber les composés soufrés et obtenir un effluent gazeux comprenant les composés soufrés,
   c) compression de l'effluent gazeux comprenant les composés soufrés, à une pression absolue comprise entre 2.10^5 Pa et 6.10^5 Pa, de manière à ramener en partie les composés soufrés à l'état liquide,
   d) mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant dans des conditions qui permettent l'absorption des composés soufrés gazeux par l'hydrocarbure liquide et obtenir, d'une part, un flux gazeux ayant une faible teneur en composés soufrés et, d'autre part, un hydrocarbure liquide riche en composés soufrés.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les opérations c) et d) sont réalisées simultanément.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'hydrocarbure liquide absorbant est une essence issue directement de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le gaz désorbant comporte au moins un gaz choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, l'azote, l'argon, le dioxyde de carbone et un hydrocarbure gazeux comportant 1 à 4 atomes de carbone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**il comprend en outre une opération e) de recyclage du flux gazeux à faible teneur en composés soufrés obtenu par l'opération d) pour réaliser l'opération b).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**il comprend en outre une opération f) de mise en contact de la masse adsorbante avec un hydrocarbure liquide très faiblement chargé en composés soufrés, à une pression absolue supérieure à 3.10^5 Pa et une température comprise entre 20 et 60°C, pour améliorer la sélectivité d'adsorption des composés soufrés par rapport aux hydrocarbures en particulier oléfiniques.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'hydrocarbure liquide très faiblement chargé en composés soufrés est une partie de la coupe pétrolière désulfurée obtenue à l'issue de l'opération a).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, **caractérisé en ce** l'hydrocarbure liquide utilisé dans l'opération f) est un hydrocarbure léger contenant moins de 1% d'oléfines et dont la teneur en soufre est inférieure à 5 ppm en poids, pour parfaire la désorption réalisée au cours de l'opération b).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**il comporte une opération préliminaire d'élimination de l'eau et des mercaptans de la coupe pétrolière à désulfurer.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que**, dans l'étape c), la compression de l'effluent gazeux comprenant les composés soufrés est réalisée au moyen d'au moins un dispositif du type éjecteur-séparateur à fluide moteur liquide.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le fluide moteur du dispositif du type éjecteur-séparateur est une essence issue directement de la distillation atmosphérique du pétrole brut.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'opération de l'étape d) de mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant est réalisée dans le dispositif du type éjecteur-séparateur.

13. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'opération de l'étape d) de mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant est réalisée dans une colonne d'absorption dédiée à cette opération.

14. Procédé selon une quelconque des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'opération de l'étape d) de mise en contact de l'effluent gazeux comprimé avec un hydrocarbure liquide absorbant est réalisée, d'une part, dans le dispositif du type éjecteur-séparateur et, d'autre part, dans une colonne d'absorption.

15. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 à la désulfuration d'une coupe pétrolière ayant une teneur en oléfines supérieure à 20% en poids.

Claims

1. A process for reducing the content of sulfurous compounds in a petroleum cut having a 95% distillation point of below 150°C, **characterised in that** the following operations are performed in succession:

   a) bringing the petroleum cut into contact with an adsorbent composition at a temperature of between 20 and 60°C and under an absolute pressure higher than $3 \cdot 10^5$ Pa, in such a way that the petroleum cut is in the liquid state, in order to fix selectively the sulfurous compounds on the adsorbent composition and obtain a desulfurised petroleum cut,
   b) bringing the adsorbent composition loaded with sulfurous compounds into contact with a desorbing gas, at a temperature of between 20 and 150°C, under an absolute pressure lower than $2 \cdot 10^5$ Pa, in such a way that the sulfurous compounds are in the gaseous state, to desorb the sulfurous compounds and obtain a gaseous effluent comprising the sulfurous compounds,
   c) compression of the gaseous effluent comprising the sulfurous compounds, at an absolute pressure of between $2 \cdot 10^5$ Pa and $6 \cdot 10^5$ Pa, in such a way as to bring the sulfurous compounds in part into the liquid state,
   d) bringing the compressed gaseous effluent into contact with an absorbent liquid hydrocarbon under conditions which allow absorption of the gaseous sulfurous compounds by the liquid hydrocarbon and the obtainment, on the one hand, of a gaseous flow having a low sulfurous compound content and, on the other hand, of a liquid hydrocarbon rich in sulfurous compounds.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** operations c) and d) are performed simultaneously.

3. A process according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the absorbent liquid hydrocarbon is a petrol stemming directly from atmospheric distillation of a crude oil.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the desorbing gas comprises at least one gas selected from the group consisting of hydrogen, nitrogen, argon, carbon dioxide and a gaseous hydrocarbon comprising 1 to 4 carbon atoms.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** it further comprises an operation e) involving recycling of the gaseous flow with a low content of sulfurous compounds obtained by operation d) to perform operation (b).

6. A process according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** it further comprises an operation f) for bringing the adsorbent composition into contact with a liquid hydrocarbon with a low content of sulfurous compounds, at an absolute pressure higher than $3 \cdot 10^5$ Pa and a temperature of between 20 and 60°C, to improve the adsorption selectivity of the sulfurous compounds relative to the hydrocarbons, in particular olefinic hydrocarbons.

7. A process according to claim 6, **characterised in that** the liquid hydrocarbon with a very low content of sulfurous compounds is part of the desulfurised petroleum cut obtained at the end of operation a).

8. A process according to either one of claims 6 and 7, **characterised in that** the liquid hydrocarbon used in operation f) is a light hydrocarbon containing less than 1% olefins and whose sulfur content is less than 5 ppm by weight, to improve the desorption performed during operation b).

9. A process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** it comprises a preliminary operation involving eliminating the water and mercaptans from the petroleum cut to be desulfurised.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that**, in step c), compression of the gaseous effluent comprising the sulfurous compounds is performed by means of at least one device of the ejector-separator type with liquid working fluid.

11. A process according to claim 10, **characterised in that** the working fluid of the ejector-separator type device is a petrol stemming directly from atmospheric distillation of crude oil.

12. A process according to claim 10 or claim 11, **characterised in that** the operation in step d) involving bringing the compressed gaseous effluent into contact with an absorbent liquid hydrocarbon is performed in the device of the ejector-separator type.

13. A process according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the operation in step d) involving bringing the compressed gaseous effluent into contact with an absorbent liquid hydrocarbon is performed in an absorption column dedicated to this operation.

14. A process according to either one of claims 10 or 11, **characterised in that** the operation in step d) involving bringing the compressed gaseous effluent into contact with an absorbent liquid hydrocarbon is performed, on the one hand, in the device of the ejector-separator type and, on the other hand, in an absorption column.

15. Use of the process according to any one of claims 1 to 14 in desulfurisation of a petroleum cut having an olefin content higher than 20% by weight.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung des Gehalts an Schwefelverbindungen in einem Petroleumschnitt mit einem Destillationspunkt von 95% unterhalb 150°C, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nacheinander die folgenden Operationen durchführt:

   a) Kontaktieren des Petroleumschnitts mit einem Adsorptionsmittel bei einer Temperatur zwischen 20 und 60°C und einem Absolutdruck von mehr als $3 \cdot 10^5$ Pa, derart, dass der Petroleumschnitt sich im flüssigen Zustand befindet, um die Schwefelverbindungen selektiv auf dem Adsorptionsmittel zu fixieren und um einen entschwefelten Petroleumschnitt zu erhalten,
   b) Kontaktieren des mit den Schwefelverbindungen beladenen Adsorptionsmittels mit einem desorbierenden Gas bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C unter einem Absolutdruck von weniger als $2 \cdot 10^5$ Pa, derart, dass die Schwefelverbindungen sich in gasförmigem Zustand befinden, um diese Schwefelverbindungen zu desorbieren und um einen gasförmigen Abstrom zu erhalten, der diese Schwefelverbindungen enthält,
   c) Komprimieren dieses gasförmigen Abstroms, der die Schwefelverbindungen enthält, auf einen Absolutdruck zwischen $2 \cdot 10^5$ Pa und $6 \cdot 10^5$ Pa, um die Schwefelverbindungen teilweise im flüssigen Zustand zu halten,
   d) Kontaktieren des gasförmigen Abstroms mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Absorptionsmittel unter Bedingungen, die die Absorption der gasförmigen Schwefelverbindungen durch den flüssigen Kohlenwasserstoff ermöglichen, und um einerseits einen Gasstrom mit einem geringen Gehalt an Schwefelverbindungen und andererseits einen mit den Schwefelverbindungen angereicherten flüssigen Kohlenwasserstoff zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Operationen c) und d) gleichzeitig durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Kohlenwasserstoff-Absorptionsmittel ein Benzin darstellt, das direkt bei der atmosphärischen Destillation von Rohpetroleum erhalten wurde.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das desorbierende Gas mindestens ein Gas, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Kohlendioxid und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auch eine Operation e) des Zurückleitens des Gasstromes mit einem geringen Gehalt an Schwefelverbindungen umfasst, der bei der Operation d) zur Realisierung der Operation b) erhalten wurde.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auch eine Operation f) des Kontaktierens des Adsorptionsmittels mit einem sehr schwach mit Schwefelverbindungen beladenen flüssigen Kohlenwasserstoff bei einem Absolutdruck von mehr als $3 \cdot 10^5$ Pa und einer Temperatur zwischen 20 und 60°C umfasst, um die Selektivität der Adsorption der Schwefelverbindungen im Verhältnis zu den Kohlenwasserstoffen, insbesondere den olefinischen, zu verbessern.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sehr schwach mit den Schwefelverbindungen beladene flüssige Kohlenwasserstoff einen Teil des nach der Operation a) erhaltenen entschwefelten Petroleumschnitts darstellt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der bei der Operation f) verwendete flüssige Kohlenwasserstoff ein leichter Kohlenwasserstoff ist, der mindestens 1% Olefine enthält, und dessen Schwefelgehalt weniger als 5 Gew.-ppm beträgt, um die während der Operation b) erfolgte Desorption zu vervollständigen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine vorgeschaltete Operation der Entfernung von Wasser und Mercaptanen aus dem zu entschwefelnden Petroleumschnitt umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Stufe c) die Kompression des die Schwefelverbindungen enthaltenden gasförmigen Abstromes mit Hilfe einer Vorrichtung vom Typ Ejektor-Separator mit flüssigem Motor-Fluid erfolgt.

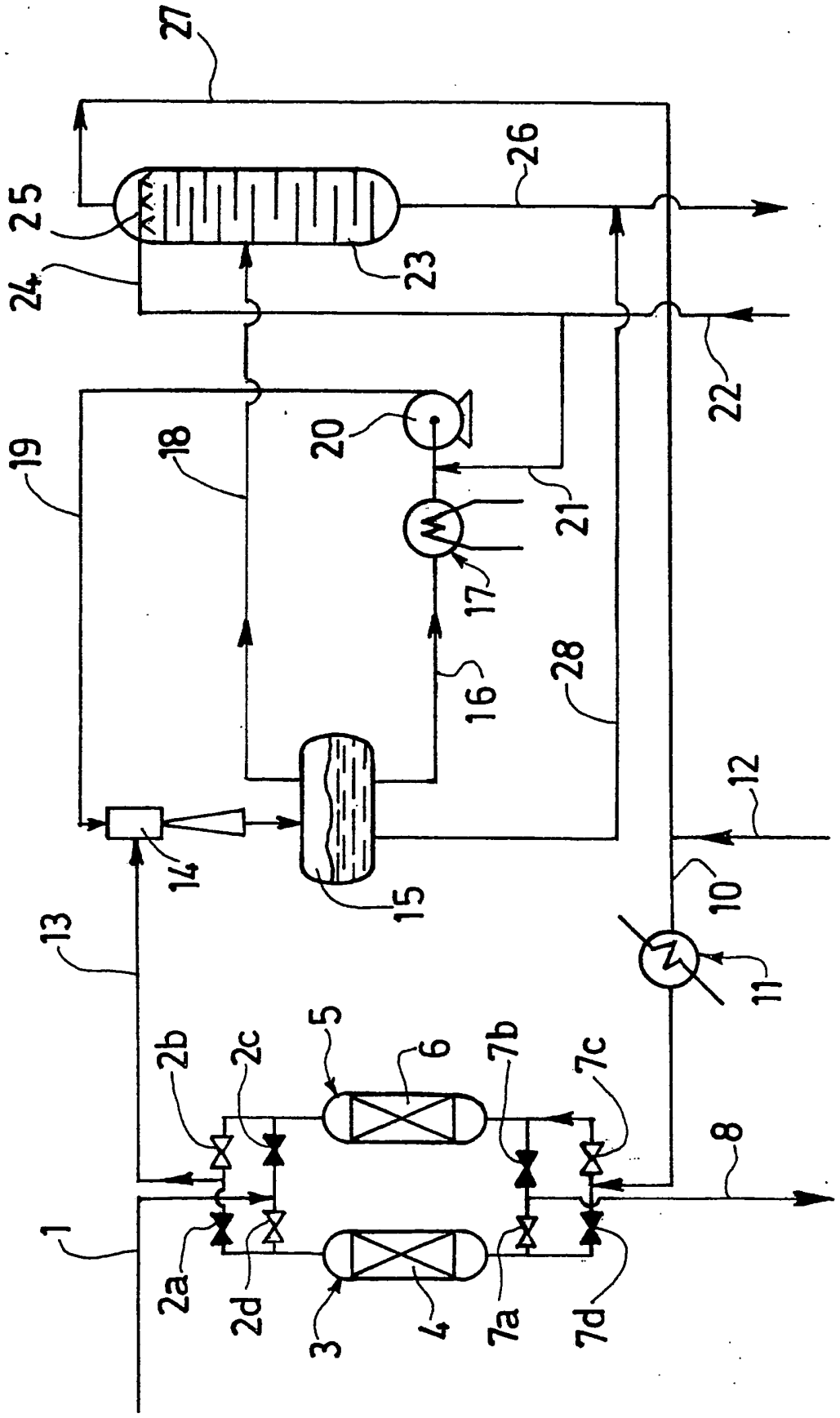
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Motor-Fluid der Vorrichtung vom Typ Ejektor-Separator ein Benzin darstellt, das direkt bei der atmosphärischen Destillation von Rohpetroleum erhalten wurde.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Operation auf der Stufe d) des Kontaktierens des gasförmigen Abstromes, der mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Absorbens komprimiert wurde, in der Vorrichtung vom Typ Ejektor-Separator durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Operation auf der Stufe d) des Kontaktierens des Abstromes, der mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Absorbens komprimiert wurde, in einer für diesen Zweck vorgesehenen Absorptionskolonne durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Operation auf der Stufe d) des Kontaktierens des gasförmigen Abstromes, der mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Absorbens komprimiert wurde, einerseits in der Vorrichtung vom Typ Ejektor-Separator und andererseits in einer Absorptionskolonne durchgeführt wird.

15. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Entschwefelung eines Petroleumschnitts mit einem Gehalt an Olefinen von mehr als 20 Gew.-%.


27
26
25
24
23
22
19
18
20
21
17
16
28
12
14
15
10
13
11
5
6
2b
2c
7b
7c
8
1
2a
2d
3
4
7a
7d