

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18302

(54) Procédé de désulfuration d'un combustible contenant du soufre, au moyen d'une solution alcoolique d'un hydrogénosulfure de métal alcalin.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 29/10.

(22) Date de dépôt..... 21 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 1^{er} octobre 1979, n° 80.213.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : SWANSON Rollan, résidant aux EUA.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Simonnot,
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne, d'une manière générale, un procédé à basse température pour la désulfuration de divers combustibles et résidus contenant du soufre.

L'enlèvement du soufre et des composés du soufre dans le pétrole brut et les fractions et résidus de distillation du pétrole présente depuis longtemps un grand intérêt dans l'industrie pétrolière. Pour la plupart des produits de distillation à bas point d'ébullition comme l'essence, le combustible pour moteur Diesel et les huiles combustibles de distillation, on a mis au point des spécifications qui précisent la quantité maximale de soufre pouvant rester dans le produit; en conséquence, un effort considérable a été fait pour développer des procédés d'enlèvement du soufre dans lesdits produits de distillation.

Les procédés de désulfuration appliqués aux composés du soufre contenus dans le pétrole peuvent être classés selon divers systèmes, mais une méthode convenable consiste à les classer comme suit : procédés de traitement et d'extraction, procédés thermiques et de contact avec un catalyseur, et procédés d'hydrogénodésulfuration. Ces procédés sont généralement caractérisés par l'utilisation de températures et/ou pressions élevées.

La désulfuration des combustibles contenant du soufre, comme le pétrole brut ou les résidus pétroliers, conformément à l'invention, s'effectue comme suit :

1. On prépare une solution d'hydrogénosulfure de sodium ou, de préférence, de potassium (ou de mélanges de sulfures de métaux alcalins ou d'hydrogénosulfures de métaux alcalins) dans des alcanols (en C_1 à C_5), dans un intervalle de concentration allant de 1% jusqu'à la saturation.

2. A des températures et pressions allant des valeurs ambiantes jusqu'à la température critique de l'alcool particulier utilisé, la solution d'hydrogénosulfure de métal alcalin dans l'alcool est mis en contact intime avec le pétrole brut ou résidu pétrolier.

3. En fonction de la température utilisée dans le procédé, l'alcanol est séparé soit par distillation pendant la désulfuration soit par addition d'eau (environ 10% d'eau par rapport au volume de solution alcanolique et pas plus de la moitié d'eau par rapport à la solution alcanolique). Les corps destinés à réagir dans le procédé de l'invention sont les hydrogénosulfures de métaux alcalins, les sulfures de métaux alcalins et les polysulfures de métaux alcalins. Les corps réactionnels préférés sont l'hydrogénosulfure de potassium et les sulfures de potassium de plus faible teneur en soufre. Les monosulfures de sodium et de potassium ne sont pas très solubles dans l'éthanol, mais le sont davantage dans le méthanol. L'absence d'une bonne solubilité rend l'utilisation des sulfures de sodium ou de potassium moins souhaitable, en tant que corps à faire réagir selon l'invention, que les hydrogénosulfures de ces métaux.

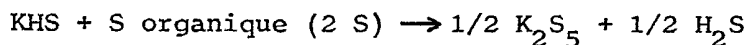
Les hydrogénosulfures des métaux alcalins sont solubles dans les alcanols, en particulier dans les alcanols inférieurs comme le méthanol et l'éthanol. La solubilité décroît lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'alcanol croît et il est plus difficile de séparer les alcanols supérieurs des pétroles bruts et résidus pétroliers. Les solvants utilisables sont le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol et le 1-butanol. L'éthanol et le méthanol constituent les solvants préférés.

La concentration de l'hydrogénosulfure de potassium dans le méthanol est comprise entre 0,3 g et 0,5 g par millilitre de méthanol. Dans l'éthanol, la concentration en hydrogénosulfure de potassium est d'environ 0,24 g/ml de solution (c'est-à-dire que chaque millilitre de solution contient 0,24 g de KHS).

La quantité minimale d'hydrogénosulfure de métal alcalin à utiliser est fonction de la teneur en soufre du pétrole brut ou résidu pétrolier à désulfurer. Cette quantité minimale est calculée comme suit :

la quantité de soufre, exprimée en grammes, est divisée par 64 (poids de 2 S) et multipliée par le poids moléculaire de KHS (72) divisé par le nombre de grammes de KHS par millilitre de solution; on obtient ainsi le volume
5 minimal de réactif à utiliser. Dans le cas de l'hydrogénosulfure de sodium, on divise la quantité de soufre, en grammes, par 48 et on multiplie par le poids moléculaire de Na HS (56) divisé par le nombre de grammes de NaHS par millilitre de solution; on obtient ainsi le volume minimal
10 de solution de NaHS dans l'alcanol qui est à utiliser.

En d'autres termes, comme les réactions de base sont les suivantes :



15 $\text{NaHS} + \text{S organique (1,5 S)} \rightarrow 1/2 \text{Na}_2\text{S}_4 + 1/2 \text{H}_2\text{S}$
on calcule le volume de la solution alcanolique précitée à utiliser en divisant le nombre de moles de soufre présentes dans le combustible par 2, lorsque le métal alcalin de l'hydrogénosulfure est le potassium, et en multipliant le
20 nombre obtenu par le poids moléculaire de l'hydrogénosulfure de potassium divisé par le nombre de grammes d'hydrogénosulfure de potassium par millilitre de la solution dans l'alcanol; lorsque le sodium est le métal alcalin de l'hydrogénosulfure, on calcule le volume de la solution
25 alcanolique précitée à utiliser en divisant le nombre de moles de soufre présentes dans le combustible par 1,5, et en multipliant le nombre obtenu par le poids moléculaire de l'hydrogénosulfure de sodium divisé par le nombre de grammes d'hydrogénosulfure de sodium par millilitre de la
30 solution dans l'alcanol.

Avec l'hydrogénosulfure de potassium, il est souhaitable que la teneur en eau de la solution de KHS dans l'alcanol soit inférieure à celle de KHS, $1/2 \text{H}_2\text{O}$ afin de conserver KHS sans décomposition en H_2S et KOH. Un peu de
35 décomposition se produit et donne K_2S , puisque KOH provenant

de cette décomposition réagit avec le KHS non décomposé pour former $K_2S + H_2O$. L'hydrogénosulfure de sodium est moins sujet à cette décomposition. Cependant, la présence d'eau dans le système diminue l'aptitude de l'alcanol à pénétrer dans le pétrole brut ou le résidu pétrolier et à apporter le corps devant réagir dans les zones dudit pétrole brut ou résidu pétrolier qui contiennent le soufre.

Le H_2S formé par la réaction, à la fois par la décomposition de l'hydrogénosulfure et par la réaction de formation du polysulfure, est utilisé pour former, à l'aide de KOH ou NaOH, de nouvelles quantités de corps pouvant réagir.

Pour accroître le pouvoir désulfurant ce de corps et exclure la formation de molécules d'hydrocarbures plus lourds, il est souhaitable de conduire la désulfuration sous atmosphère d'hydrogène, à la pression atmosphérique ou à des pressions légèrement supérieures à celle-ci. La pression du système est déterminée par les températures utilisées.

Si de l'eau est présente dans le pétrole brut, dans le résidu pétrolier ou dans le corps devant réagir, en une quantité supérieure à celle de l'hémi-hydrate de KHS, une agitation vigoureuse est nécessaire pour désulfurer le pétrole brut ou le résidu en raison de la faible pénétration de l'alcanol, contenant le corps devant réagir, dans ledit pétrole brut ou résidu pétrolier.

Recyclage du corps devant réagir

Les polysulfures de potassium sont suffisamment hydrolysés en KOH et KHS pour former de l'hydrogénosulfure de potassium. L'hydrogénosulfure de potassium ne prélève pas de soufre en solution aqueuse, et le soufre en excès par rapport au soufre de l'ion hydrogénosulfure est libéré sous forme de soufre élémentaire lorsque la solution est en-dessous de $12,8^{\circ}C-13^{\circ}C$, dans un système fermé. Ce soufre élémentaire est séparé par un processus de séparation liquide-solide. L'eau est éliminée et l'hydrogénosulfure de potassium solide est dissous dans l'alcanol pour reconstituer le

corps devant réagir selon le procédé.

Les solutions aqueuses de tétrasulfure de sodium peuvent être décomposées en sulfure de sodium et en soufre élémentaire par ébullition sous une atmosphère ne contenant
5 ni oxygène ni gaz carbonique. Le sulfure d'hydrogène libéré par la réaction de désulfuration est utilisé notamment sous pression pour former de l'hydrosulfure de potassium ou de sodium par réaction avec l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de sodium ou avec les sulfures de ces métaux, en solution aqueuse dont la température excède 13°C.
10

L'invention est illustrée, à titre non limitatif, par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

On agite bien, à l'aide de secousses, 100 ml de
15 pétrole brut à 3,9% de soufre et 50 ml d'une solution à 11%, dans l'éthanol absolu, d'un mélange contenant 80% de KHS pour 20% de K_2S et ce, à 28°C, sous pression atmosphérique, pendant une minute; on arrête l'agitation et on refroidit brusquement le mélange à 3°C. Le pétrole brut forme alors
20 une masse lourde au fond de la solution dans l'alcanol. On effectue ensuite une séparation liquide-liquide.

EXEMPLE 2

On traite du pétrole brut à 3,9% de soufre avec du KHS presque pur en utilisant le même volume et les mêmes
25 conditions que dans l'exemple 1; on effectue trois traitements avec la même quantité de corps devant réagir (50 ml). La teneur en soufre résiduel des trois portions de pétrole brut réunies, déterminée par analyse infrarouge, est de 1,6%.

EXEMPLE 3

30 On mélange 50 ml d'une solution à 10% d'hydrogénosulfure de sodium dans un alcanol avec du pétrole brut à 3,9% de soufre, pendant une minute. On refroidit brusquement le mélange à 3°C. Le pétrole brut séparé présente une teneur en soufre de 0,9%. Cette valeur de 0,9% est la moyenne de trois
35 traitements de désulfuration utilisant la même solution d'hydrogénosulfure de sodium dans l'alcanol.

EXEMPLE 4

On dissout de l'hydrogénosulfure de potassium dans du méthanol et le mélange méthanol-eau formé lors de la dissolution de l'hydrogénosulfure de potassium est éliminé sous
5 pression réduite (1,3 KPa, sans chauffage). La pression partielle de l'eau permet son élimination, conjointement au méthanol, jusqu'à un degré acceptable.

On prépare une solution, dans du méthanol frais, contenant 0,37 g d'hydrogénosulfure de potassium par millilitre. On traite 200 g de pétrole brut léger d'Arabie, contenant 1,8% de soufre (3,6 g de soufre par 200 g) par 12 ml de
10 cette solution. On laisse la solution au repos pendant cinq jours, une autre solution identique pendant dix jours et une troisième solution identique pendant trente jours, dans des
15 flacons fermés par des bouchons de verre, en imprimant de temps en temps un mouvement tourbillonnaire au contenu. On ne chauffe pas ces solutions et on ne les met pas sous atmosphère d'hydrogène.

Au bout des durées précitées, chacun des échantillons est traité par 1,5 ml d'eau distillée et est soumis à
20 une bonne agitation. Les échantillons sont centrifugés à 9000 tours/min pendant vingt minutes. On récupère le méthanol à la fois sur le dessus et au fond du mélange. Ce processus de lavage à l'eau est répété encore deux fois. La couche
25 supérieure de méthanol est séparée par décantation puis enlevée à l'aide d'une serviette de papier, tandis que la couche inférieure de méthanol-eau-corps destiné à réagir est retirée à l'aide d'une pipette du tube de la centrifugeuse.

L'analyse de l'échantillon laissé au repos pendant
30 cinq jours donne une teneur en soufre de 1,3%, celle de l'échantillon laissé au repos pendant dix jours donne une teneur en soufre de 1,03%, tandis que l'analyse du soufre de l'échantillon laissé au repos pendant trente jours donne une valeur de 0,89%.

EXEMPLE 5

On répète l'essai avec l'échantillon laissé au repos pendant trente jours, en utilisant du KHS débarrassé de presque toute son eau; la teneur en soufre donnée par l'analyse est
5 alors de 0,135%.

EXEMPLE 6

Un résidu de pétrole israélien ayant été soumis à une viscoréduction et contenant 3,4% de soufre, est traité par une solution éthanolique de KHS contenant 0,24 g de
10 KHS/ml. On utilise 30 ml de ce corps devant réagir. Ce résidu présente une densité de 1,026.

Le résidu est placé dans une ampoule à décanter chauffée par un ruban chauffant associé à un thermostat et agitée par un agitateur suspendu, à travers un manchon en
15 verre rodé, pour maintenir le système relativement à l'abri de l'oxygène atmosphérique. Le mélange est chauffé à 110°C et l'éthanol est distillé après passage dans la tubulure de compensation de pression de l'ampoule à décanter et est recueilli dans un ballon de condensation. Ce ballon est muni
20 d'un condenseur vertical, refroidi par de l'eau, pour garantir le retour à l'état liquide de l'éthanol qui s'est échappé et sa retombée dans le ballon de condensation.

Lorsque l'éthanol a bien été distillé, la solution est refroidie en dessous de 100°C et 6 ml d'eau sont alors
25 ajoutés. On agite à nouveau pendant trois minutes. On arrête l'agitation et l'on recueille, dans le fond de l'ampoule à décanter, une solution contenant l'hydrogénosulfure-polysulfure de potassium destiné à réagir. Cette solution est séparée à l'aide du robinet d'arrêt situé au fond de l'ampoule à décan-
30 ter. Le résidu pétrolier est ensuite recueilli et porté deux fois à l'ébullition avec de l'eau.

Le résidu pétrolier est séparé de l'eau en plaçant le mélange eau-résidu bouillant sur du papier-filtre N°2 mouillé à l'eau. L'eau, mais non le résidu, traverse le
35 papier. Ce résidu a été clarifié et est maintenant plus clair

que l'eau. Il est nécessaire de mesurer la quantité d'eau utilisée pour laver le résidu et la quantité d'eau récupérée dans la séparation par filtration pour s'assurer qu'il ne reste pas d'eau dans le résidu.

- 5 L'échantillon est centrifugé après le dernier lavage à l'eau. L'analyse de l'échantillon donne une teneur en soufre de 0,79%.

EXEMPLE 7

- 10 Un résidu de queues de distillation à 650°C d'un pétrole de la firme Exxon, contenant 3,2% de soufre, est traité d'une manière identique au résidu de pétrole israélien. Le résidu pétrolier désulfuré présente, d'après l'analyse, une teneur finale en soufre de 1,3% (un seul lavage à l'eau).

- 15 Il va de soi que la présente invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui ont simplement été donnés à titre illustratif. En conséquence, tous moyens équivalents aux moyens ou modes de réalisation décrits, modifications ou variantes de ces moyens ou modes de réalisation font également partie de la présente invention telle
20 que définie par les revendications ci-après.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de désulfuration d'un combustible contenant du soufre, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre ce combustible en contact avec une solution, dans un alcanol, d'un hydrogénosulfure de métal alcalin à une température et à une pression allant des valeurs ambiantes jusqu'aux température et pression du point critique du solvant qu'est l'alcanol, et à séparer ensuite ledit combustible de ladite solution alcanolique qui contient alors le polysulfure de métal alcalin correspondant, de teneur plus élevée en soufre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on calcule le volume de la solution alcanolique précitée à utiliser en divisant le nombre de moles de soufre présentes dans le combustible par 1,5, lorsque le sodium est le métal alcalin de l'hydrogénosulfure, et en multipliant le nombre obtenu par le poids moléculaire de l'hydrogénosulfure de sodium divisé par le nombre de grammes d'hydrogénosulfure de sodium par millilitre de la solution dans l'alcanol.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on calcule le volume de la solution alcanolique précitée en divisant le nombre de moles de soufre présentes dans le combustible par 2, lorsque le métal alcalin de l'hydrogénosulfure est le potassium, et en multipliant le nombre obtenu par le poids moléculaire de l'hydrogénosulfure de potassium divisé par le nombre de grammes d'hydrogénosulfure de potassium par millilitre de la solution dans l'alcanol.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mise en contact précitée s'effectue pendant une durée de une minute à vingt minutes.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution précitée dans l'alcanol contient aussi une faible quantité d'un sulfure de métal alcalin.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de la solution précitée, lorsque l'alcanol est l'éthanol, est de l'ordre de 0,24 g d'hydrogénosulfure de potassium par millilitre de solution.

5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en hydrogénosulfure de métal alcalin dans la solution précitée va de 1% à la saturation.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour séparer l'alcanol et le polysulfure du com-
10 bustible, on ajoute, lorsque l'alcanol est en dessous de sa température d'ébullition, 10% d'eau par rapport à la solution alcoolique à séparer.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour effectuer la séparation, on ajoute une quan-
15 tité d'eau ne dépassant pas la moitié du volume de l'alcanol, pour dissoudre le polysulfure de métal alcalin afin d'obtenir une solution aqueuse concentrée qui se sépare du combustible.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin précité est le sodium ou le potas-
20 sium et en ce que le polysulfure précité est le tétrasulfure de sodium ou le pentasulfure de potassium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le sulfure d'hydrogène formé dans le procédé est
envoyé traverser sous pression la solution aqueuse du poly-
25 sulfure de métal alcalin séparé, tout en étant refroidi à une température non inférieure à 12,8°C.