(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 967 778**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 59662**

(51) Int Cl[8] : ***G 01 N 27/26*** *(2012.01)*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 24.11.10.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 25.05.12 Bulletin 12/21.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *TOTAL RAFFINAGE MARKETING* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** HEIN CHRISTOPHE et HOULIER ALAIN.

(73) **Titulaire(s) :** TOTAL RAFFINAGE MARKETING.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET JOLLY.

(54) PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGULATION DE LA DEMANDE EN AIR D'UNITES MEROX EXTRACTIF.

(57) Procédé et dispositif de mesure de la conversion de mercaptans en disulfures, dans lesquels l'évolution de la réaction de production de disulfures est contrôlée par mesure de potentiel d'oxydoréduction.

FR 2 967 778 - A1

PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGULATION DE LA DEMANDE EN AIR D'UNITES MEROX EXTRACTIF

Procédé et dispositif de régulation de la demande en air d'unités Merox extractif. La présente invention concerne un procédé de suivi de la conversion de mercaptans en disulfures, dans lequel une charge d'hydrocarbures contenant des mercaptans est mise en contact avec un solvant aqueux basique pour produire une fraction d'hydrocarbures appauvris en mercaptans et une phase aqueuse enrichie en mercaptans, ladite phase aqueuse enrichie en mercaptans étant séparée et mise en contact avec un gaz contenant de l'oxygène pour produire des disulfures insolubles et un solvant aqueux basique régénéré.

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) issu de fractionnement de pétrole brut, de coupes pétrolières ou de procédés de craquage le générant, est généralement chargé en composés organosulfurés légers. Parmi les composés organosulfurés identifiés dans ce GPL, on retrouve des mercaptans tels que le méthylmercaptan et l'éthylmercaptan, ainsi que de l'hydrogène sulfuré (H_2S).

Outre une utilisation commerciale directe dans des véhicules à moteur à allumage commandé, le GPL est une matière première utile pour produire de l'éthyl-tertiobutyl-éther (ETBE) ou du méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE), qui sont utilisés lors de la formulation des essences commerciales. Le GPL utilisé pour la production d'ETBE/MTBE doit avoir une teneur en soufre inférieure à 15ppm. Cette contrainte nécessite d'optimiser le fonctionnement des unités « Merox extractif » des GPL.

Les unités « Merox extractif » extraient les mercaptans du GPL et les convertissent en disulfures. Le procédé peut se résumer comme suit : Un GPL chargé en composés soufrés est lavé par une solution aqueuse alcaline, habituellement de l'hydroxyde de sodium, afin de produire d'une part un GPL appauvri en composés soufrés et d'autre part une solution aqueuse alcaline comprenant des mercaptans sous forme salifiée. Cette dernière est séparée et mise en présence d'oxygène pour transformer les mercaptans en des disulfures et de l'eau. La réaction de formation de disulfures est habituellement catalysée par de la phthalocyanine de cobalt, selon un procédé développé par UOP. Les

disulfures obtenus ne sont pas solubles dans l'eau et sont séparés par décantation. La solution aqueuse alcaline séparée est recyclée. La phthalocyanine de cobalt utilisée reste dans la solution aqueuse alcaline.

L'unité Merox extractif est pilotée en faisant varier la quantité d'air injecté dans la zone catalytique de façon à obtenir une conversion totale en disulfures sans excès d'air. Un fonctionnement avec un excès d'air conduit à un apport d'oxygène au niveau de l'extracteur de mercaptans. L'oxygène réagit avec les mercaptans pour former des disulfures qui ne seront pas extraits par la solution aqueuse alcaline et resteront dans le GPL.

Dans la soude régénérée, la teneur en mercaptans, sous la forme de thiolates de sodium, doit être comprise entre 30 et 100ppm. CH_3CH_2SNa, CH_3SNa et C_6H_5SNa sont des exemples non limitatifs de thiolates de sodium. CH_3CH_2SH, CH_3SH et C_6H_5SH sont des exemples non limitatifs de mercaptans.

Typiquement, le pilotage de l'unité Merox extractif, en ce qui concerne la demande en oxygène, s'effectue au moyen d'un test visuel dénommé « shake test ». Ce test consiste à remplir à moitié une bouteille en verre transparent avec la solution de soude après régénération (le ciel de la bouteille contenant de l'air), à la boucher, et à l'agiter jusqu'à changement de couleur. La couleur passe du bleu au vert lorsque le catalyseur au cobalt change de degré d'oxydation. Si le changement de couleur se produit en moins de 30 secondes, il peut y avoir un excès d'air. L'appréciation de cette couleur peut varier selon l'opérateur effectuant la manipulation.

Lorsque la solution de soude a une couleur foncée, par exemple noire (présence d'impuretés), le « shake test » montre ses limites. De même, un changement rapide de couleur n'implique pas nécessairement un excès d'air mais peut aussi signifier une faible proportion de mercaptans ou un catalyseur très actif et/ou très concentré. Par ailleurs, une solution de soude dégradée ou diluée ne sera pas assez efficace pour extraire les mercaptans du GPL et faussera aussi les résultats.

Il existe donc des besoins pour obtenir un test fiable de détermination de la demande en oxygène de la solution aqueuse alcaline, par exemple de la soude à 15%.

A cette fin, et selon un premier aspect de l'invention, la demanderesse a trouvé un procédé de suivi de la conversion de mercaptans en disulfures, dans lequel une charge d'hydrocarbures contenant des mercaptans est mise en contact avec un solvant aqueux basique pour produire une fraction d'hydrocarbures appauvris en mercaptans et une phase aqueuse enrichie en mercaptans, ladite phase aqueuse enrichie en mercaptans étant séparée et mise en contact avec un gaz contenant de l'oxygène pour produire des disulfures insolubles et un solvant aqueux basique régénéré, caractérisé en ce que l'évolution de la réaction de production de disulfures insolubles est contrôlée par mesure de potentiel d'oxydoréduction.

La mesure de potentiel d'oxydoréduction est effectuée de préférence sur le solvant aqueux basique régénéré.

L'apport de gaz contenant de l'oxygène est régulé en fonction du potentiel d'oxydoréduction mesuré.

Le solvant aqueux basique est avantageusement de la soude à 10 à 20% en poids, par exemple à 15% en poids. L'apport de gaz contenant de l'oxygène est augmenté ou diminué lorsque le potentiel d'oxydoréduction est, respectivement, inférieur à -550mV ou supérieur à -500mV par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH).

Selon un second aspect, l'invention concerne une unité de conversion de mercaptans en disulfures, comprenant une première enceinte dans laquelle une charge d'hydrocarbures contenant des mercaptans est mise en contact avec un solvant aqueux basique pour produire une fraction d'hydrocarbures appauvris en mercaptans et une phase aqueuse enrichie en mercaptans, ladite phase aqueuse enrichie en mercaptans étant séparée et mise en contact avec un oxydant dans une seconde enceinte pour produire des disulfures insolubles et un solvant aqueux basique régénéré, l'unité de conversion de mercaptans en disulfures comprenant en outre des moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction.

L'unité comprend de préférence une troisième enceinte dans laquelle les disulfures insolubles et le solvant aqueux basique régénéré sont séparés.

Selon un mode de réalisation préféré, l'unité comprend une première conduite pour renvoyer le solvant aqueux basique régénéré de la troisième enceinte vers la première enceinte.

De façon avantageuse, les moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction de l'unité sont disposés sur la troisième enceinte et/ou sur la première conduite.

Les moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction disposés sur la première conduite et/ou sur la troisième enceinte comprennent une sonde de mesure de potentiel d'oxydoréduction couplée à un appareil de lecture.

Les moyens de mesure sont avantageusement connectés à la première conduite à l'aide d'une conduite de dérivation.

La conduite de dérivation peut en outre comprendre une vanne d'isolement, une arrivée d'eau permettant de nettoyer la sonde de mesure et l'enceinte la supportant, et une vanne de purge.

Selon un troisième aspect, l'invention concerne un kit de mesure du potentiel d'oxydoréduction d'une solution corrosive comprenant (i) une conduite d'alimentation en solution corrosive, (ii) une conduite d'alimentation en eau, (iii) un réservoir, (iv) une sonde de mesure de potentiel d'oxydoréduction, (v) une purge, et éventuellement un appareil de lecture couplé à la sonde.

Le kit peut comprendre des moyens d'isolement des différentes sections constituées par (i) la conduite d'alimentation en solution corrosive et/ou (ii) la conduite d'alimentation en eau et/ou (ii) le réservoir, et/ou (iii) la purge. La sonde de mesure de potentiel d'oxydoréduction, éventuellement couplée à un appareil de lecture, comprend éventuellement des moyens de couplage à des moyens de régulation d'alimentation en gaz contenant de l'oxygène tels que ceux présents dans une unité de conversion de mercaptans selon le second aspect de l'invention.

Selon un quatrième aspect, l'invention concerne l'utilisation du kit selon son troisième aspect, dans une installation de raffinage.

L'invention est maintenant décrite en référence aux figures 1-5 attachées, qui décrivent de manière non-limitative l'invention selon ses différents aspects.

La figure 1 est un graphe présentant la variation de potentiel redox de mercaptans dans la soude à 15%, lorsque la concentration en mercaptans varie.

La figure 2 représente un schéma d'une unité Merox extractif permettant de désulfurer un GPL.

La figure 3 représente un kit de mesure de potentiel redox, sous la forme d'un schéma.

Les figures 4 et 5 représentent une variante du kit présenté à la figure 3.

Sur la figure 1, une solution de soude à 15% en poids est additionnée d'éthyl mercaptan et son potentiel redox est mesuré à 20°C à pression atmosphérique par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

La courbe qui représente la variation de la concentration en mercaptans de la solution de soude à 15% en poids en fonction du potentiel redox présente une première inflexion vers -500mV et une seconde inflexion vers -550mV. Cette courbe est représentative du potentiel auquel les mercaptans (sous forme d'anions, représentés symboliquement par RS^-) sont oxydés en disulfures (représentés symboliquement par RSSR).

En opération, la consigne de concentration en mercaptans dans la soude régénérée issue d'un Merox extractif est habituellement comprise entre 30 et 100ppm (zone **A**). Ainsi, dans le cas présent, on maintient un potentiel redox compris entre -500mV et -550mV. Lorsque le potentiel redox mesuré est inférieur à -550mV (zone **B**), il y a un défaut d'oxydation qui peut être levé en augmentant le débit d'air dans l'installation. Lorsque le potentiel redox mesuré est supérieur à -500mV (zone **C**), il y a un excès d'air qui peut être corrigé en diminuant le débit d'air dans l'installation.

Sur la figure 2, qui représente une installation conventionnelle de désulfuration de GPL de type Merox extractif équipée d'un dispositif selon l'invention, du GPL **1** est introduit en pied d'un ballon de prélavage **2** équipé d'une section de coalescence **3**. Une solution aqueuse de soude fraîche est introduite sous la section de coalescence afin d'éliminer l'H_2S résiduel sous la forme de sulfure de sodium NaSH en solution dans de la soude usée **4**, soutiré au moyen d'une vanne **5** au fond du ballon **2**. Le GPL lavé **6** traverse la section de coalescence et est introduit en pied d'un extracteur de mercaptans **7** formant une

première enceinte au sens de l'invention. L'extracteur **7** fonctionne à contre-courant. Une solution de soude appauvrie en mercaptans **8** est introduite en tête d'extracteur **7** et réagit avec les mercaptans présents dans le GPL pour former des thiolates de sodium et de la soude usée. Les thiolates de sodium sont entrainés dans la soude usée en fond de l'extracteur **7**, puis soutirés au moyen d'une vanne commandée **9**. Ces derniers sont éventuellement mélangés à un appoint en un catalyseur d'oxydation **11** puis réchauffés dans un échangeur thermique **10**. Un gaz oxydant **12**, par exemple de l'air, est ajouté au mélange réchauffé issu de l'échangeur thermique **10**, puis est introduit en pied d'un réacteur d'oxydation **13** formant une deuxième enceinte au sens de l'invention. Le réacteur d'oxydation **13** comprend avantageusement un garnissage interne **14** afin d'accroitre le contact entre le gaz oxydant **12** et la soude usée riche en thiolates de sodium. Les thiolates de sodium sont oxydés par le gaz oxydant **12** en disulfures à l'aide du catalyseur d'oxydation **11** au sein du réacteur d'oxydation **13** pour produire un mélange triphasique d'air appauvri en oxygène, de disulfures insolubles et de soude régénérée **15**. Le mélange triphasique **15** est introduit dans un séparateur **16**, formant une troisième enceinte au sens de l'invention, dans lequel l'air appauvri en oxygène traverse une section de séparation **18** qui peut être constituée par exemple d'anneaux de Raschig, puis est éliminé en tête au moyen d'une vanne commandée **17**. Les disulfures sont séparés de la soude régénérée par décantation au sein du séparateur **16** et passent à travers une section de filtration **19** qui peut contenir du charbon. L'extraction des disulfures de la soude régénérée peut éventuellement être facilitée par l'apport d'essence de lavage **20** qui va entraîner les disulfures résiduels dans le surnageant **21** comprenant l'essentiel des disulfures et une phase aqueuse inférieure constituée par la soude appauvrie en mercaptans **8**. Le surnageant **21** est collecté sur la vanne **22** pour être ensuite transporté vers une section d'hydrotraitement ou vers un réacteur Merox à essence lourde, non représentés sur cette figure. La soude appauvrie en mercaptans est renvoyée en tête d'extracteur **7** dans une première conduite **39** au moyen d'une pompe **23** pour un nouveau cycle d'extraction. Le GPL débarrassé des mercaptans **24** est collecté en tête de l'extracteur **7** pour être ensuite envoyé dans un séparateur gravitaire **25** afin d'éliminer la soude qui a

été entraînée avec le GPL. La soude résiduelle est collectée par une vanne de purge **26**. Le GPL restant **27** est lavé par de l'eau **28** dans une première capacité **29** pour produire du GPL lavé **30**. Le GPL lavé **30** est renvoyé dans une deuxième capacité **31** pour y être filtré sur lit de sable pour le débarrasser de l'eau **32**. L'eau **32** est soutirée en pied par une vanne **33**. Le GPL débarrassé de l'eau **34** est collecté en tête.

Un dispositif de mesure de potentiel redox selon l'invention peut être intégré dans l'installation conventionnelle de désulfuration de GPL décrite ci-dessus. Sur la figure 2, un dispositif de mesure de potentiel redox **35**, **36** peut être positionné respectivement (i) sur une première conduite de prélèvement **37** disposée directement sur l'extracteur **7** et/ou (ii) sur une deuxième conduite de prélèvement **38**, disposée sur la première conduite **39**, afin de permettre la mesure du potentiel d'oxydo-réduction de la phase aqueuse inférieure, c'est-à-dire de la soude régénérée. Sur la figure 2, la première conduite de prélèvement **37** est placée avant la section de filtration **19**. Toutefois, elle peut aussi être placée après la section de filtration **19**, par exemple à proximité du piquage de la première conduite **39** sur l'extracteur **7**.

Sur la figure 3 est représenté un dispositif de prélèvement et de mesure de potentiel redox selon l'invention. Une conduite **40** amène la soude régénérée vers un réservoir **41**. Le réservoir **41** comporte une électrode de mesure de potentiel redox **42** ainsi qu'une conduite d'évacuation **43.** L'électrode de mesure de potentiel redox **42** est connectée à un appareil de lecture **48**, et/ou à un système de traitement de signal, non représenté, par exemple un ordinateur. Une alimentation en eau **44** est connectée sur la conduite **40** au niveau d'une vanne 3 voies **45** en amont du réservoir **41**. L'alimentation en eau **44** est ouverte lorsque la conduite **40** est fermée, afin de rincer le réservoir **41** et l'électrode **42**. Cette étape permet de préserver la durée de vie de l'électrode **42** et de limiter les risques de brûlure chimique lors de son remplacement. Une conduite de purge **46**, munie d'une vanne **47** est connectée à une extrémité sur la conduite **40** et à l'autre extrémité sur la conduite d'évacuation **43**. Pour des questions de conception, il est préférable de positionner la conduite d'évacuation **43** sur le dessus du réservoir **41**. De même, il est préférable de positionner les vannes **45** et **47** le plus près possible du réservoir **41**

afin de limiter les volumes morts. Enfin, il est souhaitable d'éviter que de l'air s'introduise dans le réservoir **41**, au risque de fausser la mesure de potentiel redox. Par ailleurs, le réservoir **41** aura le plus petit volume possible, afin d'améliorer le temps de réponse de l'électrode **42** et de limiter les pertes de soude régénérée.

La figure 4 représente un premier dispositif alternatif de prélèvement et de mesure de potentiel redox selon l'invention. Une conduite **48** amène la soude régénérée vers un réservoir **49**. Une vanne **50** placée sur la conduite **48** et à proximité du réservoir **49** permet de couper le flux liquide le cas échéant. Le réservoir **49** comporte une électrode de mesure de potentiel redox **51** ainsi qu'une conduite d'évacuation **52** munie d'une vanne **53**. L'électrode de mesure de potentiel redox **51** est connectée à un appareil de lecture **54**, et/ou à un système de traitement de signal, non représenté, par exemple un ordinateur. Une alimentation en eau **55** est connectée sur le réservoir **49** au niveau d'une vanne **56** placée à proximité du réservoir **49**. L'alimentation en eau **55** est ouverte lorsque la conduite **48** est fermée, afin de rincer le réservoir **49** et l'électrode **51**. Cette étape permet de préserver la durée de vie de l'électrode **51** et de limiter les risques de brûlure chimique lors de son remplacement. Pour des questions de conception, il est préférable de positionner la conduite d'évacuation **52** sur le dessus du réservoir **49**. De même, il est préférable de positionner les vannes **50** et **56** le plus près possible du réservoir **49** afin de limiter les volumes morts et les temps de passage entre la solution de soude régénérée et l'eau. Enfin, il est nécessaire d'éviter que de l'air s'introduise dans le réservoir **49**, au risque de fausser la mesure de potentiel redox. Par ailleurs, le réservoir **49** aura le plus petit volume possible, afin d'améliorer le temps de réponse de l'électrode **51** et de limiter les pertes de soude régénérée.

La figure 5 représente un deuxième dispositif alternatif de prélèvement et de mesure de potentiel redox selon l'invention. Une conduite **57** amène la soude régénérée vers un réservoir **58** via une vanne 3 voies **59**. Le réservoir **58** comporte une électrode de mesure de potentiel redox **60** ainsi qu'une conduite d'évacuation **61**. L'électrode de mesure de potentiel redox **60** est connectée à un appareil de lecture **62**,

et/ou à un système de traitement de signal, non représenté, par exemple un ordinateur. Une alimentation en eau **63** est connectée sur le réservoir **58** au niveau de la vanne 3 voies **59**. L'alimentation en eau **63** est ouverte lorsque la conduite **57** est fermée, afin de rincer le réservoir **58** et l'électrode **60**. Cette étape permet de préserver la durée de vie de l'électrode **60** et de limiter les risques de brûlure chimique lors de son remplacement. Pour des questions de conception, il est préférable de positionner la conduite d'évacuation **61** sur le dessus du réservoir **58**. De même, il est préférable de positionner la vanne **59** le plus près possible du réservoir **58** afin de limiter les volumes morts. Enfin, il est nécessaire d'éviter que de l'air s'introduise dans le réservoir **58**, au risque de fausser la mesure de potentiel redox. Par ailleurs, le réservoir **58** aura le plus petit volume possible, afin d'améliorer le temps de réponse de l'électrode **60** et de limiter les pertes de soude régénérée.

Exemple 1:

Un dispositif conforme à la figure 3 est installé sur une unité Merox extractif de conception proche de celle décrite à la figure 2, sur la première conduite **39** de sortie de la soude régénérée **8** provenant du séparateur **16**. Le réservoir **41** est d'une capacité de 500mL. Une partie de la soude régénérée circulant dans la première conduite **39** est dérivée dans la conduite **40** et vient remplir le réservoir **41**. L'excès de soude régénérée **8** s'écoule par la conduite de purge **43**. Le potentiel redox est mesuré (à 20°C, sous pression atmosphérique). La valeur du potentiel redox est obtenue après stabilisation de la mesure. En fin de mesure, la vanne 3 voies **45** est manœuvrée et de l'eau provenant de la conduite **44** permet de rincer le réservoir **44**, alors que l'alimentation en soude régénérée **8** est stoppée. Lorsque le potentiel redox mesuré est inférieur à -550mV (ENH), le débit d'air admis à l'entrée du réacteur d'oxydation **13** est augmenté. Lorsque le potentiel redox est supérieur à -500mV (ENH), le débit d'air admis à l'entrée du réacteur d'oxydation **13** est diminué.

L'utilisation de cette technique a permis de faire passer le taux de conformité du GPL utilisé pour fabriquer de l'ETBE de 20% à 80%, sur une moyenne annuelle. Les non-conformités restantes étant attribuées à d'autres problèmes opérationnels, notamment liés à la présence d'H_2S résiduel.

Exemple 2:

Un dispositif conforme à la figure 3 est installé au laboratoire. Une capacité C contenant 2800mL de soude à 15% contenant quelques gouttes de catalyseur d'oxydation Europhtal 8090 (phthalocyanine de cobalt) est désaérée sous argon pendant 30 minutes. Cette capacité est connectée au dispositif conforme à la figure 3 au niveau de la conduite 40. Le ciel gazeux du réservoir 41 ainsi que les conduites qui y sont connectées sont désaérées à l'argon. Des masses connues d'octanethiol sont injectées dans la capacité C afin d'obtenir des concentrations en mercaptans allant de 0 à 160ppm (en poids). Le potentiel redox est relevé après stabilisation de la mesure (à 20°C, sous pression atmosphérique).

Octanethiol (ppm/m)	0	43	64	92	130	161	161
Potentiel (ENH) (mV)	-293	-508	-530	-544	-569	-590	-645

Trois essais de vieillissement de huit heures dans la soude à 15% ont été réalisés. Après chaque essai, un contrôle de l'électrode au moyen d'un fluide de référence (Hanna HI7021 à 240 mV) est effectué afin d'observer un vieillissement anormal de l'électrode. Cette dernière n'a pas enregistré de dérive.

REVENDICATIONS

1. Procédé de suivi de la conversion de mercaptans en disulfures, dans lequel une charge d'hydrocarbures contenant des mercaptans est mise en contact avec un solvant aqueux basique pour produire une fraction d'hydrocarbures appauvris en mercaptans et une phase aqueuse enrichie en mercaptans, ladite phase aqueuse enrichie en mercaptans étant séparée et mise en contact avec un gaz contenant de l'oxygène pour produire des disulfures insolubles et un solvant aqueux basique régénéré, caractérisé en ce que l'évolution de la réaction de production de disulfures insolubles est contrôlée par mesure de potentiel d'oxydoréduction.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mesure de potentiel d'oxydoréduction est effectuée sur le solvant aqueux basique régénéré.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'apport de gaz contenant de l'oxygène est régulé en fonction du potentiel d'oxydoréduction mesuré.

4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le solvant aqueux basique est de la soude

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le solvant aqueux basique est de la soude à 10 à 20 % en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel l'apport de gaz contenant de l'oxygène est augmenté ou diminué lorsque le potentiel d'oxydoréduction est, respectivement, inférieur à -550mV ou supérieur à -500mV par rapport à une électrode normale à hydrogène.

7. Unité de conversion de mercaptans en disulfures, comprenant une première enceinte dans laquelle une charge d'hydrocarbures contenant des mercaptans est mise en contact avec un solvant aqueux basique pour produire une fraction d'hydrocarbures appauvris en

mercaptans et une phase aqueuse enrichie en mercaptans, ladite phase aqueuse enrichie en mercaptans étant séparée et mise en contact avec un oxydant dans une seconde enceinte pour produire des disulfures insolubles et un solvant aqueux basique régénéré, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction.

8. Unité selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend une troisième enceinte dans laquelle les disulfures insolubles et le solvant aqueux basique régénéré sont séparées.

9. Unité selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend une première conduite pour renvoyer le solvant aqueux basique régénéré de la troisième enceinte vers la première enceinte.

10. Unité selon la revendication 9, caractérisée en ce que les moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction sont disposés sur la troisième enceinte et/ou sur la première conduite.

11. Unité selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que les moyens de mesure sont connectés à la première conduite à l'aide d'une conduite de dérivation.

12. Unité selon la revendication 11, caractérisée en ce que la conduite de dérivation comprend en outre une vanne d'isolement, une arrivée d'eau permettant de nettoyer la sonde de mesure et l'enceinte la supportant, et une vanne de purge.

13. Unité selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisée en ce que les moyens de mesure de potentiel d'oxydoréduction comprennent une sonde de mesure de potentiel d'oxydoréduction couplée à un appareil de lecture.

14. Kit de mesure du potentiel d'oxydoréduction d'une solution corrosive comprenant (i) une conduite d'alimentation en solution corrosive, (ii) une conduite d'alimentation en eau, (iii) un réservoir, (iv) une sonde de mesure de potentiel, (v) une purge, et éventuellement un appareil de lecture couplé à la sonde de mesure de potentiel.

15. Kit selon la revendication 14, comprenant en outre des moyens d'isolement des différentes sections constituées par (i) la conduite d'alimentation en solution corrosive et/ou (ii) la conduite d'alimentation en eau et/ou (ii) le réservoir, et/ou (iii) la purge, et en ce que la sonde de mesure de potentiel, éventuellement couplée à un appareil de lecture, comprend éventuellement des moyens de couplage à des moyens de régulation d'alimentation en gaz contenant de l'oxygène.

16. Utilisation du kit selon l'une des revendications 14 ou 15, dans une installation de raffinage.

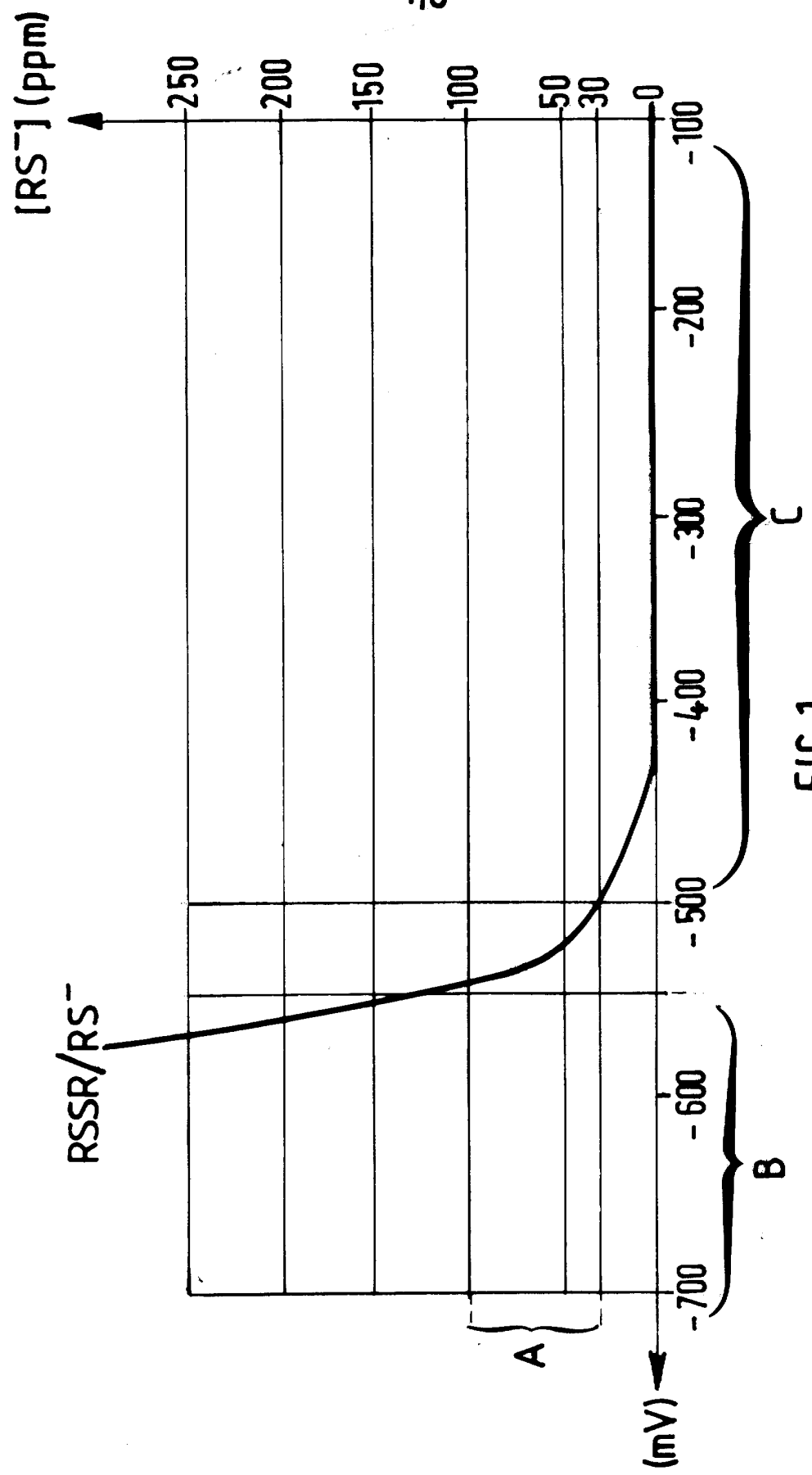
[RS⁻] (ppm)
250
200
150
100
50
30
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
RSSR/RS⁻
A
B
C
(mV)

FIG.1

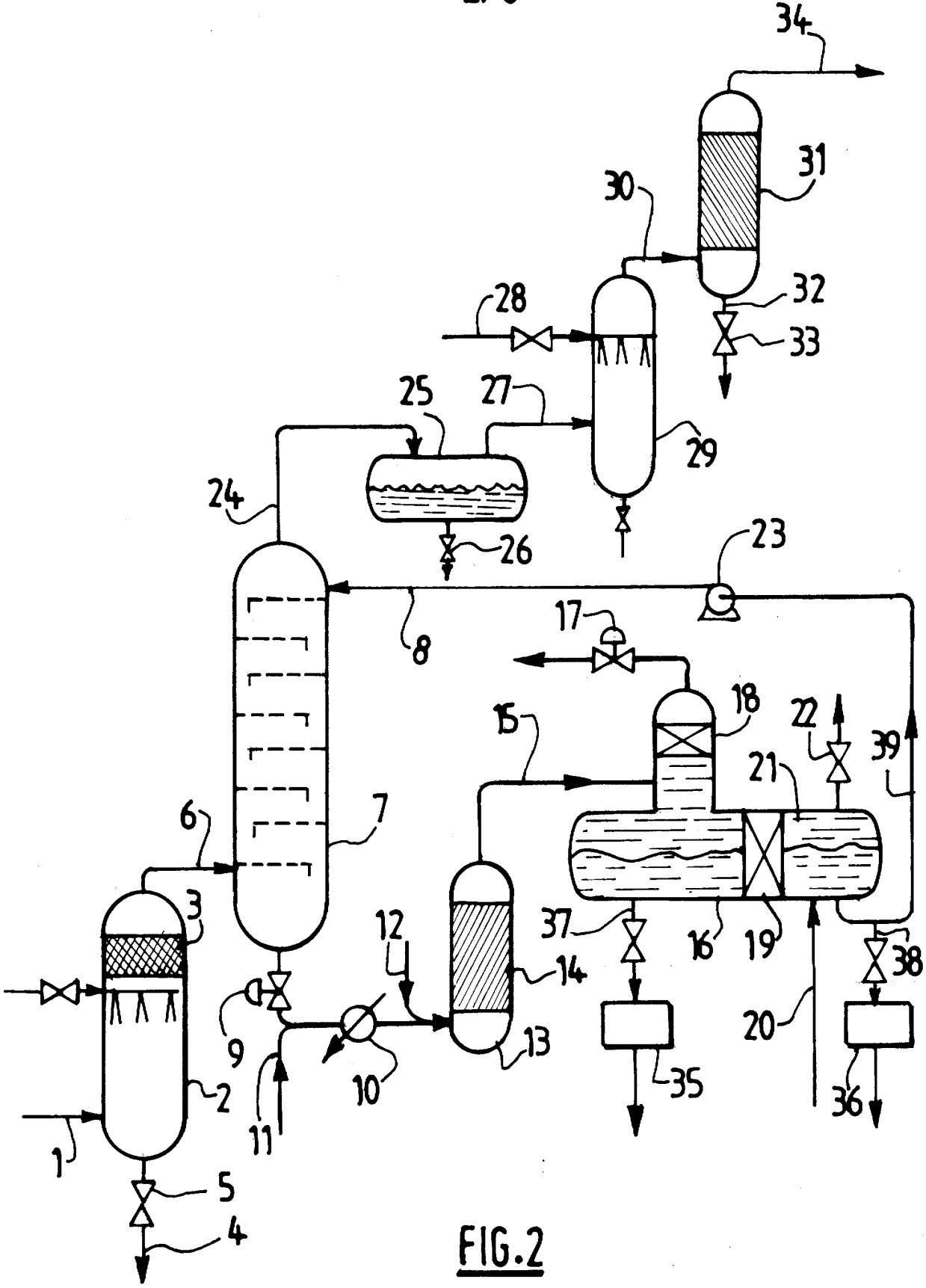
34
31
30
32
28
33
25
27
29
24
26
23
8
17
18
15
22
39
21
6
7
3
12
37
16
19
38
14
9
10
13
20
11
35
36
2
1
5
4

FIG.2

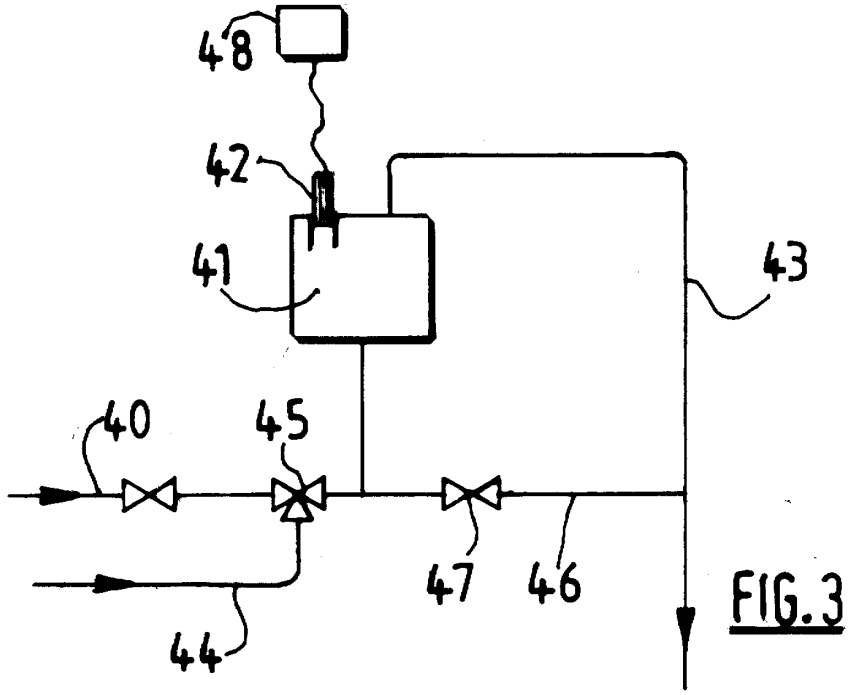

FIG.3

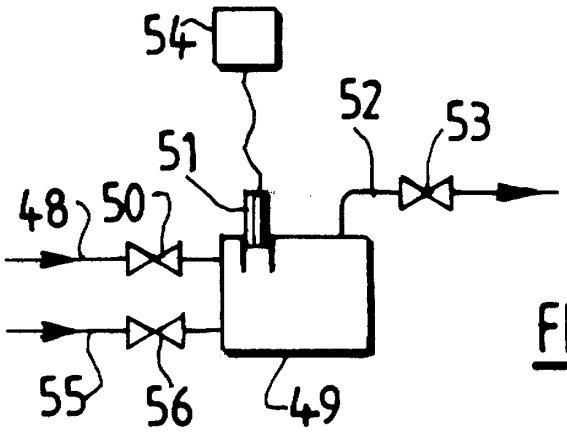

FIG.4

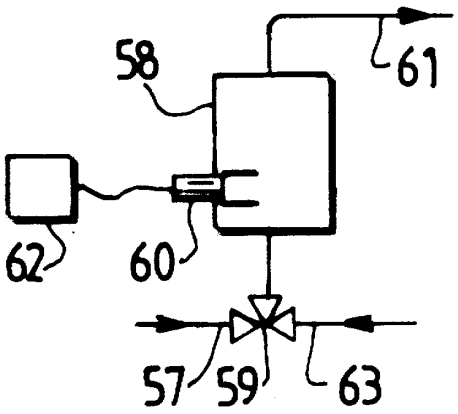

FIG.5

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 744033
FR 1059662

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JANSSEN A J H ET AL: "APPLICATION OF THE REDOX POTENTIAL FOR CONTROLING A SULFIDE OXIDIZING BIOREACTOR", BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, WILEY & SONS, HOBOKEN, NJ, US, vol. 60, no. 2, 20 octobre 1998 (1998-10-20), pages 147-155, XP000786590, ISSN: 0006-3592, DOI: DOI:10.1002/(SICI)1097-0290(19981020)60:2<147::AID-BIT2>3.0.CO;2-N * le document en entier *	1-16	G01N27/26
X	EP 0 442 250 A2 (EKA NOBEL AB [SE] EKA NOBEL AB [US] EKA CHEMICALS AB [SE]) 21 août 1991 (1991-08-21) * le document en entier *	1-16	
X	EP 0 824 953 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25 février 1998 (1998-02-25) * abrégé; figure 1 * * page 3 - ligne 49 * * page 5, ligne 6 - ligne 51 *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01N G05D
X	EP 0 780 151 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25 juin 1997 (1997-06-25) * abrégé; figures 1-3 * * page 2, ligne 16 - ligne 50 *	1-16	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
27 juin 2011	Steinmetz, Johannes

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1059662 FA 744033

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-06-2011
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0442250 A2	21-08-1991	AT 150559 T	15-04-1997
		CA 2034037 A1	18-07-1991
		DE 69030248 D1	24-04-1997
		DE 69030248 T2	26-06-1997
		ES 2099092 T3	16-05-1997
		FI 910192 A	18-07-1991
		NO 910171 A	18-07-1991
		SE 9000166 A	18-07-1991
		US 5154906 A	13-10-1992
EP 0824953 A1	25-02-1998	DK 824953 T3	08-09-2003
		ES 2195105 T3	01-12-2003
		JP 3254139 B2	04-02-2002
		JP 10057752 A	03-03-1998
		PL 321747 A1	02-03-1998
		US 5879945 A	09-03-1999
EP 0780151 A1	25-06-1997	CN 1161879 A	15-10-1997
		CZ 9603741 A3	14-04-1999
		DE 69614985 D1	11-10-2001
		DE 69614985 T2	10-01-2002
		DK 780151 T3	31-12-2001
		ES 2163577 T3	01-02-2002
		JP 3358926 B2	24-12-2002
		JP 9168719 A	30-06-1997
		US 5766563 A	16-06-1998

EPO FORM P0465