

Brevet N° **85308**
 du 13 avril 1984
 Titre délivré : 27 NOV. 1985

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

LABOFINA S.A., 33 rue de la Loi, B-1040 Bruxelles, représentée (1)
 par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg,
 agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce treize avril mil neuf cent quatre-vingt-quatre (3)
 à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 Procédé pour enlever le sulfure de carbone des charges (4)
 d'hydrocarbures liquides

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 23 mars 1984

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. / planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le treize avril mil neuf cent quatre-vingt-quatre

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 William J.I. Bracke, Sint Gudula Dreef 48, B-1880 Merchtem (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) / déposée(s) en (7) /
 le (8)

au nom de / (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)

Le mandataire

Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

13.04.1984

à 15,00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

LABOFINA S.A.

Procédé pour enlever le sulfure de carbone des
charges d'hydrocarbures liquides

PROCEDE POUR ENLEVER LE SULFURE DE CARBONYLE DES CHARGES
D'HYDROCARBURES LIQUIDES

La présente invention se rapporte à un procédé pour enlever le soufre présent sous forme d'oxysulfure de carbone ou sulfure de carbonyle, hors d'hydrocarbures liquides, en particulier les charges d'hydrocarbures contenant du propylène et d'autres oléfines.

Dans les raffineries, le traitement des hydrocarbures liquides pour l'enlèvement ou pour la transformation des impuretés nécessite des procédés complexes et coûteux. Les divers composés sulfurés représentent les impuretés habituelles que l'on cherche à éliminer. Ceux-ci sont l'acide sulfhydrique, les mercaptans et en particulier le sulfure de carbonyle.

La pratique qui prévaut dans l'industrie consiste à réduire la teneur en soufre en traitant les hydrocarbures à l'état gazeux. Une pratique largement acceptée, consiste à enlever les sulfures hors de gaz combustibles pris à l'état gazeux avec la diéthanolamine, la diisopropanolamine, la monoéthanolamine, et du tétraéthylène glycol. On sait également que ces solvants peuvent être utilisés pour traiter les hydrocarbures à l'état liquide.

Cependant, lorsque ces solvants sont utilisés pour extraire les impuretés hors d'hydrocarbures à l'état liquide, ils ne permettent pas de réduire la teneur en sulfure de carbonyle, ci-après dénommé COS pour la facilité, à moins de 5 ppm.

Or, il est connu également que les nouveaux procédés de polymérisation de propylène font appel à des cataly-

seurs de plus en plus performants. Ces derniers, en contrepartie, sont extrêmement sensibles à toutes impuretés polaires comme par exemple le COS, dont le moment dipolaire est de 0,736 Debye. Lorsque l'on utilise ces procédés de polymérisation, il est donc important de purifier la charge de sorte que la teneur résiduelle en impuretés soit extrêmement faible.

Or, avec les procédés classiques qui traitent des charges qui peuvent contenir au départ de 30 à 70 ppm de COS, on parvient à atteindre une teneur résiduelle en COS après purification de l'ordre de 10 à 20 ppm.

On a déjà proposé de traiter des charges d'hydrocarbures liquides contenant notamment du propylène, avec du 2-(2-aminoéthoxy)éthanol, connu sous le nom de diglycolamine, pour enlever le COS, cependant la teneur résiduelle obtenue, bien que faible puisque de l'ordre du ppm, n'est pas encore suffisante pour satisfaire les conditions des polymérisations à l'aide des catalyseurs de type Ziegler très actifs.

A côté de la technique de traitement faisant appel à des contacts liquide-liquide, on a déjà proposé également des traitements par contacts liquide-solide.

Ce type de traitement a l'avantage de limiter les risques de contamination du propylène qui doit être polymérisé ultérieurement d'où la nécessité d'un second absorbeur.

Ainsi, on a déjà proposé d'utiliser les oxydes de zinc, ou des mélanges d'oxyde de Zn et de carbonate de Ca, sur lequel on fait passer la charge liquéfiée à une température de 20 à 60°C, transformant ainsi les oxydes en sulfures; cependant, la teneur résiduelle en COS de la charge est toujours restée supérieure à environ 1 ppm.

On a également proposé d'utiliser des absorbants composés d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de cuivre et chrome sur un support à haute surface spécifique comme le charbon actif ou de l'alumine, de manière à réduire la teneur en COS des hydrocarbures liquides depuis 50-60 ppm dans la charge initiale jusqu'à environ 0,5 ppm.

Cependant, bien que cette teneur soit déjà très faible, cela n'est pas encore suffisant pour pouvoir envoyer le propylène ainsi purifié à l'unité de polymérisation utilisant les catalyseurs Ziegler très actifs.

On a aussi proposé de traiter ces charges en les faisant passer sur des résines basiques échangeuses d'ions, à la température ambiante. Cependant, la teneur résiduelle en COS obtenue est également de l'ordre du ppm, ce qui est trop élevé pour effectuer la polymérisation en présence de catalyseurs de polymérisation de la dernière génération.

Il existe dès lors un besoin pour un procédé qui permette de désulfurer et en particulier qui permette d'enlever le COS des charges d'hydrocarbures liquides contenant notamment du propylène et d'autres oléfines, jusqu'à ce que la teneur résiduelle en COS ne dépasse pas 30 ppb, de manière à ce que les catalyseurs de polymérisation du propylène de la nouvelle génération ne soient pas trop rapidement empoisonnés.

La présente invention a pour but un procédé de purification des charges d'hydrocarbures liquides qui permette de satisfaire les critères énoncés ci-dessus.

La présente invention a pour objet un procédé de purification qui permette d'enlever le COS des charges d'hydrocarbures liquides contenant notamment du propylène, jusqu'à obtenir une teneur résiduelle en COS inférieure à 30 ppb.

Le procédé de purification de la présente invention pour enlever le COS des charges d'hydrocarbures liquides comprenant notamment du propylène et contenant de 1 à 70 ppm de COS, est caractérisé en ce que l'on fait passer la charge d'hydrocarbures liquides sur un matériau absorbant comprenant de environ 75 à 95 % en poids d'oxyde de fer, d'environ 3,5 à 23 % en poids d'alumine contenant éventuellement de la silice, et d'environ 0,4 à 5 % en poids d'un promoteur choisi dans le groupe comprenant les oxydes de

sodium, potassium, calcium, baryum ou magnésium, la surface spécifique du matériau absorbant étant comprise entre 20 et 150 m²/g.

On a trouvé, d'une manière inattendue, qu'en faisant passer une charge d'hydrocarbures liquides, en l'occurrence une charge de propylène destiné à la polymérisation, sur le matériau absorbant de la présente invention, on obtient une charge purifiée répondant aux conditions de pureté exigées pour une polymérisation en présence de catalyseur Ziegler de la dernière génération.

En général, le matériau absorbant de la présente invention contient d'environ 75 à 95 % en poids, de préférence de 80 à 92 % en poids d'oxyde de fer, d'environ 3,5 à 23 % et de préférence de 5 à 12 % en poids d'alumine ou de silice-alumine et de 0,4 à 5 %, de préférence de 0,6 à 3 % en poids d'un promoteur choisi parmi les oxydes de sodium, potassium, calcium, baryum ou magnésium.

Lorsque l'on utilise une silice-alumine dans le matériau absorbant, on utilise une quantité de silice qui varie entre environ 1 et environ 15 % en poids, le reste étant de l'alumine.

La surface spécifique du matériau absorbant est comprise entre 20 et 150 m²/g et de préférence entre 35 et 100 m²/g.

Le matériau absorbant de la présente invention peut être préparé en employant les techniques de mélange bien connues de l'homme de métier.

Un mode de préparation typique du matériau absorbant consiste à mélanger de l'alumine ou un gel de silice-alumine avec un sel soluble de fer comme le nitrate de fer. En tant qu'alumine on utilise généralement de l' α -boehmite.

On ajoute ensuite à ce mélange la quantité de promoteur, pris sous forme d'oxyde, et l'on forme un slurry qui est séché, et avec lequel on forme des pastilles ou des extrudés. On soumet les pastilles ou les extrudés à une

étape de calcination à une température comprise entre 350 et 400°C, de préférence entre 370 et 390°C. Après calcination, les pastilles d'absorbant sont parfaitement appropriées pour être utilisées dans la présente invention.

Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, on mélange de l' α -boehmite, comme source d'alumine, avec du nitrate de fer, et on ajoute à ce mélange la quantité désirée d'oxyde ou d'hydroxyde ^{ou de carbonate} de potassium. On sèche le slurry ainsi obtenu et on en forme des pastilles ou des extrudés que l'on calcine à une température de 370°C. On obtient un matériau absorbant ayant une surface spécifique comprise entre 20 et 150 m²/g.

A titre d'exemples de matériau absorbant approprié pour être utilisé dans la présente invention, on peut notamment citer les matériaux employés habituellement comme catalyseur de Fischer-Tropsch et dont la composition en divers oxydes correspond aux proportions définies plus avant, la surface spécifique de ces catalyseurs devant être comprise entre 20 et 150 m²/g.

Généralement, on traite des charges d'hydrocarbures liquides contenant plus de 75% de propylène, plus particulièrement des charges contenant jusqu'à 85 et 99 % de propylène, la teneur en COS étant généralement de l'ordre de 1 à 70 ppm. Lorsque l'on doit traiter des charges ayant une teneur plus élevée en COS, c'est-à-dire ^{jusqu'à} 500 ppm, on leur fait d'abord subir un traitement avec un solvant aminé, comme la monoéthanolamine, de manière à réduire le taux de COS à une valeur convenable, soit moins de 70 ppm.

Selon un mode d'exécution du procédé de la présente invention, on fait passer la charge d'hydrocarbures liquides contenant du propylène sur le matériau absorbant de la présente invention, à une température comprise généralement entre 20 et 60°C et à une pression suffisante pour maintenir le milieu en phase liquide.

La vitesse spatiale horaire de liquide ou LHSV,

à laquelle on fait passer la charge, est généralement comprise entre 0,1 et 10, et de préférence comprise entre 0,5 et 5.

On a constaté que la présence d'un promoteur, comme l'oxyde de sodium, de potassium, de calcium, de baryum ou de magnésium, à raison de 0,4 à 5 % dans le matériau absorbant, avait une très grande importance dans le procédé de purification de l'invention. On a constaté, en effet, que dans les mêmes conditions opératoires de traitement, la teneur résiduelle en COS de la charge est beaucoup plus importante, si l'on n'emploie pas de promoteur et en particulier l'oxyde de potassium, dans le matériau absorbant.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

On a fait passer une charge d'hydrocarbures liquides contenant 99% de propylène et ayant une teneur résiduelle en COS de 62 ppm, sur un matériau absorbant, constitué par 87 % en poids d'oxyde de fer, 12 % d'alumine et 1 % d'oxyde de potassium.

La surface spécifique de ce matériau était de 75 m²/g.

Lors de sa préparation, le mélange qui contenait l'alumine, le nitrate de fer et l'oxyde de potassium a été soumis, après séchage et pastillage, à une calcination à une température de 370°C.

On a ainsi fait passer la charge mentionnée ci-dessus sur le matériau absorbant, à température ambiante et à une pression ajustée pour maintenir la charge en phase liquide, et à une LHSV de 2.

On a pris un échantillon de la charge purifiée et on a déterminé la teneur en COS. Celle-ci était de 15 ppb.

A titre de comparaison, on a fait passer la même charge sur un matériau absorbant constitué de 87 % en poids

d'oxyde de fer et de 13 % en poids d'alumine.

On a réalisé l'opération à température ambiante et à une pression suffisante pour maintenir la charge en phase liquide.

On a fait passer cette charge sur l'absorbant à une LHSV de 0,5.

On a pris un échantillon de la charge purifiée et on a déterminé sa teneur en COS. Celle-ci était de 3,7 ppm, soit 3700 ppb.

Exemple 2

On a fait passer une charge d'hydrocarbures liquides contenant 99% de propylène et ayant une teneur résiduelle en COS de 52ppm sur un matériau absorbant constitué par 87 % en poids d'oxyde de fer, 12 % en poids d'alumine contenant 10 % de silice, et 1 % en poids d'oxyde de calcium.

La surface spécifique de ce matériau était de 90 m²/g.

Lors de sa préparation, le mélange, qui contenait un gel de silice-alumine, du nitrate de fer et de l'oxyde de calcium, a été soumis après séchage et pastillage, à une calcination à une température de 370 °C.

On a ainsi fait passer la charge sur le matériau absorbant à température ambiante, à une pression ajustée pour maintenir la charge en phase liquide et à une LHSV de 1.

On a pris un échantillon de la charge purifiée et on a déterminé la teneur en COS. Celle-ci était de 22 ppb.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Procédé de purification de charges d'hydrocarbures liquides contenant notamment du propylène et de 1 à 70 ppm de sulfure de carbone, pour en enlever ce dernier, caractérisé en ce que l'on fait passer la charge d'hydrocarbures liquides sur un matériau absorbant comprenant d'environ 75 à 95 % en poids d'oxyde de fer, d'environ 3,5 à 23 % en poids d'alumine contenant éventuellement

de 1 à 15 % en poids de silice et d'environ 0,4 à 0,5 % en poids d'un promoteur choisi dans le groupe comprenant les oxydes de sodium, potassium, calcium, baryum ou magnésium, la surface spécifique du matériau absorbant étant comprise entre 20 et 150 m²/g.

- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait passer la charge d'hydrocarbures liquides sur un matériau absorbant comprenant de 80 à 92 % en poids d'oxyde de fer, de 5 à 12 % en poids d'alumine contenant éventuellement de 1 à 15 % de silice, et de 0,6 à 1 % en poids d'un promoteur choisi dans le groupe comprenant l'oxyde de sodium, de potassium, de baryum, de calcium ou de magnésium, la surface spécifique de ce matériau absorbant étant comprise entre 20 et 150 m²/g.
- 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'on fait passer la charge d'hydrocarbures liquides sur le matériau absorbant, à une température comprise entre environ 20 et 60°C, à une pression suffisante pour maintenir la charge en phase liquide et à une vitesse spatiale horaire de liquide comprise entre 0,1 et 10, préférentiellement entre 0,5 et 5.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'on fait passer une charge d'hydrocarbures liquides contenant plus de 90 % de propylène.
- 5) Procédé de purification de charges d'hydrocarbures liquides contenant plus de 95 % de propylène et contenant de 1 à 70 ppm de sulfure de carbone, caractérisé en ce que l'on fait passer cette charge sur un matériau absorbant comprenant de 80 à 92 % en poids d'oxyde de fer, de 5 à 12 % en poids d'alumine contenant éventuellement de 1 à 15 % en poids de silice et de 0,6 à 3 % d'un promoteur choisi parmi l'oxyde de potassium ou de calcium, cet absorbant ayant été préalablement soumis à une calcination à température comprise entre

350 et 400°C, cet absorbant ayant une surface spécifique comprise entre 20 et 150 m²/g., à une température comprise entre 20 et 60°C, à une pression suffisante pour maintenir la charge en phase liquide et à une LHSV comprise entre 0,1 et 10.

- 6) Charges d'hydrocarbures purifiées, à faible teneur en sulfure de carbone et obtenues selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 5.

Bruxelles, le

Par Pon de la Société dite LABOFINA S.A.