(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
11 juin 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/071767 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001307

(22) Date de dépôt international :
18 septembre 2008 (18.09.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0706654 21 septembre 2007 (21.09.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CADOURS, Renaud** [FR/FR]; 2 allée Jardin des Hespérides, F-69340 Francheville (FR). **FANGET, Bertrand** [FR/FR]; 32bis rue Vimaine, F-38200 Vienne (FR). **BRIOT, Patrick** [FR/FR]; Chemin de la Marolière, F-38260 Pommier de Beaurepaire (FR). **THOMAS, Michel** [FR/FR]; 8 rue de l'Abondance, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

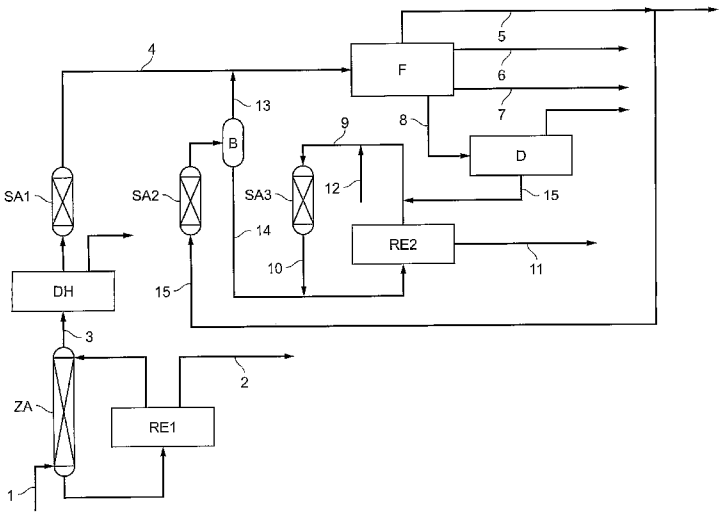
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR REMOVING MERCAPTANS BY ADSORPTION ON A MOLECULAR SIEVE WITH REACTIVE REGENERATION OF THE SIEVE

(54) **Titre :** PROCÉDÉ D'ELIMINATION DES MERCAPTANS PAR ADSORPTION SUR UN TAMIS MOLÉCULAIRE AVEC RÉGÉNÉRATION RÉACTIVE DU TAMIS

Figure 1



(57) **Abstract:** Method for removing the mercaptans contained in a gas, in which: a) the gas is circulated through an acidic adsorbent solid SA1 in such a way as to adsorb a part of the mercaptans contained in the gas and to obtain a mercaptan-loaded acidic adsorbent solid and a mercaptan-depleted gas (4), b) a liquid (9) containing olefins is circulated through said mercaptan-loaded acidic adsorbent solid SA3 in such a way that the mercaptans react with the olefins so as to form sulfides, and then c) a flushing gas (15) is passed through the acidic adsorbent solid SA2 in such a way as to expel an effluent comprising a portion of said liquid.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/071767 A2

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(57) Abrégé : Procédé d'élimination des mercaptans contenus dans un gaz dans lequel : a) on fait circuler le gaz à travers un solide adsorbant acide SA1 de manière à adsorber une partie des mercaptans contenus dans le gaz et à obtenir un solide adsorbant acide chargé en mercaptans et un gaz appauvri en mercaptans (4), b) on fait circuler, à travers ledit solide adsorbant acide SA3 chargé en mercaptans, un liquide (9) comportant des oléfines de manière à ce que les mercaptans réagissent avec les oléfines pour former des sulfures, puis c) on fait traverser un gaz de purge (15) à travers le solide adsorbant acide SA2 de manière à évacuer un effluent comportant une portion dudit liquide.

PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DES MERCAPTANS PAR ADSORPTION SUR UN TAMIS MOLÉCULAIRE AVEC RÉGÉNÉRATION RÉACTIVE DU TAMIS

La présente invention concerne le domaine de l'élimination des mercaptans par solide adsorbant acide. L'invention propose de mettre en oeuvre des solides adsorbants acides pour l'élimination des mercaptans. Ces solides adsorbants acides sont utilisés dans les applications de traitement du gaz naturel.

Dans le cas du traitement du gaz naturel, l'élimination des mercaptans consiste en une étape d'adsorption, en utilisant par exemple une zéolithe 13X, pour réaliser la désulfuration, les tailles de pores de ces zéolithes permettant une adsorption des mercaptans. Les procédés utilisés sont alors des procédés de type TSA ("Thermal Swing Adsorption"), pour lesquels l'adsorption se déroule à température ambiante ou modérée, typiquement comprise entre 20 et 60 °C, et la désorption à haute température, typiquement comprise entre 200 et 350 °C, sous balayage d'un gaz de purge, qui peut être notamment une partie du gaz purifié, généralement comprise entre 5 et 20 % du débit de gaz de charge, ou encore une partie de la fraction légère C1, C2 ou C1+C2 du gaz purifié après fractionnement. La pression est soit maintenue sensiblement constante dans tout le cycle, soit abaissée pendant la phase de régénération de manière à favoriser la régénération. En sortie de cette étape de purification par adsorption, le gaz se trouve aux spécifications en soufre total.

L'inconvénient de ces solides adsorbants réside dans la production lors de la phase de régénération d'un effluent gazeux riche en mercaptans nécessitant à son tour d'être traité. Le gaz de régénération de ces solides adsorbants, contenant une quantité importante de mercaptans, doit être traité avant d'être recyclé, par exemple par traitement par une solution basique (soude ou potasse),

avec les limitations bien connues en raison de la faible solubilité des mercaptans dans une solution aqueuse, ou encore par traitement par un solvant physique présentant une forte capacité d'absorption des mercaptans. Le recyclage de cette fraction gaz est préférentiellement effectué en amont de l'unité de déshydratation par glycol et/ou en amont des unités de purification par adsorption.

D'autres techniques de régénération des tamis sont basées sur la sélectivité d'adsorption de différents composés. Les documents FR 2 861 403 et FR 2 884 154 préconisent d'utiliser un agent de déplacement, par exemple de type coupe hydrocarbure diluée ou non dans un gaz de purge. Les documents FR 2 868 962 et FR 2 882 941 proposent d'utiliser de la vapeur d'eau, éventuellement diluée dans un gaz de purge, comme agent de déplacement. Ces techniques permettent de réaliser le déplacement des mercaptans, fragiles thermiquement, dans des conditions douces de température, et une étape de désorption de l'agent de déplacement, de type TSA, donc à température élevée, est nécessaire ensuite pour régénérer le solide adsorbant.

La présente invention propose d'utiliser un solide adsorbant acide qui peut être régénéré en utilisant une oléfine réagissant avec les mercaptans retenus dans ledit solide. Les produits de la réaction obtenus peuvent être facilement retirés, par un fluide hydrocarboné dans des conditions thermodynamiques intéressantes.

La présente invention décrit un procédé d'élimination des mercaptans contenus dans un gaz, par exemple un gaz naturel, dans lequel on effectue successivement et alternativement les étapes suivantes :

a) on fait circuler le gaz à travers un solide adsorbant acide de manière à adsorber une partie des mercaptans contenus dans le gaz et à obtenir un solide adsorbant acide chargé en mercaptans et un gaz appauvri en

mercaptans,

b) on fait circuler, à travers ledit solide adsorbant acide chargé en mercaptans, un liquide comportant des oléfines de manière à ce que les mercaptans réagissent avec les oléfines pour former des sulfures, puis

c) on fait traverser un gaz de purge à travers le solide adsorbant acide de manière à évacuer un effluent comportant une portion dudit liquide.

Selon l'invention, le solide adsorbant acide peut être choisi parmi la famille des zéolithes faujasites X ou Y, les zéolithes comportant une concentration en sites acides de Brönsted comprise entre 50 et 600 µmol/g. Alternativement, le solide adsorbant acide peut être choisi parmi l'une des familles suivantes : la famille des alumines activées, la famille des silices-alumines amorphes et la famille des silices mésoporeuses et dans lequel le solide adsorbant acide comporte une concentration en sites acides de Brönsted compris entre 10 et 60 µmol/g.

On peut effectuer au moins l'une des étapes b) et c) à une température comprise entre -50°C et 100°C.

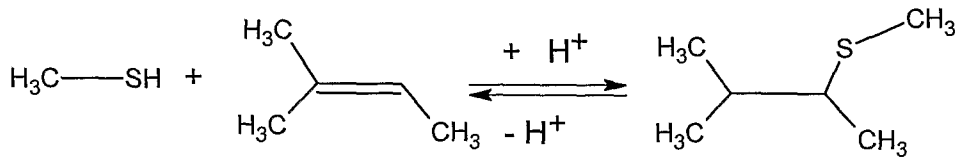
Le liquide peut comporter des oléfines comportant de trois à vingt atomes de carbones. De préférence, le liquide peut comporter des oléfines comportant plus de cinq atomes de carbone. Le liquide peut comporter des oléfines en solution dans des hydrocarbures ayant au moins cinq atomes de carbone.

A l'étape b), on peut évacuer une coupe liquide comportant des sulfures et on peut régénérer ladite coupe liquide.

On peut séparer l'effluent obtenu à l'étape c) en une phase gazeuse et une phase liquide. On peut régénérer ladite phase liquide.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant à la figure 1 qui schématise le principe de fonctionnement de l'invention.

Le principe de l'invention est basé sur la réaction d'addition d'un mercaptan sur une oléfine en présence d'un solide adsorbant acide :



Cette réaction est donnée à titre indicatif et n'est en aucun cas limitative de la présente invention. En effet, cette réaction d'addition n'est pas sensiblement modifiée par la longueur de la chaîne alkyl du mercaptan.

Les mercaptans gazeux retenus dans le solide adsorbant acide sont mis en contact avec un liquide contenant entre 0,1% et 100% poids d'oléfines ayant entre 3 et 20 atomes de carbone, et de préférence entre 8 et 15 atomes de carbone. Ce contact se fait en présence d'un solide adsorbant acide. Selon l'invention, le solide adsorbant utilisé pour la capture des mercaptans apporte l'acidité nécessaire à la réaction. Les mercaptans gazeux vont réagir chimiquement par addition sur l'oléfine pour former des sulfures. Les sulfures formés se solubilisent préférentiellement dans la phase liquide. Le solide adsorbant acide est alors régénéré. Le liquide restant dans la porosité du solide adsorbant acide peut être éliminé, par exemple, à l'aide d'un gaz de balayage. Ainsi les sulfures sont évacués vers une zone de régénération.

Par solide adsorbant acide, on entend notamment les solides minéraux tels que les zéolithes, les alumines activées, les silices, et les silices-alumines amorphes, qui présentent une acidité.

L'acidité des solides adsorbants acides peut-être quantifiée par la teneur en sites acides de Brönsted.

L'acidité des solides adsorbants acides peut-être déterminée par des

techniques connues de l'homme de l'art. On peut, par exemple, suivre la désorption thermique, couplée à la spectroscopie infrarouge, de molécules sondes basiques, comme par exemple la pyridine, en suivant l'intensité de la bande d'absorption à environ 1545 cm^{-1}, les sites acides de Brönsted faibles (températures de désorption comprises entre 150°C et 250°C), les sites de Brönsted moyens (températures de désorption comprises entre 250°C et 350°C) et forts (températures de désorption comprises entre 350°C et 450°C).

La quantification des sites acides de Brönsted, déterminée par désorption thermique de la pyridine couplée à la spectroscopie par Infrarouge, est déterminée par la formule suivante :

$$n = \frac{I.S}{\varepsilon.M}$$

avec :

n : la concentration de sites acides par unité de masse de solide

I : aire du pic d'absorption Infrarouge (bande à environ 1545 cm^{-1})

S : surface de la pastille utilisée en Infrarouge

ε : coefficient d'extinction molaire (ε = 1,3 pour les sites acides de Brönsted)

M : masse de la pastille

L'acidité du solide adsorbant doit être suffisante pour permettre la réaction d'addition du mercaptan sur la double liaison de l'oléfine dans des conditions de températures douces, typiquement inférieures à 100 °C.

L'acidité du solide adsorbant ne doit pas être trop élevée afin de ne pas conduire à la réaction de couplage de deux molécules d'oléfines entre elles.

De plus, le solide adsorbant acide doit être capable d'adsorber les mercaptans du gaz naturel, ce qui implique une surface suffisamment polaire.

La concentration en sites acides de Brönsted est préférentiellement comprise entre 50 et 600 µmol/g pour les zéolithes faujasites X ou Y, et préférentiellement entre 10 et 60 µmol/g pour les alumines activées, les silices et

les silices-alumines.

Le solide adsorbant acide mis en oeuvre dans la présente invention peut être choisi dans la famille des zéolithes de type faujasites.

Les zéolithes doivent adsorber les mercaptans légers du gaz naturel. Elles sont choisies parmi la structure faujasite, communément connues de l'homme de l'art sous la dénomination zéolithe (ou tamis moléculaires) X ou Y.

Le rapport Si/Al molaire peut être compris entre 1,2 et 50, et préférentiellement entre 2,4 et 50, et préférentiellement entre 2,4 et 25.

Le cation d'échange des zéolithes X ou Y peut être H+, ou un mélange Na+/H+, dont le taux d'échange en H+ peut être supérieur à 20 %.

La surface spécifique B.E.T. de ces zéolithes est typiquement comprise entre 500 et 800 m^2/g.

Les zéolithes X ou Y peuvent être mises en forme à l'aide d'un liant de type argile, dont la teneur est typiquement comprise entre 5 et 25 % en masse.

Les zéolithes X ou Y peuvent être également mises en forme à l'aide d'un liant de type alumine, dont la teneur est typiquement comprise entre 5 et 70 % en masse, et préférentiellement entre 5 et 50 % en masse.

La concentration en sites acides de Brönsted des zéolithes X ou Y peut être choisie entre 50 et 600 µmol/g. La concentration en site acide H^+ est directement fonction de la teneur en aluminium de la zéolithe X ou Y, du fait de l'électro-neutralité de la structure.

Le solide adsorbant acide mis en oeuvre dans la présente invention peut être choisi parmi les silices-alumines amorphes.

Les silices-alumines amorphes ont une surface spécifique comprise entre 100 et 600 m^2/g, et préférentiellement entre 150 et 600 m^2/g. La teneur en silice est typiquement comprise entre 10 % et 95 % massique, et préférentiellement entre 30 et 95 % massique ou entre 50 % et 90 % massique.

La concentration en sites acides de Brönsted des silices-alumines amorphes peut être choisie entre 10 et 60 µmol/g.

Le solide adsorbant acide mis en oeuvre dans la présente invention peut être choisi parmi la famille des alumines activées.

Les alumines activées ont préférentiellement une surface spécifique comprise entre 150 et 350 m^2/g.

La concentration en sites acides de Brönsted des alumines activées peut être choisie entre 10 et 60 µmol/g.

Le solide adsorbant acide mis en oeuvre dans la présente invention peut être choisi parmi la famille des silices mésoporeuses, dont la surface spécifique comprise entre 150 et 500 m^2/g.

La concentration en sites acides de Brönsted des silices mésoporeuses peut être choisie entre 10 et 60 µmol/g.

L'invention s'applique particulièrement dans la chaîne du traitement du gaz naturel. Dans le cas du gaz naturel, il existe trois principales opérations : la désacidification, la déshydratation et le dégazolinage. La première opération a pour objectif l'élimination des composés acides tels que le CO_2, l'H_2S, le COS et les mercaptans, principalement le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan et les propylmercaptan. Les spécifications généralement admises sur le gaz désacidifié sont 2% CO_2, 4 ppm H_2S, et 20 à 50 ppm de soufre total. L'étape de déshydratation permet ensuite de contrôler la teneur en eau du gaz désacidifié par rapport à des spécifications de transport. Enfin, l'étape de dégazolinage du gaz naturel permet de garantir le point de rosée hydrocarbure du gaz naturel, là encore en fonction de spécifications de transport.

En référence à la figure 1, le gaz naturel arrivant par le conduit 1 est

d'abord désacidifié dans la section ZA, selon les techniques d'absorption par exemple décrites par le document FR 2 897 066 : l'opération de désacidification permettant d'éliminer le dioxyde de carbone (CO_2) ou l'hydrogène sulfuré (H_2S) consiste souvent à laver le gaz par une solution absorbante, par exemple une solution aqueuse d'alcanolamine. La basicité des molécules d'alcanolamine permet une élimination sélective des impuretés les plus acides telles que le CO_2 ou l'H_2S. L'acidité des mercaptans n'est par contre pas suffisante pour permettre leur élimination complète. La solution absorbante est régénérée dans l'unité RE1, les gaz acides étant évacués par le conduit 2. Le gaz désacidifié 3 est ensuite déshydraté dans l'unité DH, puis envoyé sur une unité contenant un solide adsorbant acide SA1 pour l'élimination des mercaptans.

Le gaz 4 issu du solide adsorbant acide SA1 est introduit dans l'unité de fractionnement F pour être fractionné et séparé en différentes coupes : C1 (conduit 5), C1-C2 (conduit 6), C3-C4 (conduit 7) et C5+ (conduit 8).

L'unité d'adsorption SA1 fonctionne en alternance avec les unités d'adsorption SA2 et SA3. Le solide adsorbant acide mis en oeuvre dans les unités SA1, SA2 et SA3 est décrit ci-dessus. En référence à la figure 1, la seconde unité contenant le solide adsorbant SA3 est en phase de régénération. Une coupe hydrocarbonée liquide contenant entre 0,1% poids et 100% d'une oléfine est envoyée par le conduit 9 dans l'unité SA3 contenant le solide adsorbant acide saturé en mercaptan. Les oléfines utilisées comportent au moins trois atomes de carbone. Afin de limiter les pertes par entraînement dans l'effluent gazeux, on met en oeuvre de préférence des oléfines ayant plus de 5 atomes de carbone, idéalement plus de 8. On choisit de préférence des oléfines ayant une seule double liaison. Cependant des di-oléfines peuvent accessoirement être utilisées en lieu et place des oléfines. Les oléfines ramifiées sont plus réactives mais présentent un risque d'oligomérisation plus important. L'oléfine peut être choisie

de façon à limiter le risque de perte par oligomérisation. Les oléfines peuvent être utilisées pures, en mélange, ou diluées dans un mélange d'hydrocarbures présentant au moins 5 atomes de carbones. Ces hydrocarbures peuvent avoir une chaîne carbonée de même longueur que l'oléfine utilisée.

Le contact entre l'oléfine et le solide adsorbant acide de SA3 peut être réalisé dans les conditions de disponibilité de l'oléfine. Par exemple, lors de la régénération, la pression dans SA3 est comprise entre 1 et 100 bars, et une température comprise entre -50°C et 100°C, préférentiellement comprise entre 0°C et 60 °C. Le solide adsorbant acide utilisé pour la capture du mercaptan apporte l'acidité nécessaire à la réaction.

La réaction chimique entre le mercaptan et l'oléfine étant une réaction équilibrée, le contrôle de la teneur en sulfures dans la coupe liquide sortant dans SA3 par le conduit 10 permet de contrôler l'efficacité de la conversion des mercaptans en sulfures.

En sortie de l'unité SA3 contenant le solide adsorbant acide, la coupe hydrocarbure liquide chargée en sulfures peut être stockée ou régénérée dans l'unité RE2 selon les techniques connues et décrites, notamment dans les documents FR 2 896 509 et FR 2 873 711.

Sur la figure 1, la coupe liquide 10 est régénérée dans l'unité RE2 qui traite tout ou une fraction de la charge liquide de façon à régénérer l'oléfine et libérer les mercaptans par le conduit 11. Le liquide comportant l'oléfine régénérée est recyclée par le conduit 9 dans SA3.

En général, un appoint en oléfine par le conduit 12 permet de maintenir la concentration en oléfine dans la coupe hydrocarbure liquide, afin de compenser les pertes dues au procédé.

La troisième unité contenant le solide adsorbant SA2 fonctionne en phase

de purge suite au passage de la coupe hydrocarbonée liquide. Un gaz de balayage arrivant par le conduit 15 est utilisé pour chasser le liquide. Un ballon séparateur B en sortie de la phase de purge du solide adsorbant permet de séparer le gaz de balayage 13 et la phase liquide 14 qui peut être recyclée vers la section de régénération RE2.

Dans le cadre du traitement d'un gaz naturel, ce gaz de balayage peut être une fraction du gaz obtenu à l'issue de la section de fractionnement F. Typiquement, 5 à 15 % de la coupe C1 évacuée par le conduit 5 de F sont utilisés pour cette purge. Le gaz peut être récupéré par le conduit 13 au niveau du ballon séparateur B en aval du solide adsorbant acide SA2 en phase de purge. Ce gaz 13 est saturé en hydrocarbures lourds et peut être alors renvoyé vers la section de fractionnement F, afin de récupérer les hydrocarbures lourds dans la coupe C5+. On peut effectuer une étape de distillation dans la zone D de la coupe C5+ évacuée par le conduit 8. La distillation permet de récupérer les hydrocarbures les plus lourds et les traces d'oléfines par le conduit 15. Ces hydrocarbures lourds peuvent être recyclés par exemple en étant mélangés au flux d'oléfines régénérées circulant dans le conduit 9.

Lorsque l'invention est appliquée au retrait des mercaptans dans une usine de liquéfaction du gaz naturel, le gaz de balayage peut être une portion de la fraction gazeuse obtenue lors de la détente finale du gaz naturel liquéfié (cette fraction gazeuse étant couramment nommée "boil-off gas"). Le "boil-off gas" est composé majoritairement de méthane et d'azote.

Lorsque le solide adsorbant acide SA1 est saturé en mercaptans, ou que le solide adsorbant acide SA3 est débarrassé des mercaptans, ou que le solide adsorbant acide SA2 est débarrassé des produits de la réaction entre les mercaptans et les oléfines, on peut permuter le rôle de SA1, SA2 et SA3 : SA1 en phase d'adsorption prend la place de SA3 en phase de régénération qui prend la place de SA2 en phase de purge qui prend la place de SA1.

Les exemples décrits ci-après permettent d'illustrer le fonctionnement et la réalisation de l'invention.

Dans tous les exemples, les conditions opératoires sont les suivantes.

Adsorption de l'éthylmercaptan (EtSH) :

La colonne d'adsorption utilisée a un diamètre interne de 1 cm et une longueur de 15 cm. Le volume correspondant est de 11,8 cm^3.

Le solide adsorbant acide est introduit dans cette colonne, la masse est comprise entre 6 et 10 g selon la densité. Préalablement à l'adsorption, les solides adsorbants de type zéolithe ou silice/alumine sont activés pendant 16 heures à 380°C sous balayage d'azote à 2 Nl/h, la résine polymérique n'est activée qu'à 120°C.

L'adsorption d'éthylmercaptan est réalisée à température ambiante, le débit de gaz est fixé à 2 Nl/h. Le gaz utilisé est constitué de EtSH dilué dans de l'azote, à la concentration de 2000 ppm molaire.

En sortie de colonne, le gaz est analysé toutes les 10 minutes, par prélèvement de 250 µl dans une boucle d'échantillonnage. L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec une détection FID.

La quantité d'éthylmercaptan adsorbée est calculée par bilan matière à partir de la courbe de perçage.

Extraction de EtSH :

La totalité du solide adsorbant acide contenu dans la colonne après adsorption est ajouté dans un mélange de 55 ml, constitué de dodécane (90 % mas.) et de dodécène-1 (10 % mas.), soit environ 41 g.

L'analyse de soufre total présent dans la solution hydrocarbure surnageante, après extraction pendant 16 heures, à une température comprise entre 50 et 55 °C, est réalisée par Fluorescence X. Parallèlement, une analyse chromatographique avec détection spécifique du soufre par chimiluminescence est réalisée, de manière à identifier les composés récupérés. Enfin une analyse

chromatographique avec couplage spectrométrie de masse permet d'identifier les molécules lourdes formées après extraction.

Exemple 1 :

Le solide utilisé est une résine polymérique de type stryrène-divinylbenzène fonctionnalisée acide Amberlyst-15wet (Rohm & Haas), la surface spécifique est de 42,5 m^2/g.

9,5 g de résine sont placés dans la colonne. Le temps moyen de perçage de EtSH est de 20 minutes, ce qui correspond à une quantité adsorbée de 0,04 % mas., soit 4 mg.

En raison de la faible capacité d'adsorption de l'Amberlyst-15wet, l'adsorption des mercaptans est très faible et, donc, l'extraction des mercaptans adsorbés n'a pas été réalisée. Ce type de solide n'est pas intéressant dans le cadre de l'invention.

Exemple 2 :

Le solide utilisé est une zéolithe Y acide désaluminée de type Wessalith DaY (Degussa). Le rapport Si/Al de cette zéolithe est supérieur à 100, et la surface spécifique de 606 m^2/g.

7,7 g de solide sont placés dans la colonne. Le temps moyen de perçage de EtSH est de 150 minutes, ce qui correspond à une quantité adsorbée de 0,3 % mas., soit 23 mg de EtSH, soit 11,9 mg de S.

La capacité d'adsorption du solide reste faible en raison du rapport Si/Al trop élevé qui défavorise l'adsorption des mercaptans sur le solide. De plus, la faible acidité du solide ne permet pas l'addition des mercaptans sur les oléfines. En raison de la faible capacité d'adsorption, l'extraction des mercaptans adsorbés n'a pas été réalisée. Ce type de solide n'est pas intéressant dans le cadre de l'invention.

Exemple 3 :

Le solide utilisé est une silice-alumine acide, à 30 % de silice. Le rapport Si/Al molaire de ce solide est de 0,38, la surface spécifique est de 397 m^2/g, le volume macroporeux est 0,011 de cm^3/g.

7,4 g de solide sont placés dans la colonne. Le temps moyen de perçage de EtSH est de 806 minutes, ce qui correspond à une quantité adsorbée de 2,0 % mas., soit 150 mg de EtSH, soit 77,4 mg de S.

Après extraction, la teneur en Soufre total dans le solvant est de 453 ppm massique en S, soit 18,6 mg de soufre récupéré.

Le rendement d'extraction est de 24,2 %.

L'analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse met en évidence des composés dont la masse molaire correspond à une addition de EtSH sur l'oléfine en C12.

Exemple 4 :

Le solide utilisé est une zéolithe Y acide (Si/Al = 10,5) déposée sur alumine (40 %). Le rapport Si/Al molaire de la zéolithe est de 10,5, la surface spécifique est de 831 m^2/g.

7,4 g de solide sont placés dans la colonne. Le temps moyen de perçage de EtSH est de 2900 minutes, ce qui correspond à une quantité adsorbée de 7,2 % mas., soit 530 mg de EtSH, soit 273,5 mg de S.

Après extraction, la teneur en Soufre total dans le solvant est de 2519 ppm massique en S, soit 103,3 mg de soufre récupéré.

Le rendement d'extraction est de 38,2%.

L'analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse met en évidence des composés dont la masse molaire correspond à une addition de EtSH sur l'oléfine en C12.

Exemple 5 :

Le solide utilisé est une zéolithe Y acide (Si/Al = 48,8) déposée sur alumine (20 %). Le rapport Si/Al molaire de la zéolithe est de 48,8, la surface spécifique est de 858 m^2/g.

6,5 g de solide sont placés dans la colonne. Le temps moyen de perçage de EtSH est de 120 minutes, ce qui correspond à une quantité adsorbée de 0,34 % mas., soit 22 mg de EtSH, soit 11,35 mg de S.

Après extraction, la teneur en Soufre total dans le solvant est de 250 ppm massique en S, soit 10,3 mg de soufre récupéré.

Le rendement d'extraction est de 9,1%.

L'analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse met en évidence des composés dont la masse molaire correspond à une addition de EtSH sur l'oléfine en C12.

REVENDICATIONS

1) Procédé d'élimination des mercaptans contenus dans un gaz dans lequel on effectue successivement et alternativement les étapes suivantes :

a) on fait circuler le gaz à travers un solide adsorbant acide (SA1) de manière à adsorber une partie des mercaptans contenus dans le gaz et à obtenir un solide adsorbant acide chargé en mercaptans et un gaz appauvri en mercaptans (4),

b) on fait circuler, à travers ledit solide adsorbant acide (SA3) chargé en mercaptans, un liquide (9) comportant des oléfines de manière à ce que les mercaptans réagissent avec les oléfines pour former des sulfures, puis

c) on fait traverser un gaz de purge (15) à travers le solide adsorbant acide (SA2) de manière à évacuer un effluent comportant une portion dudit liquide.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solide adsorbant acide est choisi parmi la famille des zéolithes faujasites X ou Y, les zéolithes comportant une concentration en sites acides de Brönsted comprise entre 50 et 600 µmol/g.

3) Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solide adsorbant acide est choisi parmi l'une des familles suivantes : la famille des alumines activées, la famille des silices-alumines amorphes et la famille des silices mésoporeuses et dans lequel le solide adsorbant acide comporte une concentration en sites acides de Brönsted compris entre 10 et 60 µmol/g.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on effectue au moins l'une des étapes b) et c) à une température comprise entre -50°C et 100°C.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le liquide comporte des oléfines comportant de trois à vingt atomes de carbones.

6) Procédé selon la revendication 5, dans lequel le liquide comporte des oléfines comportant plus de cinq atomes de carbone.

7) Procédé selon les revendications 5 et 6, dans lequel le liquide comporte des oléfines en solution dans des hydrocarbures ayant au moins cinq atomes de carbone.

8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape b) on évacue, du solide adsorbant acide, une coupe liquide (10) comportant des sulfures et on régénère (RE2) ladite coupe liquide.

9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on sépare (B) l'effluent obtenu à l'étape c) en une phase gazeuse (13) et une phase liquide (14).

10) Procédé selon la revendication 9, dans lequel on régénère ladite phase liquide.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le gaz est un gaz naturel.

Figure 1

