

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 80 00716

Se référant : au brevet d'invention n° 79 09878 du 19 avril 1979.

(54) Procédé de désulfuration de résidus pétroliers avec recyclage de sulfure alcalin.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 10 G 29/10 // C 01 B 17/22.

(22) Date de dépôt 14 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(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.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention concerne un procédé pour préparer des monosulfures de métaux alcalins convenant pour la désulfuration de combustibles fossiles.

Le brevet principal décrit un procédé pour
 5 désulfurer des combustibles fossiles, notamment des résidus de pétrole, en mettant les résidus de pétrole en contact avec un hydrate de sulfure de métal alcalin ou un hydroxyde de métal alcalin à une température comprise entre environ 120°C et 325°C durant environ 3 à 60 minutes
 10 et en séparant les résidus qui ont alors une plus faible teneur en soufre. La rentabilité de ce procédé de désulfuration peut être nettement augmentée à l'aide d'un procédé de recyclage peu onéreux des corps mis en réaction.

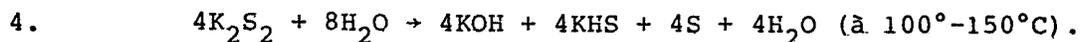
L'objet principal de la présente addition
 15 consiste à proposer un tel procédé de recyclage.

Les polysulfures de métaux alcalins ayant une teneur en soufre intermédiaire entre celle du monosulfure et celle présentant la plus forte teneur en soufre (Na_2S_4 ou K_2S_5) sont instables dans de l'eau chaude et se décom-
 20 posent pour parvenir à un état d'équilibre entre les sulfures alcalins indiqués et K_2S_5 ou Na_2S_4 . Cette décomposition peut être représentée par les étapes suivantes :

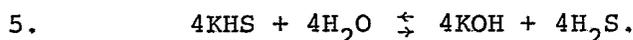
1. $4\text{K}_2\text{S}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 3(\text{K}_2\text{S} \cdot 2,66\text{H}_2\text{O}) + \text{K}_2\text{S}_5$
 hydrate de monosulfure de potassium
- 25 2. $4\text{K}_2\text{S}_3 + 5,33\text{H}_2\text{O} + 2(\text{K}_2\text{S} \cdot 2,66\text{H}_2\text{O}) + 2\text{K}_2\text{S}_5$.
3. $4\text{K}_2\text{S}_4 + 2,66\text{H}_2\text{O} + (\text{K}_2\text{S} \cdot 2,66\text{H}_2\text{O}) + 3\text{K}_2\text{S}_5$.

La teneur en eau de l'hydrate de sulfure réellement formé varie selon la température de la solution
 30 aqueuse chaude.

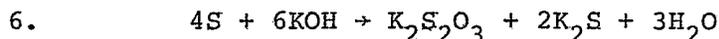
Plus en détail, la réaction est illustrée ci-dessous :



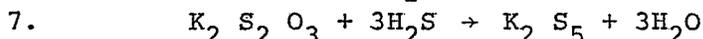
A leur tour, les $4\text{H}_2\text{O}$ et les 4KHS réagissent en
 35 un équilibre de formation et de décomposition :



Les atomes de soufre solubles réagissent avec KOH comme suit :



5 A son tour, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ réagit avec le quart au moins de son volume de H_2S , comme suit :



Le but de la décomposition par l'eau chaude des polysulfures intermédiaires est d'augmenter la durée de vie
10 de l'hydrate de monosulfure destiné à réagir avant qu'un recyclage ne soit rendu nécessaire par la formation de polysulfures à forte teneur en soufre.

L'hydrate de sulfure de métal alcalin, à l'état fondu et s'il ne contient pas d'eau excédant son eau
15 d'hydratation, ne dissout ni K_2O_5 ni Na_2SO_4 et permet de séparer, par une opération de séparation liquide-solide, ces polysulfures à forte teneur en soufre. Ainsi, une masse fondue du polysulfure anhydre à haute teneur en soufre peut
20 être séparée, par une opération de séparation liquide-liquide, de l'hydrate fondu.

Le K_2S_5 ou le Na_2S_4 séparé est décomposé par voie thermique ou thermiquement sous pression réduite.

A une pression correspondante à 0,5 mm de Hg (66,7 pascals) :

25 K_2S_6 à 130° donne K_2S_5 + du soufre.

K_2S_5 à 190°C donne K_2S_4 + S

K_2S_4 à 260°C donne K_2S_3 + S

K_2S_3 à 350°C donne un mélange de K_2S et de K_2S_2 + S.

K_2S_2 à 650°C donne K_2S + S.

30 Les sulfures de sodium montrent tous de l'instabilité aux points de fusion qui sont de 445°C pour Na_2S_2 et de 275°C pour Na_2S_4 .

Les sulfures de potassium sont tous stables à leur point de fusion à la pression atmosphérique (sauf

35 K_2S_6).

A la pression normale correspondante à 760 mm de mercure :

K_2S_5 donne K_2S_4 + du soufre à 300°C.

K_2S_4 donne K_2S_3 + S à 460°C.

5 K_2S_4 donne K_2S_3 + S à 620°C.

K_2S_3 donne K_2S_2 + S à 780°C.

En variante, on peut dissoudre les polysulfures en solution aqueuse et faire passer H_2S dans la solution en formant l'hydrosulfure du métal alcalin. L'hydrosulfure
10 alcalin ne dissout pas le soufre et ne réagit pas avec lui en solution alcaline aqueuse, le soufre étant précipité.

Après la séparation de ce soufre précipité, la solution peut être chauffée pour en diminuer la teneur en eau et aussi pour chasser H_2S . Lorsque la moitié du H_2S
15 de l'hydrosulfure a été chassée, le sulfure alcalin se reforme et avec présence de la quantité d'eau appropriée (selon la température et le métal alcalin) l'hydrate particulier se forme. On obtient $K_2S \cdot 2H_2O$ à une température égale ou supérieure à 150°C, et $K_2S \cdot 5H_2O$ à une température
20 inférieure à 150°C. Le H_2S chassé sert à précipiter du soufre du lot suivant.

En raison du plus faible degré d'hydrolyse rencontré, lorsque la teneur en soufre des polysulfures augmente, la décomposition thermique par voie thermique sous
25 pression réduite des polysulfures alcalins à forte teneur en soufre peut précéder la formation de l'hydrosulfure alcalin par traitement de l'hydroxyde alcalin avec du sulfure d'hydrogène, comme indiqué dans l'équation 4 ci-dessus.

30 Dans l'hydrolyse à l'eau chaude du polysulfure alcalin à teneur intermédiaire en soufre, l'hydrosulfure alcalin et l'hydroxyde alcalin se forment avec du soufre atomique. Le soufre atomique se combine à l'hydroxyde alcalin pour former le thiosulfate alcalin (équation 6).
35 Une faible quantité du soufre atomique se combine avec du polysulfure alcalin éventuellement non hydrolysé pour

former du polysulfure alcalin à teneur en soufre encore plus élevée. Plus la teneur en soufre est élevée et moins il se produit d'hydrolyse. Plus la température de l'hydrate fondu est élevée et plus grand est le degré d'hydrolyse de tous les sulfures et polysulfures alcalins.

Comme l'équation 5 le montre, l'hydrosulfure alcalin est instable dans l'eau chaude et il se décompose pour donner de l'hydroxyde alcalin supplémentaire et du sulfure d'hydrogène en une réaction qui est réversible en système fermé. L'addition du sulfure d'hydrogène sous pression transforme dans une large mesure le produit d'hydrolyse (hydroxyde alcalin) en hydrosulfure alcalin. L'hydrosulfure expulse le sulfure atomique sous forme de soufre élémentaire qui est ensuite enlevé du système.

Le sulfure d'hydrogène provenant de la décomposition du produit d'hydrolyse (hydrosulfure alcalin) réagit avec le thiosulfate dans l'équation 7 pour former le tétrasulfure de sodium ou le pentasulfure de potassium. Seul, l'ion soufre, sous forme du sulfure alcalin lui-même est coordonné avec tout le soufre atomique en du tétrasulfure de sodium ou du pentasulfure de potassium.

La tension de l'eau du monosulfure alcalin restant à l'état fondu est moindre que celle du tétrasulfure de sodium ou du pentasulfure de potassium. Ces polysulfures existent donc sous forme de masse anhydre fondue au-dessus du point de fusion ou sous forme de solides anhydres au-dessous du point de fusion. Ces solides ou liquides anhydres sont pratiquement insolubles dans les hydrates de monosulfures alcalins fondus et légèrement hydrolysés. Une séparation se produit ainsi. Le combustible fossile forme la couche supérieure, le monosulfure forme la couche suivante, et la couche inférieure consiste en du pentasulfure de potassium ou du tétrasulfure de sodium. La couche inférieure est alors enlevée et traitée. La couche intermédiaire constitue un excellent corps capable de réagir pour désulfurer un supplément de combustible fossile. Voici le déroulement du

procédé, à partir d'un mélange de sulfures alcalins provenant de la désulfuration des combustibles fossiles et de la séparation des combustibles fossiles, d'une part, et la masse fondue, d'autre part :

5 1. Condensation de vapeur d'eau sous pression pour produire une hydrolyse. Cette hydrolyse décompose les polysulfures à teneur intermédiaire en soufre et établit un équilibre entre le monosulfure alcalin et le tétra-
10 sulfure de sodium ou le pentasulfure de potassium. L'addition d'une mole d'eau convient bien pour réaliser l'hydrolyse. Cette étape est effectuée à une température choisie se situant entre 120° et 325°C.

2. Diminution de la teneur en eau du système.

15 Les gaz produits dans la première étape (vapeur d'eau et H_2S à une température supérieure à celle correspondant à la pression critique de l'eau à la température choisie) sont retirés du système. L'eau est condensée (a) par refroidissement dans un courant de gaz ou (b) par
20 compression des gaz à une pression encore plus élevée tout en subissant un refroidissement destiné à empêcher les gaz de s'échauffer au cours de la condensation. L'eau condensée est séparée, et les gaz restants sont renvoyés dans le système d'où ils proviennent.

25 Lorsque la teneur en eau liquide est réduite à celle de l'hydrate fondu de monosulfure alcalin, le K_2S_5 ou le Na_2S_4 se sépare sous forme liquide ou solide selon la température.

30 Les masses fondues de monosulfure séparé servent ensuite à désulfurer de nouvelles quantités de combustibles fossiles.

 Le pentasulfure de potassium ou le tétrasulfure de sodium séparés peuvent être décomposés par voie thermique, ou thermiquement sous pression réduite, en donnant des sulfures à plus faible teneur en soufre et du soufre élé-
35 mentaire. Les sulfures de sodium se décomposent en les monosulfures à partir de 445°C. La décomposition est

d'autant plus rapide que la température est plus élevée.
On peut utiliser une pression réduite pour décomposer plus rapidement les sulfures à de basses températures.

Le pentasulfure de potassium est décomposé en
5 trisulfure de potassium et en soufre élémentaire entre
420°C et 460°C. Aux mêmes températures, lorsque les
pressions sont réduites à des valeurs égales ou inférieures
à 10 mm de mercure ($1,4 \times 10^4$ pascals), le soufre élémentaire
distille et l'on obtient un mélange résultant de sulfure
10 et de disulfure de potassium selon la proportion de deux
parties de sulfure de potassium pour une partie de disulfure
de potassium. Lorsque ce mélange est transformé en du sulfure
de potassium hydraté, un léger excès d'eau transforme 1 partie de
disulfure de potassium en 3/4 de partie d'hydrate de sulfure
15 de potassium et 1/4 de partie de pentasulfure de potassium,
et ce mélange sert de matière destinée à la réaction.

Le pentasulfure de potassium séparé peut également
être placé en solution aqueuse chaude et l'on ajoute dans
un système clos suffisamment de sulfure d'hydrogène sous
20 pression pour transformer le composé essentiellement en
hydrosulfure de potassium et en soufre libre. Le soufre est
ensuite séparé et on laisse l'excès de sulfure d'hydrogène
s'échapper jusqu'à formation d'une masse fondue de l'hydrate
de sulfure de potassium, qui existe à la température
25 opératoire choisie (n'importe quelle température entre le
point d'ébullition et la température critique de l'eau).
On utilise à nouveau la même quantité de sulfure d'hydrogène
dégagé à l'ébullition (exactement 1/2) pour éliminer le
soufre. La quantité d'eau que l'on ajoute au système doit
30 être celle nécessaire pour former l'hydrate de sulfure de
potassium qui existe à la température choisie pour le
procédé.

De façon plus détaillée, le procédé de l'invention
comprend les étapes suivantes :

35 1) Le combustible fossile est séparé du mélange
usagé de polysulfure-sulfure alcalin à la température

opératoire comprise entre 120° et 325°C ;

2) On ajoute au mélange sulfure-polysulfure en système clos une quantité stoechiométrique (au moins une mole d'eau) par mole de sulfure et polysulfure de potassium;

5 3) on laisse H_2S et H_2O engendrés s'échapper dans un compresseur à une pression légèrement supérieure à la pression critique de l'eau à la température choisie pour le système et l'on condense l'eau. Les matières volatiles non condensées sont ensuite recyclées vers le

10 système ou l'appareillage ;

4) lorsque la quantité d'eau d'hydratation liquide est la même que la masse fondue de l'hydrate du composé de métal alcalin, du pentasulfure de potassium hydraté ou du pentasulfure de sodium hydraté précipite ;

15 5) les polysulfures précipités sont ensuite retirés du bas de l'appareillage ;

6) le pentasulfure de potassium ou le tétrasulfure de sodium sont chauffés jusqu'à 420°-460°C à la pression atmosphérique, de sorte que le soufre élémentaire n'est pas

20 miscible ;

7) le soufre non miscible est ensuite séparé du polysulfure liquide par une séparation liquide-liquide ;

8) on utilise des pressions réduites, non supérieures à 10 mm de mercure ($1,4 \times 10^4$ pascals) pour

25 distiller le reste du soufre pouvant être enlevé ;

9) on ajoute de l'eau au système formé dans l'étape 8 et l'on utilise pour cela un léger excès d'eau par rapport à l'eau de l'hydrate théorique existant dans l'appareillage ;

30 10) on hydrate ensuite le mélange de l'étape 9 pour parvenir à la teneur en eau de l'hydrate souhaité.

En pratique, jusqu'à 10 % du K_2S_5 restent avec la masse fondue des composés hydratés destinés à la réaction. Le soufre enlevé représente 0,975 mole par mole de soufre

35 en excès par rapport à celui présent sous forme des ions sulfure.

L'exemple non limitatif suivant est donné en vue d'illustrer encore davantage l'invention.

EXEMPLE

Après l'enlèvement du soufre organique et du soufre élémentaire des combustibles fossiles par combinaison de ces formes du soufre avec des hydrates de sulfures alcalins, de préférence de l'hydrate de sulfure de potassium, pour former du polysulfure alcalin, on décompose le polysulfure alcalin en de l'hydrate de sulfure alcalin et du soufre élémentaire.

1) On retire de l'appareillage 500 ml du mélange d'hydrate de sulfure de potassium fondu et de polysulfure de potassium. Le mélange est à 230°C.

2) On ajoute au mélange, tout en agitant, dans un récipient fermé étanche à l'air, 150 g de H₂O froide.

3) On laisse la température chuter à 150°C. On laisse les gaz du système sortir de ce système par un tube. On comprime les gaz jusqu'à une pression supérieure à la pression critique de H₂O à 150°C et il se condense un peu d'eau. On renvoie les gaz dans le mélange.

A) Le pétrole résiduel retiré avec le mélange sulfure-polysulfure alcalin se sépare lorsque la teneur en eau liquide du système équivaut à celle de la masse hydratée fondue ;

B) le K₂S₅ précipite sous forme d'un solide insoluble lorsque sa teneur en eau atteint celle d'un hydrate de K₂S pour la température et la pression régnant alors.

On soutire l'hydrate de K₂S liquide que l'on fait passer par une ampoule à décanter, ce qui laisse des résidus de pétrole plus légers et du K₂S₅ solide.

Le K₂S₅ solide est séparé du résidu de pétrole par une séparation liquide-solide.

En opérant de façon approximative avec examen visuel, on sépare en deux parties le K₂S₅ séparé. Le poids total du K₂S₅ est de 55 grammes.

On chauffe une moitié du K_2S_5 jusqu'à $460^\circ C$ sous une pression correspondant à 1 mm de mercure (133 pascals). On distille le soufre, ce qui laisse après 37 minutes de distillation un mélange de K_2S - K_2S_2 . On ajoute
5 un léger excès d'eau et les $3/4$ du K_2S_2 se transforment en de l'hydrate de K_2S cependant que $1/4$ du K_2S_2 se transforme en K_2S_5 . La teneur en eau est réduite comme ci-dessus. L'hydrate de K_2S sert à désulfurer une quantité supplémentaire de combustible fossile, cependant que l'on
10 ajoute le K_2S_5 à l'autre moitié du K_2S_5 recyclé.

On récupère 14,25 g de soufre à partir de la moitié des 55 g de K_2S_5 d'origine.

On transforme le K_2S_5 en une solution aqueuse à 70 % (70 % de K_2S_5 et 30 % de H_2O) à $90^\circ C$. On fait passer du
15 H_2S dans le système contenu dans un appareillage fermé. On retire sous forme de soufre élémentaire environ 50 % du soufre du polysulfure lorsque le produit de l'hydrolyse ne contient pas assez de KOH pour former K_2S . On retire le soufre. On réduit comme auparavant la teneur en H_2O ; il en
20 résulte un mélange de K_2S et d'hydrates de K_2S et l'on recueille 7,3 g de soufre élémentaire.

La présente invention a été décrite surtout à propos des sulfures de potassium. Il va cependant de soi, que, sans sortir du cadre de l'invention, de nombreuses
25 modifications peuvent être apportées au procédé décrit ci-dessus et que, notamment, on peut utiliser dans certains cas, dans le procédé de désulfuration des sulfures d'autres métaux alcalins pour obtenir les meilleurs résultats.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour diminuer la teneur en soufre d'un résidu pétrolier, selon l'une quelconque des revendications du brevet principal, par traitement de ce résidu avec un hydrate de monosulfure alcalin à une température comprise entre environ 120° et 325°C pour former également les polysulfures alcalins correspondants, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- 5 a) séparer à cette température un mélange d'hydrate de monosulfure alcalin inaltéré et de polysulfures alcalins du résidu de pétrole présentant une teneur réduite en soufre ;
- 10 b) hydrolyser en appareillage fermé ces polysulfures en ajoutant à ce mélange, à la température précitée, au moins une mole d'eau par mole d'hydrate et de polysulfure, de façon à former de la vapeur d'eau et du sulfure d'hydrogène;
- 15 c) enlever de l'appareillage la vapeur d'eau et le sulfure d'hydrogène, ce qui réduit dans l'appareillage la teneur en eau à celle de l'hydrate de monosulfure alcalin, et à séparer de cet hydrate le polysulfure ayant la teneur en soufre la plus élevée ; et
- 20 d) recycler l'hydrate ainsi séparé du polysulfure.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste également à séparer le polysulfure de tout résidu de pétrole ; chauffer une partie du polysulfure pour chasser le soufre par distillation en laissant des quantités supplémentaires de monosulfure et de disulfure ; ajouter un excès d'eau ; et déshydrater le mélange résultant pour former du monosulfure alcalin supplémentaire à faire réagir et du polysulfure alcalin supplémentaire.
- 25 30
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le polysulfure par du sulfure d'hydrogène dans un appareillage clos avec de l'eau, on enlève le soufre formé et l'on réduit la teneur en eau du système dans l'appareillage à celle de l'hydrate d'hydrosulfure alcalin.
- 35

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on laisse sortir de l'appareillage l'excès de sulfure d'hydrogène jusqu'à ce que soit atteinte la teneur en eau réduite du système.

5 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité d'eau ajoutée est celle nécessaire pour former l'hydrate de monosulfure existant à la température choisie pour la mise en oeuvre du procédé.

10 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin est le potassium et en ce que la diminution de la teneur en eau réalisée à l'étape (c) donne $K_2S \cdot 2H_2O$ à une température égale ou supérieure à $150^\circ C$ et donne $K_2S \cdot 5H_2O$ à une température inférieure à $150^\circ C$.

15 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin est le sodium ou le potassium.

20 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on chauffe le polysulfure jusqu'à $460^\circ C$ environ pour chasser le soufre par distillation et laisser des sulfures à plus faible teneur en soufre et qui comprennent le monosulfure du métal alcalin.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les hydrates du monosulfure alcalin, destinés à réagir, sont formés par les réactions suivantes :

