



(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
04.05.94 Bulletin 94/18

(51) Int. Cl.⁵ : **C10G 27/10, C10G 27/04**

(21) Numéro de dépôt : **91402340.3**

(22) Date de dépôt : **02.09.91**

(54) Procédé d'adoucissement en lit fixe de distillats pétroliers acides de températures de coupe comprises entre environ 125 et environ 350 deg.C.

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

(30) Priorité : **03.09.90 FR 9010942**

(43) Date de publication de la demande :
11.03.92 Bulletin 92/11

(45) Mention de la délivrance du brevet :
04.05.94 Bulletin 94/18

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 252 853
EP-A- 0 376 774

(73) Titulaire : **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.**
84, rue de Villiers
F-92538 Levallois Perret Cedex (FR)

(72) Inventeur : **Ansquer, Patrick**
Rue Félix Faure, La Frenaye
F-76170 Lillebone (FR)
Inventeur : **Orgebin, Jean-Michel**
18, rue d'Estienne d'Orves
F-77370 Nangis (FR)

(74) Mandataire : **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet Jolly 54, rue de Clichy
F-75009 Paris (FR)

EP 0 474 545 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé d'adoucissement en lit fixe de distillats pétroliers acides de températures de coupe comprise entre environ 125 et environ 350°C. Ce procédé est particulièrement destiné à adoucir les distillats et, plus spécifiquement, les kérénènes, d'indice d'acide supérieur à 0,03 mg de KOH par gramme, pour lesquels il est difficile, avec les procédés conventionnels, d'obtenir des distillats conformes aux spécifications requises pour leur utilisation, à savoir, principalement, leur indice d'acide, leur teneur en mercaptans et leur couleur.

L'acidité des distillats est mesurée par un indice d'acide, qui est déterminé par la norme ASTM D 3242 et qui correspond effectivement à l'acidité additionnelle des acides naphténiques et carboxyliques et des composés phénolés présents dans ces distillats.

Dans les procédés conventionnels, il est usuel d'adoucir les distillats pétroliers très acides en trois étapes distinctes.

La première étape consiste à diminuer, au moins partiellement, l'acidité des distillats avant la réaction d'oxydation des mercaptans, soit en les pré lavant avec des solutions basiques, afin de solubiliser en milieu aqueux les acides et les composés phénolés, générateurs de poisons du catalyseur, soit en les filtrant afin de piéger ces acides ou ces composés phénolés sur le filtre et d'épurer ainsi les distillats. Cette étape est bien décrite dans les brevets américains n° 3.398.086, 4.033.860 et 4.121.999 et dans le brevet français n° 2.392.103.

La seconde étape consiste à oxyder les mercaptans encore présents dans ces distillats, en les mettant en présence d'une phthalocyanine métallique déposée sur un support, d'un agent oxydant et d'une solution basique, souvent alcaline, de pH généralement compris entre 9 et 14.

La troisième étape correspond à un traitement de finition des distillats adoucis, comprenant un lavage à l'eau, pour en extraire les composés alcalins résiduels et éventuellement certains sels solubles de produits d'oxydation des composés phénolés résiduels, puis un séchage, par passage sur un filtre à sel, et une décoloration, par passage sur un filtre à argile, qui fixe les produits d'oxydation encore présents, générateurs de couleur.

Dans l'industrie, la plupart des procédés d'adoucissement mis en oeuvre utilisent de la soude dans la première et la deuxième étape de traitement (voir comptes-rendus de N.P.P.A. Annual Meeting, 24-26 Mars 1985, San Antonio, Texas, U.S.A.). Mais l'utilisation de la soude s'accompagne de contraintes liées au suivi d'une unité comportant trois sections de traitement et à la production de soude usée, qu'il faut neutraliser ou évacuer vers d'autre unités. Jusqu'à présent, il était habituel de réinjecter les soudes usées provenant des unités d'adoucissement dans le pétrole brut dessalé avant l'unité de distillation, mais cette réutilisation est de moins en moins recommandée, compte tenu du fait que du sodium, poison de la plupart des catalyseurs utilisés dans le raffinage et en particulier de ceux de craquage catalytique, se concentre dans le résidu de distillation atmosphérique. De plus, on sait que les catalyseurs supportés mis en oeuvre dans ces procédés d'adoucissement à la soude s'en crassent facilement, ce qui contribue à diminuer leur activité, de sorte que, pour les réactiver, il faut les laver régulièrement à l'eau. De telles opérations de lavage impliquent toutefois une interruption de traitement ou la présence de réacteurs de secours, ce qui augmente le coût du traitement des distillats.

En vue d'éliminer les problèmes posés par l'utilisation de la soude, de nombreux procédés d'adoucissement sans soude ont été développés, comme décrit, par exemple, dans les brevets américains N° 4.498.978, 4.574.121, 4.498.977, 4.207.173, 4.290.916, 4.364.843 et 4.502.949. Malgré l'intérêt potentiel de tels procédés, la première étape du traitement (c'est-à-dire le pré lavage à la soude ou la filtration, qui a pour but d'éliminer la plus grande partie des mercaptans, des acides et surtout des composés phénolés, responsables pour une grande part de l'acidité des distillats) demeure indispensable pour les kérénènes présentant une forte acidité. La mise en oeuvre de cette étape permet aussi d'atteindre l'acidité requise, ainsi que la teneur en mercaptans visée pour le distillat adouci. En outre, cette étape permet d'éviter le dépôt de ces produits et de leurs oxydes sur le catalyseur supporté et donc d'accroître sa durée de vie.

On a toutefois constaté que cette première étape de traitement n'est pas toujours suffisante, lorsqu'il s'agit de traiter des distillats très acides, pour atteindre les spécifications d'acidité, de teneur en mercaptans et de couleur requises pour la commercialisation de ces distillats.

EP-A-0 376 774 décrit un procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière, dans lequel la réaction d'oxydation catalytique des mercaptans est réalisée en l'absence de phase aqueuse et en présence d'un agent oxydant et dans lequel les molécules d'eau formées pendant cette réaction sont enlevées du support catalytique par lavage périodique de celui-ci à l'aide d'un solvant miscible à l'eau. Les problèmes posés par les coupes pétrolières à forte acidité ne sont toutefois pas mentionnés dans ce document.

Le but visé par la présente invention est donc un procédé d'adoucissement qui permette de traiter plus facilement, de façon industrielle, des distillats et, notamment, des kérénènes à haut indice d'acide, en l'absence

de solutions basiques telles que la soude dans l'une quelconque des étapes du traitement, en vue d'obtenir simultanément les caractéristiques d'acidité, de teneur en mercaptans et de couleur visées pour les distillats adoucis.

5 La présente invention vise également à réduire le nombre d'étapes de traitement et, donc, le nombre de réacteurs, tout en limitant le nombre d'arrêts de l'unité pour lavage des dépôts sur le catalyseur supporté.

L'objet de la présente invention est donc un procédé d'adoucissement des distillats pétroliers acides, de températures de coupe comprises entre environ 125 et environ 350°C, dont l'indice d'acide est supérieur ou égal à 0,03 mg de KOH par gramme, caractérisé en ce que la réduction de l'acidité et l'oxydation des mercaptans nécessaires à l'adoucissement de ces distillats sont réalisées conjointement en une seule étape, par passage de ces distillats, en présence d'un agent oxydant, mais en l'absence d'une solution basique, notamment d'hydroxyde alcalin, sur un catalyseur d'oxydation de surface spécifique comprise entre 1 et 10 m²/g et, de préférence, comprise entre 2 et 6 m²/g, et dont le volume microporeux est compris entre 0,01 et 0,10 cm³/g et, de préférence, entre 0,02 et 0,05 cm³/g, à une température comprise entre 30 et 80°C et, de préférence entre 15 35 et 45°C, en présence d'un agent oxydant correspondant à un apport d'oxygène, dans le réacteur, compris entre 0,9 et 2 fois la quantité requise par une réaction stoechiométrique et, de préférence, entre 1 et 1,4 fois cette quantité, sous une pression comprise entre 1 et 30 bars et, de préférence, entre 2 et 15 bars, et avec une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,5 et 6 v.v.h. (volume par volume par heure) et, de préférence, entre 1 et 4 v.v.h.. Pour le catalyseur utilisé, un excès d'oxygène, par rapport à la stoechiométrie, est particulièrement nécessaire pour les distillats à haut indice d'acide, mais cette action sera de préférence combinée avec la température et la vitesse spatiale de réaction, afin d'éviter une détérioration de la couleur des distillats adoucis par le procédé conforme à l'invention.

La Demanderesse a constaté que, de façon inattendue, par le procédé de l'invention, c'est-à-dire en l'absence de toute solution basique, l'acidité du distillat diminue considérablement lors de son passage sur le lit catalytique. Les acides sont neutralisés, les composés phénolés sont oxydés en même temps que les mercaptans, mais les produits résultant de cette neutralisation des acides et de cette oxydation des composés phénolés ne se déposent pas pour autant sur les sites actifs du catalyseur: ils traversent le lit de catalyseurs, pour se retrouver dans le distillat adouci. En conséquence, l'oxydation des mercaptans est facilitée, car l'activité du catalyseur n'est pas altérée. Du fait de l'absence de solution alcaline, l'étape ultérieure de lavage à l'eau du distillat adouci est inutile. Celui-ci peut être alors directement séché sur un filtre à sel, puis décoloré par rétention des composés de neutralisation des acides et d'oxydation des composés phénolés, générateurs de couleur, sur un filtre à argile, afin que sa teneur en mercaptans et sa couleur soient conformes aux spécifications requises pour la commercialisation.

Les propriétés de surface du support du catalyseur d'oxydation rendent possible la traversée du support par ces composés, considérés jusqu'à présent comme des poisons du catalyseur. Un autre avantage inattendu de l'invention est donc de diminuer la fréquence des opérations périodiques de lavage du catalyseur pour lui rendre son activité, les- sites actifs n'étant plus recouverts de dépôts. De plus, non seulement un tel procédé permet de limiter le nombre des réacteurs, mais il autorise l'exploitant à diminuer la capacité du réacteur d'adoucissement, en opérant à une vitesse spatiale horaire au moins deux fois plus rapide que celle utilisée dans les procédés conventionnels.

Dans le procédé selon l'invention, un catalyseur d'oxydation préféré est celui constitué par un support absorbant solide imprégné par un chélate métallique, qui comprend, en % en poids, entre 0,05 et 5% de chélate métallique, entre 5 et 35% de carbone pyrolysé et entre 60 et 90% d'une matrice minérale dont le taux d'hydratation est compris entre 1 et 20% et de préférence entre 2 et 10%. Dans une forme préférée de l'invention, le chélate métallique est une phthalocyanine de cobalt.

Les distillats traités par ce procédé ont usuellement un effet desséchant sur le catalyseur supporté, ce qui, à la longue, désactive le catalyseur supporté. C'est, notamment, le cas pour le catalyseur décrit dans le brevet européen n° 252.853. Pour pallier cette désactivation par séchage, la Demanderesse a choisi d'ajouter de l'eau, en continu ou en discontinu, sur le catalyseur, de préférence par injection d'eau dans le distillat à traiter avant son entrée dans le réacteur, afin de maintenir son taux d'hydratation entre 1 et 20%. Dans le cas d'une injection en continu, on introduira de l'ordre de 100 à 500 ppm d'eau dans le distillat. En cas d'injection en continu, la quantité d'eau injectée sera de 0,05 à 0,20 fois le volume de catalyseur chargé dans le réacteur et ceci pendant un laps de temps faible, compris entre 10 et 30 minutes, sans arrêter la réaction d'adoucissement, contrairement aux procédés conventionnels.

Le procédé selon l'invention permet de réduire l'indice d'acide de 50 à 100%, pour les distillats dont l'indice d'acide initial est supérieur à 0,03 mg de KOH/g. Ce sera particulièrement le cas pour des kérosènes issus de la distillation de pétroles bruts, tels que le "Zuluf" et l'"Iran lourd", pour lesquels les étapes de prélavage à la soude et de lavage à l'eau, selon les procédés connus, ont jusqu'à présent été indispensables pour obtenir des distillats adoucis conformes aux spécifications requises pour la commercialisation.

Il est bien évident que, si un tel procédé permet de traiter des distillats dont l'indice d'acide est supérieur à 0,03 mg de KOH par gramme, il s'appliquera dans des conditions comparables, c'est-à-dire en l'absence de prélavage à la soude et de lavage à l'eau, au traitement de distillats dont l'acidité sera plus faible, issus par exemple du pétrole brut "Arabe léger".

Le procédé conforme à l'invention peut être mis en oeuvre dans une unité industrielle telle que celle représentée schématiquement sur la figure unique annexée.

Cette unité comprend un réacteur 1, dans lequel est installé le lit fixe du catalyseur d'oxydation, un filtre à sel 2, pour sécher le distillat adouci, et un filtre à argile 3 pour le décolorer.

Le réacteur 1 est alimenté à sa partie supérieure par une conduite 4 d'amenée du distillat, une conduite d'arrivée d'eau 5, sur laquelle sera placée avantageusement une pompe 6 de régulation de la quantité d'eau à injecter en continu ou en discontinu, et une conduite 7 d'injection d'air ou d'un agent oxydant.

Une conduite de sortie du distillat adouci 8 est placée en bas du réacteur 1; elle conduit à un décanteur 9 destiné à l'élimination de l'eau par une ligne 14. Une conduite 10 évacue le distillat adouci vers le sommet du filtre à sel 2 et la conduite 11 du pied du filtre à sel 2 l'achemine au sommet du filtre à argile 3. Ce dernier comporte à sa base une ligne 12 d'évacuation du distillat adouci conforme aux spécifications requises pour sa commercialisation.

L'exemple qui suit vise à illustrer le procédé selon l'invention et n'a pas de caractère limitatif.

EXEMPLE

Le présent exemple a pour but d'étudier les performances respectives du procédé de l'invention, appelé procédé A, et d'un procédé conventionnel en trois étapes utilisant de la soude, appelé procédé T (procédé témoin).

On opère avec différents types de kérénènes de température de coupe comprise entre 150 et 240°C et d'indice d'acide compris entre 0,006 et 0,050 mg de KOH/g. Ces kérénènes proviennent de la distillation des pétroles bruts Arabe léger, Zuluf et Iran lourd.

Les catalyseurs utilisés dans les procédés A et T seront appelés respectivement catalyseur A et catalyseur T. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 1 ci-après:

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 1

	: Caractéristiques	:	CATALYSEUR A	:	CATALYSEUR T
	-----	-----	-----	-----	-----
10	: Surface spécifique (m ² /g)	:	4	:	300
	-----	-----	-----	-----	-----
15	: Volume microporeux (cm ³ /g)	:	0,03	:	0,3
	-----	-----	-----	-----	-----
20	: Phtalocyanine de cobalt (% en poids)	:	0,25	:	0,5
	-----	-----	-----	-----	-----
25	: Carbone (% en poids)	:	8	:	95
	-----	-----	-----	-----	-----
30	: Matière minérale (% en poids)	:	87	:	5
	-----	-----	-----	-----	-----
	<u>: Eau (% en poids)</u>	:	5	:	-

35 Ces catalyseurs sont mis en oeuvre dans les procédés A et T dans des conditions opératoires comparables,
qui sont résumées ci-après dans le Tableau 2. L'agent oxydant est l'oxygène de l'air.

40

45

50

55

TABLEAU 2

5

		PROCEDE A	PROCEDE T	
10	<u>:1) Prétraitement à la soude:</u>	: néant	:	:
	: - température (°C)	:	: 40	:
	: - vitesse spatiale horaire	:	: 0,9	:
15	: (v.v.h.)	:	:	:
	: - [NaOH] (g/l)	:	: 15	:
20	<u>:2) Adoucissement :</u>	:	:	:
	: - température (°C)	: 40	: 40	:
	: - pression (bars)	: 6	: 6	:
	: - débit d'air	: 1,15	: 2	:
	: (x fois la stoechiométrie)*	:	:	:
25	: - [NaOH] (g/l)**	: -	: 60	:
30	<u>:3) Traitement de finition :</u>	:	:	:
	: - lavage à l'eau	: non	: oui	:
	: - filtre à sel	: oui	: oui	:
	: - filtre à argile	: oui	: oui	:

* Par rapport à l'oxygène contenu dans l'air.

** Concentration de la solution de soude.

35

Les performances respectives de ces deux procédés ont été mesurées au regard de leur efficacité dans le traitement des mercaptans et de l'acidité de la charge, mais aussi au regard de la qualité des kérósènes finis, c'est-à-dire de leur couleur SAYBOLT déterminée par la norme ASTM D 3242, cette dernière devant être supérieure à +20.

Les caractéristiques des kérósènes, avant et après traitement par les procédés A et T, sont donnés dans le Tableau 3 ci-après.

45

50

55

TABLEAU 3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

		Charge à l'entrée	Conditions	Produit fini
Origine des kérosènes	[RSH] (ppm)	IA : mg KOH/g	[RSH] : (v.v.h.) (ppm) : mg KOH/g	IA : SAYBOLT
Arabe léger:				
- A	130	0,020	3,0	7 : 0,004 : +24
- T	130	0,020	1,3	7 : 0,004 : +22
Zuluf				
- A	80	0,030	3,0	7 : 0,004 : +23
- T	80	0,030	1,3	7 : 0,003 : +23
Iran lourd :				
- A	170	0,050	1,1	10 : 0,005 : +20
- T	170	0,050	0,6	10 : 0,004 : +19

- A désigne le procédé A
- T désigne le procédé T
- [RSH] : teneur en mercaptans
- IA : indice d'acide.

On constate, d'après ce tableau, que, pour les quatre pétroles bruts traités, le procédé A conduit à une diminution de l'acidité, une réduction de la teneur en mercaptans et une couleur du distillat adouci aussi bonne qu'avec le procédé T, mais avec une vitesse spatiale horaire deux fois plus grande et un nombre inférieur d'étapes de traitement (plus de prélavage à la soude, ni de lavage à l'eau du produit adouci), sans utilisation de

soude, ce qui évite les problèmes de recyclage de cette dernière. Le fait d'opérer à une vitesse spatiale horaire deux fois plus importante dans le procédé A que dans le procédé T permettra à l'industriel de limiter la capacité du réacteur d'adoucissement. Ces avantages sont particulièrement appréciables, lorsqu'il s'agit de traiter les distillats très acides issus de l'Iran lourd et du Zuluf.

Revendications

10. 1. Procédé d'adoucissement en lit fixe de distillats pétroliers acides de températures de coupe comprises entre environ 125 et environ 350°C, ayant un indice d'acide supérieur ou égal à 0,03 mg de KOH/g, caractérisé en ce que la réduction de l'acidité et l'oxydation des mercaptans nécessaires à l'adoucissement des distillats sont réalisées conjointement en une seule étape, par passage du distillat, en présence d'un agent oxydant, mais en l'absence d'une solution basique, notamment d'hydroxyde alcalin, sur un catalyseur d'oxydation dont la surface spécifique est comprise entre 1 et 10 m²/gramme et, de préférence, entre 2 et 6 m²/gramme, et dont le volume microporeux est compris entre 0,01 et 0,10 cm³/gramme et, de préférence, entre 0,02 et 0,05 cm³/gramme, à une température comprise entre 30 et 80°C, de préférence, entre 35 et 45°C, avec une quantité d'air dans le réacteur correspondant à un apport d'oxygène compris entre 0,9 et 2 fois et, de préférence, entre 1 et 1,4 fois, la quantité stoechiométrique exigée pour la réaction, sous une pression comprise entre 1 et 30 bars, de préférence entre 2 et 15 bars, et avec une vitesse spatiale horaire du distillat à traiter comprise entre 0,5 et 6 v.v.h et, de préférence, entre 1 et 4 v.v.h..
15. 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation est constitué par un support absorbant solide imprégné par un chélate métallique et en ce qu'il comprend en % en poids :
 - entre 0,05 et 10% de chélate métallique,
 - entre 5 et 35% de carbone pyrolysé,
 - entre 60 et 90% d'une matrice minérale dont le taux d'hydratation est compris entre 1 et 20%.
20. 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le chélate métallique est une phthalocyanine de cobalt.
25. 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ajoute en continu ou en discontinu de l'eau dans le réacteur, en vue de réhydrater le catalyseur, de préférence par dissolution de cette eau dans le distillat à traiter.
30. 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on injecte en continu entre 100 et 500 ppm d'eau dans le distillat.
35. 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on injecte en discontinu, en moins de 30 minutes, un volume d'eau représentant de 0,05 à 0,20 fois le volume du catalyseur.
40. 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le distillat adouci est soumis ensuite à un traitement de finition qui consiste à traverser un filtre à sel, puis un filtre à argile, sans phase de lavage à l'eau.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von sauren Erdöldestillaten mit einem Siedebereich zwischen etwa 125°C und etwa 350°C und mit einer Säurezahl größer als oder gleich 0,03 mg KOH/g im Festbett, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Aufbereitung der Destillate erforderliche Aciditätsverringerung und nötige Mercaptanoxydation gemeinsam in einem einzigen Schritt durchgeführt werden, wobei das Destillat in Gegenwart eines Oxydationsmittels, aber in Abwesenheit einer basischen Lösung, insbesondere einer Alkalihydroxyd - Lösung, über einen Oxydationskatalysator mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 1 und 10 m²/Gramm, vorzugsweise zwischen 2 und 6 m²/Gramm, und mit einem Mikroporenvolumen zwischen 0,01 und 0,10 cm³/Gramm, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,05 cm³/Gramm, bei einer Temperatur zwischen 30 und 80°C, vorzugsweise zwischen 35 und 45°C, mit einer Luftmenge im Reaktor, welche einer Sauerstoffzugabe zwischen dem 0,9- und 2fachen, vorzugsweise zwischen dem 1- und 1,4fachen der für die Reaktion erforderlichen stöchiometrischen Menge entspricht, unter einem Druck zwischen 1 und 30 Bar, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Bar, und mit einer stündlichen Raumgeschwindigkeit des zu behandelnden Destillats zwischen

0,5 und 6 v.v.h., vorzugsweise zwischen 1 und 4 v.v.h., geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Oxydationskatalysator aus einem absorbiерenden festen Support besteht, welcher mit einem Metallchelat imprägniert ist, und folgende Zusammensetzung aufweist:
 - zwischen 0,05 und 10 Gew.-% Metallchelat
 - zwischen 5 und 35 Gew.-% pyrolysierte Kohlenstoff
 - zwischen 60 und 90 Gew.-% mineralische Matrix mit einem Hydrationsgrad zwischen 1 und 20 %.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß es sich beim Metallchelat um ein Kobaltphthalocyanin handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß zum Rehydratisieren des Katalysators dem Reaktor kontinuierlich oder diskontinuierlich Wasser zugeführt wird, vorzugsweise durch Auflösung des Wassers in dem zu behandelnden Destillat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß zwischen 100 und 500 ppm Wasser kontinuierlich in das Destillat eingespritzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß ein Wasservolumen, welches 5 bis 20 % des Katalysatorvolumens darstellt, in weniger als 30 Minuten diskontinuierlich eingespritzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß das aufbereitete Destillat anschließend einer Endbehandlung unterworfen wird, welche darin besteht, daß es ein Salfilter und dann ein Tonfilter ohne Phase des Waschens mit Wasser durchströmt.

30 Claims

1. A process for sweetening, in a fixed bed, acid petroleum distillates with fractionation temperatures of between about 125 and about 350°C, having an acid value higher than or equal to 0.03 mg of KOH/g, characterised in that the reduction in acidity and the oxidation of the mercaptans, which are necessary for the sweetening of the distillates, are carried out jointly in a single step, by passing the distillate, in the presence of an oxidising agent but in the absence of a basic solution, in particular alkaline hydroxide, over an oxidation catalyst whose specific surface is between 1 and 10 m²/gramme and, preferably, between 2 and 6 m²/gramme, and whose microporous volume is between 0.01 and 0.10 cm³/gramme and, preferably, between 0.02 and 0.05 cm³/gramme, at a temperature of between 30 and 80°C, preferably, between 35 and 45°C, with a quantity of air in the reactor corresponding to an input of oxygen of between 0.9 and 2 times and, preferably, between 1 and 1.4 times, the stoichiometric quantity required for the reaction, at a pressure of between 1 and 30 bar, preferably between 2 and 15 bar, and at an hourly spatial velocity of the distillate to be treated of between 0.5 and v.v.h. and, preferably, between 1 and 4 v.v.h.
2. A process according to claim 1, characterised in that the oxidation catalyst comprises a solid absorbent support impregnated with a metal chelate, and in that it comprises in % by weight:
 - between 0.05 and 10 % of metal chelate,
 - between 5 and 35 % of pyrolysed carbon,
 - between 60 and 90 % of a mineral matrix whose hydration rate is between 1 and 20 %.
3. A process according to either claim 1 or claim 2, characterised in that the metal chelate is a cobalt phthalocyanine.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that water is added continuously or discontinuously into the reactor with a view to rehydrating the catalyst, preferably by dissolving this water in the distillate to be treated.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that between 100 and 500 ppm of water is injected continuously into the distillate.

6. A process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that a volume of water representing 0.05 to 0.20 times the volume of catalyst is injected discontinuously in less than 30 minutes.
- 5 7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the sweetened distillate is then subjected to a finishing treatment, which comprises passing through a salt filter, then a clay filter, without a phase of washing with water.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

