

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 416 979 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
29.10.1997 Bulletin 1997/44

(51) Int Cl.⁶: **C10G 27/10**

(21) Numéro de dépôt: **90402387.6**

(22) Date de dépôt: **29.08.1990**

(54) Procédé d'adoucissement en lit fixe de coupes pétrolières

Verfahren zum Süßsen von Petroleumschnitten im festen Bett

Process for fixed bed sweetening of petroleum fractions

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorité: **08.09.1989 FR 8911781**

(43) Date de publication de la demande:
13.03.1991 Bulletin 1991/11

(73) Titulaire: **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Orgebin, Jean-Michel**
F-76310 Saint-Adresse (FR)

- **Marty, Claude**
F-76600 Le Havre (FR)
- **Ansquer, Patrick**
F-76170 Lillebonne (FR)
- **Maroy, Pierre**
F-78000 Versailles (FR)

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

(56) Documents cités:
US-A- 3 686 094

EP 0 416 979 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 l'adoucissement en lit fixe de coupes pétrolières, par oxydation catalytique en disulfures des mercaptans qu'elles contiennent.

Dans son principe, une telle oxydation peut être obtenue simplement en mélangeant la coupe pétrolière à traiter et une solution aqueuse d'une base alcaline, dans laquelle on ajoute un catalyseur à base d'un chélate métallique, en présence d'un agent oxydant. La coupe pétrolière et la solution aqueuse de la base alcaline ne sont pas miscibles et c'est à l'interface des deux phases liquides que les mercaptans sont convertis en disulfures (voir le brevet français n° 1.249.134).

Avec des mercaptans plus difficilement oxydables, il est préférable de traiter la coupe pétrolière à l'aide d'un catalyseur supporté, en présence d'une base alcaline et d'un agent oxydant, et l'on désigne ce procédé par l'appellation de "procédé d'adoucissement en lit fixe". L'agent oxydant, généralement de l'air, est mélangé à la coupe à adoucir. La base alcaline, habituellement une solution aqueuse de soude, est introduite soit en continu, soit par intermittence, dans le milieu réactionnel, pour maintenir les conditions alcalines et la phase aqueuse nécessaires à la réaction d'oxydation. Le chélate métallique, utilisé comme catalyseur, est généralement une phthalocyanine métallique (voir le brevet français n° 1.301.844). La réaction est pratiquée à une pression généralement comprise entre 5 et 30.10⁵ Pascals, à une température comprise entre 20 et 40°C. Il est toutefois bien connu de l'homme de l'art que, lorsque l'on effectue une telle réaction en milieu oxydant avec de la soude (ou une base forte) aqueuse, mais à température plus élevée que la température ambiante, la stabilité du catalyseur à base de chélate métallique diminue rapidement au détriment de la réaction d'adoucissement.

Par ailleurs, il convient de renouveler la solution sodique qui s'épuise, d'une part, en raison des impuretés provenant de la charge, qui se dissolvent dans cette solution et la rendent impropre au recyclage et, d'autre solution et la rendent impropre au recyclage et, d'autre part, en raison de la variation de la concentration de la base, qui diminue du fait de l'apport d'eau par la charge et de la transformation des mercaptans en disulfures.

Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé (voir les brevets FR 2.343.043, U.S. 4.498.978 et U.S. 4.502.949) de supprimer l'utilisation de soude (ou de base) aqueuse. Toutefois, pour que la réaction puisse se dérouler normalement, les sites actifs du support doivent alors se trouver en contact avec les mercaptans présents dans la charge pétrolière, ce qui suppose un milieu homogène et donc l'absence d'une solution aqueuse. Or il apparaît que les molécules d'eau déjà présentes dans la charge et surtout celles produites au cours de la réaction favorisent l'apparition à la surface du catalyseur d'une telle solution aqueuse, dont le maintien au-delà d'un certain seuil conduit à un abaissement de l'activité catalytique. Il a donc été proposé soit d'intégrer dans le support un dessicant solide (brevet U.S. 4.498.978), soit de résorber périodiquement cette phase aqueuse par séchage du catalyseur à l'aide d'un solvant polaire miscible à l'eau tel qu'un alcool (brevet FR 88.16.907). Toutefois, ces solutions, si elles s'avèrent efficaces, conduisent nécessairement à des coûts d'exploitation relativement élevés.

US-A-3686094 décrit un catalyseur pour un procédé d'adoucissement en lit fixe de coupes de distillation qui est composé d'un mélange de phthalocyanine, de charbon, de soude ou de potasse anhydre et d'un liant. Ce mélange permet d'adoucir les charges lorsque l'on maintient la teneur en eau du mélange entre 5 et 25% en poids et la température de réaction entre 10 et 70°C, de préférence entre 20 et 25°C.

La condition essentielle pour que ce procédé soit efficace est, bien entendu, d'opérer sans phase aqueuse, car une telle phase dissoudrait aussitôt la soude ou la potasse du mélange et la réaction d'oxydation s'arrêterait sous peu.

La réaction d'oxydation décrite dans ce brevet ne peut donc se poursuivre bien longtemps du fait de la formation d'une molécule d'eau pour deux molécules de mercaptans, d'une part, et la teneur en eau apportée par la charge d'autre part.

Pour cette raison, le procédé enseigné par US-A-3686 094 ne peut donc être utilisé dans des conditions industrielles.

La présente invention vise à remédier à tous ces inconvénients en proposant un procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière, par oxydation catalytique des mercaptans, ne nécessitant ni l'utilisation d'une base anhydre minérale ou organique, ni l'usage d'un dessicant en mélange avec le support, ni le séchage périodique du support à l'aide d'un solvant.

La Demanderesse a, en effet, observé que, puisque la réaction d'oxydation des mercaptans peut se dérouler en l'absence d'une solution basique, il devient possible de réaliser cette réaction sans dommage pour le catalyseur à une température plus élevée que selon l'art antérieur, sous peu.

La réaction d'oxydation décrite dans ce brevet ne peut donc se poursuivre bien longtemps du fait de la formation d'une molécule d'eau pour deux molécules de mercaptans, d'une part, et la teneur en eau apportée par la charge d'autre part.

Pour cette raison, le procédé enseigné par US-A-3686 094 ne peut donc être utilisé dans des conditions industrielles.

La présente invention vise à remédier à tous ces inconvénients en proposant un procédé d'adoucissement d'une

coupe pétrolière, par oxydation catalytique des mercaptans, ne nécessitant ni l'utilisation d'une base anhydre minérale ou organique, ni l'usage d'un dessiccant en mélange avec le support, ni le séchage périodique du support à l'aide d'un solvant.

La Demanderesse a, en effet, observé que, puisque la réaction d'oxydation des mercaptans peut se dérouler en l'absence d'une solution basique, il devient possible de réaliser cette réaction sans dommage pour le catalyseur à une température plus élevée que selon l'art antérieur, c'est-à-dire à une température généralement supérieure à 40°C. De cette action sur la température (action qui peut être continue ou momentanée), résulte une modification de la solubilité de l'eau dans la charge et, par conséquent, une modification de la quantité d'eau présente à la surface du support catalytique. Il est alors possible de maintenir les propriétés catalytiques à leur niveau optimum.

L'invention a donc pour objet un procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière en présence d'un agent oxydant, par oxydation catalytique des mercaptans qu'elle contient, en présence d'un support en lit fixe imprégné d'un chélate métallique, ce procédé étant caractérisé en ce que la réaction d'adoucissement est conduite en l'absence de base forte soluble et en ce que, la température de la charge étant supérieure à 30°C, on mesure la teneur en eau du support et, lorsque cette teneur s'écarte d'une valeur de consigne, comprise entre 0,1 et 50 % en poids du support et, de préférence, entre 1 et 25 % en poids de celui-ci, on élève ou, respectivement, on abaisse la température de la charge, en vue d'abaisser la teneur en eau du support ou, respectivement, de l'augmenter, pour la ramener à la valeur de consigne.

L'intervalle prédéterminé des teneurs en eau du support dépendra, bien entendu, de la nature même du support catalytique utilisé lors de la réaction d'adoucissement. En effet, la Demanderesse a établi que, si de nombreux supports catalytiques sont susceptibles d'être utilisés sans soude (ou sans base) aqueuse, leur activité ne se manifestera que lorsque leur teneur en eau (également appelée taux d'hydratation du support) est maintenue dans un intervalle de valeurs relativement étroit, variable suivant les supports, mais apparemment lié à la teneur du support en silicate et à la structure de ses pores.

Ainsi, avec des supports catalytiques du type de celui décrit dans la demande de brevet européen N° 252 953, on observe une bonne conversion des mercaptans en disulfures, sans base et sans solution aqueuse, lorsque le taux d'hydratation du support est compris dans un intervalle de 1 à environ 11% en poids (au-dessous de 1%, le support est trop sec, alors qu'au-delà de 11% apparaît une phase aqueuse sur le support).

Avec d'autres supports de type aluminosilicates basiques, on peut observer, suivant le type de catalyseur, un élargissement ou au contraire une restriction de cet intervalle. Le même phénomène paraît avoir été observé avec des supports à base de charbon actif (voir brevet U.S. 4.498.978). Il apparaît toutefois que l'intervalle de valeurs du taux d'hydratation d'un tel support à base de charbon actif est trop étroit pour une application industrielle.

Une fois la valeur optimum du taux d'hydratation du support déterminée expérimentalement, il est possible, par des moyens connus dans la technique, d'adapter la teneur initiale en eau du support à cette valeur:

- pour abaisser le taux initial d'hydratation du support, on peut, entre autres moyens, soit élever la température de la charge dans le réacteur, soit injecter en continu ou en discontinu une quantité de solvant polaire miscible à l'eau, soit encore faire circuler dans le réacteur un fluide chaud tel que de l'air;
- inversement, pour augmenter ce taux, on peut soit abaisser la température du réacteur, soit envoyer dans celui-ci une quantité d'eau déterminée.

Au cours de ses travaux sur l'adoucissement des mercaptans en l'absence de toute base et de toute solution aqueuse, la Demanderesse a maintenant établi qu'une fois obtenu le taux désiré d'hydratation du support catalytique dans le lit catalytique, ce taux pouvait être maintenu sensiblement constant durant la réaction d'adoucissement, et ce malgré

- les apports d'eau par la charge, réguliers ou accidentels, surtout lorsque l'unité d'adoucissement est située en aval d'une unité de prélavage,
- l'apparition d'eau réactionnelle (deux molécules de mercaptans donnant lieu à la formation d'une molécule de disulfure et d'une molécule d'eau).

En effet, en dépit de l'affinité médiocre de l'eau pour les hydrocarbures, le simple fait d'élever la température de la charge dans le réacteur d'adoucissement permet de diminuer le taux d'hydratation du support, malgré l'affinité apparente de celui-ci pour les molécules d'eau. En outre, lorsque les quantités d'eau issue de la réaction sont importantes, il est possible de maintenir l'hydratation du support à une valeur déterminée en régulant la température réactionnelle à des valeurs considérées jusqu'ici comme impraticables, du fait de l'instabilité à ces températures du catalyseur en présence d'une base aqueuse. Ainsi, dès que la teneur en eau du support devient trop importante, on augmente la température de la charge jusqu'à ce que cette teneur revienne à la valeur de consigne; inversement, lorsque ladite teneur tend à décroître au-dessous de cette valeur, on diminue en conséquence la température de la charge.

La température de la coupe pétrolière sera, en général, maintenue supérieure à 30°C et, de préférence entre 40

et 140°C; la chaleur nécessaire pourra être apportée par tout moyen de type connu en soi, mais, de préférence, elle sera apportée par échange thermique en amont de la zone réactionnelle.

Lorsque la charge pétrolière à traiter est, par exemple, une coupe contenant entre 20 et 300 ppm de mercaptans et moins de 150 p.p.m. d'eau soluble dans la charge à traiter, on procèdera avantageusement à la réaction d'oxydation catalytique à une température supérieure à 30°C et, de préférence, comprise entre 40 et 120°C. Ces conditions visent en particulier l'adoucissement de coupes pétrolières telles que des kérosènes ou des essences dites catalytiques ou de distillation directe.

De la même façon, lorsque la charge pétrolière à traiter est par exemple une coupe contenant entre 300 et 3000 p.p.m. de mercaptans et des quantités d'eau soluble supérieures à 100 p.p.m., on procèdera à la réaction d'oxydation catalytique à une température supérieure à 40°C et, de préférence, comprise entre 50 et 140°C. Ces conditions visent en particulier l'adoucissement de coupes pétrolières telles que les essences légères.

Dans les deux cas précédents, le taux d'hydratation optimum du support dont dépend l'activité catalytique sera maintenu à une valeur déterminée, généralement comprise entre 1 et 25% en poids, malgré les variations possibles de la charge, en faisant par exemple fluctuer la température de quelques degrés autour d'une température d'équilibre, suivant que le support tend lui-même à s'hydrater ou à se déshydrater.

Ce taux pourra également être maintenu en élevant de façon substantielle la température de réaction et en injectant une certaine quantité d'eau, qui pourra varier en fonction des teneurs en eau et en mercaptans de la charge.

Selon un mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux du procédé selon l'invention, on pourra donc procéder à une injection d'eau dans la coupe pétrolière, en amont de la zone réactionnelle, en vue d'ajuster plus facilement la teneur en eau du support dans la gamme prédéterminée de teneurs en eau.

Une alternative possible consistera, par exemple, à réaliser la réaction à une température inférieure de quelques degrés à la température d'équilibre ci-dessus mentionnée et à envoyer, de façon périodique, ou en continu, une quantité déterminée de charge peu hydratée à une température plus élevée.

En vue d'adapter la température de la réaction d'oxydation des mercaptans, on utilisera des moyens permettant de mesurer la teneur en eau de la charge et de l'effluent, ou du support catalytique, ainsi que les teneurs en mercaptans de la charge et de l'effluent.

Parmi les moyens de mesure de teneur en eau du support, on peut utiliser, d'une part, des systèmes permettant, de façon connue en soi, le prélèvement d'échantillons de support catalytique sans arrêt de l'unité. A partir de ces échantillons, il est facile de mesurer, par la méthode de Karl FISCHER, le taux d'hydratation du support et de ramener ensuite ce taux à sa valeur optimale par régulation de la température, conformément à la présente invention. On peut également utiliser un système de sonde placé directement à l'intérieur du lit catalytique.

Parmi les moyens de mesure de la teneur en mercaptans de la charge, tant à l'entrée du réacteur qu'à sa sortie, on peut utiliser des analyseurs chromatographiques de type connu en soi ou, à défaut, effectuer des prélèvements périodiques pour analyse selon une méthode telle que celle dite du nitrate d'argent.

Un autre moyen, facile à mettre en oeuvre, consiste à utiliser deux sondes de mesure en continu de la teneur en eau de la charge, la première étant située en amont du lit catalytique, la seconde en aval de celui-ci. Parmi les sondes permettant de mesurer en continu la teneur en eau de la charge, on peut utiliser des sondes du commerce, telles que celles commercialisées par la Société Endress Hauser, ou des sondes capacitatives du type décrit dans la demande de brevet français N° 2.512.958. La différence entre la teneur mesurée en aval et celle mesurée en amont permet alors de déterminer aisément, compte tenu de la quantité de mercaptans transformés en disulfures, de combien croît ou décroît la teneur en eau du support. Une modification de la température réactionnelle (ou de la quantité d'eau additionnelle injectée) permet alors de rendre sensiblement constante la teneur en eau du support catalytique dans le réacteur.

Un premier avantage de la présente invention découle du principe même de la réaction, qui est lié à l'absence de base ou de solution caustique dans la charge et dans les effluents : d'une part, il n'est plus besoin de séparer les bases, ni de les retraiter, ni de disposer d'une coûteuse unité de destruction de celles-ci; d'autre part, l'absence de base, même à l'état de traces dans les charges pétrolières traitées, fait de ces dernières d'excellents produits pour une utilisation directe ultérieure.

Un deuxième avantage de la présente invention résulte du fait que l'eau réactionnelle est entraînée par la charge pétrolière elle-même pendant l'adoucissement. Il n'est donc plus besoin de séchages coûteux du support par injection de solvants dans la charge, ou par utilisation de dessiccant dans le lit catalytique.

Un troisième avantage de la présente invention découle du fait que la réaction d'adoucissement est réalisée à température plus élevée que selon l'art antérieur: la cinétique de la réaction est améliorée, et il devient possible d'effectuer la réaction en continu à une vitesse spatiale horaire supérieure à celle de l'art antérieur. Cette vitesse spatiale horaire pourra être de l'ordre de 1 à 8 v.v.h. (volume de charge par volume de catalyseur et par heure) pour des charges du type kérosène et de l'ordre de 1 à 10 v.v.h. pour les charges du type essence. Il en résulte une économie importante sur les coûts de construction de l'unité d'adoucissement, car la taille de celle-ci peut être réduite en conséquence. Enfin, la cinétique de réaction étant améliorée, il est aussi possible de traiter des charges plus réfractaires, ou plus

lourdes, difficilement adoucissables selon la technique antérieure, ou de réaliser l'adoucissage des mercaptans en continu là où seules des techniques en discontinu étaient applicables jusqu'à présent.

Un quatrième avantage de la présente invention résulte enfin de ce que la réaction d'adoucissement est réalisée en phase homogène, sans formation de gommages, ce qui entraîne une diminution des coûts de lavage et d'entretien, et une simplification des équipements situés en aval de l'unité.

Le procédé conforme à l'invention est bien adapté à l'adoucissement de toutes les coupes pétrolières et, en particulier, à l'adoucissement des essences et des kérosènes. En effet, ces coupes pétrolières ne contiennent que très peu d'eau (une quantité généralement inférieure à 500 p.p.m.) et, par conséquent, l'élévation de température nécessaire pour solubiliser les molécules d'eau engendrées in situ lors de la réaction d'adoucissement sera maintenue dans des limites acceptables.

De plus, lorsque la charge pétrolière à traiter contiendra des quantités relativement importantes de mercaptans, par exemple pour des charges dont la teneur en mercaptans est supérieure à 300 p.p.m., il sera possible de compenser la formation in situ d'une quantité correspondante de molécules d'eau, par exemple en séchant au préalable la charge sur des tamis moléculaires, (ou en la refroidissant, puis en la décantant), afin de limiter au maximum sa teneur initiale en eau.

Hormis l'absence de base aqueuse ainsi que les conditions de température et de vitesse spatiale horaire plus élevées que selon la technique antérieure, les autres conditions de la réaction d'adoucissement des charges pétrolières selon l'invention sont globalement les mêmes que celles décrites dans l'art antérieur. Ces conditions réactionnelles pourront, par exemple, être les suivantes:

- température : 40 à 140°C,
- pression : 10^5 à 30.10^5 Pascals,
- quantité d'agent oxydant (air): 1 à 31/kg de mercaptans,
- vitesse spatiale horaire en v.v.h. (volume de charge par volume de catalyseur et par heure) : 1 à 10,
- teneur en eau du support (% poids) : 1 à 25.

Parmi les supports utilisables conformément à la présente invention on pourra employer, de façon connue en soi, des supports à base de charbon actif, d'alumine, d'argile, d'aluminosilicates, de silicates ou des mélanges de ces derniers.

Comme chélate métallique, on pourra déposer sur le support tout chélate utilisé dans ce but dans la technique antérieure, en particulier les phtalocyanines, les porphyrines ou les corrines métalliques. On préfère particulièrement la phtalocyanine de cobalt et la phtalocyanine de vanadium. On utilise, de préférence, la phtalocyanine métallique sous forme d'un dérivé de cette dernière, avec une préférence particulière pour leurs sulfonates disponibles dans le commerce, comme par exemple le mono-ou le disulfonate de phtalocyanine de cobalt et des mélanges de ceux-ci.

Une forme de mise en oeuvre de l'invention sera décrite ci-après en détail, à titre d'exemple non limitatif, en référence à la figure unique du dessin annexé.

Cette figure représente un schéma de mise en oeuvre en continu du procédé conforme à l'invention.

Dans cette forme de mise en oeuvre, l'alimentation du réacteur 1 en coupe pétrolière à adoucir s'effectue par la ligne 2, dans laquelle l'agent oxydant, de l'air par exemple, est introduit directement par la ligne 3. La coupe pétrolière traitée est évacuée par la ligne 4, qui alimente un système de filtre 5, destiné à éliminer les traces d'eau et de soufre naissant souvent produit au cours de l'oxydation des mercaptans et non retenu par le support. La charge traitée est ensuite transférée par la ligne 6 à une enceinte de stockage 7.

Conformément à l'invention, des sondes de mesure 8 et 9, placées respectivement en amont et en aval du réacteur, permettent de déterminer en permanence les teneurs en eau et en mercaptans à l'entrée et à la sortie du réacteur 1. Il est ainsi possible de vérifier en continu si la teneur en eau du support catalytique croît ou décroît. Une action corrective peut alors être réalisée par modification de la quantité de chaleur apportée à la charge par un échangeur thermique 10 placé sur la ligne 2 en amont du réacteur 1. Une partie de la chaleur apportée par l'échangeur 10 peut ensuite être récupérée à l'aide de l'échangeur 11 disposé sur la ligne 4 en aval du réacteur 1 et à partir de l'eau formée éliminée en 5.

De l'eau peut éventuellement être injectée dans la charge par la ligne 12, placée ici entre la phase de régulation en 10 de la température et la phase d'oxydation catalytique en 1 de la coupe pétrolière. Dans cette forme de mise en oeuvre de l'invention, la température de la charge à la sortie de l'échangeur 10 sera légèrement supérieure à celle requise pour maintenir la teneur en eau du support égale à sa valeur de consigne, et un appoint d'eau sera par exemple introduit par la ligne 12 pour rendre cette teneur égale à la valeur de consigne, malgré les fluctuations des teneurs en eau et en mercaptans ou celles de la température de la charge.

Cette forme de mise en oeuvre de l'invention présente l'avantage qu'il est plus facile d'assurer une régulation en jouant sur une quantité d'eau injectée qu'en faisant varier la température de la charge.

Ainsi que le montreront les exemples ci-après, qui ne présentent pas, non plus, de caractère limitatif, la mise en oeuvre de l'invention se révèle particulièrement efficace dans l'adoucissement des coupes pétrolières, même de celles

réputées difficiles à traiter.

EXEMPLE 1

Le support catalytique utilisé dans cet exemple a été préparé comme décrit dans la demande de brevet européen N° 252.853. Après imprégnation du support avec une phthalocyanine de cobalt sulfonée du type commercialisé par la Société Française PROCATALYSE sous l'appellation "LCPS", ce catalyseur se présente sous la forme d'un granulat (de surface spécifique d'environ 50 m²/g, qui contient principalement environ 1,5 kg de chélate par m³ de support. Ce support contient environ 10% en poids de carbone, 20% en poids de silicium, et 8 à 9% en poids de sels de potassium sous forme de sels insolubles.

Des études de ce support catalytique sur pilote montrent que la teneur en eau optimum est comprise entre 1 et environ 10% en poids: au-dessous de 1% en poids de teneur en eau, le catalyseur se désactive rapidement, alors que la désactivation est beaucoup plus lente au-delà de 1% et jusqu'à 10 ou 11% en poids.

On prépare deux lots, identiques de catalyseur, L₁ et L₂, que l'on place directement dans un réacteur pilote, dont le rapport de la hauteur au diamètre est ici d'environ 5. On s'assure ensuite du bon taux initial d'hydratation du catalyseur (5 à 6% en poids d'eau), en faisant passer sur celui-ci, à température ambiante, un volume égal d'éthanol industriel à une vitesse spatiale horaire de 1 v.v.h.

On dispose de deux charges C₁ et C₂ :

- la charge C₁ est une charge de type kérosène, issue d'un mélange de bruts isthmus-cactus et de brut Maya, contenant environ 80 p.p.m. de mercaptans et 100 p.p.m. d'eau ;
- la charge C₂ est une charge de type essence, contenant environ 300 p.p.m. de mercaptans et 150 p.p.m. d'eau.

Ces charges présentent les caractéristiques suivantes:

	C ₁	C ₂
- composés aromatiques (% en volume)	20	60
- oléfines (% en volume)	<5	20
- hydrocarbures saturés (% en volume)	78	20
- teneur en mercaptans (p.p.m. en volume)	80	300
- teneur en eau à 40°C (p.p.m. en poids)	100*	150

*La charge provenant ici d'une unité de pré lavage, cette valeur correspond à la solubilité maximum de l'eau dans la charge à cette température.

On utilise de l'air comme agent oxydant, et aucune solution basique aqueuse n'est employée. On fait passer la charge C₁ sur le premier lot L₁ dans des conditions opératoires qui sont les suivantes:

	T1	T2	T3	T4
- température réactionnelle (°C)	40	80	45	80
- pression (pascals)	6.10 ⁵	6.10 ⁵	6.10 ⁵	6.10 ⁵
- débit d'air (1)	1,8	1,8	1,8	1,8
- teneur en eau initiale (p.p.m.)	100	100	100	677
- teneur en eau des effluents (p.p.m.)	100	700	120	700
- vitesse spatiale horaire (v.v.h.)	0,8	4	1	4
- taux d'hydratation initial (% en poids)	5	10	2	5
- taux d'hydratation final (% en poids)	10	2	5	7
- durée du cycle (jours)	90	1	>à 300	>à 300

Au cours du test T1, on constate que la teneur en mercaptans de la charge C₁ traitée est inférieure à 5 p.p.m. pendant les soixante premiers jours environ, puis que la teneur en mercaptans des effluents remonte progressivement et dépasse 10 p.p.m. au bout de 90 jours, du fait de la saturation progressive en eau du support catalytique; il est alors facile de constater que de l'eau réactionnelle a été captée par le support, dont le taux d'hydratation est passé à plus de 10%.

On procède alors au test T2, en montant la température de la charge à 80°C et en faisant passer la vitesse spatiale horaire à 4 v.v.h.. On constate que la teneur en mercaptans de la charge C₁ traitée redevient inférieure à 5 p.p.m., pendant les 6 premiers jours, puis que cette teneur remonte brusquement et dépasse 10 p.p.m. au bout de 7 jours,

de fait cette fois de la déshydratation du support catalytique, dont le taux d'hydratation est devenu inférieur à 1%.

On modifie alors les conditions opératoires pour procéder au test T3 conforme au procédé selon l'invention: on constate que la teneur en mercaptans de la charge C₁ traitée reste toujours inférieure à 5 p.p.m., après 300 jours de marche. En effet, le taux d'hydratation du support est resté sensiblement constant, du fait de l'élévation de température de 40 à 45°C, ce qui permet de retirer avec la charge toute l'eau réactionnelle de la conversion des mercaptans en disulfures.

On modifie à nouveau les conditions de réaction pour procéder au test T4, également conforme au procédé selon l'invention: on constate encore que la teneur en mercaptans de la charge C₁ traitée reste toujours inférieure à 5 p.p.m., même après 300 jours de marche. En effet, le taux d'hydratation du support est maintenu à une valeur constante d'environ 6%, en dépit de la forte augmentation de la température de (de 45 à 80°C) et de la vitesse spatiale horaire (de 1 à 4 v.v.h.) grâce à une injection d'eau dans la charge en quantité suffisante (+ 577 p.p.m.) pour que, malgré l'augmentation importante de son pouvoir solvant à 80°C, la charge ne puisse plus dissoudre dans le réacteur que la quantité d'eau réactionnelle produite.

Un autre essai est alors pratiqué sur la charge C₂, qui est cette fois une essence beaucoup plus riche en eau et surtout en mercaptans. Les conditions opératoires sont alors les suivantes:

	T5	T6
- température réactionnelle (°C)	40	70
- pression (pascals)	6.10 ⁵	6.10 ⁵
- débit d'air (1)	1,8	1,8
- teneur en eau initiale de la charge	150	815
- teneur en eau des effluents (p.p.m.)	150	900
- vitesse spatiale horaire (v.v.h.)	0,8	5
- taux d'hydratation initial (% en poids de)	5	11
- taux d'hydratation final (% en poids de)	11	6
- durée du cycle (jours)	28	>à 300

On procède d'abord sur le lot L₂ avec la charge C₂ à un test dans les conditions décrites en T₅: on constate que dans des conditions de températures peu différentes de celles pratiquées dans la technique antérieure, la quantité d'eau réactionnelle due à la quantité relativement importante de mercaptans dans l'essence C₂ oblige à arrêter l'essai au bout de 28 jours.

On procède donc à une modification des conditions réactionnelles pour utiliser celles décrites en T₆, et l'on constate que, comme pour les charges de kérosène, le procédé selon l'invention permet de maintenir la teneur en mercaptans constamment en dessous de 10 p.p.m., par une action sur le pouvoir solvant de la charge en fonction de la température, de façon similaire au test T4 décrit antérieurement.

Revendications

1. Procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière en présence d'un agent oxydant, par oxydation catalytique des mercaptans qu'elle contient, en présence d'un support en lit fixe imprégné d'un chélate métallique, ce procédé étant caractérisé en ce que la réaction d'adoucissement est conduite en l'absence de base forte soluble et en ce que, la température de la charge étant supérieure à 30°C, on mesure la teneur en eau du support et, lorsque cette teneur s'écarte d'une valeur de consigne, comprise entre 0,1 et 50 % en poids du support et, de préférence, entre 1 et 25 % en poids de celui-ci, on élève ou, respectivement, on abaisse la température de la charge, en vue d'abaisser la teneur en eau du support ou, respectivement, de l'augmenter, pour la ramener à la valeur de consigne.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaleur nécessaire pour porter la charge à la température désirée pour solubiliser l'eau de réaction lui est apportée par échange thermique en amont de la zone réactionnelle.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la température de la charge à traiter est maintenue comprise entre 40 et 140°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, appliqué à l'adoucissement d'une charge contenant entre 20 et 300 p.p.m. de mercaptans, caractérisé en ce que la température de la charge à traiter est maintenue supérieure à 30°C et, de préférence, comprise entre 40 et 120°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, appliqué à l'adoucissement d'une charge contenant entre 300 et 3000 p.p.m. de mercaptans, caractérisé en ce que la température de la charge à traiter est maintenue supérieure à 40°C et, de préférence, comprise entre 50 et 140°C.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la vitesse spatiale horaire de la charge est comprise entre 1 et 10 v.v.h. (volume de charge par volume de catalyseur et par heure).
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la régulation de la température de la charge à traiter est asservie à un système de mesure de la différence de la teneur en eau de la charge en amont et en
10 aval de la phase d'oxydation catalytique.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la régulation de la température de la charge à traiter est asservie à un moyen de mesure de la teneur en eau du support en lit fixe.
- 15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le support en lit fixe est choisi dans le groupe constitué par les charbons actifs, les aluminés, les argiles, les aluminosilicates, les silicates et leurs mélanges.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le chélate métallique est choisi dans le groupe constitué par les phtalocyanines, les porphyrines et les corrines métalliques.
- 20

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zum Süßen einer Erdölfraction in Gegenwart eines Oxidationsmittels durch katalytische Oxidation der in der Fraction enthaltenen Mercaptane in Gegenwart eines mit einem Metallchelat imprägnierten Supportes im Festbett, dadurch gekennzeichnet, daß die Süßungsreaktion in Abwesenheit von starker löslicher Base durchgeführt wird und daß bei einer Temperatur der Charge höher als 30° C der Wassergehalt des Supportes gemessen wird und dann, wenn dieser Gehalt von einem Sollwert abweicht, der zwischen 0,1 und 50 Gewichtsprozent des Supportes, vorzugsweise zwischen 1 und 25 Gewichtsprozent des Supportes, liegt, die Temperatur der Charge
30 erhöht oder erniedrigt wird, um den Wassergehalt des Supportes zu verringern bzw. zu vergrößern und ihn wieder auf den Sollwert zu bringen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme, welche erforderlich ist, um die Charge auf die zum Lösen des Reaktionswassers gewünschte Temperatur zu bringen, der Charge durch Wärmeaustausch
35 vor der Reaktionszone zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zu behandelnden Charge auf einem Wert zwischen 40 und 140°C gehalten wird.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, angewendet auf das Süßen einer Charge, welche zwischen 20 und 300 p. p. m. Mercaptane enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zu behandelnden Charge auf einem Wert höher als 30 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 120 °C, gehalten wird.
- 45 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, angewendet auf das Süßen einer Charge, welche zwischen 300 und 3000 p. p. m. Mercaptane enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zu behandelnden Charge auf einem Wert höher als 40 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 140 °C, gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stündliche räumliche Geschwindigkeit der Charge zwischen 1 und 10 v. v. h. (Chargenvolumen pro Katalysatorvolumen und pro Stunde) liegt.
- 50 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Regulierung der Temperatur der zu behandelnden Charge einem System zur Messung der Differenz des Wassergehaltes der Charge vor und hinter der katalytischen Oxidationsphase unterworfen ist.
- 55 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Regulierung der Temperatur der zu behandelnden Charge einem Mittel zur Messung des Wassergehaltes des Supportes im Festbett unterworfen ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Support im Festbett aus der Gruppe bestehend aus den Aktivkohlen, den Aluminiumoxiden, den Tonen, den Aluminosilicaten, den Silicaten und deren Mischungen ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallchelat aus der Gruppe bestehend aus den Phthalocyaninen, den Porphyrinen und den Metallcorrinen ausgewählt ist.

Claims

1. A process for sweetening a petroleum fraction in the presence of an oxidising agent, by catalytic oxidation of the mercaptans contained therein, in the presence of a support, in a fixed bed, impregnated with a metal chelate, said process being characterised in that the sweetening reaction is carried out in the absence of a strong soluble base, and in that the temperature of the charge being higher than 30°C, the water content of the support is measured and if this content deviates from a set value comprised between 0.1 and 50 % by weight of the support and, preferably, between 1 and 25 % by weight thereof, the charge temperature is raised or, respectively, lowered with a view to lowering the water content of the support or, respectively, to increasing it so as to restore it to the set value.

2. A process according to claim 1, characterised in that the heat required to bring the charge to the desired temperature to solubilise the water of reaction is supplied by heat exchange upstream of the reaction zone.

3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that the temperature of the charge to be treated is maintained between 40 and 140°C.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, applied to the sweetening of a charge containing between 20 and 300 p.p.m. of mercaptans, characterised in that the temperature of the charge to be treated is maintained above 30°C and, preferably, between 40 and 120°C.

5. A process according to any one of claims 1 to 3, applied to the sweetening of a charge containing between 300 and 300 p.p.m. of mercaptans, characterised in that the temperature of the charge to be treated is maintained above 40°C and, preferably, between 50 and 140°C.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the hourly spatial velocity of the charge is between 1 and 10 v.v.h. (volume of charge per volume of catalyst and per hour).

7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the regulation of the temperature of the charge to be treated is controlled by a system for measuring the difference in the water content of the charge upstream and downstream of the catalytic oxidation stage.

8. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the regulation of the temperature of the charge to be treated is controlled by a means for measuring the water content of the support, in a fixed bed.

9. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the support, in a fixed bed, is selected from the group comprising the activated charcoals, the aluminas, the clays, the aluminosilicates, the silicates and mixtures thereof.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, characterised in that the metal chelate is selected from the group comprising the phthalocyanines, the porphyrines and the metal corrines.

