



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91402340.3**

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

㉔ Date de dépôt : **02.09.91**

③① Priorité : **03.09.90 FR 9010942**

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

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

⑦① Demandeur : **TOTAL RAFFINAGE
DISTRIBUTION S.A.
84, rue de Villiers
F-92538 Levallois Perret Cédex (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)**

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

⑤⑦ L'invention concerne un 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.

Selon l'invention, 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.

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 kérosènes, 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 naphthéniques 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 prélevant 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'autres unités. Jusqu'à présent, il était habituel de réinjecter les sodes 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'encrassent 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 prélavage 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 kérosènes 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.

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 kérosènes 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.

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 mgr 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.

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 catalyseur, 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 phtalocyanine de cobalt.

Pour améliorer le traitement des distillats d'indice d'acide élevé, supérieur à 0,03 mg de KOH par gramme, conformément au procédé de l'invention, la phase d'abaissement de l'acidité et d'oxydation des mercaptans sera conduite à une température comprise entre 30 et 80°C, et, de préférence entre 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.

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 discontinu, la quantité d'eau injectée sera de 0,05 à 0,20 fois le volume de catalyseur chargé dans le réacteur et ceci pendant en 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.

5 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.

15 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).

20 On opère avec différents types de kérosènes 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 kérosènes 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:

25

TABLEAU 1

30	:	:	:	:
	: Caractéristiques	: CATALYSEUR A	: CATALYSEUR T	:
	:-----	:-----	:-----	:
	:Surface spécifique	: 4	: 300	:
35	: (m ² /g)	:	:	:
	:-----	:-----	:-----	:
	:Volume microporeux	: 0,03	: 0,3	:
40	: (cm ³ /g)	:	:	:
	:-----	:-----	:-----	:
	:Phtalocyanine de	: 0,25	: 0,5	:
	:cobalt (% en poids)	:	:	:
45	:-----	:-----	:-----	:
	:Carbone (% en poids)	: 8	: 95	:
	:-----	:-----	:-----	:
50	:Matière minérale	: 87	: 5	:
	: (% en poids)	:	:	:
	:-----	:-----	:-----	:
55	:Eau (% en poids)	: 5	: -	:

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.

TABLEAU 2

5	:	:	:	:
	:	PROCEDE A	PROCEDE T	:
	-----	-----	-----	-----
10	:1) <u>Prétraitement à la soude</u> :	néant	:	:
	: - température (°C)	:	40	:
	: - vitesse spatiale horaire	:	0,9	:
	: (v.v.h.)	:	:	:
15	: - [NaOH] (g/l)	:	15	:
	:2) <u>Adoucissement</u> :	:	:	:
	: - température (°C)	40	40	:
20	: - pression (bars)	6	6	:
	: - débit d'air	1,15	2	:
	:(x fois la stoechiométrie)*	:	:	:
25	: - [NaOH] (g/l)**	-	60	:
	:3) <u>Traitement de finition</u> :	:	:	:
	: - lavage à l'eau	non	oui	:
	: - filtre à sel	oui	oui	:
30	: - filtre à argile	oui	oui	:

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

** Concentration de la solution de soude.

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 kérosènes 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 kérosènes, avant et après traitement par les procédés A et T, sont donnés dans le Tableau 3, ci-après.

TABLEAU 3

Origine	Charge à l'entrée	Conditions	Produit fini
des		d'adoucissement	
kérosènes	[RSH] : IA : (v.v.h.)	[RSH] : IA : Couleur :	
	(ppm) : mg KOH/g :	(ppm) : mg KOH/g : 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

- [RSH] : teneur en mercaptans
 - IA : indice d'acide.

- A désigne le procédé A
 - T désigne le procédé T

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'adoucisement. Ces avantages sont particulièrement appréciables, lorsqu'il s'agit de traiter les distillats très acides issus de l'Iran lourd et du Zuluf.

Revendications

1.- Procédé d'adoucisement 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'adoucisement 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.

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.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le chélate métallique est une phthalocyanine de cobalt.

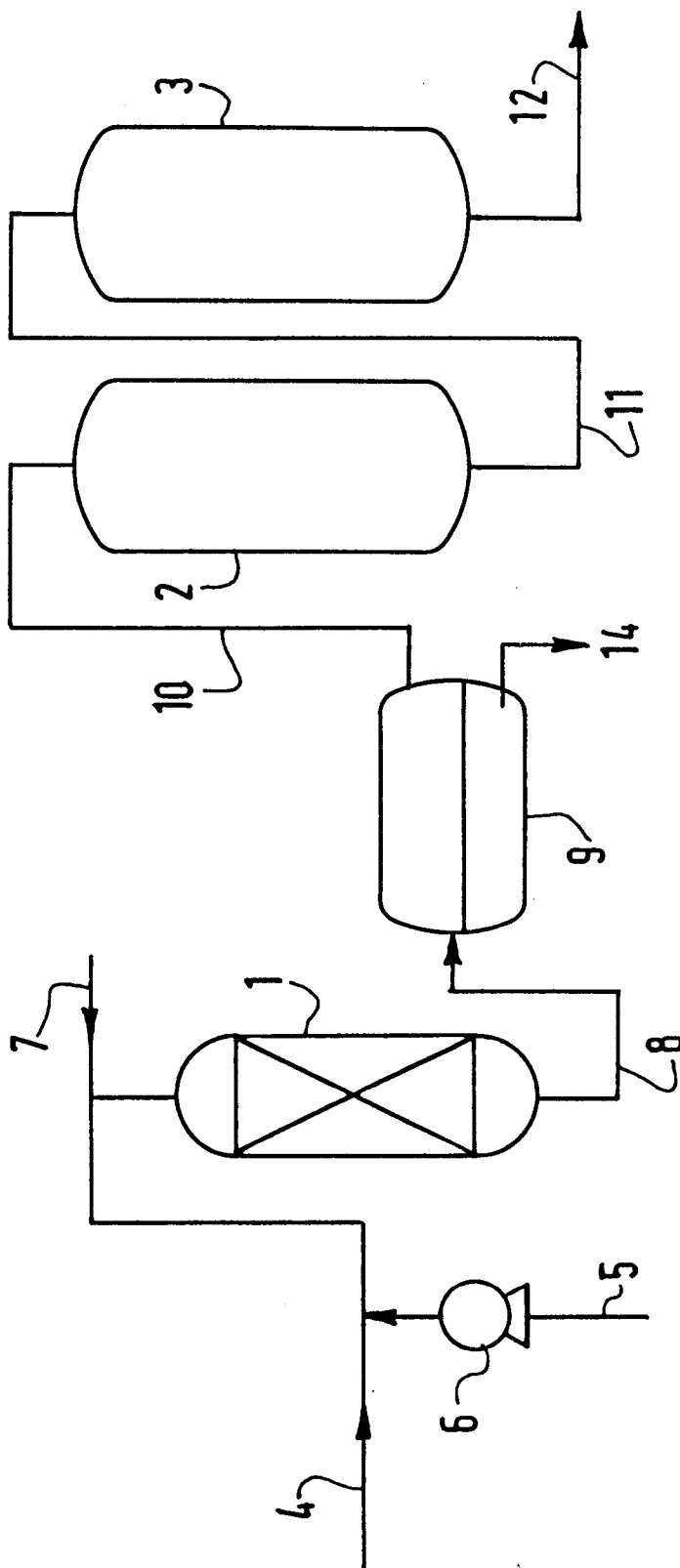
4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la réaction d'adoucisement a lieu à une température comprise entre 30 et 80°C, de préférence, entre 35 et 45°C, avec une quantité d'air dans le réacteur correspondant à un apport d'oxygène compris entre 0,9 et 2 fois et, de préférence, 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..

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 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.

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on injecte en continu entre 100 et 500 ppm d'eau dans le distillat.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on injecte, en moins de 30 minutes, un volume d'eau représentant de 0,05 à 0,20 fois le volume du catalyseur.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, 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.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 2340

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-376 774 (TOTAL) * revendications 1,11,12,13; exemple 1 * ---	1,2,3,4	C10G27/10 C10G27/04
A	EP-A-252 853 (TOTAL) * revendications 1,3,9,10; exemple 2 * -----	1,2,3,4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 SEPTEMBRE 1991	Examinateur OSWALD DE HERDT.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)