



(11) **EP 1 451 269 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.08.2007 Bulletin 2007/33

(51) Int Cl.:
C10G 65/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **01274749.9**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/003685

(22) Date de dépôt: **22.11.2001**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/044132 (30.05.2003 Gazette 2003/22)

(54) **PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT DE DISTILLATS MOYENS EN DEUX ETAPES COMPRENANT DEUX BOUCLES DE RECYCLAGE D'HYDROGENE**

ZWEISTUFIGES VERFAHREN ZUR HYDRIERBEHANDLUNG VON MITTELDESTILLATEN MIT
ZWEI WASSERSTOFFRÜCKFÜHRUNGSSCHLEIFEN

TWO-STEP METHOD FOR MIDDLE DISTILLATE HYDROTREATMENT COMPRISING TWO
HYDROGEN RECYCLING LOOPS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(72) Inventeur: **GALEAZZI, Renaud
F-75016 Paris (FR)**

(43) Date de publication de la demande:
01.09.2004 Bulletin 2004/36

(56) Documents cités:
**EP-A- 1 063 275 US-A- 5 976 354
US-B1- 6 221 239**

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

EP 1 451 269 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

[0001] La présente invention concerne l'hydrotraitement de fractions hydrocarbonées et par exemple des essences ou des distillats moyens, pour produire des fractions hydrocarbonées à faible teneur en soufre, en azote et en composés aromatiques, utilisables en particulier dans le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Ces fractions hydrocarbonées incluent le carburéacteur, le carburant diesel, le kérosène et les gazoles. L'invention permet notamment de traiter des coupes de distillats moyens d'indice de cétane très bas, par exemple des coupes comprenant une proportion notable de gazole de craquage catalytique (généralement désignée par LCO ou « Light Cycle Oil »), pour produire un carburant à haut indice de cétane, désulfuré et partiellement désaromatisé.

[0002] Actuellement les coupes de type distillats moyens, qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues du procédé de craquage catalytique, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de composés azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, le carburant utilisable dans les moteurs diesel doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 partie par million en poids (ppm), cette spécification devant être abaissée prochainement à 50 ppm, et vraisemblablement abaissée encore à moyen terme, par exemple à 10 ppm voire moins. Actuellement, la teneur en aromatiques du carburant diesel ne fait pas, dans la plupart des pays, l'objet d'une spécification, mais on doit cependant limiter dans certains cas la teneur en aromatiques des coupes de base utilisées pour respecter la spécification sur l'indice de cétane.

[0003] L'évolution des spécifications rend donc nécessaire la mise au point d'un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir à partir de coupes distillats moyens classiques de distillation directe ou provenant du craquage catalytique (coupe LCO) ou d'un autre procédé de conversion (cokéfaction, viscoréduction, hydroconversion de résidu etc...) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en aromatiques, en azote, et, avec une importance particulière, en soufre.

[0004] La présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement très performant, pouvant traiter en particulier des charges difficiles et de qualité médiocre pour produire des carburants de haute qualité. Elle comprend au moins deux étapes d'hydrotraitement avec stripage intermédiaire de l'effluent de la première étape par de l'hydrogène sous pression sensiblement dépourvu d'impuretés indésirables pour le catalyseur de deuxième étape, pour éliminer notamment une partie de l'H₂S formé, chaque étape étant réalisée avec une boucle de recyclage d'hydrogène propre à cette étape:

[0005] Ce procédé permet de pouvoir choisir indépendamment les pressions de fonctionnement des deux éta-

pes, d'avoir en deuxième étape une teneur très basse en polluants, en particulier H₂S et eau, et de pouvoir utiliser en deuxième étape un catalyseur à base de métal noble ou comprenant un métal noble dans les meilleures conditions d'utilisation de ce catalyseur, tout en ayant une efficacité énergétique élevée.

[0006] La présente invention concerne également la fraction hydrocarbonée sensiblement désulfurée et éventuellement partiellement désaromatisée obtenue au moyen du procédé selon l'invention, et tout carburant contenant une telle fraction.

Définitions et conventions, selon l'invention :

[0007] Conventionnellement, on utilisera, dans la présente description et selon l'invention, les notations, définitions et conventions suivantes :

- ppm pour parties par millions, exprimé en poids.
- Conventionnellement, on appellera pression d'une étape réactionnelle, la pression à la sortie du réacteur (ou dernier réacteur) de cette étape. Conventionnellement, on appellera pression d'une boucle de recyclage de gaz riche en d'hydrogène, la pression à l'aspiration du compresseur de recyclage.
- Le terme « pureté », appliqué à un gaz contenant de l'hydrogène, et désigné par le sigle, « Pur » désignera un pourcentage molaire d'hydrogène moléculaire : par exemple une pureté Pur1 de 85 d'un gaz signifiera que ce gaz contient 85% molaire d'hydrogène (moléculaire). Conventionnellement, on appellera gaz « riche en hydrogène », ou « hydrogène » un gaz dont la pureté en hydrogène moléculaire est supérieure à environ 50. Conventionnellement, on appellera pureté d'une boucle de recyclage de gaz riche en hydrogène (ou pureté du gaz de cette boucle) la pureté du gaz à l'aspiration du compresseur de recyclage de cette boucle.
- Le terme « boucle de recyclage », ou « boucle de recyclage d'hydrogène », est appliqué au recyclage d'un gaz riche en hydrogène vers un réacteur, après séparation gaz/liquide en aval de ce réacteur, et compression du gaz (ou d'une partie du gaz) pour permettre le recyclage. Par extension, on considérera qu'une « boucle de recyclage » comprend également les lignes et équipements traversés par le gaz recyclé, éventuellement en mélange avec une phase liquide (comme la charge). En particulier, une boucle de recyclage comprend au moins un compresseur de recyclage, un réacteur d'hydrotraitement, un ballon de séparation gaz/liquide en aval de ce réacteur, et/ou éventuellement la partie d'une colonne de stripage située au dessus de l'alimentation, si cette colonne est située sur le circuit du gaz recyclé ; Une boucle de recyclage comprend donc les lignes et équipements situés le long du parcours du gaz recyclé ; elle peut donc également comprendre des embranchements et des dérivations : par exem-

ple, une partie du gaz comprimé peut être prélevée sur le courant de gaz recyclé en amont du réacteur, et alimenter le réacteur et/ou une colonne de stripage en partie intermédiaire, pour utilisation comme gaz de « quench » (selon la terminologie anglo-saxonne, c'est à dire de trempe, ou de refroidissement direct), ou comme gaz de stripage. Le terme « boucle de recyclage » est donc utilisé pour qualifier un circuit fermé pouvant comporter, en aval du compresseur de recyclage, des embranchements et des parties de circuit en parallèle, en suivant le parcours du gaz, ces parties se regroupant généralement en amont du ou des compresseurs de recyclage de cette boucle. Par contre, on exclut de l'appellation « boucle de recyclage » des circuits ouverts, comme des circuits sans recyclage, ou des circuits d'évacuation de gaz, par exemple vers d'autres utilisations, par exemple des circuits d'évacuation de gaz prélevé sur une boucle de recyclage, tels qu'un excédent de gaz ou du gaz de purge.

- La charge du procédé selon l'invention désigne un courant liquide d'hydrocarbures alimentant une zone d'hydrotraitement, mais également un courant liquide récupéré en aval de cette zone d'hydrotraitement, que l'on pourra par exemple qualifier de charge partiellement désulfurée, même si cette charge partiellement désulfurée est chimiquement différente de la charge initiale, du fait notamment de l'élimination du soufre de certains composés, mais également de la saturation d'une partie des aromatiques et de l'élimination d'une fraction de cette charge du fait de la formation de produits légers gazeux au niveau des étapes réactionnelles, non récupérés sous forme liquide.
- Le terme « hydrotraitement », relatif au procédé selon l'invention s'applique au traitement d'une charge hydrocarbonée sous une pression d'hydrogène, la pression totale étant comprise entre environ 2 et environ 20 MPa, pour réaliser de préférence une et/ou plusieurs réactions chimiques du groupe constitué par les réactions suivantes : hydro-désulfuration, hydro-déazotation, hydro-démétallation (pour éliminer un ou plusieurs métaux tels que notamment le vanadium, le nickel, le fer, le sodium, le titane, le silicium, le cuivre), et hydrodéaromatisation.

ART ANTERIEUR :

[0008] On connaît déjà des procédés d'hydrotraitement à au moins deux étapes, la première étape étant généralement une étape de désulfuration, et la deuxième (ou dernière étape) étant soit une étape de désulfuration poussée, soit une étape de désaromatisation, soit une combinaison de désulfuration et de désaromatisation; chaque étape peut comprendre un ou plusieurs réacteurs, une ou plusieurs zones (ou lits) catalytiques, et utiliser des catalyseurs identiques ou différents.

[0009] Les catalyseurs utilisés en hydrotraitement (hy-

drodésulfuration, et/ou hydrodémétallisation, et/ou hydrogénation, en particulier d'aromatiques, et/ou hydro-déazotation) comprennent généralement un support minéral poreux, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (ce groupe comprenant notamment le cobalt, le nickel, le fer, le rhodium, le palladium, le platine etc...) et au moins un métal ou composé de métal du groupe VI B de ladite classification périodique (ce groupe comprenant notamment le molybdène, le tungstène, etc...).

[0010] La somme des métaux ou composés métalliques, exprimé en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est souvent comprise entre 0,5 et 50 % poids.

[0011] La somme des métaux ou composés de métaux du groupe VIII, exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est souvent comprise entre 0,5 et 15 % poids.

[0012] La somme des métaux ou composés de métaux du groupe VI B, exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est souvent comprise entre 2 et 30% poids.

[0013] Le support minéral peut comprendre, de façon non limitative, l'un des composés suivants : alumine, silice, zircone, oxyde de titane, magnésie, ou deux composés choisis parmi les composés précédents, par exemple silice-alumine ou alumine-zircone, ou alumine-oxyde de titane, ou alumine-magnésie, ou même trois composés ou plus choisis parmi les composés précédents, par exemple silice-alumine-zircone ou silice-alumine-magnésie.

[0014] Le support peut également comprendre, en partie ou en totalité, une zéolite.

[0015] Un support fréquemment utilisé est l'alumine, ou un support composé principalement d'alumine (par exemple de 80 à 100% d'alumine) ; un tel support peut comprendre également un ou plusieurs autres éléments ou composés promoteurs, à base par exemple de phosphore, de magnésium, de bore, de silicium, ou comprenant un halogène. Le support peut par exemple comprendre de 0,01 à 20% poids de B₂O₃, ou de SiO₂, ou de P₂O₅, ou d'un halogène (par exemple du chlore ou du fluor), ou 0,01 à 20% poids d'une association de plusieurs de ces promoteurs.

[0016] Des catalyseurs courants sont par exemple des catalyseurs à base de cobalt et molybdène, ou bien de nickel et molybdène, ou bien de nickel et tungstène, sur un support alumine, ce support pouvant comprendre un ou plusieurs promoteurs tels que précédemment cités.

[0017] On utilise également fréquemment d'autres catalyseurs comprenant au moins un métal noble ou composé d'un métal noble, ce métal noble étant souvent le rhodium, le palladium ou le platine, et le plus souvent le palladium ou le platine (ou un mélange de ces éléments, par exemple de palladium et de platine).

[0018] La quantité de métal noble ou de métaux nobles est souvent comprise, pour ces catalyseurs, entre 0,01 et environ 10% poids par rapport au catalyseur fini.

[0019] Ces catalyseurs de type à métal noble sont généralement plus efficaces que les catalyseurs dits conventionnels, notamment en hydrogénation, et permettent de fonctionner à des températures plus basses et avec des volumes catalytiques plus faibles. Ils sont cependant

[0020] Les conditions opératoires utilisables en hydrotraitement sont bien connus de l'homme de l'art : La température est typiquement comprise entre environ 200 et environ 460 °C.

[0021] La pression totale est typiquement comprise entre environ 1 MPa et environ 20 MPa, généralement entre 2 et 20 MPa, de préférence entre 2,5 et 18 MPa, et de façon très préférée entre 3 et 18 MPa.

[0022] La vitesse spatiale horaire globale de charge liquide pour chaque étape catalytique est typiquement comprise entre environ 0,1 et environ 12, et généralement entre environ 0,4 et environ 10.

[0023] La pureté de l'hydrogène de la boucle de recyclage est typiquement comprise entre 50 et 100.

[0024] La quantité d'hydrogène par rapport à la charge liquide est pour chaque étape catalytique typiquement comprise entre environ 50 et environ 1200 Nm³/m³, et souvent comprise entre environ 100 et environ 1000 Nm³/m³ en sortie de réacteur.

[0025] On trouvera d'autres éléments liés aux conditions opératoires, aux techniques d'épuration des gaz, et aux catalyseurs utilisés en hydrotraitement dans les documents et brevets publiés, et notamment, à titre non limitatif, dans les documents ou brevets cités dans la présente description, en particulier dans la demande de brevet européen EP A 1 063 275, pages 5 et 6.

[0026] Pour la mise en oeuvre de l'invention, et pour chaque réacteur d'hydrotraitement, l'homme du métier pourra utiliser un ou plusieurs catalyseurs, et des conditions opératoires exposés dans des documents de l'art antérieur, notamment ceux résumés dans cette demande. Le procédé selon l'invention n'est cependant pas lié à un catalyseur d'hydrotraitement particulier ou à des conditions opératoires particulières, mais peut être utilisé avec tout catalyseur (ou catalyseurs) d'hydrotraitement et toutes conditions opératoires d'hydrotraitement, déjà connus de l'homme du métier ou qui seraient mis au point et connus dans le futur.

[0027] Le brevet US 6 221 239 décrit l'enchaînement d'un hydrotraitement avec stripage de produits à la vapeur, et d'une hydrodésaromatisation. Le stripage est un stripage conventionnel à la vapeur d'eau. La pression, et les conditions opératoires du stripeur, notamment la pression opératoire ne sont pas précisées, et l'on peut donc considérer qu'il s'agit d'un stripeur classique de produits d'hydrotraitement. Un tel stripeur d'H₂S, typiquement disposé en sortie d'une unité d'hydrotraitement opère sous une pression relativement basse, classiquement 0,5 à 1,2 MPa environ, pour favoriser le stripage, et éviter toute condensation d'eau dans le stripeur lui-même. Les stripeurs d'hydrotraitement opèrent également sous une pression relativement basse afin de pou-

voir utiliser moins de vapeur, et par ailleurs de la vapeur basse ou moyenne pression, relativement moins chère que la vapeur haute pression. Une variante typique d'installation selon ce procédé présente donc l'enchaînement de deux unités successives : un hydrotraitement avec son stripage d'H₂S à la vapeur, puis une unité de désaromatisation, chaque unité ayant sa boucle de recyclage d'hydrogène. Ce procédé met en oeuvre des catalyseurs spécifiques pour les deux unités dont un catalyseur à base de métal noble.

[0028] Ce procédé permet d'obtenir une désulfuration et une dé-azotation poussée en sortie de la première section réactionnelle, et d'utiliser un catalyseur à métal noble pour la section d'hydrogénation. Il permet également d'avoir une pureté de l'hydrogène élevée dans la section d'hydrogénation, le stripage à la vapeur permettant éventuellement une élimination d'hydrocarbures légers, en sus de l'H₂S. Il présente cependant plusieurs inconvénients :

[0029] Le premier est lié à l'efficacité énergétique qui n'est pas optimale puisque l'on utilise de la vapeur d'eau pour le stripage, vapeur qu'il faut produire avec une consommation énergétique notable, puis condenser.

[0030] De plus, le catalyseur comprenant un métal noble ou un composé d'un métal noble n'est pas utilisé dans des conditions idéales : le stripage à la vapeur conduit à des teneurs en eau notables dans le liquide stripé ; or la teneur en eau doit être minimisée, car l'eau est typiquement défavorable à l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement de ce type.

[0031] L'utilisation d'un stripeur à basse pression nécessite de pomper le produit stripé avec une pression différentielle élevée. Elle requiert par ailleurs de réchauffer la charge du stripeur d'une température d'environ 50°C jusqu'à environ 200 à 300 °C (dans un enchaînement de deux unités d'hydrotraitement, l'effluent de chaque unité est refroidi typiquement à environ 50°C). Ceci requiert l'installation de nombreux échangeurs.

[0032] On connaît par ailleurs des brevets concernant des procédés d'hydrotraitement à deux ou plusieurs étapes intégrées avec stripage intermédiaire de l'H₂S à l'hydrogène haute pression, ces procédés permettant d'opérer en deuxième et/ou dernière étape avec une teneur en H₂S très basse :

[0033] Le brevet US 5 114 562 décrit un procédé d'hydrotraitement d'un distillat moyen en au moins deux étapes consécutives en vue de produire des coupes hydrocarbonées désulfurées et dé-aromatisées comprenant une première étape d'hydrodésulfuration dont l'effluent est envoyé dans une zone de stripage par de l'hydrogène, afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré qu'il contient. La fraction désulfurée ainsi obtenue est envoyée dans une deuxième zone réactionnelle, notamment d'hydrogénation, comportant au moins deux réacteurs en série, dans laquelle les composés aromatiques sont hydrogénés. La zone de stripage ne comprend pas de reflux ; les hydrocarbures légers entraînés en tête du stripeur, et qui sont recyclés à l'hydrogénation puis à l'hydrodésulfuration, ré-

duisent la pression partielle de l'hydrogène nécessaire à la réaction. Ce procédé utilise une boucle de recyclage unique, ce qui conduit à sensiblement uniformiser la pureté en hydrogène, en particulier la teneur en hydrocarbures légers ayant de 1 à 4 atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) dans les différentes zones réactionnelles et à utiliser pour ces zones des pressions opératoires assez voisines.

[0034] Le brevet US 5 110 444 décrit un procédé comportant l'hydrotraitement d'un distillat moyen en au moins trois étapes distinctes. L'effluent issu de la première étape d'hydrodésulfuration est envoyé dans une zone de stripage à l'hydrogène pour éliminer l'hydrogène sulfuré qu'il contient. La fraction liquide désulfurée obtenue est envoyée dans une première zone d'hydrogénation dont l'effluent est envoyé à son tour dans une deuxième zone de stripage distincte de la première. Enfin, la partie liquide issue de la deuxième zone de stripage est envoyée dans une deuxième zone d'hydrogénation. La zone de stripage ne comprend pas de reflux, et les hydrocarbures légers entraînés en tête du striper, sont également recyclés à l'hydrodésulfuration, ce qui entraîne une diminution de la pression partielle d'hydrogène dans cette étape. Ce procédé utilise donc une boucle de recyclage unique, avec les mêmes conséquences que pour le brevet précédemment cité.

[0035] La demande de brevet EP A 1 063 275 décrit un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée comprenant une étape d'hydrodésulfuration, une étape dans laquelle l'effluent partiellement désulfuré est envoyé dans une zone de stripage à l'hydrogène, puis dans une étape d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent partiellement désaromatisé et sensiblement désulfuré. Dans ce procédé, l'effluent gazeux issu de l'étape de stripage est refroidi à une température suffisante pour former une fraction liquide que l'on renvoie en tête de la zone de stripage. La pression des étapes d'hydrodésulfuration et d'hydrotraitement est comprise entre 2MPa et 20MPa. Il n'est pas suggéré un quelconque avantage à opérer à des pressions différentes, plus haute ou plus basse dans l'une de ces deux étapes.

[0036] Il est suggéré par ailleurs d'utiliser un, ou deux compresseurs de recyclage, ces deux compresseurs aspirant des gaz de recyclage provenant d'une ligne commune, l'un des deux compresseurs aspirant le gaz après une opération de séchage et désulfuration.

[0037] Du fait de leur origine commune (circulation dans une ligne commune), les gaz alimentant ces deux compresseurs ont des compositions sensiblement identiques pour ce qui concerne leurs teneurs en hydrocarbures légers (C1, C2, C3, C4). Le procédé ainsi décrit utilise donc deux boucles de recyclage qui se mélangent au niveau d'une ligne commune, ce qui peut être assimilé à une boucle de recyclage unique et conduit également à uniformiser la pureté du gaz de recyclage au niveau des différentes zones réactionnelles et à utiliser des pressions relativement voisines.

[0038] On connaît également, par le brevet US

5,976,354, un procédé d'hydroraffinage d'une fraction pour la production d'huile lubrifiante. Ce procédé utilise en variante deux hydrotraitements dont le deuxième utilise un catalyseur à métal noble, séparés par un strippage intermédiaire à l'hydrogène sous pression pour éliminer H₂S et NH₃. Ce procédé se présente comme un perfectionnement des procédés en deux étapes avec strippage intermédiaire atmosphérique, et met en avant l'utilisation d'une boucle d'hydrogène commune. Il utilise en outre une étape de déparaffinage catalytique.

[0039] Tous ces procédés d'hydrotraitement avec strippage intermédiaire à l'hydrogène sous pression présentent des éléments communs : Le stripage est réalisé à l'hydrogène (typiquement pauvre ou exempt d'eau) ; l'hydrogène après stripage est recyclé dans la boucle d'hydrogène, ce qui conduit à utiliser un stripage à pression élevée (celle de la boucle d'hydrogène), et permet de ne pas dépressuriser sensiblement l'effluent liquide de la première étape avant stripage. Les deux étapes d'hydrotraitement sont par ailleurs intégrées fortement avec une boucle d'hydrogène commune ou mélangée (mélange de l'hydrogène des différents circuits).

[0040] Par comparaison avec le procédé du brevet US 6 221 239, ces procédés présentent plusieurs avantages : on ne consomme pas de vapeur d'eau pour le stripage ; on n'introduit pas d'eau supplémentaire dans le liquide strippé ; on n'a pas besoin de pompe ou seulement d'une pompe à pression différentielle relativement faible pour transférer le liquide strippé.

[0041] Par contre ils présentent également des inconvénients :

[0042] La boucle d'hydrogène intégrée conduit à utiliser des pressions voisines pour les deux (ou plusieurs) étapes réactionnelles, et empêche d'optimiser indépendamment les pressions opératoires en fonction des spécifications requises du produit final. Pour la modification d'unités existantes (dont la pression opératoire n'est pas modifiable), l'adjonction d'une étape réactionnelle et d'un réacteur supplémentaire, pour obtenir un produit avec des spécifications plus sévères, oblige à concevoir et dimensionner cette étape et ce réacteur à une pression voisine de celle de l'unité existante, parfois éloignée de la pression optimale.

[0043] Par ailleurs, lorsqu'on utilise à l'étape a3) un catalyseur sensible aux impuretés, la boucle de recyclage intégrée ou mélangée conduit soit à traiter par des moyens coûteux l'hydrogène de cette boucle, de façon à éliminer ces impuretés, soit à utiliser un traitement moins coûteux et à accepter des traces d'impuretés et des conditions d'utilisation non optimales pour le catalyseur.

[0044] Enfin, la boucle de recyclage intégrée ou mélangée conduit à la présence d'hydrocarbures légers dans le gaz de recyclage de toutes les étapes réactionnelles, alors que ces hydrocarbures ne sont produits généralement en grande quantité que lors de la première étape de désulfuration. Ceci conduit à baisser la pureté de l'hydrogène et la pression partielle en hydrogène (mo-

léculaire), ce qui réduit la vitesse des réactions d'hydrotraitement.

[0045] Le procédé avec stripage à la vapeur d'eau, d'une part, et les procédés intégrés avec stripage intermédiaire à l'hydrogène sous pression d'autre part n'ont pas la même logique technique, et ne sont pas combinables : en effet, on ne peut ni stripper à la fois à la vapeur et à l'hydrogène, ni opérer ce stripage à la fois à haute et basse pression, ni utiliser à la fois un procédé non intégré et un procédé fortement intégré.

[0046] Les demandeurs ont cependant trouvé de façon surprenante qu'il est possible de mettre en oeuvre un procédé ayant les avantages des procédés précédemment décrits sans en avoir les inconvénients. Le procédé selon l'invention permet notamment :

- de pouvoir optimiser indépendamment les pressions opératoires des différentes étapes réactionnelles,
- d'avoir une efficacité énergétique élevée, ne nécessitant pas de consommer de la vapeur pour le stripage intermédiaire entre étapes réactionnelles, avec typiquement un refroidissement et/ou un réchauffage limités du produit entre les deux étapes réactionnelles (en amont/aval de la colonne de stripage).
- de pouvoir opérer le stripage sans dépressurisation notable, et sans requérir une pompe de reprise du liquide strippé à pression différentielle élevée,
- de pouvoir obtenir un gaz de recyclage sensiblement dépourvu d'impuretés telles que notamment H₂S et/ou H₂O en deuxième étape réactionnelle, et donc de pouvoir utiliser dans des conditions optimales des catalyseurs performants sensibles aux impuretés, et ceci sans traitement très coûteux de la totalité de l'hydrogène alimentant l'étape considérée,
- de pouvoir réduire fortement la quantité d'hydrocarbures légers présents dans le gaz de recyclage alimentant la deuxième étape réactionnelle, ce qui augmente la pureté de ce gaz et l'activité catalytique.

DESCRIPTION :

[0047] Une charge typique du procédé selon l'invention est une charge de distillats moyens. Au sens de la présente description, le terme distillat moyen, désigne des fractions hydrocarbonées bouillant dans la gamme d'environ 130 °C à environ 410 °C, généralement d'environ 140 °C à environ 375 °C et par exemple d'environ 150 °C à environ 370 °C. Une charge de distillats moyens peut également comprendre une coupe gazole ou diesel, ou être désignée par l'une de ces appellations.

[0048] Le procédé de la présente invention peut également trouver une application dans le traitement de fractions hydrocarbonées, notamment de distillation directe, ayant un point d'ébullition situé dans la gamme des naphtas : il peut être utilisé pour produire des coupes hydrocarbonées utilisables comme solvant ou comme diluant et contenant préférentiellement une teneur réduite en composés aromatiques et/ou soufrés ; le terme

naphtha désigne une fraction hydrocarbonée allant des hydrocarbures ayant de 5 atomes de carbone aux hydrocarbures ayant un point d'ébullition final d'environ 210 °C.

[0049] Le procédé peut également être utilisé pour l'hydrotraitement et la désulfuration d'essence, en particulier d'essence provenant d'une unité de craquage catalytique fluide (unité dont le procédé est connu sous l'appellation FCC), ou d'autres fractions essence provenant par exemple d'unités de cokéfaction, viscoréduction, ou hydroconversion de résidu, le terme essence désigne une fraction hydrocarbonée provenant d'une unité de craquage, bouillant entre environ 30 °C et environ 210 °C.

[0050] Une autre charge possible est le kérosène. Le terme kérosène désigne une fraction hydrocarbonée bouillant dans la gamme 130 °C à 250 °C environ.

[0051] Le procédé selon l'invention peut également être utilisé pour l'hydrotraitement de coupes plus lourdes telles que le distillat sous vide bouillant dans la gamme 370 °C à 565 °C environ.

[0052] Le procédé selon l'invention peut également être utilisé pour l'hydrotraitement de coupes plus lourdes que le distillat sous vide, en particulier des coupes d'huile désasphaltée.

[0053] Le terme huile désasphaltée désigne une coupe bouillant au dessus de 565 °C environ (ou d'une température légèrement plus basse telle que 525 °C environ), obtenue par désasphaltage d'un résidu lourd, par exemple de résidu sous vide, par un solvant de type propane, butane, pentane, essence légère ou tout autre solvant approprié connu de l'homme du métier.

[0054] Le procédé peut enfin être utilisé pour l'hydrotraitement d'une coupe d'hydrocarbures plus large, résultant par exemple (non limitatif) d'un mélange d'au moins deux des fractions précédemment définies.

[0055] On peut également utiliser des charges résiduaires, par exemple de résidu sous vide, bouillant au dessus de 565 °C environ, et comprenant des asphaltènes, non vaporisables.

[0056] Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- une première étape a1) d'hydrotraitement dans laquelle on fait passer la charge et de l'hydrogène en excès sur un premier catalyseur d'hydrotraitement, pour convertir en H₂S au moins une partie du soufre contenu dans la charge,
- en aval de l'étape a1), une étape a2) de stripage de la charge au moins partiellement désulfurée dans l'étape a1), dans une colonne sous pression, de préférence avec un reflux liquide, par au moins un gaz de stripage riche en hydrogène, pour produire au moins un effluent gazeux de stripage riche en hydrogène et au moins un effluent liquide de stripage, l'effluent gazeux de stripage étant au moins en partie comprimé et recyclé à l'entrée de la première étape a1) au moyen d'une première boucle de recyclage

REC1,

- en aval de l'étape a2), une deuxième étape d'hydrotraitement a3) dans laquelle on fait passer l'effluent liquide de stripage et de l'hydrogène en excès sur un deuxième catalyseur d'hydrotraitement (différent ou identique au premier), l'effluent de cette étape a3) étant fractionné, dans une étape de séparation gaz/liquide a4), en une fraction gazeuse riche en hydrogène et une fraction liquide hydrotraitée, ladite fraction gazeuse riche en hydrogène étant au moins en partie comprimée et recyclée à l'entrée de l'étape a3) au moyen d'une deuxième boucle de recyclage REC2, séparée de la boucle REC1.

[0057] Par boucle séparée, on signifie que les deux boucles sont distinctes (à la différence d'une boucle unique alimentant en parallèle ou en série les différentes étapes d'hydrotraitement), qu'elles comprennent des moyens de compression de gaz de recyclage différents, et n'ont pas de partie commune ni de point commun ou sont réunis et mélangés les gaz de recyclage alimentant les deux boucles ; par contre ceci n'exclut pas des liaisons entre les deux boucles telles qu'une ou plusieurs lignes d'évacuation de gaz de purge d'une boucle vers l'autre boucle.

[0058] Si l'évacuation de gaz de purge est réalisée de la boucle REC2 vers la boucle REC1, il n'y a pas de nécessité de traiter ce gaz de purge, dont la teneur en impuretés en particulier en H₂S est faible, alors que l'étape d'hydrotraitement a1) se déroule souvent avec une teneur en H₂S notable.

[0059] Si l'évacuation de gaz de purge est réalisée de la boucle REC1 vers la boucle REC2, il est préférable de faire en sorte que ce gaz de purge n'introduise pas une quantité trop importante d'impuretés indésirables dans la boucle REC2. On pourra alors généralement réaliser un traitement de ce gaz de purge (seul ou éventuellement en mélange avec un autre courant de gaz de recyclage) pour éliminer notamment la plus grande partie de l'H₂S contenu dans ce gaz de purge, et éventuellement de l'eau si le catalyseur de deuxième étape est très sensible à l'eau. Des exemples de tels traitements sont donnés plus loin dans cette demande.

[0060] Le débit d'un gaz de purge étant généralement relativement faible par rapport au débit d'une boucle de recyclage, le traitement de ce gaz de purge éventuel (de la boucle REC1 vers la boucle REC2) n'est appliqué alors qu'à un débit de gaz faible (typiquement inférieur à 50% et même le plus souvent à 30% du débit de chacune des boucles de recyclage REC1 et REC2, (débit mesuré par convention au niveau du compresseur de recyclage).

[0061] Selon un mode de réalisation préférée, la boucle REC2 est alimentée en hydrogène indépendamment de la boucle REC1, par un ou plusieurs courants d'hydrogène exclusivement constitué(s) de courant(s) d'hydrogène d'appoint externe(s) à la boucle REC1. Ceci permet d'obtenir dans la boucle REC2 un gaz de recyclage ayant une très grande pureté.

[0062] Ainsi, dans le procédé selon l'invention, la boucle REC2 n'est pas commune, n'a pas de partie commune et n'a pas de point de mélange avec la boucle REC1 réunissant les deux gaz de recyclage. Dans le mode de réalisation préféré ou la boucle REC2 est alimentée en hydrogène indépendamment de la boucle REC1, elle n'est donc pas polluée par les composés pouvant se trouver dans la boucle REC1.

[0063] L'absence de point de mélange permet également de découpler les pressions des deux boucles et d'adapter notamment la pression de la deuxième boucle en fonction des besoins. Ceci présente un avantage pour atteindre des spécifications sévères, pouvant nécessiter dans certains cas, par exemple avec des charges de très basse qualité, des pressions relativement élevées sur l'une des étapes d'hydrotraitement (notamment la dernière), mais pas nécessairement sur les deux étapes. On peut par exemple utiliser une pression à l'étape a3) supérieure à celle de l'étape a1) d'au moins 1,2 MPa.

[0064] Dans d'autres cas, cependant, on peut utiliser pour la deuxième étape une pression relativement proche de celle de la première étape, par exemple une pression supérieure ou égale à celle de la première étape d'environ 0 à 1,2 MPa, ou même une pression inférieure à celle de la première étape.

[0065] Le découplage des deux boucles, en combinaison avec le stripage, permet également d'éliminer de la boucle REC2 des polluants qui ne sont présents en quantité notable que dans une partie seulement du recyclage (boucle REC1), et d'utiliser des catalyseurs performants mais sensibles à certains polluants en deuxième ou dernière étape d'hydrotraitement, sans que ces polluants ne soient réintroduits en deuxième ou dernière étape d'hydrotraitement via un gaz de recyclage commun ou mélangé pour les deux étapes. Dans le cas où l'on utilise une évacuation de gaz de purge de la première boucle REC1 vers la deuxième boucle REC2, le traitement d'épuration de ce gaz de purge (élimination d'H₂S et éventuellement d'eau) a un coût limité, bien inférieur au coût du traitement de la totalité du gaz de recyclage de la boucle REC2, du fait que le débit de ce gaz de purge est typiquement relativement faible (par exemple d'au plus 50% et notamment d'au plus 30% du débit de gaz de l'une quelconque des deux boucles).

[0066] La colonne de stripage, qui opère de préférence sous une pression (de tête de colonne) voisine de la pression de l'étape a1) (par exemple sous une pression inférieure à celle de l'étape a1) d'environ 0 à 1 MPa, et de préférence d'environ 0 à 0,6 MPa), permet essentiellement de réaliser une élimination de composés indésirables en deuxième étape réactionnelle: On peut, en utilisant un gaz de stripage riche en hydrogène et sensiblement exempt de polluants : H₂S, NH₃, (et éventuellement H₂O), réaliser un stripage de ces polluants et sensiblement les éliminer du produit de fond de la colonne (l'effluent liquide de stripage), avant d'alimenter la deuxième étape réactionnelle.

[0067] Le degré d'hydrodésulfuration de l'étape a1) et

l'efficacité du stripage (liée au nombre de plateaux théoriques de la colonne) sont préférentiellement ajustés pour que la teneur en H₂S dans la boucle REC2 soit limitée, par exemple à moins de 1 000 ppm, ou même de 200 ppm. Les teneurs préférées, en particulier si l'on n'utilise pas un catalyseur thiorésistant, sont généralement inférieures à 100 ppm, voire même à 50 ppm. Les teneurs les plus préférées sont inférieures à 10 ppm, et en particulier inférieures à 5 ppm. Dans le cas où l'on utilise en deuxième étape réactionnelle un catalyseur résistant au soufre, on peut cependant avoir plus de 500 ppm voire plus de 1000 ppm d'H₂S dans la boucle REC2.

[0068] La zone d'épuisement (ou de stripage du liquide de l'alimentation) de la colonne de stripage (c'est-à-dire la zone située en dessous de l'alimentation) peut par exemple avoir une efficacité correspondant à de 3 à 60 plateaux théoriques, généralement de 5 à 30 plateaux théoriques, et souvent de 8 à 20 plateaux théoriques, bornes comprises.

[0069] Une réalisation préférée de l'étape a2) de stripage consiste à utiliser une colonne de stripage comprenant également une zone de rectification des vapeurs de stripage (zone située au dessus de l'alimentation), avec un reflux liquide (sensiblement en tête de la zone de rectification). La rectification permet de faire refluer vers le fond de la colonne sensiblement tous les produits liquides, ou éventuellement principalement des produits relativement lourds soufrés difficiles à désulfurer, selon différentes variantes du procédé selon l'invention, explicitées plus loin. Elle permet de récupérer et de soumettre à la deuxième étape d'hydrotraitement tous les composés pour lesquels on recherche un hydrotraitement poussé complémentaire.

[0070] Le nombre de plateaux théoriques de la zone de rectification est généralement compris entre 1 et 30, de préférence entre 2 et 20, et de façon très préférée entre 5 et 14 bornes comprises.

[0071] De façon préférée, l'effluent total du réacteur de l'étape a1) alimente la colonne de stripage, le gaz contenu dans l'effluent du réacteur étant également soumis à la rectification au moyen du reflux liquide. On peut cependant, sans sortir du cadre de l'invention, séparer préalablement le gaz contenu dans l'effluent du réacteur de l'étape a1), en amont de la colonne de stripage.

[0072] De préférence, on ne refroidit que partiellement l'effluent de l'étape réactionnelle a1) avant l'entrée dans la colonne de stripage. La température d'entrée dans la colonne de stripage est généralement d'au moins 140°C, souvent d'au moins 180°C, et de façon fréquente comprise entre 180°C et 390°C.

[0073] De préférence, le reflux liquide est obtenu par refroidissement et condensation partielle des vapeurs de tête de colonne puis séparation du courant refroidi dans un ballon séparateur gaz/liquide, ou ballon séparateur de reflux. De façon préférée, on refroidit ces vapeurs à une température inférieure ou égale à 80 °C, par exemple à environ 50 °C ou même à une température plus basse. Le gaz refroidi issu de ce ballon de reflux constitue alors

un « effluent gazeux de stripage » qui peut éventuellement être traité puis est typiquement comprimé puis recyclé.

[0074] Selon une première variante du procédé selon l'invention, on renvoie dans la colonne de stripage sensiblement la totalité de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère, comme reflux interne, et l'on ne produit donc pas d'effluent liquide léger de stripage au niveau du ballon de reflux, ou éventuellement une quantité très faible généralement inférieure à 10% poids de la charge initiale, par exemple une quantité réduite de naphta ou d'autres produits légers souvent générés au cours de la première étape a1).

[0075] Dans cette première variante, on recherche typiquement à maximiser la quantité de l'effluent liquide de stripage, récupéré en fond de colonne, et à éviter que des composés bouillant dans l'intervalle de distillation recherché ne sortent en tête de colonne, soit sous forme d'effluent liquide léger de stripage, soit avec l'effluent gazeux de stripage. On utilise donc de préférence une température relativement basse au niveau du ballon de reflux.

[0076] L'effluent liquide de stripage représente alors, dans cette première variante, de préférence au moins 90% poids, et souvent environ 95% poids ou plus de la charge initiale.

[0077] Le but recherché dans cette première variante est de soumettre la plus grande quantité possible de produit bouillant dans l'intervalle de distillation recherché à la deuxième étape d'hydrotraitement a3), avec pour objectif principal, le plus souvent, de réaliser une hydrodésaromatisation importante au niveau de cette deuxième étape, appliquée à la plus grande partie possible de la coupe traitée, typiquement pour augmenter de façon maximale le nombre de cétane. L'étape a3) réalise cependant également une désulfuration plus poussée de la charge. Pour réaliser cet objectif principal d'une hydrogénation poussée en deuxième étape réactionnelle, on utilise donc généralement dans l'étape a3) un ou plusieurs catalyseurs très efficaces en hydrogénation, et notamment de préférence un catalyseur comprenant au moins un métal noble ou un composé de métal noble choisi dans le groupe constitué par le palladium et le platine, par exemple de type platine sur alumine ou de type platine/palladium sur alumine

[0078] Dans le premier cas (catalyseur au platine à l'étape a3)), on réalise de préférence une désulfuration très poussée à l'étape a1), par exemple à environ 100 ppm de soufre, ou de préférence environ 50 ppm et par exemple à environ 10 ppm voire moins, pour limiter la quantité de soufre résiduel à l'étape a3) du fait de la forte sensibilité de ce catalyseur au soufre. On peut par exemple utiliser un catalyseur de type nickel/molybdène sur alumine à l'étape a1). Le schéma du procédé selon l'invention permet également, avec la boucle REC2 séparée de la boucle REC1, de quasiment éliminer l'eau au niveau de la colonne de stripage (avec un stripage préféré à l'hydrogène d'appoint typiquement de teneur en eau sen-

siblement nulle) sans réintroduire de l'eau au niveau de la boucle REC2. Une teneur en eau très basse (par exemple moins de environ 200 ppm, souvent moins de 100 ppm et généralement moins de 10 ppm est alors aisément obtenue, ce qui est favorable à l'activité du catalyseur au platine. Lorsqu'on utilise un gaz de purge de la boucle REC1 vers la boucle REC2, il est très souvent préférable, avec un catalyseur au platine, d'éliminer l'H₂S de ce gaz de purge et de le déshydrater avant de l'introduire dans la boucle REC2.

[0079] Dans le second cas (catalyseur au platine/palladium à l'étape a3)), on réalise éventuellement une désulfuration moins poussée à l'étape a1), par exemple à environ 1000 ppm de soufre, ou de préférence environ 500 ppm et par exemple à environ 100 ppm de soufre ou à une teneur compatible avec une bonne efficacité du catalyseur au platine/palladium utilisé. On peut par exemple utiliser un catalyseur de type cobalt/molybdène sur alumine à l'étape a1). Une teneur en eau plus importante que dans le cas précédent est acceptable à l'étape a3), mais dans la pratique une élimination d'eau presque totale peut être obtenue aisément par stripage à l'hydrogène d'appoint. Lorsqu'on utilise un gaz de purge de la boucle REC1 vers la boucle REC2, et un catalyseur au platine/palladium à l'étape a3), il est souvent préférable d'éliminer l'H₂S de ce gaz de purge et/ou de le déshydrater avant de l'introduire dans la boucle REC2.

[0080] On peut enfin utiliser également à l'étape a3) un catalyseur conventionnel (par exemple de type nickel/molybdène sur alumine), moins sensible aux impuretés mais moins performant.

[0081] Les températures d'alimentation de la colonne de stripage utilisables dans cette première variante sont typiquement comprises entre environ 140 et environ 270 °C, et de façon préférée entre 180 et 250 °C.

[0082] Deux cas de fonctionnement typiques selon la première variante du procédé selon l'invention sont donnés dans les exemples (1 et 2).

[0083] Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, utilisable notamment pour réaliser une désulfuration poussée de distillats moyens, on cherche au contraire à produire un effluent léger de stripage en quantité importante (typiquement entre 10 et 70%, notamment entre 20% et 60% poids par rapport à la charge initiale), que l'on évacue directement vers l'aval (c'est-à-dire sans hydrotraitement complémentaire). On choisit les paramètres de conception et les conditions opératoires pour que cet effluent liquide léger de stripage, ainsi que le reflux liquide, qui est typiquement de composition identique, constitue un produit à très basse teneur en soufre (organique) aux spécifications requises (moins de 50 ppm, souvent moins de 30 ppm, ou même moins de 10 ppm, par exemple d'environ 5 ppm de soufre). La sévérité de désulfuration de la première étape réactionnelle a1) doit en particulier être adaptée à cette teneur en soufre très basse recherchée pour l'effluent liquide léger de stripage. On choisit souvent un point 95% poids distillé de l'effluent liquide léger de stripage entre de préférence

200 et 315 °C, et de façon préférée entre 235 et 312 °C pour sensiblement éviter la présence de fractions lourdes de la charge, qui dans de nombreux cas comprennent des produits soufres relativement réfractaires à la désulfuration, par exemple des dibenzo-thiophènes, que l'on a fait refluer en fond de colonne.

[0084] Dans cette deuxième variante, la deuxième étape réactionnelle a le plus souvent pour but principal une désulfuration poussée des fractions lourdes de la charge.

10 Typiquement, l'effluent liquide de stripage (charge de l'étape a3)) a une teneur en soufre notable, par exemple comprise entre 50 et 2000 ppm, et souvent entre 100 et 1000 ppm, le plus souvent entre 100 et environ 500 ppm. L'intérêt principal de la production et de l'évacuation d'un effluent léger de stripage en quantité importante, selon cette deuxième variante, est que cela réduit fortement le débit de la charge de la deuxième étape réactionnelle a3), donc le volume requis pour le réacteur de cette étape.

20 **[0085]** Les catalyseurs les plus appropriés pour l'étape a3) de cette deuxième variante du procédé selon l'invention sont les catalyseurs adaptés à une désulfuration profonde, notamment les catalyseurs de type platine/palladium sur alumine. On peut également utiliser des catalyseurs conventionnels par exemple de type nickel/molybdène sur alumine, ou même d'autres catalyseurs pouvant effectuer une désulfuration finale (en même temps, de façon générale, qu'une certaine déaromatisation de la fraction lourde de la charge, alimentée à l'étape a3)).

30 **[0086]** On peut également, pour cette deuxième variante, dans le cas où l'on utilise un gaz de purge de la boucle REC1 vers la boucle REC2, réaliser un traitement d'élimination d'H₂S et/ou de déshydratation de ce gaz de purge avant d'alimenter la boucle REC2.

35 **[0087]** Les températures d'alimentation de la colonne de stripage utilisables dans cette deuxième variante sont typiquement comprises entre environ 220 et environ 390 °C, de façon préférée entre 270 et 390 °C, et de façon très préférée entre 305 et 390 °C, par exemple entre environ 315 et 380 °C. On utilise de préférence une température d'alimentation de la colonne de stripage ayant un écart éventuel de température d'au plus 90 °C, et souvent d'au plus 70 °C avec la température de sortie de la première étape réactionnelle a1). Généralement, on alimente la colonne de stripage après un refroidissement limité (d'au plus 90 °C, et souvent d'au plus 70 °C), ou sans refroidissement de l'effluent du réacteur de l'étape a1).

50 **[0088]** Cette variante du procédé selon l'invention fait l'objet d'une demande de brevet séparée, simultanée avec la présente demande.

55 **[0089]** Les deux variantes précédemment décrites ne sont pas limitatives, et le procédé selon l'invention peut également être utilisé selon d'autres variantes et/ou objectifs d'hydrotraitement et/ou catalyseurs et/ou conditions opératoires. En particulier, le (ou les catalyseurs) utilisables à l'étape a1) ne sont pas limités aux catalyseurs conventionnels de type cobalt/molybdène ou nic-

kel/molybdène sur alumine ; et le (ou les catalyseurs) utilisables à l'étape a3) ne sont pas limités aux catalyseurs de type platine sur alumine ou platine/palladium sur alumine ou nickel/molybdène sur alumine. Le procédé selon l'invention peut être utilisé avec tout type de catalyseur d'hydrotraitement.

[0090] Pour le choix de conditions opératoires adaptées à chaque étape, et notamment de conditions de désulfuration poussée en première étape a1), on peut utiliser des conditions sévères : vitesse spatiale = WH faible, température élevée, pression partielle d'hydrogène élevée, catalyseur adapté à la charge et à ces conditions sévères. Des conditions opératoires adéquates, et le choix d'un catalyseur adéquat, dépendent beaucoup de la charge traitée, mais peuvent être déterminées facilement, pour une charge donnée, par l'homme du métier.

[0091] Les modes de réalisation des variantes du procédé peuvent aussi être divers :

[0092] Par exemple, on peut aussi recycler à l'entrée de la colonne de stripage (pour notamment contrôler sa température d'entrée) une autre partie de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère récupérée au ballon de reflux. On ne sortirait pas non plus du cadre de l'invention si l'on recyclait une partie de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère à l'entrée de l'étape a1).

[0093] On peut aussi, pour la deuxième variante du procédé, opérer le refroidissement des vapeurs de tête de colonne en deux temps :

- un premier refroidissement avec condensation partielle des vapeurs de tête de colonne, suivi d'une séparation gaz/ liquide dans un ballon de reflux et, par exemple, renvoi vers la colonne de la totalité du liquide condensé, la température de ce ballon étant par exemple comprise entre 70 et 250 °C, et telle qu'une quantité notable d'hydrocarbures restent contenus dans le gaz issu de ce ballon séparateur,
- un refroidissement complémentaire du gaz issu de ce dernier ballon séparateur, avec ou sans contactage avec un liquide (par exemple la fraction liquide hydrotraitée) capable d'absorber des hydrocarbures légers, pour condenser et évacuer l'effluent liquide léger de stripage, seul ou en mélange.

[0094] Les débits de reflux liquide et de gaz de stripage utilisables dépendent fortement de nombreux paramètres, incluant par exemple notamment la température d'alimentation de la colonne de stripage. Ces paramètres pourront de préférence être choisis de façon coordonnée. On utilisera généralement un débit de gaz de stripage compris entre 2,5 et 520 Nm³/m³ de charge alimentée à l'étape a1), et souvent compris entre 5 et 250 Nm³/m³ de charge alimentée à l'étape a1). De préférence, ce débit correspondra à un débit d'hydrogène compris entre 5% et 150%, et de préférence 10% à 100% du débit d'hydrogène consommé à l'étape a1) (en supposant tout

l'hydrogène du gaz de stripage consommé). La quantité de reflux liquide sera généralement comprise entre 0,05 et 1,2 kg/kg; et souvent comprise entre 0,15 et 0,6 kg/kg de charge alimentée à l'étape a1). Des débits appropriés de gaz de stripage et de reflux liquide pourront facilement être déterminés par l'homme du métier pour les conditions de séparation voulues, par simulation du fractionnement par ordinateur.

[0095] Selon une disposition optionnelle préférée du procédé selon l'invention, on injecte de l'eau de lavage dans les vapeurs de tête de la colonne de stripage, en amont de l'échangeur de refroidissement (et/ou d'un aéro-réfrigérant), pour capter des composés azotés, par exemple de l'ammoniac et du sulfure d'ammonium formé dans le réacteur ; la phase aqueuse contenant une grande partie de ces composés indésirables est de préférence récupérée en aval dans un ballon séparateur gaz/ liquide, faisant également office de décanteur, et évacuée.

[0096] Le procédé selon l'invention peut également être mis en oeuvre avec diverses modifications et selon divers modes de réalisation.

[0097] Dans la variante du procédé ou l'on produit un effluent liquide léger de stripage, on cherche de façon très préférée à obtenir un produit léger sensiblement désulfuré. Optionnellement, si l'effluent liquide léger de stripage n'atteint pas complètement les spécifications requises, il est cependant possible de lui faire subir un hydrotraitement complémentaire peu sévère pour l'amener aux spécifications requises.

[0098] Selon un mode de réalisation du procédé, on alimente chacune des boucles REC1 et REC2 par de l'hydrogène d'appoint en quantité adaptée à la consommation d'hydrogène de cette boucle. Les deux boucles peuvent alors opérer sans gaz de purge.

[0099] Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, on alimente à l'étape a3), en au moins un point de la boucle REC2, un débit d'hydrogène d'appoint excédentaire par rapport aux besoins en hydrogène de cette étape a3), et l'on extrait de la boucle REC2 un débit de gaz de purge riche en hydrogène (correspondant à l'hydrogène excédentaire), que l'on envoie en au moins un point de la boucle REC1. On peut avantageusement utiliser une partie ou la totalité de ce gaz de purge comme gaz de stripage à l'étape a2) : ce gaz de purge, sensiblement exempt d'impuretés puisqu'il provient de la boucle REC2, fournit un gaz de stripage additionnel que l'on peut avantageusement introduire dans la colonne en position intermédiaire, en dessous de l'entrée de l'effluent de l'étape a1), et au dessus de l'entrée (optionnelle) de gaz de stripage externe (hydrogène d'appoint), de pureté supérieure.

[0100] Cette purge de la boucle REC2 peut, dans ce mode de réalisation du procédé selon l'invention, représenter de 10 à 100%, et en particulier de 30 à 100% des besoins en hydrogène de la boucle REC1. Dans le cas où cette purge représente 100% des besoins en hydrogène de la boucle REC1, la boucle REC1 n'est alimentée

en hydrogène d'appoint que par la purge de la boucle REC2.

[0101] On peut enfin, dans un autre mode de réalisation, alimenter la boucle REC1 avec de l'hydrogène d'appoint en quantité excédentaire, et évacuer le gaz de purge vers la boucle REC2, après de préférence une élimination d'H₂S et souvent une déshydratation.

[0102] De façon générale, le procédé selon l'invention peut comprendre avantageusement une étape a5) de mise en contact (ou contactage) d'une partie au moins de la fraction liquide hydrotraitée issue de l'étape a4) avec au moins une partie du courant gazeux circulant dans la boucle REC1. L'effluent de cette étape a5) est alors séparé en un effluent liquide de contactage et un effluent gazeux de contactage ; cet effluent gazeux de contactage est ensuite au moins en partie recyclé dans la boucle REC1.

[0103] Cette mise en contact permet d'utiliser le liquide issu de la deuxième étape réactionnelle d'hydrotraitement (étape a3)), après séparation gaz/liquide, comme absorbant d'hydrocarbures légers ayant de 1 à 4 atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) contenus dans le gaz de la boucle REC1, et d'augmenter la pureté en hydrogène de cette boucle REC1 : En effet, l'étape a3), dont l'alimentation a été strippée, et qui produit relativement peu de composés légers, opère avec une pureté d'hydrogène élevée, et le liquide issu de cette étape constitue un bon absorbant d'hydrocarbures légers.

[0104] Le procédé pourra également comprendre en outre un traitement d'élimination au moins partielle de l'H₂S contenu dans une partie au moins du courant gazeux circulant dans la boucle REC1, ce traitement étant effectué en un point de la boucle REC1 situé généralement en aval de l'étape a2) de stripage et en amont de l'étape a5) de mise en contact. Ce traitement peut consister en un lavage du gaz par une solution d'amines, technique bien connue de l'homme du métier ou en une élimination d'H₂S par un autre procédé connu de l'homme du métier. Des traitements connus sont, par exemple, indiqués dans la demande de brevet européen EP 1 063 275.

[0105] Il est également possible avec le procédé selon l'invention, dans certains cas (par exemple lorsque la teneur en soufre de la charge n'est pas trop élevée ou si l'on utilise une vitesse spatiale relativement faible à l'étape a1) permettant de compenser une teneur en soufre élevée dans le gaz de recyclage de la boucle REC1), de ne pas avoir de traitement d'élimination d'H₂S par lavage aux amines des gaz de recyclage circulant dans l'installation. Dans ce cas, le procédé comprend cependant un ou plusieurs traitements réalisant une élimination au moins partielle de l'H₂S contenu dans les gaz de recyclage circulant dans les boucles REC1 et REC2, dans lequel chacun de ce ou ces traitements est constitué par la combinaison d'une étape de mise en contact d'une partie au moins du gaz de recyclage circulant dans la boucle REC1 avec une fraction liquide hydrocarbonée, permettant de réaliser une absorption limitée d'H₂S par

cette fraction liquide hydrocarbonée, suivie d'une étape de séparation gaz/liquide du mélange issu de cette mise en contact et d'une évacuation directe d'une partie au moins du liquide ainsi séparé (vers l'aval du procédé c'est à dire sans hydrotraitement complémentaire). La fraction liquide hydrocarbonée pouvant absorber (et évacuer) de l'H₂S peut être éventuellement une partie de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère (typiquement récupérée au ballon de reflux) et/ou souvent une partie ou la totalité de la fraction liquide hydrotraitée. Le terme traitement (d'élimination d'H₂S) doit être, selon cette disposition de procédé, compris dans un sens général, comprenant donc notamment une simple mise en contact avec une phase liquide permettant d'absorber de l'H₂S par équilibre liquide/vapeur, et pas seulement des traitements chimiques ou physico-chimiques tels qu'un lavage aux amines. La mise en contact peut être réalisée également par condensation partielle d'une phase liquide hydrocarbonée, et pas seulement par contactage avec une partie ou la totalité de la fraction liquide hydrotraitée. En d'autres termes, cette disposition (optionnelle) de procédé signifie qu'on peut utiliser un hydrotraitement à deux ou plusieurs étapes avec stripage intermédiaire à l'hydrogène sous pression, pouvant éventuellement comprendre l'utilisation d'un catalyseur à métal noble (par exemple de type platine, ou platine/palladium sur alumine) en deuxième et/ou dernière étape, et ceci sans lavage aux amines d'une partie du gaz de recyclage. Typiquement, ni le gaz de recyclage ni le ou les appoints d'hydrogène ne sont traités par lavage aux amines selon cette disposition optionnelle du procédé selon l'invention.

[0106] L'H₂S contenu dans le gaz de la boucle REC1 (produit à l'étape a1)) est alors évacué grâce au contactage de ce gaz riche en H₂S par la fraction liquide hydrocarbonée, permettant d'absorber de l'H₂S qui est alors évacué avec le produit liquide vers un stripeur en aval du procédé. Cette absorption par un liquide hydrocarboné interne au procédé est moins efficace qu'un lavage aux amines et conduit à un taux d'H₂S supérieur dans le gaz de recyclage de la boucle REC1. Par contre elle évite la mise en oeuvre d'un circuit coûteux de circulation et régénération d'une solution d'aminés.

[0107] La boucle REC2, séparée de REC1 dans le procédé selon l'invention, permet de ne pas répercuter sur la boucle REC2 une teneur en H₂S qui demeure relativement élevée dans la boucle REC1 en l'absence de tout lavage aux amines. On peut alors utiliser sans inconvénient un catalyseur du type à métal noble pour l'étape a3). Les procédés de l'art antérieur à deux étapes d'hydrotraitement et stripeur à l'hydrogène intégré requièrent au contraire tous un lavage aux amines.

[0108] La boucle REC 1 contient souvent de l'eau, du fait d'une injection d'eau de lavage et/ou de la présence d'eau dans la charge. Du fait que l'on utilise préférentiellement (et souvent exclusivement) de l'hydrogène d'appoint, généralement sensiblement dépourvu d'eau, comme gaz de stripage (et/ou sinon un gaz à très faible teneur en eau, par exemple moins de 5 ppm), on obtient typi-

quement une élimination très poussée de l'eau de l'effluent liquide de stripage. Dans le cas où l'on utilise une purge de la boucle REC1 vers la boucle REC2, il est préférable d'éliminer l'H₂S de ce gaz de purge, mais également le plus souvent de le déshydrater, par des techniques connues de l'homme du métier, par exemple sur tamis moléculaire ou autre adsorbant solide, ou par lavage par un liquide dessicant, par exemple du diéthylèneglycol ou du triéthylèneglycol, ou tout autre procédé de déshydratation connu. La nécessité de cette déshydratation, et le degré de déshydratation souhaitable dépendent essentiellement de la sensibilité à l'eau du catalyseur de l'étape a3) (typiquement élevée pour les catalyseurs au platine, moyenne pour les catalyseurs au platine/palladium, et faible pour les catalyseurs conventionnels sans métal noble). Des conditions adéquates pour une déshydratation (éventuelle) pourront facilement être déterminées par l'homme du métier.

[0109] Un autre objet de l'étape de stripage, outre une élimination au moins partielle de multiples impuretés, est d'enlever par stripage une partie notable des hydrocarbures légers ayant de 1 à 4 atomes de carbone (C1 à C4) présents dans l'effluent liquide de l'étape a1), avant l'étape a3). Ceci permet d'obtenir une pureté Pur2 de l'hydrogène dans la boucle REC2 supérieure à la pureté Pur1 de l'hydrogène dans la boucle REC1. On pourra par exemple avoir un ratio Pur2/Pur1 supérieur à 1,06, en particulier supérieur à 1,08, et souvent supérieur à 1,10.

[0110] A titre d'exemples non limitatifs, on peut obtenir les gammes de pureté suivantes :

[0111] Avec une pureté de l'hydrogène d'appoint de 92, il est généralement possible d'obtenir une pureté comprise entre environ 58 et 84, et souvent comprise entre environ 60 et 80 dans la boucle REC1, alors que la pureté de l'hydrogène de la boucle REC2 peut généralement être comprise entre environ 73 et 90, et souvent comprise entre environ 75 et 88.

[0112] Avec une pureté d'hydrogène d'appoint de 99,9, il est généralement possible d'obtenir une pureté comprise entre environ 73 et 90, et souvent comprise entre 75 et 88 dans la boucle REC1, alors que la pureté de l'hydrogène de la boucle REC2 peut généralement être comprise entre environ 88 et 99,5, et souvent comprise entre 90 et 99.

[0113] Selon une autre variante du procédé selon l'invention, on alimente des courants d'hydrogène d'appoint (externes aux deux boucles) séparés et de pureté différente dans les deux boucles REC1 et REC2. De préférence, la boucle REC2 est alimentée par un courant d'hydrogène d'appoint de pureté supérieure à celle du courant d'hydrogène d'appoint alimentant la boucle REC1. Par exemple, l'hydrogène d'appoint de la boucle REC1 est de pureté environ 92, ou comprise entre 88 et 96, et provient au moins en partie d'une unité de réformage catalytique, et l'hydrogène d'appoint de la boucle REC2 est de pureté 99,9 ou plus, et provient d'une unité de vaporéformage suivie d'une étape de séparation (purifi-

cation) sur un tamis moléculaire ou sur un autre lit d'adsorbant solide, connue de l'homme du métier sous l'appellation « PSA », pour « Pressure Swing Adsorption » selon la terminologie anglo-saxonne. Les différences de pureté peuvent être moindres si l'on utilise comme appoint(s) un ou deux mélanges de gaz de puretés différentes, par exemple des types précités, avec des pourcentages différents pour chacun des appoints.

[0114] Un autre avantage technique du procédé selon l'invention est de pouvoir utiliser des boucles et des étapes réactionnelles à des pressions éventuellement très différentes, ce qui permet d'ajuster la pression, notamment celle de la deuxième étape d'hydrotraitement a3), au niveau optimal voulu.

[0115] Ceci est intéressant aussi bien pour des unités neuves que pour la modification d'unités existantes (« revamping » selon la terminologie anglo-saxonne), par exemple par adjonction d'une étape réactionnelle supplémentaire a3).

[0116] On peut notamment utiliser une pression à l'étape a3) supérieure d'au moins 1,2 MPa et d'au plus 12 MPa à celle de l'étape a1), en particulier supérieure d'au moins 1,2 MPa et d'au plus 4,5 MPa à celle de l'étape a1).

[0117] Au niveau des pressions partielles en hydrogène des deux boucles (par convention en sortie de réacteur dans les deux cas), on peut utiliser une pression partielle en hydrogène à l'étape a3) supérieure d'au moins 1,35 MPa et d'au plus 13,5 MPa à celle de l'étape a1), en particulier supérieure d'au moins 1,35 MPa et d'au plus 5 MPa à celle de l'étape a1).

[0118] On peut cependant également utiliser des pressions partielles d'hydrogène plus proches, par exemple une pression partielle d'hydrogène à l'étape a3) supérieure à celle de l'étape a1) d'une valeur comprise entre 0 et 1,35 MPa, et notamment entre 0,1 et 1,35 MPa.

[0119] On peut également utiliser une pression à l'étape a3) sensiblement égale, ou inférieure d'au moins 0,1 MPa à celle de l'étape a1). Dans un tel cas, il est souvent possible d'utiliser néanmoins une pression partielle en hydrogène à l'étape a3) supérieure, par exemple d'au moins 0,1 MPa, à celle de l'étape a1), du fait de la pureté supérieure de la boucle REC2.

[0120] L'invention concerne également toute coupe hydrocarbonée du groupe de l'essence, du carburéacteur, du kérosène, du carburant diesel, du gasoil, du distillat sous vide, et de l'huile désasphaltée, contenant au moins une fraction hydrotraitée par le procédé selon l'invention.

[0121] Deux modes de réalisation, parmi les modes préférés de réalisation du procédé selon l'invention sont détaillés dans les figures 1 et 2.

[0122] On se réfère maintenant à la figure 1 qui représente un schéma de procédé d'une installation d'hydrotraitement pour la réalisation d'une première variante du procédé selon l'invention :

[0123] La charge de l'installation d'hydrotraitement, par exemple une coupe de type distillats moyens contenant une proportion élevée, ou même 100% de gazole

de craquage catalytique (LCO), est alimentée par la ligne 1, et additionnée d'un courant gazeux de recyclage, riche en hydrogène, circulant dans la ligne 23. Le mélange ainsi formé circule dans la ligne 2, est réchauffé dans l'échangeur de chaleur charge/effluent 3 (ainsi que souvent dans un échangeur de chaleur avec l'effluent de l'étape a3), cet échangeur n'étant pas représenté), puis est envoyé par la ligne 4 vers le four 5 dans lequel sa température est portée à la température requise pour la première étape réactionnelle a1). En sortie du four 5, le mélange réactionnel circule dans la ligne 6, puis alimente le réacteur d'hydrotraitement 7, qui est typiquement un réacteur à lit catalytique fixe et courant descendant. L'effluent de ce réacteur 7 (réalisant la première étape réactionnelle a1)) est alors envoyé par la ligne 8 vers l'échangeur charge/effluent 3, puis alimente, via la ligne 9, la colonne de stripage 10.

[0124] Cette colonne est également alimentée par deux sources de gaz de stripage, riches en hydrogène, qui sont alimentés par les lignes 34 et 58 : Le gaz alimenté par la ligne 34 est typiquement de l'hydrogène d'appoint, de pureté moyenne ou éventuellement élevée, et de préférence sensiblement exempt d'impuretés telles que en particulier H₂S et / ou vapeur d'eau. Ce gaz peut par exemple provenir d'une unité de réformage catalytique et/ou de vaporéformage ;

[0125] Le deuxième courant de gaz de stripage, alimenté par la ligne 58 est optionnel. Ce courant provient d'un excès éventuel de gaz riche en hydrogène (d'appoint) alimenté à l'étape a3) ; l'excédent peut alors être utilisé (notamment) comme gaz de stripage alimenté par la ligne 58. Cette utilisation d'un excédent d'hydrogène d'appoint à l'étape réactionnelle a3) augmente la pureté du gaz de recyclage dans cette étape.

[0126] La colonne de stripage peut également être alimentée par d'autres sources de gaz de stripage non représentées sur la figure 1 ; en particulier on pourrait dans certains cas alimenter du gaz de stripage (s'il est suffisamment épuré) prélevé sur le gaz de recyclage circulant dans la ligne 23, et introduire ce gaz dans la colonne à la place ou juste au dessus de l'alimentation de gaz de purge de la boucle REC2 par la ligne 58.

[0127] De façon générale, le ou les gaz de stripage alimentant la colonne 10 peuvent avoir été préalablement séché(s) dans un sécheur (optionnel, non représenté) pour sensiblement éliminer l'eau dans l'étape de stripage (plus particulièrement si le catalyseur de l'étape a3) d'hydrotraitement contient un métal noble qui est sensible à l'eau).

[0128] De façon générale, le ou les gaz de stripage alimentant la colonne 10 peuvent également avoir été purifiés préalablement pour éliminer des traces éventuelles d'H₂S, par exemple par adsorption sur lit d'oxyde de zinc (optionnel, non représenté) pour éliminer plus complètement l'H₂S dans l'étape de stripage (plus particulièrement si le catalyseur de l'étape a3) d'hydrotraitement contient un métal noble qui est sensible à l'H₂S, par exemple un catalyseur au platine).

[0129] Cette épuration du ou des gaz de stripage n'est cependant généralement pas nécessaire si le gaz de stripage est un hydrogène d'appoint qui provient d'un réformeur catalytique. Dans le cas où l'hydrogène d'appoint est produit au moins partiellement par vaporéformage, on réalise de préférence, après le vaporéformage, une élimination quasi totale des composés autres que l'hydrogène, souvent sur tamis moléculaire (séparation de type PSA), ce qui permet d'obtenir de l'hydrogène de très grande pureté.

[0130] Les vapeurs de tête de la colonne 10 circulent dans la ligne 11, sont additionnées d'eau de lavage alimentée par la ligne 25, sont ensuite refroidies avec condensation partielle dans l'aéroréfrigérant 12, puis transitent par la ligne 13, avant d'être séparées dans le ballon séparateur gaz/liquide 14, faisant également office de décanteur et de ballon de reflux. Ce ballon 14 réalise une séparation entre trois phases :

- un courant gazeux, ou « effluent gazeux de stripage », envoyé dans la ligne 16,
- une phase liquide hydrocarbonée relativement légère, extraite par la ligne 15. Une première fraction de cette phase liquide est recyclée vers la colonne 10, en tant que reflux liquide, toujours par la ligne 15 ; la fraction liquide résiduelle (éventuelle), ou « effluent liquide léger de stripage » est évacuée par la ligne 27 (optionnelle), de préférence vers l'aval (c'est à dire qu'elle n'est pas traitée dans l'étape réactionnelle a3)),
- une phase liquide aqueuse, contenant par ailleurs généralement des impuretés azotées, évacuée par la ligne 26.

[0131] Le liquide de fond de la colonne 10, ou « effluent liquide de stripage » (ou « effluent liquide lourd de stripage » s'il y a un effluent liquide léger de stripage), est envoyé par la ligne 41 vers la deuxième étape réactionnelle a3).

[0132] L'effluent gazeux de stripage, circulant dans la ligne 16 traverse éventuellement l'équipement 17 pour une élimination au moins partielle de l'H₂S contenu dans ce gaz. Cet équipement 17 pourra typiquement être un laveur, ou absorbeur d'H₂S par une solution d'amines (l'entrée et la sortie de la solution d'amines n'étant pas représentées) ; ce peut également être un autre dispositif d'élimination d'H₂S, et/ ou un dispositif d'élimination d'H₂S et d'eau. Cet équipement 17 est optionnel (son utilité dépend de nombreux paramètres, en particulier de la teneur en soufre de la charge, et de la vitesse spatiale utilisée dans le premier réacteur 7, pouvant si elle est suffisamment faible, permettre la désulfuration voulue en première étape a1) sans élimination d'H₂S par lavage aux amines dans la boucle REC1).

[0133] En sortie de cet équipement 17, le gaz circule dans la ligne 18, est additionné par un courant liquide dit « fraction liquide hydrotraitée », circulant dans la ligne 59, puis rejoint le ballon séparateur gaz/liquide 20, via la ligne

19 dans laquelle est réalisé un mélange en ligne. Ceci permet d'absorber des hydrocarbures légers dans la phase liquide, et d'augmenter la pureté de la boucle de recyclage REC1.

[0134] L'effluent liquide du ballon 20, dit « effluent liquide de contactage » est évacué par la ligne 24, et constitue un effluent liquide de l'installation d'hydrotraitement (un autre effluent, optionnel, étant l'effluent liquide léger de stripage, évacué éventuellement par la ligne 27).

[0135] Le gaz séparé dans le ballon 20, ou « effluent gazeux de contactage », est envoyé par la ligne 21 vers le compresseur 22 de gaz de recyclage, puis recyclé vers l'entrée de l'étape réactionnelle a1) via la ligne 23.

[0136] L'effluent liquide de stripage circulant dans la ligne 41 est pompé par la pompe 40, pour porter la pression à une pression suffisante pour l'étape réactionnelle a3), cette pression étant, dans cet exemple de réalisation, supérieure à celle de l'étape a1). Au refoulement de la pompe 40, le liquide est additionné de gaz de recyclage riche en hydrogène alimenté par la ligne 56 puis circule dans la ligne 43, traverse l'échangeur charge/effluent 44, puis circule dans la ligne 45, est réchauffé (à nouveau) dans l'échangeur (ou four) 46, puis rejoint le réacteur 48 de l'étape réactionnelle a3), via la ligne 47. En sortie de ce réacteur, l'effluent transite par la ligne 49, traverse l'échangeur 44, circule dans la ligne 50, est refroidi dans l'aéroréfrigérant 51, puis circule dans la ligne 52 pour atteindre le ballon séparateur gaz/liquide 53. La fraction liquide (hydrotraitée) est envoyée dans la ligne 59 pour être mélangée avec le gaz circulant dans la ligne 18 de la boucle REC1, et la fraction gazeuse est envoyée par la ligne 54 vers le compresseur de gaz recyclage 55. Optionnellement, une partie de cette fraction gazeuse (gaz excédentaire éventuel, c'est à dire également gaz de purge éventuel de la boucle REC2) est prélevée et envoyée par la ligne (optionnelle) 58 vers la partie inférieure de la colonne de stripage 10 (et/ou éventuellement vers un autre point de la boucle REC1 par des moyens non représentés).

[0137] On ajoute alors au courant gazeux résiduel circulant dans la ligne 54, en amont du compresseur 55, un courant d'hydrogène d'appoint alimenté par la ligne 33. Le gaz de recyclage, après cette addition d'hydrogène d'appoint, est alors comprimé dans le compresseur 55 puis recyclé à l'entrée de l'étape réactionnelle a3) par la ligne 56.

[0138] Cet hydrogène d'appoint peut être constitué d'hydrogène provenant d'une unité de réformage catalytique et/ou de vaporéformage (souvent de naphta ou de gaz naturel). On peut éventuellement alimenter par la ligne 33 de l'hydrogène de pureté supérieure à celle de l'hydrogène alimenté par la ligne 34. Cet hydrogène de haute pureté peut provenir d'une unité de séparation de type PSA pouvant délivrer un hydrogène de pureté supérieure souvent à 99,9. Ceci permet d'augmenter la pureté et la pression partielle de l'hydrogène de la boucle REC2.

[0139] Dans l'installation de la figure 1, la boucle de

recyclage REC1 de l'étape a1) comprend les éléments référencés ci-après, en « suivant le parcours du gaz » : 21, 22, 23, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 3, 9, 10 (partie supérieure de la colonne, située au dessus de l'alimentation 9, le gaz alimenté montant dans la colonne), 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, et à nouveau 21 qui ferme la boucle.

[0140] La boucle de recyclage REC2 de l'étape a3) comprend les éléments référencés ci-après : 54, 55, 56, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 44, 50, 51, 52, 53, et 54 qui ferme la boucle.

[0141] On peut constater que, dans le procédé selon l'invention, ces deux boucles de recyclage n'ont aucune partie commune, aucun point de mélange. La boucle REC2 de l'installation de la figure 1 est alimentée exclusivement par de l'hydrogène d'appoint externe (par la ligne 33), ce qui évite sa pollution par des impuretés souvent présentes dans la boucle REC1.

[0142] Si on alimente dans la boucle REC2 un excès d'hydrogène (de gaz riche en hydrogène) d'appoint par la ligne 33, par rapport au besoin en hydrogène dans l'étape réactionnelle a3), on peut utiliser avantageusement le gaz excédentaire comme gaz de stripage de la colonne 10 (évacué de la boucle REC2 par la ligne 58), ce gaz étant sensiblement sans impuretés. L'alimentation de gaz d'appoint excédentaire dans la boucle REC2 conduit à une augmentation de la pureté du gaz de la boucle REC2 car la purge extrait de cette boucle des hydrocarbures légers ayant de 1 à 4 atomes de carbone ainsi que des traces d'H₂S résiduel.

[0143] Optionnellement, par exemple si la boucle REC2 fonctionne avec une quantité de gaz de purge dépassant les besoins en gaz de stripage, une fraction, ou même la totalité du gaz de purge de la boucle REC2 peut éventuellement être envoyée par des moyens non représentés vers un point de la boucle REC1 (par exemple de la ligne 23), sans passer par la colonne de stripage.

[0144] Dans l'installation de la figure 1, les deux boucles REC1 et REC2 sont alimentées en hydrogène d'appoint (gaz riche en hydrogène) respectivement par les lignes 34 et 33.

[0145] Les deux courants d'hydrogène d'appoint peuvent avoir une pureté différente. L'hydrogène alimenté par la ligne 34 dans la boucle REC1 peut éventuellement provenir d'un réformeur catalytique et avoir une pureté moyenne, par exemple entre 88 et 96. L'hydrogène alimenté par la ligne 33 dans la boucle REC1 peut éventuellement et préférentiellement provenir d'une unité de vaporéformage, suivie d'une séparation de type PSA, et avoir une pureté très élevée, par exemple 99,9.

[0146] Les deux boucles REC1 et REC2 pourraient cependant être alimentées à partir d'une ligne commune, non représentée, par un hydrogène d'appoint de pureté identique.

[0147] L'installation pourra également comprendre d'autres éléments non reproduits sur la figure 1, et par exemple :

- une ou plusieurs lignes de gaz de trempe, ou gaz de

« quench » selon la terminologie anglo-saxonne, provenant de points de la ligne 23, et alimentant le réacteur 7 en position intermédiaire (dans une ou plusieurs zones situées entre deux lits catalytiques consécutifs),

- une ou plusieurs alimentations de la colonne 10 en gaz de stripage provenant d'un ou plusieurs points de la ligne 23 ou de la ligne 21.

[0148] Ces lignes additionnelles seraient alors comprises dans la boucle REC1.

[0149] L'installation peut également comprendre un conduit d'évacuation de gaz de purge à partir d'un point de la boucle REC1, et/ou un conduit d'introduction d'hydrogène d'appoint en un point de la boucle REC1 sans passer par la colonne de stripage (par exemple au niveau de la ligne 23).

[0150] De la même façon, la boucle REC2 pourrait comprendre des éléments non reproduits sur la figure 1, et par exemple, une ou plusieurs lignes de gaz de quench, provenant de points de la ligne 56, et alimentant le réacteur 48 en position intermédiaire (zone entre lits catalytiques). L'installation peut également comprendre une évacuation de gaz de purge à partir d'un point de la boucle REC2, sans que ce gaz de purge alimente la boucle REC1.

[0151] On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant et/ou enlevant des échangeurs de chaleur ou équipements équivalents et/ou en organisant différemment l'intégration thermique de l'installation. A titre d'exemple non limitatif, l'échangeur 46 de la boucle REC2 pourrait être le four 5 lui-même (ou également une partie de ce four, notamment une partie de la zone de convection du four). Il est également possible et souvent utilisé de préchauffer la charge de l'étape a1) et/ou l'hydrogène d'appoint avec l'effluent de l'étape a3), et/ou de préchauffer le gaz de recyclage de la boucle REC2 par l'effluent de l'étape a3), et/ou de récupérer de la chaleur sur l'effluent de tête de la colonne 10, en amont de l'aéroréfrigérant 12.

[0152] L'effluent du réacteur de l'étape a1) peut être refroidi dans un échangeur (ou plusieurs échangeurs). Ce refroidissement (pour l'ensemble des échangeurs si l'on utilise plusieurs échangeurs), peut être notable, par exemple souvent compris entre environ 90°C et 200°C dans la première variante du procédé selon l'invention. Il peut aussi être limité à souvent au plus 90°C, généralement au plus 70 °C dans la seconde variante du procédé selon l'invention, de façon à conserver une température élevée à l'entrée de la colonne de stripage. Cet effluent peut aussi être réchauffé de façon limitée dans un four avant d'alimenter la colonne de stripage. L'effluent liquide de stripage, (ou l'effluent liquide lourd de stripage) peut éventuellement être réchauffé dans un échangeur de chaleur et/ou un four, avant d'alimenter le réacteur de l'étape réactionnelle a3), ou éventuellement refroidi de façon limitée avant d'alimenter ce réacteur.

La colonne de stripage 10 peut également comporter un rebouilleur du liquide de fond de colonne, non représenté sur la figure 1. Dans certains cas, on peut alimenter directement l'effluent du réacteur 7 de l'étape a1) à la colonne de stripage, (sans échange thermique), et/ou alimenter le réacteur de l'étape a3) directement (sans échange thermique) par l'effluent liquide de stripage,

[0153] L'homme du métier peut aussi utiliser d'autres échanges de chaleur entre plusieurs courants circulant dans l'installation, en fonction des températures respectives de ces différents courants.

[0154] On ne sortirait pas non plus du cadre de l'invention si la position de l'équipement optionnel 17 d'épuration d'H₂S était modifiée, cet équipement étant alors situé en aval du compresseur 22 (sur la ligne 23).

[0155] De même, on ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'une, ou chacune des deux étapes réactionnelles a1) et a3) était réalisée non pas dans un, mais dans deux ou même plusieurs réacteurs en série, éventuellement avec ajustement intermédiaire de la température, ou si un réacteur comportait plusieurs zones réactionnelles en série, avec des catalyseurs identiques ou différents.

[0156] Les réacteurs d'hydrotraitement (7, 48) sont typiquement des réacteurs à lit catalytique fixe et courant descendant pour le gaz et le liquide. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'un, ou plusieurs des réacteurs étaient d'un autre type ou de plusieurs autres types, en particulier du type à lit mobile, ou à lit bouillonnant (du fait de l'introduction du gaz), ou à lit fluidisé (par le gaz de recyclage), ou à lit fixe ou mobile et courant ascendant pour le gaz et descendant pour le liquide.

[0157] On se réfère maintenant à la figure 2 qui représente un schéma de procédé d'une autre installation d'hydrotraitement pour la réalisation d'une deuxième variante du procédé selon l'invention, avec les mêmes références pour les éléments communs aux deux figures 1 et 2:

[0158] La première différence avec l'installation de la figure 1, concerne les moyens de pompage, liés aux pressions des différentes étapes réactionnelles. Contrairement à l'installation de la figure 1, l'installation de la figure 2 utilise une pression à l'étape a3) plus basse qu'à l'étape a1). Il n'y a donc pas besoin d'une pompe pour transférer l'effluent liquide de stripage par la ligne 41. Par contre, on utilise une pompe 60 pour transférer au moins une partie de la fraction liquide hydrotraitée, circulant dans la ligne 61, vers l'étape a5) de mise en contact, ou contactage avec le gaz de recyclage de la boucle REC1, via la ligne 59. Une autre partie de la fraction liquide hydrotraitée peut éventuellement être évacuée directement vers l'aval (sans contactage), via la ligne 62.

[0159] Une autre différence concerne le point de prélèvement de gaz de purge (optionnel) évacué par la ligne 58. Ce point est déplacé en aval du compresseur de recyclage 55, afin de faciliter le renvoi de gaz de purge vers la boucle REC1 (le bilan pression étant différent dans l'installation de la figure 2). Si la pression dans la boucle

REC2 et en particulier au refoulement du compresseur 55 est plus basse que celle de tous les points de la boucle REC1, il est généralement préférable de ne pas envoyer de gaz de purge de la boucle REC2 vers la boucle REC1, ce qui nécessiterait un compresseur supplémentaire (sauf éventuellement si l'on utilise un compresseur commun, nécessaire pour une autre utilisation par exemple pour l'alimentation de gaz d'appoint dans la boucle REC1).

[0160] Enfin, la boucle REC2 comprend, disposé sur la ligne 56, un équipement optionnel 57 de purification du gaz de recyclage pour éliminer si nécessaire des traces d'H₂S, par exemple un lit d'adsorbant à l'oxyde de zinc. Ce lit peut éventuellement opérer à une température plus élevée que la température de sortie du compresseur de recyclage, en utilisant un réchauffeur non représenté. Le lit d'absorbant 57 pourrait également être intégré au réacteur 48.

[0161] Dans le cas où le catalyseur de l'étape a3 n'est pas, ou est très peu sensible à l'eau, par exemple avec un catalyseur conventionnel sans métal noble, l'équipement optionnel 61 de purification du gaz de recyclage peut comprendre une colonne de lavage par une solution aqueuse d'amines.

[0162] Ces variantes de procédé avec épurateur d'H₂S 61, ne sont pas liées à l'échelonnement des pressions entre les étapes a1) et a3) ; elles pourraient donc également être utilisées, dans l'installation de la figure 1.

[0163] Les autres éléments de la figure 2 sont identiques à ceux de la figure 1. On pourrait également, pour l'installation de la figure 2, utiliser des options ou modifications techniques telles que celles décrites pour l'installation de la figure 1 sans sortir du cadre de l'invention.

[0164] De façon générale, l'installation d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comprend :

- Une première boucle de recyclage d'hydrogène REC1, cette boucle comprenant au moins un premier réacteur d'hydrotraitement (7), relié en aval à une colonne (10) de stripage sous pression de l'effluent liquide du réacteur par un gaz riche en hydrogène, la tête de la colonne (10) étant reliée à un moyen (12) de refroidissement et de condensation partielle du courant gazeux issu de la colonne (10), ce moyen de refroidissement et de condensation partielle étant relié en aval à un premier séparateur gaz/liquide (14), lui-même relié à l'aspiration d'un premier compresseur de recyclage (22), le refoulement de ce premier compresseur étant relié au premier réacteur d'hydrotraitement (7),
- Une deuxième boucle de recyclage d'hydrogène REC2, séparée de la boucle REC1, cette boucle comprenant au moins un deuxième réacteur d'hydrotraitement (48), ce réacteur étant relié en amont au fond de la colonne de stripage (10), pour l'hydrotraitement de l'effluent liquide issu du fond de la colonne de stripage (10), et relié en aval à un deuxième

séparateur gaz/liquide (53), lui-même relié à l'aspiration d'un deuxième compresseur de recyclage (55), le refoulement de ce deuxième compresseur étant relié au deuxième réacteur d'hydrotraitement (48).

[0165] De préférence, la boucle REC2 est alimentée en hydrogène par un ou plusieurs moyens (33) d'alimentation, chacun de ces moyens d'alimentation (33) étant relié en amont exclusivement à une ou plusieurs sources d'hydrogène externe(s).

[0166] L'installation peut aussi comprendre au moins un conduit (58) d'alimentation dans la boucle REC1 d'un courant d'hydrogène de purge de la boucle REC2, ce conduit étant relié en amont à un point de la boucle REC2 et en aval à un point de la boucle REC1.

[0167] L'installation peut aussi comprendre un premier moyen (34) d'alimentation d'un courant d'hydrogène d'appoint externe de pureté relativement faible vers la boucle REC1, et un deuxième moyen (33) d'alimentation d'un courant d'hydrogène d'appoint externe de pureté relativement élevée vers la boucle REC2.

[0168] De façon préférée, la colonne de stripage comprend au dessus de son alimentation une zone de rectification ayant une efficacité de séparation d'au moins 1 plateau théorique, par exemple comprise entre 2 et environ 20 plateaux théoriques, et souvent 4 à 15 plateaux théoriques bornes comprises.

[0169] L'installation peut aussi comprendre un conduit (27) d'évacuation vers l'aval d'une fraction liquide légère de stripage, ce conduit étant relié en amont au premier moyen (14) de séparation gaz/liquide.

[0170] Les divers moyens d'alimentation et/ou d'évacuation, tels que mentionnés dans cette description, comprennent typiquement au moins un conduit, et peuvent également comprendre une ou plusieurs vannes et/ou des organes de mesure et/ou de régulation, par exemple de débit et/ou de température.

EXEMPLES :

[0171] Les exemples suivants explicitent, de façon non limitative, des conditions opératoires utilisables dans le procédé de l'invention :

Exemple 1:

[0172] Charge traitée: gasoil aromatique de craquage catalytique (LCO) de caractéristiques suivantes :

Intervalle de distillation (5%-95% distillé) : 205-347°C
 Densité : 0,91
 Teneur en soufre : 4000 ppm
 Teneur en azote : 800 ppm
 Teneur en aromatiques : 60% poids
 Nombre de cétane : 28
 Pureté de l'hydrogène d'appoint : 92,5

Conditions opératoires de la première étape a1) et première boucle REC1:

[0173]

Catalyseur : catalyseur HR 448 de type Co-Mo sur alumine, commercialisé par la société AXENS (anciennement par la société PROCATALYSE).
 Température moyenne du réacteur : 380°C
 Pression sortie réacteur : 9,8 MPa
 Pression partielle H2 sortie réacteur : 6,2 MPa
 WH (vitesse spatiale horaire): 0,6 h⁻¹
 Taux d'hydrogène (entrée réacteur+ quench) : 625 Nm³/m³ de charge,
 Hydrogène consommé à l'étape a1) : 2,03 % poids par rapport à la charge,

Conditions opératoires de l'étape a2) :

[0174]

Température entrée colonne de stripage : 220 °C
 Pression entrée colonne de stripage : 9,5 Mpa
 Nombre de plateaux théoriques au dessus de l'alimentation : 9
 Nombre de plateaux théoriques en dessous de l'alimentation : 15
 Taux de reflux par rapport à la charge de la colonne : 0,25 kg/kg,
 H2 de stripage : débit d'H2 d'appoint correspondant à 95% de l'hydrogène consommé à l'étape a1)

Conditions opératoires de la deuxième étape réactionnelle a3) et de la deuxième boucle REC2 :

[0175]

Catalyseur : catalyseur LD 402 de type platine sur alumine, commercialisé par la société AXENS (anciennement par la société PROCATALYSE). Ce catalyseur a une grande efficacité en hydrogénation, et l'étape a3) est essentiellement une hydrogénation.
 Température moyenne du réacteur : 300°C,
 Pression sortie réacteur : 8,5 MPa
 Pression partielle H2 sortie réacteur : 6,8 MPa
 WH : 7,0 h⁻¹
 Taux d'hydrogène (entrée + quench) : 700 Nm³/m³ de charge de l'étape a3),
 Hydrogène consommé à l'étape a3) : 1,10 % par rapport à la charge de l'étape a1),

Résultats:

[0176] A l'issue de la première étape, la charge contient 10 ppm de soufre, 5 ppm d'azote, et 27% poids d'aromatiques.

[0177] A l'issue de l'étape de stripage, on récupère en

fond de la colonne de stripage environ 99% poids de la fraction de la charge bouillant au dessus de 150 °C. L'installation de l'exemple 1 fonctionne donc selon la première variante du procédé selon l'invention.

5 **[0178]** Le produit final, fractionné à la sortie de l'installation a les caractéristiques suivantes :

Densité : 0,84
 Teneur en soufre : 5 ppm
 10 Teneur en azote : 1 ppm
 Teneur en aromatiques : 5 % poids
 Indice de cétane : 48
 Intervalle de distillation (5-95%) : 195 - 337°C.

15 **[0179]** L'exemple 1 utilise une pression plus élevée pour le premier réacteur que pour le second. Cet exemple pourrait donc être réalisé dans une installation du type de celle de la figure 2. Les résultats précédents correspondent à un schéma d'installation tel que celui de la figure 2, mais en conservant l'étape a5) de mise en contact en amont du séparateur gaz/liquide 20, comme il est indiqué dans la figure 1. Dans l'exemple 1, la totalité de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère séparée dans le séparateur gaz/liquide 14 est utilisée comme reflux dans la colonne de stripage.

20 **[0180]** La pureté de l'hydrogène en sortie du réacteur de la première étape a1) est de 63.26, alors qu'elle est de 80 en sortie du réacteur de la deuxième étape réactionnelle a3). Ceci permet d'avoir une pression partielle de 6.8Mpa en sortie du réacteur de l'étape a3) supérieure à la pression partielle de l'hydrogène en sortie du réacteur de la première étape a1), qui est de 6.2MPa, alors que c'est l'ordre inverse pour les pressions totales.

25 **[0181]** La charge alimentée à l'étape a3) est totalement débarrassée des impuretés telles qu'H₂S, NH₃, H₂O (moins de 5 ppm pour chacun de ces composés) et de plus de 99% poids des hydrocarbures légers ayant de 1 à 4 atomes de carbone présents en sortie de l'étape a1).

Exemple 2:

[0182]

30 Charge : identique à celle de l'exemple 1,

35 **[0183]** La conception de l'installation est faite pour obtenir la même qualité de charge à l'issue de la première étape, et le même produit final que dans l'installation de l'exemple 1. Cette installation réalise également un stripage avec récupération en fond de colonne d'environ 99% poids de la fraction bouillant au dessus de 150 °C, et fonctionne également selon la première variante du procédé selon l'invention.

40 Pureté de l'hydrogène d'appoint : 99,999

Conditions opératoires de la première étape a1) et première boucle REC1 :

[0184]

Catalyseur : catalyseur HR 448 de type Ni-Mo sur alumine, commercialisé par la société AXENS (anciennement par la société PROCATALYSE).
 Température moyenne du réacteur : 380°C,
 Pression sortie réacteur : 7,3 MPa
 Pression partielle H2 sortie réacteur : 5,8 MPa
 VVH (vitesse spatiale horaire) : 0,55 h⁻¹
 Taux d'hydrogène (entrée + quench) : 625 Nm³/m³ de charge
 Hydrogène consommé à l'étape a1) : 2,03 % poids par rapport à la charge,

Conditions opératoires de l'étape a2):

[0185]

Température entrée colonne de stripage : 220 °C
 Pression entrée colonne de stripage : 7,0 MPa
 Nombre de plateaux théoriques au dessus de l'alimentation : 9
 Nombre de plateaux théoriques en dessous de l'alimentation : 15
 Taux de reflux par rapport à la charge de l'installation (reflux liquide/charge étape a1): 0,25 kg/kg,
 H2 de stripage : 95% de l'hydrogène consommé à l'étape a1)

Conditions opératoires de la deuxième étape réactionnelle a3) et de la deuxième boucle REC2 :

[0186]

Catalyseur : catalyseur LD 402 de type platine sur alumine, commercialisé par la société AXENS (anciennement par la société PROCATALYSE).
 Température moyenne du réacteur : 300°C,
 Pression sortie réacteur : 7,6 MPa
 Pression partielle H2 sortie réacteur : 7,2 MPa
 VVH : 7,5 h⁻¹
 Taux d'hydrogène (entrée + quench) : 700 Nm³/m³ de charge de l'étape a3),
 Hydrogène consommé à l'étape a3) : 1,10 % par rapport à la charge de l'étape a1),

[0187] L' exemple 2 utilise une pression plus élevée pour le second réacteur que pour le premier. Cet exemple peut donc être réalisé dans une installation du type de celle de la figure 1.

[0188] La pureté de l'hydrogène en sortie du réacteur de la première étape a1) est de 79,45 alors qu'elle est de 94,73 en sortie du réacteur de la deuxième étape réactionnelle a3).

[0189] Cet exemple n'est pas limitatif et l'on pourrait

avoir par exemple des pressions plus basses dans l'étape a1), par exemple des pressions absolues comprises entre 3,8 et 6,2 MPa, alors que la pression de l'étape a3) pourrait être supérieure de 1,2 à 4,5 MPa par exemple à celle de l'étape a1). On pourrait aussi, notamment si la pression de l'étape a1) est relativement basse, et que la charge de l'étape a3) contient encore des traces notables de soufre, utiliser à l'étape a3) des catalyseurs à double métal noble, ou composé de métal noble, par exemple de type platine/palladium sur alumine et/ou tout type de catalyseur résistant à des traces de soufre (et/ou réaliser une élimination de ces traces de soufre dans la boucle REC2).

[0190] Le procédé selon l'invention permet, pour des charges et des spécifications de produit diverses, d'éliminer de la façon la plus efficace possible tous les polluants présents en première étape d'hydrotraitement, et d'utiliser de façon optimale les meilleurs catalyseurs disponibles pour la deuxième étape (pression partielle d'hydrogène élevée et taux d'impuretés minimal), et ceci avec une efficacité énergétique élevée, sans requérir une consommation de vapeur de stripage.

Revendications

1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant des composés soufrés, comprenant les étapes suivantes :

- une première étape a1) d'hydrotraitement dans laquelle on fait passer ladite charge et de l'hydrogène en excès sur un premier catalyseur d'hydrotraitement, pour convertir en H2S au moins une partie du soufre contenu dans la charge,
- en aval de l'étape a1), une étape a2) de stripage de la charge au moins partiellement désulfurée dans l'étape a1) dans une colonne sous pression, par au moins un gaz de stripage riche en hydrogène, pour produire au moins un effluent gazeux de stripage riche en hydrogène et au moins un effluent liquide de stripage, l'effluent gazeux de stripage étant au moins en partie comprimé et recyclé à l'entrée de la première étape a1) au moyen d'une première boucle de recyclage REC1,
- en aval de l'étape a2), une deuxième étape d'hydrotraitement a3) dans laquelle on fait passer l'effluent liquide de stripage et de l'hydrogène en excès sur un deuxième catalyseur d'hydrotraitement, l'effluent de cette étape a3) étant fractionné, dans une étape de séparation gaz/liquide a4), en une fraction gazeuse riche en hydrogène et une fraction liquide hydrotraitée, ladite fraction gazeuse riche en hydrogène étant au moins en partie comprimée et recyclée à l'entrée de l'étape a3) au moyen d'une deuxième

- boucle de recyclage REC2 séparée de la boucle REC1, la boucle REC2 étant alimentée en hydrogène indépendamment de la boucle REC1, par un ou plusieurs courants d'hydrogène exclusivement constitué(s) de courant(s) d'hydrogène d'appoint externe(s) à la boucle REC1.
2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre une étape a5) de mise en contact d'au moins une partie de ladite fraction liquide hydrotraitée avec au moins une partie du courant gazeux circulant dans la boucle REC1, l'effluent de cette étape a5) étant séparé en un effluent liquide de contactage et un effluent gazeux de contactage, ledit effluent gazeux de contactage étant au moins en partie recyclé dans la boucle REC1.
 3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, comprenant en outre un ou plusieurs traitements réalisant une élimination au moins partielle de l'H₂S contenu dans les gaz de recyclage circulant dans les boucles REC1 et REC2, dans lequel chacun de ces traitements est constitué par la combinaison d'une étape de mise en contact d'une partie au moins du gaz de recyclage circulant dans la boucle REC1 avec une fraction liquide hydrocarbonée permettant de réaliser une absorption limitée d'H₂S par cette fraction liquide hydrocarbonée, suivie d'une étape de séparation gaz/liquide du mélange issu de cette mise en contact et d'une évacuation directe d'une partie au moins du liquide ainsi séparé.
 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape a2) de stripage est réalisée dans une colonne de stripage comprenant une section de rectification des vapeurs de stripage au moyen d'un reflux liquide.
 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on refroidit les vapeurs de tête de la colonne de stripage, pour condenser une phase liquide hydrocarbonée relativement légère et sensiblement désulfurée, on sépare ces vapeurs refroidies de ladite phase liquide hydrocarbonée relativement légère dans un ballon séparateur de reflux, on prélève une fraction de cette phase liquide hydrocarbonée relativement légère que l'on utilise comme reflux liquide de la colonne de stripage, et l'on évacue directement vers l'aval une partie au moins de la fraction résiduelle de la phase liquide hydrocarbonée relativement légère.
 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on alimente à l'étape a3) un débit d'hydrogène d'appoint excédentaire par rapport aux besoins en hydrogène de cette étape, on extrait de la boucle REC2 un courant de gaz de purge riche en hydrogène, et l'on envoie ce courant en au moins un point
- de la boucle REC1.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel au moins une partie dudit gaz de purge est utilisée comme gaz de stripage à l'étape a2).
 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape a3) d'hydrotraitement est réalisée avec au moins un catalyseur comprenant au moins un métal noble ou un composé de métal noble choisi dans le groupe constitué par le palladium et le platine.
 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la sévérité de désulfuration de l'étape a1) est choisie pour que la charge de l'étape a3) ait une teneur en soufre compatible avec le seuil de tolérance au soufre du catalyseur de l'étape a3).
 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la pureté Pur2 de l'hydrogène dans la boucle de recyclage REC2 est supérieure à la pureté Pur1 de l'hydrogène dans la boucle de recyclage REC1.
 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel les boucles REC1 et REC2 sont alimentées par des courants d'hydrogène d'appoint séparés de pureté différente, la pureté du courant d'hydrogène d'appoint alimentant la boucle REC2 étant supérieure à celle du courant d'hydrogène d'appoint alimentant la boucle REC1.
 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la pression de l'étape a3) est supérieure d'au moins 1,2 MPa et d'au plus 12 MPa à celle de l'étape a1).
 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la pression de l'étape a3) est inférieure d'au moins 0,1 MPa à celle de l'étape a1), et la pression partielle d'hydrogène de l'étape a3) est supérieure à la pression partielle d'hydrogène de l'étape a1).
- ### Claims
1. A process for hydrotreating a hydrocarbon feed containing sulphur-containing compounds, comprising the following steps:
 - a first step a1) for hydrotreatment in which said feed and excess hydrogen are passed over a first hydrotreatment catalyst to convert at least a portion of the sulphur contained in the feed into H₂S;
 - downstream of step a1), a step a2) for stripping the at least partially desulphurized feed from step a1) in a pressurized stripping column, using

- at least one hydrogen-rich stripping gas, to produce at least one hydrogen-rich gaseous stripping effluent and at least one liquid stripping effluent, the gaseous stripping effluent being at least partially compressed and recycled to the inlet to the first step a1) using a first recycle loop REC1;
- downstream of step a2), a second hydrotreatment step a3) in which the stripped liquid effluent and excess hydrogen are passed over a second hydrotreatment catalyst, the effluent from said step a3) being fractionated, in a gas/liquid separation step a4), into a hydrogen-rich gaseous fraction and a hydrotreated liquid fraction, said hydrogen-rich gaseous fraction being at least partially compressed and recycled to the inlet to step a3) using a second recycle loop REC2 separate from the loop REC1, the loop REC2 being supplied with hydrogen independently of the loop REC1, through one or more hydrogen streams exclusively constituted by make-up hydrogen stream(s) external to the loop REC 1.
2. A process according to claim 1, further comprising a step a5) for bringing at least a portion of said hydrotreated liquid fraction into contact with at least a portion of the gaseous stream moving in loop REC1, the effluent from said step a5) being separated into a liquid contacting effluent and a gaseous contacting effluent, at least a portion of said gaseous contacting effluent being recycled to the loop REC1.
 3. A process according to one of claims 1 to 2, further comprising one or more treatments carrying out at least partial elimination of the H_2S contained in the recycle gas moving in the loops REC1 and REC2, in which each of the treatment or treatments is constituted by a combination of a step for bringing at least a portion of the recycle gas moving in the loop REC1 into contact with a liquid hydrocarbon fraction to carry out limited absorption of H_2S by said liquid hydrocarbon fraction followed by a step for gas/liquid separation of the mixture issuing from said contact and direct evacuation of at least a portion of the separated liquid.
 4. A process according to one of claims 1 to 3, in which the stripping step a2) is carried out in a stripping column comprising a section for rectification of stripping vapours using a liquid reflux.
 5. A process according to one of claims 1 to 4, in which the vapours from the head of the stripping column are cooled to condense a relatively light, substantially desulphurized liquid hydrocarbon phase, the cooled vapours are separated from said relatively light hydrocarbon liquid phase in a reflux separator drum, a fraction of said relatively light hydrocarbon liquid phase is taken off and used as the liquid reflux for the stripping column, and at least a portion of the residual fraction of the relatively light hydrocarbon liquid phase is evacuated directly downstream.
 6. A process according to one of claims 1 to 5, in which a flow of excess makeup hydrogen compared with the hydrogen requirements of step a3) is supplied to step a3), a stream of hydrogen-rich purge gas is extracted from the loop REC2 and said stream is sent to at least one point in the loop REC1.
 7. A process according to claim 6, in which at least a portion of said purge gas is used as the stripping gas for step a2).
 8. A process according to one of claims 1 to 7, in which the hydrotreatment step a3) is carried out with at least one catalyst comprising at least one noble metal or a noble metal compound selected from the group constituted by palladium and platinum.
 9. A process according to claim 8, in which the degree of desulphurization in step a1) is selected so that the feed for step a3) has a sulphur content that is compatible with the sulphur tolerance threshold of the catalyst for step a3).
 10. A process according to one of claims 1 to 9, in which the purity Pur2 of the hydrogen in the recycle loop REC2 is greater than the purity Pur1 of the hydrogen in the recycle loop REC1.
 11. A process according to one of claims 1 to 10, in which the loops REC1 and REC2 are supplied with separate streams of makeup hydrogen with different purities, the purity of the makeup hydrogen stream supplying the loop REC2 being greater than that of the makeup hydrogen stream supplying the loop REC 1.
 12. A process according to one of claims 1 to 11, in which the pressure in step a3) is greater by at least 1.2 MPa and at most 12 MPa than that in step a1).
 13. A process according to one of claims 1 to 11, in which the pressure in step a3) is lower by at least 0.1 MPa than that in step a1), and the partial pressure of hydrogen in step a3) is higher than the partial pressure of hydrogen in step a1).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wasserstoffbehandlung einer kohlenwasserstoffhaltigen Beschickung enthaltend schwefelhaltige Zusammensetzungen, umfassend die folgenden Schritte:

- > Einen ersten Schritt a1) einer Wasserstoffbe-
 handlung, in welchem man die besagte Beschik-
 kung und Wasserstoff im Überschuss durch ei-
 nen ersten Wasserstoffbehandlungskatalysator
 durchleitet, um zumindest einen Teil des in der
 Beschickung enthaltenen Schwefel in H₂S um-
 zuwandeln,
- > stromabwärts des Schrittes a1) einen zweiten
 Schritt a2) einer Abstreifreaktion der in dem
 Schritt a1) zumindest teilweise entschwefelten
 Beschickung in einer Kolonne unter Druck, mit-
 tels mindestens eines Gases für die Abstreifre-
 aktion, welches reich an Wasserstoff ist, um
 mindestens einen gasförmigen Abgang der Ab-
 streifreaktion, welcher reich an Wasserstoff ist,
 und mindestens einen flüssigen Abgang der Ab-
 streifreaktion zu erzeugen, wobei der gasförmige
 Abgang der Abstreifreaktion zumindest teil-
 weise komprimiert und mittels eines ersten
 Rückführungskreislaufs REC1 am Eingang des
 ersten Schrittes a1) zurückgeführt wird,
- > stromabwärts des Schrittes a2) einen zweiten
 Schritt der Wasserstoffbehandlung a3), in wel-
 chem man den flüssigen Abgang der Abstreifre-
 aktion und Wasserstoff im Überschuss durch ei-
 nen zweiten Wasserstoffbehandlung Katalysa-
 tor durchleitet, wobei der Abgang dieses Schrit-
 tes a3) fraktioniert wird, in einem Schritt der Se-
 paration Gas/Flüssigkeit a4), in eine gasförmige
 Fraktion, welche reich an Wasserstoff ist, und
 eine wasserstoffbehandelte flüssige Fraktion,
 wobei die gasförmige Fraktion, welche reich an
 Wasserstoff ist, zumindest teilweise kompri-
 miert und am Eingang des Schrittes a3) mittels
 eines zweiten Rückführungskreislaufs REC2,
 welcher separat von dem Kreislauf REC1 ist,
 zurückgeführt wird, wobei der Kreislauf REC2
 unabhängig von dem Kreislauf REC1 mit Was-
 serstoff gespeist wird, über einen oder mehrere
 Wasserstoffströmungen, welche(r)
 ausschließlich aus (einer) zusätzlichen Wasser-
 stoffströmung(en) außerhalb des Kreislaufs
 REC1 bestehen.
2. Verfahren nach dem Anspruch 1 außerdem umfas-
 send einen Schritt a5) des Kontaktierens minde-
 stens eines Teils der besagten wasserstoffbehan-
 delten flüssigen Fraktion mit mindestens einem Teil
 der gasförmigen Strömung, welche in dem Kreislauf
 REC1 umläuft, wobei der Abgang dieses Schrittes
 a5) in einen flüssigen Abgang der Kontaktierung und
 einen gasförmigen Abgang der Kontaktierung sepa-
 riert wird, wobei der besagte gasförmige Abgang der
 Kontaktierung zumindest zum Teil in den Kreislauf
 REC1 zurückgeführt wird.
 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, au-
 ßerdem umfassend eine oder mehrere Behandlun-
 gen, welche eine zumindest partielle Eliminierung
 des in den Gasen, welche in den Kreisläufen REC1
 und REC2 umlaufen, enthaltenen H₂S durchführen,
 in welchem jede Behandlung oder jede der Behand-
 lungen durch die Kombination eines Schrittes der
 Kontaktierung eines Teils mindestens des Rückfüh-
 rungsgases, welches in dem Kreislauf REC1 um-
 läuft, mit einer kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen
 Fraktion zusammengesetzt ist, welche es ermög-
 licht, eine eingeschränkte Absorption von H₂S mit
 dieser kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen Fraktion
 durchzuführen, gefolgt von einem Schritt der Sepa-
 ration Gas/Flüssigkeit des Gemisches aus dieser
 Kontaktierung und einer unmittelbaren Evakuierung
 eines Teils mindestens der auf diese Weise sepa-
 rierten Flüssigkeit.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in wel-
 chem der Schritt a2) der Abstreifreaktion in einer Ab-
 streifkolonne, welche einen Abschnitt der Rektifika-
 tion der Dämpfe der Abstreifreaktion mittels eines
 Flüssigkeitsrückstroms umfasst, durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in wel-
 chem man die Dämpfe am Kopf der Abstreifkolonne
 abkühlt, um eine verhältnismäßig leichte und im we-
 sentlichen entschwefelte kohlenwasserstoffhaltigen
 flüssige Phase zu kondensieren, man diese abge-
 kühlten Dämpfe der besagten verhältnismäßig leich-
 ten kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen Phase in ei-
 nem Rückflusseparator Kolben separiert, man einen
 Bruchteil dieser verhältnismäßig leichten kohlen-
 wasserstoffhaltigen flüssigen Phase, welchen
 man als Flüssigkeitsrückstrom für die Abstreifkolon-
 ne verwendet, entnimmt, und man einen Teil minde-
 stens des verbleibenden Bruchteils der verhältnis-
 mäßig leichten kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen
 Phase unmittelbar niederdruckseitig evakuiert.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in wel-
 chem man dem Schritt a3) eine zusätzliche Wasser-
 stoffströmung zuführt, welche im Verhältnis zu dem
 Bedarf an Wasserstoff dieses Schrittes überschüs-
 sig ist, man aus dem Kreislauf REC2 einen an Was-
 serstoff reichen Spülgasstrom ableitet, und man die-
 sen Strom mindestens an einem Punkt des Kreis-
 laufs REC1 einleitet.
 7. Verfahren nach dem Anspruch 6, in welchem min-
 destens ein Teil des besagten Spülgases als Gas
 für die Abstreifreaktion in dem Schritt a2) verwendet
 wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in wel-
 chem der Schritt a3) der Wasserstoffbehandlung mit
 mindestens einem Katalysator, welche mindestens
 ein Edelmetall oder eine Edelmetallverbindung aus-
 gewählt aus der Gruppe gebildet aus Palladium und

Platin umfasst, durchgeführt wird.

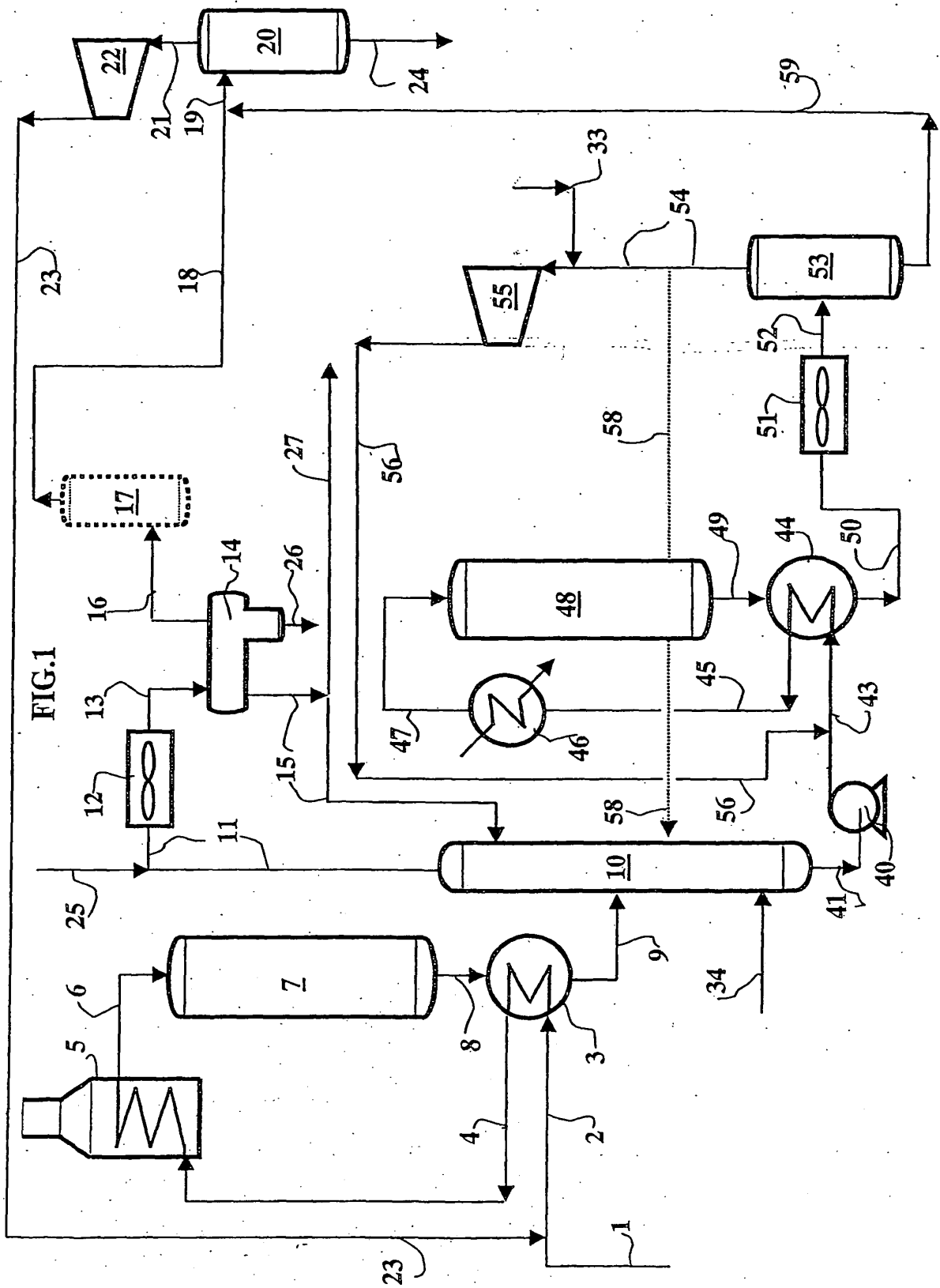
9. Verfahren nach dem Anspruch 8, in welchem die Härte der Entschwefelung des Schrittes a1) so gewählt ist, dass die Beschickung des Schrittes a3) einen Schwefelgehalt aufweist, welcher der Toleranzschwelle für Schwefel des Katalysators des Schrittes a3) entspricht. 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, in welchem die Reinheit Pur2 des Wasserstoffs in dem Rückführungskreislauf REC2 größer ist als die Reinheit Pur1 des Wasserstoffs in dem Rückführungskreislauf REC1. 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in welchem die Kreisläufe REC1 und REC2 durch separate zusätzliche Wasserstoffströme mit unterschiedlicher Reinheit gespeist werden, wobei die Reinheit des zusätzlichen Wasserstoffstroms, welcher den Kreislauf REC2 speist, größer ist als jene des zusätzlichen Wasserstoffstroms, welcher den Kreislauf REC1 speist. 15 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in welchem der Druck des Schrittes a3) mindestens 1,2 MPa und höchstens 12 MPa größer ist als jener des Schrittes a1). 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in welchem der Druck des Schrittes a3) mindestens 0,1 MPa kleiner ist als jener des Schrittes a1), und der Wasserstoffpartialdruck des Schrittes a3) größer ist als der Wasserstoffpartialdruck des Schrittes a1). 30 35

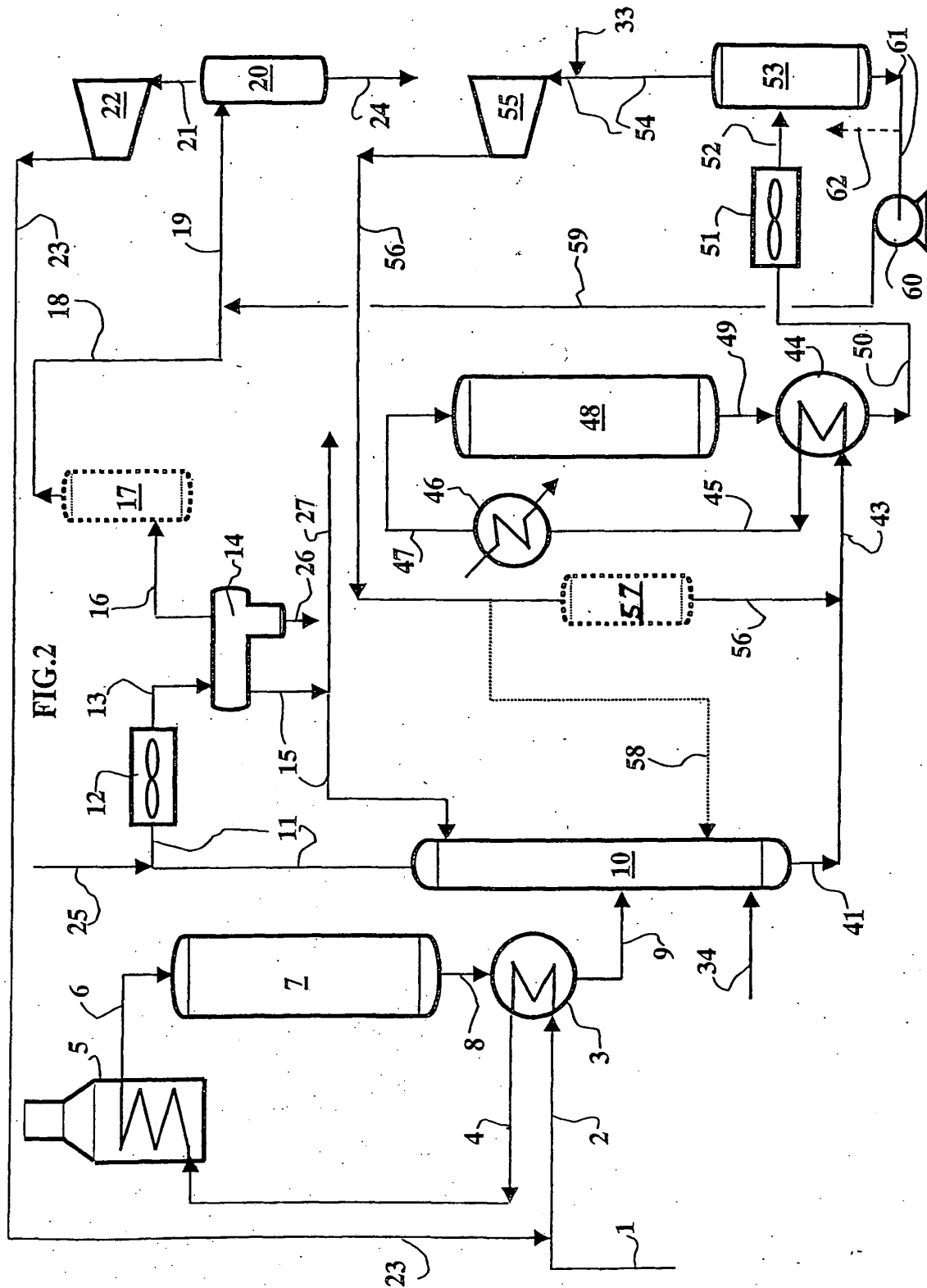
40

45

50

55





RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1063275 A [0025] [0035] [0104]
- US 6221239 B [0027] [0040]
- US 5114562 A [0033]
- US 5110444 A [0034]
- US 5976354 A [0038]