Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2334932 A1 2001/08/11

(21) 2 334 932

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/02/09

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2001/08/11

(30) Priorités/Priorities: 2000/02/11 (00 01 811) FR;
2000/03/02 (00 02 809) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C10G 65/04

(71) Demandeur/Applicant:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MOREL, FREDERIC, FR;
CHAPUS, THIERRY, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION UTILISANT PLUSIEURS LITS CATALYTIQUES EN SERIE POUR LA PRODUCTION DE GAZOLES A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE

(54) Title: PROCESS AND PLANT USING SEVERAL CATALYTIC BEDS IN SERIES FOR THE PRODUCTION OF DIESEL FUEL HAVING A LOW-SULPHUR CONTENT

(57) Abrégé/Abstract:
Procédé d'hydrotraitement de gazoles comprenant: · Une première étape de désulfuration du gazole dans une première zone catalytique comportant un catalyseur de désulfuration, · Une élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré formé à l'issue de la première étape, · Un ou plusieurs étages de désulfuration dans une ou plusieurs zones catalytiques comportant un catalyseur de désulfuration. La désulfuration dans ce réacteur est plus efficace du fait de la pression partielle d'H2S beaucoup plus faible, dans lequel la répartition du catalyseur dans les différentes zones est choisie de manière à tirer le meilleur parti de l'activité catalytique, et à minimiser ainsi le volume de catalyseur nécessaire, pour une unité de capacité donnée, fonctionnant à température et à pression opératoire fixées, de manière à obtenir un gazole profondément désulfuré.

PRECIS DE LA DIVULGATION

Procédé d'hydrotraitement de gazoles comprenant :

- Une première étape de désulfuration du gazole dans une première zone catalytique comportant un catalyseur de désulfuration,
- Une élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré formé à l'issue de la première étape,
- Un ou plusieurs étages de désulfuration dans une ou plusieurs zones catalytiques comportant un catalyseur de désulfuration. La désulfuration dans ce réacteur est plus efficace du fait de la pression partielle d'H2S beaucoup plus faible, dans lequel la répartition du catalyseur dans les différentes zones est choisie de manière à tirer le meilleur parti de l'activité catalytique, et à minimiser ainsi le volume de catalyseur nécessaire, pour une unité de capacité donnée, fonctionnant à température et à pression opératoire fixées, de manière à obtenir un gazole profondément désulfuré.

Procédé et installation utilisant plusieurs lits catalytiques en série pour la production de gazoles à faible teneur en soufre

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Dans ce domaine l'invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, profondément désulfuré. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 parties par million en poids (ppm). Dans certain pays il n'y a pas pour l'instant de normes imposant une teneur maximale en aromatiques et en azote. On constate cependant que plusieurs pays ou états, à l'instar de la Suède et de la Californie et en particulier en Suède certaine classe de carburant diesel doivent déjà répondre à des spécifications très sévères. C'est ainsi que dans ce pays le carburant diesel de classe II ne doit pas contenir plus de 50 ppm de soufre et celui de classe I plus de 10 ppm de soufre. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie. Les nouvelles normes environnementales concernant la zone de stockage de la raffinerie pour ce type de carburant (cette zone de stockage est appelée par les hommes du métier « pool gazole ») pour 2005 imposent que l'on diminue la teneur en soufre des gazoles jusqu'à 50 ppm, voire 30 ppm. D'autres spécifications pourraient également concerner la teneur en aromatiques, l'indice de cétane, la densité ou le point final de distillation.

État de l'art antérieur

Au sens de la présente description on désigne par le terme gazole, aussi bien les coupes de ce type provenant de la distillation directe (ou straight-run (SR) selon la dénomination anglaise) d'un pétrole brut, que les coupes de ce type issues de différents procédés de conversion et en particulier celles issues du procédé de craquage catalytique.

L'hydrodésulfuration constitue le procédé de raffinage essentiel permettant d'amener ces produits aux teneurs en soufre requises.

Il a déjà été proposé des procédés d'hydrodésulfuration de gazoles classiques dits en une étape, car utilisant un seul lit catalytique. Une description sommaire d'un tel procédé peut par exemple être trouvée dans Hydrocarbon Processing, september 1984, page 70 ou dans Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A18 page 65-66. La transformation des hydrocarbures dans la zone réactionnelle se fait alors en présence d'une certaine pression partielle d'H_2S, essentiellement due aux réactions de désulfuration. Or, la présence d'H_2S sur le catalyseur d'hydrotraitement a pour effet de ralentir très significativement les réactions d'hydrodésulfuration. Ces procédés étaient suffisants tant que les teneurs en soufre recherchées dans le produit final n'étaient pas trop basses (jusqu'à 300 – 500 ppm). Pour des niveaux de désulfuration plus poussés, l'effet inhibiteur de l'H_2S devient critique.

C'est pourquoi des schémas de procédés dits en deux étapes, utilisant deux lits catalytiques, ont été proposés. Un dispositif de stripage de l'effluent en sortie du premier lit permet ainsi d'éliminer la plus grande partie de l'H_2S, et le deuxième lit de catalyseur fonctionne ainsi avec une faible pression partielle d'H_2S, avec une meilleure activité désulfurante.

Le brevet US-5,292,428 propose un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbures incluant les gazoles, comprenant deux ou plusieurs zones catalytiques, avec élimination d'H_2S en sortie de la première zone et ajout d'hydrogène frais dans le deuxième réacteur. L'élimination de l'H2S ainsi formé est généralement réalisée au moyen d'un dispositif de lavage aux amines. L'activité du catalyseur dans la deuxième zone catalytique est ainsi améliorée du fait de la plus faible pression partielle d'H_2S. Cependant, pour atteindre des niveaux de désulfuration élevés, suffisants pour satisfaire les spécifications en soufre les plus contraignantes (50 ppm voire 30 ppm), il est nécessaire d'adopter dès le début de cycle des conditions opératoires sévères en augmentant la température et la pression opératoire et/ou en adoptant des VVH (volume de charge par volume de catalyseur et par heure) suffisamment faibles. Augmenter la température de début de cycle peut s'avérer néfaste en termes de durée de cycle. La pression opératoire ne peut être augmentée que dans des limites raisonnables pour des raisons d'économie du procédé. Enfin, pour une unité de capacité donnée, opérer à une VVH plus faible signifie l'utilisation d'un plus grand

volume de catalyseur, ce qui implique un coût opératoire supplémentaire. Il a également été décrit par exemple dans la demande de brevet français FR-A-2,757,532 un procédé en deux étapes utilisant dans la deuxième étape un catalyseur contenant un métal noble du groupe VIII, permettant une désulfuration très profonde de coupes gazoles. Cependant ce procédé présente un inconvénient certain du fait de l'utilisation d'un métal noble dans la seconde étape lié d'une part au coût d'un tel catalyseur et d'autre part à sa sensibilité à l'hydrogène sulfuré dont la teneur doit être limité au maximum à la sortie de la première étape si l'on souhaite obtenir une durée de vie de ce catalyseur de deuxième étape raisonnable.

Description de l'invention

De manière surprenante il a été découvert un procédé de production de kérosènes et/ou de gazoles à très faible teneur en soufre, permettant d'améliorer l'efficacité du fonctionnement du catalyseur en jouant d'une part sur la pression partielle d'H_2S, et en optimisant la distribution des temps de séjour (et donc des volumes de catalyseurs) dans les différentes zones catalytiques. Ce procédé permet l'obtention d'une désulfuration profonde avec une consommation d'hydrogène plus faible que dans les procédés selon l'art antérieur, ce qui est un autre avantage très important pour le raffineur toujours à la recherche de procédés faibles consommateurs d'hydrogène, qui est une denrée précieuse au niveau de la raffinerie.

Plus précisément dans le procédé selon l'invention, la coupe hydrocarbure est typiquement un kérosène et/ou un gazole, dont le point initial d'ébullition est compris entre environ 150 et 250 °C, et le point final d'ébullition est compris entre environ 300 et 400 °C. Le procédé selon l'invention utilise deux zones d'hydrodésulfuration contenant chacune au moins un lit de catalyseur d'hydrodésulfuration contenant sur un support au moins un métal non noble du groupe VIII associé à au moins un métal du groupe VIB.

Ainsi dans sa forme la plus large de mise en œuvre le procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe kérosène et/ou gazole de la présente invention comprend :

au moins une première étape a) d'hydrodésulfuration profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur disposé en lit fixe comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40 %, au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30 % et

b) au moins une deuxième étape b) subséquente dans laquelle on récupère une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré (H_2S) contenu dans l'effluent total de ladite première étape et un effluent appauvri en hydrogène sulfuré,

c) au moins une troisième étape c) dans laquelle on fait passer au moins une partie de l'effluent appauvri en hydrogène sulfuré issu de l'étape b) et de l'hydrogène sur un catalyseur disposé en lit fixe identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a) comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40 %, au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30 %, ledit procédé étant caractérisé en ce que la quantité de catalyseur utilisé dans la première étape est d'environ 5 % à environ 50 % en poids de la quantité totale de catalyseur utilisé dans ledit procédé.

La première étape a) d'hydrodésulfuration profonde est habituellement effectuée dans une zone réactionnelle comprenant au moins un lit fixe de catalyseur. Cette zone peut contenir plusieurs lits de catalyseurs identiques ou différents les uns des autres. De même l'étape c) est habituellement effectuée dans une zone réactionnelle comprenant au moins un lit fixe de catalyseur. Cette zone peut contenir plusieurs lits de catalyseurs identiques ou différents les uns des autres. Les différentes zones catalytiques peuvent

être agencées dans des réacteurs différents. Plusieurs zones catalytiques, à l'exception de la première, peuvent être intégrées dans un seul et même réacteur.

La quantité de catalyseur utilisé dans la première étape (étape a)) est de manière préférée d'environ 10 % à environ 40 % en poids de la quantité totale de catalyseur utilisé dans ledit procédé et de manière plus préférée cette quantité sera d'environ 15 % à environ 30 % en poids de la quantité totale de catalyseur utilisé dans ledit procédé.

Afin que le ou les lits de catalyseur dans la zone réactionnelle de l'étape c) se maintienne à l'état sulfuré, la concentration en H_2S en entrée de cette seconde zone catalytique est maintenue à un niveau suffisant, en jouant sur le niveau d'élimination de l'hydrogène sulfuré dans l'étape b). L'étape b) de récupération d'une charge liquide appauvrie en d'hydrogène sulfuré et d'une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'effluent total de l'étape a) peut être mise en œuvre par tout moyen connu des hommes du métier. A titre illustratif on peut effectuer cette récupération d'une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'effluent total de l'étape a) par stripage ou entraînement (également appelé stripping selon la terminologie anglo-saxonne) par au moins un gaz contenant de l'hydrogène sous une pression sensiblement identique à celle régnant dans la première étape et à une température d'environ 100 °C à environ 450 °C dans des conditions de formation d'un effluent gazeux de stripage contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré. Cette récupération peut également être par exemple effectuée par détente (flash) de l'effluent total issu de l'étape a). Selon une forme particulière de réalisation de l'invention la fraction gazeuse récupérée dans l'étape b) contenant de l'hydrogène sulfuré est envoyée dans une zone d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient, à partir de laquelle on récupère de l'hydrogène purifié que l'on recycle à l'entrée de l'étape a) d'hydrodésulfuration profonde. Dans cette zone La purification de l'hydrogène, à partir du mélange gazeux contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré en provenance de la zone d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré, est habituellement effectuée selon l'une ou l'autre des techniques classiques bien connues des hommes du métier et en particulier par un traitement préalable de ce mélange gazeux par une solution

d'au moins une amine dans des conditions permettant l'élimination de l'hydrogène sulfuré par absorption, ladite amine étant le plus souvent choisie dans le groupe formé par la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la diglycolamine, la diisopropylamine, et la méthyldiéthanolamine. Dans une forme particulière de réalisation de cette absorption le mélange gazeux sera mis en contact avec une solution basique, de préférence une solution aqueuse d'une amine choisie dans le groupe mentionné ci-devant, qui forme avec l'hydrogène sulfuré un composé d'addition ce qui permet d'obtenir un gaz purifié contenant des proportions d'hydrogène sulfuré largement inférieures à 500 ppm en poids et souvent inférieures à environ 100 ppm en poids. Le plus souvent la quantité d'hydrogène sulfuré restante est inférieure à environ 50 ppm en poids et très souvent inférieure à environ 10 ppm en poids. Cette méthode de purification du mélange gazeux est une méthode classique bien connue des hommes du métier et largement décrite dans la littérature. Elle est par exemple succinctement décrite pour le traitement du gaz naturel contenant de l'hydrogène sulfuré par exemple dans l'encyclopédie Ullmann's volume A12 pages 258 et suivantes. Dans le cadre de la présente invention le traitement par une solution aqueuse d'amine est habituellement effectué à une température d'environ 10 °C à environ 100 °C et souvent d'environ 20 à environ 70 °C. Habituellement la quantité d'amine utilisée est telle que le rapport molaire hydrogène sulfuré sur amine soit d'environ 0,1 : 1 à environ 1 : 1 et souvent d'environ 0,3 : 1 à environ 0,8 : 1 et par exemple d'environ 0,5 : 1. La pression à laquelle l'absorption par la solution d'amine de l'hydrogène sulfuré est effectuée est habituellement d'environ 0,1 MPa à environ 50 MPa, souvent d'environ 1 MPa à environ 25 MPa et le plus souvent d'environ 1 MPa à environ 10 MPa. La régénération de la solution d'amine est classiquement effectuée par variation de pression. Pour obtenir un gaz plus sec et une élimination plus poussée de l'hydrogène sulfuré initialement présent dans le mélange gazeux on peut également prévoir sur au moins une partie de ce mélange gazeux un traitement complémentaire tel que par exemple un traitement du gaz sortant de l'étape d'absorption, dans une zone d'adsorption de l'hydrogène sulfuré comprenant au moins un réacteur et souvent au moins deux réacteurs d'adsorption contenant par exemple un tamis de préférence régénérable ou par exemple de l'oxyde de zinc et opérant par exemple à une température d'environ 10 °C à environ 400 °C, et souvent d'environ 10 °C à environ 100 °C et le plus souvent d'environ 20 °C à environ 50 °C sous une pression totale d'environ 0,1 MPa à environ 50 MPa, souvent d'environ 1 MPa à

environ 25 MPa et de préférence d'environ 1 MPa à environ 10 MPa. Selon cette réalisation, lorsque la zone d'adsorption comporte deux réacteurs, un réacteur est utilisé pour traiter le gaz tandis que l'autre est en cours de régénération ou de remplacement de la matière qu'il contient permettant le séchage et la désulfuration du mélange gazeux entrant dans ladite zone. A la sortie de ce traitement complémentaire la teneur en hydrogène sulfuré dans le gaz est habituellement inférieure à 1 ppm en poids et souvent de l'ordre de quelques dizaines de ppb en poids.

Les conditions opératoires de l'étape a) comprennent habituellement une température d'environ 240 °C à environ 420 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire de charge liquide d'environ 0,1 à environ 5 et celle de l'étape c) comprennent habituellement une température d'environ 240 °C à environ 420 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire de charge liquide au plus égale à environ la vitesse spatiale horaire de charge liquide de l'étape a).

Le(s) catalyseur(s) utilisé(s) dans les différentes zones catalytiques sont des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Ces catalyseurs peuvent être des catalyseurs classiques tels que ceux décrit dans l'art antérieur et par exemple l'un de ceux décrit par le demandeur dans les demandes de brevets français FR-A-2197966, FR-A-2583813ou dans le document de brevet EP 297949. On peut également utiliser des catalyseurs commerciaux tels que par exemple ceux vendus par la société PROCATALYSE. Ces catalyseurs comprennent chacun au moins un métal ou un composé de métal du groupe VIB et/ou au moins un métal non noble ou un composé de métal non noble du groupe VIII, sur un support minéral approprié.

Le support du catalyseur est généralement un solide poreux. Ce support est habituellement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, la magnésie, l'oxyde de titane TiO_2 et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. On utilise très couramment de l'alumine.

Le métal du groupe VIB est habituellement choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène, et le métal du groupe VIII est habituellement choisi dans le

groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer et le plus souvent dans le groupe formé par le nickel et le cobalt. Des combinaisons telles que NiMo ou CoMo sont typiques. Selon une réalisation préférée le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun du molybdène ou un composé de molybdène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 2 à 30 % et un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 15 %. On utilisera le plus souvent dans l'étape a) et dans l'étape c) un catalyseur comprenant comme métal du groupe VIII du nickel et comme métal du groupe VIB du molybdène.

Selon une réalisation préférée le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun en outre au moins un élément choisi dans le groupe formé par le silicium, le phosphore et le bore ou un ou plusieurs composés de ce ou ces éléments.

Selon une autre forme de mise en œuvre les catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) comprennent chacun au moins un halogène. Habituellement la quantité d'halogène est d'environ 0,1 à environ 15 % en poids par rapport au poids du catalyseur fini. L'halogène est souvent choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor et selon une forme particulière les catalyseurs employés contiendront du chlore et du fluor.

La température des différentes zones catalytiques est de préférence comprise entre 260 et 400 °C, et plus préférentiellement entre 280 et 390 °C. Les pressions opératoires utilisées sont de préférence comprises entre 2 MPa et 15 MPa et préférentiellement entre 2 MPa et 10 MPa.

La vitesse spatiale horaire globale ou VVH globale (volume de charge par volume de catalyseur et par heure) est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1}.

Dans le cas où le procédé comprend deux zones catalytiques, la distribution des temps de séjour dans les zones catalytiques est telle que le temps de séjour dans le premier lit catalytique représente au plus 50 % du temps de séjour global.

Exemples

Exemple 1 (comparatif)

Un gazole, composé pour moitié de gazole de distillation directe, et pour moitié de LCO (gazole de craquage catalytique) est traité selon un procédé en une étape avec un seul lit de catalyseur dans un réacteur. Les caractéristiques de ce gazole sont mentionnées dans le tableau 1.

On dispose de 200 cm^3 de catalyseur commercialisé par la société Procatalyse sous la référence HR 448 contenant du nickel et du molybdène à des teneurs comprises dans les fourchettes indiquées aux étapes a) et c) du procédé selon l'invention. Après activation du catalyseur par sulfuration, le réacteur est maintenu sous une pression totale de 50 bar g (1 bar g est égal à 0,1 Mpa) et à une température de 340 °C. La charge de gazole est injectée par le fond du réacteur avec une VVH de 1 h^{-1}. Une quantité d'hydrogène correspondant à un rapport H_2/Charge de 400 l/l est injectée , le mélange charge et hydrogène traversant le lit catalytique en écoulement ascendant.

Tableau 1

Principales caractéristiques de la charge gazole

Densité 15/4 (g/cm^3)	**0.8984**
Soufre (ppm pds)	**15900**
Distillation ASTM D86	
point 5 %	228 °C
point 50 %	278 °C
point 95 %	359 °C

Dans ces conditions, la teneur en soufre du gazole produit se stabilise à une valeur de 60 ppm, soit un taux de désulfuration de 99,62 %. La consommation d'hydrogène en poids par rapport à la charge est de 1,30 %.

Exemple 2 (comparatif)

On traite le même gazole en utilisant le même catalyseur dans les mêmes conditions mais avec une injection de la charge par le fond du réacteur avec une VVH de 0,55 h^{-1}. Dans ces conditions, la teneur en soufre du gazole produit se stabilise à une valeur de 10 ppm, soit un taux de désulfuration de 99,94 %. La consommation d'hydrogène en poids par rapport à la charge est de 1,70 %. On constate donc en plus de la pénalisation due à la faible VVH employée une forte augmentation de la consommation d'hydrogène par rapport à la mise en œuvre selon l'exemple 1 ce qui est pénalisant du point de vue industriel.

Exemple 3 (comparatif)

On procède maintenant au traitement de la même charge gazole que dans l'exemple 1, selon un procédé en deux étapes avec un seul lit de catalyseur dans deux réacteurs successifs. Un dispositif de stripage entre les deux lits permet d'éliminer l'H_2S produit sur le premier lit.

On dispose cette fois de deux lits du même catalyseur HR 448, qui sont soumis tous deux aux mêmes conditions de température et de pression (pression totale = 50 bar g, T = 340 °C). L'hydrogène injecté dans les deux lits catalytiques est tel que le rapport H_2 / Charge est dans les deux cas de 400 l/l.

Le premier lit est constitué de 150 cm^3 de catalyseur HR 448, alors que le second lit est constitué de 50 cm^3 de catalyseur HR 448. Le débit de charge est de 200 cm^3/h, soit une VVH de 1,33 h^{-1} sur le premier lit et de 4 h^{-1} sur le second lit. Le temps de séjour est globalement de 1 heure, comme dans l'exemple 1.

Le schéma de procédés avec stripage intermédiaire d'H_2S entre les deux lits de catalyseur permet dans les conditions opératoires précisées ci-devant d'obtenir un gazole à 30 ppm de soufre, soit un taux de désulfuration de 99,81 %. La consommation d'hydrogène en poids par rapport à la charge est de 1,30 %. En opérant dans ces conditions on constate une consommation d'hydrogène sensiblement identique à celle de l'exemple 1 avec un taux de désulfuration légèrement amélioré par rapport à celui obtenu en opérant selon les conditions précisées dans l'exemple 1.

Exemple 4 : Procédé selon l'invention

La même charge gazole que dans les exemples précédents est maintenant traitée selon le même procédé que dans l'exemple 3, et dans les mêmes conditions de pression, de température, de débit de charge et de rapport H_2 / Charge. Le même volume global de catalyseur HR 448 est utilisé (200 cm^3) mais avec une répartition différente entre les deux lits, qui comprennent maintenant chacun 100 cm^3.

Dans ces conditions, le temps de séjour global sur l'ensemble des deux lits est de 1 heure, avec un temps de séjour de 0,5 heure sur chacun des lits (VVH de 2 h^{-1} sur chacun des lits).

Cet agencement particulier des deux lits catalytiques permet d'atteindre une teneur en soufre dans le produit final de 15 ppm, soit un taux de désulfuration de 99,91 %. La consommation d'hydrogène en poids par rapport à la charge est de 1,30 %. Par rapport à l'exemple 3 on constate une nette amélioration du taux de désulfuration sans augmentation de la consommation d'hydrogène

Exemple 5 : Procédé selon l'invention

Les conditions sont ici identiques à celles de l'exemple 4, à l'exception des volumes de catalyseur qui sont respectivement de 50 cm^3 pour le premier lit et 150 cm^3 pour le second lit. Pour un temps de séjour global de 1 heure, le temps de séjour est de 0,25 heure sur le premier lit et de 0,75 heure sur le second lit.

Cet agencement particulier des deux lits catalytiques permet d'obtenir un gazole à 7 ppm de soufre, soit un taux de désulfuration de 99,96 %. La consommation d'hydrogène en poids par rapport à la charge est de 1,30 %.

Ainsi, le procédé selon l'invention est avantageux pour réaliser des traitements de désulfuration de gazoles. Il devient particulièrement avantageux pour atteindre des basses teneurs en soufre dans le gazole, de moins de 30 ppm (exemple 4) ou même moins de 10 ppm (exemple 5). Pour obtenir une spécification donnée en soufre, le procédé selon l'invention autorise des marches à plus forte VVH, et donc une économie de catalyseur intéressante pour l'exploitant. Par ailleurs la consommation d'hydrogène reste constante ce qui est particulièrement intéressant pour l'exploitant.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définis comme il suit :

1- Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe kérosène et/ou gazole comprenant :

- au moins une première étape a) d'hydrodésulfuration profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur disposé en lit fixe comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40 %, au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30 % et
- b) au moins une deuxième étape b) subséquente dans laquelle on récupère une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'effluent total de ladite première étape et un effluent appauvri en hydrogène sulfuré,
- c) au moins une troisième étape c) dans laquelle on fait passer au moins une partie de l'effluent appauvri en hydrogène sulfuré issu de l'étape b) et de l'hydrogène sur un catalyseur disposé en lit fixe identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a) comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40 %, au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30 %, ledit procédé étant caractérisé en ce que la quantité de catalyseur utilisé dans la première étape est d'environ 5 % à environ 50 % en poids de la quantité totale de catalyseur utilisé dans ledit procédé.

2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel la quantité de catalyseur utilisé dans la première étape est d'environ 10 % à environ 40 % de la quantité totale de catalyseur utilisé dans ledit procédé.

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel dans l'étape b) la récupération d'une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'effluent total de l'étape a) est effectuée par stripage par au moins un gaz contenant de l'hydrogène sous une pression sensiblement identique à celle régnant dans la première étape et à une température d'environ 100 °C à environ 450 °C dans des conditions de formation d'un effluent gazeux de stripage contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré et d'une charge liquide appauvrie en d'hydrogène sulfuré.

4- - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel dans l'étape b) la récupération d'une fraction gazeuse contenant au moins une partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'effluent total de l'étape a) est effectuée par détente de l'effluent total issu de l'étape a).

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) comprennent une température d'environ 240 °C à environ 420 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire de charge liquide d'environ 0,1 à environ 5 et celle de l'étape c) une température d'environ 240 °C à environ 420 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire de charge liquide au plus égale à environ la vitesse spatiale horaire de charge liquide de l'étape a).

6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun au moins un métal ou un composé de métal du groupe VIB choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le nickel le cobalt et le fer.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun du molybdène ou un composé de molybdène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 2 à 30 % et un métal ou un composé de métal

choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 15 %.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun comme métal du groupe VIII du nickel et comme métal du groupe VIB du molybdène.

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape a) et celui utilisé dans l'étape c) comprennent chacun en outre au moins un élément choisi dans le groupe formé par le silicium, le phosphore et le bore ou un ou plusieurs composés de ce ou ces éléments.

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le support des catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, la magnésie, l'oxyde de titane TiO_2 et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux.

11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel les catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) comprennent chacun au moins un halogène.

12-. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel les catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) comprennent chacun une quantité d'halogène d'environ 0,1 à environ 15 % en poids par rapport au poids du catalyseur fini.

13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 les catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) comprennent chacun au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.

14- Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 les catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape c) comprennent chacun du chlore et du fluor.

15- Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel la fraction gazeuse récupérée dans l'étape b) contenant de l'hydrogène sulfuré est envoyée dans une zone d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient, à partir de laquelle on récupère de l'hydrogène purifié que l'on recycle à l'entrée de l'étape a) d'hydrodrodésulfuration profonde.