(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 899 320 A1

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
03.03.1999 Bulletin 1999/09

(51) Int Cl.[6]: **C10G 49/22**

(21) Numéro de dépôt: **98402040.4**

(22) Date de dépôt: **12.08.1998**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **25.08.1997 FR 9710679**

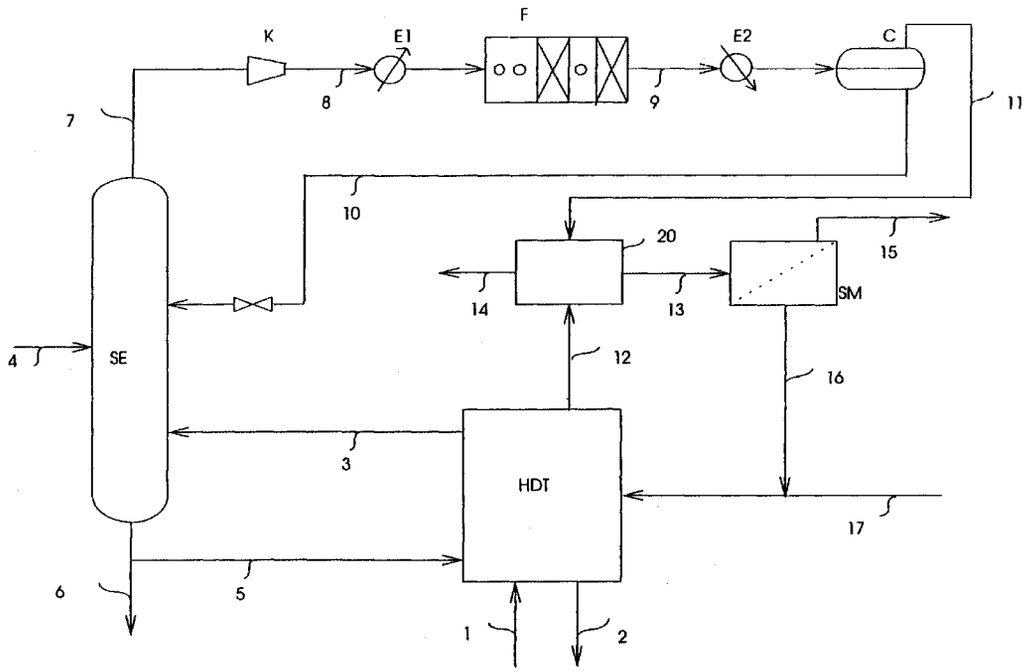
(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
- **Streicher, Christian**
92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Lecomte, Fabrice**
94300 Vincennes (FR)
- **Busson, Christian**
69260 Charbonniere (FR)

(74) Mandataire: **Andreeff, François**
Département Brevets,
Institut Français du Petrole,
4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Procédé et unité d'hydrotraitement d'une charge pétrolière comprenant le craquage de l'ammoniac et le recyclage de l'hydrogène dans l'unité**

(57) On décrit dans un procédé d'hydrotraitement (HDT) d'une charge (1) pétrolière contenant du soufre et de l'azote, le craquage catalytique de l'ammoniac, produit par le procédé d'hydrotraitement, dans un four (F), le refroidissement (E2) de l'effluent de craquage, l'extraction de l'hydrogène sulfuré dans une unité (20) de lavage aux amines et la séparation (SM) de l'hydrogène de l'effluent en résultant. L'hydrogène récupéré est recyclé dans l'unité d'hydrotraitement (HDT) par un conduit (17).



EP 0 899 320 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé et un dispositif de craquage catalytique d'ammoniac contenu dans un fluide gazeux ou liquide qui comprend de l'hydrogène sulfuré, ainsi que la séparation de l'hydrogène produit par ce craquage d'ammoniac et l'utilisation de cet hydrogène dans un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant du soufre et de l'azote.

[0002] L'art antérieur est illustré par les brevets suivants : US-A-3,627,470, US-A-4,272,357, US-A-3,365,374 et US-A-4,806,233.

[0003] Les traitements à l'hydrogène sous pression des coupes pétrolières liquides (hydrotraitements) sont des procédés bien connus et largement utilisés pour améliorer les propriétés de ces coupes. Ces traitements permettent en particulier de convertir les composés organiques contenant des hétéro - atomes (soufre, azote) en hydrocarbures et en composés minéraux (hydrogène sulfuré, ammoniac), ces derniers pouvant ensuite aisément être séparés par des opérations simples telles que des stripages (distillations) et des lavages à l'eau. Un souci accru de protection de l'environnement conduit à abaisser les teneurs en soufre et en azote des produits pétroliers et donc à augmenter la quantité d'hydrogène nécessaire au fonctionnement des unités d'hydrotraitement.

[0004] La disponibilité de l'hydrogène en raffinerie étant limitée, les raffineurs sont conduits à minimiser les pertes en hydrogène au niveau de ces unités d'hydrotraitement. Or ces unités, de par leur conception, produisent toujours un gaz de purge à haute pression, sous une pression généralement comprise entre 20 et 100 bar (1 bar = 0,1MPa), relativement riche en hydrogène puisque la teneur en hydrogène de ce type de gaz est généralement supérieure à 50 %. On est donc amené dans les unités modernes d'hydrotraitement à mettre en place une unité de récupération de l'hydrogène résiduel présent sur ce gaz de purge haute pression.

[0005] Différentes techniques peuvent à priori être utilisées pour séparer et récupérer cet hydrogène, telles que la distillation cryogénique, l'adsorption ou la perméation gazeuse sur membrane. C'est cependant cette dernière qui est mise en oeuvre préférentiellement pour traiter les gaz de purge haute pression des unités d'hydrotraitement. Une telle mise en oeuvre est aujourd'hui bien connue de l'homme de l'art. On peut par exemple en trouver une description dans "Hydrogen membrane applications and design" par G.L. Poffenbarger, AIChE Spring Natl. Meet. (Houston), 2 - 6 avril 1989, Preprint n° 61 b, incorporée comme référence.

[0006] Lors des opérations d'hydrotraitement, l'azote contenu dans les molécules organiques est transformé en ammoniac (NH_3). Cet ammoniac est éliminé par lavage à l'eau qui, par suite de la présence d'hydrogène sulfuré (H_2S), fournit une solution aqueuse de sulfure d'ammonium. Jusqu'à présent, la solution aqueuse, après avoir été concentrée en H_2S et NH_3 par stripage (distillation), était envoyée à l'incinération. Ceci n'est plus admis actuellement pour des raisons qui touchent à l'environnement (pollution par SO_2 et oxydes d'azote).

[0007] Les raffineurs sont donc amenés à envoyer ce produit dans l'étage thermique d'une unité Claus. Cependant la combustion de l'ammoniac au niveau de l'étage thermique d'une unité Claus est délicate. Elle nécessite parfois des modifications plus ou moins importantes des équipements de l'unité Claus. Cette combustion, lorsqu'elle n'est pas effectuée correctement, peut également provoquer de nombreuses difficultés opératoires (bouchage, corrosion de l'unité Claus). Elle provoque enfin une dilution des gaz de l'unité Claus préjudiciable aux performances de cette unité.

[0008] Il a été décrit, dans une demande de brevet de la demanderesse FR 96 02909 incorporée comme référence, un procédé et un dispositif de craquage de l'ammoniac présent dans un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré.

[0009] Un objet de l'invention est de permettre une récupération, au moins partielle au niveau d'une unité d'hydrotraitement, de l'hydrogène présent sous forme d'ammoniac notamment dans les eaux acides de raffineries.

[0010] Plus précisément l'invention concerne un procédé de craquage catalytique de l'ammoniac présent dans un fluide contenant de l'hydrogène sulfuré, dans lequel on introduit le fluide dans une zone réactionnelle comportant un catalyseur approprié, caractérisé en ce que la température de ladite zone réactionnelle est de 1000 à 1400 °C et en ce que l'effluent de craquage obtenu en sortie de ladite zone réactionnelle est envoyé vers une unité de récupération d'hydrogène traitant un (des) gaz de purge haute pression d'unité(s) d'hydrotraitement, après avoir été éventuellement refroidi et/ou partiellement condensé et/ou comprimé et/ou traité par une unité de lavage aux amines.

[0011] Ce procédé de craquage peut être mis en oeuvre dans un procédé d'hydrotraitement.

[0012] De manière plus détaillée, l'invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant du soufre et de l'azote, dans lequel on hydrotraite la charge en présence d'un catalyseur dans une zone d'hydrotraitement (HDT), on récupère un produit hydrocarboné hydrotraité, un gaz de purge (12) haute pression comprenant de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers (C_5-) et un premier effluent contenant de l'eau et du sulfure d'ammonium, on purifie le premier effluent dans une zone de stripage de manière à récupérer de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac, on introduit le premier effluent dans une zone de craquage comportant un catalyseur, chauffée entre 1000 et 1400 °C, on récupère un effluent de craquage (9,11) comprenant de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène et de l'azote résultant du craquage de l'ammoniac, le procédé étant caractérisé en ce que l'on refroidit ledit effluent de craquage à une température adéquate, on récupère une phase gazeuse (11) comprenant de l'azote, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré, on introduit ladite phase gazeuse dans une unité (20) d'extraction de

l'hydrogène sulfuré, on fait passer la phase gazeuse ainsi sensiblement débarrassée de l'hydrogène sulfuré dans une unité de récupération (SM) d'hydrogène et on recycle au moins en partie l'hydrogène récupéré dans la zone d'hydrotraitement (HDT).

[0013] Selon une caractéristique de l'invention, le gaz de purge (12) haute pression provenant de la zone d'hydrotraitement peut être introduit avec ladite phase gazeuse dans l'unité (20) d'extraction de l'hydrogène sulfuré et on récupère un gaz riche en hydrogène sulfuré et la phase gazeuse sensiblement débarrassée de l'hydrogène sulfuré.

[0014] Selon une autre caractéristique, on peut refroidir l'effluent de craquage à une température de 30 à 100 °C dans un échangeur de chaleur E2 durant une période de temps au moins égale à 1 seconde et de préférence comprise entre l et 5 secondes.

[0015] Selon une première variante du procédé, on peut comprimer le premier effluent à une pression de 2 à 10 MPa compatible avec l'unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré, avant son introduction dans la zone de craquage.

[0016] Selon une deuxième variante du procédé, au lieu de comprimer le premier effluent d'hydrotraitement, on peut comprimer l'effluent de craquage refroidi dans l'échangeur E2 à une pression de 2 à 10 MPa, compatible avec l'unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré.

[0017] Selon une troisième variante, on peut à la fois comprimer en partie le premier effluent d'hydrotraitement avant la zone de craquage et en partie l'effluent de craquage refroidi dans l'échangeur E2 avant d'en extraire l'hydrogène sulfuré.

[0018] Selon une autre caractéristique du procédé, on peut séparer par décantation au moins partiellement l'eau contenue dans l'effluent de craquage, on récupère la phase gazeuse que l'on introduit dans ladite unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré et une phase liquide aqueuse.

[0019] Cette phase liquide aqueuse peut être avantageusement recyclée dans la zone de stripage dans laquelle est introduit l'effluent de la zone d'hydrotraitement qui contient de l'hydrogène sulfuré et l'ammoniac produit par l'unité d'hydrotraitement, sous la forme d'une solution aqueuse de sulfure d'ammonium. Cette solution y est stripée et on peut récupérer d'une part de l'eau purifiée en fond de la zone de stripage et d'autre part, en tête de la zone de stripage, l'effluent gazeux contenant de la vapeur d'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac que l'on envoie dans la zone de craquage catalytique.

[0020] L'invention concerne une unité d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant du soufre et de l'azote comprenant un réacteur d'hydrotraitement (HDT) qui comporte une alimentation (1) en la charge, une alimentation (7) en hydrogène, un soutirage (2) de produit hydrotraité, un soutirage (12) de gaz de purge, un soutirage (3) d'un effluent contenant de l'eau et du sulfure d'ammonium, une unité d'extraction (20) de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de purge connecté au réacteur HDT, ladite unité d'extraction comportant une ligne (14) de récupération d'un produit riche en hydrogène sulfuré et une ligne (13) de récupération d'un produit pauvre en hydrogène sulfuré et riche en hydrogène, au moins un séparateur (SM) d'hydrogène raccordé à la ligne (13) de récupération du produit pauvre en hydrogène sulfuré et riche en hydrogène et au moins un moyen (16) de recyclage de l'hydrogène récupéré raccordé au séparateur d'hydrogène et au réacteur d'hydrotraitement, l'unité d'hydrotraitement étant caractérisé en ce qu'elle comporte un moyen de stripage (SE) de l'effluent raccordé au soutirage (3), au moins un réacteur de craquage catalytique de l'effluent stripé adapté à opérer entre 1000 et 1400 °C raccordé au moyen (SE) de stripage, au moins un moyen de refroidissement (E_2) de l'effluent craqué contenant de l'hydrogène, au moins un compresseur (K) en amont du réacteur de craquage ou en aval du moyen de refroidissement (E_2) et une ligne de sortie (11) d'une phase gazeuse raccordée à l'unité (20) d'extraction de l'hydrogène sulfuré.

[0021] L'invention sera mieux comprise au vu de la figure qui représente un mode préféré de réalisation de l'invention et qui illustre la combinaison d'une unité d'hydrotraitement, d'un dispositif de craquage catalytique de l'ammoniac et le recyclage de l'hydrogène en résultant.

[0022] On considère une unité d'hydrotraitement HDT, traitant, en présence d'un catalyseur, une charge d'hydrocarbures liquides contenant une certaine proportion de soufre et d'azote, amenée par une ligne 1. Cette unité produit par une ligne 2 une coupe d'hydrocarbures hydrotraitée, dont la teneur en soufre et en azote est réduite.

[0023] L'ammoniac produit par l'unité HDT est récupéré par lavage à l'eau de l'effluent du réacteur d'hydrotraitement, sous forme d'une solution aqueuse de sulfure d'ammonium envoyée par une ligne 3 vers un stripeur d'eaux usées SE. Ce stripeur peut éventuellement être alimenté également, via une ligne 4, par d'autres eaux usées similaires provenant d'autres unités non représentées sur la figure. Le stripeur SE produit en fond une eau purifiée, essentiellement exempte de sulfure d'ammonium qui peut être renvoyée vers l'unité d'hydrotraitement HDT pour effectuer le lavage à l'eau de l'effluent du réacteur, via une ligne 5, et éventuellement vers d'autres unités via une ligne 6.

[0024] En tête du stripeur SE on récupère via une ligne 7, sous une pression généralement comprise entre 0,1 et 0,5 MPa abs. et à une température généralement comprise entre 50 et 150 °C, un effluent gazeux essentiellement constitué de vapeur d'eau et de quantités sensiblement égales d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac. Le teneur en eau de l'effluent gazeux est généralement comprise entre 10 et 80 %.

[0025] L'effluent peut être comprimé dans un compresseur K jusqu'à une pression suffisante pour lui permettre, après passage dans un échangeur E1, un réacteur F de craquage de l'ammoniac, un échangeur E2 et un ballon

séparateur C, d'être admis à l'unité de lavage aux amines haute pression 20, traitant le gaz de purge haute pression de l'unité d'hydrotraitement HDT. Il est bien entendu que cet étage de compression K, placé ici préférentiellement avant le réacteur F, peut également être placé après le réacteur F, en sortie de l'échangeur E2. Ce dernier arrangement offre cependant l'inconvénient de nécessiter la compression d'un volume gazeux plus important, 1 mole d'ammoniac étant dissociée dans le réacteur F en 0,5 mole d'azote et 1,5 mole d'hydrogène. Il est également possible d'effectuer la compression de l'effluent gazeux jusqu'à la pression requise pour son admission à l'unité de lavage aux amines haute pression en deux étapes placées respectivement avant et après le réacteur F, comme indiqué ci-dessus.

[0026] L'effluent comprimé est ensuite envoyé par une ligne 8 vers le réacteur F, en étant éventuellement préchauffé dans l'échangeur EI, avant admission dans le réacteur F proprement dit. Le préchauffage peut être effectué par tout moyen conventionnel de chauffage comme un four, mais aussi par échange de chaleur avec l'effluent à haute température quittant le réacteur F.

[0027] Le réacteur F est le siège de la zone réactionnelle où s'effectue le craquage de l'ammoniac en azote et en hydrogène, dont un mode de réalisation et les conditions de mise en oeuvre sont décrits dans la demande de brevet FR 96/02.909 de la Demanderesse.

[0028] L'effluent réactionnel quittant le réacteur F par une ligne 9, à haute température généralement supérieure à 1000 °C, est refroidi dans l'échangeur E2 jusqu'à une température permettant son admission dans l'unité de lavage aux amines haute pression ; cette température est généralement comprise entre 30 et 100 °C, préférentiellement comprise entre 40 et 60 °C.

[0029] Cet effluent réactionnel est essentiellement composé de l'azote et l'hydrogène résultant de la décomposition de l'ammoniac dans le réacteur F, ainsi que de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau présents à l'entrée et n'ayant pas réagi dans le réacteur F. En outre cet effluent réactionnel peut contenir des traces d'ammoniac n'ayant pas été décomposé dans le réacteur F. Compte tenu des taux élevés de conversion réalisés dans le réacteur F la teneur en ammoniac résiduel dans l'effluent réactionnel n'excède habituellement pas 1 % volume, et est préférentiellement inférieure à 0,2 % volume.

[0030] Le refroidissement de l'effluent réactionnel peut être effectué avec un temps de séjour dans l'échangeur E2, suffisamment élevé pour permettre au soufre élémentaire, issu de la dissociation d'une partie de l'hydrogène sulfuré dans le réacteur F, de se recombiner intégralement avec l'hydrogène présent en hydrogène sulfuré. L'absence de catalyseur permet dans l'échangeur E2 d'éviter une recombinaison significative de l'azote et de l'hydrogène en ammoniac. L'effluent refroidi en sortie de E2 est donc essentiellement exempt de soufre élémentaire. A cet effet le temps de séjour de l'effluent réactionnel dans l'échangeur E2 est au moins égal à 1 seconde, préférentiellement compris entre 1 et 5 secondes.

[0031] Il est clair qu'un refroidissement plus rapide de l'effluent réactionnel serait possible mais nécessiterait alors d'effectuer ce refroidissement en 2 étapes, non représentées sur le schéma de la figure. Dans la première étape l'effluent réactionnel serait refroidi jusqu'à une température légèrement supérieure au point de fusion du soufre, soit une température comprise entre 120 et 130 °C. Le soufre élémentaire présent dans l'effluent après cette première étape pourrait être récupéré, sous forme de soufre liquide par décantation dans un ballon séparateur. Le refroidissement de l'effluent réactionnel ainsi débarrassé du soufre élémentaire qu'il contenait peut alors être poursuivi jusqu'à la température requise dans une deuxième étape.

[0032] Le refroidissement de l'effluent réactionnel peut, selon la température finale atteinte en sortie de E2 et la teneur en eau dudit effluent, provoquer une condensation partielle de l'eau présente dans cet effluent. Si une telle condensation se produit, la phase aqueuse ainsi formée peut être séparée par décantation dans le ballon séparateur C.

[0033] On récupère en fond du ballon C une phase aqueuse liquide pouvant contenir la totalité de l'ammoniac résiduel présent dans l'effluent réactionnel, ainsi que de l'hydrogène sulfuré dissout dans des proportions sensiblement équivalentes (en moles) à celle de l'ammoniac. Cette phase aqueuse peut être renvoyée par une ligne 10 au stripeur SE. Ce système permet de recycler l'ammoniac n'ayant pas réagi dans le four F et donc d'obtenir une destruction totale de l'ammoniac présent dans les eaux acides alimentant le stripeur SE.

[0034] En tête du ballon C on récupère alors une phase gazeuse constituée uniquement de l'azote, l'hydrogène et l'essentiel de l'hydrogène sulfuré présent dans l'effluent réactionnel, dans des proportions molaires sensiblement égales à 2 H_2S/ 1 N_2/ 3 H_2, ainsi que d'une faible quantité de vapeur d'eau, généralement inférieure à 5 % vol, préférentiellement inférieure à 1 % vol, correspondant à la tension de vapeur de l'eau à la température du ballon séparateur C.

[0035] Cette phase gazeuse peut alors être envoyée par une ligne 11 vers une unité 20 de lavage aux amines haute pression traitant le gaz de purge haute pression que produit l'unité d'hydrotraitement HDT par une ligne 12. Ce gaz de purge est essentiellement composé d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré et d'hydrocarbures ayant principalement de 1 à 5 atomes de carbone, dans des proportions variables. Il peut également contenir des faibles teneurs, généralement inférieures à 5 % vol, d'autres composés tels que l'azote et la vapeur d'eau.

[0036] Dans l'unité 20 d'amines le gaz de purge et la phase gazeuse sont mélangés et lavés par une solution d'amines de manière à extraire l'hydrogène sulfuré des gaz. Le lavage aux amines est en règle générale effectué à la pression du gaz de purge, cette pression étant généralement comprise entre 2 à 10 MPa, préférentiellement comprise entre 3

et 7 MPa, et à une température généralement comprise entre 30 et 100° C, préférentiellement comprise entre 40 et 60 °C.

[0037] L'unité d'amines produit alors, sous une pression et une température sensiblement égales à celles du lavage, un gaz lavé essentiellement exempt d'hydrogène sulfuré et contenant la majeure partie des autres composés des gaz traités. Le gaz lavé contient généralement de 20 à 95 % vol d'hydrogène, préférentiellement de 50 à 90 % vol, avec des proportions variables d'azote, d'hydrocarbures de 1 à 5 atomes de carbone et des traces de vapeur d'eau (correspondant sensiblement à la tension de vapeur de l'eau à la température dudit lavage).

[0038] L'unité d'amines produit également, sous une pression généralement inférieure à celle du lavage, préférentiellement comprise entre 0,2 et 0,5 MPa abs. un gaz riche en hydrogène sulfuré, contenant préférentiellement au moins 50 % vol d'hydrogène sulfuré avec des proportions variables d'hydrocarbures, qui est généralement envoyé, via une ligne 14, vers une unité Claus.

[0039] Le gaz lavé peut alors être envoyé via une ligne 13 vers une unité de récupération d'hydrogène. Cette unité peut être un procédé de distillation cryogénique, d'adsorption ou de séparation par membranes. Le gaz lavé étant disponible sous une pression relativement élevée on utilise préférentiellement une séparation par membranes telle que l'unité SM représentée sur la figure. Le gaz lavé peut éventuellement être légèrement refroidi ou réchauffé avant d'être admis dans l'unité de perméation proprement dite de manière à se trouver à la température optimale pour séparer l'hydrogène par perméation gazeuse, cette température étant généralement comprise entre 30 et 150 °C, préférentiellement comprise entre 50 et 100 °C.

[0040] L'unité SM permet alors de produire d'une part un gaz appauvri en hydrogène (rétentat), contenant généralement moins de 50 % vol d'hydrogène, préférentiellement de 5 à 30 % vol avec la majeure partie des autres composés présents dans ledit gaz lavé, sous une pression proche de celle du gaz lavé ; d'autre part un gaz enrichi en hydrogène (perméat), contenant généralement plus de 90 % vol, préférentiellement plus de 95 % vol d'hydrogène avec des proportions variables des autres composés présents dans le gaz lavé, sous une pression inférieure à celle du gaz lavé, généralement inférieure à 2 MPa abs. et préférentiellement comprise entre 0,5 et I MPa abs.

[0041] Le rétentat peut alors par exemple être envoyé via une ligne 15 vers le réseau de gaz combustible de la raffinerie. Le perméat, récupéré via une ligne 16, peut être mélangé avec l'hydrogène d'appoint alimentant l'unité d'hydrotraitement HDT, par une ligne 17.

[0042] L'un des avantages du procédé de l'invention est de permettre une destruction totale de l'ammoniac présent dans les eaux usées de raffinerie, sans aucun rejet nocif à l'atmosphère.

[0043] Un autre avantage du procédé de l'invention réside dans le fait que l'hydrogène sulfuré présent sous la forme de sulfure d'ammonium dans les eaux usées de raffinerie, peut être ainsi envoyé vers l'unité Claus sous une forme concentrée, notamment exempte d'ammoniac mais également exempte des produits (azote et hydrogène) formés par la dissociation de cet ammoniac. Ceci permet d'éviter les problèmes liés à la combustion de l'ammoniac dans les unités Claus et en particulier de réduire la dilution du gaz de Claus.

[0044] Un autre avantage du procédé réside dans la possibilité qu'il offre de recycler une part importante de l'hydrogène présent sous la forme d'ammoniac dans les eaux usées de raffinerie.

[0045] Enfin un dernier avantage du procédé réside dans sa simplicité et notamment dans le fait qu'il ne nécessite que l'installation supplémentaire d'un nombre réduit d'équipements, par rapport à ceux existant normalement dans une raffinerie équipée d'unités d'hydrotraitement. En effet les unités de lavage aux amines du gaz de purge haute pression, de récupération d'hydrogène par membrane sur le gaz de purge haute pression SM et de stripage des eaux usées SE sont normalement présentes autour des unités d'hydrotraitement modernes. Le procédé de l'invention peut être installé généralement sans modification importante de ces unités existantes. Il ne nécessite donc que l'installation spécifique du compresseur K, du four F, des échangeurs E1 et E2, ainsi que du ballon séparateur C.

[0046] L'exemple comparatif suivant illustre l'invention.

[0047] On considère une unité d'hydrotraitement qui traite une charge d'hydrocarbures liquides sous un débit de 162,4 tonnes/h. Cette charge contient 2,12 % poids de soufre et 0,057 % poids d'azote. Cette unité permet de convertir 98 % du soufre entrant dans l'unité en H_2S et 14 % de l'azote en NH_3 en présence d'un catalyseur conventionnel.

[0048] Cette unité produit par la ligne 3 une eau usée sous un débit de 8173 kg/h et contenant 0,6 % poids de sulfure d'ammonium. On traite cette eau dans un stripeur SE, qui est opéré sous une pression de 0,2 MPa abs. Ce stripeur est en outre alimenté, par la ligne 4, par un débit de 132550 kg/h d'une eau contenant 2 % poids de sulfure d'ammonium, provenant d'une autre unité de raffinage. Le stripeur produit en tête, à une température de 80 °C, un gaz contenant 20 % mol de vapeur d'eau, 40 % mol d'ammoniac et 40 % mol d'hydrogène sulfuré, sous un débit de 2965 Nm^3/h. En fond il produit une eau purifiée à une température de 119 °C et sous un débit de 137548 kg/h.

[0049] Lorsque le procédé de l'invention n'est pas mis en place le gaz obtenu en tête du stripeur doit être renvoyé vers l'incinération ou vers une unité Claus lorsque c'est possible.

[0050] L'unité d'hydrotraitement est en outre alimentée, par la ligne 17, par un gaz d'appoint riche en hydrogène. La majeure partie de cet hydrogène est consommée chimiquement par les réactions d'hydrotraitement. Une autre partie se retrouve dans le gaz de purge haute pression produit par la ligne 12, sous une pression de 4,6 MPa abs. Ce gaz

est désulfuré par lavage aux amines puis admis par la ligne 13 dans une unité de récupération d'hydrogène par membrane en polyaramide (Medal). On peut ainsi récupérer la majeure partie de l'hydrogène présent dans le gaz de purge haute pression et le recycler via la ligne 16 vers l'unité d'hydrotraitement.

[0051] Le tableau 1 montre le bilan en hydrogène de l'unité d'hydrotraitement, tel qu'il se présente habituellement lorsque le procédé de l'invention n'est pas mis en place.

Tableau 1 :

Bilan hydrogène de l'unité d'hydrotraitement en l'absence du procédé de l'invention					
Composition (%vol)	Appoint (17)	Purge HP (12)	Purge lavée (13)	Rétentat (15)	Perméat (16)
H_2	91,93	79,48	81,10	47,26	98,77
C_1+	6,65	15,35	15,66	43,99	0,87
N_2	1,36	3,18	3,24	8,75	0,36
H_2S	-	1,99	-	-	
H_2O	-	-	-	-	
NH_3	-	-	-	-	
P (bar abs)	20	46	45	45	20
T(°C)	90	50	50	90	90
Débit (Nm^3/h)	23536	8166	8003	2746	5257

[0052] On peut voir sur ce tableau que 80 % de l'hydrogène présent dans le gaz de purge haute pression sont récupérées grâce à l'unité à membrane. La quantité d'hydrogène ainsi récupérée représente 19,35 % de l'hydrogène alimentant l'unité d'hydrotraitement (appoint + perméat). L'hydrogène perdu dans le rétentat ne représente que 4,84 % de cette alimentation en hydrogène.

[0053] Sur cette même unité on installe maintenant les équipements (compresseurs K et K1 (non représenté), four F, échangeurs E1 et E2 et ballon séparateur C) permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

[0054] Le stripeur SE est alors alimenté non seulement par 8173 kg/h d'eau usée à 0,6 %pds de sulfure d'ammonium provenant de l'unité HDT et par 132550 kg/h d'eau contenant 2 % pds de sulfure d'ammonium, mais également, via la ligne 10, par l'eau condensée au ballon séparateur C. Le débit de cette eau condensée est de 473 kg/h et elle contient 0,85 % poids de sulfure d'ammonium. Le stripeur SE produit alors en tête, sous une pression de 0,2 MPa abs. et à une température de 80 °C, un gaz contenant 40 % mol d'hydrogène sulfuré, 40 % mol d'ammoniac et 20 % mol de vapeur d'eau, avec un débit de 2968 Nm'/h. Ce stripeur produit en fond une eau purifiée à une température de 119° C, avec un débit de 138016 kg/h.

[0055] Le gaz ainsi obtenu en tête du stripeur SE est comprimé dans le compresseur K jusqu'à une pression de 0,7 MPa abs. puis réchauffé dans l'échangeur E1 jusqu'à une température de 1000 °C. Ce gaz chaud alimente alors un four F, réalisé suivant le mode décrit dans la demande FR 96/02.909 de la Demanderesse. Le gaz chaud quittant le four F est refroidi dans l'échangeur E2 jusqu'à une température de 50 °C. Le temps de séjour dans l'échangeur E2 est fixé à 2 s. Ce refroidissement provoque la condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau présente dans le gaz en sortie du four. C'est cette eau condensée qui est récupérée au niveau du ballon séparateur C et est renvoyée par la ligne 10 au stripeur SE. On récupère également au niveau du ballon séparateur C, par la ligne 11, un débit de 3566 Nm^3/h d'un gaz sous une pression de 0,6 MPa abs. dont la composition est donnée au tableau 2 ci-après (gaz craqué). Le taux de décomposition de l'ammoniac observé en sortie de E2 est de 99,85 %. Aucune décomposition notable d'hydrogène sulfuré ne peut être observée après le refroidissement dans E2.

[0056] Le gaz craqué ainsi récupéré par la ligne 11 est comprimé jusqu'à une pression de 4,6 Mpa abs. dans un second compresseur K1, non représenté sur la figure, puis mélangé au gaz de purge haute pression quittant l'unité HDT par la ligne 12. Ce mélange de gaz est lavé dans l'unité 20 de lavage aux amines qui produit par la ligne 13 un gaz lavé alimentant sous une pression de 4,5 MPa le séparateur à membrane SM. Comme précédemment le perméat de l'unité SM est recyclé vers l'unité d'hydrotraitement. Le tableau 2 montre le bilan hydrogène de l'unité d'hydrotraitement lorsque le procédé de l'invention est mis en place.

Tableau 2 :

Bilan hydrogène de l'unité d'hydrotraitement avec le procédé de l'invention						
	Appoint (17)	Purge HP (12)	Gaz craqué (11)	Gaz lavé (13)	Rétentat (15)	Perméat (16)
Composition (%vol)						
H_2	91,93	79,48	49,88	79,71	45,39	98,29
C_1+	6,65	15,35	-	12,08	33,06	0,71
N_2	1,36	3,18	16,60	8,21	21,54	0,99
H_2S	-	1,99	33,26	-	-	
H_2O	-	-	0,26	-	-	
NH_3	-	-	-	-	-	
P(bar abs)	20	46	6	45	45	20
T(°C)	90	50	50	50	90	90
Débit (Nm^3/h)	21989	8166	3566	10374	3644	6730

[0057] On peut voir sur le tableau 2 que la quantité d'hydrogène récupérée par l'unité à membranes SM représente cette fois 24,65 % de l'alimentation en hydrogène (appoint + perméat) de l'unité d'hydrotraitement, avec toujours un taux de récupération de 80 % au niveau de l'unité à membrane proprement dite. La récupération de l'hydrogène provenant du craquage de l'ammoniac permet notamment, par rapport au cas précédent, de réduire de 6,6 % la consommation d'hydrogène d'appoint.

Revendications

1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant du soufre et de l'azote, dans lequel on hydrotraite la charge en présence d'un catalyseur dans une zone d'hydrotraitement (HDT), on récupère un produit hydrocarboné hydrotraité, un gaz de purge (12) haute pression comprenant de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers (C_5-) et un premier effluent contenant de l'eau et du sulfure d'ammonium, on purifie le premier effluent dans une zone de stripage (SE) de manière à récupérer de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac, on introduit le premier effluent dans une zone de craquage comportant un catalyseur, chauffée entre 1000 et 1400 °C, on récupère un effluent de craquage (9,11) comprenant de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène et de l'azote résultant du craquage de l'ammoniac, le procédé étant caractérisé en ce que l'on refroidit ledit effluent de craquage à une température adéquate, on récupère une phase gazeuse (11) comprenant de l'azote, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré, on introduit ladite phase gazeuse dans une unité (20) d'extraction de l'hydrogène sulfuré, on fait passer la phase gazeuse ainsi sensiblement débarrassée de l'hydrogène sulfuré dans une unité de récupération (SM) d'hydrogène et on recycle au moins en partie l'hydrogène récupéré dans la zone d'hydrotraitement (HDT).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz de purge (12) haute pression provenant de la zone d'hydrotraitement est introduit dans l'unité (20) d'extraction de l'hydrogène sulfuré et on récupère un gaz riche en hydrogène sulfuré et la phase gazeuse sensiblement débarrassée de l'hydrogène sulfuré.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on refroidit l'effluent de craquage à une température de 30 à 100 °C dans un échangeur de chaleur E2 durant une période de temps au moins égale à 1 seconde et de préférence comprise entre 1 et 5 secondes.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on comprime le premier effluent à une pression de 2 à 10 MPa compatible avec l'unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré, avant son introduction dans la zone de craquage.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on comprime l'effluent de craquage refroidi dans l'échangeur E2 à une pression de 2 à 10 MPa compatible avec l'unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré est une unité d'extraction aux amines haute pression.

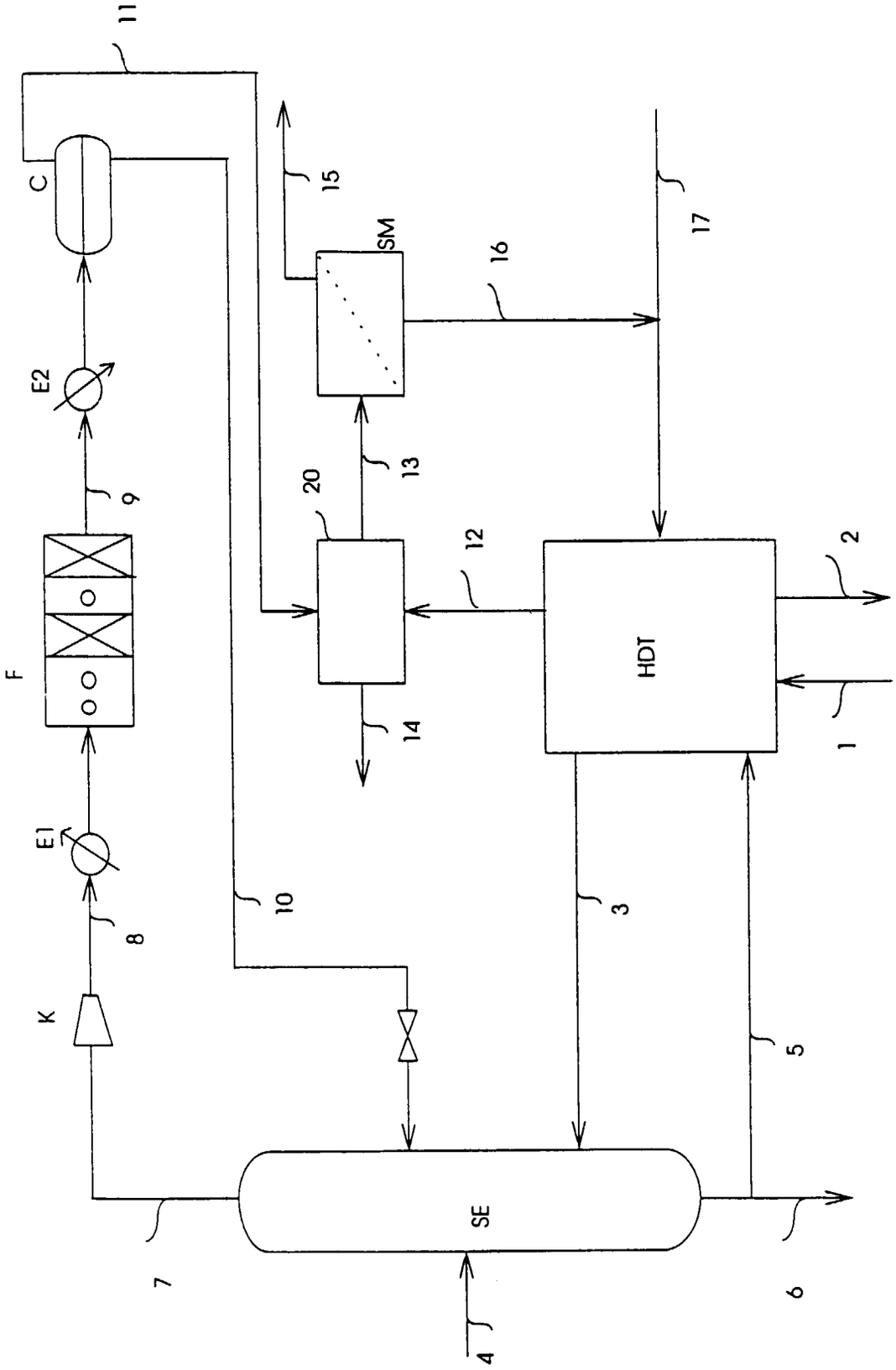
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'unité de récupération d'hydrogène est une unité de perméation par membrane.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on sépare par décantation au moins en partie l'eau contenue dans l'effluent de craquage, on récupère la phase gazeuse que l'on introduit dans ladite unité d'extraction de l'hydrogène sulfuré et une phase liquide aqueuse.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ladite phase liquide aqueuse est recyclée dans la zone de stripage.

10. Unité d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée contenant du soufre et de l'azote comprenant un réacteur d'hydrotraitement (HDT) qui comporte une alimentation (1) en la charge, une alimentation (17) en hydrogène, un soutirage (2) de produit hydrotraité, un soutirage (12) de gaz de purge, un soutirage (3) d'un effluent contenant de l'eau et du sulfure d'ammonium, une unité d'extraction (20) de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de purge connecté au réacteur (HDT), ladite unité d'extraction comportant une ligne (14) de récupération d'un produit riche en hydrogène sulfuré et une ligne (13) de récupération d'un produit pauvre en hydrogène sulfuré et riche en hydrogène, au moins un séparateur (SM) d'hydrogène raccordé à la ligne (13) de récupération du produit pauvre en hydrogène sulfuré et riche en hydrogène et au moins un moyen (16) de recyclage de l'hydrogène récupéré raccordé au séparateur d'hydrogène et au réacteur d'hydrotraitement, l'unité d'hydrotraitement étant caractérisé en ce qu'elle comporte un moyen de stripage (SE) de l'effluent raccordé au soutirage (3), au moins un réacteur de craquage catalytique de l'effluent stripé adapté à opérer entre 1000 et 1400 °C raccordé au moyen (SE) de stripage, au moins un moyen de refroidissement (E2) de l'effluent craqué contenant de l'hydrogène, au moins un compresseur (K) en amont du réacteur de craquage ou en aval du moyen de refroidissement (E_2), et une ligne de sortie (11) d'une phase gazeuse raccordée à l'unité (20) d'extraction de l'hydrogène sulfuré.

11. Unité selon la revendication 10, dans laquelle un séparateur de phases est interposé entre le moyen de refroidissement E2 et l'unité (20) d'extraction, comprenant une ligne (10) de recyclage d'une phase liquide dans le moyen de stripage et la ligne de sortie (11) d'une phase gazeuse connectée à ladite unité (20) d'extraction d'hydrogène sulfuré.


11
C
E2
9
F
E1
8
K
7
10
15
SM
16
17
13
20
12
14
HDT
2
1
3
5
SE
4
6

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2040

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	US 3 627 470 A (HAMBLIN ROBERT J J) 14 décembre 1971 * le document en entier * ---	1-11	C10G49/22
A	US 4 272 357 A (ROLLMANN LOUIS D) 9 juin 1981 * le document en entier * ---	1-11	
A	US 3 365 374 A (SHORT WILLIAM L ET AL) 23 janvier 1968 ---		
A	US 4 806 233 A (JAMES JR ROBERT B ET AL) 21 février 1989 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	29 octobre 1998	Michiels, P

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)