

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 851 020 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

01.07.1998 Bulletin 1998/27

(51) Int Cl.⁶: C10G 49/00, C10G 65/04

(21) Numéro de dépôt: 97403157.7

(22) Date de dépôt: 24.12.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH 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: 31.12.1996 FR 9616290

(71) Demandeur: TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION
S.A.

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

- Espeillac, Marcellin
78220 Viroflay (FR)

• Crespin, Pierre

76620 Le Havre (FR)

(74) Mandataire: Jolly, Jean-Pierre et al

Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
75009 Paris (FR)

Remarques:

Une requête en rectification dans la description et les dessins a été présentée conformément à la règle 88 CBE. Il est statué sur cette requête au cours de la procédure engagée devant la division d'examen (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-V, 3.).

(54) Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée et dispositif pour sa mise en oeuvre

(57) L'invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée (1), mettant en oeuvre au moins un réacteur d'hydrotraitement (2), en particulier d'hydrodésulfuration, et une unité de fractionnement (3), cette unité de fractionnement (3) comprenant deux zones d'injection distinctes (4,5) de charges hydrocarbonées, une zone commune (8) de vaporisation des fractions légères et deux soutirages distincts (6,7) des fractions de fond liquides.

Ce procédé se caractérise en ce que :

- la charge hydrocarbonée (1) est soumise à un traitement préalable soit dans un premier réacteur d'hydrodésulfuration (20), dont les conditions de marche (P,T,VVH) peuvent être différentes de celles du réacteur d'hydrotraitement (2), soit dans un dispositif d'adoucissement ("sweetening"), soit dans un piège à soufre,
- la charge hydrocarbonée (1) est ensuite injectée au fractionnement (3) dans la première zone d'injection (4),
- la fraction de fond liquide issue du soutirage (6) correspondant est envoyée au réacteur d'hydrotraitement (2),
- les effluents dudit réacteur (2) sont injectés dans la deuxième zone d'injection (5) du fractionnement (3),
- les fractions légères sortent de la zone commune (8) par une évacuation (11), et

- la fraction de fond liquide lourde correspondant à la deuxième zone d'injection (5) est extraite par le soutirage (7) correspondant.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

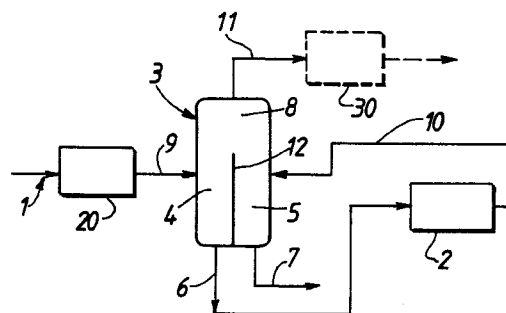


FIG. 2

EP 0 851 020 A1

Description

La présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée, mettant en oeuvre au moins un réacteur d'hydrotraitement, ainsi que le dispositif pour sa mise en oeuvre.

Les procédés d'hydrotraitement ou d'hydrosulfurage ont pris une place très importante dans le raffinage des produits pétroliers; le pétrole et les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes où, à côté des hydrocarbures, se trouvent des composés divers contenant principalement du soufre, de l'azote, de l'oxygène ainsi que des métaux comme notamment le nickel et le vanadium; ces composés sont en quantité et en nature variables selon la provenance du pétrole brut; ce sont des impuretés nuisibles à la bonne qualité des produits pétroliers pour des raisons de pollution, de corrosion, d'odeur ou de stabilité.

Les réactions d'hydrotraitement comprennent principalement l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN), l'hydrodéoxygénation (HDO), l'hydrodémétallisation (HDM), ainsi que l'hydrogénation des groupes insaturés (oléfines, aromatiques) et l'hydrocraquage; elles ont lieu en présence de catalyseurs spécifiques, en particulier à base d'oxydes ou de sulfures de métaux tels que cobalt, nickel ou molybdène sur support d'alumine, sous des pressions élevées d'hydrogène et à des températures élevées (>300°C).

Une description des conditions industrielles de mise en oeuvre des procédés d'hydrosulfurage et notamment d'hydrodésulfuration peut par exemple être trouvée dans le volume 1 du livre de P. Wuithier, édité par les éditions Technip sous le titre "Le pétrole, raffinage et génie chimique", pages 816 à 831.

L'industrie pétrolière se trouve plus particulièrement confrontée au problème de l'élimination des composés soufrés contenus dans les pétroles bruts utilisés en raffinage, ceux-ci pouvant avoir des teneurs en soufre (exprimées en % en poids) comprises entre 0.14 et 0.8 % pour des bruts à basse teneur en soufre (BTS) et comprises entre 1.75 et 2.5 % pour des bruts à moyenne ou à haute teneur en soufre (MTS et HTS); il s'en suit que les différents produits obtenus à partir de la distillation directe d'un tel pétrole brut ou d'un traitement particulier de celui-ci ou de ses distillats (par exemple une pyrolyse, un craquage thermique ou catalytique), ont des teneurs en soufre incompatibles avec les spécifications ou les normes mises en place dans les pays industriels.

Les réactions d'hydrodésulfuration sont caractérisées par la rupture des liaisons C-S des dérivés sulfurés contenus dans les pétroles, à savoir les mercaptans, les sulfures et les composés thiophéniques; le soufre est éliminé par combinaison chimique avec l'hydrogène pour former de l'hydrogène sulfuré H₂S; les réactions de désulfuration sont complètes (pas équilibrées), exothermiques, consommatrices d'hydrogène, et lentes pour les espèces aromatiques; les catalyseurs indus-

trielllement les plus répandus sont du type Co-Mo (cobalt-molybdène) et Ni-Mo (nickel-molybdène) sur support alumine.

Les charges ou coupes pétrolières à traiter, conformément à la présente invention, peuvent être variées et comprennent par exemple en particulier:

- les coupes de tête de la distillation atmosphérique telles que les gaz de pétrole liquéfiés (GPL) et l'essence légère (dont l'intervalle des températures d'ébullition se situe entre 0 et 80-100 °C) et qui contiennent de faibles teneurs en soufre dont l'élimination est aisée;
- les essences lourdes (températures d'ébullition entre 100 et 185 °C) destinées au reformage catalytique utilisant des catalyseurs très sensibles au soufre, ainsi que les essences provenant du craquage catalytique;
- la coupe kérosène (185 à 220-240 °C) utilisée pour l'élaboration des carburateurs et qui contient des mercaptans et des thiophènes, est traitée par un hydrotraitement doux ou par un adoucissement ("sweetening"), par exemple selon le procédé ME-ROX (oxydation des mercaptans);
- les coupes gazoles (240 à 370 °C) destinées principalement à l'élaboration du gazole moteur et du fuel oil domestique et qui contiennent en particulier des benzothiophènes et des dibenzothiophènes (pour la coupe gazole lourd 320-370°C) qui sont de plus en plus difficiles à éliminer;
- les coupes distillats sous vide, fortement réfractaires à la désulfuration.

Un procédé connu de désulfuration d'hydrocarbures, tels que des gazoles, mis en oeuvre industriellement comporte généralement les étapes suivantes: la charge est mélangée au gaz de traitement riche en hydrogène et préalablement comprimé, ce mélange chauffé par un four est introduit à environ 350°C dans un réacteur garni d'un lit fixe d'un catalyseur de type Co-Mo, sous une pression d'environ 50 bars et une pression partielle d'hydrogène de 30 bars; l'effluent de réaction, composé de liquide et de gaz, est envoyé dans un séparateur haute pression de façon à recycler la phase vapeur riche en hydrogène, la phase liquide étant envoyée dans un strippeur à vapeur permettant de séparer en tête d'une part les gaz riches en H₂S (qui seront traités pour en extraire le soufre), d'autre part les hydrocarbures légers ("essence sauvage"), et en fond le gazole désulfuré.

Le problème auquel s'est trouvée confrontée l'industrie du raffinage devant faire face aux contraintes de plus en plus sévères des spécifications des produits quant à leur teneur en soufre, a été en partie résolu par une augmentation importante du volume de catalyseur utilisé; cela s'est traduit de façon pratique par l'ajout de plusieurs réacteurs en série, et a permis ainsi d'atteindre des taux de désulfuration de l'ordre de 95 à 98 %

par exemple pour le gazole moteur. Toutefois pour que ce procédé soit optimum, il faudrait un fractionnement après chaque réacteur, afin d'éliminer en particulier H_2S formé lors de la désulfuration, dont l'introduction dans le réacteur suivant influencerait négativement son rendement en désulfuration, et également d'extraire les fractions des effluents du réacteur précédent, dont la teneur en soufre satisfait aux spécifications, de façon à ne pas saturer inutilement la capacité du réacteur suivant. Tout ceci augmenterait fortement les coûts.

Il est également connu, notamment par la demande internationale WO 94/09090 (Mobil), d'utiliser un procédé pour améliorer la qualité des coupes naphtha et essence légère obtenues par craquage catalytique et contenant de fortes teneurs en composés soufrés; ce procédé comporte une première étape d'adoucissement (par oxydation des mercaptans), puis une étape de fractionnement qui sépare les effluents en une fraction à bas point d'ébullition, exempte de mercaptans, et une fraction à point d'ébullition plus élevé ayant une forte teneur en sulfures et composés thiophéniques; cette deuxième fraction subit ensuite une hydrodésulfuration par passage dans un réacteur, puis une étape de restauration de la teneur en octane dans un autre réacteur avec un catalyseur acide, sans fractionnement intermédiaire; les mercaptans peuvent être enlevés des effluents du deuxième réacteur par passage dans une unité d'extraction. On est donc en présence d'une installation complexe et coûteuse.

Il existe une solution d'extraction du gaz H_2S produit entre deux réacteurs, mais ce procédé est cher; c'est d'ailleurs ce que propose la demande internationale WO 96/17903 (Davy process technology) qui décrit un procédé d'hydrodésulfuration à deux étages d'une charge hydrocarbonée, comprenant une opération de stripping des effluents sortant du ou des réacteurs du premier étage, par un gaz de recycle contenant de l'hydrogène de façon à séparer H_2S formé lors de la désulfuration, de la fraction liquide qui est envoyée au deuxième étage.

Toutefois il est apparu que l'efficacité de tels procédés de désulfuration pouvait encore être nettement améliorée, en particulier au plan économique.

Le brevet américain n° 3 437 584 concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée relativement lourde telle qu'un résidu de distillation sous vide, du type goudron, comprenant l'introduction de cette charge dans une première zone de fond d'une colonne de distillation (et de fractionnement), munie d'une partition verticale à partir du fond, le soutirage du résidu de distillation de la charge issu de cette première zone et son envoi à un premier réacteur d'hydroconversion; les effluents liquides issus de ce réacteur sont introduits dans une deuxième zone de fond distincte de cette colonne de distillation et un résidu de distillation est soutiré séparément de cette deuxième zone de fond. Les fractions légères extraites en tête de cette colonne de distillation, sont envoyées dans un deuxième réacteur de

conversion (pouvant être un réacteur d'hydrodésulfuration).

Ce document ne prévoit pas de traitement préalable de la charge avant son entrée dans la colonne de distillation. De plus, une partie de la fraction liquide des effluents du premier réacteur de conversion (de craquage), qui est soutirée d'un séparateur supplémentaire 27, est recyclée par la ligne 39 vers ce premier réacteur, en mélange avec les hydrocarbures lourds issus en 22 du fond de la colonne de distillation.

Le brevet américain n° 4 713 167 a trait à un procédé d'hydrocraquage d'une charge hydrocarbonée lourde, comprenant son passage dans un premier réacteur d'hydrocraquage, puis l'envoi des effluents du réacteur vers une unité de fractionnement, la partie la plus lourde des effluents étant recyclée et réintroduite dans le premier réacteur tandis qu'une partie moins lourde des effluents est envoyée dans un deuxième réacteur d'hydrocraquage dont les effluents sont mélangés à ceux du premier réacteur.

L'unité de fractionnement ne comporte pas deux zones distinctes permettant de recueillir séparément les effluents des deux réacteurs et d'avoir des soutirages distincts pour les résidus de distillation de ces effluents. En outre, il s'agit de traitements d'hydrocraquage, et non d'hydrotraitement (et encore moins de désulfuration).

C'est ainsi qu'une solution originale permettant de résoudre les problèmes de limitation de capacité des réacteurs d'hydrotraitement, s'est révélée particulièrement intéressante en mettant en oeuvre un traitement préalable de la charge et en utilisant un fractionnement particulier.

Il a en effet été constaté de façon surprenante, selon l'invention, que la mise en oeuvre d'un traitement préalable de la charge et l'utilisation d'une unité de fractionnement permettant de distiller simultanément plusieurs charges hydrocarbonées et agencée de façon à séparer les fractions de fond liquides de chacune de ces charges, permettait d'améliorer la qualité des produits finis, et notamment de réduire leur teneur en soufre, sans recourir à un accroissement excessif des coûts de fonctionnement du réacteur.

La transformation d'une telle unité étant relativement facile à réaliser, la présente invention se rapporte donc à un procédé de mise en oeuvre simple pouvant utiliser des installations préexistantes, et ne nécessitant qu'une adaptation minime, ce qui limite les coûts d'investissement nécessaires.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée mettant en oeuvre au moins un réacteur d'hydrotraitement et une unité de fractionnement, cette unité de fractionnement comprenant deux zones d'injection distinctes de charges hydrocarbonées, une zone commune de vaporisation des fractions légères et deux soutirages distincts des fractions de fond liquides.

Ce procédé se caractérise en ce que :

- la charge hydrocarbonée est soumise à un traitement préalable soit dans un premier réacteur d'hydrodésulfuration dont les conditions de marche (P, T, VVH) peuvent être différentes de celles du réacteur d'hydrotraitement, soit dans un dispositif d'adoucissement ("sweetening"), soit dans un piège à soufre,
- la charge hydrocarbonée est, après ce traitement préalable, injectée au fractionnement dans la première zone d'injection,
- la fraction de fond liquide issue du soutirage de la première zone d'injection est envoyée au réacteur d'hydrotraitement,
- les effluents dudit réacteur sont injectés dans la deuxième zone d'injection du fractionnement,
- les fractions légères sortent de la zone commune par une évacuation, et
- la fraction de fond liquide lourde correspondant à la deuxième zone d'injection est extraite par le soutirage correspondant.

Le réacteur d'hydrotraitement est en particulier un réacteur d'hydrodésulfuration.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la charge hydrocarbonée peut être une coupe essences, kérosène, gazoles ou distillats sous vide.

Dans une forme de réalisation privilégiée, les fractions de fond liquides issues desdites zones d'injection de l'unité de fractionnement sont isolées les unes des autres à l'aide d'un cloisonnement disposé à l'intérieur de l'unité de fractionnement.

Selon une variante de réalisation, le cloisonnement est vertical ou horizontal.

De préférence les distillats ou fractions légères sortant de la zone commune par l'évacuation, ont une teneur en soufre inférieure ou égale à une valeur limite prédéterminée; ainsi n'est envoyée au réacteur d'hydrotraitement que la fraction dont la teneur en soufre est à corriger, ce qui donne un gain de place.

De façon avantageuse, la charge hydrocarbonée d'entrée est soumise à un traitement au préalable soit dans un second réacteur d'hydrodésulfuration, dont les conditions de marche (Pression, Température, Vitesse spatiale horaire de la charge ou VVH, type de catalyseur, etc...) peuvent être différentes, soit dans un dispositif d'adoucissement ("sweetening"), soit dans un piège à soufre.

Avantageusement, les distillats ou fractions légères sortant du fractionnement par l'évacuation de tête, sont traités dans un réacteur spécifique en fonction de la teneur résiduelle en soufre ou en composés aromatiques qu'ils contiennent; le catalyseur utilisé dans ce réacteur est différent de celui du premier réacteur et est à base de platine ou du type thiorésistant (résistant au soufre).

L'invention concerne aussi un dispositif d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée, incluant au moins un réacteur d'hydrotraitement, une unité de fractionnement disposée entre l'alimentation de ladite charge hy-

drocarbonée et ledit réacteur d'hydrotraitement, ainsi que des conduites d'amenée des effluents de la charge hydrocarbonée et des effluents du réacteur d'hydrotraitement à l'unité de fractionnement, l'unité de fractionnement comportant des moyens de séparation délimitant deux zones distinctes. Ce dispositif se caractérise en ce que

- l'unité de fractionnement est précédée d'un réacteur d'hydrodésulfuration ou d'adoucissement, dont la conduite d'amenée des effluents de la charge hydrocarbonée débouche dans l'une desdites zones distinctes, tandis que la conduite des effluents du réacteur d'hydrotraitement débouche dans l'autre de ces zones, et en ce que
- l'unité de fractionnement présente deux soutirages différents par lesquels sont extraites respectivement les fractions de fond liquides des effluents de la charge hydrocarbonée et des effluents du réacteur.

Dans une forme de réalisation avantageuse, les moyens de séparation sont constitués par un cloisonnement vertical s'étendant à partir du fond de l'unité de fractionnement; de façon avantageuse, ce cloisonnement est constitué d'un élément cylindrique disposé intérieurement et de préférence concentriquement à la paroi verticale de l'unité de fractionnement. Le cloisonnement peut aussi se composer d'une paroi disposée dans un plan parallèle à l'axe longitudinal de l'unité de fractionnement.

Selon une autre variante de réalisation les moyens de séparation sont horizontaux et les deux conduites d'amenée respectivement de la charge hydrocarbonée et des effluents du réacteur débouchent à des hauteurs différentes de l'unité de fractionnement.

De préférence, les moyens de séparation horizontaux sont constitués par un plateau pourvu d'au moins une cheminée.

De manière avantageuse, l'unité de fractionnement peut être disposée entre deux réacteurs d'hydrodésulfuration, ou entre un réacteur d'adoucissement et un réacteur d'hydrodésulfuration; en outre elle peut alimenter par l'évacuation de tête des distillats ou fractions légères, un autre réacteur ayant une action plus spécifique en fonction de la teneur résiduelle en soufre ou en composés aromatiques de ceux-ci.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description de modes de réalisation, faite ci-après en référence aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 représente un dispositif selon l'état de la technique,

la figure 2 représente un dispositif selon l'invention, les figures 3 et 4 représentent deux variantes de l'unité de fractionnement faisant apparaître d'autres manières de réaliser le cloisonnement de l'unité de

fractionnement.

Le dispositif d'hydrotraitement selon l'état de la technique représenté schématiquement sur la figure 1 comprend essentiellement une unité ou colonne de fractionnement 3, de forme cylindrique, pourvue de plateaux similaires à ceux d'une colonne de distillation, et munie d'un élément de cloisonnement 12, s'étendant verticalement à partir du fond de la colonne sur une certaine hauteur, sous la forme d'une paroi disposée dans un plan parallèle à l'axe longitudinal de cette colonne; cette disposition permet de partager le volume correspondant de cette colonne 3 en deux zones d'injection distinctes séparées 4 et 5 et une zone supérieure commune de vaporisation 8 pour les distillats ou fractions légères; la charge hydrocarbonée à traiter 1 est introduite par la ligne 9 dans la première zone distincte 4 de la colonne de fractionnement 3, dont le fonctionnement est ajusté de façon à extraire par la ligne 11 les distillats ou fractions de tête ayant un point final de distillation prédéterminé ainsi qu'une teneur en soufre conforme à une valeur fixée, ou bien inférieure ou égale à une valeur limite prédéterminée; la fraction de fond liquide de la charge 1 est extraite du fond de la zone 4 par la ligne 6 et est envoyée dans un réacteur d'hydrodésulfuration 2, dont les conditions de fonctionnement (Pression, Température, type de catalyseur utilisé, rapport volumique H_2 /charge c'est à dire le rapport du débit horaire d'hydrogène de traitement en Nm^3 (Normaux m^3)/h sur le débit horaire de la charge en m^3 /h, vitesse spatiale horaire de la charge ou VVH, c'est à dire le rapport du débit horaire de la charge en m^3 /h sur le volume de catalyseur en m^3) sont déterminées en fonction de la nature de la charge 1 et de sa teneur en soufre; les effluents de ce réacteur 2 sont injectés par la ligne 10 dans la deuxième zone distincte 5 de la colonne de fractionnement 3, une partie de ces effluents étant extraite sous forme de distillat ou fraction légère par la ligne 11, tandis que la fraction de fond liquide correspondante est soutirée par la ligne 7; cette fraction peut avoir aussi une basse teneur en soufre, comme le montrent les exemples ci-joints.

La figure 2 représente un dispositif d'hydrotraitement selon l'invention, qui diffère du précédent uniquement en ce que la charge hydrocarbonée 1 subit un traitement préalable dans un réacteur 20, les effluents de celui-ci étant introduits par la ligne 9 dans la première zone 4 de la colonne de fractionnement 3; le réacteur 20 peut être, en fonction de la nature de la charge 1, soit aussi un réacteur d'hydrodésulfuration fonctionnant dans des conditions de marche différentes, soit un réacteur d'adoucissement ou tout autre dispositif permettant de réduire la teneur en soufre (piège à soufre); en outre il a été représenté en pointillés, un troisième réacteur optionnel 30, qui permet de traiter les distillats ou fractions légères issus du fractionnement 3 par l'évacuation 11, de manière plus spécifique, par exemple en fonction de leur teneur résiduelle en soufre ou en composés aro-

matiques (par exemple en benzène), en utilisant des catalyseurs appropriés (notamment au platine ou thiorésistants).

La figure 3 représente une première variante de réalisation du cloisonnement de la colonne de fractionnement 3; celui-ci se compose d'un élément cylindrique 22 disposé intérieurement et concentriquement à la paroi 23 de la colonne 3, et s'étendant à partir du fond 24 de celle-ci sur une certaine hauteur, de façon à délimiter une première zone distincte 4 recevant par la ligne 9 la charge hydrocarbonée 1 ou ses effluents après passage dans un réacteur (non représenté mais identique au réacteur 20 de la figure 2), et une deuxième zone distincte 5 recevant par la ligne 10 les effluents du réacteur d'hydrotraitement (non représenté mais identique au réacteur 2 des figures 1 et 2); les fractions de fond liquides de ces deux zones 4 et 5 sont extraites respectivement par les lignes 6 et 7, la fraction de fond extraite par la ligne 6 alimentant le réacteur d'hydrotraitement; il est à noter que les lignes d'alimentation 9 et 10 peuvent être interverties par rapport aux zones 4 et 5, sans affecter le fonctionnement de la colonne 3, dans la mesure où les lignes de soutirage correspondantes 6, 7 le sont aussi.

La figure 4 représente une deuxième variante de réalisation du cloisonnement de la colonne de fractionnement 3; celui-ci se compose d'un plateau 34 disposé horizontalement et en contact circulaire et étanche avec la paroi 23 de la colonne 3, qui est muni d'au moins une cheminée 35, permettant ainsi le passage des distillats ou fractions légères de la charge hydrocarbonée introduite par la ligne 9 dans la zone de la colonne 3 située en dessous du plateau 34, et leur évacuation en tête par la ligne 11; en outre ce plateau 34 permet de séparer de la fraction de fond liquide de la charge hydrocarbonée introduite par la ligne 9, la fraction de fond liquide provenant des effluents d'un réacteur non représenté (mais tel que le réacteur 2 des figures 1 et 2) introduits par la ligne 10 dans une zone de la colonne 3 située au dessus du plateau 34, et de soutirer cette fraction par la ligne 7; on notera également que l'introduction de la charge hydrocarbonée par la ligne 9 peut se faire dans la zone de la colonne 3 située au dessus du plateau 34 et que l'introduction des effluents issus du réacteur peut se faire par la ligne 10 en dessous du plateau 34, sans nuire à l'efficacité du fonctionnement de la colonne 3, dans la mesure où les lignes de soutirage 6 et 7 sont interverties.

On peut également envisager, sans sortir du domaine de l'invention, un dispositif d'hydrotraitement qui ne diffère de celui décrit et illustré par la figure 2, qu'en ce que le réacteur 2 est configuré pour avoir une action plus spécifique de déaromatization (en utilisant un catalyseur au platine, ou thiorésistant) ou de déparaffinage, de façon à traiter des charges 1 pouvant être notamment du type essences lourdes de craquage catalytique et à soutirer par la ligne 7 une coupe pour carburateur conforme aux spécifications.

L'exemple 1 ci-dessous se rapporte à l'état de la technique et les exemples 2 et 3 visent à illustrer l'invention.

Exemple 1 (état de la technique)

On utilise une coupe large issue d'un brut type Brent, ayant un point initial de distillation de 150°C et un point final de distillation de 360°C, et dont la teneur en soufre est de 0.12% en poids; cette coupe est introduite, selon la figure 1, par la conduite 9 dans la première zone 4 de l'unité de fractionnement 3 de laquelle est extraite par la conduite 11 une fraction de tête ayant un point initial de distillation de 240°C et ayant une teneur en soufre de moins de 0.018% en poids; cette fraction est utilisée comme base pour gazole TBTS (très basse teneur en soufre).

Par la conduite 6 une fraction de fond liquide est extraite de la première zone 4, qui possède un point initial de distillation de 220°C et une teneur en soufre de 0.2% en poids; cette fraction est ensuite traitée dans un réacteur d'hydrodésulfuration 2 dont les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- catalyseur : NiMo HR348 de Procatalyse
- température : 340°C
- pression : 50 bars
- rapport volumique H_2 /charge : 150 Nm^3/m^3
- vitesse spatiale horaire (VVH) : 1.5 h^{-1} .

Les effluents de ce réacteur sont injectés par la conduite 10 dans la deuxième zone distincte 5 de l'unité de fractionnement 3, une partie de ces effluents étant récupérée sous forme de distillat par la conduite 11 en tête du fractionnement 3, alors que la fraction de fond liquide de ces derniers est soutirée par la conduite 7; cette fraction possède un point initial de distillation de 220°C, un point final de distillation de 360°C et une teneur en soufre de 0.004% en poids (40 ppm), ce qui permet son utilisation comme gazole "écologique" ("city gazole").

A titre comparatif, pour obtenir une désulfuration aussi poussée sur la même coupe, sans utiliser un fractionnement tel que celui qui est mentionné ci-dessus, les conditions de fonctionnement du réacteur d'hydrodésulfuration étant identiques (en particulier $VVH=1.5 h^{-1}$), il faut utiliser un volume supplémentaire de catalyseur de 60%.

Exemple 2

La charge utilisée dans cet exemple est une coupe gazole de distillation directe ("straight-run"), ayant une teneur en soufre de 1.2% en poids, un point initial de distillation de 150° C et un point final de distillation de 380° C .

Cette charge est introduite, selon la figure 2, dans un premier réacteur d'hydrodésulfuration 20 fonctionnant dans les conditions suivantes:

- catalyseur : NiMo, HR348 de Procatalyse
- température : 370 °C
- pression : 45 bars
- rapport volumique H_2 /charge : 200 Nm^3/m^3
- vitesse spatiale horaire (VVH) : 2 h^{-1} .

L'effluent du réacteur est introduit par la conduite 9, à une température de 370°C, dans la première zone 4 de l'unité de fractionnement 3, à partir de laquelle on récupère par la conduite 11 une fraction de tête de point initial de distillation de 130°C, contenant moins de 0.03% en poids de soufre, et qui entre dans la constitution des gazoles; en outre on récupère par la conduite 6 une fraction de fond liquide de point initial de distillation de 300 °C, et contenant 0.3% en poids de soufre.

Cette fraction de fond est envoyée par la conduite 6 à l'entrée d'un deuxième réacteur 2 d'hydrodésulfuration dont les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- catalyseur : NiMo, HR348 de Procatalyse
- température : 360°C
- pression : 40 bars
- rapport volumique H_2 /charge : 150 Nm^3/m^3
- vitesse spatiale horaire (VVH) : 1.5 h^{-1} .

On récupère par la conduite 10 les effluents du réacteur 2, contenant 0.025% en poids de soufre, qui sont injectés dans la deuxième zone distincte 5 de l'unité de fractionnement 3, une partie de ces effluents est récupérée sous forme de distillat par la conduite 11; on soutire en outre par la conduite 7 la fraction de fond liquide issue de cette deuxième zone 10, ayant un point initial de distillation de 300°C et un point final de distillation de 380°C et contenant 0.027% en poids de soufre . Ce produit peut être utilisé comme base pour gazole.

A titre comparatif, pour réaliser une désulfuration aussi performante sur la même coupe gazole, dans une installation comprenant les réacteurs 20 et 2 en série, fonctionnant dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec une unité de fractionnement classique intercalée entre eux, il est nécessaire d'ajouter une deuxième unité de fractionnement après le deuxième réacteur, notamment du type strippeur; il est donc évident que le dispositif selon l'invention apporte un avantage économique important.

Exemple 3

La charge utilisée est une coupe distillat "straight-run", ayant un point initial de distillation de 145°C et un point final de distillation de 300°C, et une teneur en soufre de 0.5% en poids, en partie sous la forme de mercaptans dans la tête de la coupe.

Cette charge est introduite, selon la figure 2, dans un premier réacteur d'adoucissement 20 (par oxydation des mercaptans sur lit fixe).

L'effluent du réacteur est introduit par la conduite 9

dans une première zone 4 d'une unité de fractionnement 3, à partir de laquelle on récupère par la conduite 11 une fraction de tête de point initial de distillation de 140°C, contenant moins de 0.1% en poids de soufre et qui est utilisée comme carburéacteur .

Par la conduite 6 est soutirée une fraction de fond liquide, de point initial de distillation de 230°C, contenant 0.8% en poids de soufre, les mercaptans ayant été transformés en disulfures dans le premier réacteur et ces derniers étant entraînés dans ladite fraction de fond lourde; cette fraction est introduite dans un réacteur d'hydrodésulfuration 2 (HDS) dont les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- catalyseur : CoMo, HR316 de Procatalyse
- température : 320°C
- pression : 35 bars
- rapport volumique H₂ /charge : 100 Nm³/m³
- vitesse spatiale horaire (VVH) : 4 h⁻¹

On récupère par la conduite 10 les effluents de ce réacteur, contenant 0.02% en poids de soufre , qui sont injectés dans une deuxième zone distincte 5 de l'unité de fractionnement 3, une partie de ces effluents étant récupérée sous forme de distillat par la conduite 11 en tête du fractionnement 3; on soutire également par la conduite 7 la fraction de fond liquide issue de cette deuxième zone 5, qui a un point initial de distillation de 230°C, un point final de distillation de 300°C et qui contient 0.025% en poids de soufre ; cette fraction est utilisable comme base pour gazole .

De même que dans l'exemple 2, pour obtenir une désulfuration aussi poussée sur la même coupe, en utilisant un fractionnement intermédiaire classique, les conditions de fonctionnement des réacteurs d'adoucissement et d'hydrodésulfuration étant identiques, il faut ajouter un fractionnement par exemple du type « strippeur » en aval du deuxième réacteur; d'où l'intérêt économique du procédé selon l'invention .

Revendications

1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée (1), mettant en oeuvre au moins un réacteur d'hydrotraitement (2) et une unité de fractionnement (3), cette unité de fractionnement (3) comprenant deux zones d'injection distinctes (4,5) de charges hydrocarbonées, une zone commune (8) de vaporisation des fractions légères et deux soutirages distincts (6,7) des fractions de fond liquides, ledit procédé étant **caractérisé en ce que** :

- la charge hydrocarbonée (1) est soumise à un traitement préalable soit dans un premier réacteur d'hydrodésulfuration (20), dont les conditions de marche (P,T,VVH) peuvent être différentes de celles du réacteur d'hydrotraitement

(2), soit dans un dispositif d'adoucissement ("sweetening"), soit dans un piège à soufre, la charge hydrocarbonée (1) est ensuite injectée au fractionnement (3) dans la première zone d'injection (4),

- la fraction de fond liquide issue du soutirage (6) de la zone d'injection (4) est envoyée au réacteur d'hydrotraitement (2),
- les effluents dudit réacteur (2) sont injectés dans la deuxième zone d'injection (5) du fractionnement (3),
- les fractions légères sortent de la zone commune (8) par une évacuation (11), et
- la fraction de fond liquide lourde correspondant à la deuxième zone d'injection (5) est extraite par le soutirage (7) correspondant.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le réacteur d'hydrotraitement (2) est un réacteur d'hydrodésulfuration.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la charge hydrocarbonée (1) est une coupe essences, kérosène, gazoles, ou distillats sous vide .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les fractions de fond liquides issues desdites zones d'injection (4,5) de l'unité de fractionnement (3) sont isolées les unes des autres à l'aide d'un cloisonnement (12) disposé à l'intérieur de l'unité de fractionnement (3).

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le cloisonnement est vertical ou horizontal.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fractions légères sortant de la zone commune (8) par l'évacuation (11) ont une teneur en soufre inférieure ou égale à une valeur limite prédéterminée .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fractions légères sortant du fractionnement (3) par l'évacuation (11) sont traitées dans un réacteur (30) spécifique en fonction de leur teneur résiduelle en soufre ou en composés aromatiques.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le catalyseur utilisé dans le réacteur (30) est différent de celui du réacteur (2) et est à base de platine ou thiorésistant.

9. Dispositif d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée (1), incluant au moins un réacteur d'hydrotraitement (2), une unité de fractionnement (3) disposée entre l'alimentation de ladite charge hydro-

carbonée (1) et ledit réacteur d'hydrotraitement (2), ainsi que des conduites d'amenée (9,10) des effluents de la charge hydrocarbonée et des effluents du réacteur d'hydrotraitement (2) à l'unité de fractionnement (3), l'unité de fractionnement (3) comportant des moyens de séparation (12,22) délimitant deux zones distinctes (4,5), ledit dispositif étant **caractérisé en ce que**

5

- l'unité de fractionnement (3) est précédée d'un réacteur (20) d'hydrodésulfuration ou d'adoucissement, dont la conduite (9) d'amenée des effluents de la charge hydrocarbonée (1) débouche dans l'une (4) de ces zones (4,5), tandis que la conduite (10) des effluents du réacteur d'hydrotraitement (2) débouche dans l'autre (5) de ces zones (4,5), et **en ce que**
- l'unité de fractionnement (3) présente deux soutirages différents (6,7) par lesquels sont extraites respectivement les fractions de fond liquides des effluents de la charge hydrocarbonée (1) et des effluents du réacteur (2).

10

15

20

10. Dispositif d'hydrotraitement selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les moyens de séparation sont constitués par un cloisonnement vertical (12,22) s'étendant à partir du fond (25) de l'unité de fractionnement (3).

25

11. Dispositif d'hydrotraitement selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le cloisonnement se compose d'un élément cylindrique (22) disposé intérieurement et de préférence concentriquement à la paroi verticale (23) de l'unité de fractionnement (3).

30

35

12. Dispositif d'hydrotraitement selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les moyens de séparation sont horizontaux et en ce que les deux conduites (9,10) d'amenée respectivement des effluents de la charge hydrocarbonée et des effluents du réacteur (2) débouchent à des hauteurs différentes de l'unité de fractionnement (3).

40

13. Dispositif d'hydrotraitement selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** les moyens de séparation horizontaux sont constitués par un plateau (34) pourvu d'au moins une cheminée (35).

45

14. Dispositif d'hydrotraitement selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, **caractérisé en ce que** le réacteur (2) est un réacteur d'hydrodésulfuration.

50

15. Dispositif d'hydrotraitement selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un autre réacteur (30) dans lequel sont traitées les fractions légères extraites de l'unité de fractionnement (3) par l'évacuation (11),

55

ce réacteur (30) ayant une action plus spécifique en fonction de la teneur résiduelle en soufre ou en composés aromatiques desdites fractions légères.

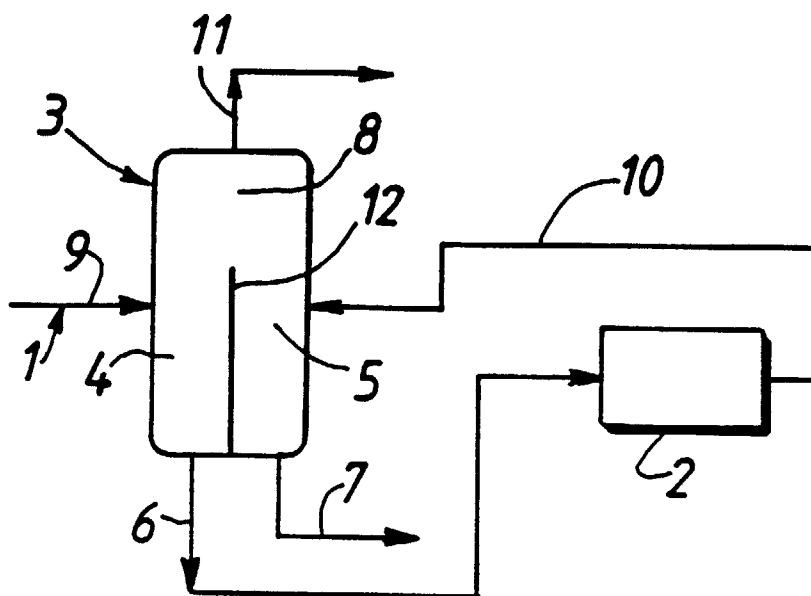


FIG. 1 (PRIOR ART)

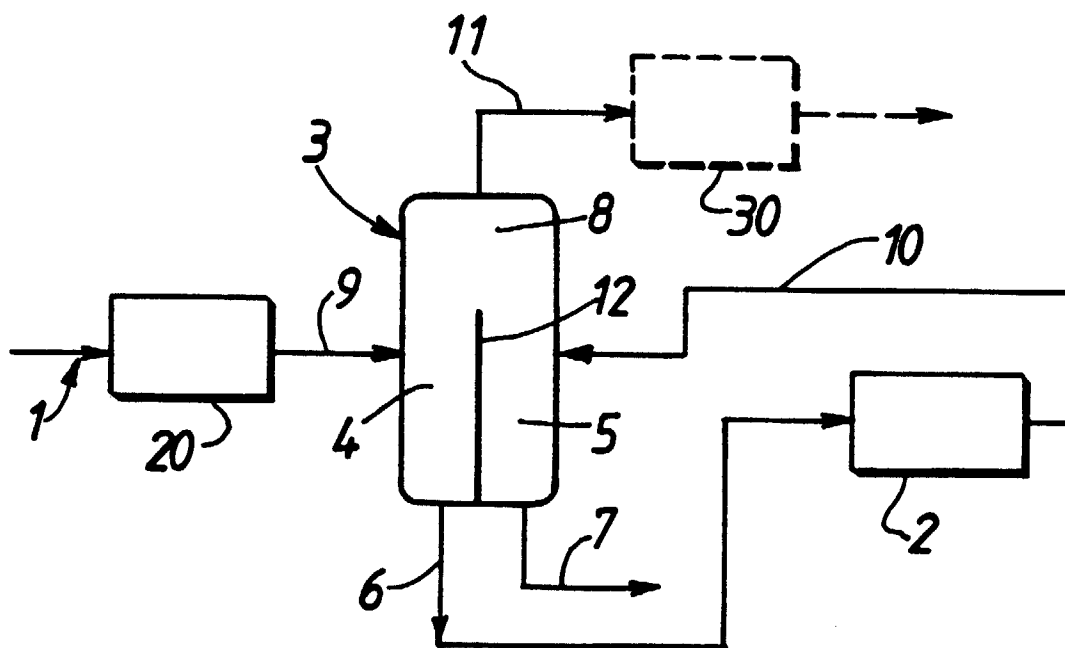


FIG. 2

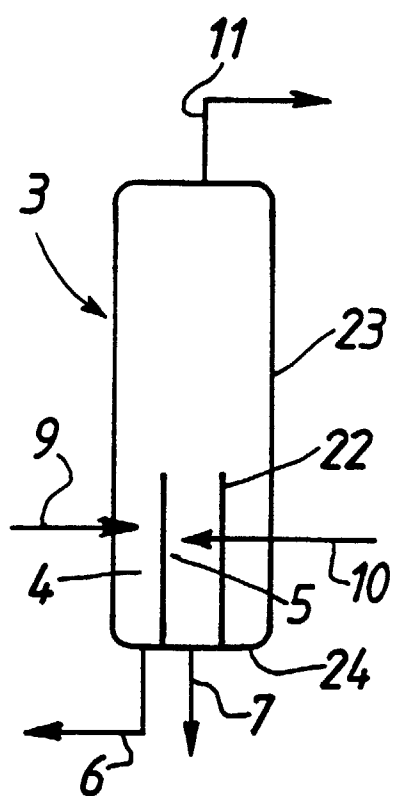


FIG. 3

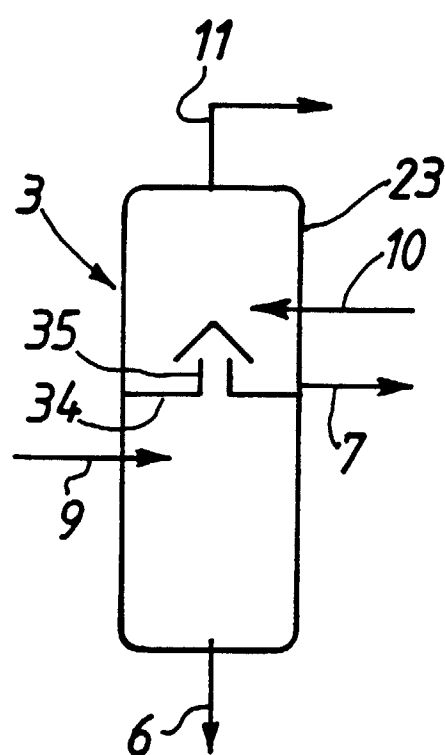


FIG. 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 3157

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)
Y	US 3 437 584 A (R.HAMBLIN) * le document en entier * ----	1-15	C10G49/00 C10G65/04
Y	US 4 713 167 A (MARK RENO ET AL) * figure 1 * -----	1-11,14, 15	
Y	GB 394 858 A (LUMMUS) * figure 1 * -----	12,13	
E	EP 0 819 752 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 mars 1998	Examineur 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)