(11) EP 1 063 275 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication: **27.12.2000 Bulletin 2000/52**

(51) Int Cl.7: **C10G 65/08**, C10G 49/00

(21) Numéro de dépôt: 00401673.9

(22) Date de dépôt: 14.06.2000

(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: 25.06.1999 FR 9908277

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:

 Bronner, Charles 69540 Irigny (FR)

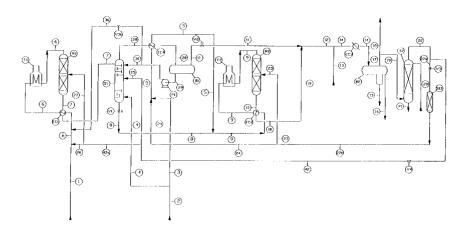
- Heinrich, Gérald 78100 Saint Germain en Laye (FR)
- Plain, Cécile 78100 Saint Germain en Laye (FR)
- Carpot, Laurence 69390 Vernaison (FR)
- (74) Mandataire: Andréeff, François et al Département Brevets, Institut Français du Petrole,
 1 & 4 avenue de Bois-Préau
 92852 Rueil Malmaison (FR)

(54) Procédé d'hydrotraitement d'un distillat moyen dans deux zones comprenant une zone intermédiaire de stripage

(57) Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée comprenant une étape dans laquelle on fait passer ladite charge dans des conditions d'hydrodésulfuration comprenant une température d'environ 260 °C à environ 450 °C et une pression d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et de l'hydrogène dans une zone d'hydrodésulfuration, une étape dans laquelle l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape d'hydrodésulfuration est envoyé dans une zone de stripage dans laquelle il est purifié par au moins un gaz contenant de l'hydrogène dans des conditions de formation d'un effluent ga-

zeux de stripage contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré et un effluent liquide ne contenant sensiblement plus d'hydrogène sulfuré, une étape dans laquelle l'effluent liquide issu de l'étape de stripage est envoyé dans une zone d'hydrotraitement maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent partiellement désaromatisé et partiellement désulfuré. L'étape de stripage est caractérisée en ce que l'effluent gazeux issu de cette étape est refroidi à une température suffisante pour former une fraction liquide que l'on renvoie en tête de la zone de stripage.

FIGURE 1



Description

20

30

35

45

50

[0001] La présente invention concerne l'hydrotraitement de fractions hydrocarbonées et par exemple de distillats moyens pour produire des fractions hydrocarbonées à faible teneur en soufre, en azote et en composés aromatiques utilisables en particulier dans le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Ces fractions hydrocarbonées incluent le carburéacteur, le combustible diesel, le kérosène et les gazoles. L'invention 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'un distillat moyen et plus particulièrement d'une coupe gazole en vue de produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré.

[0002] Actuellement les coupes gazole qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues du procédé de craquage catalytique contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de composés azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 partie par million en poids (ppm). Dans la grande majorité de ces 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, envisagent de limiter la teneur en aromatiques à une valeur inférieure à 20 % en volume, voire même inférieure à 10 % en volume et certains experts pensent même que cette teneur pourrait être limitée à 5 % en volume. En Suède, en particulier, certaines classes 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 plus de 10 % en volume de composés aromatiques et celui de classe I plus de 10 ppm de soufre et de 5 % en volume de composés aromatiques. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre et moins de 25 % en volume de composés aromatiques. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie.

[0003] Pendant ce temps, les motoristes de plusieurs pays font pression pour que les législations obligent les pétroliers à produire et à vendre un carburant dont l'indice de cétane ait une valeur minimum. Actuellement, la législation Française exige un indice de cétane minimum de 49, mais il est prévisible que dans un futur proche cet indice minimum soit d'au moins 50 (comme cela est déjà le cas pour le carburant de classe I en Suède) et même vraisemblablement d'au moins 55 et plus vraisemblablement compris entre 55 et 65.

[0004] De nombreux spécialistes envisagent sérieusement la possibilité d'avoir dans le futur une norme imposant une teneur en azote inférieure par exemple à environ 200 ppm et même certainement inférieure à 100 ppm. En effet une faible teneur en azote permet d'obtenir une meilleure stabilité des produits et sera généralement recherchée aussi bien par le vendeur du produit que par le fabriquant.

[0005] Il est donc nécessaire de mettre au point un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir à partir de coupes gazole classiques de distillation directe ou provenant du craquage catalytique (coupe LCO) ou d'un autre procédé de conversion (coking, visbreaking, hydroconversion de résidu etc.) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en aromatiques, en soufre et en azote. Il est particulièrement important et c'est là l'un des avantages du procédé de la présente invention de produire le minimum de composés hydrocarbonés gazeux de manière à obtenir un effluent directement et intégralement valorisable en tant que coupe carburant de très haute qualité. Par ailleurs le procédé de la présente invention permet une production sur une durée de temps importante sans nécessité de régénération des catalyseurs employés qui ont l'avantage d'être très stables dans le temps. Par ailleurs selon une réalisation de l'invention un autre avantage se situe au niveau du recyclage de l'hydrogène. En effet selon cette réalisation seule une fraction du gaz contenant de l'hydrogène est envoyée dans une zone de séchage-désulfurant avant son recyclage, ce qui permet une économie sur la taille du sécheur-désulfurant ainsi que sur la quantité de matière nécessaire pour effectuer cette opération. Selon une autre variante de l'invention le démarrage de l'unité est facilité lorsque l'on utilise un four pour ajuster la température de la charge entrant dans le deuxième réacteur.

[0006] Le brevet US-A-5 114 562 décrit un procédé d'hydrotraitement d'un distillat moyen en au moins deux étapes consécutives en vue de produire des coupes hydrocarbonées désulfurées et désaromatisées comprenant une première étape d'hydrodésulfuration dont l'effluent est envoyé dans une zone de stripage par l'hydrogène en vue de l'élimination de l'hydrogène sulfuré qu'il contient, puis la fraction liquide désulfurée obtenue est envoyée dans une deuxième zone dite d'hydrogénation comportant au moins deux réacteurs opérant en série dans laquelle les composés aromatiques sont hydrogénés. Selon cet enseignement l'hydrogène utilisé dans la zone de stripage est l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé, et les composés hydrocarbonés entraînés lors du stripage sont, après condensation par refroidissement, réintroduits dans la première étape d'hydrodésulfuration. Le gaz, séparé des composés hydrocarbonés à l'étape de condensation est traité par lavage à l'aide d'une solution d'amine permettant d'éliminer l'hydrogène sulfuré qu'il contient et est alors envoyé dans la deuxième zone dite d'hydrogénation, puis l'effluent sortant de la zone d'hydrogénation est séparé en une fraction liquide recherchée et en une fraction gazeuse que l'on envoie en mélange avec la charge fraîche à l'entrée de la première étape d'hydrodésulfuration. Cette manière d'opérer présente plusieurs in-

convénients. C'est ainsi que les hydrocarbures entraînés en tête du stripeur qui sont des composés légers et que l'on recycle à l'étape d'hydrodésulfuration vont se vaporiser dans cette étape et donc provoquer une diminution de la pression partielle d'hydrogène ce qui n'est pas favorable à une bonne hydrodésulfuration. Par ailleurs un autre inconvénient est la nécessité d'avoir une pompe de recyclage ce qui augmente le coût de l'investissement et du fonctionnement de l'ensemble.

[0007] Le document de brevet US-A-5 110 444 décrit un procédé comportant l'hydrotraitement d'un distillat moyen en au moins trois étapes distinctes. L'effluent issu de la première étape d'hydrodésulfuration est envoyé dans une zone de stripage à l'hydrogène pour éliminer l'hydrogène sulfuré qu'il contient, puis la fraction liquide désulfurée obtenue est envoyée dans une première zone d'hydrogénation dont l'effluent est à son tour envoyé dans une deuxième zone de stripage distincte de la zone de stripage faisant suite à l'étape d'hydrodésulfuration. Enfin, la partie liquide issue de la deuxième zone de stripage est envoyée dans une deuxième zone d'hydrogénation. Les hydrocarbures légers entraînés en tête du premier stripeur à l'hydrogène sont recyclés dans l'étape d'hydrodésulfuration ce qui est défavorable à la bonne efficacité de cette étape puisque ces composés en se vaporisant font diminuer la pression partielle d'hydrogène. Par ailleurs ce recyclage implique l'utilisation obligatoire d'un compresseur de recyclage ce qui augmente le coût de l'investissement et du fonctionnement de l'ensemble.

10

20

30

35

45

50

55

[0008] La présente invention présente une solution permettant de s'affranchir en grande partie des inconvénients des procédés de l'art antérieur. Cependant l'enseignement de l'art intérieur et en particulier celui des documents cités dans le texte de la présente invention fait parti intégrante des connaissances de l'homme du métier dont toutes les caractéristiques doivent être considérées comme incluses dans la présente description.

[0009] Dans sa formulation la plus large la présente invention concerne donc un procédé d'hydrotraitement d'une fraction hydrocarbonée telle que par exemple un distillat moyen et en particulier de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré en au moins deux étapes successives. Elle concerne aussi le carburant obtenu par ledit procédé. Au sens de la présente description, le terme distillat moyen désigne des fractions hydrocarbonées bouillant dans la gamme d'environ 130 °C à environ 385 °C, souvent environ 140 °C à environ 375 °C et le plus souvent environ 150 °C à environ 370 °C déterminé selon la méthode ASTM appropriée. Le procédé de la présente invention peut également trouver une application dans le traitement des fractions hydrocarbonées ayant un point d'ébullition dans la gamme du naphta. Ce procédé peut être utilisé pour produire des coupes hydrocarbonées utilisables comme solvant, comme additif ou comme carburants contenant préférentiellement une teneur réduite en composés aromatiques. Le terme kérosène désigne au sens de la présente description une fraction hydrocarbonée bouillant dans la gamme 130 °C à 250 °C. Le terme combustible diesel désigne au sens de la présente description une fraction hydrocarbonée bouillant dans la gamme 230 °C à 385 °C. Le terme naphta désigne au sens de la présente description une fraction hydrocarbonée allant des C5 à un point d'ébullition final d'environ 210 °C. Le terme gazole désigne au sens de la présente description une fraction hydrocarbonée bouillant dans la gamme 230 °C à 420 °C ou des fractions plus lourdes bouillant dans la gamme 420 °C à 525 °C. Le terme carburéacteur désigne au sens de la présente description une fraction hydrocarbonée bouillant dans la gamme 130 °C à 290 °C. La fraction hydrocarbonée que l'on utilise de préférence dans le présent procédé est une fraction de point initial d'ébullition supérieur à environ 150 °C et ayant un point d'ébullition à 90 % de fraction distillée le plus souvent inférieur à environ 370 °C. Cette fraction contient habituellement de l'azote sous forme de composés organoazotés en une quantité le plus souvent d'environ 1 ppm à environ 1 % en poids. Elle contient également du soufre sous forme de composés organiques sulfurés en une quantité habituellement supérieure à environ 0,1 % en poids et souvent d'environ 0,15 à environ 5 % en poids et le plus souvent d'environ 0,5 à environ 3,5 % en poids. La teneur en composés aromatiques mono et/ou polynucléaires est habituellement supérieure à environ 10 % en volume et souvent supérieure à environ 20 % en volume et habituellement inférieure à environ 60 % en volume et souvent inférieure à environ 50 % en volume. [0010] De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée, contenant des composés soufrés, des composés azotés et des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes:

a) au moins une première étape dans laquelle on fait passer ladite charge et de l'hydrogène dans une zone d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrodésulfuration comprenant une température d'environ 260 °C à environ 450 °C et une pression d'environ 2 MPa à environ 20 MPa .

b) au moins une deuxième étape dans laquelle la charge partiellement désulfuré issu de l'étape d'hydrodésulfuration est envoyé dans une zone de stripage dans laquelle il est purifié par stripage à contre-courant 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 350 °C dans des conditions de formation d'un effluent gazeux

de stripage contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré et un effluent liquide ne contenant sensiblement plus d'hydrogène sulfuré,

c) au moins une troisième étape dans laquelle la charge liquide issu de l'étape de stripage est, après addition d'hydrogène d'appoint sensiblement pur et le plus souvent d'hydrogène de recyclage, envoyé dans une zone d'hydrotraitement contenant un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble, du groupe VIII de préférence. Cet effluent, après avoir été porté, par échange direct de chaleur, à une température d'environ 220 °C à environ 360 °C et une pression d'environ 2 MPa à environ 20 MPa dans la dite zone, est maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent partiellement désaromatisé.

5

10

20

30

35

45

50

[0011] Ledit procédé étant caractérisé en ce que l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage contenant des hydrocarbures gazeux dans les conditions de ladite zone de stripage, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré est refroidi à une température suffisante pour former une fraction liquide d'hydrocarbures que l'on envoie dans la zone de stripage et une fraction gazeuse appauvrie en hydrocarbures que l'on envoie dans une zone d'élimination de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient et à partir de laquelle on récupère de l'hydrogène purifié.

[0012] La présente invention concerne également la fraction hydrocarbonée partiellement désulfurée et partiellement désaromatisée obtenue selon le procédé de l'invention.

[0013] Diverses formes de réalisation de la présente invention sont réalisables soit séparément les unes des autres soit en associations. Dans une forme avantageuse de réalisation, le gaz de stripage est une fraction de l'hydrogène d'appoint utilisé dans le procédé de l'invention. Cette fraction de l'hydrogène d'appoint représente habituellement moins de 90 % en volume du total de l'hydrogène d'appoint utilisé dans le procédé, souvent moins de 60 % et le plus souvent d'environ 1 % à environ 50 %.

[0014] Selon une forme particulière de réalisation de l'invention, au moins une partie de l'hydrogène purifié, récupéré à partir de la zone d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans la fraction gazeuse appauvrie en hydrocarbures obtenue à l'issue de la zone de stripage, est envoyée dans une zone de séchage-désulfurant à partir de laquelle on récupère de l'hydrogène sensiblement pur et sensiblement sec et l'autre partie est récupérée sans traitement complémentaire.

[0015] La purification de l'hydrogène à partir du mélange gazeux contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré en provenance de la zone de stripage 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.

[0016] Selon une forme de réalisation l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage est refroidi par au moins un moyen de refroidissement situé à l'intérieur de la zone de stripage à proximité de la sortie dudit effluent gazeux de ladite zone de stripage.

[0017] Selon une autre forme de réalisation avantageuse l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage est refroidi par au moins un moyen de refroidissement situé à l'extérieur de la zone de stripage et est au moins partiellement condensé, le liquide obtenu est alors au moins en partie renvoyé dans la zone de stripage.

[0018] Selon une autre forme de réalisation l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage est refroidi par au moins un moyen de refroidissement, au moins une partie de la fraction liquide d'hydrocarbures obtenue est renvoyée dans la zone de stripage et éventuellement au moins une autre partie est envoyée en mélange avec la charge hydrocarbonée dans l'étape a) d'hydrodésulfuration.

[0019] L'hydrogène sensiblement pur, récupéré après l'étape de stripage est recyclé dans la zone de stripage en au moins un point d'introduction situé entre le point d'introduction d'une partie du gaz contenant de l'hydrogène employé pour le stripage et le point d'introduction de l'étape a) d'hydrodésulfuration dans ladite zone de stripage.

[0020] L'hydrogène sensiblement pur, récupéré après l'étape de stripage est recyclé directement et/ou après mélange avec la charge dans la zone d'hydrodésulfuration de l'étape a).

[0021] L'hydrogène sensiblement pur, et de préférence préalablement séché et profondément désulfuré, récupéré après l'étape de stripage est recyclé directement et/ou après mélange avec l'effluent liquide de la zone de stripage et avec l'hydrogène d'appoint dans la zone d'hydrotraitement de l'étape c).

20

30

35

45

50

[0022] Selon une réalisation particulière du procédé de l'invention, si l'on ne désire pas effectuer le séchage sur la totalité de l'hydrogène sensiblement pur récupéré à partir de la zone d'élimination de l'hydrogène sulfuré il est avantageux d'effectuer le séchage et la désulfuration profonde de l'hydrogène que l'on souhaite recyclé à l'étape c) d'hydrotraitement.

[0023] Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les conditions opératoires des étapes a) et c) sont choisies en fonction des caractéristiques de la charge qui peut être une coupe gazole de distillation directe, une coupe gazole provenant du craquage catalytique ou une coupe gazole provenant du coking ou du visbreaking de résidus ou un mélange de deux ou plus de ces coupes.. Elles sont habituellement choisies de manière à obtenir un produit à la sortie de l'étape a) contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm d'azote, de préférence moins de 100 ppm d'azote et le plus souvent moins de 50 ppm d'azote et les conditions de l'étape c) sont choisies de manière à obtenir un produit, à la sortie de ladite étape c), contenant moins de 20 % en volume de composés aromatiques. Ces conditions pourront être sévérisées de manière à obtenir après la deuxième étape un carburant contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques ou même moins de 5 % en volume de composés aromatiques, moins de 50 ppm voire moins de 10 ppm de soufre, moins de 50 ppm, voire moins de 20 ppm d'azote ou même moins de 10 ppm et ayant un indice de cétane d'au moins 50 et même d'au moins 55 et le plus souvent compris entre 55 et 60.

[0024] Pour obtenir de tels résultats les conditions de l'étape a) comprennent une température d'environ 300 °C à environ 450 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,1 à environ 4 et celle de l'étape b) une température d'environ 200 °C à environ 400 °C, une pression totale d'environ 3 MPa à environ 15 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,5 à environ 10.

[0025] Le catalyseur employé dans l'étape a) contient 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 habituellement d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini habituellement d'environ 0,1 à 30%. Souvent le catalyseur utilisé contiendra au moins un élément choisi dans le groupe formé par le silicium, le phosphore et le bore ou des composés de ce ou ces éléments. Le catalyseur contiendra par exemple du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 %. La quantité de métal ou du composé de métal du groupe VIB exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini sera de préférence d'environ 2 à 30% et le plus souvent d'environ 5 à 25 % et celle du métal ou du composé de métal du groupe VIII sera de préférence d'environ 0,5 à 15% et le plus souvent d'environ 1 à 10 %.

[0026] Lorsque l'on souhaite rester dans une gamme de pression relativement basse tout en souhaitant obtenir d'excellents résultats il est possible d'effectuer une première étape a1) dans des conditions permettant de réduire la teneur en soufre du produit à une valeur d'environ 500 à 800 ppm puis d'envoyer ce produit dans une étape a2) subséquente dans laquelle les conditions seront choisies pour ramener la teneur en soufre à une valeur inférieure à environ 100 ppm, de préférence inférieure à environ 50 ppm et le produit issu de cette étape a2) est alors envoyé à l'étape b). Dans cette forme de réalisation, les conditions de l'étape a2) sont plus douces que lorsque pour une charge donnée on opère en une seule étape a) puisque le produit envoyé dans cette étape a2) a déjà une teneur fortement

réduite en soufre. Dans cette forme de réalisation, le catalyseur de l'étape a1) peut être un catalyseur classique de l'art antérieur tel que par exemple celui décrit dans le texte des demandes de brevet au nom de la demanderesse FRA-2197966 et FR-A-2538813 et celui de l'étape a2) est celui décrit ci-devant pour l'étape a). On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant le même catalyseur dans les étapes a1) et a2).

[0027] Dans ces étapes a), a1), a2) le support minéral du catalyseur est de préférence choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. On utilise très couramment de l'alumine.

[0028] Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer. Le plus souvent ce catalyseur contient du molybdène ou un composé de molybdène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt.

[0029] Dans une forme particulière et préférée de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra du bore ou au moins un composé de bore de préférence en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support d'environ 0 à 10 %. D'autres formes de réalisations sont également souvent employées et dans ce cas le catalyseur comprendra par exemple du silicium ou un composé de silicium, ou encore une association de silicium et de bore ou de composés de chacun de ces éléments éventuellement associés à du phosphore ou à un composé de phosphore. A titre d'exemples non limitatifs d'associations spécifiques contenant ces éléments ou des composés de ces éléments on peut citer les associations suivantes : Ni-Mo-P, Ni-Mo-P-B, Ni-Mo-Si, Ni-Mo-Si-B-P, Co-Mo-P-B, Co-Mo-P-B, Co-Mo-Si-B, Co-Mo-P-Si, Co-Mo-Si-B-P, Ni-W-P-B, Ni-W-Si, Ni-W-Si-B-P, Ni-W-P-Si, Ni-W-Si-B-P, Co-W-P-B, Co-W-P-B, Co-W-Si-B-P, Ni-W-P-Si, Co-W-Si-B-P, Ni-Co-Mo-P-B, Ni-Co-Mo-Si-B, Ni-

20

30

35

45

50

[0030] Le catalyseur employé dans l'étape c) contient sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20% et de préférence au moins un halogène. Le support minéral du catalyseur employé dans l'étape c) est choisi indépendamment du support employé pour le catalyseur de l'étape a). Le plus souvent le catalyseur de l'étape c) comprend au moins un métal ou un composé de métal noble choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine.

[0031] Le support minéral du catalyseur employé dans l'étape c) est habituellement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. Ce support comprendra de préférence au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, l'iode et le brome et de préférence dans le groupe formé par le chlore et le fluor. Dans une forme avantageuse de réalisation, ce support comprendra du chlore et du fluor. La quantité d'halogène sera le plus souvent d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support. Le support le plus souvent utilisé est l'alumine. L'halogène est habituellement introduit sur le support à partir des halogénures d'acide correspondant et le platine ou le palladium à partir de solutions aqueuses de leurs sels ou composés tels que par exemple l'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine. [0032] La quantité de métal de ce catalyseur de l'étape c) sera de préférence d'environ 0,01 à 10 %, souvent d'environ 0,01 à 5% et le plus souvent d'environ 0,03 à 3 % exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini. [0033] Les figures 1 et 2 expliquent brièvement, à titre illustratif, deux modes de mise en oeuvre du procédé selon l'invention et la figure 3 illustre un procédé selon la technique antérieure. Sur ces figures, les organes similaires sont désignés par les mêmes chiffres et lettres de référence.

[0034] La charge hydrocarbonée arrivant par la ligne 1 est mélangée avec de l'hydrogène sensiblement pur arrivant par les lignes 42, 42a et 26, puis ce mélange est introduit par la ligne 6 dans le réacteur R1 après avoir échangé de la chaleur avec l'effluent du réacteur R1 dans l'échangeur EC1 et avoir été préchauffé dans le four F1. De l'hydrogène arrivant par les lignes 42 et 42a est introduit dans le réacteur R1 par la ligne 27 en tant que gaz de refroidissement (quench). L'effluent sortant du réacteur R1 est envoyé après échange de chaleur dans l'échangeur EC1 avec la charge hydrocarbonée par la ligne 7 dans l'extracteur S1 (dénommé par les hommes du métier par le terme anglo-saxon de stripper) dans lequel il est purifié par une partie de l'hydrogène d'appoint arrivant par les lignes 2 et 4. L'hydrogène sensiblement pur de recyclage est également introduit dans l'extracteur S1 par les lignes 42 et 25. L'effluent gazeux sortant de l'extracteur S1 par la ligne 28 échange de la chaleur dans l'échangeur EC4 situé sur la ligne 5 avec un mélange d'hydrogène recyclé par la ligne 24 et d'hydrogène d'appoint introduit par les lignes 2, 3 et 5. Ledit mélange est ensuite introduit par la ligne 9 dans le réacteur R2. La fraction liquide hydrocarbonée condensée entrant par la ligne 28 dans le ballon séparateur B1 ressort par la ligne 29 et est renvoyée à l'aide de la pompe P1 par la ligne 30 en partie dans l'extracteur S1 et éventuellement par la ligne 36 à travers la vanne V36 et la ligne 6 en partie dans le réacteur R1. La fraction liquide sortant de l'extracteur S1 traverse la vanne V1 de régulation de niveau, puis est envoyée par les lignes 8 et 9, après mélange à de l'hydrogène arrivant par la ligne 5, avoir échangée de la chaleur dans l'échangeur EC2 avec l'effluent sortant du réacteur R2 par la ligne 10 et après avoir été réchauffée dans le four F2 rentre dans le réacteur R2. Si la pression du fluide sortant de l'extracteur S1 par la ligne 8 est inférieure à celle régnant dans

le réacteur R2 on utilisera une pompe permettant d'ajuster cette pression à un niveau au moins égal à celui de la pression régnant dans le réacteur R2. De l'hydrogène arrivant par les lignes 22, 22a, 22b et 23 est introduit dans le réacteur R2 en tant que gaz de refroidissement (quench). L'effluent gazeux sortant du ballon séparateur B1 par la ligne 11 traverse la vanne de régulation de pression V2 puis est mélangé à l'effluent du réacteur R2 arrivant par la ligne 10, avant d'être envoyé par les lignes 12 et 14 après mélange avec de l'eau de lavage arrivant par la ligne 13 et échange de chaleur dans l'échangeur EC3 dans un ballon séparateur B2 à partir duquel on récupère une fraction aqueuse par la ligne 15, par la ligne 16 une fraction liquide hydrocarbonée constituant l'effluent partiellement désulfuré et désaromatisé recherché et par la ligne 17 une fraction gazeuse contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré dont une partie peut éventuellement être purgée par la ligne 18 qui comporte une vanne V18 (non représentée sur les figures, permettant le réglage du débit de purge, les fuites d'hydrogène constituent la purge minimale compté sur la ligne 18) et une autre partie, ou la totalité lorsqu'il n'y a pas de purge, est envoyée par la ligne 19 dans l'absorbeur S2 d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré dans lequel une solution d'absorption est introduite par la ligne 20 et récupérée par la ligne 21. Par les lignes 22 et 22a on récupère au moins une partie l'hydrogène purifié qui peut être envoyée à travers la vanne V3 de régulation de débit dans la zone SE1 de séchage-désulfurant puis recyclée dans le réacteur R2 par les lignes 22b et 23. Une autre partie de l'hydrogène purifié récupérée par la ligne 22 est envoyée par les lignes 42 et 25 à travers la vanne V4 de régulation de débit dans l'extracteur S1 et/ou par les lignes 42, 42a, 26 et 6 dans le réacteur R1. Bien que cela ne soit pas représenté sur les figures la ligne 42a comporte habituellement une vanne V40 (non représentée sur les figures) de régulation du débit de l'hydrogène purifié que l'on envoie dans le réacteur R1. Bien que cela ne soit pas représenté sur les figures le recyclage éventuel de l'hydrogène sortant de l'adsorbeur S2 pour être envoyé dans le réacteur R2 par les lignes 22, 22a, 22b et 23 et/ou 22, 22a, 24 et 5 nécessite l'utilisation d'un compresseur pour ajuster la pression à un niveau au moins égal au niveau de pression régnant dans ce réacteur R2. Il en est de même pour l'hydrogène sortant de l'absorbeur S2 que l'on recycle éventuellement dans l'extracteur S1 et/ou dans le réacteur R1. On a donc la possibilité d'utiliser un unique compresseur permettant d'obtenir un gaz à la pression requise pour les divers recyclages envisagés. Dans ce cas ce compresseur sera situé à proximité de l'adsorbeur S2 sur la ligne 22. Il est également possible de prévoir l'utilisation de deux compresseurs l'un situé sur la ligne 22b et l'autre situé sur la ligne 42.

[0035] La figure 2 illustre le cas où seule une partie de l'effluent sortant du réacteur R2 par la ligne 10 est refroidi dans l'échangeur de chaleur EC2 une autre partie est envoyée par la ligne 31 après mélange avec la partie ayant échangé de la chaleur par la ligne 32 dans le séparateur chaud B3 à partir duquel on récupère un gaz par la ligne 34 que l'on mélange au gaz arrivant par la ligne 11 et par la ligne 33 une fraction liquide hydrocarbonée constituant une partie de l'effluent partiellement désulfuré et désaromatisé recherché que l'on mélange à la fraction hydrocarbonée sortant du ballon séparateur B2 par la ligne 16 pour obtenir l'effluent partiellement désulfuré et désaromatisé recherché que l'on récupère par la ligne 35.

[0036] La figure 3 illustrant la technique antérieure est à comparer directement au schéma de la figure 1 illustrant la présente invention dont elle diffère sur deux points essentiels. L'extracteur S1 utilisé ne comporte pas de ballon de récupération d'une fraction liquide et donc on ne réintroduit pas dans cet extracteur les hydrocarbures lourds qui sont entraînés dans le gaz sortant en tête de l'extracteur S1. Comme il n'y a pas de récupération des hydrocarbures lourds entraînés en tête de l'extracteur S1 il n'y a en conséquence pas d'introduction d'une fraction de ces hydrocarbures lourds dans le réacteur R1.

[0037] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée. Les données communes aux trois exemples sont extraites de simulations informatiques crées à partir du logiciel PGGC à partir de résultats d'unités pilotes:

Charge :		
Débit	t/h	100
Masse volumique à 15°C	kg/m3	852
teneur en soufre	% masse	1,44
teneur en azote	% masse	0,011
teneur en aromatiques	% masse	30
distillation		
5 % volume	°C	253
50 % volume	°C	306
95 % volume	°C	386

7

45

20

30

35

40

50

Composition de l'appoint :			
Hydrogène 99,9 % vol			
Méthane 0,1 % vol			

Conditions opératoires :			
	Pression absolue Température		
	MPa °C		
Sortie réacteur R1	6,4	350	
Alimentation S1		255	
Sortie réacteur R2	5,7	310	
Ballon B2	5,5	40	

Vitesse spatiale			
Réacteur R1 1 m ³ /(m ³ /h)			
Réacteur R2 2 m ³ /(m ³ /h)			

Exemple 1

[0038] Pour les débits dans les différents flux, voir le tableau récapitulatif après la description des trois exemples. Selon schéma de la figure 1, la charge arrivant par la ligne 1 est mélangée au gaz de recyclage de la ligne 26, le tout étant introduit dans le réacteur R1 par la ligne 6, sous une pression de 6.6 Mpa et une température de 330°C, après avoir été chauffé dans l'échangeur EC1 et le four F1. L'accroissement de température dans le réacteur est limité à un intervalle de 20 °C à l'aide du gaz hydrogène de refroidissement (quench) arrivant par la ligne 27. L'effluent du réacteur R1 est envoyé par la ligne 7, après refroidissement dans l'échangeur EC1, vers le plateau de tête de l'extracteur à hydrogène (hydrogen stripper) S1. Le produit de tête de l'extracteur à hydrogène est refroidi, l'intervalle de refroidissement est de 55°C, et est envoyé par la ligne 28 dans le ballon B1. Le liquide de ce ballon est renvoyé, par les lignes 29 et 30 et la pompe P1, vers le plateau de tête de l'extracteur à hydrogène tandis que la vapeur est envoyée par la ligne 11, à travers la vanne de régulation de pression V2, vers le ballon B2 après mélange dans la ligne 12 avec l'effluent du réacteur R2. Cette vapeur de tête contient environ 2295 kg/h de produit de la coupe gazole qui ne sera pas traité dans le réacteur d'hydrogénation.

Vers le milieu de l'extracteur à hydrogène, on injecte de l'hydrogène de stripage par la ligne 25 pour extraire la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène d'appoint, par la ligne 4, dans le fond de l'extracteur pour parfaire l'extraction de l'hydrogène sulfuré dans la charge liquide que l'on envoie vers le réacteur d'hydrogénation R2 par la ligne 8.

[0039] Le débit de cette charge liquide est contrôlé par la vanne de régulation de niveau V1, puis elle est mélangée à l'hydrogène d'appoint de la ligne 3 et l'hydrogène de recyclage de la ligne 24. Ce mélange est envoyé vers le réacteur R2 à travers l'échangeur EC2 et le four F2 par la ligne 9 pour atteindre la température requise à l'entrée du réacteur. L'augmentation de température, dans le réacteur R2, est contrôlée par l'injection d'un gaz hydrogène de refroidissement (quench) par la ligne 23.

[0040] L'effluent du réacteur R2 est soutiré par la ligne 10, puis il est mélangé avec la vapeur de la tête de l'extracteur à hydrogène dans la ligne 12. Dans ce mélange, avant l'échangeur EC3, on injecte par la ligne 13 une certaine quantité d'eau de lavage pour éliminer le sulfure d'ammonium formé dans les réacteurs. Après condensation partielle dans l'échangeur EC3, les trois phases en présence sont séparées dans le ballon B2.

La phase hydrocarbures, constituant le produit du procédé, est envoyée par la ligne 16 vers un traitement ultérieur d'extraction de l'hydrogène sulfuré résiduel et d'élimination des fractions légères.

La phase aqueuse est soutirée par la ligne 15 pour être envoyée vers le traitement des eaux.

La phase vapeur sort du ballon B2 par la ligne 17 est envoyée vers un lavage aux amines S2 par la ligne 19 tandis que l'excès d'hydrogène **peut être** purgé par la ligne 18. Une partie du gaz hydrogène, purifié de l'hydrogène sulfuré par le lavage aux amines, est séparé en différents flux :

5

10

15

20

25

35

50

- recyclage vers R1, ligne 26,
- refroidissement (quench) vers R1, ligne 27,
- gaz de stripage vers S1, ligne 25,
- ⁵ [0041] Une autre partie de ce gaz est séché et désulfuré dans le réacteur SE1 et séparée en différents flux :
 - recyclage vers R2, ligne 24,
 - refroidissement vers R2, ligne 23.
- Une solution d'amine, pauvre en hydrogène sulfuré, est envoyée en tête de la colonne de lavage par la ligne 20, tandis que la solution riche en hydrogène sulfuré est envoyée par la ligne 21 vers une section de régénération d'amine.

Le produit final a les propriétés suivantes :			
Débit	t/h	98,6	
Masse volumique à 15°C	kg/m3	822	
teneur en soufre	% masse	<0,0010	
teneur en azote	% masse	<0,0010	
teneur en aromatiques	% masse	1,5	
distillation			
5 % volume	°C	240	
50 % volume	°C	294	
95 % volume	°C	376	

Exemple 2

15

20

25

30

35

45

50

55

[0042] Pour les débits dans les différents flux, voir le tableau récapitulatif après la description des trois exemples. Selon le schéma de la figure 2, la description est identique à la description correspondante de la figure 1 jusqu'à la sortie de l'effluent du réacteur R2, ligne 10, après refroidissement dans l'échangeur EC2. Cet effluent est envoyé, par la ligne 32, dans le ballon séparateur chaud B3, à une pression de 5.5 Mpa et une température de 270 °C.

[0043] La phase vapeur du ballon B3, ligne 34, est mélangée dans la ligne 12 au produit de tête de l'extracteur à hydrogène, ligne 11. Dans ce mélange, avant l'échangeur EC3, on injecte par la ligne 13 une certaine quantité d'eau de lavage pour éliminer le sulfure d'ammonium formé dans les réacteurs. Après condensation partielle dans l'échangeur EC3, les trois phases en présence sont séparées dans le ballon B2.

La phase hydrocarbures, ligne 16, est mélangée dans la ligne 35 au liquide du ballon B3, ligne 33, pour constituer le produit du procédé qui est envoyé vers un traitement ultérieur d'extraction de l'hydrogène sulfuré résiduel et d'élimination des fractions légères.

La phase aqueuse est soutirée par la ligne 15 pour être envoyée vers le traitement des eaux.

La phase vapeur sort du ballon B2 par la ligne 17 elle est traitée selon la description faite en liaison avec la figure 1 ci devant.

Le produit final a les propriétés suivantes :				
Débit	Débit t/h 98,6			
Masse volumique à 15°C	kg/m3	823		
teneur en soufre	% masse	<0,0010		
teneur en azote	% masse	<0,0010		
teneur en aromatiques	% masse	1,8		
distillation				
5 % volume	°C	240		
50 % volume	°C	294		

(suite)

Le produit final a les propriétés suivantes :			
Débit t/h 98,6			
95 % volume	°C	376	

Exemple 3

[0044] Pour les débits dans les différents flux, voir le tableau récapitulatif après la description des trois exemples. Selon le schéma de la figure 3 sans condensation des hydrocarbures lourds en tête de l'extracteur à hydrogène S1, le schéma est identique à celui de l'exemple 1, à l'exception de la récupération des condensats en tête de l'extracteur à hydrogène cette récupération n'existe pas dans l'exemple 3.

En se référant au tableau indiquant les débits dans les différents flux, on notera que, pour cet exemple, 3659 kg/h de produits lourds ne sont pas récupérés par rapport à l'exemple 1. Ces produits lourds ne peuvent pas être traités dans le réacteur R2, donc, pour obtenir la même qualité pour le produit final, le traitement dans le réacteur R2 devra être plus sévère dans l'exemple 3 que dans l'exemple 1.

Le produit final a les propriétés suivantes:			
Débit	t/h	98,6	
Masse volumique à 15°C	kg/m3	830	
Teneur en soufre	% masse	<0,0010	
Teneur en azote	% masse	<0,0010	
Teneur en aromatiques	% masse	2	
Distillation			
5 % volume	°C	240	
50 % volume	°C	294	
95 % volume	°C	376	

Débits des différents flux :					
Nom du flux	flux	exemple 1	exemple 2	exemple 3	
		kg/h	kg/h	kg/h	
Charge R1	1	100000	100000	100000	
Recyclage H2 versR1	26	3452	4281	3451	
Quench H2 vers R1	27	3380	3772	3379	
Appoint H2 vers S1	3	277	277	277	
Recyclage H2 vers S1	25	556	556	556	
Vapeur vers ballon B2	11	12355	13470	16150	
Dont lourds vers ballon B2	11	2294	2333	5953	
Fond S1 (charge R2)	8	95310	95416	91513	
Appoint H2 vers R2	3	1079	1144	1063	
Recyclage H2 vers R2	24	2239	2667	2318	
Quench H2 vers R2	23	1740	1933	1659	
Vapeur B3	34	n.a.	10345	n.a.	
Liquide B3	33	n.a.	90815	n.a.	

(suite)

Débits des différents flux :				
Nom du flux	flux	exemple 1	exemple 2	exemple 3
Alimentation B2	14	112723	23815	112704
Eau de lavage	13	1585	1585	1585
Eau acide ballon B2	15	1651	1651	1651
Hydrogène purge	18	158	185	158
Hydrocarbures ballon B2	16	99664	8652	99648
Produit	35	99664	99467	99648

15

5

10

Revendications

Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée, contenant des composés soufrés, des composés azotés et des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :

20

a) au moins une première étape dans laquelle on fait passer ladite charge et de l'hydrogène dans une zone d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant sur un support minéral au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrodésulfuration comprenant une température d'environ 260 °C à environ 450 °C et une pression d'environ 2 MPa à environ 20 MPa,

25

30

b) au moins une deuxième étape dans laquelle la charge partiellement désulfurée issu de l'étape d'hydrodésulfuration est envoyée dans une zone de stripage dans laquelle elle est purifié par stripage à contre-courant 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 350 °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 ne contenant sensiblement plus d'hydrogène sulfuré,

35

c) au moins une troisième étape dans laquelle la charge liquide issu de l'étape de stripage est, après addition d'hydrogène d'appoint sensiblement pur et d'hydrogène de recyclage, envoyé dans une zone d'hydrotraitement contenant un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble, du groupe VIII, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent partiellement désaromatisé.

40

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage contenant des hydrocarbures gazeux dans les conditions de ladite zone de stripage, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré est refroidi à une température suffisante pour former une fraction liquide d'hydrocarbures que l'on envoie au moins en partie dans la zone de stripage et une fraction gazeuse appauvrie en hydrocarbures que l'on envoie dans une zone d'élimination de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient et à partir de laquelle on récupère de l'hydrogène purifié.

45

Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'effluent liquide issu de l'étape de stripage est, après addition d'hydrogène d'appoint sensiblement pur et d'hydrogène de recyclage, envoyé dans une zone d'hydrotraitement contenant un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble, du groupe VIII après avoir été porté par échange direct de chaleur à une température d'environ 220 °C à environ 360 °C et une pression d'environ 2 MPa à environ 20 MPa la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent partiellement désaromatisé.

50

- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel une fraction de l'hydrogène d'appoint est utilisée comme gaz de stripage contenant de l'hydrogène dans l'étape b) de stripage.
- - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm d'azote et les conditions

de l'étape c) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 20 % en volume de composés aromatiques.

- 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage est refroidi par au moins un moyen de refroidissement situé à l'intérieur de la zone de stripage à proximité de la sortie dudit effluent gazeux de ladite zone de stripage.
 - **6.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'effluent gazeux formé dans l'étape de stripage est refroidi par au moins un moyen de refroidissement situé à l'extérieur de la zone de stripage et est au moins partiellement condensé, le liquide obtenu est renvoyé dans la zone de stripage.
 - 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel au moins une partie de l'hydrogène purifié obtenu à la sortie de la zone d'élimination de l'hydrogène sulfuré qu'elle contient est envoyée dans une zone de séchage-désulfurant.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel au moins une partie de l'hydrogène sensiblement pur récupéré après l'étape de stripage est recyclée dans la zone de stripage en au moins un point d'introduction situé entre le point d'introduction d'une partie du gaz contenant de l'hydrogène employé pour le stripage et le point d'introduction de l'éfluent de l'étape a) d'hydrodésulfuration dans ladite zone de stripage.
 - 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel au moins une partie de l'hydrogène sensiblement pur récupéré après l'étape de stripage est recyclée directement et/ou après mélange avec la charge dans la zone d'hydrodésulfuration de l'étape a).
- 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel au moins une partie de l'hydrogène sensiblement pur récupéré après l'étape de stripage est recyclée directement et/ou après mélange avec l'effluent liquide de la zone de stripage et avec l'hydrogène d'appoint dans la zone d'hydrotraitement de l'étape c).
- 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel le cobalt et le fer
 - 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend 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.
 - **13.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du phosphore ou au moins un composé de phosphore
- **14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 13. dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du bore ou au moins un composé de bore.
 - **15.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du silicium ou au moins un composés de silicium.
 - **16.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 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 et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux
- 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel le support du catalyseur de l'étape c) comprend au moins un halogène de préférence choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.
 - **18.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend au moins un métal ou un composé de métal noble choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine.
 - **19.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel au moins une partie de la fraction liquide d'hydrocarbures obtenue par refroidissement de l'effluent gazeux issu de la zone de stripage est envoyée en mélange avec la charge hydrocarbonée dans l'étape a) d'hydrodésulfuration.

5

10

20

25

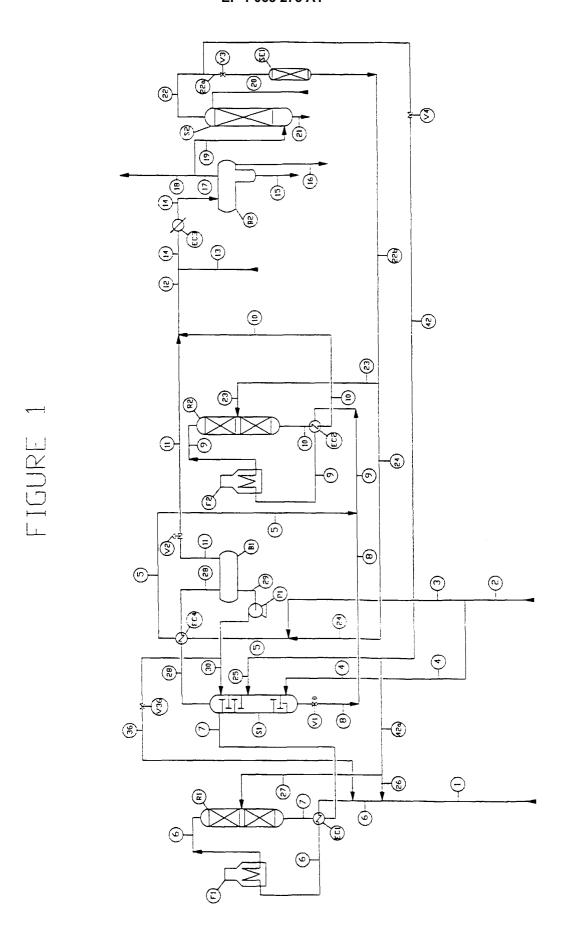
30

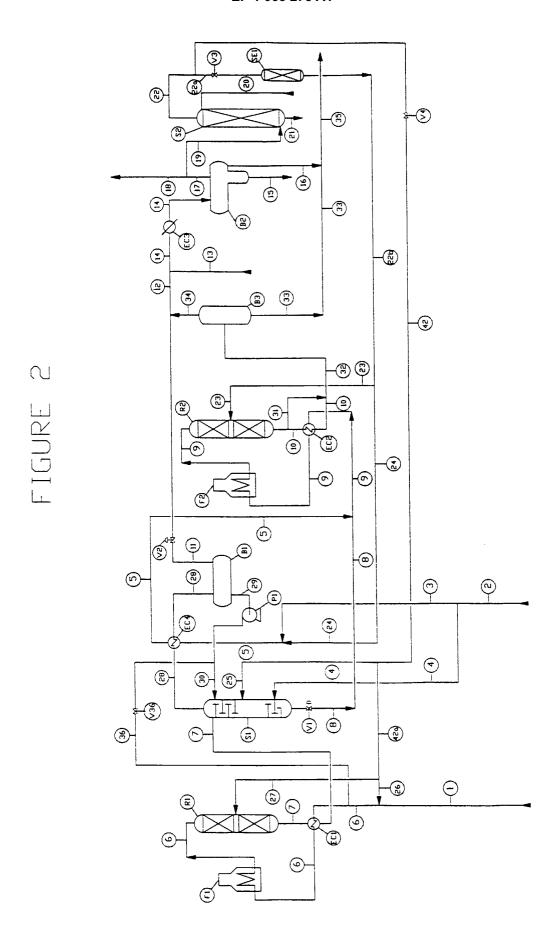
35

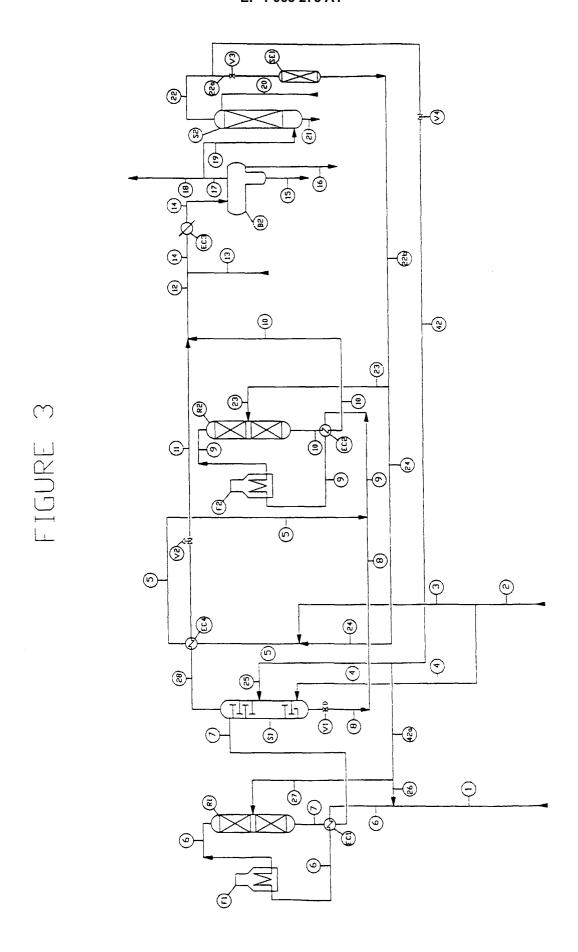
45

20. Fraction hydrocarbonée partiellement désulfurée et partiellement désaromatisée obtenue selon le procédé de

	l'une quelconque des revendications 1 à 19.
5	
10	
15	
20	
25 30	
35	
40	
45	
50	
55	









Office européen RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande EP 00 40 1673

	Ottobio di documento con	ES COMME PERTINENT		OLACOFMENT DE LA
Catégorie	Citation du document avec des parties perti	indication, en cas de besoin, nentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	US 5 114 562 A (HAU 19 mai 1992 (1992-0 * le document en er	5-19)	1-20	C10G65/08 C10G49/00
D,A	US 5 110 444 A (HAU 5 mai 1992 (1992-05 * le document en en	-05)	1-20	
Α	EP 0 849 350 A (INS 24 juin 1998 (1998- * revendications 1-	T FRANCAIS DU PETROL 06-24) 13 * 	1-20	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Le pre	ésent rapport a été établi pour to	utes les revendications		
	ieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
	LA HAYE	27 septembre 2	2000 Mic	hiels, P
X : parti Y : parti autre A : arriè	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITE iculièrement pertinent à lui seul iculièrement pertinent en combinaisor e document de la même catégorie ere-plan technologique lgation non-écrite	S T: théorie ou p E: document o date de dép a avec un D: cité dans la L: cité pour d'a	rincipe à la base de l'i le brevet antérieur, ma ôt ou après cette date demande autres raisons	nvention is publié à la

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 1673

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5114562 A	19-05-1992	AUCUN	
US 5110444 A	05-05-1992	AUCUN	
EP 0849350 A	24-06-1998	FR 2757532 A BR 9706404 A JP 10183144 A US 6042716 A	26-06-1998 08-06-1999 14-07-1998 28-03-2000

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

EPO FORM P0460