



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 217 061 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
26.06.2002 Bulletin 2002/26

(51) Int Cl.7: **C10G 45/46, C10G 65/08**

(21) Numéro de dépôt: **01403141.3**

(22) Date de dépôt: **06.12.2001**

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

(30) Priorité: **20.12.2000 FR 0016824**

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

(72) Inventeurs:
• **Vuillemot, Daniel**
69230 Saint Genis Laval (FR)
• **Carpot, Laurence**
69390 Vernaison (FR)
• **Chapus, Thierry**
69001 Lyon (FR)
• **Rocher, Philippe**
69720 Saint Bonnet de Mure (FR)
• **Morel, Frédéric**
69340 Francheville (FR)

(54) **Procédé de traitement d'une charge Hydrocarbonée comprenant une étape d'hydrotraitement en lit fixe à contre-courant**

(57) Procédé permettant de limiter les pertes de charge lors d'un processus catalytique d'hydrotraitement dans un réacteur à lit fixe. La charge liquide et le réactif gazeux sont injectés dans le réacteur de part et d'autre du lit et circulent à contre-courant. La limitation

des pertes de charge est obtenue par le mélange homogène au sein du lit de particules solides catalytiques et/ou inertes de diamètre moyen différents.

EP 1 217 061 A1

Description

[0001] La présente invention concerne l'hydrotraitement (HDT) de fractions hydrocarbonées 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 et le kérosène. Dans ce domaine, l'invention trouve plus particulièrement son application lors des procédés 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. L'invention peut également être appliquée à l'hydrotraitement de produits plus lourds, seul ou en mélange avec des diluants, par exemple de fractions d'hydrocarbures issues des distillations atmosphérique ou sous vide dans le cadre des opérations d'hydrodémétallation (HDM), d'hydrodésulfuration (HDS) ou d'hydrodéazotation (HDN).

[0002] Le présent procédé peut ainsi être mis en oeuvre tant pour améliorer les caractéristiques des produits finis en terme de spécifications requises pour atteindre la qualité des produits et les normes de pollution (teneurs en soufre et en composés aromatiques en particulier) que pour préparer les charges pour des unités de transformation ou de conversion de la raffinerie (viscoréduction, cokéfaction ou craquage catalytique pour un distillat sous vide, isomérisation ou reformage pour un naphtha par exemple) utilisant des catalyseurs sensibles aux impuretés (par exemple soufre pour les catalyseurs métalliques, azote pour les catalyseurs acides et métaux d'une manière générale).

[0003] Ainsi, dans le cadre de la désulfuration et de la désaromatisation des coupes gazole, la législation actuelle de la majorité des pays industrialisés impose que le carburant utilisable dans lesdits moteurs contienne 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.

[0004] 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 51, mais il est prévisible que dans un futur proche cet indice minimum soit d'au moins 53 (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.

[0005] 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 fabricant.

[0006] D'un autre côté, les coupes lourdes résiduelles d'une distillation atmosphérique ou sous vide contiennent au sein des asphaltènes des composés organométalliques dans lesquels on trouve des métaux (nickel, vanadium, etc.) poisons des catalyseurs mise en oeuvre dans le cadre de la conversion catalytique de coupes d'hydrocarbures issues de la distillation sous vide. Si dans le cas de la teneur en métaux aucune norme n'est imposée dans les carburants automobiles (mise à part la teneur en plomb dans les essences), l'élimination des métaux par hydrotraitement s'avère donc cependant une nécessité.

[0007] D'une manière générale, il est donc nécessaire de mettre au point des procédés fiables et efficaces permettant la réduction des teneurs aussi bien en aromatiques, en soufre et en azote qu'en métaux. Le procédé selon la présente invention concerne dans un cadre plus général tout procédé dans lequel un lit fixe est utilisé dans un réacteur lors d'un processus catalytique et dans lequel une charge liquide et un réactif gazeux sont injectés dans le réacteur de part et d'autre du lit et circulent à contre-courant dans ledit lit. De manière plus particulière, le procédé trouve son application dans le domaine de l'hydrotraitement des coupes pétrolières. Les inconvénients et avantages des différents procédés connus de l'art antérieur dans ce domaine et les solutions techniques proposées ont été décrites récemment par S.T. Sie (Fuel Processing Technology, 61, 149-171(1999)).

[0008] La principale contrainte liée à ce type de dispositif (lit fixe et contre courant des fluides réactifs) est l'existence possible d'un phénomène d'engorgement limitant le débit possible de chacune des phases pouvant traverser le lit catalytique. Le risque est ainsi pour les fortes pressions de gaz nécessaires le plus souvent aux hydrotraitements l'entraînement de la phase liquide par la phase gazeuse circulant à contre courant. De manière à limiter lesdits risques d'engorgement, un écoulement à contre courant ne peut donc être raisonnablement envisagé que si on minimise les pertes de charges au sein du lit catalytique. Il est connu qu'un catalyseur de petite taille entraîne une forte perte de

charge. De manière à augmenter la gamme des débits possibles, l'accroissement des dimensions classiques des particules de catalyseur supportés généralement adoptées pour les lits fixes (0,5 à 10 mm) semble à priori nécessaire. Cependant, une taille plus importante des grains de catalyseur entraîne une diminution de l'activité catalytique au sein du lit réactionnel en raison d'une diffusion intraparticulaire limitée de la charge dans les particules de grande taille.

[0009] L'objet de la présente invention est un procédé permettant de limiter les pertes de charge liées à l'utilisation dans un réacteur à lit fixe d'une circulation des fluides à contre courant lors d'un processus catalytique d'hydrotraitement tout en conservant une activité catalytique acceptable au sein du mélange de particules utilisées.

[0010] Selon l'invention, il a été également trouvé qu'il était possible de limiter en les dissociant les problèmes d'hydrodynamique liés aux pertes de charges au sein du lit catalytique (phénomène d'engorgement) et les problèmes de cinétique de la réaction chimique (taille et activité du catalyseur).

[0011] Autrement dit, l'un des objets de l'invention est de conserver une activité catalytique raisonnable au sein du lit tout en minimisant les pertes de charges.

[0012] A titre d'exemple et dans un cadre non limitatif, il a été choisi dans la suite de la description de la présente invention l'exemple des procédés d'hydrotraitement 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 (cokéfaction, viscoréduction, hydroconversion de résidu etc.) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane et la stabilité thermique que les teneurs en aromatiques, en oléfines, en soufre et en azote.

[0013] De manière classique, le schéma de procédé d'une unité d'hydrosourage est relativement simple. La charge est d'abord mélangée au gaz riche en hydrogène puis portée à la température de réaction (par des échangeurs de chaleur puis par un four). Elle passe ensuite dans un réacteur ou est effectué l'hydrotraitement. A la sortie du réacteur le mélange obtenu permet d'obtenir après séparation :

- un gaz riche en H₂S, en azote et en impuretés,
- des produits légers qui résultent de la décomposition des impuretés, l'élimination de l'azote et du soufre conduisant en effet à la destruction de nombreuses molécules et à la production de fractions plus légères,
- un produit hydrosouré de même volatilité que la charge mais aux caractéristiques améliorées.

Un tel procédé impose cependant, pour obtenir des taux de soufre résiduel de l'ordre de 5 ppm en poids et un taux de diaromatiques inférieure à 2% en poids, des conditions opératoires contraignantes :

- la température de réaction doit être suffisante pour permettre l'activation de la réaction. Cependant l'augmentation de la température réactionnelle est limitée par la formation de coke. Elle est comprise généralement entre 340 et 370°C.
- La pression d'hydrogène doit être élevée (de l'ordre de 60 bars à 350° C pour une HDS de gazole et plus de 80 bars pour une HDA de gazole à la même température) pour déplacer les réactions dans le sens favorable, minimiser les réactions parasites radicalaires (conduisant par exemple à un craquage thermique et/ou à des polymérisation et condensation d'aromatiques polynucléaires) et le dépôt de coke à la surface du catalyseur qui en diminue la durée de vie. En général, la pression d'hydrogène sera d'autant plus élevée que la coupe est lourde.

[0014] Pour lutter contre ces inconvénients, il a été proposé un procédé d'hydrotraitement en au moins deux étapes successives c'est à dire en associant dans un dispositif deux réacteurs fonctionnant suivant des conditions opératoires différentes et avec des catalyseurs différents :

- un premier réacteur permettant une hydrodésulfuration (HDS), ledit hydrotraitement conduisant à l'obtention d'un effluent débarrassé de la majeure partie de ses composantes sulfurées.
- un deuxième réacteur correspondant plus spécifiquement à une zone d'hydrodésaromatation (HDA) dans laquelle le catalyseur utilisé comprend généralement un métal noble ou un composé de métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

[0015] Une zone intermédiaire de strippage placée entre les deux réacteurs permet l'évacuation des composés les plus légers issus de la réaction d'hydrodésulfuration (H₂S, NH₃, etc.).

L'un des avantages d'un procédé en deux étapes (avec désulfuration au moins partielle de la charge au cours de la première étape) réside ainsi dans la possibilité d'utiliser dans le deuxième réacteur un catalyseur plus spécifiquement dédié à l'hydrogénation des noyaux aromatiques (dont la réactivité est la plus faible) sans problème de désactivation de celui-ci par l'H₂S. Cette technologie est par exemple décrite dans le brevet US 5,114,562.

[0016] Il est courant d'utiliser des procédés à lit fixe pour l'hydrotraitement des hydrocarbures. Le plus souvent les phases gaz et liquide sont en écoulement co-courant descendant le long du réacteur et à travers le lit catalytique. On citera par exemple les brevets US 5,292,428 et US 5,741,414 où une telle technologie est appliquée. Si une telle

disposition semble à priori la plus facile à mettre en application, elle pose cependant plusieurs difficultés : L'écoulement des fluides doit se rapprocher d'un écoulement de type piston, c'est à dire que les phases gazeuses et liquides s'écoulent avec des vitesses linéaires identiques le long de l'axe du réacteur. Ceci impose que les volumes catalytiques soient importants en raison des vitesses spatiales faibles et des débits élevés. Pour limiter les pertes de charges, les réacteurs ont nécessairement des diamètres les plus élevés possible et les faibles vitesses linéaires des fluides dans les réacteurs nécessite des systèmes de distribution au sein de ces mêmes réacteurs très efficaces. De plus l'exothermicité de la réaction rend difficile le contrôle de la température le long du réacteur et impose le plus souvent une stratégie de gestion des températures et l'injection d'un gaz de refroidissement encore appelé par les spécialistes de ce domaine gaz de quench directement dans le réacteur entre les lits catalytiques, le plus souvent suivie d'une redistribution des fluides réactionnels. Enfin, durant le fonctionnement du réacteur, il est connu qu'un écoulement co-courant des réactifs entraîne le dépôt de molécules de soufre ou de coke qui obstrue l'entrée des pores du catalyseur, dans la partie supérieure des lits fixes. Ces phénomènes sont responsables de la désactivation du catalyseur et d'importantes pertes de charge.

[0017] Pour éviter de tels problèmes, une circulation à contre courant au sein de réacteurs catalytiques à lit fixe entre les phases fluides a déjà été décrite dans l'art antérieur. On citera à titre d'exemple les brevets US 3,147, 210 ou US 3,788,976. Il est ainsi possible d'avoir un meilleur contrôle de la température le long du réacteur et un meilleur rendement puisque la réaction se fait de façon plus homogène au sein du lit.

[0018] Dans le cas de l'hydrogénation des aromatiques dans une coupe d'hydrocarbures contenant de petites quantités de soufre (correspondant à la deuxième étape HDA du processus précédemment décrit) l'hydrogène sulfuré formé est strippé dès son apparition. Dans un écoulement à contre-courant, l'hydrogène pur est introduit généralement à proximité de la partie inférieure du lit catalytique et y est mis immédiatement en contact avec une fraction hydrocarbonée liquide déjà débarrassée sensiblement de la majeure partie du soufre qu'elle contenait à l'entrée du réacteur. L'activité hydrogénante des cycles aromatiques est alors maximale sans risque de désactivation du catalyseur comprenant un métal noble par le sulfure d'hydrogène. De plus il est possible dans ce cas d'éliminer en phase gazeuse un produit intermédiaire et de minimiser les réactions secondaires radicalaires déjà évoquées.

[0019] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée contenant des composés soufrés, des composés azotés et des composés aromatiques comprenant au moins une étape d'hydrotraitement dans laquelle on fait circuler dans une enceinte à contre courant au moins une fraction liquide de ladite charge hydrocarbonée et de l'hydrogène à travers au moins un lit fixe de particules solides, ledit ou lesdits lits fixes de particules solides comprenant un mélange sensiblement homogène de particules solides S1 dont le diamètre moyen est d'environ 0,5 à 5 mm et de particules solides S2 dont le diamètre moyen est supérieur au diamètre moyen des particules solides S1. Selon l'invention, au moins une partie de l'une au moins desdites particules S1 ou S2 est catalytique et comporte un support minéral. De manière préférée, le diamètre moyen des particules S1 sera compris entre 0,5 et 2 mm et de manière très préférée entre 1 et 2 mm. Les particules solides S2 présenteront avantageusement un diamètre moyen d'au moins 1,1 fois celui des particules solides S1. Le diamètre moyen des particules S2 sera en général compris entre environ 1,1 et 10 fois, de manière plus préférée entre 1,5 et 5 fois et de manière très préférée entre 2 et 4 fois le diamètre moyen des particules solides S1.

Par diamètre moyen d il est entendu au sens de la présente description un diamètre défini tel que :

$$d = \frac{6(V_{\text{total}})}{S_{\text{ext}}},$$

où

V_{total} est le volume total des particules composant un échantillon moyen,

S_{ext} est la surface extérieure totale des particules dudit échantillon (P. Trambouze et al, *Chemical reactors*, Editions Technip, pages 334-337 (1988)).

[0020] Selon un mode de réalisation, au moins une partie et de préférence toutes les particules S1 sont catalytiques et au moins une partie et de préférence toutes les particules S2 sont inertes. Par au moins une partie des particules (inertes ou catalytiques) il est entendu au moins 20%, de préférence au moins 50% et de manière très préférée au moins 80% des particules.

En général, le rapport du volume occupé dans le lit par lesdites particules solides catalytiques sur le volume occupé dans le lit par lesdites particules solides inertes est compris entre environ 0,1 et 5, de préférence entre 0,3 et 2.

En général, les particules solides S1 ont une forme géométrique différente de celle des particules solides S2. Les particules solides inertes peuvent être sous forme de billes et/ou d'anneaux et/ou de selles. Par exemple, les particules solides inertes peuvent être des solides dont la forme est en anneau et/ou en selle et comprise dans le groupe constitué

par les anneaux de Raschig, les anneaux de Lessing, les anneaux de Pall et Hy-Pak, les anneaux spiralés, les selles de Berl, les selles Intalox. Les particules solides catalytiques sont avantageusement sous forme d'extrudés et/ou de billes et/ou de pastilles.

Selon une forme particulière et avantageuse de mise en oeuvre du procédé de l'invention, les particules solides catalytiques seront sous forme d'extrudés et les particules solides inertes seront sous forme de billes.

[0021] Selon un mode de réalisation de l'invention, lesdites particules solides catalytiques comprennent au moins en partie un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal ou un composé de métal du groupe VIB de préférence choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal non noble ou un composé de métal non noble du groupe VIII de préférence choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.

Selon un autre mode possible de réalisation, lesdites particules solides catalytiques comprennent au moins en partie un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal noble ou un composé de métal noble du groupe VIII, avantageusement au moins un métal ou un composé de métal noble choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine, seuls ou en mélange.

En général, le support dudit catalyseur est 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.

[0022] Lorsque le catalyseur d'hydrotraitement comprend au moins un métal noble ou un composé de métal noble du groupe VIII le support dudit catalyseur peut comprendre également au moins un halogène de préférence choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.

En général, les particules solides selon le présent procédé comprennent au moins un composé 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.

L'invention concerne également un procédé de traitement 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 hydrocarbonée et de l'hydrogène à contre-courant descendant 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 non noble du groupe VIII de ladite classification périodique, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrodésulfuration au moins partielle comprenant une température d'environ 150 °C à environ 450 °C et une pression d'environ 1 MPa à environ 20 MPa,

b) au moins une deuxième étape dans laquelle la charge hydrocarbonée partiellement désulfurée issu de l'étape a) d'hydrodésulfuration est envoyée dans une zone de stripage dans laquelle elle est purifiée par stripage à contre-courant par au moins un gaz contenant de l'hydrogène à une température d'environ 100 °C à environ 400 °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 hydrocarbonée liquide appauvrie en composés soufrés,

c) au moins une troisième étape dans laquelle la charge hydrocarbonée liquide appauvrie en composés soufrés issue de l'étape b) de stripage est envoyée dans une zone d'hydrotraitement catalytique dans laquelle on fait circuler à contre-courant ladite charge hydrocarbonée liquide et de l'hydrogène selon un procédé utilisant un lit fixe de particules solides comprenant un mélange sensiblement homogène de particules solides catalytiques et de particules solides inertes selon tous les variantes, préférences et modes différents de réalisation précédemment décrits, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent liquide contenant moins de composés soufrés, azotés et aromatiques que la charge hydrocarbonée liquide issue de l'étape b).

[0023] Il est bien sur entendu que tout dispositif supplémentaire de perfection connu de l'art antérieur peut être inclus dans le cadre de la présente invention sans en sortir, par exemple de stripage supplémentaire et/ou de recyclage des gaz comprenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré issu de l'une quelconque des trois étapes précédentes.

Par exemple, 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 peut être avantageusement 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.

[0024] En général 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.

[0025] Plus particulièrement, le catalyseur de l'étape a) comprend avantageusement 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. En général, 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. Sans sortir du cadre de l'invention, lesdites particules solides seront chargées dans ladite enceinte selon toute technique connue de l'homme du métier à l'aide d'un moyen permettant d'obtenir au sein de l'enceinte un mélange dense et homogène des particules solides. Par exemple l'un quelconque des dispositifs décrits dans les brevets FR 2,721,900, EP-B1-482,991 ou EP-B1-470,142 du demandeur ou un des dispositifs divulgués dans les brevets GB 2,168,330, US

4,443,707 ou EP-B1-769,462, pourra être utilisé. **[0026]** 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 de la cokéfaction ou de la viscoréduction 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 sévériées 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.

[0027] Pour obtenir de tels résultats les conditions de l'étape a) comprennent une température d'environ 260 °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 100 °C à environ 400 °C, une pression totale d'environ 3 MPa à environ 15 MPa.

[0028] 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 non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini habituellement d'environ 0,1 à 30%. Souvent le catalyseur utilisé contiendra en outre 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 %. Dans une forme particulière de l'invention le catalyseur 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 0,001 à 10 %. Dans une autre forme de l'invention le catalyseur comprendra du silicium ou au moins un composé du silicium de préférence en une quantité exprimée en poids de silice par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 10 %. 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 %.

[0029] 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 FR-A-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).

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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. 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. Les proportions en poids de bore, silicium et phosphore par rapport au support seront les mêmes que celles déjà énoncées. 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, Ni-Mo-P-Si, Ni-Mo-Si-B-P, Co-Mo-P, Co-Mo-P-B, Co-Mo-Si, Co-Mo-Si-B, Co-Mo-P-Si, Co-Mo-Si-B-P, Ni-W-P, Ni-W-P-B, Ni-W-Si, Ni-W-Si-B, Ni-W-P-Si, Ni-W-Si-B-P, Co-W-P, Co-W-P-B, Co-W-Si, Co-W-Si-B, Co-W-P-Si, Co-W-Si-B-P, Ni-Co-Mo-P, Ni-Co-Mo-P-B, Ni-Co-Mo-Si, Ni-Co-Mo-Si-B, Ni-Co-Mo-Si-P, Ni-Co-Mo-P-B-Si.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants qui illustrent l'invention sans en limiter la portée :

Exemple 1 (comparatif)

[0037] On dispose d'une coupe gazole issue d'un mélange d'un gazole de distillation directe (GOSR) et d'un gazole de craquage catalytique (LCO). Le mélange est désulfuré sur une unité conventionnelle de désulfuration puis strippé dans une première étape.

Plus précisément, on dispose dans un réacteur de 1 litre (l) un catalyseur commercialisé par la société Procatalyse sous la référence HR 448 et contenant du nickel et du molybdène. Après activation du catalyseur par sulfuration, l'unité est maintenue sous une pression de 5 MPa et à une température de 340°C. La charge de gazole est injectée avec une VVH de 1,5 h⁻¹. Une quantité d'hydrogène correspondant à un rapport H₂/Charge de 400/l est injectée, le mélange charge et hydrogène traversant le lit catalytique en écoulement ascendant. Dans ces conditions, la teneur en soufre est ramenée à 50 ppm.

Les composants les plus volatils de la coupe gazole ainsi obtenue sont ensuite éliminés par stripage à contre courant par de l'hydrogène sous la pression atmosphérique (environ 0,1 Mpa) et à une température de 80°C.

Les caractéristiques de la coupe gazole avant et après cette première étape de désulfuration et de stripage sont reportées sur le tableau 1 respectivement colonnes 1 et 2.

[0038] Dans une deuxième étape, la coupe gazole ainsi obtenue est ensuite utilisée comme charge d'une unité dans laquelle est disposée 1 litre de catalyseur commercialisé par la société Procatalyse sous la référence LD402 et contenant 0,6% en poids de platine sur un support d'alumine.

Cette 2^{ème} étape est réalisée avec écoulement en co-courant ascendant des fluides. L'hydrogène est injecté en co-courant avec la charge et n'est pas recyclé.

Le catalyseur se présente sous la forme d'extrudés de diamètre 1,2 mm et de longueur 4 mm. Le diamètre moyen calculé selon la formule précédemment décrite est de 1,5 mm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- VVH (vitesse volumique horaire par rapport au volume de catalyseur)=2 h⁻¹
- Pression totale=5 MPa
- Débit H₂ = 400 litres H₂ / litre de charge

- Température = 300 °C

[0039] On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en poly-aromatiques inférieure à 1 %). Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau 1, colonne 3. Une détermination de la distribution des points d'ébullition par chromatographie en phase gazeuse des différentes fractions hydrocarbonées obtenues suivant la norme ASTM D2887 (distillation simulée Sim Dist) montre une diminution significative de la température des différents points de la courbe de distillation lorsque le traitement est effectué en deux étapes.

Exemple 2 (comparatif)

[0040] On utilise comme charge le gazole désulfuré et strippé issu de la première étape décrite dans l'exemple précédent et dont les caractéristiques sont reportées colonne 2 du tableau 1. La 2^{ème} étape est réalisée dans une unité pilote dans laquelle est disposée 1 litre de catalyseur commercialisé par la société Procatalyse sous la référence LD402 et fonctionnant à contre-courant des fluides à une pression de 5 Mpa et une température de 300°C. La charge de l'unité circule en écoulement descendant alors que l'hydrogène circule en écoulement ascendant dans le réacteur. Un phénomène d'engorgement est observé et la majeure partie de la charge injectée est entraînée par le courant de gaz et ne traverse pas le réacteur.

Exemple 3 (objet de l'invention)

[0041] On dispose du gazole désulfuré et strippé issu de la première étape décrite dans l'exemple 1. Comme dans l'exemple 2, la 2^{ème} étape est réalisée dans une unité pilote fonctionnant à contre-courant des fluides. La charge de l'unité circule en écoulement descendant alors que l'hydrogène circule en écoulement ascendant dans le réacteur.

Contrairement au cas précédent, le catalyseur LD402 n'est pas chargé tel quel dans l'unité, mais est dilué avec des billes d'alumine de 5 mm de diamètre (et de diamètre moyen). Le mélange est constitué en volume pour moitié de catalyseur LD402 et pour moitié de billes d'alumine. On charge dans cette unité 1 litre du mélange sensiblement homogène de catalyseur et de billes d'alumine.

[0042] Un tel remplissage du réacteur présente le double avantage de disposer d'un catalyseur de petite granulométrie (le diamètre moyen des particules catalytiques est d'environ 1,5 mm) présentant une excellente activité catalytique, et d'autre part, de réduire fortement les pertes de charge grâce à la présence de billes d'alumine de gros diamètre évitant ainsi tout problème d'engorgement dans le réacteur. Une faible quantité de produit liquide est entraînée en tête de réacteur (environ 10%); elle est remélangée au produit liquide principal recueilli en fond de réacteur pour constituer l'effluent liquide total.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- VVH (VVH par rapport au volume de catalyseur) = 6 h⁻¹
- Pression totale = 50 bar
- Débit H₂ = 400 l.H₂/l. de charge
- Température = 300 °C

[0043] On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en poly-aromatiques inférieure à 1 %) et à haut indice de cétane. Ses caractéristiques détaillées sont reportées en comparaison des effluents issus de l'exemple 1 sur le tableau 1, colonne 4.

[0044] On observe que les qualités du gazole obtenu sont similaires à celle de l'exemple précédent malgré une VVH trois fois plus forte.

	1	2	3	4
	Charge GOSR+LCO	Effluent 1ère étape	Effluent 2ème étape	Effluent 2ème étape
			<i>co-courant</i> <i>VVH = 2 h⁻¹</i>	<i>contre-courant</i> <i>VVH = 6 h⁻¹</i>
Densité 15/4	0.871	0.845	0.835	0.834
Soufre (ppm poids)	13800	50	< 5	< 5
Azote (ppm poids)	288	0.9	< 0.5	< 0.5
Sim Dist 5 % poids (°C)	207	192	186	185
Sim Dist 50 % poids (°C)	295	284	280	278
Sim Dist 95 % poids (°C)	381	376	375	375
Mono Aros (% poids)	21.0	30.4	12.5	11.5
Polyaros (%poids)	21.8	2.7	0.8	0.8
Total aromatiques (%poids)	42.8	33.1	13.3	12.3
Indice de cétane		51	54	55

Tableau 1

[0045] Sans sortir du cadre de l'invention le présent procédé peut être appliqué à la désulfuration, déazotation et désaromatisation des coupes gazoles, des coupes kérosènes, des distillats sous vide d'une unité de raffinage ou des huiles blanches.

Revendications

- Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée contenant des composés soufrés, des composés azotés et des composés aromatiques comprenant au moins une étape d'hydrotraitement dans laquelle on fait circuler dans une enceinte à contre courant au moins une fraction liquide de ladite charge hydrocarbonée et de l'hydrogène à travers au moins un lit fixe de particules solides, **caractérisé en ce que** ledit ou lesdits lits fixes de particules solides comprennent un mélange sensiblement homogène de particules solides S1 dont le diamètre moyen est d'environ 0,5 à 5 mm et de particules solides S2 dont le diamètre moyen est supérieur au diamètre moyen des particules solides S1, **en ce qu'**au moins une partie de l'une au moins desdites particules S1 ou S2 soit catalytique et comporte un support minéral.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins une partie des particules solides S1 sont catalytiques et comporte un support minéral et au moins une partie des particules solides S2 sont inertes et contiennent au moins un composé minéral.
- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le rapport du volume occupé dans le lit par lesdites particules solides catalytiques sur le volume occupé dans le lit par lesdites particules solides inertes est d'environ 0,1 à 5, de préférence entre 0,3 et 2.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les particules solides S1 ont une forme géométrique différente de celles des particules solides S2.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les particules solides catalytiques sont sous forme d'extrudés et/ou de billes et/ou de pastilles.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 dans lequel les particules solides inertes sont sous forme de billes et/ou d'anneaux et/ou de selles.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel les particules solides catalytiques sont sous forme d'extrudés et les particules solides inertes sont sous forme de billes.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel lesdites particules solides catalytiques comprennent au moins en partie un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal ou un composé de métal du groupe VIB choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal non noble ou un composé de métal non noble du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel lesdites particules solides catalytiques comprennent au moins en partie un catalyseur d'hydrotraitement comprenant sur un support minéral au moins un métal noble ou un composé de métal noble du groupe VIII.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le support dudit catalyseur d'hydrotraitement est 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.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le support du catalyseur d'hydrotraitement comprend au moins un halogène de préférence choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.
- 35 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 et 9 à 11 dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement comprend au moins un métal ou un composé de métal noble choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine.
13. Procédé selon l'une des revendications 2 à 12 dans lequel les particules solides inertes comprennent au moins un composé minéral 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.
- 40 14. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée contenant des composés soufrés, des composés azotés et des composés aromatiques comprenant les étapes suivantes :
 - 45 a) au moins une première étape dans laquelle on fait passer ladite charge hydrocarbonée et de l'hydrogène à co-courant descendant 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 non noble du groupe VIII de ladite classification périodique, la dite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrodésulfuration au moins partielle comprenant une température d'environ 150 °C à environ 450 °C et une pression d'environ 1 MPa à environ 20 MPa,
 - 50 b) au moins une deuxième étape dans laquelle la charge hydrocarbonée partiellement désulfurée issu de l'étape a) d'hydrodésulfuration est envoyée dans une zone de stripage dans laquelle elle est purifiée par stripage à contre-courant par au moins un gaz contenant de l'hydrogène à une température d'environ 100 °C à environ 400 °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 hydrocarbonée liquide appauvrie en composés soufrés,
 - 55 c) au moins une troisième étape dans laquelle la charge hydrocarbonée liquide appauvrie en composés soufrés issue de l'étape b) de stripage est envoyée dans une zone d'hydrotraitement catalytique dans laquelle on fait circuler à contre-courant ladite charge hydrocarbonée liquide et de l'hydrogène selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13, ladite zone étant maintenue dans des conditions d'hydrotraitement permettant d'obtenir un effluent liquide contenant moins de composés soufrés, azotés et aromatiques que la charge hydrocarbonée liquide issue de l'étape b).

EP 1 217 061 A1

15. Procédé selon la revendication 14 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.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15 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.

17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16 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.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel lesdites particules solides sont chargées dans ladite enceinte à l'aide d'un moyen permettant d'obtenir au sein de l'enceinte un mélange dense et homogène des particules solides.

19. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à la désulfuration, déazotation et désaromatisation des coupes gazoles.

20. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18 à la désulfuration, déazotation et désaromatisation des coupes kérosènes.

21. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18 à la désulfuration, déazotation et désaromatisation du distillat sous vide issu d'une unité de raffinage.

22. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18 à la désulfuration, déazotation et désaromatisation des huiles blanches.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 3141

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.7)
D, A	US 3 147 210 A (ROBERT HASS ET AL) 1 septembre 1964 (1964-09-01) * le document en entier *	1-22	C10G45/46 C10G65/08
A	WO 97 03150 A (MEERN BV ENGELHARD DE ; REESINK BERNARD HENDRIK (NL)) 30 janvier 1997 (1997-01-30)		
A	US 3 437 588 A (KOVACH STEPHEN M ET AL) 8 avril 1969 (1969-04-08)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G B01J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 mai 2002	Examineur De Herdt, O
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 03.92 (P04C02)

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

EP 01 40 3141

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 membres 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.

02-05-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3147210 A	01-09-1964	AUCUN	
WO 9703150 A	30-01-1997	AT 184910 T	15-10-1999
		CA 2223651 A1	30-01-1997
		DE 69604407 D1	28-10-1999
		DE 69604407 T2	11-05-2000
		DK 840772 T3	10-04-2000
		EP 0840772 A1	13-05-1998
		ES 2140106 T3	16-02-2000
		GR 3032201 T3	27-04-2000
		JP 11508939 T	03-08-1999
		WO 9703150 A1	30-01-1997
US 3437588 A	08-04-1969	AUCUN	

EPO FORM P0450

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