

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 968 668

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

10 04875

51 Int Cl^B : C 10 G 49/00 (2012.01), F 25 B 29/00, 41/00, C 09 K 5/04

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.12.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.12 Bulletin 12/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public — FR.

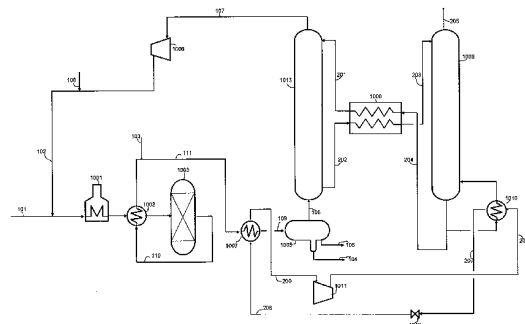
72 Inventeur(s) : GIROUDIERE FABRICE et GUILLOU
FLORENT.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCÉDE D'HYDROTRAITEMENT DE COUPES PÉTROLIÈRES INCLUANT UN CIRCUIT DE POMPE A CHALEUR.

57 La présente invention décrit un nouveau procédé
d'hydrotraitement ou d'hydrodésulfuration de coupes pétro-
lières faisant appel à un circuit de pompe à chaleur en vue
de réduire les émissions de CO₂ dudit procédé.



FR 2 968 668 - A1



DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se situe dans le domaine des procédés de raffinage et de pétrochimie faisant appel à des colonnes à distiller. Ce domaine est très vaste et, de manière préférée, la présente invention s'applique au domaine plus restreint des procédés d'hydrotraitement ou d'
5 hydrodésulfuration de coupes pétrolières.

La présente invention ne concerne pas l'aspect réactionnel ou catalytique desdits procédés mais leur aspect énergétique. Les opérations de séparation physique des constituants, telles que la distillation, sont des opérations très consommatrices d'énergie. Il faut fournir l'énergie nécessaire à la mise en ébullition du mélange pour en séparer les constituants. L'efficacité de
10 la séparation, dans le cas de composé proches dans leur nature, donc difficiles à séparer, est généralement accrue par l'augmentation du reflux de la colonne.

Cette augmentation du reflux consiste à recycler une partie plus ou moins importante de l'effluent produit en tête de colonne pour le réinjecter dans la colonne à l'état liquide. Cela se traduit par une énergie supplémentaire à fournir en fond de colonne pour rebouillir cet
15 inventaire de produit supplémentaire.

Par ailleurs, l'effluent en tête de colonne doit être condensé pour être récupéré liquide.

Cette condensation peut se faire en faisant appel à un aéroréfrigérant, c'est à dire un échangeur utilisant comme fluide de refroidissement de l'air ambiant, qui permet pour un faible coût énergétique de dissiper l'excès de chaleur dans l'atmosphère. L'inconvénient de ce type
20 d'échangeur est alors que la chaleur n'est pas valorisée. Dans d'autres cas, cette condensation par aéroréfrigérant n'est que partiellement possible du fait de la basse température demandée, puisque la température du fluide à condenser ne peut être inférieure à celle de l'air ambiant.

Dans le domaine du raffinage ou de la pétrochimie, on a souvent recours à de la vapeur comme fluide caloporteur, notamment dans les échangeurs. Dans un échangeur typique de
25 raffinerie, de la vapeur généralement surchauffée se condense et cède sa chaleur au fluide à réchauffer. Cette vapeur peut être issue d'une chaudière dédiée dans laquelle, le plus souvent, on effectue la combustion d'un hydrocarbure tel que le gaz naturel par exemple. Cette combustion produit du gaz carbonique (CO₂) qui va contribuer aux émissions de gaz à effet de serre (GES) du site sur lequel est implantée l'unité de distillation.

30

Dans le cas où l'air n'est pas suffisant pour refroidir l'effluent en tête de colonne, il est nécessaire d'avoir recours à la réfrigération par de l'eau, si l'on en dispose en quantité suffisante, ou par l'intermédiaire de groupes froids qui, moyennant une dépense énergétique

plus ou moins importante, permettent de disposer d'eau glacée. Il en résulte là aussi des émissions non négligeables de GES.

Une solution pour limiter ces émissions de GES est, selon la présente invention, d'implanter un circuit de pompe à chaleur entre le rebouilleur de la colonne à distiller et l'aéroréfrigérant

5 dont l'intérêt est double :

- d'une part refroidir le flux considéré, à des températures non atteignables par aéroréfrigération,
- d'autre part valoriser la chaleur échangée au niveau du rebouilleur de la colonne à distiller, en relevant son niveau de température.

10

Un autre domaine d'application de la présente invention est celui des échangeurs dits charge – effluent souvent utilisés pour préchauffer la charge dans divers procédés de raffinage.

Pour les procédés faisant appel à des températures relativement élevées, notamment les procédés mettant en œuvre une réaction exothermique, on a souvent recours à un échange

15 charge- effluent, la charge étant préchauffée par l'effluent chaud. Or cet échange charge – effluent est limité par le phénomène de croisement : une charge ne pourra pas être réchauffée au delà de la température à laquelle est disponible l'effluent.

L'implantation d'une pompe à chaleur dans ce cas permet de dépasser cette limitation en déplaçant les niveaux de température au delà des températures de croisement.

20

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

La principale application des pompes à chaleur est le chauffage de bâtiments soit individuels soit industriels, par exemple par la fourniture de chaleur à un réseau d'eau chaude, ou le chauffage d'une serre pour la culture de végétaux. Le principe de la pompe à chaleur étant le

25 transport de calories entre deux milieux, d'un milieu "froid" vers un milieu "chaud", le fonctionnement en fourniture de froid est possible. C'est ainsi qu'une autre application des pompes à chaleur est la climatisation de bâtiments.

Dans un cas comme dans l'autre, l'effet généralement recherché par l'implantation d'une pompe à chaleur, est l'économie d'énergie et/ou le gain économique par rapport à un autre

30 mode de chauffage, une chaudière au fioul par exemple. En effet, les pompes à chaleur sont caractérisées par un coefficient de performances qui correspond à la quantité d'énergie nécessaire au transport d'une quantité d'énergie entre un milieu chaud et un milieu froid, ou

inversement. Plus l'écart de température entre les deux milieux est faible, meilleur sera la performance, et plus grande sera l'économie d'énergie.

C'est la raison pour laquelle on utilise avantageusement les pompes à chaleur dans les applications de chauffage/climatisation pour lesquelles la différence de température entre la
5 température souhaitée du bâtiment à climatiser et celle du milieu extérieur qui va fournir ou absorber les calories (nappe phréatique, atmosphère, lithosphère) est généralement faible, de l'ordre de la dizaine de degré Celsius.

Dans le cas des procédés de raffinage et de pétrochimie, et en particulier pour les applications
10 de type hydrotraitement des gasoils, la situation peut se résumer de la manière suivante:

On souhaite désulfurer par hydrotraitement une charge de gasoil initialement chaude, à environ 130 °C, dans un procédé fonctionnant pour partie à basse température. En effet, la charge doit être refroidie à environ 50 °C, mais d'un autre côté, de grandes quantités d'énergie à environ 130 °C sont nécessaires pour la régénération du solvant.

15 L'écart de température entre, d'une part, la charge refroidie et, d'autre part, la température nécessaire à la régénération du solvant, est donc d'environ 80 °C.

C'est pourquoi dans un contexte d'énergie bon marché, cette application n'est pas jugée intéressante du point de vue des performances d'une pompe à chaleur, car la fourniture de chaleur au moyen d'une chaudière classique par combustion d'hydrocarbure fossile est la
20 solution la plus simple et la plus économique, la chaleur de la charge à refroidir étant dissipée directement dans l'atmosphère par des aéroréfrigérants.

Au contraire, dans un contexte de tension énergétique, il peut s'avérer qu'une pompe à chaleur soit une solution rentable malgré un coefficient de performance peu élevé, plus particulièrement encore dans le cas où l'on s'intéresse aux émissions spécifiques de gaz à effet
25 de serre pour lesquels les pompes à chaleur offrent un bon potentiel de réduction.

La présente invention décrit précisément l'implantation d'une pompe à chaleur dans ce contexte et en montre l'intérêt énergétique.

En effet, une telle implantation permet à la fois de valoriser une quantité considérable de chaleur (qui serait selon l'art antérieur dissipée dans l'atmosphère), d'améliorer l'efficacité du
30 refroidissement tout en réduisant la surface requise au niveau de l'aéroréfrigérant, et enfin de fournir l'intégralité de la chaleur requise pour la régénération du solvant avec un bilan carbone intéressant.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES

La figure 1 représente un schéma de procédé d'hydrotraitement d'une coupe gazole selon l'art antérieur.

La figure 2 selon l'invention, représente le même schéma de procédé muni d'un circuit de pompe à chaleur qui permet d'améliorer son efficacité énergétique.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention peut se définir comme un procédé amélioré d'hydrotraitement de coupes pétrolières qui intègre une séparation hydrogène / hydrogène sulfuré au moyen d'une unité de traitement aux amines.

Plus précisément, le procédé selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement d'une coupe pétrolière associé à un procédé de traitement aux amines, permettant de séparer l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré, dans lequel le procédé d'hydrotraitement possède un échangeur (1007) permettant de refroidir l'effluent du réacteur d'hydrotraitement, et ledit procédé de traitement aux amines possède une section de régénération de ladite amine faisant appel à une colonne à distiller (1009) muni d'un rebouilleur (1010), et dans lequel ledit procédé d'hydrotraitement est caractérisé en ce qu'il incorpore un circuit de pompe à chaleur faisant appel à un fluide caloporteur circulant entre le rebouilleur (1010) et l'échangeur (1007) selon le circuit suivant:

le fluide caloporteur (208) s'évapore dans l'échangeur (1007) en extrayant les calories de l'effluent réactionnel (111) pour produire une vapeur (209) dont la température et la pression sont augmentées par le compresseur (1011), le flux vapeur haute pression et haute température (206) issue du compresseur (1011) est condensé dans le rebouilleur (1010) duquel est produit un flux liquide sous pression (207) dont la température est abaissée par détente dans la vanne (1012), le liquide résultant (208) est alors partiellement vaporisé et retourne à l'échangeur (1007) sous forme d'un mélange liquide vapeur.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La bonne compréhension de l'invention nécessite un rappel du schéma d'un hydrotraitement de coupe pétrolière selon l'art antérieur tel que représenté sur la figure 1.

Le schéma d'hydrotraitement, par exemple d'une coupe gasoil, est complété par une unité d'élimination des gaz acides par une amine, dite unité aux amines.

On dispose d'une charge (101) de gasoil à hydrotraiter. Celle charge (101) est issue de la distillation d'un pétrole brut et est additionnée avec de l'hydrogène (102).

Le mélange charge (101) et hydrogène (102) est réchauffé dans un four (1001).

Ce four (1001) permet d'élever la température à un niveau tel qu'après l'apport de chaleur supplémentaire de l'échangeur charge effluent (1002), la charge soit à la température requise pour l'hydrotraitement effectué dans le réacteur (1003).

Dans le réacteur d'hydrotraitement (1003) sous haute pression (environ 150 bars) et haute température (environ 500°C), le soufre est extrait de la charge sous forme gazeuse H₂S.

L'effluent chaud (110) issu du réacteur d'hydrotraitement (1003) est refroidi au contact de la charge par passage dans un échangeur charge effluent (1002).

L'effluent refroidi (111) est complété par un apport d'eau de lavage (103) et est encore refroidi dans l'aéroréfrigérant (1004). Il en résulte un flux à basse température (109) qui est séparé dans un ballon séparateur (1005) en trois flux :

- le produit principal (105) à savoir le gasoil désulfuré,
- un effluent liquide aqueux (104) constituée des eaux de lavage acides et,
- un effluent gazeux (106) composé d'H₂ et d'H₂S. Il subsiste dans cet effluent gazeux (106) une part importante d'hydrogène qui peut encore être valorisé par recyclage, mais cela nécessite de séparer H₂ et H₂S. Cette séparation H₂/H₂S est opérée dans un absorbeur (1007) par une solution d'amines pauvre, c'est-à-dire faiblement chargée en H₂S (201). Il en résulte un flux d'hydrogène (107) purifié qui, après recompression dans le compresseur (1006), est complété par un appoint d'hydrogène (108) pour atteindre la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrotraitement. Le rapport massique H₂/charge entre l'hydrogène et la charge à traiter au niveau du réacteur (1003) est préférentiellement compris entre 0,3 et 0,8% poids.

Le flux (102) est envoyé au contact de la charge (101).

L'effluent liquide (202) issu de l'absorbeur (1013) est constitué de l'amine chargée d'H₂S (amine riche).

La régénération de l'amine est réalisée à plus haute température que l'absorption. Cette régénération nécessite un échangeur charge – effluent (1008) permettant de réchauffer l'amine riche et de refroidir l'amine pauvre. L'amine riche réchauffée (203) est introduite dans le régénérateur (1009) dans lequel la chaleur apportée au niveau du rebouilleur (1010) permet de produire un effluent gazeux (205) constitué majoritairement d'H₂S et un effluent liquide (204) d'amine régénérée, c'est à dire appauvrie en H₂S (amine pauvre). Cet effluent chaud

(204) est renvoyé vers l'absorbeur (1013) après avoir été refroidi en cédant ses calories au flux d'amine riche (202) dans l'échangeur charge effluent (1008).

La description du schéma selon la présente invention s'appuie sur la figure 2 qui introduit le
5 circuit, appelé ci-après circuit pompe à chaleur, qui fait appel à un fluide caloporteur (206, 207, 208, 209).

Le circuit de pompe à chaleur se situe entre l'échangeur (1007) et le rebouilleur (1010) de la colonne à distiller (1009). L'échangeur (1007) remplace l'aéroréfrigérant (1004) selon le schéma de l'art antérieur.

10 Ce fluide caloporteur (209) est vapeur à la sortie de l'échangeur (1007) jusqu'à l'entrée du rebouilleur (1010), se condense au niveau du rebouilleur (1010) et devient donc liquide (207) jusqu'à l'entrée de la vanne de détente (1012). En sortie de la vanne de détente (1012) jusqu'à l'entrée de l'échangeur (1007), le fluide caloporteur (208) est à l'état liquide vapeur.

L'autre modification introduite par le circuit pompe à chaleur est le fait que l'échangeur (1004)
15 servant à refroidir l'effluent du réacteur d'hydrotraitement, qui était un aéroréfrigérant selon l'art antérieur, devient un échangeur (1007) dont le fluide de refroidissement est le fluide caloporteur du circuit pompe à chaleur à l'état liquide vapeur. A la sortie de l'échangeur (1007) le fluide caloporteur (209) est entièrement vapeur.

Le circuit de la pompe à chaleur peut être décrit de la manière suivante:

20 La chaleur est apportée au rebouilleur (1010) par la condensation du fluide caloporteur (206) qui devient liquide (207). Le liquide (207) est détendu dans la vanne de détente (1012) et ressort à l'état liquide vapeur (208). Le fluide caloporteur (208) s'évapore entièrement dans l'échangeur (1007) en extrayant les calories de l'effluent réactionnel (111) pour produire une
25 (1011).

La vapeur haute pression et haute température (206) issue du compresseur (1011) se condense dans le rebouilleur (1010).

Il en résulte un flux liquide sous pression (207) dont la température est abaissée par détente dans la vanne (1012). Le mélange liquide vapeur résultant (208) alimente donc l'échangeur
30 (1007) dans lequel il se vaporise entièrement.

Dans le cadre de la présente invention le choix du fluide caloporteur peut être formulé à partir des critères suivants:

- Pour des raisons d'économie, la pression de condensation du fluide caloporteur est choisie la plus basse possible, et préférentiellement au voisinage de 1 bar (1 bar = 10^5 Pascal).

- Plus précisément, le fluide caloporteur a, d'une part, une température d'ébullition inférieure ou égale à 60°C, et préférentiellement inférieure à 50°C pour une pression inférieure à 5 bars

5 et préférentiellement inférieure à 2 bars, et ledit fluide caloporteur a, d'autre part, une température de condensation supérieure à 120°C, et préférentiellement supérieure à 130°C, pour une pression supérieure à 1 bar.

Le fluide caloporteur alimentant le circuit pompe à chaleur est choisi dans le groupe formé par les fluides frigogènes définis par l'IUPAC, dont nous donnons ci dessous la liste

10 exhaustive : R-10, Tétrachlorométhane, R-11, Trichlorofluorométhane, R-12, Dichlorodifluorométhane, R-12B1, Bromochlorodifluorométhane, R-12B2, Dibromodifluorométhane, R-13, Chlorotrifluorométhane, R-13B1, Bromotrifluorométhane, R-14, Tétrafluorométhane, R-20, Trichlorométhane, R-21, Dichlorofluorométhane, R-22, Chlorodifluorométhane, R-22B1, Bromodifluorométhane, R-23, Trifluorométhane, R-30,

15 Dichlorométhane, R-31, Chlorofluorométhane, R-32, Difluorométhane, R-40, Chlorométhane, R-41, Fluorométhane, R-50, Méthane, R-110, Hexachloroéthane, R-111, Pentachlorofluoroéthane, R-112, 1,1,2,2-tétrachloro-1,2-difluoroéthane, R-112a, 1,1,1,2-tétrachloro-2,2-difluoroéthane, R-113, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, R-113a, 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane, R-114, 1,2-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane, R-114a, 1,1-dichloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane, R-114B2, 1,2-dibromo-1,1,2,2-tétrafluoroéthane, R-115, Chloropentafluoroéthane, R-116, Hexafluoroéthane, R-120, Pentachloroéthane, R-121, 1,1,2,2-tétrachloro-1-fluoroéthane, R-121a, 1,1,1,2-tétrachloro-2-fluoroéthane, R-122, 1,1,2-trichloro-2,2-difluoroéthane, R-122a, 1,1,2-trichloro-1,2-difluoroéthane, R-122b, 1,1,1-trichloro-2,2-difluoroéthane, R-123, 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane, R-123a, 1,2-dichloro-

25 1,1,2-trifluoroéthane, R-123b, 1,1-dichloro-1,2,2-trifluoroéthane, R-124, 1-chloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane, R-124a, 1-chloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane, R-125, Pentafluoroéthane, R-E125, Difluorométhoxytrifluorométhane, R-130, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, R-130a, 1,1,1,2-tétrachloroéthane, R-131, 1,1,2-trichloro-2-fluoroéthane, R-131a, 1,1,2-trichloro-1-fluoroéthane, R-131b, 1,1,1-trichloro-2-fluoroéthane, R-132, Dichlorodifluoroéthane,

30 R-132a, 1,1-dichloro-2,2-difluoroéthane, R-132b, 1,2-dichloro-1,1-difluoroéthane, R-132c, 1,1-dichloro-1,2-difluoroéthane, R-132bB2, 1,2-dibromo-1,1-difluoroéthane, R-133, 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthane, R-133a, 1-chloro-2,2,2-trifluoroéthane, R-133b, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, R-134, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, R-134a, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, R-E134,

Difluorométhoxydifluorométhane, R-140, 1,1,2-trichloroéthane, R-140a, 1,1,1-trichloroéthane, R-141, 1,2-dichloro-1-fluoroéthane, R-141B2, 1,2-dibromo-1-fluoroéthane, R-141a, 1,1-dichloro-2-fluoroéthane, R-141b, 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, R-142a, 1-chloro-1,2-difluoroéthane, R-142b, 1-chloro-1,1-difluoroéthane, R-143, 1,1,2-trifluoroéthane, R-143a, 1,1,1-trifluoroéthane, R-143m, Méthoxytrifluorométhane, R-E143a, Méthoxy-2,2,2-trifluoroéthane, R-150, 1,2-dichloroéthane, R-150a, 1,1-dichloroéthane, R-151, Chlorofluoroéthane, R-151a, 1-chloro-1-fluoroéthane, R-152, 1,2-difluoroéthane, R-152a, 1,1-difluoroéthane, R-160, Chloroéthane, R-161, Fluoroéthane, R-170, Éthane, R-211, 1,1,1,2,2,3,3-heptachloro-3-fluoropropane, R-212, Hexachlorodifluoropropane, R-213, 10 1,1,1,3,3-pentachloro-2,2,3-trifluoropropane, R-214, 1,2,2,3-tétrachloro-1,1,3,3-tétrafluoropropane, R-215, 1,1,1-trichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane, R-216, 1,2-dichloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane, R-216ca, 1,3-dichloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane, R-217, 1-chloro-1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropane, R-217ba, 2-chloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane, R-218, Octafluoropropane, R-221, 1,1,1,2,2,3-hexachloro-3-15 fluoropropane, R-222, Pentachlorodifluoropropane, R-222c, 1,1,1,3,3-pentachloro-2,2-difluoropropane, R-223, Tétrachlorotrifluoropropane, R-223ca, 1,1,3,3-tétrachloro-1,2,2-trifluoropropane, R-223cb, 1,1,1,3-tétrachloro-2,2,3-trifluoropropane, R-224, Trichlorotétrafluoropropane, R-224ca, 1,3,3-trichloro-1,1,2,2-tétrafluoropropane, R-224cb, 1,1,3-trichloro-1,2,2,3-tétrafluoropropane, R-224cc, 1,1,1-trichloro-2,2,3,3-20 tétrafluoropropane, R-225, dichloropentafluoropropane, R-225aa, 2,2-dichloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropane, R-225ba, 2,3-dichloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropane, R-225bb, 1,2-dichloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropane, R-225ca, 3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropane, R-225cb, 1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane, R-225cc, 1,1-dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane, R-225da, 1,2-dichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane, R-225ea, 1,3-25 dichloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropane, R-225eb, 1,1-dichloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropane, R-226, Chlorohexafluoropropane, R-226ba, 2-chloro-1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, R-226ca, 3-chloro-1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, R-226cb, 1-chloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane, R-226da, 2-chloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, R-226ea, 1-chloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane, R-227ca, 1,1,2,2,3,3,3-Heptafluoropropane, R-227ca2, 30 Trifluorométhoxy-1,1,2,2-tétrafluoroéthane, R-227ea, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane, R-227me, Trifluorométhoxy-1,2,2,2-tétrafluoroéthane, R-231, Pentachlorofluoropropane, R-232, Tétrachlorodifluoropropane, R-232ca, 1,1,3,3-tétrachloro-2,2-difluoropropane, R-232cb, 1,1,1,3-tétrachloro-2,2-difluoropropane, R-233, Trichlorotrifluoropropane, R-233ca, 1,1,3-

- trichloro-2,2,3-trifluoropropane, R-233cb, 1,1,3-trichloro-1,2,2-trifluoropropane, R-233cc, 1,1,1-trichloro-2,2,3-trifluoropropane, R-234, Dichlorotétrafluoropropane, R-234aa, 2,2-dichloro-1,1,3,3-tétrafluoropropane, R-234ab, 2,2-dichloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, R-234ba, 1,2-dichloro-1,2,3,3-tétrafluoropropane, R-234bb, 2,3-dichloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, R-234bc, 1,2-dichloro-1,1,2,3-tétrafluoropropane, R-234ca, 1,3-dichloro-1,2,2,3-tétrafluoropropane, R-234cb, 1,1-dichloro-2,2,3,3-tétrafluoropropane, R-234cc, 1,3-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoropropane, R-234cd, 1,1-dichloro-1,2,2,3-tétrafluoropropane, R-234da, 2,3-dichloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, R-234fa, 1,3-dichloro-1,1,3,3-tétrafluoropropane, R-234fb, 1,1-dichloro-1,3,3,3-tétrafluoropropane, R-235,
- 10 Chloropentafluoropropane, R-235ca, 1-chloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane, R-235cb, 3-chloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropane, R-235cc, 1-chloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane, R-235da, 2-chloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropane, R-235fa, 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane, R-236cb, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, R-236ea, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, R-236fa, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, R-236me, 2-(difluorométhoxy)-
- 15 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, R-FE-36, Hexafluoropropane, R-241, Tétrachlorofluoropropane, R-242, Trichlorodifluoropropane, R-243, Dichlorotrifluoropropane, R-243ca, 1,3-dichloro-1,2,2-trifluoropropane, R-243cb, 1,1-dichloro-2,2,3-trifluoropropane, R-243cc, 1,1-dichloro-1,2,2-trifluoropropane, R-243da, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, R-243ea, 1,3-dichloro-1,2,3-trifluoropropane, R-243ec, 1,3-dichloro-1,1,2-trifluoropropane, R-244,
- 20 Chlorotétrafluoropropane, R-244ba, 2-chloro-1,2,3,3-tétrafluoropropane, R-244bb, 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, R-244ca, 3-chloro-1,1,2,2-tétrafluoropropane, R-244cb, 1-chloro-1,2,2,3-tétrafluoropropane, R-244cc, 1-chloro-1,1,2,2-tétrafluoropropane, R-244da, 2-chloro-1,1,3,3-tétrafluoropropane, R-244db, 2-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, R-244ea, 3-chloro-1,1,2,3-tétrafluoropropane, R-244eb, 1-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, R-244ec, 1-chloro-
- 25 1,1,2,3-tétrafluoropropane, R-244fa, 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, R-244fb, 1-chloro-1,1,3,3-tétrafluoropropane, R-245ca, 1,1,2,2,3-pentafluoropropane, R-245cb, Pentafluoropropane, R-245ea, 1,1,2,3,3-pentafluoropropane, R-245eb, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, R-245fa, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, R-245mc, Méthoxypentafluoroéthane, R-245mf, Difluorométhoxy-2,2,2-trifluoroéthane, R-245qc,
- 30 Difluorométhoxy-1,1,2-trifluoroéthane, R-251, Trichlorofluoropropane, R-252, Dichlorodifluoropropane, R-252ca, 1,3-dichloro-2,2-difluoropropane, R-252cb, 1,1-dichloro-2,2-difluoropropane, R-252dc, 1,2-dichloro-1,1-difluoropropane, R-252ec, 1,1-dichloro-1,2-difluoropropane, R-253, Chlorotrifluoropropane, R-253ba, 2-chloro-1,2,3-trifluoropropane,

R-253bb, 2-chloro-1,1,2-trifluoropropane, R-253ca, 1-chloro-2,2,3-trifluoropropane, R-253cb, 1-chloro-1,2,2-trifluoropropane, R-253ea, 3-chloro-1,1,2-trifluoropropane, R-253eb, 1-chloro-1,2,3-trifluoropropane, R-253ec, 1-chloro-1,1,2-trifluoropropane, R-253fa, 3-chloro-1,3,3-trifluoropropane, R-253fb, 3-chloro-1,1,1-trifluoropropane, R-253fc, 1-chloro-1,1,3-trifluoropropane, R-254cb, 1,1,2,2-tétrafluoropropane, R-254pc, Méthoxy-1,1,2,2-tétrafluoroethane, R-261, Dichlorofluoropropane, R-261ba, 1,2-dichloro-2-fluoropropane, R-262, Chlorodifluoropropane, R-262ca, 1-chloro-2,2-difluoropropane, R-262fa, 3-chloro-1,1-difluoropropane, R-262fb, 1-chloro-1,3-difluoropropane, R-263, Trifluoropropane, R-271, Chlorofluoropropane, R-271b, 2-chloro-2-fluoropropane, R-271d, 2-chloro-1-fluoropropane, R-271fb, 1-chloro-1-fluoropropane, R-272, Difluoropropane, R-281, Fluoropropane, R-290, Propane, R-C316, Dichlorohexafluorocyclobutane, R-C317, Chloroheptafluorocyclobutane, R-C318, Octafluorocyclobutane, R-3-1-10, Décafluorobutane, R-329ccb, R-338eea, R-347ccd, R-347mcc, Méthoxyheptafluoropropane, R-347mmy, Méthoxyperfluoroisopropane, R-356mcf, R-356mffm, R-365mfc, 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, FC-72,

15 Tétradécafluorohexane, R-400, R-12/R-114 (60/40), mélange binaire R-401A, R-22/R-152a/R-124 (53/13/34), R-401B, R-22/R-152a/R-124 (61/11/28), R-401C, R-22/R-152a/R-124 (33/15/52), R-402A, R-125/R-290/R-22 (60/2/38), R-402B, R-125/R-290/R-22 (38/2/60), R-403A, R-290/R-22/R-218 (5/75/20), R-403B, R-290/R-22/R-218 (5/56/39), R-404A, R-125/R-143a/R-134a (44/52/4), R-405A, R-22/R-152a/R-142b/R-C318 (45/7/5.5/42.5), R-406A, R-22/R-600a/R-142b (55/04/41), R-407A, R-32/R-125/R-134a (20/40/40), R-407B, R-32/R-125/R-134a (10/70/20), R-407C, R-32/R-125/R-134a (23/25/52), R-407D, R-32/R-125/R-134a (15/15/70), R-407E, R-32/R-125/R-134a (25/15/60), R-408A, R-125/R-143a/R-22 (7/46/47), R-409A, R-22/R-124/R-142b (60/25/15), R-409B, R-22/R-124/R-142b (65/25/10), R-410A, R-32/R-125 (50/50), R-410B, R-32/R-125 (45/55), R-411A, R-1270/R-22/R-152a (1.5/87.5/11), R-411B, R-1270/R-22/R-152a (3/94/3), R-412A, R-22/R-218/R-142b (70/5/25), R-413A, R-218/R-134a/R-600a (9/88/3), R-414A, R-22/R-124/R-600a/R-142b (51/28.5/4.0/16.5), R-414B, R-22/R-124/R-600a/R-142b (50/39/1.5/9.5), R-415A, R-22/R-152a (82/18), R-415B, R-22/R-152a (25/75), R-416A, R-134a/R-124/R-600 (59/39.5/1.5), R-417A, R-125/R-134a/R-600 (46.6/50.0/3.4), R-418A, R-290/R-22/R-152a (1.5/96/2.5), R-419A, R-125/R-134a/R-E170 (77/19/4), R-420A, R-134a/R-142b (88/12), R-421A, R-125/R-134a (58/42), R-421B, R-125/R-134a (85/15), R-422A, R-125/R-134a/R-600a (85.1/11.5/3.4), R-422B, R-125/R-134a/R-600a (55/42/3), R-422C, R-125/R-134a/R-600a (82/15/3), R-422D, R-125/R-134a/R-600a (65.1/31.5/3.4), R-423A, R-134a/R-227ea

(52.5/47.5), R-424A, R-125/R-134a/R-600a/R-600/R-601a (50.5/47/9/1/6), R-425A, R-32/R-134a/R-227ea (18.5/69.5/12), R-426A,R-125/R-134a/R-600/R-601a (5.1/93/1.3/6), R-427A, R-32/R-125/R-143a/R-134a (15/25/10/50), R-428A, R-125/R-143a/R-290/R-600a (77.5/20/6/1.9), R-500, R-12/R-152a (73.8/26.2), R-501,R-22/R-12 (75/25), R-502, R-22/R-115 (48.8/51.2), R-503,R-23/R-13 (40.1/59.9), R-504,R-32/R-115 (48.2/51.8), R-505, R-12/R-31 (78/22), R-506, R-31/R-114 (55.1/44.9), R-507A, R-125/R-143a (50/50), R-508A, R-23/R-116 (39/61), R-508B, R-23/R-116 (46/54),R-509A, R-22/R-218 (44/56), R-600, Butane, R-600a, 2-méthylpropane, R-601, Pentane, R-601a, 2-méthylbutane, R-610, Éthoxyétane, R-611, Méthanoate de méthyle, R-630, Méthylamine, R-631, Éthylamine, R-702,Dihydrogène, R-704,Hélium, R-717, Ammoniac, R-718, Eau, R-720, Néon, R-728, Diazote, R-732, Dioxygène, R-740, Argon, R-744, Dioxyde de carbone, R-744A,Oxyde de diazote, R-764, Dioxyde de soufre, R-784, Krypton, R-1112a, 1,1-dichloro-2,2-difluoroéthylène, R-1113, Chlorotrifluoroéthylène, R-1114, Tétrafluoroéthylène, R-1120, Trichloroéthylène, R-1130, 1,2-dichloroéthylène, R-1132, 1,1-difluoroéthylène, R-1140, Chloroéthylène, R-1141, Fluoroéthylène, R-1150, Éthylène, R-1216, Hexafluoropropène, R-15 Hexafluoropropène (trimère), R-1270, Propylène.

Le fluide caloporteur est préférentiellement choisi dans le sous groupe suivant : propane, butane, pentane.

20

EXEMPLES SELON L'ART ANTERIEUR ET SELON L'INVENTION

Exemple 1: Cet exemple est selon l'état de l'art et correspond donc à la figure 1.

L'échangeur (1004) est un aéroréfrigérant où un flux d'air refroidit le flux issu de (1002).

La chaleur est apportée au rebouilleur (1010) par l'intermédiaire d'un flux de vapeur basse pression surchauffée (206') et dont il résulte un flux de condensat (207').

On traite un flux de 265 t/h de gazole (GO) sulfuré. En entrée de l'aéroréfrigérant (1004), la température est de 128 °C, en sortie, celle-ci est de 50 °C. La dissipation d'énergie dans l'aéroréfrigérant (1004) correspond à 15,85 Gcal/h, soit un débit de 1613 t/h d'air passant de 25 à 56 °C. Gcal/h est l'abréviation de giga soit 10⁹cal/h.

30 Le flux de charge correspond à un flux d'amine riche (202) de 56 t/h, soit à une charge pour le rebouilleur (1010) de 2,16 Gcal/h. Cela correspond à la condensation de 12,4 t/h de vapeur basse pression.

Exemple 2 : selon la présente invention

Cet exemple s'appuie sur la figure 2.

Le schéma de procédé selon l'invention reprend donc à l'identique la partie hydrotraitement à ceci près que l'aéroréfrigérant (1004) est remplacé par un échangeur (1007) utilisant comme
5 fluide de réfrigération le fluide caloporteur (208) du circuit pompe à chaleur à l'état liquide vapeur. Le circuit de pompe à chaleur comporte le compresseur (1011) et la vanne de détente (1012).

En ce qui concerne le rebouilleur (1010), son réchauffage n'est plus assuré par la condensation de vapeur basse pression, mais par la condensation du fluide caloporteur (206) faisant partie
10 de la boucle pompe à chaleur.

Le circuit de pompe à chaleur a les caractéristiques suivantes :

- fluide caloporteur : pentane
 - pression et température en sortie de la vanne de détente (1012) : 1,5 bar et 48 °C
 - pression et température en sortie du compresseur (1011) : 12 bar et 184 °C
 - 15 - puissance du compresseur : 790 kW (rendement 76 %)
 - puissance échangée à l'évaporateur (1007) : 1 673 kW
 - puissance échangée au condenseur (1010) : 2 464 kW
 - coefficient de performance de la pompe à chaleur : 3,12
- 20 Le circuit de pompe à chaleur au pentane permet donc de substituer intégralement le réchauffage à la vapeur du condenseur (1010), et permet en outre de réduire la consommation d'air de l'aéroréfrigérant (1004) (remplacé par l'échangeur (1007)) de 1 613 t/h à 1 198 t/h, soit une réduction de l'ordre de 26 %.

25 Le comparatif du bilan énergétique et CO₂ entre le schéma d'hydrotraitement selon la présente invention (figure 2) et le schéma de l'art antérieur (figure 1) peut s'établir selon une méthode qui consiste à considérer les émissions de CO₂ liées à la consommation de vapeur ou d'électricité.

Le tableau suivant donne des valeurs d'émissions CO₂ couramment admises pour les
30 émissions spécifiques en Europe, (MJ est l'abréviation de méga joules , soit 10⁶ joules).

Vapeur BP 5 bar	86 gCO ₂ /MJ
Électricité	127 gCO ₂ /MJ

Dans l'exemple 1 selon l'art antérieur, les émissions sont alors de 18 560 t/an de CO₂ en considérant une consommation de 12,4 t/h de vapeur pour le rebouilleur (1010) et de 0,1 MW d'électricité pour l'aéroréfrigérant (1004).

Dans l'exemple 2 selon l'invention, les émissions associées sont de 2 890 t/an de CO₂.

5 Cela correspond à la puissance électrique consommée sur 800h/an par :

- le compresseur (1011) pour 0,79 MW
- l'échangeur (1007) pour 0,07 MW

L'implantation d'un circuit de pompe à chaleur entre le condenseur (1010) et l'aéroréfrigérant (1004) conduit alors à un abattement de l'ordre de 84 % des émissions de gaz à effet de serre

10 sur ce procédé.

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé d'hydrotraitement d'une coupe pétrolière associé à un procédé de traitement aux amines, permettant de séparer l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré, dans lequel le procédé
5 d'hydrotraitement possède un échangeur (1007) permettant de refroidir l'effluent du réacteur d'hydrotraitement à une température d'environ 50°C, jouant le rôle de source froide, et dans lequel le procédé de traitement aux amines possède une section de régénération de ladite amine faisant appel à une colonne à distiller (1009) muni d'un rebouilleur (1010) fonctionnant à une température d'environ 130°C jouant le rôle de source chaude, l'écart de température
10 d'environ 80°C entre la source chaude et la source froide permettant la mise en place d'un circuit de pompe à chaleur entre ladite source froide et ladite source chaude qui permet de réduire le rejet CO₂ du procédé.
- 2) Dispositif de pompe à chaleur pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1,
15 dans lequel le circuit de pompe à chaleur fait appel à un fluide caloporteur circulant entre le rebouilleur (1010) et l'échangeur (1007) selon le circuit suivant:
le fluide caloporteur (208) s'évapore dans l'échangeur (1007) en extrayant les calories de l'effluent réactionnel (111) pour produire une vapeur (209) dont la température et la pression sont augmentées par le compresseur (1011), le flux vapeur haute pression et haute
20 température (206) issue du compresseur (1011) est condensé dans le rebouilleur (1010) duquel est produit un flux liquide sous pression (207) dont la température est abaissée par détente dans la vanne (1012), le liquide résultant (208) est alors partiellement vaporisé et retourne à l'échangeur (1007) sous forme d'un mélange liquide vapeur.
- 25 3) Procédé d'hydrotraitement d'une coupe pétrolière associé à un procédé de traitement aux amines selon la revendication 1, dans lequel le fluide caloporteur (208) a une température d'ébullition inférieure ou égale à 60°C, et préférentiellement inférieure à 50°C pour une pression inférieure à 5 bars, et préférentiellement inférieure à 2 bars.
- 30 4) Procédé d'hydrotraitement d'une coupe pétrolière associé à un procédé de traitement aux amines selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel le fluide caloporteur (208) a une température de condensation supérieure à 120°C, et préférentiellement supérieure à 130°C, pour une pression supérieure à 1 bar.

- 5) Procédé d'hydrotraitement d'une coupe pétrolière associé à un procédé de traitement aux amines selon la revendication 1, dans lequel le fluide caloporteur (208) alimentant le circuit pompe à chaleur est choisi dans le groupe formé par le propane, le butane, le pentane.

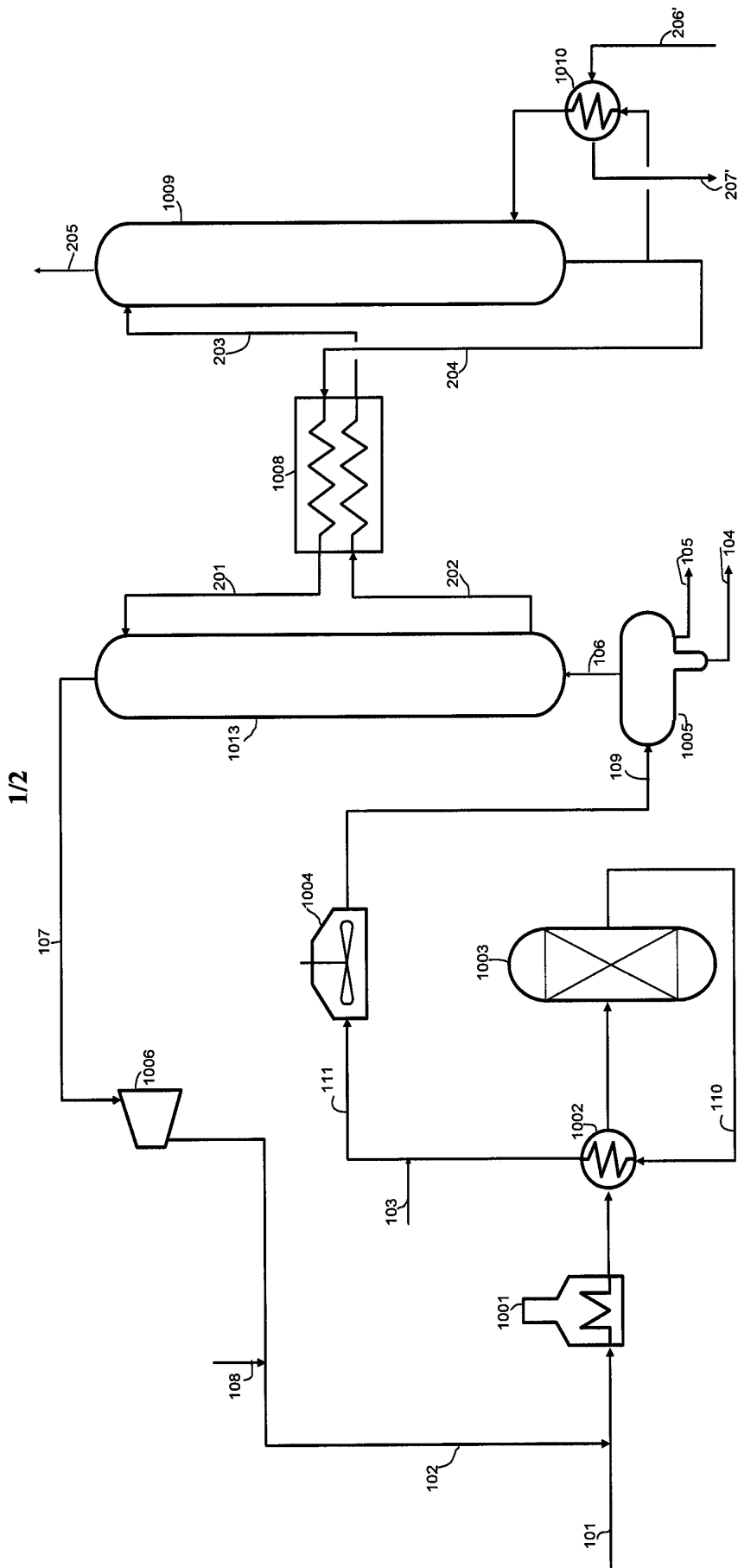


FIGURE 1

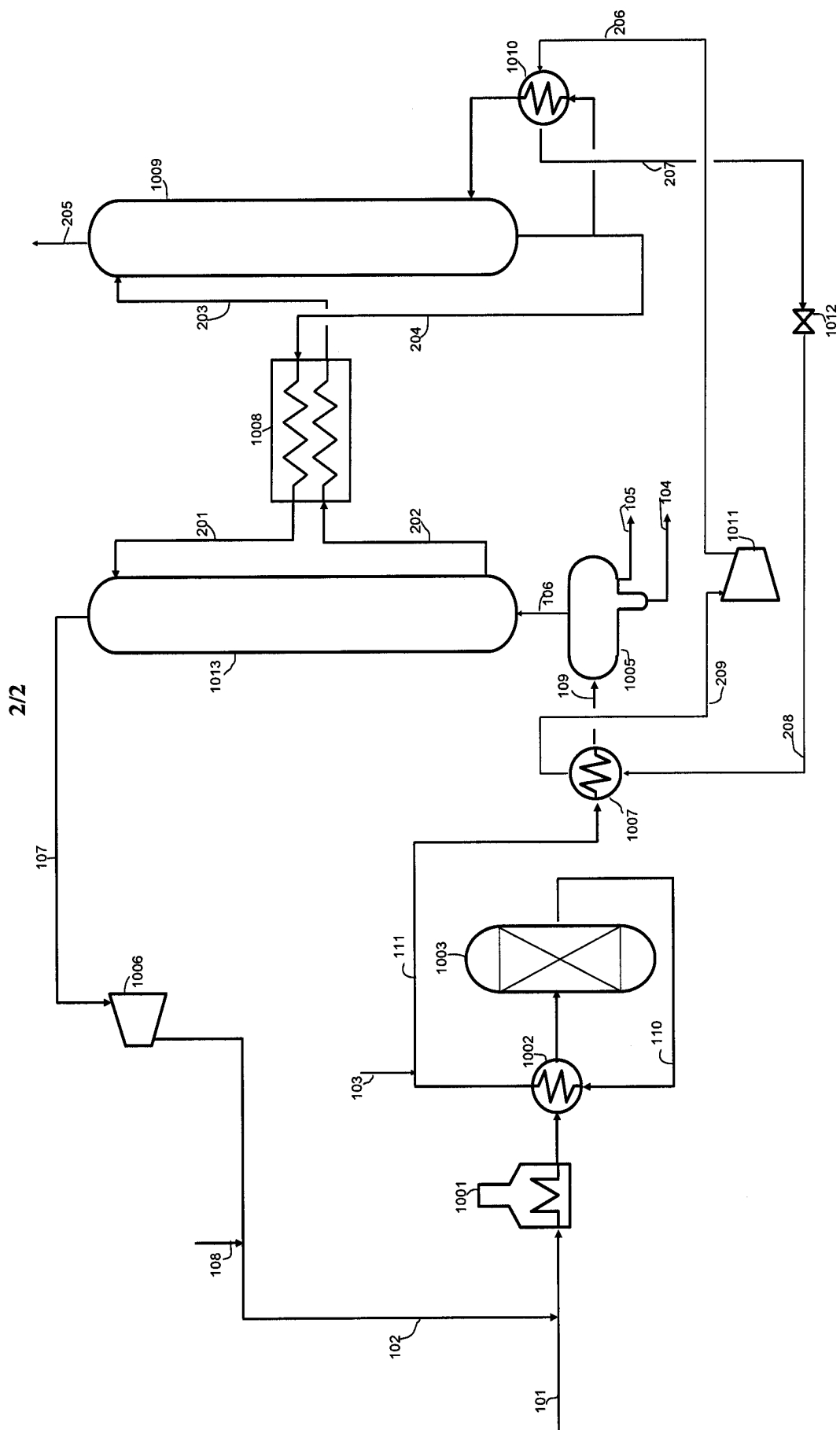


FIGURE 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 748134
FR 1004875

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2 614 066 A (CORNELL PAUL W) 14 octobre 1952 (1952-10-14) * revendication 1; figures 1,2 * -----	1,3-5	C10G49/00 F25B29/00 F25B41/00 C09K5/04
X	WO 2006/118795 A1 (FLUOR TECH CORP [US]; MAK JOHN [US]) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * revendications 1,6; figure 2 * * page 3, ligne 7-9 * * page 8, ligne 8-17 * -----	1,3-5	
X	FR 2 464 744 A1 (CEAG VERFAHRENSTECHNIK GMBH [DE]) 20 mars 1981 (1981-03-20) * revendication 1; figure 1 * * page 4, ligne 38 - page 5, ligne 30 * -----	2	
A	DIEZ E ET AL: "Economic feasibility of heat pumps in distillation to reduce energy use", APPLIED THERMAL ENGINEERING, PERGAMON, OXFORD, GB, vol. 29, no. 5-6, 1 avril 2009 (2009-04-01), pages 1216-1223, XP025897131, ISSN: 1359-4311, DOI: DOI:10.1016/J.APPLTHERMALENG.2008.06.013 [extrait le 2008-06-20] * le document en entier * -----	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2011		Harf, Julien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1004875 FA 748134**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-07-2011**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2614066	A	14-10-1952	AUCUN	

WO 2006118795	A1	09-11-2006	AU 2006242734 A1	09-11-2006
			CA 2605649 A1	09-11-2006
			CN 101208145 A	25-06-2008
			EA 200702376 A1	28-02-2008
			EP 1874435 A1	09-01-2008
			JP 2008539070 A	13-11-2008
			US 2008184887 A1	07-08-2008

FR 2464744	A1	20-03-1981	CA 1144909 A1	19-04-1983
			GB 2067917 A	05-08-1981
			GB 2134005 A	08-08-1984
			US 4336159 A	22-06-1982
