



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 441 677 A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91400204.3**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10G 55/06, C10G 53/14**

㉔ Date de dépôt : **29.01.91**

③⑩ Priorité : **30.01.90 FR 9001050**

⑦② Inventeur : **Ciais, André**  
**la Revanche, Saint Maurice sur Dargoire**  
**F-69440 Mornant (FR)**

④③ Date de publication de la demande :  
**14.08.91 Bulletin 91/33**

⑦④ Mandataire : **Bolliot, Marc**  
**SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE**  
**Division Propriété Industrielle Tour Elf**  
**F-92078 Paris la Défense Cédex 45 (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**BE DE ES GB IT NL**

⑦① Demandeur : **ELF FRANCE**  
**Tour Elf 2, Place de la Coupole**  
**LA DEFENSE 6 - 92400 Courbevoie (FR)**

⑤④ Procédé de stabilisation de gazoles issus de craquage catalytique, gazole ainsi obtenu et compositions renfermant ledit gazole stabilisé.

⑤⑦ Procédé de stabilisation des gazoles issus de craquage catalytique, par extraction avec un mélange alcool-eau. On utilise en général un alcool aliphatique linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> et de préférence le méthanol.

Les gazoles traités sont plus résistants à l'oxydation et plus stables en mélange avec des coupes paraffiniques.

EP 0 441 677 A1

**PROCEDE DE STABILISATION DE GAZOLES ISSUS DE CRAQUAGE CATALYTIQUE, GAZOLE  
AINSI OBTENU ET COMPOSITIONS RENFERMANT LEDIT GAZOLE STABILISE**

Cette invention concerne un procédé de stabilisation des gazoles issus du craquage catalytique.

Les schémas de raffinage ont fortement évolué ces dernières années avec la généralisation des craqueurs catalytiques et viscoréducteurs.

Les distillats lourds des raffineries de pétrole ne peuvent pas être utilisés en l'état. Ces distillats lourds sont soumis à un traitement par craquage catalytique en lit fluidisé. Ce traitement permet de récupérer une fraction de gaz de pétrole liquéfié ou GPL, une fraction importante d'essence, puis une fraction intermédiaire correspondant à une coupe gazole. Cette coupe de gazole, issu de craquage catalytique est appelé habituellement LCO, d'après la dénomination anglaise "light cycle oil". Pour plus de simplicité nous utiliserons l'abréviation LCO.

De façon générale le LCO est plus bas en intervalle de distillation et moins visqueux que le gazole de distillation directe. A cause de sa haute teneur en aromatique, il est également plus dense.

Selon leur teneur en soufre, les LCO sont classés en LCO-BTS ou basse teneur en soufre et en LCO-HTS ou haute teneur en soufre. On classe habituellement dans les LCO-BTS des produits dont la teneur en soufre est inférieure à 1%.

Traditionnellement, le LCO était utilisé pour diluer des résidus de distillation destinés à constituer les fiouls lourds et ajuster leur viscosité à la valeur des spécifications. En France cette valeur doit être inférieure ou égale à  $4 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  à 100°C pour le fioul n°2.

Aujourd'hui, on assiste conjointement à l'augmentation de la capacité de craquage catalytique et surtout des quantités de distillat lourd traitées et à la diminution du marché du fioul lourd.

Ainsi, si les LCO à haute teneur en soufre sont toujours surtout utilisés comme diluants ou fluxants des fiouls lourds, les LCO à basse teneur en soufre commencent à entrer dans la composition des gazoles.

Les gazoles ont deux utilisations principales, la première est l'utilisation thermique, comme fioul domestique destiné à être brûlé dans les chaudières, la seconde est l'utilisation comme carburants dans les moteurs Diesel. Ils sont alors commercialisés sous le nom de gazole moteur.

L'utilisation des gazoles comme carburant impose de répondre à des spécifications contraignantes pour que la combustion et l'inflammation dans les moteurs soient satisfaisantes. Pour cela, le carburant Diesel doit posséder un indice de cétane d'au moins 48, ce qui limite l'introduction de grandes quantités de LCO dans le gazole moteur, les LCO possédant un trop faible indice de cétane.

Les LCO entrent donc principalement dans la composition des fiouls domestiques où en principe leur utilisation n'est limitée que par leur teneur en soufre.

Cependant, l'incorporation des LCO aussi bien dans les gazoles que dans les fiouls domestiques pose un problème sérieux à cause du manque de stabilité de ces produits. En effet, les coupes LCO s'avèrent être évolutives. Lors de leur stockage, des réactions d'oxydation qui se produisent se manifestent par la formation de gommages et l'évolution de la couleur du jaune clair ou brun foncé ou même noir.

Les gommages formés précipitent et sédimentent partiellement et sont alors appelées gommages insolubles ou se déposent sur les parois des éléments de stockage, elles sont alors désignées sous le nom de gommages adhérentes. La somme de ces deux catégories de gommages est appelée gomme totale.

On ne connaît pas la nature exacte des composés évolutifs, responsables de l'évolution de la couleur et de la formation de gommages. Il s'agit sûrement, au moins en partie, de composés aromatiques à cycles condensés, comme l'indène, le phénalène ou l'azulène. Les cycles condensés peuvent renfermer des hétéroatomes, comme l'indole, l'isindazole, le benzoxazole, le carbazole et l'antranile.

Ces composés, surtout ceux renfermant des hétéroatomes sont sensibles à l'oxydation et peuvent être responsables de l'instabilité des LCO.

La précipitation des gommages s'accroît lors de mélanges du LCO avec des gazoles. La nature fortement aromatique du LCO permet de solubiliser les hétérocycles aromatiques, même déjà oxydés. Par contre, lors de mélanges du LCO avec des coupes paraffiniques, comme les gazoles, les composés très colorants insolubles dans les alcanes précipitent.

Il est possible de stabiliser le LCO par hydrotraitement. Ce procédé suppose la disponibilité de capacités d'hydrotraitement et d'importantes quantités d'hydrogène, ce qui peut poser un problème dans certaines raffineries.

Il est également possible d'augmenter la stabilité des LCO par l'utilisation d'additifs à effet antioxydant.

On utilise en général des mélanges d'amines secondaires ou tertiaires non-aromatiques, auxquels sont parfois associés des désactivateurs de métaux, comme la N,N'-disalicylidène propane-1,2-diamine et/ou des dispersants comme les polyacrylates ou les polyméthacrylates. On peut citer parmi les additifs commerciaux

utilisés les FOA 3, 11 et 310 de DUPONT de NEMOURS, le KEROPON 5257 de BASF et l'HITEC 4235 d'ETHYL CORP.

5 Les additifs retardent mais n'empêchent pas la formation et la précipitation des gommages. Ils sont pratiquement sans effet sur l'évolution de la couleur.

Nous avons trouvé maintenant un procédé de stabilisation des gazoles issus de craquage catalytique. Les gazoles traités selon l'invention sont plus résistants à l'oxydation, ce qui se traduit par une diminution des précipités et de l'évolution de la couleur. Le gazole traité perd aussi son odeur nauséabonde. Il est généralement plus stable en mélange avec des coupes paraffiniques. Le traitement des LCO a un effet favorable sur la qualité des mélanges, comme les gazoles moteur et les fiouls domestiques.

Ces mélanges ont un indice de cétane et une qualité de combustion dans les moteurs diesel meilleurs.

En absence d'impuretés, l'action des additifs de comportement à froid est amélioré, la durée de vie des filtres diesel augmente et le gommage des injecteurs diminue.

15 La stabilité des LCO traités selon l'invention peut encore être améliorée par les additifs usuels. Le traitement rend les LCO plus sensible à l'action des additifs antioxydants et stabilisants qui diminuent fortement la formation des précipités et améliorent également la couleur.

Nous avons vu que les additifs sont sans effet sur l'évolution de la couleur des LCO non traités selon l'invention.

20 Ce procédé peut également être utilisé pour le traitement de gazoles déjà oxydés, par exemple issus de stockage longue durée. Ces gazoles oxydés retrouvent leur aspect et qualité d'origine.

Le procédé de stabilisation selon l'invention des gazoles issus de craquage catalytique, déjà oxydé ou non, consiste en une extraction liquide-liquide dudit gazole avec un mélange d'alcool et d'eau suivi de la séparation du gazole et de l'extrait alcoolique.

25 Les gazoles issus de craquage catalytiques sont très fortement aromatiques. Une extraction complète de leur teneur en aromatiques avec un alcool pur ne serait pas une opération économiquement viable.

La présence de l'eau permet de limiter le pouvoir solvant de l'alcool. La quantité d'eau doit être ajustée de façon à n'extraire que des composés aromatiques fortement polaires, responsables de l'instabilité et à éviter des pertes de composés aromatiques qui ne contribuent pas à cette instabilité.

30 L'alcool utilisé est en général un alcool aliphatique linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_6$ . On utilise avantageusement le méthanol.

Ce mélange alcool-eau représente 15 à 35% poids et de préférence 20 à 30% poids du gazole.

La teneur en eau de l'alcool est variable en fonction de la composition du gazole à traiter. Le mélange alcool-eau renferme en général en 1 à 10% poids et de préférence entre 3 et 7% poids d'eau.

35 L'efficacité du traitement peut être augmenté par le remplacement de l'eau par une solution aqueuse de soude. Cette solution aqueuse renferme entre 10 et 30% poids et de préférence entre 15 et 25% poids de soude.

Si les charges renferment des quantités très importantes de produits soufrés, ce qui est le cas pour les LCO-HTS, l'extraction selon l'invention peut être combinée avec d'autres traitements, comme le meroxage ou l'hydrotraitement.

40 Dans ce cas, l'hydrotraitement pourra être plus doux et nécessiter une pression d'hydrogène plus faible que l'hydrotraitement d'une charge non-extraite au préalable.

La pression d'hydrogène étant plus faible, le cokage du catalyseur diminue et sa durée de vie augmente en même temps. Bien évidemment, la consommation d'hydrogène sera également plus faible.

45 L'extraction est mise en oeuvre dans un extracteur fonctionnant à cocourant ou à contrecourant, de façon continu ou discontinu.

Diverses technologies peuvent être appliquées, comme les colonnes à plateaux, les colonnes à remplissage ou les extracteurs utilisant le principe de l'échange liquide-liquide en film mince.

Pour un extracteur donné, les paramètres opératoires sont la température, la pression, la durée de l'extraction et la quantité du solvant.

50 Afin d'éviter les pertes de calories, on s'efforce en général d'utiliser le LCO à la température de sortie du craqueur.

Dans ce cas les autres paramètres sont ajustés en fonction des spécifications visées.

L'efficacité de l'extracteur doit correspondre à environ 10 étages théoriques au moins.

55 Après extraction, le mélange est envoyé dans un décanteur, ou il se sépare en deux phases. La phase surnageante est constituée par l'extrait alcoolique des composés aromatiques polaires, sources d'instabilité. Elle renferme également l'eau ou la soude aqueuse. La phase décantée est constituée du LCO stabilisé contenant des traces de méthanol.

La phase surnageante est soumise dans une colonne à une distillation "flash" pour éliminer le méthanol. Ensuite l'eau ou la soude aqueuse sont séparées par décantation. Après un lavage suivi de décantation, l'extrait aromatique peut être ajouté aux fiouls lourds. En cas d'utilisation de soude aqueuse pour l'extraction, cette

dernière est envoyée dans une colonne pour éliminer les composés volatils. La soude aqueuse récupéré en bas de cette colonne est recyclé dans le procédé avec un rajout de soude fraîche.

5 La phase décantée, constituée de LCO, est lavée pour éliminer les traces de méthanol. Après décantation, on récupère le LCO stabilisé. L'eau de lavage est soumise à une distillation "flash" pour récupérer le méthanol. Tout le méthanol récupéré dans le procédé peut être recyclé.

Les proportions de LCO stabilisé et d'extrait aromatique varient en fonction de la composition du LCO traité. En général la quantité de composés aromatiques éliminée varie entre 3 et 5%. On récupère donc 95 à 97%  
10 poids de LCO stabilisé.

Le LCO stabilisé selon l'invention est ajouté au gazole de distillation directe. Les compositions renferment une proportion majeure de gazole de distillation directe et 10 à 30% poids et de préférence 15 à 25% poids d'un gazole issu de craquage catalytique, stabilisé selon l'invention.

Ces compositions présentent une bonne stabilité à l'oxydation pendant le stockage.

15 Toutefois, si la stabilité de cette composition était insuffisante, il est possible d'utiliser les additifs antioxydants habituels. Selon un aspect particulièrement avantageux de l'invention, ces compositions sont très sensibles à l'action des additifs.

Nous avons vu que les additifs étaient peu efficaces pour éviter l'évolution de la couleur des compositions renfermant du LCO.

20 Si nous comparons l'évolution de la couleur ou la quantité de gommages formées après un traitement d'oxydation accélérée, nous constatons que les compositions selon l'invention sont plus stables et répondent mieux à l'effet des antioxydants que celle formée avec du LCO non-traité.

De très faibles quantités d'antioxydants, en général entre 0,0001 et 1% et de préférence entre 0,001 et 0,02% poids sont suffisantes.

25 L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois la limiter. Sauf indication contraire tous les pourcentages sont en poids.

#### EXEMPLE

30 Le tableau 1 regroupe les caractéristiques du LCO avant traitement :

TABLEAU 1

35	Intervalle de distillation	197-352 °C
	Soufre (%)	0,57
	Azote total (ppm)	650
40	Azote basique (ppm)	65

45 On introduit dans l'extracteur 800g de LCO et 200g de solvant. Le solvant renferme 97% de méthanol et 3% de soude aqueuse 5N.

L'extracteur est un appareil à cône tournant utilisant l'échange liquide-liquide en film mince. Il est utilisé en discontinu.

La température dans l'extracteur est de 20°C, le temps de séjour est de 1 minute.

50 Après extraction, le mélange est envoyé dans le décanteur où il se sépare en deux phases.

La phase surageante est séparée et soumise à une distillation "flash" pour récupérer le méthanol. Les composés aromatiques extraits sont séparés par décantation de la soude aqueuse. Après lavage à l'eau, suivi d'une séparation par décantation, on récupère 30g de composés aromatiques.

55 La phase décantée est lavée à l'eau pour récupérer les traces de méthanol. Après décantation on récupère 768g de LCO.

Le tableau 2 résume les teneurs en azote basique (NB), en azote totale (NT) et en soufre (S) du LCO avant et après extraction, ainsi que les mêmes teneurs pour l'extrait aromatique.

La couleur est mesurée par comparaison avec une échelle de couleur, selon la norme ASTM-D-1500.

TABLEAU 2

	NB (ppm)	NT (ppm)	S %	Coloration
LCO (non-traité)	65	650	0,57	jaune orangé
LCO (traité)	2	450	0,55	jaune
Extrait	>900	1400	-	marron foncé

L'azote total et surtout l'azote basique, responsable de l'instabilité se concentre dans l'extrait.

Nous avons préparé des compositions renfermant 70% de gazole de distillation directe (GO) et 30% de LCO non-traité et de LCO traité selon l'invention. Ces compositions sont soumises à un procédé de vieillissement accéléré pour mesurer leur stabilité. Ce procédé de vieillissement accéléré, dérive de la méthode ASTM D-2274. L'échantillon de 350ml est soumis dans un tube de verre à une oxydation à 120°C pendant deux heures, sous un débit d'oxygène pur de 3 l/h. L'oxygène barbote dans l'échantillon. Après quoi le tube est refroidi à la température ambiante et son contenu filtré sur un filtre acétate de cellulose dont le diamètre est de 4,7cm et la porosité de 800nm ( $8.10^{-7}m$ ). La pesée après lavage au pentane et séchage donne la quantité de gommes insolubles dans l'échantillon, qui est ramenée à une valeur en mg/100l.

Le tube rincé au pentane est ensuite lavé par un trisolvant (toluène, acétone, méthanol, un tiers de chaque) destiné à dissoudre les gommes ayant adhéré au tube. Après évaporation du trisolvant dans une coupelle, le résidu obtenu est pesé.

Il correspond à la quantité de gommes adhérentes pour 350ml de gazole. Cette valeur est ramenée à 100ml de gazole. La somme (gommes insolubles + gommes adhérentes) est appelée gommes potentielles ou gommes totales.

Nous avons également mesuré l'effet des antioxydants sur ces compositions.

L'antioxydant utilisé dans nos expériences est un mélange de 36ppm d'un additif constitué d'amines non aromatiques, le FOA-3 de DUPONT et de 4ppm d'un désactivateur de métaux, le DMD de DUPONT.

Dans le tableau 3 nous comparons l'effet du vieillissement accéléré sur le LCO et les compositions renfermant du LCO avant et après traitement selon l'invention.

5

TABLEAU 3

	Couleur avant vieillissement	Couleur après vieillissement	Gommes totales mg/100ml	
10				
15	LCO non-traité	2,5	7,0	0,17
20	(30 % LCO (non-traité (70 % GO	2,5	6,5	13,8
25	(30 % LCO (non-traité (70 % GO (additif antioxydant	2,5	5	3,08
30	LCO - traité	2,5	4,5	0,12
35	(30 % LCO (traité (70 % GO	2,5	3,5	0,37
40	(30 % LCO (traité (70 % GO (additif antioxydant	2,5	3	0,09

45

Le tableau 3 montre la stabilité du LCO traité selon l'invention, aussi bien seul qu'en mélange avec des gazoles de distillation directe. Le LCO traité réagit également mieux à l'effet des antioxydants.

#### 50 Revendications

1 - Procédé de stabilisation des gazoles issus de craquage catalytique, déjà oxydés ou non, caractérisé en ce qu'il consiste en une extraction liquide-liquide dudit gazole avec un mélange d'alcool et d'eau, suivi de la séparation du gazole stabilisé et de l'extrait alcoolique.

55

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alcool est un alcool aliphatique linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>.

3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'alcool aliphatique est le méthanol.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le mélange alcool-eau représente 15 à 35% poids et de préférence entre 20 et 30% poids du gazole.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mélange alcool-eau renferme

entre 1 à 10% poids et de préférence entre 3 et 7% poids d'eau.

5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'eau renferme entre 10 et 30% poids et de préférence entre 15 et 25% poids de soude.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'extraction est mise en oeuvre dans un extracteur fonctionnant à cocourant ou à contrecourant, en continu ou en discontinu.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'efficacité de l'extracteur correspond à environ 10 étages théoriques au moins.

10 9 - Gazoles issus de craquage catalytique caractérisé en ce qu'ils sont stabilisés par le procédé décrit dans les revendications 1 à 8.

10- Composition renfermant une proportion majeure de gazole de distillation directe et entre 10 et 30% poids et de préférence entre 15 et 25% poids d'un gazole selon la revendication 9.

15 11- Composition selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'elle renferme entre 0,0001 et 1% poids et de préférence entre 0,001 et 0,02% poids d'additifs à effet antioxydant et/ou stabilisant.

20

25

30

35

40

45

50

55

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0204

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.5)
A	US-A-4 761 222 (CARTER et al.) * Revendication 1 * ---	1	C 10 G 55/06 C 10 G 53/14
A	US-A-3 847 800 (GUTH et al.) * Revendications; colonne 2, lignes 38-43; tableau 1 * ---	1-10	
A	GB-A- 257 270 (I.G. FARBEN) * Revendications * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 10 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-03-1991	Examineur MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 ..... A : membre de la même famille, document correspondant	
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			

EPO FORM 1503 01.92 (P0602)