



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94400861.4**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10G 67/04, C10G 67/00**

(22) Date de dépôt : **20.04.94**

(30) Priorité : **23.04.93 FR 9304924**

(43) Date de publication de la demande :
26.10.94 Bulletin 94/43

(84) Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, Avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

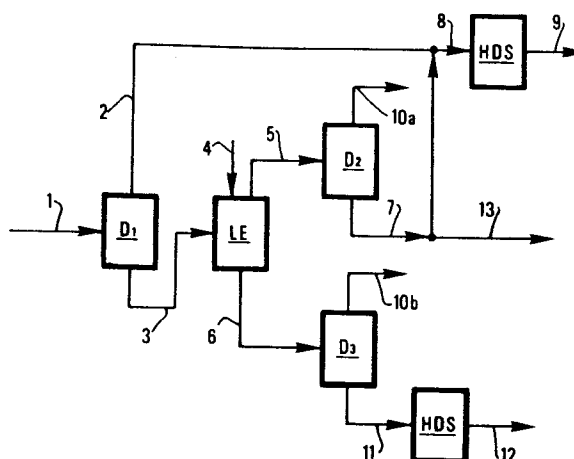
(71) Demandeur : **TOTAL RAFFINAGE
DISTRIBUTION S.A.**
84, rue de Villiers
F-92538 Levallois Perret Cédex (FR)

(72) Inventeur : **Morel, Frédéric**
16 rue Doullène
F-69340 Francheville (FR)
Inventeur : **Boulet, Marc**
17 Avenue Foch
F-76600 Le Havre (FR)
Inventeur : **Zuliani, Massimo**
5 Villa Houssay
F-92200 Neuilly Sur Seine (FR)
Inventeur : **Company, Jean Claude**
166, Route de L'Etang
F-78750 Mareil Marly (FR)
Inventeur : **Mikitenko, Paul**
25 Résidence Orée de Marly
F-78590 Noisy Le Roy (FR)
Inventeur : **Loutaty, Roben**
21, rue Jules Lécésne
F-76600 Le Havre (FR)

(74) Mandataire : **Andreeff, François**
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4, avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(54) **Procédé d'obtention d'un carburant par extraction et hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée et le gazole obtenu.**

(57) Procédé d'obtention d'un carburant pour moteur à combustion interne à partir d'une charge hydrocarbonée comprenant une étape a) de distillation (D1) dans laquelle on obtient par une ligne 3 un produit de queue (Q1) et par une ligne 2 un produit de tête (T1), une étape b) d'extraction liquide/liquide (LE) à l'aide d'un solvant (S1) dans laquelle on obtient à partir du produit (Q1) un extrait (E1) (ligne 6) et un raffinat (R1), (ligne 5) une étape c) de séparation (D2) du raffinat (R1) permettant d'obtenir par une ligne 7 un produit (Q2) appauvri en solvant (S1), et une étape d) d'hydrotraitement (HDS) dans laquelle on traite le mélange des produits (T1) et (Q2) dans des conditions d'hydrotraitement sous une pression partielle d'hydrogène inférieure à 10 mégapascals et on obtient un produit (P) (ligne 9) ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre. Selon une réalisation particulière l'extrait (E1) (ligne 6) est distillé de manière à obtenir par une ligne 11 un produit de queue (Q3) qui est ensuite envoyé dans une zone d'hydrotraitement de manière à obtenir par une ligne 12 un produit (P') contenant moins de 0,3 % en poids de soufre. Le solvant (S1) récupéré en tête des distillations est recyclé à l'étape b) d'extraction.



L'invention concerne un produit pétrolier et un procédé d'obtention dudit produit pétrolier pouvant éventuellement servir à la formulation d'un carburant pour moteur à combustion interne et le produit obtenu par le procédé. Les gazoles que l'on trouve actuellement sur le marché, soit sous forme de carburants pour moteurs à combustion interne à allumage par compression (type diesel), soit sous forme de combustible, sont le plus souvent des produits issus du raffinage qui contiennent du soufre en une quantité (exprimée en poids de soufre) d'environ 0,3 %. Ils sont habituellement obtenus à la suite d'un traitement d'hydrodésulfuration à partir d'une charge pouvant provenir de la distillation directe d'un pétrole brut ou d'un traitement particulier d'un pétrole brut (par exemple une pyrolyse ou une distillation suivie d'une pyrolyse de la fraction récupérée lors de la distillation, ou un craquage thermique ou catalytique) contenant généralement au moins 0,8 % en poids de soufre.

Dans un certain nombre de pays industriels, des normes de teneur en soufre sont en place ou vont être mises en place dans un très proche avenir. Ces normes sont de plus en plus sévères particulièrement pour les gazoles destinés à être employés comme carburant pour les moteurs. C'est ainsi qu'en France, en particulier dès 1995, la teneur en soufre de ces gazoles devra être au plus égale à 0,05 % en poids (500 ppm) alors que les gazoles conformes aux normes en vigueur ont une teneur en soufre pouvant atteindre 0,3 %.

De même, les gazoles employés en France comme carburant pour les moteurs à combustion interne doivent actuellement avoir un indice de cétane au moins égal à 48 et les gazoles employés comme combustible, un indice de cétane au moins égal à 40. On peut s'attendre dans un proche avenir à des normes plus sévères et en particulier celle concernant les gazoles utilisés comme carburant dans les moteurs.

Par ailleurs, étant donné la diversité des charges à traiter (bruts de différentes origines, de viscoréduction, de cokage, d'hydroconversion, de distillation ou de craquage catalytique) pour produire du gazole, il est souhaitable de pouvoir proposer au raffineur un procédé flexible, susceptible d'adapter les produits formés à la demande et de répondre aux futures spécifications aussi bien au niveau du soufre, de l'azote, de l'indice de cétane, de la couleur que de la teneur en aromatiques.

Enfin tous les procédés existants tels que l'hydrodésaromatisation ou l'hydrocraquage qui permettent d'obtenir des produits pétroliers à basse teneur en soufre et à indice de cétane relativement élevés consomment des quantités d'hydrogène importantes. Par exemple, le procédé d'hydrodésaromatisation d'une charge de distillation directe dont les intervalles de distillation (ASTM D86) sont $180^{\circ}\text{C} < T 5\% < 300^{\circ}\text{C}$, $260^{\circ}\text{C} < T 50\% < 350$, $350^{\circ}\text{C} < T 95\% < 460^{\circ}\text{C}$, consomme de 0,6 à 1,1 % d'hydrogène par rapport à la charge tandis que le procédé d'hydrocraquage nécessite plus de 2% d'hydrogène par rapport à sa charge. Or, la charge d'hydrogène de la raffinerie qui provient généralement de l'unité de reformage catalytique tendra à devenir insuffisante dans le contexte actuel de sévèrisation des normes gazoles qui ont pour conséquence une augmentation des hydrotraitements.

De plus, ces procédés existants conduisent à l'obtention d'un produit pétrolier dont l'indice de cétane ne dépasse pas 63, ce dernier n'étant atteint qu'au prix d'une hydrogénation des hydrocarbures aromatiques de la charge, réaction qui est consommatrice d'hydrogène. (voir tableau).

Il est donc souhaitable de proposer au raffineur un procédé qui lui permette de produire un produit pétrolier répondant aux diverses normes qui rentreront en application dans un avenir très proche et dès 1995, pour ce qui est de la teneur en soufre.

L'arrière plan technologique est illustré par les brevets suivants : US-A-4 985 139, EP-A-0 215 496, GB-A-1 006 949 et GB-A-943 239.

La présente invention concerne donc un procédé de mise en oeuvre simple, consommant peu d'hydrogène et pouvant utiliser des installations déjà présentes dans la raffinerie, notamment les unités industrielles d'hydrodésulfuration existantes, ce qui limite l'investissement nécessaire à sa mise en oeuvre. Il permet d'améliorer les qualités du gazole produit et de respecter les futures normes et en particulier celle qui concerne la teneur en soufre. Le procédé de l'invention permet en outre, comme cela sera montré dans l'exemple de réalisation décrit ci-après, d'améliorer l'indice de cétane moteur du gazole, de réduire sa teneur en composés aromatiques ne contenant pas d'hétéroatome de soufre dans leur molécule, de réduire sa teneur en composés azotés d'améliorer sa couleur et son odeur et enfin de diminuer la formation de particules solides lors de son utilisation dans un moteur à combustion interne.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'obtention d'un produit pétrolier pouvant servir de base dans la composition d'un carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression, présentant un indice de cétane et une teneur en soufre améliorés, à partir d'une charge hydrocarbonée ayant un point initial d'ébullition d'au moins 150°C et de point final d'ébullition d'au plus 500°C , contenant environ 0,05 % à environ 5 % en poids de soufre, environ 10% à environ 60% en poids de n- et iso-alcanes, environ 10 % à environ 90% en poids d'hydrocarbures aromatiques au moins en partie sous forme de composés polyaromatiques (soufrés ou non), ayant un indice de cétane d'environ 20 à environ 60 et une teneur en azote d'environ 50 à environ 5 000 ppm (partie par million) en poids, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les

étapes suivantes :

- une étape a) de distillation, de préférence à la pression atmosphérique, dans laquelle on sépare en queue un produit (Q1) contenant la majorité des composés polyaromatiques et un produit de tête (T1),
- une étape b) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact, à une température d'au plus 140°C, de préférence de 0 à 80°C, dans des conditions d'extraction des composés polyaromatiques, le produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a) avec un solvant ou un mélange de solvants (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés polyaromatiques qu'il contient, ledit solvant ayant un point initial d'ébullition inférieur d'au moins 20 °C et de préférence inférieur d'au moins 50 °C au point initial d'ébullition du produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a), et au cours de laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés polyaromatiques et un raffinat (R1),
- une étape c) de séparation, par exemple de distillation, de préférence à la pression atmosphérique, du raffinat (R1) obtenu à l'étape b) dans laquelle on sépare un produit enrichi en solvant (S1) d'un produit (Q2) appauvri en solvant (S1),
- une étape d) d'hydrotraitement dans laquelle on introduit dans un réacteur d'hydrotraitement une partie au moins du produit de tête (T1) obtenu à l'étape a) et une partie au moins du produit (Q2) obtenu à l'étape c), puis on effectue l'hydrodésulfuration du mélange obtenu, sous une pression partielle d'hydrogène généralement inférieure à environ 10 mégapascals (MPa), avantageusement inférieure à 5 MPa et de préférence d'environ 1,5 à environ 3,5 MPa, et on récupère un produit (P) ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre, par exemple 100 à 480 ppm.

Par souci de simplicité, on utilisera dans la suite de la description, le terme d'hydrodésulfuration (HDS) à la place d'hydrotraitement.

Par composés polyaromatiques, on entend des composés ayant au moins deux cycles aromatiques, soufrés ou non.

Les températures de points d'ébullition initial et final sont des points de coupe TBP.

Le plus souvent dans cette forme de réalisation on introduit au moins 50 % en volume du produit (Q2) et de préférence au moins 90 %, voire la totalité de ce produit dans le réacteur d'hydrodésulfuration. De préférence, on introduit dans ledit réacteur, la totalité du produit de tête T1 provenant de la distillation. Cette réalisation permet d'obtenir une quantité de produit pétrolier à très faible teneur en soufre. En d'autres termes on obtient ainsi une plus grande quantité d'un produit valorisable entrant dans la composition d'un carburant pour les moteurs à combustion interne.

La charge hydrocarbonée que l'on traite selon le procédé de l'invention est le plus souvent dénommée coupe gazole et elle a de préférence un point d'ébullition initial d'environ 150 °C et un point d'ébullition final d'environ 400 °C, sa teneur en soufre est habituellement supérieure à 0,1 % et le plus souvent supérieure à 0,5 % en poids, sa teneur en composés aromatiques au moins en partie sous forme de composés polyaromatiques est habituellement d'environ 15% à environ 70 % en poids et sa teneur en n- et iso-alcanes est de 30 à 45% en poids. Cette charge est le plus souvent un gazole de distillation directe ou un gazole de pyrolyse. La couleur de cette charge mesurée selon la méthode ASTM D 1500 est habituellement supérieure ou égale à 2. L'indice de cétane selon la norme ISO 5165, de cette charge est le plus souvent inférieur à environ 60 et il est par exemple d'environ 50 à environ 55. La teneur en azote de cette charge est habituellement d'environ 20 à environ 3000 ppm exprimée en poids d'azote par rapport au poids de la charge.

Le produit (P) obtenu par le procédé de la présente invention a habituellement une teneur en azote exprimée en poids d'azote habituellement 2 fois moindre que celle de la charge initiale et souvent 4 à 5 fois moindre. Ce produit (P) a le plus souvent une couleur mesurée selon la norme Saybolt d'environ 10 à 30, le plus souvent 15 à 25 et l'indice de cétane de ce produit est en général supérieur d'au moins 2 points et souvent d'au moins 5 points à l'indice de cétane de la charge initiale (par exemple de 2 à 10 points). La teneur en composés aromatiques ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule dans ce produit (P) est habituellement réduite d'au moins 10 % en poids par rapport à celle de la charge initiale et souvent d'au moins 30 % en poids. La teneur en soufre par rapport à celle de la charge initiale est inférieure ou égale à 5% en poids. La teneur en n-et iso-alcanes augmente en général de 4 à 15 points et le plus souvent de 6 à 11 points par rapport à celle de la charge initiale.

L'invention concerne avantageusement un produit pétrolier, utilisable notamment comme base entrant dans la composition d'un carburant, caractérisé en ce que la coupe de distillation correspond à 95% poids distillés entre 320° C et 460° C, son indice de cétane est supérieur à 60, sa teneur en n- et iso-alcanes est au moins égale à 48 % poids, et sa teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm (poids).

Il présente, par ailleurs, une teneur en solvant généralement inférieure à 10 ppm en poids, avantageusement inférieure à 5 ppm et le plus souvent inférieure à 1 ppm.

La distillation est effectuée dans des conditions permettant d'obtenir un produit de tête (T1) ne contenant qu'une faible proportion de composés à au moins un atome de soufre dans leur molécule très facilement hy-

drotraités. Lorsque la distillation est effectuée à la pression atmosphérique, le produit de tête est habituellement une fraction dont le point final d'ébullition est inférieur à 360°C, de préférence inférieur à 330°C et par exemple d'environ 310°C. Le produit de queue (Q1) est habituellement une fraction dont le point d'ébullition initial est supérieur à environ 300°C, souvent supérieur à 330°C et parfois supérieur à 360°C, ce qui permet d'éliminer les composés soufrés réfractaires du raffinat qui nécessiteraient un hydrotraitement ultérieur à pression plus élevée et donc à coût beaucoup plus élevé.

De plus, en distillant à ces conditions préférées, on envoie dans l'unité d'extraction une quantité de résidu représentant, par exemple, au plus 30% de la charge initiale, ce qui permet d'utiliser les unités existantes d'extraction qui sont en règle générale de faible capacité et d'optimiser la capacité de ces unités.

L'étape d'extraction liquide/liquide est une étape réalisée dans des conditions classiques. Cette extraction pourra par exemple être effectuée à contre-courant dans un dispositif classique par exemple une colonne à remplissage, à plateaux ou à agitation mécanique (R.D.C.:rotating disc contactor) ayant en général de 1 à 20 étages théoriques et de préférence de 5 à 10 étages à une température généralement comprise entre 0°C et 140 °C, avantageusement entre 30 °C et 80 °C et sous une pression permettant d'opérer en phase liquide et donc comprise entre 0,1 et 1 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,3 MPa. Le rapport en volume du solvant (S1) au volume du produit de queue (Q1) est en général de 0,2 : 1 à 5 : 1, de préférence d'environ 0,5 :1 à environ 2 :1 et le plus souvent d'environ 1 :1. Le solvant est de préférence choisi dans le groupe des solvants permettant d'extraire au moins une partie des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a). Les conditions d'extraction sont de préférence choisies de manière à obtenir un raffinat (R1) contenant en poids au plus 90 % et de préférence au plus 70 % en poids du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a). L'extrait (E1) dans ces conditions contiendra au moins 10 % et souvent au moins 30 % en poids du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a).

Le solvant d'extraction est le plus souvent un solvant unique, mais on peut également employer des mélanges de solvant. Ce solvant contient généralement moins de 20 % et souvent moins de 10 % en poids d'eau. Ce solvant peut être un solvant anhydre. Il est le plus souvent choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'acétonitrile, la monométhylformamide, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, le furfural, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde. On emploie très souvent la diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone ou le furfural.

On peut également ajouter au solvant d'extraction au moins un cosolvant qui peut être, un alcool de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple un alcool linéaire ou ramifié, ou le furfuryl alcool.

Si la charge à traiter a un point d'ébullition final élevé et est particulièrement riche en composés azotés, surtout basiques, il peut être avantageux d'introduire avec le solvant d'extraction seul ou en mélange, une quantité mineure d'acides, notamment carboxyliques (moins de 1% poids par rapport au solvant par exemple). Parmi ceux-ci, on peut avantageusement citer les acides carboxyliques de 1 à 6 atomes de carbone et plus particulièrement, les acides ayant une température d'ébullition inférieure à 250°C, notamment l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide maléïque, l'acide crotonique, l'acide isobutyrique, l'acide valérique, l'acide triméthylacétique, l'acide benzoïque, et l'acide 2-furorique.

Le raffinat (R1) obtenu à l'étape b) est ensuite envoyé dans une zone de distillation par exemple, dans laquelle il est distillé dans des conditions permettant de récupérer une fraction de tête enrichie, et de préférence fortement enrichie, en solvant (S1) et un produit (Q2) de préférence fortement appauvri en solvant (S1). Le plus souvent les conditions de cette distillation sont choisies de manière à obtenir une fraction de tête contenant la quasi totalité du solvant c'est-à-dire par exemple plus de 95 % en poids de la quantité de solvant contenu dans le raffinat (R1) et introduite dans cette zone de distillation. On récupère ainsi de préférence au moins environ 99 % en poids de la quantité de solvant contenu dans le raffinat (R1).

Le raffinat, selon un autre mode de mise en oeuvre, peut être envoyé dans au moins un ballon de séparation où l'on réalise un équilibre liquide-vapeur (flash) et l'on obtient un produit (S1) enrichi en solvant et un produit (Q2) appauvri en solvant. Ce ou ces ballons peuvent être suivis d'un strippage par exemple à la vapeur d'eau ou à l'azote pour récupérer les dernières traces de solvant.

Les paramètres de l'étape d'hydrodésulfuration généralement choisis correspondent le plus souvent à ceux d'une hydrodésulfuration réalisée dans des conditions douces. En d'autres termes, la vitesse spatiale peut être élevée, par exemple supérieure à 2h⁻¹. Le catalyseur est l'un de ceux par exemple, commercialisés par la société PROCATALYSE.

De même, dans une forme de réalisation particulière, l'extrait (E1) obtenu à l'étape b) est ensuite envoyé dans une zone de séparation, par exemple une distillation dans laquelle il est distillé dans des conditions permettant de récupérer une fraction enrichie, et de préférence fortement enrichie, en solvant (S1) et un produit (Q3) appauvri en solvant (S1). Le plus souvent, les conditions de cette séparation sont choisies de manière à

obtenir un produit contenant la quasi totalité du solvant c'est-à-dire par exemple plus de 95 % en poids de la quantité de solvant contenu dans l'extrait (E1) et introduite dans cette zone de séparation. On récupère ainsi de préférence au moins environ 99 % en poids de la quantité de solvant contenu dans l'extrait (E1).

Dans une forme avantageuse de réalisation de l'invention, le produit (Q3) est envoyé dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle il est soumis à une hydrodésulfuration par exemple en présence d'un catalyseur commercialisé par la société PROCATALYSE dans des conditions généralement plus sévères permettant d'obtenir un produit (P') ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,3 % en poids et de préférence inférieure ou égale à 0,2 % en poids, voire inférieure ou égale à 0,1% en poids. Ce produit (P') sera bien entendu non utilisable comme carburant pour les moteurs, puisque contenant le plus souvent une quantité de soufre supérieure à la future norme, par contre on pourra vraisemblablement l'utiliser comme combustible.

Selon une autre réalisation, au moins une partie du produit (Q2) peut être récupérée à la sortie de l'étape c) par les lignes (7) et (13) et être utilisé tel quel comme combustible ou être mélangé au produit (P') résultant de l'hydrodésulfuration du produit (Q3) ou même être envoyé en mélange avec une partie au moins du produit (Q3) dans une zone d'hydrodésulfuration. On obtient alors, selon cette réalisation, une quantité de produit au moins en partie désulfurée, utilisable comme combustible plus importante.

Dans une forme particulièrement avantageuse de réalisation de l'invention, le ou les produits, obtenus par séparation du raffinat (R1) et éventuellement de l'extrait (E1), enrichi(s) en solvant, sont recyclés à l'étape b) d'extraction liquide/liquide.

Le procédé de la présente invention présente une flexibilité accrue par rapport aux procédés décrits dans l'art antérieur.

Il présente, par ailleurs, les principaux avantages suivants : on obtient dans le raffinat (tableau) une teneur en n- et iso-alcanes plus élevée que selon les procédés d'hydrocraquage ou d'hydrodésaromatisation, un indice de cétane plus élevé, en dépit d'une teneur en hydrocarbures aromatiques supérieure à 10%. Par ailleurs, la consommation en hydrogène dans l'hydrotraitement est moindre. Elle peut être réduite par exemple à 0,15% poids par rapport à la charge, lorsque l'hydrogénation est limitée au maximum.

TABLEAU COMPARATIF

	hydrocraquage	hydro-désaromatisation	Procédé selon l'invention
densité	0,815-0,825	0,820-0,850	0,815-0,840
cétane	53-63	45-60	62-71
n- et iso-alcanes*	42-47	35-45	49-56
Naphtènes *	49-55	25-55	30-41
Aromatiques *	3-7	10-20	10-20
Consommation ** en hydrogène %	> 2	0,6-1,1	< 0,5

* analyse selon la méthode Fisher (% poids)

** en % poids H₂ par rapport à la charge

L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE

La charge utilisée dans cet exemple est un gazole de distillation directe (straight-run) ayant un indice de cétane de 55, une teneur totale en composés aromatiques, soufrés et non soufrés, de 34 % en poids, une teneur en n- et iso-alcanes de 18% en poids et 22% en poids, une teneur en soufre de 1,22 % en poids, une teneur en azote exprimée en poids d'azote de 255 ppm et une couleur mesurée selon la norme ASTM D 1500 égale à 2. Ce gazole a un point initial de distillation de 150 °C et un point final de distillation de 400 °C.

Cette charge est introduite par la conduite 1 dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère par la conduite 2 une fraction de tête (T1) de point final d'ébullition inférieur à 320 °C qui contient 0,88 % en poids de soufre, et par la conduite 3 une fraction de queue (Q1) de point final d'ébullition supérieur à 320 °C contenant 1,7 % en poids de soufre. Le produit de tête (T1) est envoyé par la conduite 2 et la conduite 8 dans

une zone d'hydrodésulfuration (HDS).

Le produit de queue (Q1) sortant de la zone de distillation D1 est envoyé par la conduite 3 dans la zone d'extraction (LE) dans laquelle on introduit par la conduite 4 une quantité de diméthylformamide égale en volume à la quantité de produit de queue (Q1) introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall correspondant à trois étages théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, à pression atmosphérique et à la température de 70 °C. On obtient un raffinat (R1) que l'on envoie par la conduite 5 dans la zone de distillation D2 dans laquelle on sépare en tête la diméthylformamide qui est récupérée par la conduite 10 a en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un raffinat (Q2) ne contenant pratiquement plus de diméthylformamide, ayant une teneur en soufre de 0,51 % qui est envoyé par la conduite 7 et la conduite 8 à la zone (HDS) d'hydrodésulfuration.

Les produits (T1) et (Q2) introduits dans la zone d'hydrodésulfuration sont soumis à un traitement d'hydrodésulfuration sous une pression partielle d'hydrogène de 2,5 MPa en présence d'un catalyseur industriel contenant du cobalt et du molybdène sur un support d'alumine vendu par la société PROCATALYSE sous la référence HR 306C, la température est maintenue à 330 °C, le recyclage d'hydrogène est égal à 200 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 2,5 h⁻¹. A titre comparatif, une hydrodésulfuration aussi performante réalisée directement sur le même gazole doit être réalisée à une vitesse spatiale horaire de 1,5 h⁻¹, toutes les autres conditions restant sensiblement égales par ailleurs.

On récupère par la ligne 9 un produit (P) contenant 450 ppm de soufre, 20 % en poids de composés aromatiques. Ce produit à une couleur mesurée selon la méthode Saybolt égale à 20 et une teneur en azote de 50 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 62. Ce produit est incorporé dans le pool Diesel. La teneur en n- et iso-alcanes est de 21% en poids et 31% en poids.

On récupère également par la conduite 6 un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation D3 dans laquelle on sépare en tête la diméthylformamide qui est récupérée par la conduite 10 b en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q3) ne contenant pratiquement plus de diméthylformamide, ayant une teneur en soufre de 5,1 % qui est envoyé par la conduite 11 dans une zone (HDS) d'hydrodésulfuration distincte de celle dans laquelle on a introduit le raffinat (Q2) et le produit de tête (T1). Cette hydrodésulfuration est effectuée en présence du catalyseur HR 306C, sous une pression partielle d'hydrogène de 4 MPa, à une température de 350°C avec un recyclage d'hydrogène de 300 litres par litre de charge et une vitesse spatiale horaire de 1,2 h⁻¹.

On récupère par la ligne 12 un produit (P') contenant 0,2 % en poids de soufre, 75 % en poids de composés aromatiques. Ce produit à une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 égale à 1 et une teneur en azote de 200 ppm en poids. Il peut être envoyé au pool fuel domestique.

Revendications

1 - Procédé d'obtention d'un produit pétrolier pouvant servir de base dans la composition d'un carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression présentant un indice de cétane et une teneur en soufre améliorés, à partir d'une charge hydrocarbonée ayant un point initial d'ébullition d'au moins 150°C et de point final d'ébullition d'au plus 500 °C, contenant environ 0,05 % à environ 5 % en poids de soufre, environ 10 à environ 60 % en poids de n- et iso-alcanes, environ 10% à environ 90% en poids d'hydrocarbures aromatiques au moins en partie sous forme de composés polyaromatiques soufrés ou non, ayant un indice de cétane d'environ 20 à environ 60 et ayant une teneur en azote d'environ 50 à environ 5 000 ppm en poids, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- une étape a) de distillation dans laquelle on sépare en queue un produit (Q1) contenant la majorité des composés polyaromatiques et un produit de tête (T1),
- une étape b) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact à une température d'au plus 140°C, , dans des conditions d'extraction des composés polyaromatiques, le produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a) avec un solvant ou un mélange de solvants (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés polyaromatiques qu'il contient, ledit solvant ayant un point initial d'ébullition inférieur d'au moins 20 °C au point initial d'ébullition du produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a), et au cours de laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés polyaromatiques et un raffinat (R1),
- une étape c) de séparation du raffinat (R1) obtenu à l'étape b) dans laquelle on sépare en tête un produit enrichi en solvant (S1) d'un produit (Q2) appauvri en solvant (S1),
- une étape d) d'hydrotraitement dans laquelle on introduit dans un réacteur d'hydrotraitement une partie au moins du produit de tête (T1) obtenu à l'étape a) et une partie au moins du produit (Q2) obtenue à l'étape c), puis on effectue l'hydrotraitement du mélange obtenu sous une pression partielle d'hydrogène inférieure à environ 10 mégapascals et on récupère un produit (P) ayant un indice de cétane supérieur

d'au moins 2 points à celui de la charge et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le point d'ébullition final du produit de tête est inférieur à 360°C et de préférence à 330°C.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'étape b) est effectuée dans des conditions permettant d'obtenir un raffinat (R1) contenant en poids au plus 90% et de préférence au plus 70 % en poids du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a).

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'extrait (E1) obtenu à l'étape b) est envoyé dans une zone de séparation de manière à récupérer un produit enrichi en solvant (S1) et un produit (Q3) appauvri en solvant (S1).

5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel le produit (Q3) est envoyé dans une zone d'hydrotraitement dans laquelle il est soumis à un hydrotraitement dans des conditions permettant d'obtenir un produit (P') ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,3 % en poids et de préférence inférieure ou égale à 0,2 % en poids.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le ou les produits de tête, obtenus par séparation du raffinat (R1) et éventuellement de l'extrait (E1), enrichi(s) en solvant (S1), sont recyclés à l'étape b) d'extraction.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le solvant est choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'acétonitrile, la monométhylformamide, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, le furfural, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde.

8 - Procédé selon la revendication 7 dans lequel le solvant est choisi dans le groupe formé par la diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone et le furfural.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on introduit dans une autre zone d'hydrotraitement, au moins une partie du produit (Q3) résultant de la séparation de l'extrait et au moins une partie du produit (Q2) obtenu à l'étape c), on soumet le mélange ainsi obtenu à un hydrotraitement dans des conditions appropriées et on récupère un mélange au moins en partie désulfuré utilisable comme combustible.

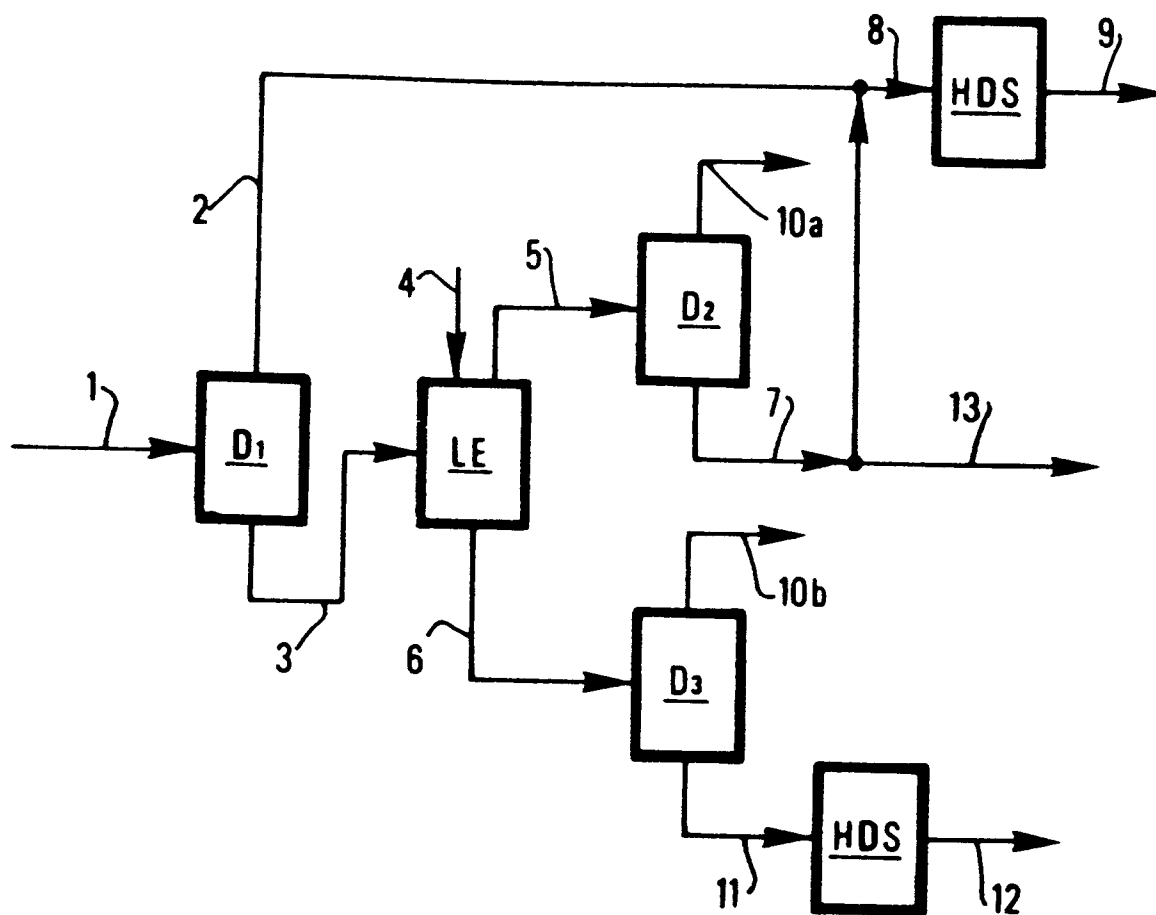
10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel au moins une partie du produit (Q2) obtenu à l'étape c) est mélangé au produit (P') résultant de l'hydrotraitement du produit (Q3) et on récupère un mélange au moins désulfuré utilisable comme combustible.

11 - Produit pétrolier caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

12 - Produit pétrolier selon la revendication 11 utilisable notamment comme base entrant dans la composition d'un carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression présentant un indice de cétane supérieur d'au moins 3 points à celui de la charge dont il provient, une teneur en n- et iso-alcanes supérieure de 4 à 15 points à celle de la charge et une teneur en soufre par rapport à celle de la charge inférieure ou égale à 5 % poids.

13 - Produit pétrolier selon l'une des revendications 11 à 12 caractérisé en ce que la coupe de distillation correspond à 95% distillés entre 320° C et 460° C, son indice de cétane est supérieur à 60, sa teneur en n- et iso-alcanes est au moins égale à 48 % poids, et sa teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm (poids).

14 - Produit pétrolier selon la revendication 13, dans lequel la teneur en solvant est inférieure à 10 ppm en poids, avantageusement inférieure à 5 ppm et le plus souvent inférieure à 1 ppm.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0861

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-4 985 139 (SHELL OIL) ---		C10G67/04
A	EP-A-0 215 496 (SHELL) ---		C10G67/00
A	GB-A-1 006 949 (SHELL) ---		
A	GB-A-943 239 (BP) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C01G C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 Juin 1994	Examineur Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)