



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94403024.6**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C10G 67/04**

㉔ Date de dépôt : **26.12.94**

③① Priorité : **28.12.93 FR 9315857**

④③ Date de publication de la demande :
05.07.95 Bulletin 95/27

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU 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)

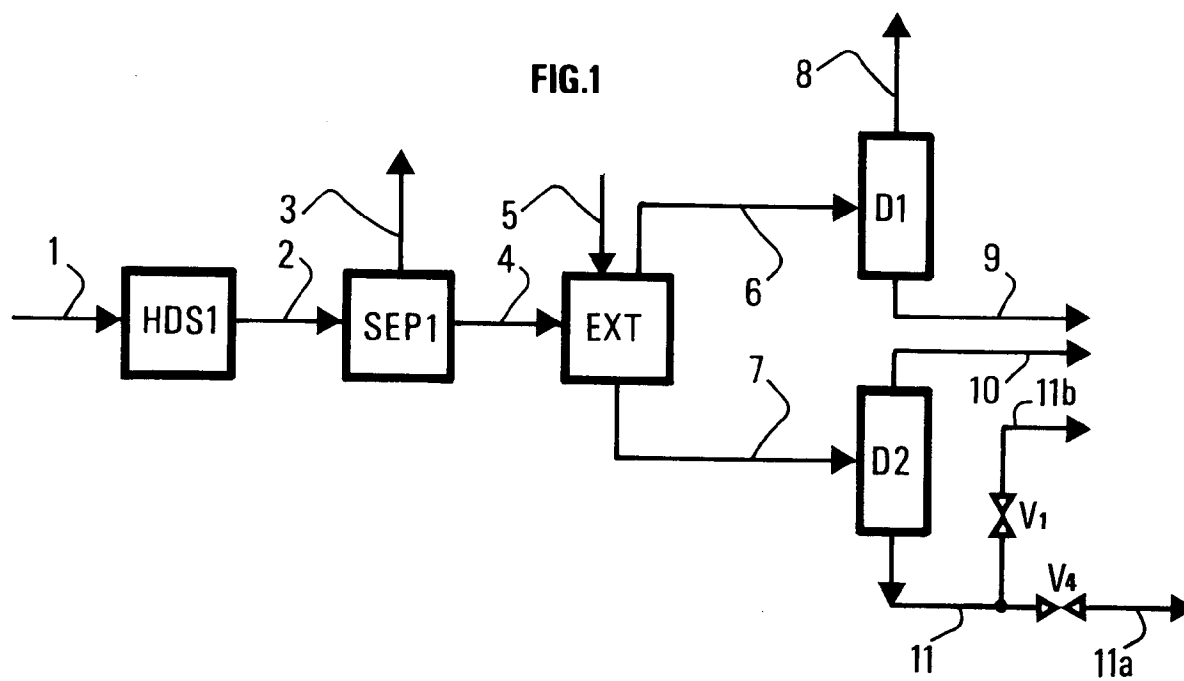
⑦② Inventeur : **Morel, Frédéric**
16, rue Doublin
F-69340 Francheville (FR)
Inventeur : **Zuliani, Massimo**
5 Villa Houssay
F-92200 Neuilly sur Seine (FR)
Inventeur : **Mikitenko, Paul**
25 Résidence Orée de Marly
F-78590 Noisy le Roy (FR)
Inventeur : **Boulet, Marc**
28 Rue de la Bergerie
F-91190 Gif sur Yvette (FR)
Inventeur : **Loutaty, Roben**
21, rue Jules Lecesne
F-76600 Le Havre (FR)
Inventeur : **Company, Jean Claude**
166, route de l'Etang
F-78750 Mareil Marly (FR)

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

⑤④ **Procédé d'obtention d'une base pour carburant pour moteur à combustion interne par hydrotraitement et extraction et le produit fini.**

⑤⑦ Produit pétrolier et procédé d'obtention dudit produit pétrolier pouvant éventuellement servir à la formulation d'un carburant pour moteur à combustion interne comprenant une étape a) d'hydrotraitement dans laquelle on traite une charge hydrocarbonée dans des conditions d'hydrotraitement sous une pression partielle d'hydrogène en sortie de réacteur d'environ 0,5 MPa à environ 6 MPa, une étape b) de séparation du produit (P) issu de l'étape a) en un produit (P1) de point final d'ébullition inférieur à environ 300 °C et un produit (P2) de point initial d'ébullition supérieur au point final d'ébullition du produit (P1), une étape c) d'extraction liquide/liquide à l'aide d'un solvant (S1) dans laquelle on obtient à partir du produit (P2) un extrait (E1) et un raffinat (R1), une étape d) de récupération du solvant (S1) à partir du raffinat (R1) permettant d'obtenir un produit (Q1) appauvri en solvant (S1), ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre. Selon une réalisation particulière l'extrait (E1) est distillé de manière à obtenir un produit de queue (Q2) qui est ensuite envoyé dans une zone d'hydrotraitement de manière à obtenir un produit (P3) contenant de préférence moins de 0,3 % en poids de soufre. Le solvant (S1) récupéré en tête des distillations est recyclé à l'étape ec) d'extraction. Ce solvant est choisi dans le groupe formé par la diméthylformamide, la diméthylacétamide le furfural, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde.

FIG.1



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, 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'hydrosulfuration 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.

L'art antérieur est illustré par le brevet US 5 059 303 qui décrit un procédé pour stabiliser des fractions hydrocarbonées (syncrude oils) très sensibles aux effets de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène par exemple. Ces hydrocarbures sont généralement des huiles de schistes dont la principale caractéristique, qui les rend inacceptables en tant que charges de procédés de traitement conventionnels, est leur haute teneur en composés azotés, particulièrement basiques (teneur en azote comprise entre 1 et 3% au moins). Ces fractions hydrocarbonées particulières doivent donc être prétraitées avant leur utilisation, dans des conditions sévères d'hydrotraitement.

Dans un certain nombre de pays industriels, des normes de teneur en soufre et de cétane 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 une sévérisation de ces normes et en particulier de celles 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'hydrosulfuration 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'hydrosulfuration d'une charge de distillation directe dont les intervalles de distillation (ASTM D86) sont $180^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$, $260^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$, $350^{\circ}\text{C} < T < 460^{\circ}\text{C}$, 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 est généralement l'unité de reformage catalytique tendra à devenir insuffisante dans le contexte actuel de sévérisation 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 entreront en application dans un avenir très proche et dès 1995, pour ce qui est de la teneur en soufre. Il est de même souhaitable de pouvoir produire un produit pétrolier ayant une odeur la moins prononcée possible.

La présente invention concerne donc un procédé de mise en oeuvre simple, consommant peu d'hydrogène. Ce procédé utilise les unités industrielles d'hydrotraitement (hydrosulfuration notamment). 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, 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. La présente invention propose une solution au problème spécifique d'obtention, en une quantité la plus importante possible par rapport au produit de départ, d'un produit pétrolier entrant dans la composition d'un gazole de qualité moteur ou gazole moteur à partir d'une coupe hydrocarbonée particulière ayant des caractéristiques qui la rende difficile à valoriser sous forme de gazole moteur.

L'invention concerne, en outre, le procédé d'obtention d'un produit pétrolier entrant dans la composition d'un fuel domestique.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'obtention d'une base entrant dans la composition d'un carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression présentant notamment 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 isoalcanes, environ 10 % à environ 85 % 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 (partie par million) en poids, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- une étape a) d'hydrotraitement dans laquelle on effectue l'hydrotraitement de ladite charge dans des conditions permettant d'obtenir un produit (P) contenant une quantité de soufre de 2 à 50 fois moindre, et le plus souvent de 3 à 30 fois moindre que celle de la charge initiale, ledit hydrotraitement étant généralement effectué sous une pression partielle d'hydrogène en sortie de réacteur d'environ 0,5 MPa (mégapascal) à environ 6MPa, telle que le taux de désaromatisation de la charge est au plus égale à 30%.
- une étape b) de séparation, par exemple par strippage ou par distillation, du produit (P) en un produit (P2) ayant un point d'ébullition initial supérieur à la température d'ébullition du solvant d'extraction de l'étape suivante c) et de préférence au moins supérieur de 20°C, et en un produit (P1) ayant un point d'ébullition final inférieur au point d'ébullition initial du produit P2,
- une étape c) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact, à une température d'extraction d'au plus 140°C, par exemple 0 - 80°C, dans des conditions d'extraction des composés polyaromatiques, le produit (P2) obtenu à l'étape b) avec un solvant ou un mélange de solvants (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés polyaromatiques qu'il contient, ledit solvant ou mélange de solvants ayant un point initial d'ébullition inférieur, et de préférence inférieur d'au moins 20 °C, au point initial d'ébullition du produit (P2) obtenu à l'étape b), et au cours de laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés polyaromatiques et un raffinat (R1) et,
- une étape d) de récupération du solvant (S1) employé à l'étape c), par exemple par distillation ou par strippage, à partir du raffinat (R1) obtenu à l'étape c) dans laquelle on récupère un produit enrichi en solvant (S1) et un produit (Q1) appauvri en solvant (S1) ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre.

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.

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 n- et iso-alcanes est d'environ 30 à 45 % en poids, sa teneur en composés aromatiques est habituellement d'environ 15 % à environ 65 % en poids. Cette charge est le plus souvent un gazole de distillation directe, un gazole de pyrolyse ou un mélange des deux. Cette charge peut être avantageusement mélangée à une coupe L.C.O. (light cycle oil) provenant d'une unité de craquage catalytique et préférentiellement dans un rapport LCO/gazole de 1:4 à 1:1. 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 très souvent d'environ 100 à environ 1000 ppm exprimée en poids d'azote par rapport au poids de la charge.

Le produit Q1 obtenu est un produit nouveau compte-tenu de l'ensemble de ses caractéristiques (point coupe, cétane, teneur en paraffine et teneur en soufre) particulièrement intéressant pour obtenir par formulation avec d'autres coupes gazoles des carburants de qualité.

Le produit (Q1) obtenu par le procédé de la présente invention a habituellement une teneur en azote exprimée en poids d'azote 2 fois moindre que celle de la charge initiale et souvent 4 à 5 fois moindre. Ce produit (Q1) a le plus souvent une couleur mesurée selon la norme ASTM 1500 inférieure à 1 et l'indice de cétane de ce produit est en général supérieur d'au moins 3 points et souvent d'au moins 5 points à l'indice de cétane de la charge initiale (par exemple de 3 à 14 points). Sa teneur en soufre par rapport à celle de la charge est habituellement inférieure ou égale à 5% en poids. Sa teneur en net iso-alcanes augmente en général d'au moins

4 points, avantageusement de 5 à 20 points et le plus souvent de 6 à 11 points, par rapport à celle de la charge. La teneur en composés aromatiques ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule dans ce produit (Q1) 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. L'odeur de ce produit est moins forte que celle de la charge initiale.

5 L'invention concerne avantageusement un produit pétrolier 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).

10 Selon la présente invention, l'hydrodésulfuration est avantageusement effectuée dans une unité d'hydrodésulfuration sous des conditions douces permettant de désulfurer les molécules soufrées en hydrogénant le moins possible. Cette démarche n'est pas évidente pour l'homme du métier des années 1990 qui est plutôt conduit à la solution de sévérer les conditions d'un hydrotraitement pour simultanément diminuer la teneur en soufre et augmenter le cétane des charges. Dans ces conditions, la température est de 320 à 370°C, la vitesse spatiale horaire est de 1 à 5, la pression de 1 à 5 MPa et le rapport volumique H₂ sur charge de 50 à 15 350 Nm³/m³. Le taux de désaromatisation de la charge est alors au plus égal à 15% environ. On peut ainsi distinguer deux cas particulièrement avantageux de mise en oeuvre de cette hydrodésulfuration permettant d'obtenir une excellente charge pour l'étape d'extraction suivante.

Selon la première possibilité qui est préférée, on opère en présence d'un catalyseur sélectif de l'hydrodésulfuration des molécules soufrées par rapport à l'hydrogénation des aromatiques, adapté à limiter l'hydrogéné-
20 nation, par exemple l'un de ceux commercialisés par la société PROCATALYSE, sous une pression partielle d'hydrogène en sortie de réacteur d'hydrodésulfuration avantageusement comprise entre environ 1,0 MPa et environ 3,0 MPa et on récupère un produit (P) contenant une quantité de soufre de 2 à 30 fois moindre soit entre 0,1 et 0,3% poids en fonction de la charge, par exemple, et le plus souvent de 3 à 10 fois moindre que celle de la charge initiale. Le taux de désaromatisation de la charge est alors sensiblement inférieur à 10%.
25 Les autres conditions de mise en oeuvre de cette étape d'hydrodésulfuration sont des conditions classiques d'une hydrodésulfuration qualifiée par les hommes de métier d'hydrodésulfuration simple et douce.

Selon la deuxième possibilité, on opère en présence d'un catalyseur classique adapté à limiter l'hydrogéné-
nation, par exemple l'un de ceux commercialisés par la société PROCATALYSE, sous une pression partielle d'hydrogène en sortie de réacteur d'hydrodésulfuration avantageusement comprise entre environ 2 MPa et
30 environ 5 MPa et on récupère un produit (P) contenant une quantité de soufre de 5 à 60 fois moindre, soit inférieure à 0,1% poids, par exemple entre 0,02 et 0,05%, et le plus souvent de 10 à 40 fois moindre que celle de la charge initiale. Par ailleurs, le taux de désaromatisation de la charge est au plus égal à 15% environ. Les autres conditions de mise en oeuvre de cette étape d'hydrodésulfuration sont des conditions classiques d'une hydrodésulfuration plus sévère. Cette hydrodésulfuration est effectuée en utilisant un volume de cata-
35 lyseur plus important que dans le cas de l'hydrodésulfuration simple, par exemple un volume de catalyseur 2 fois plus important, ainsi qu'une pression d'hydrogène plus élevée, calculée pour effectuer une hydrodésulfuration plus poussée.

Une description de plusieurs catalyseurs commerciaux d'hydrodésulfuration et des conditions industrielles de mise en oeuvre des hydrodésulfurations peut par exemple être trouvée dans le volume 1 du livre de P.
40 WUITHIER, édité par les éditions TECHNIP sous le titre Le PÉTROLE, RAFFINAGE ET GÉNIE CHIMIQUE, pages 816 à 831. On peut choisir avantageusement par exemple un catalyseur contenant du molybdène et du cobalt, connu pour limiter l'hydrogénation.

L'étape de séparation, bien connue de l'homme de l'art comprend en règle générale un strippage à la vapeur de l'effluent liquide total d'hydrotraitement, suivi ou non d'une étape de distillation complémentaire. Cette
45 dernière étape est en général requise lorsqu'on veut envoyer à l'extraction une fraction P2 dont le point d'ébullition initial est supérieur à celui de l'effluent d'hydrotraitement une fois strippé. Les conditions opératoires sont en général : pression réduite inférieure à 1 bar, avantageusement 10 à 100 mbar, de préférence 20 à 50 mbar (1 bar = 10⁵Pa) et température comprise entre 80 et 250°C.

L'étape d'extraction liquide/liquide est une étape réalisée dans des conditions classiques. Cette extraction
50 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 une efficacité de 3 à 20 étages théoriques et de préférence de 5 à 10 étages théoriques, 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 0,6 MPa. Le rapport
55 en volume du solvant (S1) au volume du produit (P2), obtenu à l'étape b), est de préférence d'environ 0,2 : 1 à environ 5 : 1, avantageusement 0,5 : 1 à 2 : 1 et le plus souvent d'environ 1 : 1. Le solvant est de préférence choisi dans le groupe des solvants permettant d'extraire également au moins une partie des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (P2) obtenu à l'éta-

pe b). 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 % du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (P2) obtenu à l'étape b). 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 (P2) obtenu à l'étape b), ainsi que de préférence au moins 30 % et souvent au moins 50 % et fréquemment au moins 80 % en poids du poids total des composés soufrés, le plus souvent dibenzothiophéniques et naphthobenzothiophéniques contenus initialement dans le produit (P2). Le produit (Q1) ainsi obtenu contient habituellement de 2 à 10 fois moins de soufre que le produit (P2) issu de l'étape b) et le plus souvent de 4 à 10 fois moins.

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 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 un solvant ne contenant pas d'azote et le plus souvent un solvant non azoté oxygéné. Le solvant préféré est 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-furoïque.

La récupération du solvant à partir du raffinat peut être faite par un strippage ou une distillation, de préférence par un strippage à la vapeur dont les conditions ont été décrites ci-avant.

Le raffinat (R1) obtenu à l'étape c) est ensuite envoyé à l'étape d) par exemple dans une zone de strippage à la vapeur dans laquelle il est séparé dans des conditions permettant de récupérer une fraction de tête enrichie, et de préférence fortement enrichie, en solvant (S1) et un produit de queue (Q1) de préférence fortement appauvri en solvant (S1). Le plus souvent, les conditions de cette séparation 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 introduit dans cette zone de strippage. On récupère ainsi, de préférence, au moins environ 99 % en poids de la quantité de solvant contenu dans le raffinat (R1).

De même dans une forme de réalisation particulière, l'extrait (E1) obtenu à l'étape c) est ensuite envoyé dans une zone de récupération du solvant (S1) employé à l'étape c) dans laquelle on récupère un produit enrichi en solvant (S1) et un produit (Q2) appauvri en solvant (S1). La séparation du solvant de l'extrait est réalisée en général par une distillation et/ou un strippage à la vapeur et de préférence par une distillation suivie d'un strippage à la vapeur dans des conditions énoncées ci-avant. Cet extrait est donc séparé dans des conditions permettant de récupérer une fraction de tête enrichie, et de préférence fortement enrichie, en solvant (S1) et un produit de queue (Q2) appauvri en solvant (S1). Le plus souvent les conditions de cette séparation 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 l'extrait (E1) et introduit 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).

Lorsqu'on opère dans l'étape a) dans des conditions d'hydrodésulfuration sensiblement plus sévères, c'est-à-dire en particulier en présence d'une très importante quantité de catalyseur, le produit (Q2) que l'on obtient par distillation de l'extrait (E1) aura une teneur en soufre le plus souvent inférieure ou égale à environ 0,3 % en poids. Ce produit (Q2) sera bien entendu non utilisable comme carburant pour les moteurs, puisqu'il contient le plus souvent une quantité de soufre supérieure à la future norme ; par contre on pourra vraisemblablement l'utiliser comme combustible.

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

Selon une forme particulière de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, au moins une partie du produit (Q2) obtenu à partir de l'extrait (E1) après séparation du solvant (S1) peut être envoyée dans une zone d'hydrodésulfuration distincte de la zone d'hydrodésulfuration de la charge initiale ou même être renvoyée dans la zone d'hydrodésulfuration de l'étape a). Dans cette zone, distincte de la zone d'hydrodésulfuration de l'étape a), la partie du produit (Q2) est soumise à une hydrodésulfuration dans des conditions permettant d'obtenir

un produit (P3) ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,3 % en poids et de préférence inférieure ou égale à 0,2 % en poids.

Selon une variante du procédé selon la présente invention, la charge hydrocarbonée, ayant un point initial d'ébullition d'au moins 150 °C et un point final d'ébullition d'au plus 500 °C, est envoyée dans une zone de distillation dans laquelle on sépare en tête une fraction (F1) ayant un point final d'ébullition d'au moins 250 °C et en queue une fraction (F2) ayant un point initial d'ébullition d'au moins 250 °C. Selon la présente variante, la fraction (F2) est traitée selon le procédé décrit ci-devant pour la charge hydrocarbonée 150-500 °C étapes a) à d). La fraction (F1) est envoyée dans une zone d'hydrodésulfuration distincte de celle de l'étape a) dans laquelle elle est hydrodésulfurée dans des conditions classiques et par exemple dans les conditions simples décrites ci-devant, puis le produit (P') hydrodésulfuré obtenu est envoyé dans une zone de séparation, par exemple par strippage ou par distillation, du produit (P') en une fraction (P10) ayant un point d'ébullition final inférieur à 150 °C, et en une fraction (P20) ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la fraction (P10). Ce produit (P20) peut, au moins en partie être mélangé au produit (Q1) obtenu à partir de la fraction (F2) pour former un produit (Q10) ayant les qualités requises comme carburant moteur. La fraction (P10) est essentiellement formée de composés résultant de réactions secondaires au cours de l'hydrodésulfuration. Cette fraction (P10) représente en général moins de 2 % en volume par rapport au volume total de la fraction (F1).

Les principaux avantages de l'invention sont les 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	HDS et extraction
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

La comparaison des profils de chromatogrammes des composés soufrés (détecteur spécifique de chromatographie en phase gazeuse : Sievers) montre que pour le schéma HDS et extraction (raffinat) les composés soufrés recueillis dans le raffinat sont sous forme essentiellement benzothiophénique, les composés dibenzothiophéniques et naphthobenzothiophéniques se retrouvant essentiellement dans l'extraît alors que pour les schémas conventionnels, que ce soit par hydrodésulfuration profonde ou hydrodésaromatisation les composés soufrés restant dans le produit pétrolier sont essentiellement sous forme dibenzothiophénique et naphthobenzothiophénique.

Les figures 1 et 2 représentent schématiquement les principales variantes pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention. Sur ces figures les organes similaires sont désignés par les mêmes chiffres et lettres de référence.

Selon la figure 1 la charge hydrocarbonée à traiter est envoyée par la ligne (1) dans la zone d'hydrodésulfuration (HDS1) à la sortie de laquelle on récupère par la ligne 2 un produit (P) que l'on envoie dans une zone de séparation (SEP. 1) à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P1) et par la ligne 4 un produit (P2) dont le point initial d'ébullition est supérieur au point final d'ébullition du produit (P1). Ce produit

(P2) est envoyé par la conduite 4 dans une zone d'extraction (EXT.) dans laquelle on introduit également un solvant (S1) d'extraction par la ligne 5 et à partir de laquelle on récupère un extrait (E1) par la ligne 7 et un raffinat (R1) par la ligne 6. Ce raffinat (R1) est envoyé par la ligne 6 dans une zone (D1) de récupération du solvant (S1) par la ligne 8 et d'un produit pétrolier (Q1) pouvant servir éventuellement de base dans la composition d'un gazole moteur de qualités améliorées, par la ligne 9. L'extrait (E1) est envoyé par la ligne 7 dans une zone (D2) de récupération du solvant (S1) par la ligne 10 et d'un produit (Q2) par la ligne 11. Ce produit (Q2) peut être, au moins en partie, récupéré par la ligne 11a lorsque la vanne V4 est ouverte, ou être, au moins en partie, envoyé par la ligne 11b lorsque la vanne V1 est ouverte soit dans une zone d'hydrodésulfuration (HDS3) non schématisée soit dans la zone d'hydrodésulfuration (HDS1). Lorsque ce produit (Q2) est récupéré par la ligne 11a il peut être valorisé comme combustible mais ne répondant pas aux futures normes sur les gazoles moteur il ne pourra pas être utilisé tel quel comme carburant.

Selon la figure 2, la charge hydrocarbonée à traiter est envoyée par la ligne (100) dans une zone (TOP) à partir de laquelle on récupère une fraction (F2) lourde de point d'ébullition initial supérieur à environ 250 °C qui est traitée comme la charge hydrocarbonée selon la description ci-devant faite en liaison avec la figure 1. A partir de la zone (D1) le produit (Q1) peut être, au moins en partie récupéré par la ligne 9 et la ligne 9a lorsque la vanne V2 est ouverte, ou être, au moins en partie envoyé par la ligne 9b dans la ligne 140 lorsque la vanne V3 est ouverte. Lorsqu'il est récupéré par la ligne 9a ce produit pétrolier forme partiellement une base entrant dans la composition d'un gazole moteur de qualités améliorées. A partir de la zone (TOP) on récupère par la ligne 110 une fraction (F1) légère de point d'ébullition final supérieur à environ 250 °C. Cette fraction (F1) est envoyée par la ligne 110 dans une zone d'hydrodésulfuration (HDS2) à la sortie de laquelle on récupère par la ligne 120 un produit (P') hydrodésulfuré que l'on envoie dans une zone de séparation (SEP. 2) à partir de laquelle on récupère par la ligne 130 un produit (P10) et par la ligne 140 un produit (P20) dont le point initial d'ébullition est supérieur au point final d'ébullition du produit (P10). Ce produit (P20) est éventuellement mélangé au produit (Q1) arrivant par la conduite 9b. Ce mélange ou le produit (P20) forme d'une base entrant dans la composition d'un gazole moteur de qualités améliorées qui est récupéré par la ligne 149.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

La charge utilisée dans cet exemple est une coupe gazole de distillation directe (straight-run) ayant un indice de cétane de 55, une teneur totale en composés aromatiques, soufrés et non soufrés, de 30 % en poids, une teneur en n et iso-alcanes de 39% en poids, une teneur en naphènes de 31%, 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. Cette coupe 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 d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration sous une pression partielle d'hydrogène de 2,0 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, la quantité d'hydrogène introduit est égale à 200 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 2,5 h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,25% poids par rapport à la charge.

On récupère par la ligne 2 un produit (P) contenant 0,2 % en poids de soufre, 28 % en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés et une teneur en n- et iso-alcanes de 40%. Ce produit a une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 inférieure à 1 et une teneur en azote de 175 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 56. Ce produit a un point final de distillation de 400 °C. Il est envoyé dans une zone de stripping à la vapeur d'eau (SEP1) à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P1) ayant un point final de distillation de 220 °C et par la ligne 4 un produit (P2) ayant un point initial de distillation de 220 °C et un point final de distillation de 400 °C. Ce produit (P2) après avoir refroidi à 70°C, c'est-à-dire à la température de la zone d'extraction, est envoyé dans une zone d'extraction (EXT.) par la ligne 4 dans laquelle on introduit également par la ligne 5 une quantité de furfural égale en volume à la quantité de produit (P2) introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall d'une efficacité globale sensiblement égale à trois étages théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, sous pression atmosphérique et à la température de 70 °C. On obtient un raffinat (R1) que l'on envoie par la conduite 6 dans la zone de stripping à la vapeur (D1) dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 8 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un raffinat (Q1) contenant moins de 5 ppm de furfural par exemple, ayant une teneur en soufre de 0,04 % en poids, un indice de cétane de 67, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 12 %, une teneur en n- et iso-alcanes de 49%, une teneur en azote de 40 ppm et une couleur Saybolt de 30

et qui peut être introduit dans le réservoir (pool) gazole. A partir de cette zone d'extraction on récupère également un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation (D2) suivie d'une zone de strippage à la vapeur dans lesquelles on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 10 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q2) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,6 % en poids, un indice de cétane de 25, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 77 % et une teneur en azote de 500 ppm.

Ce produit Q2 peut être envoyé par les conduites 11 et 11b dans une zone (HDS3) d'hydrodésulfuration distincte de celle dans laquelle on a introduit la charge initiale. Cette hydrodésulfuration est effectuée en présence du catalyseur HR 306C, sous une pression partielle d'hydrogène de 2,5 MPa, à une température de 330 °C avec un recyclage d'hydrogène de 200 litres par litre de charge et une vitesse spatiale horaire de 2,5 h⁻¹. A la sortie de cette hydrodésulfuration on obtient un produit ayant une teneur en soufre de 0,2 % en poids. Ses autres caractéristiques sont pratiquement inchangées. Ce produit peut être mélangé au fuel domestique, c'est à dire introduit dans ce que les hommes du métier appellent le pool fuel domestique.

EXEMPLE 2

La charge utilisée dans cet exemple est la même que celle utilisée dans l'exemple 1.

Cette charge est introduite par la conduite 1 dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise 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, la quantité d'hydrogène est égale à 200 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,4% poids par rapport à la charge.

On récupère par la ligne 2 un produit (P) contenant 0,05 % en poids de soufre, 27 % en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés et une teneur en n- et iso-alcanes de 40% en poids. Ce produit a une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 inférieure à 1 et une teneur en azote de 130 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 57. Ce produit a un point final de distillation de 400 °C. Il est envoyé dans une zone de strippage à la vapeur d'eau (SEP1) à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P1) ayant un point final de distillation de 220 °C et par la ligne 4 un produit (P2) ayant un point initial de distillation de 220 °C et un point final de distillation de 400 °C. Ce produit (P2) après avoir été refroidi à 70°C, est envoyé dans une zone d'extraction (EXT.) par la ligne 4 dans laquelle on introduit également par la ligne 5 une quantité de furfural égale en volume à la quantité de produit (P2), introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall d'une efficacité sensiblement équivalente à trois étages théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, sous pression atmosphérique et à la température de 70 °C. On obtient un raffinat (R1) que l'on envoie par la conduite 6 dans la zone de strippage à la vapeur (D1) dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 8 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un raffinat (Q1) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,01 % en poids, un indice de cétane de 69, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 10 %, une teneur en n- et iso-alcanes de 50% en poids, une teneur en azote de 20 ppm et une couleur Saybolt de 30. Ce raffinat est envoyé par la ligne 9 vers le pool gazole. A partir de cette zone d'extraction on récupère également un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation suivie d'une zone de strippage à la vapeur D2 dans lesquelles on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 10 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q2) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,15 % en poids, un indice de cétane de 26, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 77 % et une teneur en azote de 500 ppm.

Ce produit Q2 peut être envoyé par les conduites 11 et 11a au pool fuel domestique.

EXEMPLE 3

La charge utilisée dans cet exemple est la même que celle utilisée dans l'exemple 1.

Cette charge est introduite par la conduite 1 dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise 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, la quantité d'hydrogène introduit est égale à 200 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,4% poids par rapport à la charge.

On récupère par la ligne 2 un produit (P) contenant 0,05 % en poids de soufre, 27 % en poids de composés

aromatiques soufrés et non soufrés. Ce produit a une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 inférieure à 1 et une teneur en azote de 130 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 57. Ce produit a un point final de distillation de 400 °C. Le produit P est strippé à la vapeur d'eau pour éliminer les fractions légères (< 150°C) et l'hydrogène sulfuré formés dans le réacteur d'hydrodésulfuration (moins de 2% de la charge initiale). Il est envoyé ensuite dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P1) ayant un point final de distillation de 300 °C et par la ligne 4 un produit (P2) ayant un point initial de distillation de 300 °C. Le produit (P2) après avoir été refroidi à 70°C, est envoyé dans une zone d'extraction (EXT.) par la ligne 4 dans laquelle on introduit également par la ligne 5 une quantité de furfural égale en volume à la quantité de produit (P2) introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall d'une efficacité sensiblement équivalente à trois étages théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, sous pression atmosphérique et à la température de 70 °C. On obtient un raffinat (R1) que l'on envoie par la conduite 6 dans la zone de distillation D1 dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 8 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue, par la ligne 9, un raffinat (Q1) ne contenant pratiquement plus de furfural. Une partie au moins de ce produit (Q1) est mélangé à une partie au moins du produit (P1) débarrassé de sa fraction légère et on obtient alors une fraction (F) ayant une teneur en soufre de 0,01% en poids, un indice de cétane de 62, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 15 %, sa teneur en n- et isoalcanes est 49 % en poids, une teneur en azote de 30 ppm et une couleur Saybolt de 20. Cette fraction 7 est mélangée au pool gazole. A partir de cette zone d'extraction, on récupère également un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation D2 dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 10 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q2) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,25 % en poids, un indice de cétane de 25, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 82 % et une teneur en azote de 700 ppm.

Ce produit Q2 peut être traité comme décrit ci-devant dans l'exemple 1.

EXEMPLE 4

La charge utilisée dans cet exemple est la même que celle utilisée dans l'exemple 1. Elle est introduite par la ligne 100 dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère par la ligne 110 une fraction (F1) ayant un point d'ébullition initial de 150 °C et un point d'ébullition final de 300 °C. Cette fraction est introduite par la conduite 110 dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration sous une pression partielle d'hydrogène de 2,0 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, la quantité d'hydrogène introduit est égale à 150 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 4 h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,05% poids par rapport à la charge. On récupère par la ligne 120 un produit (P') contenant 0,005 % en poids de soufre, 20 % en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés. Ce produit a une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 inférieure à 1 et une teneur en azote de 20 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P') est de 57. Ce produit a un point final de distillation de 300 °C. Il est envoyé dans une zone de strippage à la vapeur d'eau (SEP2) à partir de laquelle on récupère par la ligne 130 un produit (P10) ayant un point final de distillation de 150 °C et par la ligne 140 un produit (P20) ayant un point initial de distillation de 150 °C et un point final de distillation de 300 °C. Ce produit (P20) est envoyé par la ligne 140 et la ligne 149 au pool carburant moteur.

A partir de la zone de distillation (TOP) on récupère par la ligne 1 une fraction (F2) ayant un point d'ébullition initial de 300 °C et un point d'ébullition final de 400 °C. Sa teneur en hydrocarbures aromatiques est de 37% en poids et sa teneur en n- et iso-alcanes est de 34% en poids. Cette charge est introduite par la conduite 1 dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration sous une pression partielle d'hydrogène de 3,0 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 316C, la température est maintenue à 350 °C, la quantité d'hydrogène introduit est égale à 200 litres par litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 1h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,45 % par rapport à la charge.

On récupère par la ligne 2 un produit (P) contenant 0,15 % en poids de soufre, 34 % en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés et une teneur en n et iso-alcanes de 35%. Ce produit a une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 inférieure à 2 et une teneur en azote de 300 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 56. Ce produit a un point final de distillation de 400 °C. Il est envoyé dans une zone de strippage à la vapeur d'eau (SEP1) à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P1) ayant un point final de distillation de 300 °C et par la ligne 4 un produit (P2) ayant un point initial de distillation de

300 °C et un point final de distillation de 400 °C. Ce produit, après avoir été refroidi à 70°C, (P2) est envoyé dans une zone d'extraction (EXT.) par la ligne 4 dans laquelle on introduit également par la ligne 5 une quantité de furfural égale en volume à la quantité de produit (P2) introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall d'une efficacité sensiblement équivalente à trois étages théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, sous pression atmosphérique et à la température de 70 °C. On obtient un raffinat (R1) que l'on envoie par la conduite 6 dans la zone de strippage à la vapeur D1 dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 8 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un raffinat (Q1) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,04 % en poids, un indice de cétane de 67, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 20 %, une teneur en n- et iso-alcanes de 48 % en poids, une teneur en azote de 30 ppm et une couleur Saybolt de 20. A partir de cette zone d'extraction on récupère également un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation D2 dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 10 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q2) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,5 % en poids, un indice de cétane de 25, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 80 % et une teneur en azote de 1 000 ppm.

Le produit (Q1) est envoyé par les lignes 9, 9b, et 149 au pool carburant moteur. Le mélange de P20 et Q1 est un produit ayant un indice de cétane de 61, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 23 %, une teneur en soufre de 0,02 % en poids, une teneur en azote de 30 ppm et une couleur Saybolt de 25.

Ce mélange peut aussi être mélangé, en partie au moins, avec une partie au moins du produit P1, une fois strippé.

EXEMPLE 5

Une charge de gazole de distillation directe de point initial de distillation de 150°C et de point final de distillation de 400°C contenant 35% poids d'aromatiques et composés soufrés et 10% de di- et polyaromatiques, est traitée selon l'exemple 1 dans des conditions d'hydrotraitement définies ci-dessous.

Pression partielle en hydrogène (MPa)	Produit P Aromatiques + composés soufrés % poids	Produit P Di- et polyaromatiques % poids	Gain en cétane après extraction entre les produits Q ₁ et P (à isorendement)
3,0	34	7	+ 12
5,0	32	4	+ 10
7,0 (comparatif)	23	1	+ 6

Sachant que l'on a observé un gain en indice de cétane de 14 points par extraction directe liquide-liquide, on montre par cet exemple que les performances de l'unité aval d'extraction dépendent de la sévérité de l'étape d'hydrotraitement.

En particulier, elles sont d'autant plus importantes que la teneur en hydrocarbures aromatiques de l'effluent d'hydrotraitement est sensiblement identique à celle de la charge initiale et que l'étape d'hydrogénation des hydrocarbures di- et polyaromatiques est limitée.

On montre ainsi qu'une sélection des conditions de l'étape d'hydrotraitement du procédé selon l'invention conditionne les performances de l'étape d'extraction.

EXEMPLE 6

La charge utilisée dans cet exemple est un mélange de coupe gazole de distillation directe et de coupe gazole issue du craquage catalytique, type LCO.

La coupe gazole de distillation directe a une densité à 15°C de 857, un indice de réfraction à 60°C de 1,4617, un indice de cétane de 55, une teneur totale en composés aromatiques, soufrés et non soufrés, de 35,4% en poids, une teneur en n- et iso-alcanes et en naphthènes de 64,6 % en poids, une teneur en soufre de 1,33% en poids et une teneur en azote exprimée en poids d'azote de 124 ppm.

La coupe gazole LCO a une densité à 15°C de 944,1 un indice de réfraction à 60°C de 1,5245, un indice de cétane de 23, une teneur totale en composés aromatiques, soufrés et non soufrés de 67,4% en poids, une teneur en n- et iso-alcanes et naphthènes de 32,6% en poids, une teneur en soufre de 3,13% en poids et une

teneur en azote exprimée en poids d'azote de 930 ppm.

On note charge C₁, la charge contenant 80% de coupe gazole de distillation directe et 20% de coupe LCO, et charge C₂, la charge contenant 50% de coupe gazole de distillation directe et 50% de coupe LCO. Les coupes C₁ et C₂ ont un point initial de distillation de 200°C et un point final de distillation de 400°C. La charge C₁ est introduite par la conduite 1 dans une zone d'hydrodésulfuration dans laquelle elle est soumise à un traitement d'hydrodésulfuration sous une pression partielle d'hydrogène de 2,0 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, la quantité d'hydrogène introduit est égale à 200 litre de charge et la vitesse spatiale horaire est de 2,5 h⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est de 0,25% poids par rapport à la charge.

On récupère par la ligne 2 un produit (P') d'une densité à 15°C de 862,2 et contenant 0,051% de soufre, 31% en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés, 61% en poids de n- et iso-alcanes et 285 ppm d'azote.

L'indice de cétane du produit (P') est de 53 et son point final de distillation est de 400°C. Il est envoyé dans une zone de strippage à la vapeur d'eau (SEP1) à partir de laquelle on récupère par la ligne 3 un produit (P'1) ayant un point final de distillation de 230°C, et par la ligne 4 un produit (P'2) ayant un point initial de distillation de 230°C et un point final de distillation de 400°C. Ce produit (P'2) après avoir refroidi à 70°C, c'est-à-dire à la température de la zone d'extraction, est envoyé dans une zone d'extraction (EXT.) par la ligne 4 dans laquelle on introduit également par la ligne 5 une quantité de furfural égale en volume à la quantité de produit (P'2) introduite dans cette zone. Cette zone est une colonne d'extraction comportant un garnissage formé d'anneaux de Pall d'une efficacité globale sensiblement égale à trois étapes théoriques. L'extraction s'effectue à contre-courant, sous pression atmosphérique et à la température de 70°C. On obtient un raffinat (R'1) que l'on envoie par la conduite 6 dans la zone de strippage à la vapeur (D1) dans laquelle on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 8 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un raffinat (Q'1) contenant moins de 5 ppm de furfural par exemple, ayant une teneur en soufre de 0,02% en poids, un indice de cétane de 67,3, une teneur en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés de 19,1, une teneur en n- et iso-alcanes et naphthènes de 80,9% en poids, une teneur en azote de 54 ppm et une densité à 15°C de 826,5 et qui peut être introduit dans le réservoir (pool) gazole. A partir de cette zone d'extraction on récupère également un extrait (E'1) que l'on envoie dans une zone de distillation (D2) suivie d'une zone de strippage à la vapeur dans lesquelles on sépare en tête le furfural qui est récupéré par la conduite 10 en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q'2) ne contenant pratiquement plus de furfural, ayant une teneur en soufre de 0,14% en poids, une teneur en poids de composé aromatiques soufrés et non soufrés de 87,2%, une teneur en azote de 800ppm, une teneur en n- et iso-alcanes et naphthènes de 12,8% en poids et une densité à 15°C de 1002,8.

La charge C₂ subit le même traitement que la charge C₁.

On récupère par la ligne 2 un produit (P'') d'une densité à 15°C de 888,1 et contenant 0,067% en poids du soufre, 44,6% en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés, 47,4% en poids de n- et iso-alcanes et de naphthènes et 527 ppm d'azote.

L'indice de cétane du produit (P'') est de 43 et son point final de distillation et de 400°C.

Le produit (P''1) récupéré par la ligne 3 a un point final de distillation de 230°C, et le produit (P''2) récupéré par la ligne 4 a un point initial de distillation de 230°C et un point final de distillation de 400°C.

Le raffinat (R''1) obtenu après extraction est envoyé par la conduite 6 dans la zone de strippage à la vapeur (D1) de la même manière que le raffinat (R'1). Le raffinat (Q''1) obtenu en queue contient moins de 5 ppm de furfural par exemple, 0,02% en poids de soufre, un indice de cétane de 66,1, 17% en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés, 83% en poids de n- et isoalcanes et de naphthènes, 150 ppm d'azote et une densité à 15°C de 883,9.

L'extrait (E''1) obtenu après extraction est envoyé dans la zone de distillation (D2) suivie de strippage à la vapeur. L'extrait (Q''2) obtenu en queue ne contient pratiquement plus de furfural, 0,12% en poids de soufre, 87,9% en poids de composés aromatiques soufrés et non soufrés, 900 ppm d'azote, 12,1% en poids de n- et iso-alcanes et de naphthènes, et une densité à 15°C de 985,3.

Les produits Q'2 et Q''2 peuvent être envoyés par les conduites 11 et 11 b dans une zone (HDS3) d'hydrodésulfuration distincte de celle dans laquelle on a introduit la charge initiale. Cette hydrodésulfuration est effectuée en présence du catalyseur HR 306C, sous pression partielle d'hydrogène de 2,5 MPa, à une température de 330°C avec un recyclage d'hydrogène de 200 litres par litre de charge et une vitesse spatiale horaire de 2,5 h⁻¹. A la sortie de cette hydrodésulfuration on obtient un produit ayant une teneur en soufre de 0,2% en poids. Ses autres caractéristiques sont pratiquement inchangées. Ce produit peut être mélangé au fuel domestique, c'est-à-dire introduit dans ce que les hommes du métier appellent le 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 85 % 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) d'hydrotraitement dans laquelle on effectue l'hydrotraitement de ladite charge dans des conditions permettant d'obtenir un produit (P) contenant une quantité de soufre de 2 à 50 fois moindre que celle de la charge initiale, ledit hydrotraitement étant effectué sous une pression partielle d'hydrogène en sortie de réacteur d'environ 0,5 MPa (mégapascal) à environ 6 MPa, telle que le taux de désaromatisation de la charge est au plus égale à 30%,
 - une étape b) de séparation du produit (P) en un produit (P2) ayant un point d'ébullition initial supérieur à la température d'ébullition du solvant d'extraction de l'étape suivante c) et de préférence au moins supérieur de 20°C, et en un produit (P1) ayant un point d'ébullition final inférieur au point d'ébullition initial du produit P2,
 - une étape c) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact, à une température d'extraction au plus égale à 140°C, dans des conditions d'extraction des composés polyaromatiques, le produit (P2) obtenu à l'étape b) avec un solvant ou un mélange de solvant (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés polyaromatiques qu'il contient, ledit solvant ayant un point initial d'ébullition inférieur au point initial d'ébullition du produit (P2) obtenu à l'étape b), et au cours de laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés polyaromatiques, soufrés ou non et un raffinat (R1) et,
 - une étape d) de récupération du solvant (S1) employé à l'étape c) à partir du raffinat (R1) obtenu à l'étape c) dans laquelle on récupère un produit enrichi en solvant (S1) et un produit (Q1) appauvri en solvant (S1) ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression en hydrogène en sortie du réacteur est de 1 à 5 MPa, de telle façon que le taux de désaromatisation de la charge est au plus égal à 15% environ.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel l'étape c) 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 hydrocarbures aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (P2) obtenu à l'étape b).
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'extrait (E1) obtenu à l'étape c) est envoyé dans une zone de récupération du solvant (S1) employé à l'étape c) dans laquelle on récupère un produit enrichi en solvant (S1) et un produit (Q2) appauvri en solvant (S1).
- 5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel le produit de queue (Q2) est envoyé dans une zone d'hydrotraitement distincte de la zone d'hydrotraitement de l'étape a), dans laquelle il est soumis à un hydrotraitement dans des conditions permettant d'obtenir un produit (P3) 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 c) d'extraction liquide/liquide.
- 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 l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le solvant utilisé est un solvant non azoté oxygéné, de préférence le furfural.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel à l'étape a) d'hydrotraitement on introduit dans le réacteur d'hydrotraitement, outre la charge hydrocarbonée à traiter, au moins une partie du produit de queue (Q2) obtenu à partir de l'extrait (E1) de l'étape c) après séparation du solvant (S1).
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel au moins une partie du produit (P1) résultant de l'étape b) est débarrassée de sa fraction légère et est mélangée à une partie au moins du produit (Q1) résultant de l'étape d).
- 11 - Procédé dans lequel la charge hydrocarbonée ayant un point initial d'ébullition d'au moins 150 °C et un point final d'ébullition d'au plus 500 °C est envoyée dans une zone de distillation dans laquelle on sépare en tête une fraction (F1) ayant un point final d'ébullition d'au moins 250 °C et en queue une fraction (F2) ayant

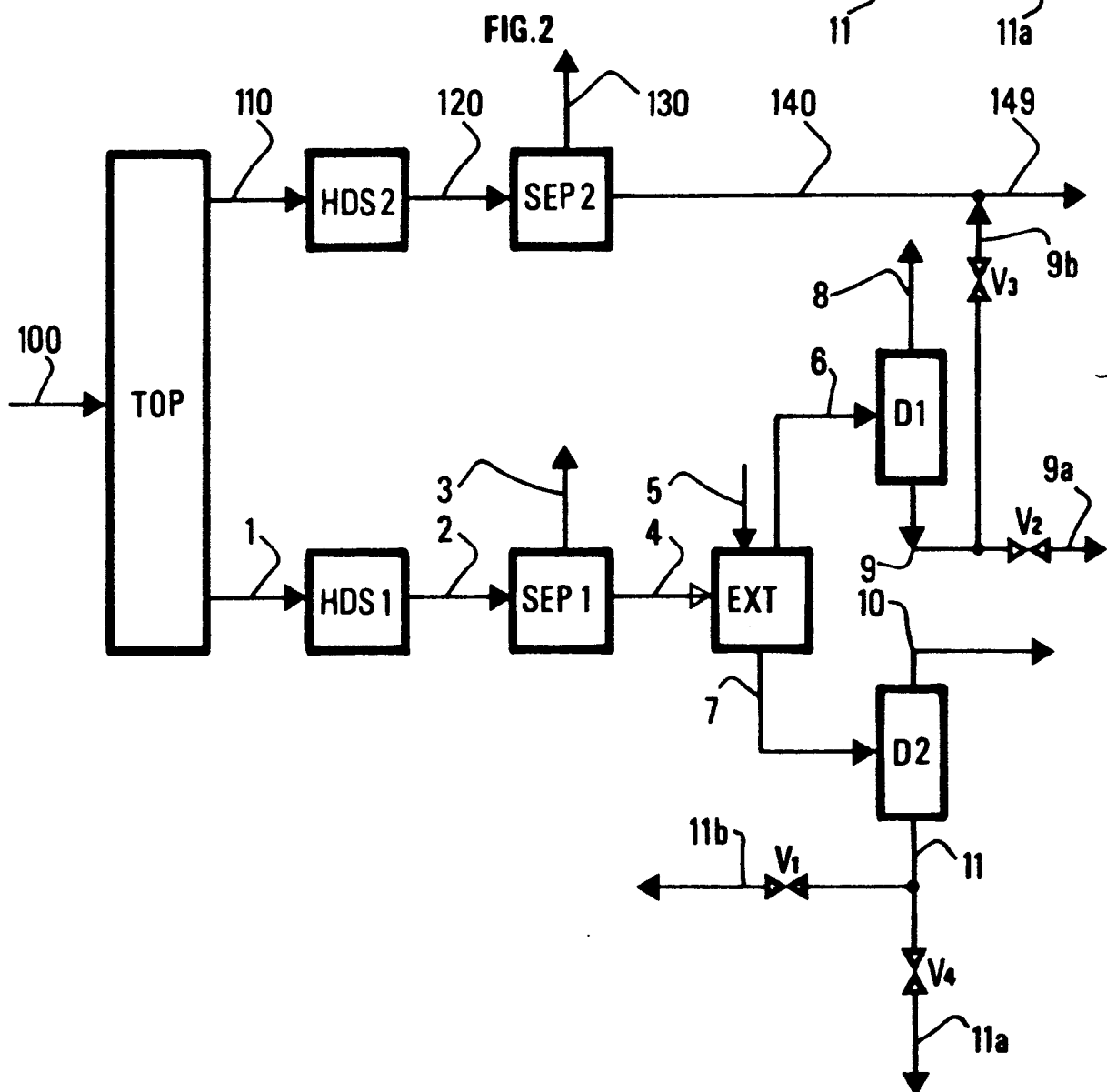
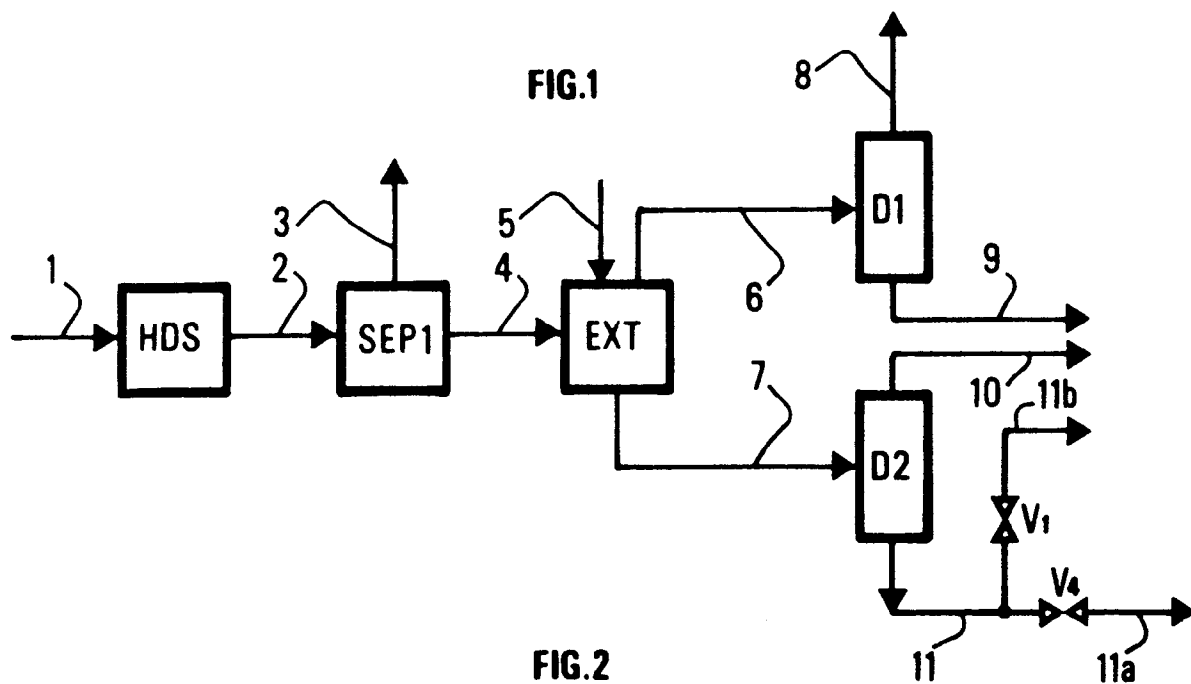
un point initial d'ébullition d'au moins 250 °C, ledit procédé étant caractérisé en ce que la fraction (F2) est traitée selon le procédé de l'une des revendications 1 à 11 et en ce que la fraction (F1) est envoyée dans une zone d'hydrotraitement distincte de celle de l'étape a) à partir de laquelle on récupère un produit (P') hydrotraité que l'on envoie dans une zone de séparation à partir de laquelle on récupère une fraction (P10) ayant un point d'ébullition final inférieur à 150 °C, et une fraction (P20) ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la fraction (P10).

12 - Procédé selon les revendications 10 et 11 dans lequel la fraction (P20) est au moins en partie mélangée au produit (Q1) obtenu à l'étape d) ou au mélange des produits (P1) et (Q1).

13 - Produit pétrolier caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 12.

14 - Produit pétrolier selon la revendication 13 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 d'au moins 4 points à celle de la charge et une teneur en soufre par rapport à la charge inférieure ou égale à 5 % poids.

15 - Produit pétrolier selon l'une des revendications 13 à 14 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).





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 3024

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.6)
X	US-A-5 059 303 (AMOCO) * revendications 1-7,10,15-18,22; figure 1 * -----	1-4,6-9, 11	C10G67/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 Mars 1995	Examineur Michiels, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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 I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)