



(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
29.01.2003 Bulletin 2003/05

(21) Numéro de dépôt: **98930834.1**

(22) Date de dépôt: **11.06.1998**

(51) Int Cl.7: **C10G 29/20**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR98/01218

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/056875 (17.12.1998 Gazette 1998/50)

(54) **PROCEDE DE SEPARATION DE COMPOSES BENZOTHIOPHENIQUES D'UN MELANGE D'HYDROCARBURES LES CONTENANT**

VERFAHREN ZUR ABTRENUNG BENZOTHIOPHEN-VERBINDUNGEN AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFFGEMISCH KOHLENWASSERSTOFFGEMISCH

METHOD FOR SEPARATING BENZOTHIOPHENE COMPOUNDS FROM A HYDROCARBON MIXTURE CONTAINING THEM

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

(30) Priorité: **12.06.1997 FR 9707538**

(43) Date de publication de la demande:
12.04.2000 Bulletin 2000/15

(73) Titulaires:
• **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**
75016 Paris Cédex (FR)
• **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.**
92800 Puteaux (FR)
• **ELF ANTAR FRANCE**
92400 Courbevoie (FR)
• **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92502 Reuil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
• **LEMAIRE, Marc**
F-69100 Villeurbanne (FR)
• **MONNET, Michèle**
F-69300 Caluire (FR)

• **VRINAT, Michel**
F-69300 Caluire (FR)
• **LAMURE, Valérie**
F-69005 Lyon (FR)
• **SANSON, Emmanuelle**
F-69110 Sainte-Foy-lès-Lyon (FR)
• **MILENKOVIC, Alexandra**
F-69660 Collonges aux Monts d'Or (FR)

(74) Mandataire: **Guerre, Dominique et al**
Cabinet Germain et Maureau,
12, rue Boileau,
BP 6153
69466 Lyon Cedex 06 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 670 361 **EP-A- 0 739 972**
US-A- 4 171 260 **US-A- 5 454 933**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Description

[0001] La présente invention concerne la séparation de composés benzothiophéniques d'un mélange d'hydrocarbures les contenant, par exemple d'un carburant comme le gas-oil. L'importance d'une telle séparation a augmenté ces dernières années suite à l'introduction ou l'application envisagée de différentes législations dans le monde entier visant à faire baisser le taux de produits soufrés dans le gas-oil.

[0002] Dans la description qui suit, ainsi que dans les revendications, les expressions données ci-dessous ont les significations respectives suivantes :

- par "composés benzothiophéniques", on entend aussi bien le benzothiophène, que ses homologues, par exemple le dibenzothiophène, et les dérivés mono-, di-, ou trisubstitués de ceux-ci, par exemple dialkyle, trialkyle, alkényle, et aryle ;
- par "électro-attracteur", on entend tout composé organique déficient ou pauvre en électrons, et notamment substitué par des groupements eux-mêmes électro-attracteurs, par exemple les groupements sulfo, nitro, halogéno, halogénoalkyle, par exemple trifluorométhyle, cyano, carbonyle, carboxyle, amido, carbamido ou une combinaison de ceux-ci ;
- par "gas-oil" on entend par exemple un carburant pour moteur diesel, un kérosène, un mazout, et autres fiouls présentant une température d'ébullition généralement comprise entre environ 175°C à environ 400°C.

[0003] Parmi les molécules contenues dans de tels mélanges d'hydrocarbures, par exemple dans le gas-oil, les composés benzothiophéniques, notamment les dialkyldibenzothiophènes, par exemple le 4,6-diméthylidibenzothiophène (DMDBT), sont connus comme étant parmi les plus résistants aux procédés catalytiques habituels d'hydrodésulfuration profonde. De ce fait, la présente invention sera plus particulièrement décrite et explicitée par rapport à la séparation de cette molécule.

[0004] Le procédé classique d'hydrodésulfuration précédemment mentionné, et qui est en soi bien connu, nécessite des conditions opératoires assez drastiques et onéreuses pour éliminer ou seulement réduire la teneur en dérivés du dibenzothiophène dans des mélanges d'hydrocarbures, par exemple les gas-oils, ce qui limite son application industrielle. On a par conséquent cherché à trouver un procédé permettant de séparer de manière sélective et effective ce groupe de molécules des autres constituants de tels mélanges.

[0005] Le brevet américain US-A-5 454 933 décrit une approche de réduction de la teneur ou séparation sélective du dibenzothiophène (DBT), ou de ses dérivés, dans une alimentation en gas-oil, par adsorption des molécules de dibenzothiophène sur des supports solides tels que du carbone activé, des zéolithes, des silice-alumine, etc. La sélection opérée est basée essentiellement sur la forme de la molécule à éliminer, c'est-à-dire que seules les facteurs stériques rentrent en ligne de compte pour l'application de ce procédé. Cette méthode s'est avérée efficace, mais son intérêt pratique et économique est limité par deux caractéristiques des matériaux utilisés comme adsorbants. D'une part, leur capacité d'adsorption du dibenzothiophène ne dépasse pas 12% en poids, et d'autre part leur sélectivité vis-à-vis de composants aromatiques tels que le 1-méthyl-naphtalène (MN), mesurée par le facteur de séparation $\alpha_{\text{DBT/MN}} = [\text{DBT/MN}]_{\text{ads}}/[\text{DBT/MN}]_{\text{sol}}$ n'est que de 7 dans le meilleur des cas cités.

[0006] La présente invention s'est posé le problème de séparer au moins partiellement, voire complètement, et ceci de manière peu onéreuse, les composés benzothiophéniques tels que définis précédemment, d'un mélange d'hydrocarbures les contenant, par exemple le gas-oil, par l'application d'une autre voie de traitement qui est indépendante des seuls facteurs stériques évoqués précédemment pour le brevet américain précité.

[0007] Ce problème a été résolu de manière surprenante, par l'application, non pas d'un principe de sélectivité de forme comme décrit dans le brevet précité, mais par l'application du principe d'une interaction de type donneur-accepteur (ou de transfert de charge), pour effectuer la séparation des composés benzothiophéniques.

[0008] Par conséquent, un objet de la présente invention est un procédé de séparation d'au moins un composé benzothiophénique d'un mélange d'hydrocarbures le contenant, le procédé étant plus particulièrement caractérisé en ce qu'on met en contact ledit mélange, ou une fraction obtenue à partir de ce dernier, avec un réactif comprenant un agent complexant accepteur π , pour obtenir un complexe donneur-accepteur entre l'agent complexant accepteur et ledit composé benzothiophénique, et en ce qu'on sépare ledit complexe dudit mélange, ou de ladite fraction, pour obtenir une fraction appauvrie ou épurée en ledit composé benzothiophénique.

[0009] L'application du principe donné ci-dessus permet une séparation très sélective (α supérieure à 100) vis-à-vis des composés aromatiques non soufrés, et beaucoup plus efficace (capacité par exemple, de l'ordre de 30% à 50%), que selon le procédé décrit dans le brevet américain précité.

[0010] Un procédé selon la présente invention permet d'obtenir un mélange d'hydrocarbures désulfuré présentant une teneur en soufre comprise entre 0 ppm et 2000 ppm, de préférence entre 0 ppm et 500 ppm.

[0011] Un procédé selon la présente invention permet de diminuer la charge en composés benzothiophéniques, à une valeur comprise entre 0% et 75%, et de préférence entre 0% et 15%, par rapport au poids initial desdits composés.

[0012] Dans un mode préféré de l'invention, le procédé est effectué en phase homogène, c'est-à-dire sans l'intervention d'une phase solide de fixation ou support de l'agent complexant accepteur π .

[0013] Dans un autre mode préféré de l'invention le procédé est effectué en phase hétérogène, c'est-à-dire avec l'intervention d'une phase solide telle que définie précédemment.

[0014] Le procédé de séparation des composés benzothiophéniques peut également être effectué avant ou après une étape d'hydrodésulfuration catalytique profonde, connue en soi. Avantagement, et de manière à rendre le procédé de séparation plus intéressant d'un point de vue économique, celui-ci est effectué avant une étape d'hydrodésulfuration catalytique profonde, auquel cas la fraction appauvrie en composé benzothiophénique est soumise à une hydrodésulfuration catalytique profonde. En effet, le procédé selon l'invention permet en particulier d'éliminer les composés dibenzothiophènes, et permet ainsi d'effectuer l'étape d'hydrodésulfuration catalytique profonde dans des conditions plus douces de température et de pression, et de prolonger ainsi la durée de vie du catalyseur.

[0015] Préférentiellement, on sépare le complexe du mélange, par extraction avec un solvant organique, par exemple le chloroforme.

[0016] Par ailleurs, il est préférable de régénérer le réactif, en séparant le complexe en composés benzothiophéniques et agent complexant. De préférence, la séparation du complexe se fait par voie chimique, mais peut également se faire par application de moyens physicochimiques.

[0017] Le réactif peut être régénéré :

- en réduisant le complexe séparé du mélange, pour former un sel de l'agent accepteur π ;
- et en réoxydant le sel pour régénérer l'agent complexant accepteur π .

[0018] Conformément à la présente invention, l'agent complexant accepteur π comprend un composé électro-attracteur, ou pauvre en électrons. Cet agent est dit "accepteur π " parce que de manière générale il possède un système d'électrons π ou de type π . De préférence, l'agent complexant accepteur π comprend un composé aromatique substitué par au moins un groupement électro-attracteur, et plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les groupements sulfo, nitro, fluoro, trifluorométhyle, cyano, carbonyle, carboxyle, amido, carbamido. Un exemple préféré d'un tel agent complexant accepteur π est choisi dans un groupe consistant en la famille des quinones, substituées ou non, plus préférentiellement la dichloro-dicyano-benzoquinone, l'antraquinone, la benzoquinone, ou le tétracyanoquinodiméthane, ou en la famille des fluorénones, substituées ou non, plus préférentiellement la tétranitro-fluorénone ou la dinitrofluorénone. Parmi ces composés, la tétranitrofluorénone et la tétracyanodiquinodiméthane sont encore plus préférées pour constituer l'agent complexant accepteur π , à cause de leurs capacités et leurs facteurs de séparation accrus.

[0019] Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, le réactif comprend un support sur lequel est fixé l'agent complexant accepteur π , qui est sous forme divisée ou non, et qui est choisi dans le groupe consistant en les oxydes inorganiques, tels que l'alumine et la silice, le charbon activé, les résines d'échange d'ions, et les zéolithes. Par "sous forme divisée", on entend que le support peut être notamment sous forme de billes, par exemple en verre, ou de granules. L'agent complexant accepteur π peut être supporté et sur le réactif par tout moyen approprié, par exemple par adsorption, absorption, liaison covalente.

[0020] Selon un autre mode d'exécution préféré de l'invention, le réactif est constitué essentiellement par l'agent complexant accepteur π , et est plus préférentiellement dans ce cas un polymère de ce dernier. Par polymère, on entend aussi bien des homopolymères constitués uniquement à partir de monomères de l'agent complexant accepteur π , que des copolymères de celui-ci avec d'autres polymères.

[0021] Selon le degré de séparation des composés benzothiophéniques souhaité, le mélange ou fraction d'hydrocarbures à traiter, et le débit d'application du mélange ou de la fraction, le temps de mise en contact du mélange d'hydrocarbures avec l'agent complexant peut varier assez largement. De manière avantageuse, la période de mise en contact peut être comprise entre environ 10 minutes et 150 heures, et de préférence entre 2,5 heures à 115 heures.

[0022] La mise en contact entre le mélange d'hydrocarbures comprenant les composés benzothiophéniques, et le réactif, peut être effectuée en continu, de manière méthodique ou fractionnée, par exemple dans une colonne.

[0023] En pareil cas, le débit d'application du mélange ou de la fraction contenant les composés benzothiophéniques à séparer peut être compris entre 0,5 ml/min à 50 ml/min par cm^3 de volume de colonne, et de préférence entre 0,5 ml/min à 10 ml/min par cm^3 de volume de colonne.

[0024] Par ailleurs, la température de mise en contact peut être comprise entre 10°C et 60°C, et de préférence entre 15°C et 30°C.

[0025] Le procédé de séparation selon la présente invention peut être effectuée de manière discontinue, en semi-continu ou en continu. De préférence toutefois, et notamment pour des raisons d'économie, il est effectué en continu.

[0026] Avantagement, le mélange d'hydrocarbures est mis en contact sous agitation avec le réactif.

[0027] De préférence, le mélange d'hydrocarbures est un gas-oil, comme défini précédemment, et plus préférentiellement un carburant pour moteur diesel.

[0028] La présente invention sera mieux explicitée par les exemples suivants, servant uniquement à illustrer l'invention, ainsi que par référence aux figures, dans lesquelles :

- **la Figure 1** représente un spectre UV visible d'un complexe donneur-accepteur en solution, à savoir entre la dichlorodicyanobenzoquinone, en tant qu'agent complexant accepteur π , et le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène, en tant que composé benzothiophénique ;
- **la Figure 2** représente un spectre UV visible d'un autre complexe donneur-accepteur en solution, à savoir entre la dichlorodicyanobenzoquinone, en tant qu'agent complexant accepteur π , et le 1-méthyl-naphtalène ;
- **la Figure 3** représente un graphique montrant l'évolution de la concentration en 4,6-diméthyl-dibenzothiophène dans une solution constituée de celui-ci et d'heptane, en fonction du volume d'éluant, lorsqu'on applique le procédé de l'invention à une telle solution ;
- **la Figure 4** représente les spectres obtenus par chromatographie en phase gazeuse (par détecteur à ionisation de flamme (FID) et détecteur à photométrie de flamme (FDP), permettant une détection spécifique au soufre), indiquant essentiellement la présence de dérivés de la famille du dibenzothiophène, d'un gazole contenant 360 ppm de soufre. La partie a. correspond à un FPD d'un gazole avec une teneur en soufre de 360 ppm. La partie b. correspond à un FPD d'un même gazole après complexation-filtration avec de la TNF (320 ppm résiduels). La partie c. correspond à un FID des composés aromatiques piégés par la TNF. La partie d. correspond à un FPD des composés aromatiques piégés par la TNF ;
- **la Figure 5** représente les analyses de chromatographie en phase gazeuse (FID et FDP) d'un gazole contenant 860 ppm de soufre. La partie a. correspond à un FID d'un gazole avec une teneur en soufre de 860 ppm. La partie b. correspond à un FPD du même gazole. La partie c. correspond à un FPD du gazole après complexation-filtration avec de la TNF (720 ppm résiduels). La partie d. correspond à un FID des composés aromatiques piégés par la TNF. La partie e. correspond à un FPD des composés aromatiques piégés par la TNF ;
- **la Figure 6** représente les analyses de chromatographie en phase gazeuse (FID et FDP) d'un gazole contenant 11300 ppm de soufre. La partie a. correspond à un FID d'un gazole avec une teneur en soufre de 11300 ppm. La partie b. correspond à un FPD du même gazole. La partie c. correspond à un FPD du gazole après complexation-filtration avec de la TNF (9700 ppm résiduels). La partie d. correspond à un FPD des composés aromatiques piégés par la TNF. La partie e. correspond à la FID des composés aromatiques piégés par la TNF.

[0029] Dans les exemples qui suivent, le composé benzothiophénique 4,6-diméthyl-dibenzothiophène a été choisi, car comme dit précédemment, celui-ci est parmi les composés les plus résistants aux procédés connus de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures.

Exemple 1 :

Détermination des constantes d'association entre la dichlorodicyanobenzoquinone, (DDQ), le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (DMDBT), et un produit mimant les aromatiques contenus dans le gas-oil.

[0030] Dans un souci de simplicité, la dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) a été choisie comme agent complexant accepteur π . Ce composé commercial est connu pour former facilement des complexes donneur-accepteur (CDA) avec les aromatiques riches en électrons. Le mélange de solutions de DDQ et de DMDBT dans le chloroforme conduit à l'apparition d'une intense coloration bleue (λ_{\max} de la bande de transfert de charge = 633 nm, voir Fig. 1). La constante d'association a été évaluée à 25°C, à 33 l.mol⁻¹, soit $\Delta G^\circ = 15$ KJ/mol, en utilisant la méthode de FOSTER, HAMMICK et WARDLEY (R. Foster, D.L.L. Hammick et A.A. Wardley, J. Am. Chem. Soc., 3817 (1953)).

[0031] Pour simuler les composés aromatiques condensés pouvant entrer en compétition avec le DMDBT et ses isomères pour une complexation avec la DDQ, le 1-méthyl-naphtalène (MN) a été choisi, de manière analogue à ce qui a été présenté dans le brevet américain précédemment discuté. La constante d'association a été déterminée dans les mêmes conditions que pour le DMDBT, le λ_{\max} de la bande du complexe donneur-accepteur (CDA) étant de 654 nm (coloration verte et son $\Delta G^\circ = 7,3$ KJ/mol (cf. Fig. 2).

[0032] Les mesures des constantes d'association montrent que la DDQ, accepteur π , forme un complexe avec le DMDBT et le MN, mais que l'association avec le DMDBT est deux fois plus forte que celle avec le MN. Bien que la structure de l'accepteur π n'ait pas été optimisée, une sélectivité notable est observée.

Exemple 2 :

Séparation de traces de DMDBT d'une solution d'alcanes.

[0033] Une solution de DMDBT à 2,64 g/l (0,06% en soufre) dans l'heptane a été filtrée sur une colonne contenant

de la silice chargée à 10% en DDQ (560 mg). Des fractions de 7 ml ont été collectées et l'apparition du DMDBT a été suivie par chromatographie en phase vapeur (CPV) capillaire par la méthode d'étalon interne, en présence de dodécane (colonne apolaire, JW DB-5, injecteur : 300°C, détecteur : 320°C, programmation du four 60°C à 300°C (10°C/min)). La figure 3 montre l'évolution de la concentration en DMDBT en fonction du volume d'éluant. Compte tenu de la quantité

de DMDBT fixée lors de l'éluant, on remarque que plus de 90% des molécules de DDQ avaient formé un complexe de stoechiométrie 1/1 avec le DMDBT contenu dans l'heptane.

[0034] Pour que le procédé de séparation sélective selon l'invention soit intéressant d'un point de vue économique, il est préférable de régénérer le réactif ou récupérer l'agent complexant accepteur π . Il existe de très nombreuses méthodes, notamment thermiques, de récupération du complexe de transfert de charge. La voie chimique a été choisie de manière préférentielle car elle est très facile d'accès, et elle permet d'évaluer facilement le taux de récupération potentiel du réactif.

[0035] Le complexe DDQ/DMDBT a été extrait par du chloroforme, puis cette solution lavée par une solution aqueuse de bisulfite de sodium (10%) et de carbonate de sodium. Cette solution a pour effet de réduire la DDQ en DDHQ (hydroquinone), ce qui permet d'extraire cette hydroquinone sous forme de phénate. La DDHQ a été récupérée par neutralisation de la solution aqueuse, et le DMDBT par évaporation de la solution chloroformique. Dans les deux cas, les rendements de régénération sont supérieurs à 90%.

[0036] L'exemple 2 montre qu'il est possible de séparer totalement le DMDBT contenu dans une solution d'alcanes, par simple filtration de la solution d'alcanes sur de la silice supportant la DDQ. La quasi-totalité de la DDQ est utilisée pour former un complexe 1/1 avec le DMDBT, qui est ainsi éliminé du mélange d'hydrocarbures. Le complexe peut être séparé par exemple par réduction de la DDQ en DDHQ. Les deux composants peuvent être récupérés, séparés, et la DDHQ peut être recyclée en DDQ par oxydation selon des méthodes connues.

Exemple 3 :

[0037] Cet exemple décrit la séparation du DMDBT d'une solution d'alcanes contenant aussi un produit "mimant" les dérivés aromatiques contenus dans le gazole.

[0038] 100 ml d'une solution à 0,04% de soufre dans l'heptane ont été préparés, contenant des quantités équimolaires de DMDBT (196 mg), de MN (131 mg) et de dodécane (157 mg) comme étalon interne. Une quantité équimolaire de réactif a été ajoutée et le mélange agité à 20°C. Le facteur de séparation mesuré entre le DMDBT et le MN est défini comme :

$$\alpha_{\text{DMDBT/MN}} = [\text{DMDBT/MN}]_{\text{complexe}} / [\text{DMDBT/MN}]_{\text{soln}}$$

[0039] D'autres composés accepteurs potentiels ont également été testés ; les résultats obtenus, quant aux facteurs de séparation et aux capacités, sont résumés dans le Tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

Valeurs de la capacité et du facteur de séparation mesurées entre le DMDBT et le MN en fonction de la durée d'agitation pour différents accepteurs						
Temps d'agitation (Tamb)	4h30	21 h	29 h	45 h	96 h	Capacité (g _{DMDBT} / g _{complexe précipité})
Benzoquinone	-	-				
Dinitrofluorénone	0	0	-	-	0	
Anthraquinone	0	0,5	-	-	2,5	50%
DDQ	28	42	35	90	> 1000	48%
Tétranitrofluorénone	137	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	37%
Tétracyanoquinodiméthane	9,5	-	132	391	191	51%

[0040] Le complexe formé entre la tétranitrofluorénone et le DMDBT donne les meilleurs résultats en terme de spécificité. La valeur très élevée (non mesurable) de la sélectivité est très rapidement atteinte, indiquant que le MN est resté en solution alors que le DMDBT a été totalement complexé par la tétranitrofluorénone. La capacité de ces réactifs, définie comme le pourcentage en masse de DMDBT dans le complexe formé, est de 37% pour la tétranitrofluorénone et de 51% pour le tétracyanoquinodiméthane.

Exemple 4 :**Complexation compétitive du DMDBT et du fluorène dans l'heptane.**

5 **[0041]** Dans les gazoles partiellement désulfurés, il existe des molécules aromatiques telles que le fluorène. Ce composé pourrait entrer en compétition avec des molécules de DMDBT pour former un complexe donneur-accepteur, comme décrit dans le brevet US 5 454 933.

10 Ce test est donc beaucoup plus sévère et représentatif du gas-oil "réel". Il a été effectué dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3, mais avec 1 équivalent de fluorène à la place du 1-méthyl-naphtalène. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Complexation compétitive du DMDBT et du fluorène avec la TNF			
Temps d'agitation (h)	DMDBT adsorbé (%)	Fluorène adsorbé (%)	Facteur de séparation
1	27,1	3,7	9
2,5	37,4	1,9	30
17,25	65,7	7,3	24
24	78,3	13,7	19
40,5	87,8	10,	60
67,25	92,6	12,9	84
115	92,2	13,2	78

[0042] La complexation était plus lente et moins spécifique qu'entre le DMDBT et le MN, mais on a obtenu, dans ce cas encore, un coefficient de sélectivité bien supérieur à ceux décrits dans le brevet américain précité.

Exemple 5 :**Elimination du DMDBT contenu dans un gazole industriel.**

35 **[0043]** Un gas-oil désulfuré de manière classique par catalyse hétérogène a été dilué à raison de 15 ml dans 200 ml d'heptane. La solution obtenue présentait une teneur en soufre (mesurée par fluorescence X) de 214 ppm, dont la moitié environ était constituée de DMDBT et d'autres composés benzothiophéniques, et l'autre moitié de composés soufrés non ou faiblement aromatiques. On a ajouté 328 mg de tétranitrofluorénone, ce qui correspondait à un équivalent de tétranitrofluorénone par rapport à la quantité de DMDBT et d'autres composés benzothiophéniques contenus dans cette solution. Des prélèvements de cette suspension ont été réalisés, puis après filtration la teneur en soufre a été dosée par fluorescence X. Les résultats sont donnés ci-après dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

Evolution de la teneur en soufre d'une solution de gazole diluée dans l'heptane en fonction du temps au contact de tétranitrofluorénone	
Temps d'agitation	Taux de soufre mesuré (ppm)
24h	184
49h	137
74h	119
146h	112

55 **[0044]** Les résultats décrits dans le tableau 3 montrent que l'ensemble des composés benzothiophéniques de type DMDBT sont séparés du mélange d'hydrocarbures par complexation avec la tétranitrofluorénone. Après filtration, le précipité a été analysé par RMN et IR, et était constitué de tétranitrofluorénone et de DMDBT.

Exemple 6 :**Séparation du DMDBT et autres composés benzothiophéniques du gas-oil sans dilution.**

5 **[0045]** Pour cet exemple, on a utilisé 100 ml de gas-oil contenant 1920 ppm de soufre, dont 50% au moins était sous forme de DMDBT et d'autres composés benzothiophéniques analogues. On a introduit 961 mg de tétranitrofluorénone dans ce gas-oil, et différents prélèvements ont été effectués après filtration. Le soufre de ce gas-oil a été dosé par fluorescence X. Les résultats sont donnés ci-après dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

Evolution de la teneur en soufre lors de la complexation du DMDBT contenu dans le gazole industriel	
Temps d'agitation	Taux de soufre mesuré (ppm)
92h	840
116h	820
140h	820

10
15
20 **[0046]** Dans cet exemple, on remarque qu'après 92 h de contact 60% environ du soufre contenu dans le gazole a été complexé. Cette valeur correspond sensiblement à la teneur en DMDBT dans le gazole initial, ce qui montre que le procédé de séparation selon la présente invention est particulièrement sélectif et efficace vis-à-vis du DMDBT.

Exemple 7 :

25 **Elimination sélective des composés de la famille du dibenzothiophène d'un gazole contenant 360 ppm de soufre.**

30 **[0047]** 50 g d'un gazole à 360 ppm de soufre (mesuré par fluorescence X) désulfuré de manière classique par catalyse hétérogène, sont agités pendant 6 jours avec 222 mg de TNF, par agitation magnétique. Le nombre de moles de TNF ajouté est identique au nombre de moles totales de soufre présent, en considérant la masse moléculaire du 4,6-diméthylidibenzothiophène (212 g/mol) comme masse représentative moyenne. Il y a formation d'un précipité brun qui est filtré. Le filtrat présente, par mesure de fluorescence X, une teneur résiduelle en soufre de 320 ppm. Le résidu, contenant de la TNF, et les molécules complexées, sont passés sur colonne de silice (élution au toluène) pour les séparer. On en déduit que 70% de la TNF introduite a servi à la formation de complexes de transfert de charge. Des analyses de chromatographie en phase gazeuse (FID et FPD), sont données en figure 4.

35 **[0048]** Les différences entre les chromatogrammes a. et b. montrent que la quantité de 4,6-diméthylidibenzothiophène présent dans ce gazole a considérablement diminué. Le chromatogramme du complexe d. révèle la présence de dibenzothiophène non substitué alors que ce composé n'était pas identifiable dans le chromatogramme a. du gazole. Par comparaison des surfaces de chaque pic du chromatogramme c. où sont répertoriés tous les composés aromatiques complexés (hétérocycliques ou non), et en considérant que les coefficients de réponse sont similaires, on peut conclure que les molécules soufrées représentent environ 5% en poids des composés aromatiques complexés.

Exemple 8

45 **Elimination sélective des composés de la famille du dibenzothiophène d'un gazole contenant 860 ppm de soufre.**

50 **[0049]** De manière identique à la procédure décrite dans l'exemple 7, 50 g d'un gazole à 860 ppm de soufre sont agités pendant 6 jours avec 483 mg de TNF. Après filtration du résidu, le filtrat présente, par mesure de fluorescence X, une teneur résiduelle en soufre de 720 ppm. Après décomplexation des molécules aromatiques, on en déduit que 50% de la TNF introduite a servi à la formation de complexes donneur-accepteur. Des analyses de chromatographie en phase gazeuse sont données figure 5.

55 **[0050]** Ce gazole contient majoritairement des dérivés mono- ou poly-alkylés du dibenzothiophène (chromatogramme b.). Une analyse précise du gazole après filtration (chromatogramme c.) indique clairement que la procédure est spécifique pour la complexation d'alkyldibenzothiophènes. Une nette diminution des concentrations en 4-MDBT, 4,6-DMDBT et 2,8-DMDBT est observée entre les chromatogrammes b. et c.. Cependant, on trouve deux familles de produits dans le domaine d'élution des dibenzothiophènes tri-substitués : certains d'entre-eux forment des comple-

5 xes donneur-accepteur avec la TNF (*, figure 5), alors que d'autres (#, figure 5) ne sont pas éliminés. Les premiers composés (*) sont des dérivés du dibenzothiophène tri-alkylés. En ce qui concerne les molécules complexées (chromatogramme d. et e.), les aromatiques soufrés représentent 25% en poids de la masse totale des composés retenus. Une analyse en spectrométrie de masse indique que la structure de ces aromatiques qui entrent en compétition pour la complexation avec la TNF sont le fluorène, l'anthracène, le phénanthrène et les dérivés alkylés correspondants. La masse moléculaire des composés aromatiques piégés varie entre 166 et 220 mol/g.

Exemple 9

10 **Elimination sélective des composés de la famille du dibenzothiophène d'un gazole contenant 11300 ppm de soufre, n'ayant pas subi d'étape préalable d'hydrodésulfuration catalytique classique.**

15 **[0051]** De manière identique à la procédure décrite dans l'exemple 7, 50 g d'un gazole à 11300 ppm de soufre sont agités pendant 6 jours avec 6,4 g de TNF. Après filtration du résidu, le filtrat présente, par mesure de fluorescence X, une teneur résiduelle en soufre de 9700 ppm. Après décomplexation des molécules aromatiques, on en déduit que 20% de la TNF introduite a servi à la formation de complexes donneur-accepteur. Des analyses de chromatographie en phase gazeuse sont données en figure 6.

20 **[0052]** Ce gazole contient des dérivés de la famille des benzothiophènes et des dibenzothiophènes (chromatogramme b.). Le gazole obtenu après complexation avec la TNF et filtration (chromatogramme s) ne contient plus que des benzothiophènes : tous les pics correspondant aux dérivés du dibenzothiophène ont disparu. En revanche, tous les aromatiques contenant du soufre qui ont été piégés sont des dérivés du dibenzothiophène (chromatogramme d.). La procédure de complexation-filtration décrite est donc dans ce cas totalement sélective des dérivés du dibenzothiophène par rapport à ceux du benzothiophène. A partir du chromatogramme e., on calcule que les dérivés soufrés représentent 55% en poids de la masse totale des aromatiques complexés.

Revendications

30 **1.** Procédé de séparation d'au moins un composé dibenzothiophénique d'un mélange d'hydrocarbures le contenant, **caractérisé en ce que :**

(a) on met en contact ledit mélange ou une fraction obtenue à partir de ce dernier, avec un réactif comprenant un agent complexant accepteur π , pour obtenir un complexe donneur-accepteur entre l'agent complexant accepteur et ledit composé dibenzothiophénique ;

35 (b) on sépare ledit complexe dudit mélange, ou de ladite fraction, pour obtenir une fraction appauvrie ou épurée en ledit composé dibenzothiophénique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est effectué en phase homogène.

40 **3.** Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est effectué en phase hétérogène.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la fraction appauvrie en composé dibenzothiophénique est soumise à une hydrodésulfuration catalytique.

45 **5.** Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** consiste en outre à régénérer le réactif, en séparant le complexe en composé dibenzothiophénique et agent complexant.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la séparation du complexe se fait par voie chimique.

50 **7.** Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent complexant accepteur π comprend un composé aromatique substitué par au moins un groupement électro-attracteur, et de préférence choisi dans le groupe constitué par les groupements sulfo, nitro, fluoro, trifluorométhyle, cyano, carbonyle, carboxyle, amido, carbamido.

55 **8.** Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent, complexant accepteur π comprend une quinone, et de préférence une quinone substituée par au moins un groupement électro-attracteur.

9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent complexant accepteur π est choisi dans un groupe consistant en les quinones, substituées ou non, et les fluorénones, substituées ou non.

10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent complexant accepteur π est choisi dans le groupe consistant en la dichloro-dicyano-benzoquinone, l'antraquinone, la benzoquinone, le tétracyano-quinodiméthane, la tétranitro-fluorénone ou la dinitrofluorénone.
- 5 11. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** sépare le complexe du mélange par extraction avec un solvant organique, par exemple le chloroforme.
12. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le réactif est régénéré :
- 10 - en réduisant le complexe séparé du mélange, pour former un sel de l'agent accepteur π ;
 - et en réoxydant le sel pour régénérer l'agent complexant accepteur π .
13. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le réactif comprend un support sur lequel est fixé l'agent complexant accepteur π , ledit support étant sous forme divisée ou non, et choisi dans le groupe consistant en les oxydes inorganiques, tels que l'alumine et la silice, le charbon activé, les résines d'échange d'ions et les zéolithes.
- 15 14. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le réactif est constitué essentiellement par l'agent complexant accepteur π .
- 20 15. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le réactif est constitué essentiellement par un polymère de l'agent complexant accepteur π .
- 25 16. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange d'hydrocarbures est mis en contact avec le réactif pendant une période comprise entre environ 10 minutes et 150 heures, et de préférence entre 2,5 heures à 115 heures.
17. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange d'hydrocarbures est mis en contact avec le réactif à une température comprise entre 10°C et 60°C, et de préférence entre 15°C et 30°C.
- 30 18. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est effectué en continu.
19. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange d'hydrocarbures est mis en contact à contre-courant avec le réactif, dans une colonne, à un débit compris entre 0,5 ml/min à 50 ml/min par cm³ de volume de colonne, et de préférence entre 0,5 ml/min à 10 ml/min par cm³ de volume de colonne.
- 35 20. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange d'hydrocarbures est mis en contact sous agitation avec le réactif.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange d'hydrocarbures est un gas-oil, et de préférence un carburant pour moteur diesel.
- 40 22. Utilisation d'un agent complexant accepteur π pour l'obtention d'un réactif de complexation d'un composé dibenzothiophénique.

45 **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Abtrennen von zumindest einer Dibenzothiophen-Verbindung aus einer diese enthaltenden Mischung an Kohlenwasserstoffen,
- 50 **gekennzeichnet durch**
- (a) In-Kontakt-Bringen der Mischung oder einer aus dieser erhaltenen Fraktion mit einem Reagenz, das ein π -Akzeptor-Komplexierungsmittel aufweist, um einen Donator-Akzeptor-Komplex zwischen dem Akzeptor-Komplexierungsmittel und der Dibenzothiophen-Verbindung zu erhalten;
- 55 (b) Abtrennen des Komplexes von der Mischung oder der Fraktion, um eine Fraktion zu erhalten, die an der Dibenzothiophen-Verbindung verarmt oder von dieser gereinigt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in homogener Phase durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in heterogener Phase durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die an der Dibenzothiophen-Verbindung verarmte Fraktion einer katalytischen Hydrodesulfurierung unterworfen wird.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ferner darin besteht, das Reagenz zu regenerieren, indem der Komplex aus Dibenzothiophen-Verbindung und Komplexierungsmittel getrennt wird.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Trennung des Komplexes auf chemischem Weg erfolgt.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel eine aromatische Verbindung aufweist, die durch zumindest einen Elektronen ziehenden Rest substituiert ist, und der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sulfo, Nitro, Fluoro, Trifluoromethyl, Cyano, Carbonyl, Carboxyl, Amido, Carbamido.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel ein Chinon aufweist und vorzugsweise ein Chinon, das durch zumindest einen Elektronen ziehenden Rest substituiert ist.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den substituierten oder nicht-substituierten Chinonen und den substituierten oder nicht-substituierten Fluorenonen.
- 30
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dichlorodicyanobenzochinon, Anthrachinon, Benzochinon, Tetracyanochinodimethan, Tetranitrofluorenon oder Dinitrofluorenon.
- 35
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplex aus der Mischung durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Chloroform, abgetrennt wird.
- 40
12. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reagenz wie folgt regeneriert wird, nämlich
- Reduzieren des von der Mischung abgetrennten Komplexes, um ein Salz des π -Akzeptormittels zu bilden;
 - und Reoxidieren des Salzes, um das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel zu regenerieren.
- 45
13. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reagenz einen Träger aufweist, auf dem das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel fixiert ist, wobei der Träger in verteilter Form oder nicht-verteilter Form vorliegt und wobei dieser ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Oxiden wie Aluminiumoxid und Siliciumdioxid, Aktivkohle, Ionenaustauscherharzen und den Zeolithen.
- 50
14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reagenz im wesentlichen durch das π -Akzeptor-Komplexierungsmittel gebildet ist.
- 55
15. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reagenz im wesentlichen durch ein Polymer des π -Akzeptor-Komplexierungsmittels gebildet ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung an Kohlenwasserstoffen mit dem Reagenz für eine Zeitspanne zwischen etwa 10 min und 150 h und vorzugsweise zwischen 2,5 h bis 115 h in Kontakt gebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung an Kohlenwasserstoffen mit dem Reagenz bei einer Temperatur zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 60°C, in Kontakt gebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es kontinuierlich durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung an Kohlenwasserstoffen im Gegenstrom mit dem Reagenz in einer Kolonne mit einem Durchfluß zwischen 0,5 ml/min bis 50ml/min pro cm³ Volumen

der Kolonne und vorzugsweise zwischen 0,5 ml/min bis 10 ml/min pro cm³ Volumen der Kolonne in Kontakt gebracht wird.

5 20. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung an Kohlenwasserstoffen unter Rühren mit dem Reagenz in Kontakt gebracht wird.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung an Kohlenwasserstoffen ein Gasöl ist, vorzugsweise ein Brennstoff für Dieselmotoren.

10 22. Verwendung eines π -Akzeptor-Komplexierungsmittels, um ein Komplexierreagenz für eine Dibenzothiophen-Verbindung zu erhalten.

Claims

15 1. Process for the separation of at least one dibenzothiophene compound from a mixture of hydrocarbons comprising it, **characterized in that:**

20 (a) the said mixture or a fraction obtained from the latter is brought into contact with a reagent comprising a π -acceptor complexing agent, in order to obtain a donor-acceptor complex between the acceptor complexing agent and the said dibenzothiophene compound;

(b) the said complex is separated from the said mixture or from the said fraction, in order to obtain a fraction impoverished in or purified from the said dibenzothiophene compound.

25 2. Process according to Claim 1, **characterized in that** it is carried out in a homogeneous phase.

3. Process according to Claim 1, **characterized in that** it is carried out in a heterogeneous phase.

30 4. Process according to Claim 1, **characterized in that** the fraction impoverished in dibenzothiophene compound is subjected to a catalytic hydrodesulphurization.

5. Process according to Claim 1, **characterized in that** it consists, in addition, in regenerating the reagent by separating the complex into dibenzothiophene compound and complexing agent.

35 6. Process according to Claim 5, **characterized in that** the separation of the complex is carried out chemically.

7. Process according to Claim 1, **characterized in that** the π -acceptor complexing agent comprises an aromatic compound substituted by at least one electron-withdrawing group preferably chosen from the group consisting of the sulpho, nitro, fluoro, trifluoromethyl, cyano, carbonyl, carboxyl, amido and carbamido groups.

40 8. Process according to Claim 1, **characterized in that** the π -acceptor complexing agent comprises a quinone and preferably a quinone substituted by at least one electron-withdrawing group.

45 9. Process according to Claim 1, **characterized in that** the π -acceptor complexing agent is chosen from the group consisting of substituted or unsubstituted quinones and substituted or unsubstituted fluorenones.

50 10. Process according to Claim 1, **characterized in that** the π -acceptor complexing agent is chosen from the group consisting of dichlorodicyanobenzoquinone, anthraquinone, benzoquinone, tetracyanoquinodimethane, tetranitrofluorenone or dinitrofluorenone.

55 11. Process according to Claim 1, **characterized in that** the complex is separated from the mixture by extraction with an organic solvent, for example chloroform.

12. Process according to Claim 6, **characterized in that** the reagent is regenerated:

- by reducing the complex separated from the mixture, in order to form a salt of the π -acceptor agent;
- and by reoxidizing the salt, in order to regenerate the π -acceptor complexing agent.

13. Process according to Claim 1, **characterized in that** the reagent comprises a support, to which the π -acceptor complexing agent is attached, the said support being in the divided or undivided form and chosen from the group consisting of inorganic oxides, such as alumina and silica, activated charcoal, ion-exchange resins and zeolites.
- 5 14. Process according to Claim 1, **characterized in that** the reagent is composed essentially of the π -acceptor complexing agent.
- 10 15. Process according to Claim 1, **characterized in that** the reagent is composed essentially of a polymer of the π -acceptor complexing agent.
16. Process according to Claim 1, **characterized in that** the mixture of hydrocarbons is brought into contact with the reagent for a period of between approximately 10 minutes and 150 hours and preferably between 2.5 hours and 115 hours.
- 15 17. Process according to Claim 1, **characterized in that** the mixture of hydrocarbons is brought into contact with the reagent at a temperature of between 10°C and 60°C and preferably between 15°C and 30°C.
18. Process according to Claim 1, **characterized in that** it is carried out continuously.
- 20 19. Process according to Claim 1, **characterized in that** the mixture of hydrocarbons is brought into contact counter-currentwise with the reagent, in a column, at a flow rate of between 0.5 ml/min and 50 ml/min per cm³ of column volume and preferably between 0.5 ml/min and 10 ml/min per cm³ of column volume.
- 25 20. Process according to Claim 1, **characterized in that** the mixture of hydrocarbons is brought into contact with the reagent with stirring.
21. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the mixture of hydrocarbons is a gas oil and preferably a diesel engine fuel.
- 30 22. Use of a π -acceptor complexing agent in the preparation of a reagent for complexing a dibenzothiophene compound.

35

40

45

50

55

FIG. 1

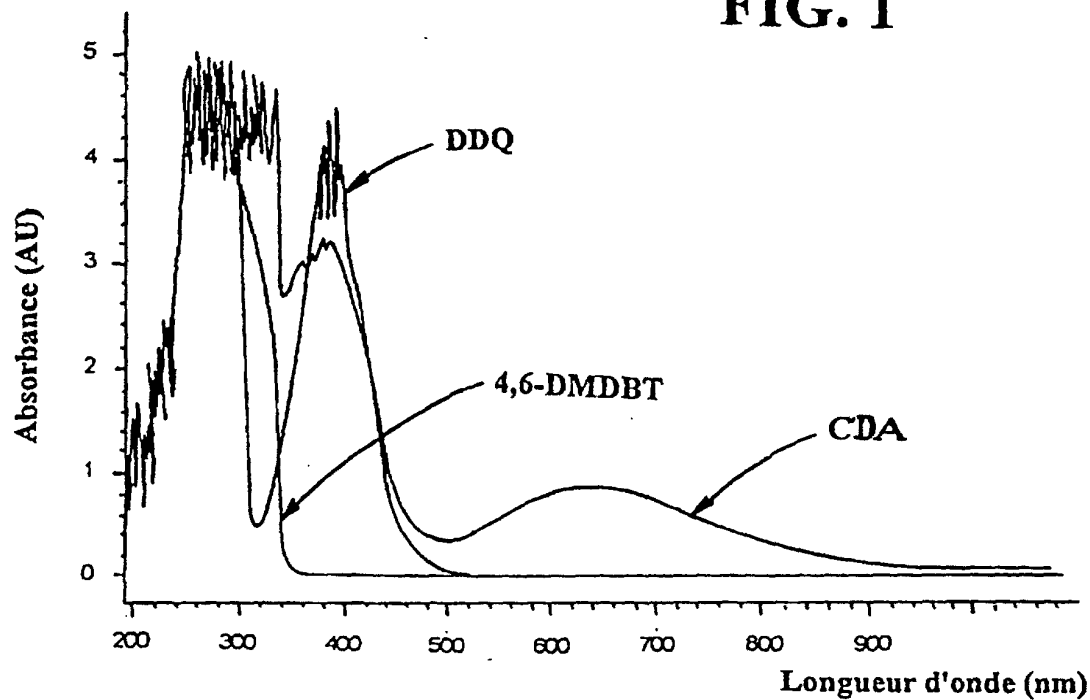
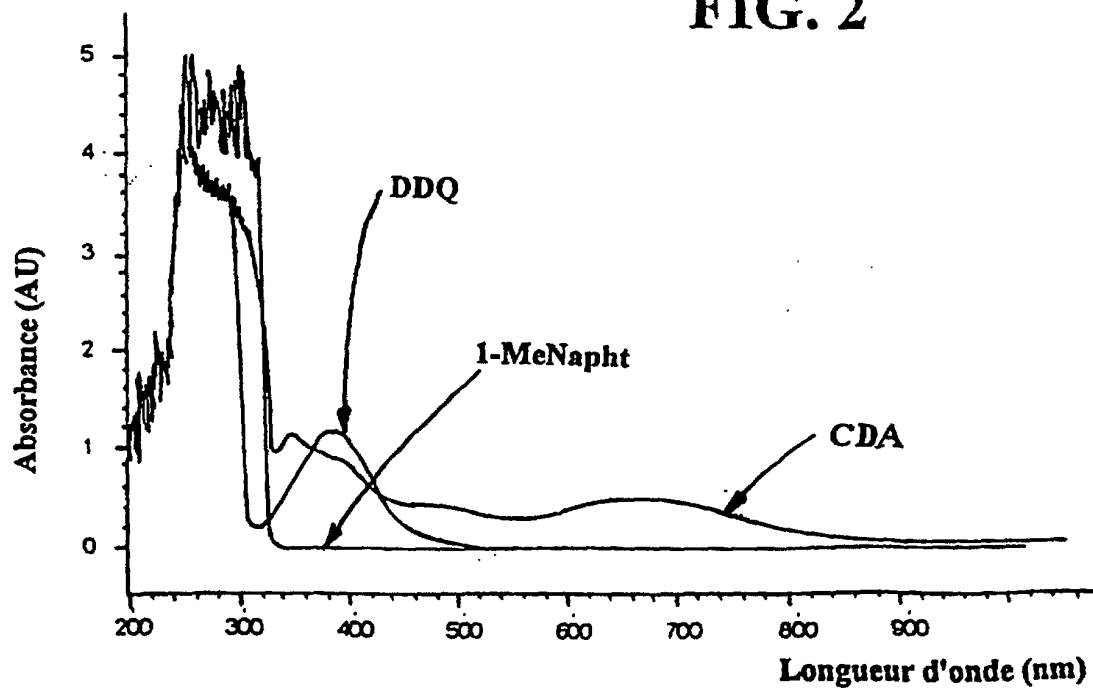


FIG. 2



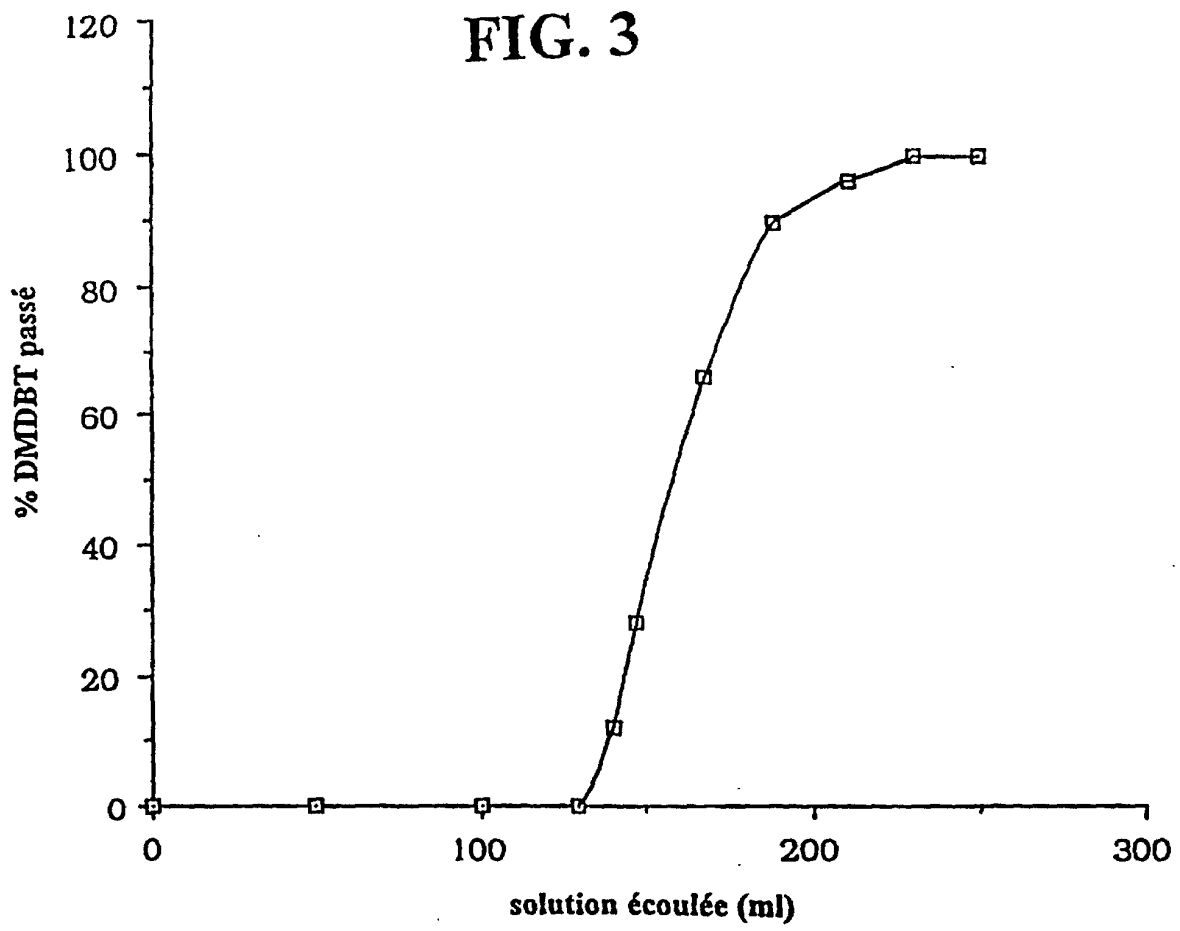


FIGURE 4

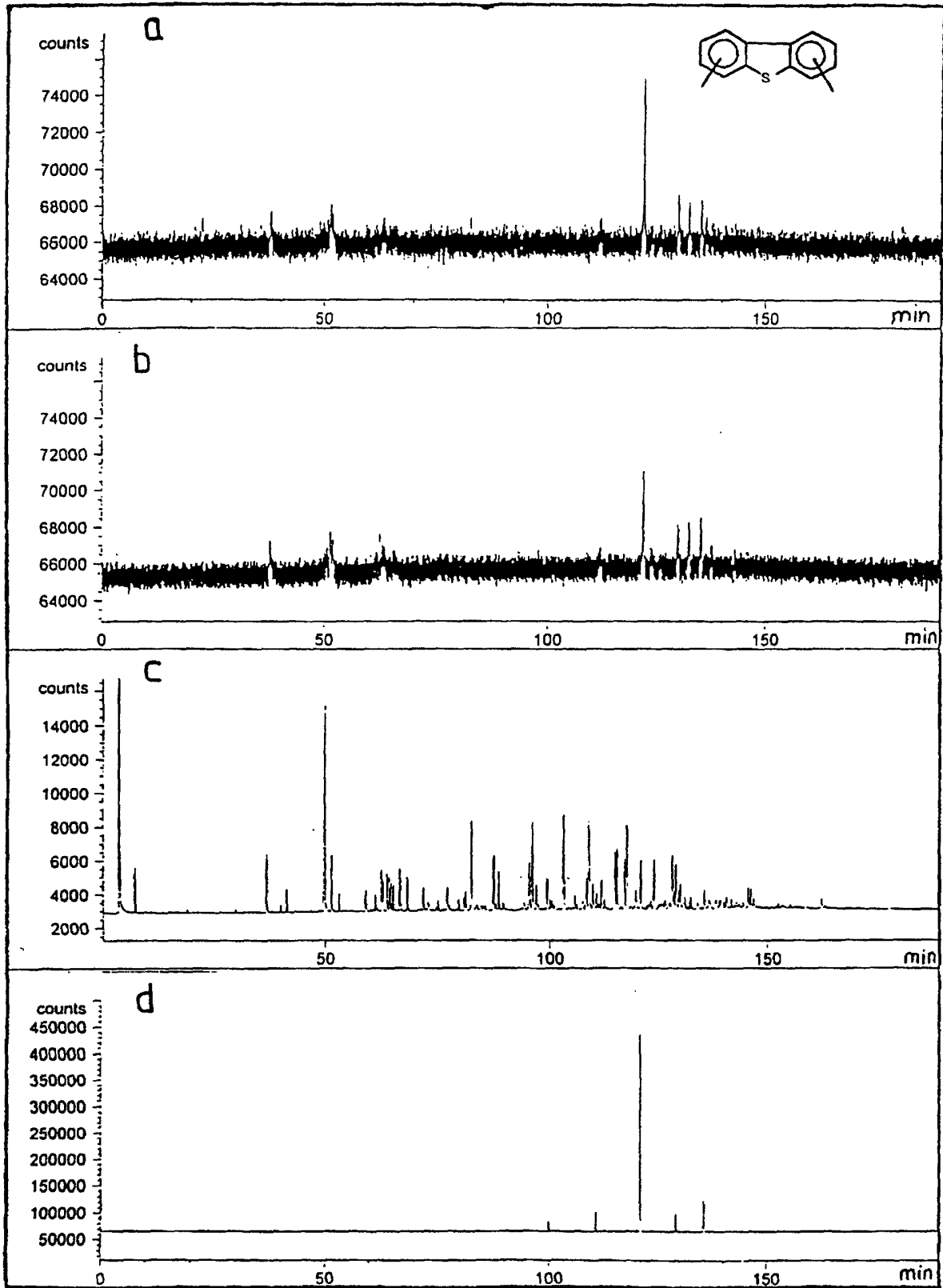


FIGURE 5

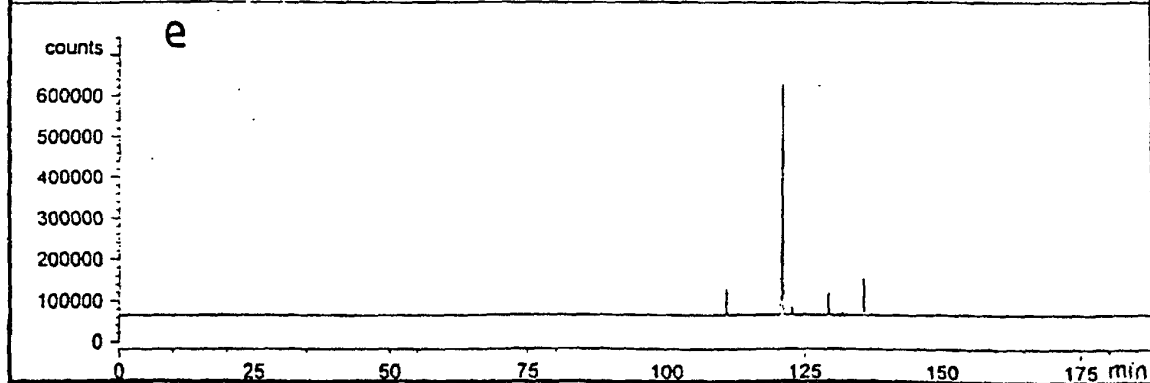
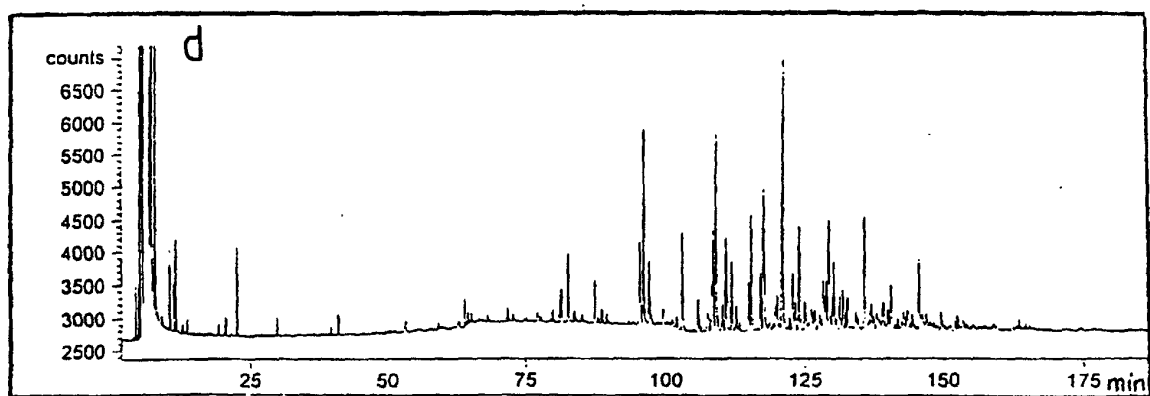
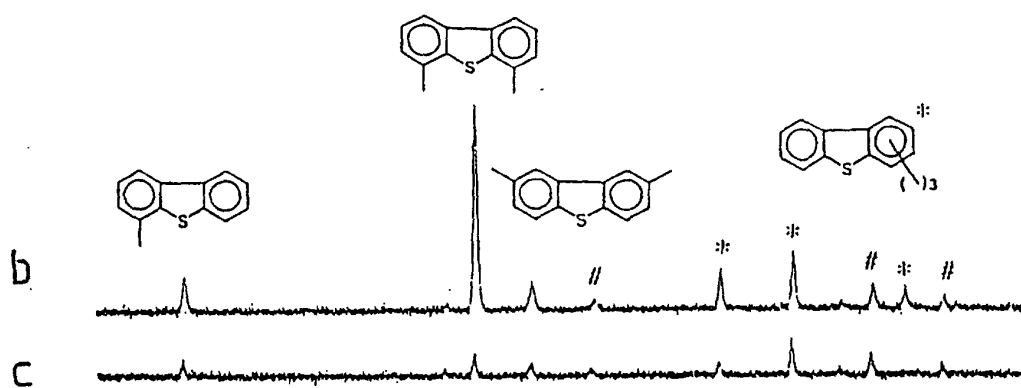
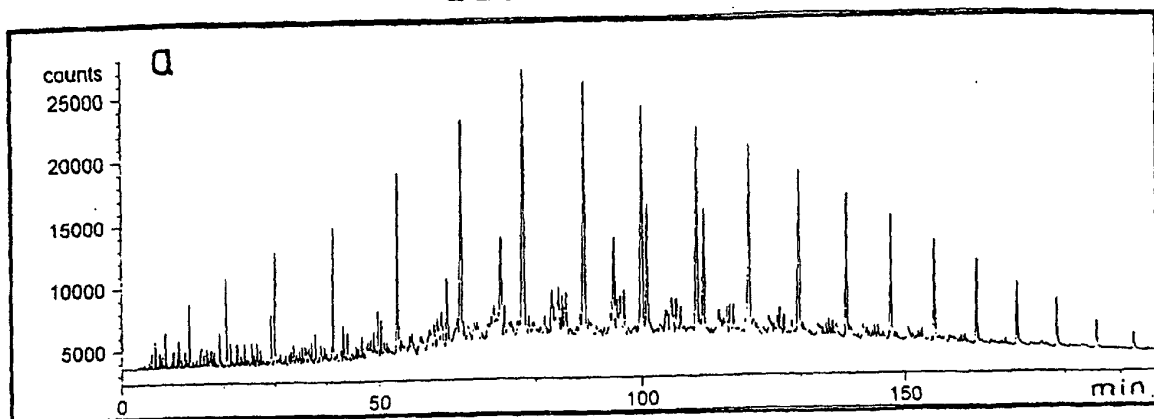


FIGURE 6

