

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 175 471 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
04.12.2002 Bulletin 2002/49

(51) Int Cl.7: **C10G 53/14**, C10G 53/06,
C10G 32/00

(21) Numéro de dépôt: **00925374.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR00/01188

(22) Date de dépôt: **03.05.2000**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 00/068342 (16.11.2000 Gazette 2000/46)

(54) **PROCEDE D'OBTENTION DE PRODUITS PETROLIERS A FAIBLE TAUX DE SOUFRE PAR
DESULFURATION D'EXTRAITS**

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON ERDÖLPRODUKTEN MIT NIEDRIGEM
SCHWEFELGEHALT DURCH ENTSCHEWELUNG VON EXTRAKTEN

METHOD FOR OBTAINING OIL PRODUCTS WITH LOW SULPHUR CONTENT BY
DESULPHURIZATION OF EXTRACTS

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

• **LE GALL, Raphaël**
F-76600 Le Havre (FR)

(30) Priorité: **05.05.1999 FR 9905700**

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre**
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
75009 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
30.01.2002 Bulletin 2002/05

(73) Titulaire: **TotalFinaElf France**
92800 Puteaux (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 795 603 **US-A- 5 002 888**
US-A- 5 104 801 **US-A- 5 132 219**
US-A- 5 232 854

(72) Inventeurs:
• **DA SILVA, Pedro**
F-76600 Le Havre (FR)

EP 1 175 471 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé d'obtention de produits pétroliers pouvant éventuellement servir, soit à la formulation de carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression (du type diesel), soit comme combustible, ainsi que le produit pétrolier du type gazole et les sous-produits obtenus par ce procédé.

[0002] Les gazoles qui se trouvent actuellement sur le marché en France sous forme de carburants pour moteurs de type diesel, sont des produits issus du raffinage qui contiennent du soufre en quantité au plus égale à 0,05% en poids (500 ppm, ou parties par million) ; cependant des normes de teneur en soufre de plus en plus sévères sont envisagées, en particulier par l'Union Européenne, pour l'an 2000 (<350 ppm) et pour 2005 (≤50 ppm).

[0003] Ces gazoles sont habituellement obtenus à la suite d'un traitement dit d'hydrodésulfuration à partir de charges hydrocarbonées très diverses pouvant provenir de la distillation directe d'un pétrole brut, de la viscosité, de l'hydroconversion ou du craquage catalytique. Parmi les composés soufrés contenus dans ces charges, on trouve par ordre de difficulté croissante d'élimination : les mercaptans, les sulfures et disulfures, puis les thiophènes, et à l'intérieur de ce groupe, en particulier la famille des dibenzothiophènes (DBT) et de leurs dérivés alkylés, qui sont connus pour être les composés les plus réfractaires à la désulfuration.

[0004] Le procédé d'hydrodésulfuration catalytique consomme des quantités importantes d'hydrogène et nécessite d'opérer à des températures et des pressions de plus en plus élevées ou à une vitesse spatiale horaire de la charge plus faible, et avec des catalyseurs plus performants, lorsque l'on souhaite éliminer ces quantités ultimes de soufre contenues dans ces composés organosoufrés ; or ceci rend les installations de plus en plus coûteuses et le procédé moins intéressant sur le plan économique.

[0005] C'est pourquoi différentes alternatives ont été proposées pour tenter de remédier à ces inconvénients.

[0006] C'est le cas notamment du procédé d'obtention d'une coupe gazole à partir d'une charge hydrocarbonée à teneur élevée en soufre, décrit dans le brevet EP-0 621 334, qui combine au moins une étape d'extraction liquide/liquide par solvant permettant d'extraire au moins en partie les composés polyaromatiques qui sont contenus par cette charge et une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration, plus ou moins poussées. Les inconvénients majeurs d'un tel procédé sont d'une part qu'il combine une unité basse pression et une ou plusieurs unités haute pression et d'autre part, que l'extrait obtenu à forte concentration en composé polyaromatiques et soufrés, est difficilement valorisable.

[0007] Une autre voie qui a été explorée depuis longtemps, consiste à utiliser un procédé de désulfuration de charges hydrocarbonées par culture de microorga-

nismes spécifiques tels que des bactéries (ou désulfuration biocatalytique), qui produisent des enzymes catalysant la dégradation des composés réfractaires tels que les dibenzothiophènes ; cependant la difficulté de sélection de ces microorganismes venait de leur action spécifique par coupure des liaisons C-C des composés organosoufrés, ce qui entraînait une perte de qualité de ces charges et en particulier de leur pouvoir calorifique ; toutefois des microorganismes génétiquement modifiés, agissant par coupure par oxydation des liaisons C-S des dibenzothiophènes, ont été décrits notamment dans les brevets US 5 002 888, US 5 104 801 et US 5 132 219 ; la réaction de bio-désulfuration passe par les produits intermédiaires successifs suivants : DBTsulfoxydes, DBTsulfones, HPBSulfonates (hydroxyphényl-benzènesulfinate), HPBSulfonates, et les produits finaux 2-hydroxybiphényl et sulfate non-organique.

[0008] En utilisant comme biocatalyseurs des microorganismes spécifiques, génétiquement modifiés, on peut arrêter la réaction au stade des produits intermédiaires comme les hydroxyphényl-benzènesulfonates ou leurs dérivés, qui sont solubles dans l'eau et peuvent donc être extraits des charges hydrocarbonées. Cependant la mise en oeuvre d'un tel procédé nécessite la formation d'une émulsion huile/eau et biocatalyseur, dans un réacteur dont le ratio en volume peut être de 25/75%, et entraîne comme inconvénient l'utilisation de capacités de traitement avec des volumes élevés.

[0009] Le brevet US 5 232 854 décrit un procédé de désulfuration poussée d'une charge hydrocarbonée, comprenant une étape d'hydrodésulfuration classique suivie d'une étape de désulfuration biocatalytique par incubation de la charge en présence d'oxygène avec des microorganismes tels que ceux décrits dans les brevets cités ci-dessus, et d'une étape de séparation de l'effluent hydrocarboné ayant une teneur en soufre ≤500 ppm, des résidus sous forme de sulfures non-organiques. Cependant un tel procédé ne permet pas de réduire la teneur en soufre des charges traitées à des taux nettement inférieurs à 500 ppm, par exemple aux environs de 50 ppm.

[0010] C'est pourquoi, le but de la présente invention est donc d'améliorer la désulfuration poussée de charges hydrocarbonées à forte teneur en soufre, sans mettre en oeuvre des conditions de température et de pression élevées, et tout en valorisant les sous-produits obtenus.

[0011] De façon surprenante, la Demanderesse a établi qu'il était particulièrement judicieux de coupler des étapes d'extraction et de désulfuration oxydante, qui se déroulent dans des conditions de température et de pression basses, proches de la température ambiante et de la pression atmosphérique, et sans consommation d'hydrogène, donc très intéressantes sur le plan économique, et en particulier de concentrer les composés organosoufrés les plus réfractaires par un procédé d'extraction, puis de traiter les extraits obtenus par un procédé de désulfuration par oxydation, de façon à sé-

parer les effluents hydrocarbonés obtenus à basse teneur en soufre des composés organosoufrés oxydés et à récupérer ces sous-produits; ces derniers peuvent ensuite être valorisés, après traitement, notamment comme détergents.

[0012] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé d'obtention de produits pétroliers du type gazole de qualité améliorée, à partir d'une coupe gazole contenant des composés organosoufrés du type dibenzothiophènes et/ou leurs dérivés, de points d'ébullition initial et final généralement compris entre environ 170 et 480 °C, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux étapes, l'une, a), d'extraction liquide/liquide dans laquelle la coupe gazole est mise en contact avec un solvant, de façon à obtenir un raffinat de type gazole à faible teneur en composés soufrés et aromatiques et un extrait riche en solvant et à forte teneur en composés soufrés et aromatiques, et l'autre, b), d'oxydation des composés soufrés de l'extrait, de façon à obtenir, après séparation, un effluent hydrocarboné du type gazole lourd à faible teneur en soufre, et un résidu comprenant des composés organosoufrés oxydés.

[0013] Selon un premier mode de réalisation préféré, les deux étapes sont réalisées à des pressions inférieures ou égales à 1 MPa, et à des températures comprises entre la température ambiante et 100 °C.

[0014] En particulier, le solvant utilisé à l'étape a) est choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'acétonitrile, la monométhylformamide, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde et le furfural.

[0015] Selon un deuxième mode de réalisation préféré, l'étape b) consiste en une biodésulfuration dans laquelle on traite dans un réacteur l'extrait, éventuellement débarrassé du solvant, de préférence à pression atmosphérique, en présence d'un biocatalyseur en phase aqueuse, comprenant une souche appropriée de microorganismes générant des enzymes capables d'oxyder les composés organosoufrés.

[0016] En particulier, l'étape b), lorsque celle-ci est une biodésulfuration, est suivie d'une première étape c) de séparation de la phase huileuse contenant l'effluent hydrocarboné et de la phase aqueuse, cette dernière contenant le biocatalyseur et le résidu constitué de composés du type organosulfonates, en particulier de benzènesulfonates et/ou de leurs dérivés; ceux-ci sont formés par l'ouverture des cycles thiophéniques par oxydation.

[0017] De préférence, la séparation du résidu et du biocatalyseur est réalisée dans une deuxième étape d) de séparation, qui consiste soit en une extraction par un solvant polaire ou sur des résines échangeuses d'ions, soit en une filtration, soit en une adsorption sur un support solide polaire.

[0018] Selon une autre variante de réalisation, l'étape b) consiste en une oxydation chimique; celle-ci peut être réalisée notamment avec des agents oxydants du type peroxydes.

[0019] Dans ce cas, le résidu de l'étape b), obtenu après séparation, est constitué de composés du type sulfoxydes ou sulfones.

[0020] Plus particulièrement, l'étape de biodésulfuration est réalisée à des pressions inférieures à 1 MPa et notamment à pression atmosphérique, en présence d'air, et à des températures comprises entre la température ambiante et 40 °C.

[0021] De façon avantageuse, la coupe gazole de départ est une coupe de distillation directe, ou provient d'une opération d'hydrocraquage, de craquage catalytique, de viscoréduction ou de cokéfaction, elle a une teneur en soufre généralement supérieure ou égale à 1 % en poids.

[0022] De préférence, l'effluent hydrocarboné de l'étape b) a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 380 °C.

[0023] De façon avantageuse, le procédé selon l'invention comporte une étape supplémentaire de distillation ou de décantation de l'extrait de l'étape a) permettant d'obtenir un produit de tête riche en solvant, qui est récupéré et recyclé à l'étape d'extraction, et un produit de queue appauvri en solvant qui est introduit à l'étape b); il peut être aussi envisagé une étape de distillation du raffinat de l'étape a), afin de récupérer la faible quantité de solvant qu'il contient encore.

[0024] Selon une variante de réalisation, le procédé comporte en outre une étape supplémentaire d'hydrotraitement de l'effluent hydrocarboné obtenu à l'étape c), notamment d'hydrodésulfuration dans des conditions douces.

[0025] En mettant en oeuvre le procédé de l'invention, on peut obtenir un produit pétrolier du type gazole, présentant une teneur en soufre inférieure à 500 ppm, et de préférence inférieure à 50 ppm.

[0026] Des composés du type benzènesulfonates obtenus par le procédé selon l'invention, après avoir été soumis à un traitement supplémentaire tel qu'une oxydation suivie d'une alkylation ou alcylation, peuvent être utilisés comme agents hydrotropes ou tensioactifs, notamment dans la fabrication de détergents.

[0027] L'oxydation chimique de l'étape b) peut être réalisée en phase homogène à basse température (environ 70-80 °C) et à pression atmosphérique, en présence d'un agent peroxydant (par exemple le peroxyde d'hydrogène) et d'un catalyseur acide tel que l'acide acétique ou l'acide sulfurique. La séparation des sulfones obtenus et de l'effluent hydrocarboné peut se faire sur une masse adsorbante, comme par exemple du gel de silice. Tout autre type d'oxydation peut être utilisé, et en particulier une oxydation par l'oxone (peroxy-monosulfate de potassium) est également possible.

[0028] Un premier avantage présenté par le procédé selon l'invention est de permettre d'utiliser des coupes hydrocarbonées, par exemple de type gazole, de point d'ébullition initial d'environ 170 °C et de point d'ébullition final d'environ 375 °C (les températures de point d'ébullition indiquées sont mesurées selon la méthode de dis-

tillation TBP "True boiling point"), ayant déjà subi une hydrodésulfuration catalytique classique et présentant une teneur résiduelle en soufre inférieure à 500 ppm, et de concentrer, grâce à l'étape d'extraction du type liquide-liquide avec un solvant ayant une sélectivité accrue pour les dibenzothiophènes et leurs dérivés, ces composés dans la phase d'extract qui est envoyée à l'étape suivante. Le raffinat obtenu dans cette extraction se compose d'une charge hydrocarbonée à faible teneur en composés soufrés et aromatiques, qui est envoyée au pool gazole moteur (le pool est l'appellation désignant l'ensemble des produits de base utilisés pour fabriquer un produit pétrolier).

[0029] Un deuxième avantage est de réaliser les deux étapes à pression inférieure à 1 MPa et à température inférieure à 100 °C, et de préférence à pression atmosphérique et à température ambiante.

[0030] On peut aussi envisager de faire subir au préalable à la coupe hydrocarbonée de départ, ayant une teneur en soufre supérieure à 1% en poids, un fractionnement dans des conditions permettant d'obtenir un produit de tête qui est une coupe dont le point final d'ébullition est inférieur à 320°C (compte-tenu du point d'ébullition du dibenzothiophène proche de 330°C) et à teneur en soufre inférieure à 1% en poids, et un produit de queue dont le point initial d'ébullition est supérieur à 320°C (par exemple une coupe de TBP de 320-380°C), contenant les composés soufrés réfractaires en forte concentration, et qui sera envoyé à l'étape d'extraction suivante.

[0031] Comme coupe gazole de départ, on peut utiliser également des coupes de type LCO ("Light cycle oil" coupe très aromatique provenant des effluents d'une unité de craquage catalytique), ayant des teneurs en soufre bien plus élevées, pouvant atteindre 2,5% en poids, voire plus.

[0032] L'étape d'extraction liquide-liquide est réalisée de façon classique, à contre-courant, dans une colonne d'extraction comportant comme garnissage par exemple des disques et couronnes fixes, des disques rotatifs ou des mélangeurs statiques, ayant de préférence de 5 à 10 étages théoriques, à une température comprise entre 30 °C et 100°C, et sous une pression comprise entre 0,1 et 1 MPa ; le rapport en volume du solvant à la charge est en général de 0,2/1 à 5/1.

[0033] Le solvant est de préférence choisi dans le groupe des solvants permettant d'extraire au moins une partie des composés mono et polyaromatiques et soufrés, ce groupe étant constitué par le méthanol, l'acétonitrile, la monométhylformamide, la diméthyl formamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde et le furfural. On peut également ajouter au solvant un cosolvant qui peut être un alcool linéaire ou ramifié.

[0034] On obtient ainsi un raffinat qui est une coupe gazole à faible teneur en soufre et qui peut être envoyée au pool gazole moteur, après avoir été purifiée par élimination des traces de solvant qu'elle contient, par dis-

tillation; par ailleurs l'extract obtenu, ayant une forte teneur en solvant et en composés soufrés et aromatiques, sera envoyé à l'étape b), après avoir éventuellement été envoyé au préalable dans une zone de distillation ou dans tout autre dispositif de séparation, afin de récupérer une fraction contenant la quasi totalité du solvant.

[0035] L'étape b) d'oxydation des composés soufrés, est réalisée de façon à obtenir, après séparation, un effluent hydrocarboné de type gazole lourd à teneur réduite en soufre, qui peut être envoyé au pool fuel domestique, et un résidu comprenant des composés organosoufrés oxydés.

[0036] Lorsque l'étape b) est une biodésulfuration, il a été constaté que l'efficacité de la désulfuration dépendait de la nature de la charge et qu'elle décroissait suivant que le gazole était obtenu par cokéfaction, par viscoréduction, par craquage catalytique (LCO) et par distillation directe (GOSR, "GAZ Oil Straight Run").

Premier exemple de réalisation, tel qu'illustré sur la figure unique ci-jointe :

la coupe hydrocarbonée utilisée est issue d'un gazole Arabe Léger de distillation directe, après fractionnement, et a un point initial de distillation de 320°C et un point final de distillation de 380°C, une densité à 15 °C de 0,87, une teneur en polyaromatiques de 14 % en poids et une teneur en soufre de 1,8 % en poids; elle est introduite par la conduite 1 dans la colonne d'extraction liquide-liquide 2, fonctionnant à pression atmosphérique et à la température de 80°C, dans laquelle on introduit par la conduite 3 une quantité identique en volume de furfural à contre-courant.

[0037] On obtient un raffinat du type gazole, ayant une teneur en soufre de 0,8 % en poids, qui après avoir été débarrassé du solvant par distillation, est envoyé par la conduite 4 à un réacteur d'hydrodésulfuration 5, fonctionnant dans des conditions usuelles telles qu'une pression partielle d'hydrogène de 2,5 MPa, une température de 340°C, une vitesse spatiale horaire (VVH) de 1.1 h⁻¹, un ratio du débit d'hydrogène par rapport à la charge de 125 NI/l (NI étant des litres " Normaux "), en présence d'un catalyseur cobalt-molybdène supporté sur alumine, de façon à obtenir un effluent ayant une teneur en soufre de 29 ppm et une densité de 0,825, envoyé par la conduite 20 au pool gazole moteur et qui satisfait aux spécifications prévues pour l'an 2005; on récupère par la conduite 6 un extract ayant une teneur en soufre de 5 % en poids, qui, après avoir été débarrassé dans une colonne de distillation 7, du solvant qui est recyclé par la ligne 8 vers la colonne d'extraction 2, est envoyé par la ligne 9 au réacteur de biodésulfuration 10, fonctionnant en présence de bactéries de la souche *Rhodococcus* IGTS 8 génétiquement modifiée, introduites en phase aqueuse par la ligne 11, et formant une émulsion huile-eau, à une température de 40°C et à pression atmosphérique, en présence d'air et de subs-

tances nutritives ; les produits de la réaction issus par la ligne 12, sont introduits dans un séparateur 13 d'où l'on récupère par la ligne 14 un effluent hydrocarboné du type gazole lourd, contenant 1 % en poids de soufre, qui pour être envoyé au pool fuel domestique (teneur en soufre $\leq 0,2\%$), doit subir une hydrodésulfuration dans des conditions similaires à celles régnant dans le réacteur 5 (par exemple à température comprise entre 330 et 340 °C) de façon à obtenir une teneur de 0,17% en poids de soufre. Il est récupéré enfin par la ligne 15 la phase aqueuse, qui après une étape de séparation 16 sur des résines cationiques, donne un résidu 17 composé de benzènesulfonates ou de leurs dérivés, valorisables après traitement ultérieur, comme agents tensioactifs, et la biomasse 18 contenant les bactéries, dont une partie après séparation et régénération peut être réintroduite dans le réacteur 10.

[0038] Dans un deuxième exemple de réalisation, utilisant les étapes principales du procédé selon l'invention, la coupe hydrocarbonée utilisée est issue d'un gazole Arabe Léger de distillation directe, possède un point initial de distillation de 180°C et un point final de distillation de 380°C, et a subi un traitement d'hydrodésulfuration de façon à avoir une teneur en soufre de 200 ppm ; cette coupe subit un fractionnement permettant d'obtenir un produit de tête qui est une coupe dont le point final d'ébullition est inférieur à 328°C et a une teneur en soufre de 40 ppm, donc satisfait à la spécification prévue en 2005 pour le gazole moteur, et un produit de queue dont le point initial d'ébullition est supérieur à 328°C (coupe 328-380°C), contenant les composés soufrés réfractaires en forte concentration et ayant une teneur en soufre de 720 ppm, qui est envoyé à l'étape d'extraction suivante.

[0039] Après introduction dans la colonne d'extraction 2, fonctionnant dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on obtient un raffinat du type gazole, ayant une teneur en soufre de 50 ppm, qui, après élimination du solvant, est envoyé directement au pool gazole moteur ; l'extrait sortant de la conduite 6, a une teneur en soufre de 2300 ppm et est envoyé au réacteur de biodésulfuration 10, fonctionnant également dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, d'où est récupéré par la ligne 14 un effluent hydrocarboné de type gazole lourd, dont la teneur en soufre est de 700 ppm, ce qui permet de l'envoyer directement au pool fuel domestique.

Revendications

1. Procédé d'obtention de produits pétroliers du type gazole de qualité améliorée, à partir d'une coupe gazole contenant des composés organosoufrés du type des dibenzothiophènes et/ou leurs dérivés, de points d'ébullition initial et final généralement compris entre environ 170 et 480 °C, **caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux étapes, l'une, a),**

d'extraction liquide-liquide dans laquelle la coupe gazole est mise en contact avec un solvant, de façon à obtenir un raffinat du type gazole à faible teneur en composés soufrés et aromatiques et un extrait riche en solvant et à forte teneur en composés soufrés et aromatiques, et l'autre, b), d'oxydation des composés soufrés de l'extrait, de façon à obtenir, après séparation, un effluent hydrocarboné du type gazole lourd à faible teneur en soufre, et un résidu comprenant des composés organosoufrés oxydés.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les deux étapes sont réalisées à des pressions inférieures ou égales à 1 MPa, et à des températures comprises entre la température ambiante et 100°C.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le solvant utilisé à l'étape a) est choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'acétonitrile, la monométhylformamide, la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde et le furfural.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'étape b) consiste en une biodésulfuration dans laquelle on traite dans un réacteur l'extrait, éventuellement débarrassé du solvant, de préférence à pression atmosphérique, en présence d'un biocatalyseur en phase aqueuse, comprenant une souche appropriée de microorganismes générant des enzymes capables d'oxyder les composés organosoufrés.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'étape b) est suivie d'une première étape c) de séparation de la phase huileuse contenant l'effluent hydrocarboné et de la phase aqueuse, cette dernière contenant le biocatalyseur et le résidu constitué de composés du type organosulfonates, en particulier de benzènesulfonates et/ou de leurs dérivés.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la séparation du résidu et du biocatalyseur est réalisée dans une deuxième étape d) de séparation, qui consiste soit en une extraction par un solvant polaire ou sur des résines échangeuses d'ions, soit en une filtration, soit en une adsorption sur un support solide polaire.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'étape b) consiste en une oxydation chimique.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'oxydation est réalisée en présence

d'agents oxydants du type peroxydes.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la coupe gazole de départ est issue de distillation directe, ou provient d'une opération d'hydrocraquage, de craquage catalytique, de viscoréduction ou de cokéfaction. 5
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la coupe gazole de départ a une teneur en soufre supérieure ou égale à 1 % en poids. 10
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape supplémentaire de distillation ou de décantation de l'extrait de l'étape a) permettant d'obtenir un produit de tête riche en solvant, qui est récupéré et recyclé à l'étape d'extraction, et un produit de queue appauvri en solvant, qui est introduit à l'étape b). 15 20

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhalten von Kraftstoff-Erdölprodukten mit verbesserter Qualität aus einem Kraftstoff-Zuschnitt, das Organoschwefel-Verbindungen vom Typ der Dibenzothiophene und/oder deren Derivate enthält, mit Anfangs- und End-Siedepunkten im Bereich zwischen ungefähr 170 und 480°C, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus mindestens zwei Schritten besteht mit:

einem Schritt (a) einer Flüssig/Flüssig-Extraktion, bei der der Kraftstoff-Zuschnitt mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, um ein Kraftstoffraffinat mit niedrigem Gehalt an Schwefel- und aromatischen Verbindungen und einen Extrakt, der reich an Lösungsmitteln ist und einen hohen Gehalt an Schwefel- und aromatischen Verbindungen aufweist, zu erhalten, und
einem anderen Schritt (b) einer Oxidation der Schwefelverbindungen des Extrakts, um nach einer Trennung einen Schwerkraftstoff-Kohlenwasserstoffabfluss mit niedrigem Schwefelgehalt und einen Rest, der oxidierte Organoschwefelverbindungen umfasst, zu erhalten. 25 30 35 40 45
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zwei Schritte bei Drücken von weniger oder gleich 1 MPa und bei Temperaturen im Bereich zwischen Umgebungstemperatur und 100°C durchgeführt werden. 50
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das für den Schritt (a) verwendete Lösungsmittel aus der Gruppe aus-

gewählt wird, die aus Methanol, Acetonitril, Monomethylformamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Furfural besteht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt (b) aus einer Bioentschwefelung besteht, bei der eine Behandlung in einem Extraktionsreaktor, gegebenenfalls von Lösungsmittel befreit, vorzugsweise bei Atmosphärendruck, in Gegenwart eines Biokatalysators in wässriger Phase stattfindet, welcher einen geeigneten Mikroorganismus-Stamm umfasst, der Enzyme erzeugt, die zum Oxidieren der Organoschwefelverbindungen in der Lage sind.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt (b) gefolgt wird von einem ersten Schritt (c) der Trennung der Ölphase, die den Kohlenwasserstoffabfluss und die wässrige Phase enthält, wobei das letztere den Biokatalysator und einen Rest enthält, der sich aus Organosulfonat-Verbindungen, insbesondere aus Benzolsulfonaten und/oder deren Derivaten, zusammensetzt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trennung des Rests und des Biokatalysators durchgeführt wird in einem zweiten Trennschritt (d), der aus einer Extraktion mittels eines polaren Lösungsmittels oder über Ionenaustauscherharzen, oder einer Filtration, oder einer Adsorption an einem polaren festen Träger besteht.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt (b) aus einer chemischen Oxidation besteht.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation in Gegenwart von Peroxyd-Oxidationsmitteln durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anfangs-Kraftstoffzuschnitt aus einer Direktdestillation stammt oder von der Durchführung eines Hydrocrackens, eines katalytischen Crackens, einer Viskoreduktion oder einer Koksaktion herrührt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anfangs-Kraftstoffzuschnitt einen Schwefelgehalt von mehr oder gleich 1 Gewichts-% aufweist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen zusätzlichen Schritt der Destillation oder Dekantierung des Extrakts des Schritts (a) umfasst, wodurch es

gestattet wird, ein Kopfprodukt reich an Lösungsmitteln, welches zurückgewonnen und dem Extraktionsschritt wieder zugeführt wird, sowie ein an Lösungsmittel verarmtes Schwanzprodukt zu erhalten, welches dem Schritt (b) zugeführt wird.

Claims

1. A process for obtaining petroleum products of the enhanced quality gas-oil type from a gas-oil cut containing organosulfur compounds of the dibenzothiophene type and/or the derivatives thereof, with initial and final boiling points generally between approximately 170 and 480°C, **characterised in that** it comprises at least two stages, the one, a), comprising liquid-liquid extraction in which the gas-oil cut is brought into contact with a solvent so as to obtain a raffinate of the gas-oil type with a low content of sulfurous and aromatic compounds and an extract which is rich in solvent and has a high content of sulfurous and aromatic compounds, and the other, b), comprising oxidation of the sulfurous compounds from the extract, so as to obtain, after separation, a hydrocarbon effluent of the heavy gas-oil type with a low sulfur content and a residue comprising oxidised organosulfur compounds. 10
2. A process according to claim 1, **characterised in that** the two stages are performed at pressures lower than or equal to 1 MPa, and at temperatures between ambient temperature and 100°C. 15
3. A process according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** the solvent used in stage a) is selected from the group consisting of methanol, acetonitrile, monomethylformamide, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide and furfural. 20
4. A process according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** stage b) consists of biodesulfuration in which the extract, optionally freed of solvent, is treated in a reactor preferably at atmospheric pressure, in the presence of a biocatalyst in the aqueous phase, comprising a suitable strain of microorganisms generating enzymes capable of oxidising organosulfur compounds. 25
5. A process according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** stage b) is followed by a first stage c) of separating the oily phase containing the hydrocarbon effluent and the aqueous phase, the latter containing the biocatalyst and the residue consisting of compounds of the organosulfinate type, in particular of benzenesulfonates and/or the derivatives thereof. 30
6. A process according to claim 5, **characterised in that** separation of the residue and the biocatalyst is performed in a second separation stage d), which consists either of extraction by polar solvent or on ion exchange resins, or of filtration, or of adsorption on a solid polar substrate. 35
7. A process according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** stage b) consists of chemical oxidation. 40
8. A process according to claim 7, **characterised in that** the oxidation is performed in the presence of oxidising agents of the peroxide type. 45
9. A process according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** the starting gas-oil cut stems from direct distillation or from a hydrocracking, catalytic cracking, visbreaking or coking operation.. 50
10. A process according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** the starting gas-oil cut has a sulfur content greater than or equal to 1% by weight. 55
11. A process according to one of claims 1 to 10, **characterised in that** it comprises a supplementary stage involving distillation or decanting of the extract of stage a), allowing the obtainment of a topping rich in solvent, which is recovered and recycled to the extraction stage, and a tailing with a low solvent content, which is introduced into stage b). 60

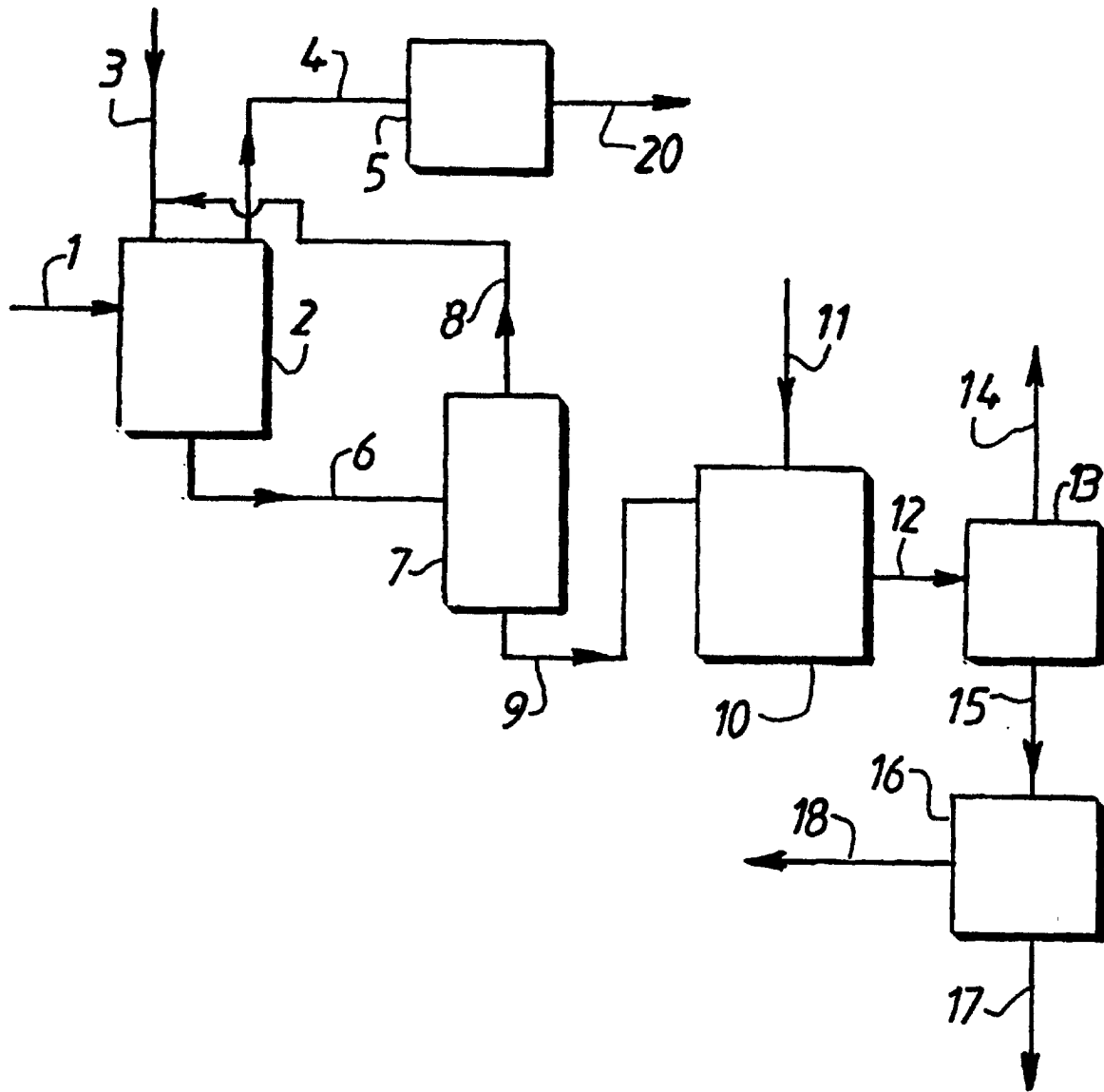


Figure Unique