(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 704 232**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **93 04924**

(51) Int Cl[5] : C 10 G 67/04

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 23.04.93.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 28.10.94 Bulletin 94/43.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE* — FR et *TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION* — FR.

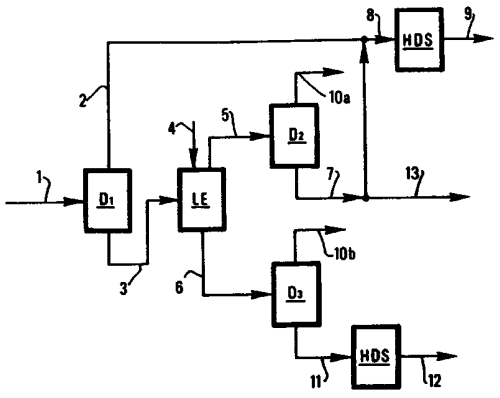
(72) **Inventeur(s) :** Morel Frédéric, Zuliani Massimo, Mikitenko Paul, Boulet Marc, Loutaty Roben et Company Jean-Claude.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Institut Français du Pétrole.

## (54) Procédé d'amélioration des qualités d'une charge hydrocarbonée par extraction et hydrodésulfuration et le gazole obtenu.

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




FR 2 704 232 - A1

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

Dans un certain nombre de pays industriels des normes de teneur en soufre sont en place ou vont être mises en place dans un très proche avenir. Ces normes sont de plus en plus sévères particulièrement pour les gazoles destinés à être employés comme carburant pour les moteurs. C'est ainsi qu'en France en particulier dés 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 celle concernant les gazoles utilisés comme carburant dans les moteurs.

Enfin bien qu'en France aucune réglementation ne soit actuellement en vigueur concernant la teneur en composés aromatiques (ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule) il est prévisible que dans un proche avenir, notamment sous la pression des écologistes, cette teneur en composés aromatiques fasse l'objet de la promulgation d'une nouvelle norme et qu'elle soit fortement limitée.

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

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

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'amélioration des qualités 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, particulièrement environ 10 % à environ 90 % en poids d'hydrocarbures aromatiques au moins en partie sous forme de composés dibenzothiophèniques et ayant un indice de cétane d'environ 20 à environ 60, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- une étape a) de distillation de préférence à la pression atmosphérique, dans laquelle on sépare en queue un produit (Q1) contenant la majorité des composés ayant au moins un atome de soufre dans leur molécule, de préférence sous forme de composés dibenzothiophéniques présents dans ladite charge (c'est-à-dire au moins 50 % en poids et de préférence au moins 80 % en poids du poids total de composés dibenzothiophéniques présents dans la charge initiale que l'on distille) et un produit de tête (T1),

- une étape b) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact, dans des conditions d'extraction des composés avec au moins un atome de soufre, le produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a) avec un solvant ou un mélange de solvant (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés avec au moins un atome de soufre dans leur molécule qu'il contient, ledit solvant ayant un point initial d'ébullition inférieur d'au moins 50 °C et de préférence inférieur d'au moins 100 °C au point initial d'ébullition du produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a), et au cours de

laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés avec au moins un atome de soufre dans leur molécule et un raffinat (R1),

- une étape c) de distillation de préférence à la pression atmosphérique, du raffinat (R1) obtenu à l'étape b) dans laquelle on sépare en tête un produit enrichi en solvant (S1) et en queue un produit (Q2) appauvri en solvant (S1),

- une étape d) d'hydrodésulfuration dans laquelle on introduit dans un réacteur d'hydrodésulfuration une partie au moins du produit de tête (T1) obtenu à l'étape a) et une partie au moins du produit (Q2) de queue obtenue à l'étape c) puis on effectue l'hydrodésulfuration du mélange obtenu, sous une pression partielle d'hydrogène généralement inférieure à environ 7 mégapaspals (MPa), avantageusement inférieure à 5 MPa et de préférence d'environ 1,5 à environ 3,5 MPa, et on récupère un produit (P) ayant des qualités améliorées et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre, par exemple 100 à 480 ppm.

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

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

Le produit (P) obtenu par le procédé de la présente invention a habituellement une teneur en azote exprimée en poids d'azote habituellement 2 fois moindre que celle de la charge initiale et souvent 4 à 5 fois moindre. Ce produit (P) a le plus souvent une couleur mesurée selon la norme ASTM 1500 d'environ 1 et l'indice de cétane de ce produit est en général supérieur d'au moins 2 points et souvent d'au moins 5 points à l'indice de cétane de la charge initiale (par exemple de 2 à 10 points). La teneur en composés aromatiques ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule dans ce produit (P) est habituellement réduite d'au moins 10 % en poids par rapport à celle de la charge initiale et souvent d'au moins 30 % en poids.

La distillation est effectuée dans des conditions permettant d'obtenir un produit de tête (T1) ne contenant qu'une faible proportion de composés à au moins un atome de soufre dans leur molécule et de préférence ne contenant qu'une faible proportion de composés dibenzothiophéniques par exemple moins de 20 % en poids et souvent moins de 10 % en poids par rapport au poids total de composés dibenzothiophéniques contenus dans la charge. Au sens de la présente description les termes composés dibenzothiophéniques désignent le groupe des composés formés par le dibenzothiophène et les dérivés de ce composé tels que par exemple les dérivés substitués par des groupes hydrocarbonés en particulier des groupes alkyles. Lorsque la distillation est effectuée à la pression atmosphérique le produit de tête est habituellement une fraction dont le point final d'ébullition est inférieur à 320 °C, de préférence inférieur à 310 °C et par exemple d'environ 300 °C. Le produit de queue (Q1) est habituellement une fraction dont la point d'ébullition initial est supérieur à environ 300 °C, souvent supérieur à 310 °C et parfois supérieur à 320 °C.

L'étape d'extraction liquide/liquide est une étape réalisée dans des conditions classiques. Cette extraction pourra par exemple être effectuée à contre-courant dans un dispositif classique par exemple une colonne à remplissage, à plateaux ou à agitation mécanique (R.D.C. : rotating disc contactor) ayant en général de 1 à 20 étages et de préférence de 1 à 6 étages à une température généralement comprise entre 20 °C et 120 °C, avantageusement entre 30 °C et 80 °C et sous une pression permettant d'opérer en phase liquide et donc comprise entre 0,1 et 1 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,3 MPa. Le rapport en volume du solvant (S1) au volume du produit de queue (Q1) est de préférence d'environ 0,5 : 1 à environ 2 : 1 et le plus souvent d'environ 1 : 1. Le solvant est de préférence choisi dans le groupe des solvants permettant d'extraire au moins une partie des composés aromatiques, ne

contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a). Les conditions d'extraction sont de préférence choisies de manière à obtenir un raffinat (R1) contenant en poids au plus 90 % et de préférence au plus 70 % en poids du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a). L'extrait (E1) dans ces conditions contiendra au moins 10 % et souvent au moins 30 % en poids du poids total des composés aromatiques, ne contenant pas d'atome de soufre dans leur molécule, présents dans le produit (Q1) obtenu à l'étape a), ainsi que de préférence au moins 30 % et souvent au moins 50 % et fréquemment au moins 80 % en poids du poids total des composés dibenzothiophéniques contenus initialement dans la charge.

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

Les paramètres de l'étape d'hydrodésulfuration généralement choisis correspondent le plus souvent à ceux d'une hydrodésulfuration réalisée dans des conditions douces. En d'autres termes, la vitesse spatiale peut-être élevée, par exemple supérieure à $2h^{-1}$.

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

De même dans une forme de réalisation particulière l'extrait (E1) obtenu à l'étape b) est ensuite envoyé dans une zone de distillation dans laquelle il est distillé dans des

conditions permettant de récupérer une fraction de tête enrichie, et de préférence fortement enrichie, en solvant (S1) et un produit de queue (Q3) appauvri en solvant (S1). Le plus souvent les conditions de cette distillation sont choisies de manière à obtenir une fraction de tête contenant la quasi totalité du solvant c'est-à-dire par exemple plus de 95 % en poids de la quantité de solvant contenu dans l'extrait (E1) et introduite dans cette zone de distillation. On récupère ainsi de préférence au moins environ 99 % en poids de la quantité de solvant contenu dans l'extrait (E1).

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

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

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

Le procédé de la présente invention présente une flexibilité accrue par rapport aux procédés décrits dans l'art antérieur. Il permet un meilleur compromis pour arriver à atteindre des objectifs un peu contradictoires tels que par exemple obtenir avec une dépense d'énergie limitée (en partie grâce à l'utilisation de simples distillations (non azéotropiques) pour le recyclage du solvant d'extraction) un produit ayant un indice de

cétane amélioré, une diminution du soufre et des composés aromatiques et polyaromatiques dans la charge envoyée à l'hydrodésulfuration ce qui entraîne une faible consommation d'hydrogène (consommation largement inférieure à ce qu'elle serait dans le cas d'un procédé mettant en oeuvre deux hydrodésulfurations successives ou une hydrodésulfuration dans des conditions très sévères).

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

## EXEMPLE

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

Cette charge est introduite par la conduite 1 dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère par la conduite 2 une fraction de tête (T1) de point d'ébullition inférieur à 300 °C qui contient 0,88 % en poids de soufre, et par la conduite 3 une fraction de queue (Q1) de point d'ébullition supérieur à 300 °C contenant 1,7 % en poids de soufre. Le produit de tête (T1) est envoyé par la conduite 2 et la conduite 8 dans une zone d'hydrodésulfuration (HDS).

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

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

On récupère par la ligne 9 un produit (P) contenant 450 ppm de soufre, 20 % en poids de composés aromatiques. Ce produit à une couleur mesurée selon la méthode ASTM D-1500 égale à 1 et une teneur en azote de 50 ppm en poids. L'indice de cétane du produit (P) est de 60.

On récupère également par la conduite 6 un extrait (E1) que l'on envoie dans une zone de distillation D3 dans laquelle on sépare en tête la diméthylformamide qui est récupérée par la conduite 10 b en vue de son recyclage éventuel à la zone d'extraction et en queue un extrait (Q3) ne contenant pratiquement plus de diméthylformamide, ayant une teneur en soufre de 5,1 % qui est envoyé par la conduite 11 dans une zone (HDS) d'hydrodésulfuration distincte de celle dans laquelle on a introduit le raffinat (Q2) et le produit de tête (T1). Cette hydrodésulfuration est effectuée en présence du catalyseur HR 306C, sous une pression partielle d'hydrogène de 4 MPa, à une température de 340 °C avec un recyclage d'hydrogène de 300 litres par litre de charge et une vitesse spatiale horaire de 2 $h^{-1}$.

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

# REVENDICATIONS

1 - Procédé d'obtention 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, et ayant un indice de cétane d'environ 20 à environ 60, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- une étape a) de distillation dans laquelle on sépare en queue un produit (Q1) contenant la majorité des composés ayant au moins un atome de soufre dans leur molécule présents dans ladite charge et un produit de tête (T1),

- une étape b) d'extraction liquide/liquide dans laquelle on met en contact, dans des conditions d'extraction des composés avec au moins un atome de soufre, le produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a) avec un solvant ou un mélange de solvant (S1) permettant d'extraire au moins en partie les composés avec au moins un atome de soufre qu'il contient, ledit solvant ayant un point initial d'ébullition inférieur d'au moins 50 °C au point initial d'ébullition du produit de queue (Q1) obtenu à l'étape a), et au cours de laquelle on récupère un extrait (E1) enrichi en composés avec au moins un atome de soufre et un raffinat (R1),

- une étape c) de distillation du raffinat (R1) obtenu à l'étape b) dans laquelle on sépare en tête un produit enrichi en solvant (S1) et en queue un produit (Q2) appauvri en solvant (S1),

- une étape d) d'hydrodésulfuration dans laquelle on introduit dans un réacteur d'hydrodésulfuration une partie au moins du produit de tête (T1) obtenu à l'étape a) et une partie au moins du produit (Q2) de queue obtenue à l'étape c), puis on effectue l'hydrodésulfuration du mélange obtenu sous une pression partielle d'hydrogène inférieure à environ 7 mégapascals et on récupère un produit (P) ayant un indice de cétane supérieur d'au moins 2 points à celui de la charge et contenant moins de 500 ppm en poids de soufre.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le solvant employé à l'étape b) est choisi parmi les 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 (Q1) obtenu à l'étape a).

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

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

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

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

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

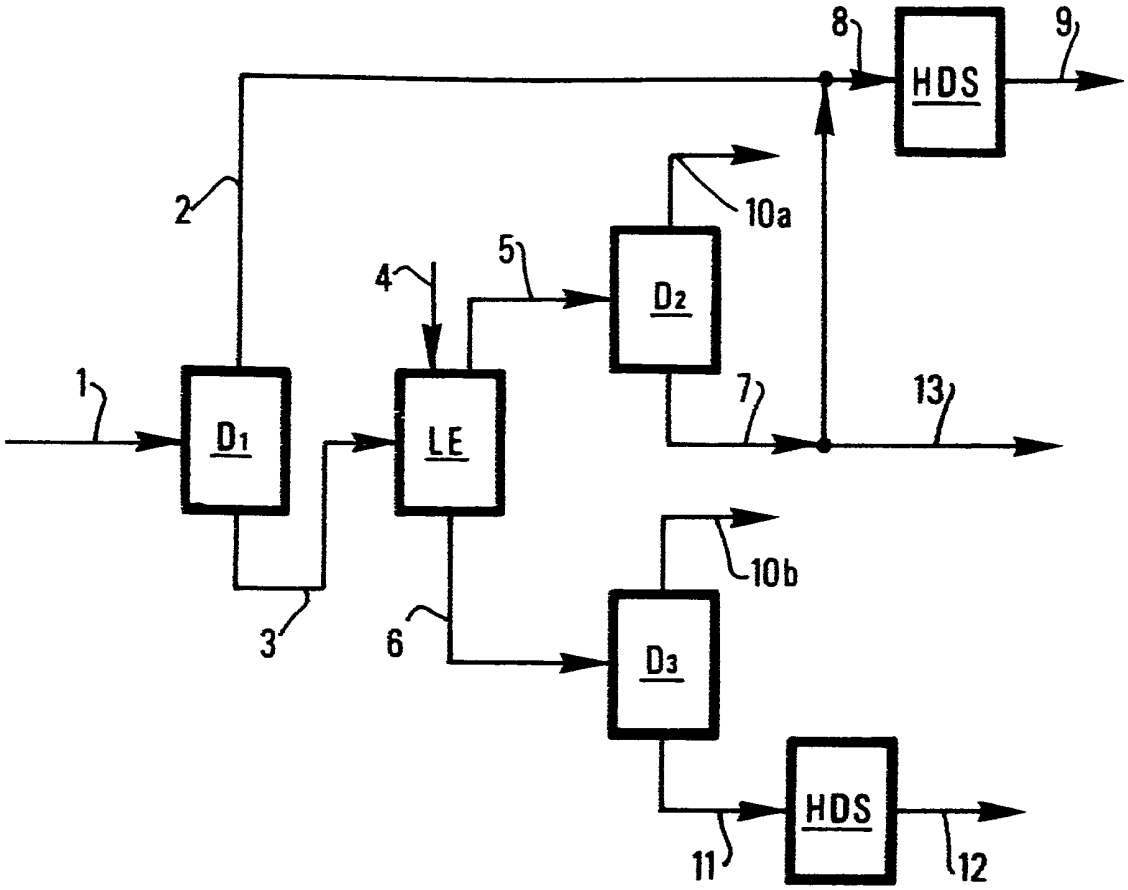
8 - Procédé selon la revendication 7 dans lequel le solvant est choisi dans le groupe formé par la diméthylformamide, la N-méthylpyrolidone et le furfural.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on introduit dans une autre zone d'hydrodésulfuration, au moins une partie du produit (Q3) résultant de la distillation de l'extrait et au moins une partie du produit de queue (Q2) obtenu à l'étape c), on soumet le mélange ainsi obtenu à une hydrodésulfuration dans des

conditions appropriées et on récupère un mélange au moins en partie désulfuré comme combustible.

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

11 - Produit utilisable notamment comme carburant pour moteur à combustion interne à allumage par compression présentant un indice de cétane supérieur d'au moins 2 points à celui de la charge dont il provient et une teneur en soufre inférieure à 500 ppm, en poids.


8
9
HDS
2
10a
5
4
D2
1
D1
LE
7
13
10b
3
6
D3
HDS
11
12

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2704232

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement national

FA 485299
FR 9304924

# RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée | |
|---|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| A | US-A-4 985 139 (SHELL OIL) --- | | |
| A | EP-A-0 215 496 (SHELL) --- | | |
| A | GB-A-1 006 949 (SHELL) --- | | |
| A | GB-A-943 239 (BP) ----- | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) |
| | | | C01G<br>C10G |

| Date d'achèvement de la recherche | Examinateur |
|---|---|
| 7 Décembre 1993 | Michiels, P |

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant



EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)