

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **85401714.2**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/04**

⑱ Date de dépôt: **04.09.85**

⑳ Priorité: **07.09.84 FR 8413897**

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

④③ Date de publication de la demande: **16.04.86**
Bulletin 86/16

⑦② Inventeur: **Audibert, François, 6, rue du prieuré, F-69130 Ecully (FR)**
Inventeur: **Busson, Christian, 11, Chemin du Cogny, F-69570 Dardilly (FR)**

⑥④ Etats contractants désignés: **BE DE GB NL**

⑤④ **Composition combustible liquide renfermant de l'asphalte et son procédé de préparation.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation de combustibles liquides renfermant de l'asphalte, dont la combustion, avec les brûleurs industriels courants, s'effectue avec une émission de particules d'imbrûlés.

L'asphalte est mélangé à une fraction d'huile non asphaltique, d'intervalle de distillation essentiellement entre 150 et 400° C, provenant préférentiellement d'un cracking catalytique d'hydrocarbures, et est porté entre 150 et 300° C pendant au moins 0,5 h.

Dans un mode de réalisation particulier, l'asphalte maintenu dans un conteneur (5) est arrosé par l'huile provenant de la rampe d'arrosage (8). Une recirculation du produit huileux (11) permet de prolonger le temps de chauffage. Le combustible liquide obtenu est soutiré (18).

On obtient un combustible liquide présentant un taux d'imbrûlés inférieur à celui d'un combustible de même composition, mais n'ayant pas subi ce traitement.

EP 0 178 199 A1

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de compositions combustibles liquides, renfermant de l'asphalte, et dont la combustion, avec des brûleurs industriels courants, s'effectue avec une émission réduite de particules d'imbrûlés.

5

L'évolution de la nature des approvisionnements en pétroles bruts, ainsi que la demande croissante en produits raffinés légers font que l'industrie pétrolière du raffinage a développé un grand nombre de procédés divers permettant de convertir les huiles lourdes naturelles
10 ainsi que les huiles résiduelles, telles que résidus de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide, en fractions plus légères et donc de plus grande valeur.

La combustion de ces huiles résiduelles demeure néanmoins une utilisation très largement appliquée ; cependant, afin de respecter les
15 spécifications de viscosité des fuels commerciaux, ces huiles résiduelles sont diluées par des coupes d'hydrocarbures de diverses provenances, notamment des coupes de distillation directe (kérosène, gazoles) ou des effluents d'unités de cracking, de point d'ébullition
20 essentiellement entre 150 et 400 °C.

Les fuels lourds ainsi préparés présentent le plus souvent des teneurs élevées en carbone Conradson et en asphaltènes, ce qui se traduit, lors de la combustion, par une émission importante de particules imbrûlées.

5

C'est la raison pour laquelle un grand nombre de travaux ont été effectués, tendant à réduire cette émission d'imbrûlés lors de la combustion de ces fuels lourds, et en particulier de façon que ces fuels lourds répondent à la norme NF X 43-003 limitant l'émission de
10 particules solides entraînées par les gaz de combustion.

Parmi les procédés utilisés pour réduire cette émission d'imbrûlés, on peut citer l'emploi d'injecteurs utilisant un fluide auxiliaire tel que l'air comprimé ou la vapeur d'eau, l'utilisation d'additifs de combus-
15 tion, ou encore l'addition d'eau sous forme d'émulsion dans les fuels.

Les huiles résiduelles se composent habituellement d'une fraction huileuse et d'une fraction asphalténique. La fraction huileuse, qui peut être isolée par des procédés tels que le désasphaltage aux hydrocarbu-
20 res aliphatiques légers (C_3 à C_7 par exemple), peut être valorisée par des traitements catalytiques appropriés.

La fraction lourde, dite fraction asphalténique, présente des teneurs en asphaltènes et en métaux lourds très élevées ; elle peut subir
25 divers traitements destinés à la débarrasser du solvant de désasphaltage et de la fraction huileuse qu'elle peut encore contenir et être isolée dans les unités de désasphaltage traitant soit des pétroles bruts soit des fractions résiduelles de distillation. La fraction résiduaire ainsi obtenue est nommée asphalte.

30

L'art antérieur révèle un certain nombre de procédés basés sur la combustion d'asphaltes solides, seuls ou en mélange avec d'autres produits combustibles tels que charbon ou biomasse, ou d'asphaltes dispersés dans différents milieux.

C'est ainsi que le brevet japonais J 57.034.198 indique l'utilisation de particules d'asphaltes comme combustible dans des tuyères de hauts fourneaux fonctionnant avec un excès d'air chaud, un agent désulfurant tel que CaO pouvant être utilisé.

5

L'application de la technique du lit fluidisé à la combustion de résidus tels que les asphaltes a été souvent décrite ; on peut citer, par exemple, l'article de G. CHRYSOSTOME et A. FEUGIER, Revue de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, vol. 34, N° 5, 1979, p. 813 à 839.

- 10 Cependant, si ce procédé présente un certain nombre d'avantages, il implique la mise en place d'un appareillage spécial de grandes dimensions, et est mal adapté à des installations de chauffe de petites ou moyennes capacités. Le brevet japonais J 58.160.710 revendique l'utilisation de cette technique, avec addition de scories ou de cendres
- 15 d'aluminium et d'agents désulfurants afin d'améliorer la combustion et de diminuer le taux d'imbrûlés.

Parmi les documents traitant de l'utilisation des asphaltes solides comme combustibles en mélange, on peut citer le brevet japonais

- 20 J 84.012.712 qui décrit une composition solide, à base d'asphaltes oxydés et de résines oléfiniques, et éventuellement de la biomasse telle que de la sciure de bois. Cette composition peut être utilisée soit comme combustible sous forme pulvérulente, soit sous forme liquide après mélange avec des huiles lourdes. Le brevet japonais
- 25 J 59.006.290 décrit également un "bio-fuel" solide composé de résidus pétroliers tels que les asphaltes mélangés avec de la sciure de bois, des copeaux ou de la paille hachée.

Un combustible similaire fait l'objet du brevet japonais J.57.151.697

- 30 dans lequel le mélange résidu pétrolier - biomasse est effectué à chaud.

Le brevet US.4302.209 décrit un combustible solide préparé par un mélange de lignite broyée et d'asphalte en émulsion aqueuse.

En ce qui concerne les possibilités d'utilisation d'asphaltes comme combustibles en suspension, le brevet japonais J 56.115.395 propose un combustible formé par une dispersion de méthanol et d'eau dans des résidus lourds tels que des asphaltes, un agent tensio-actif pouvant
5 être ajouté au méthanol. Le brevet W 082/01376 concerne une dispersion de particules contenant du carbone dans un mélange de liquides ; la phase liquide est constituée d'eau, d'huile hydrocarbonée et de tensio actif, sous forme de micro-émulsion.

10 Cependant aucun de ces procédés ne permet, d'une façon pratique et économique, d'obtenir à partir d'asphaltes un combustible utilisable dans des appareils de chauffe usuels pour combustibles liquides et produisant peu d'émissions de particules d'imbrûlés.

15 L'objet de la présente invention est de pallier cette lacune en décrivant un nouveau procédé permettant d'obtenir, à partir d'asphaltes, un combustible liquide utilisable dans des chaudières classiques équipées de brûleurs industriels traditionnels, en produisant une émission de particules imbrûlées réduite.

20

Plus particulièrement, l'invention vise à produire, à partir d'asphaltes, des combustibles dont la viscosité à 100 °C soit comprise entre $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ ($1 \text{ mm}^2/\text{s} = 1 \text{ cSt}$) et $3000 \text{ mm}^2/\text{s}$, et, de préférence, des combustibles de type fuel lourd N° 2 dont la viscosité satisfasse à la norme
25 NF T 60-100, c'est à dire présentant à 50 °C une viscosité supérieure à $110 \text{ mm}^2/\text{s}$ et, à 100 °C, une viscosité inférieure à $40 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Les proportions relatives d'asphalte et de diluant sont choisies de manière à satisfaire aux conditions de viscosité précédentes. En règle
30 générale, plus l'asphalte présente un point de ramollissement élevé et plus grande doit être la quantité de diluant. En utilisant des proportions pondérales d'asphalte (non dilué) et de diluant allant de 20 à 80 parties d'asphalte pour 80 à 20 parties de diluant, on obtient la plupart du temps des combustibles dont la viscosité mesurée à 100 °C

est comprise dans la fourchette 20 mm²/s à 3000 mm²/s indiquée ci-dessus.

Les combustibles produits par le procédé de la présente invention, 5
utilisés dans les chaudières à brûleurs traditionnels, présentent un indice pondéral, mesuré suivant la norme NF X 43.003 inférieur à 450 mg/kWh (1kWh = 3,6.10⁶ J) et, dans certains cas, inférieur à 300 mg/kWh, au lieu d'indices pondéraux de l'ordre de 1000 à 1200 mg/kWh qui sont observés lorsque l'on n'utilise pas le procédé de l'inven-
10 tion.

Ce procédé concerne les asphaltes pouvant se présenter notamment sous les deux formes suivantes :

- 15 - les asphaltes solides, présentant préférentiellement des températures de ramollissement, déterminées par la méthode bille et anneau suivant la norme ASTM 66.008 supérieures à 100 °C et comprises de préférence entre 120 et 170 °C ; leur teneur en asphaltènes (déterminée au n-heptane) est habituellement supérieure à 30 % en poids.
- 20 - les asphaltes sous forme liquide, qui sont des asphaltes solides tels que définis ci-dessus, ayant été dilués par un solvant directement à la sortie des unités de désasphaltage, lorsque l'asphalte est à l'état fondu, ce mélange étant généralement fait en ligne pendant un temps très court, la plupart du temps inférieur à une minute, le
25 mélange étant rapidement ramené à une température de l'ordre de 80 °C.

Dans le cas d'asphaltes solides, le procédé consiste à mélanger ceux-ci avec des diluants, qui sont, de manière classique, les diluants utilisés pour la préparation des fuels lourds. Ces diluants sont en
30 proportion convenable pour obtenir les viscosités indiquées plus haut. Dans le cadre de l'invention, on utilise de préférence une coupe provenant d'unité de cracking catalytique présentant par exemple un intervalle de distillation compris entre 150 et 400 °C, communément

appelée "light cycle oil" (L.C.O.). Ce type de coupe de distillation est obtenu, d'une façon générale, dans les unités de cracking catalytique traditionnelles, telles que, par exemple, les unités de cracking catalytique en lit fluidisé. Ces unités traitent généralement des charges constituées de gazoles sous vide ou d'huile désasphaltée qui sont introduites dans le réacteur ("riser") sous forme partiellement vaporisée, généralement avec de la vapeur d'eau surchauffée. Les catalyseurs les plus utilisés sont du type zéolite, la température du réacteur étant le plus souvent de l'ordre de 450 à 700 °C et les temps de séjour préférentiellement compris entre 0,5 et 4 secondes. Les produits obtenus sont séparés du catalyseur, qui est régénéré en présence d'oxygène. On sépare par distillation les effluents, dont environ 40 à 60 % sont constitués par des essences et environ 15 à 30 % constituent le "light cycle oil"; il s'agit d'une coupe de type gazole, très aromatique, présentant un mauvais indice de cétane, dont l'utilisation principale est de servir de diluant pour l'obtention de fuels lourds.

On porte l'ensemble à une température généralement comprise entre 150 et 300 °C, et, de préférence, entre 220 et 275 °C et on le maintient dans ce domaine pendant une durée d'au moins 0,5 heure et utilement comprise entre 0,5 et 10 h, et, préférentiellement, entre 1,5 et 4 h. On opère très avantageusement à 220 - 275 °C pendant 1,5 à 3 heures.

Le rapport pondéral du diluant à l'asphalte est fonction de la nature de l'asphalte et des caractéristiques du diluant; il est déterminé de façon à obtenir les caractéristiques viscosimétriques énoncées ci-dessus.

Le procédé concerne également les asphaltes liquides obtenus par mélange rapide d'asphaltes et de solvant, comme indiqué auparavant. Si nécessaire la viscosité de ces asphaltes liquides est ajustée pour obtenir les valeurs précisées plus haut.

En effet, la demanderesse a découvert avec surprise que le fait de soumettre ces asphaltes dilués à un chauffage ultérieur, effectué

dans les domaines de température et de durée tels que définis ci-dessus dans le cas d'asphaltes solides, permettaient d'obtenir un combustible liquide dont les propriétés de combustibilité, déterminées par la mesure de son indice pondéral, étaient considérablement améliorées par rapport au combustible obtenu par simple dilution rapide.

Dans les exemples qui suivent, destinés à illustrer l'invention, on montre que, grâce au procédé de l'invention, le taux d'imbrûlés peut être réduit d'une façon importante, d'un facteur de 2 à 3 ou quelquefois même supérieur.

La figure 1 illustre un mode particulier de mise en oeuvre de l'invention appliquée au traitement d'asphaltes solides.

L'installation comprend une enceinte de traitement des asphaltes (1) dont la partie inférieure (2) est inclinée et aboutit à un réservoir de collecte (3). Un dispositif approprié (4) permet de faire pénétrer le conteneur (5) à l'intérieur de l'enceinte en passant par la porte étanche (6). Le conteneur d'asphalte solide a des parois permettant le passage du solvant qui s'enrichit en asphaltes (7) au cours de l'avancement de la mise en solution.

Une ou plusieurs rampes d'arrosage telles que la rampe (8) sont disposées dans la partie supérieure et/ou sur les côtés de l'enceinte (1). Elles sont orientées vers le chargement d'asphalte solide.

Le fonctionnement est le suivant :

Après la mise en place du conteneur chargé d'asphalte solide et fermeture de la porte, on met en fonctionnement la pompe (9) qui aspire le solvant introduit par la ligne (12) ou contenu dans le réservoir de collecte (3) et l'envoie à travers le réchauffeur (10) à la rampe (8) par la ligne (11).

Le solvant est projeté sur l'asphalte solide, ruisselle librement et apporte les calories nécessaires à la fusion et à la dissolution de l'asphalte. Lorsque le passage en solution de l'asphalte est terminé, on observe le temps de séjour désiré à la température choisie. Suivant la nature du solvant utilisé et la température de traitement, une

fraction légère de faible volume peut distiller par la ligne (19). Elle est condensée dans le réfrigérant (13) et envoyée dans le ballon (14). L'enceinte est en communication avec l'atmosphère par la ligne d'évent (15). La fraction liquide du ballon (14) est déchargée par la
5 ligne (16) et/ou recyclée tout ou partie par la ligne (17) pour ajuster le point éclair du fuel obtenu. Le combustible liquide est déchargé par la ligne (18). Un autre mode de réalisation peut consister à effectuer les traitements décrits ci-dessus dans des appareillages similaires, mais maintenus sous pression.

10

Dans le cas où l'on utilise des asphaltes déjà dilués, on peut procéder au traitement thermique de l'invention dans tout appareil permettant le chauffage de liquides dans la gamme de températures désirée, ces appareils pouvant être ou non équipés de systèmes d'agitation.

15 On peut, comme dans le cas où l'on traite des asphaltes solides, recueillir et recycler tout ou partie de la fraction distillant à la température du traitement ; on peut également utiliser des appareils fonctionnant sous pression.

20 Exemple 1 donné à titre de comparaison

De l'asphalte dont l'analyse est donnée dans le tableau III est mélangé à 250 °C avec une coupe pétrolière de "L.C.O." dont les caractéristiques sont données dans le tableau I. La durée du mélange est de
25 l'ordre de 30 secondes, après quoi le mélange est ramené rapidement à une température de l'ordre de 80 °C avant stockage. On utilise 45 parties en poids d'asphalte pour 55 parties en poids de "L.C.O."

Les principales caractéristiques du mélange combustible ainsi obtenu
30 sont portées dans le tableau II.

On procède à la combustion de ce mélange dans une chaudière de type industriel (générateur de vapeur à tubes d'eau), dont la capacité est de 150 kg/h de combustible. La combustion est réalisée avec 25 %
35 d'excès d'air, sans injection de vapeur d'eau.

0178199

9

La mesure du taux d'imbrûlés, déterminée suivant la norme NF X 43-003
donne un indice pondéral de 1150 mg/kWh.

TABLEAU ICARACTERISTIQUES DU DILUANT "L.C.O."

Densité à 20 °C	0,955
Indice de réfraction à 20 °C	1,5548
Viscosité à 20 °C (mm ² /s)	4,89
Viscosité à 50 °C (mm ² /s)	2,39
Soufre (% pondéral)	2,36
Azote (ppm)	860
Distillation ASTM :	
P.I.	152 °C
5 %	220 °C
50 %	287 °C
95 %	367 °C
P.F.	386 °C

TABLEAU II

CARACTERISTIQUES DU MELANGE ASPHALTE - L.C.O.

Asphalte (% pondéral)	45
"L.C.O." (% pondéral)	55
Densité à 15 °C	1,041
Viscosité à 50 °C (mm ² /s)	498
Viscosité à 100 °C (mm ² /s)	38,5
Point éclair (°C)	161
Carbone Conradson (% pondéral)	20,3
Asphaltènes au nC ₇ (% pondéral)	20,8
Soufre (% pondéral)	4,84
Nickel (ppm en poids)	55
Vanadium (ppm en poids)	187
PCI (kJ/kg) (pouvoir calorifique inférieur)	39.980

Exemple 2

Dans cet exemple, on utilise le mélange d'asphalte et de "L.C.O." tel que décrit dans l'exemple comparatif précédent, et dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.

On soumet ce mélange à un traitement thermique qui consiste à l'amener rapidement à 250 °C et à le maintenir pendant 2 h à cette température, en recyclant l'intégralité des fractions qui distillent, puis à le refroidir rapidement.

Le mélange obtenu après ce traitement présente pratiquement les mêmes caractéristiques que celui dont on est parti (cf. tableau II).

On soumet ce mélange à un test de combustion effectué exactement dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 (appareillage identique, débit d'injection du combustible inchangé et excès d'air identique). La mesure de rejet d'imbrûlés donne un indice pondéral de 500 mg/kWh .

On voit donc que, grâce au traitement de l'invention, l'indice pondéral du combustible initial a été réduit d'un facteur 2,3.

Exemple 3

Dans cet exemple, on utilise le même asphalte que dans l'exemple 1. Les caractéristiques de cet asphalte sont portées sur le tableau III.

On utilise, pour diluer cet asphalte, le diluant "L.C.O." décrit dans le tableau I, utilisé dans l'exemple 1 comparatif. On utilise l'appareillage décrit dans la figure 1 : on dispose en vrac dans le conteneur 606,7 kg d'asphalte solide, et l'on introduit par la ligne (12) 726,7 kg de "L.C.O." ; on élève en 1 heure la température du liquide circulant jusqu'à 250 °C. Lorsque cette température est atteinte, on

la maintient pendant 2 h ; l'intégralité des liquides distillant par la ligne (19) est recyclée pendant l'opération.

Après avoir refroidi le mélange obtenu à l'aide d'un échangeur de
5 température non représenté, le liquide résultant est stocké. Ses
1 caractéristiques sont portées sur le tableau IV.

Ce combustible, brûlé dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 1, présente un indice pondéral de 320 mg/kWh ; cet
10 indice pondéral est de 3,6 fois inférieur à celui obtenu dans l'exemple 1 comparatif.

TABLEAU III

CARACTERISTIQUES DE L'ASPHALTE SOLIDE

Température de ramollissement (bille- anneau) mesurée suivant la norme ASTM 66-008, en °C	150
Densité à 25 °C	1,10
Asphaltènes au n C ₇ (% pondéral)	47,5
Carbone Conradson (% pondéral)	44,0
Soufre (% pondéral)	6,5
Azote et oxygène (% pondéral)	1,2
Vanadium (ppm en poids)	350
Nickel (ppm en poids)	110
Carbone (% pondéral)	83
Hydrogène (% pondéral)	8,3
PCI (kJ/kg)	37390

TABLEAU IV

CARACTERISTIQUES DU COMBUSTIBLE OBTENU A PARTIR D'ASPHALTE

SOLIDE TRAITE

Asphalte (% pondéral)	45,5
"L.C.O." (% pondéral)	54,5
Densité à 15 °C	1,046
Viscosité à 50 °C (mm ² /s)	414
Viscosité à 100 °C (mm ² /s)	39
Point éclair (°C)	140
Carbone Conradson (% pondéral)	20,5
Asphaltènes au n C ₇ (% pondéral)	21,1
Soufre (% pondéral)	5,0
Nickel (ppm en poids)	60
Vanadium (ppm en poids)	190
Azote (% pondéral)	0,47
Eau (% pondéral)	0,05
PCI (kJ/kg)	38130

Revendications

1 - Procédé de préparation d'une composition combustible liquide renfermant de l'asphalte, le-dit asphalte étant le produit résiduel du
5 désasphaltage d'une huile asphaltique au moyen d'un hydrocarbure aliphatique léger, caractérisé en ce que le-dit asphalte est mélangé à une fraction d'huile non-asphaltique, distillant essentiellement entre 150 et 400 °C, les proportions respectives d'asphalte et d'huile non-asphaltique étant telles que le mélange résultant présente, à 100 °C,
10 une viscosité comprise entre 20 mm²/s et 3000 mm²/s, et en ce que la composition résultante est maintenue à 150 - 300 °C pendant au moins 0,5 heure.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction d'huile
15 non-asphaltique est un condensat, distillant essentiellement entre 150 et 400 °C, provenant d'un cracking catalytique d'hydrocarbures.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition
obtenue présente une viscosité supérieure à 110 mm²/s à 50 °C et infé-
20 rieure à 40 mm²/s à 100 °C.

4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition
est maintenue à 150 - 300 °C pendant 0,5 - 10 heures.

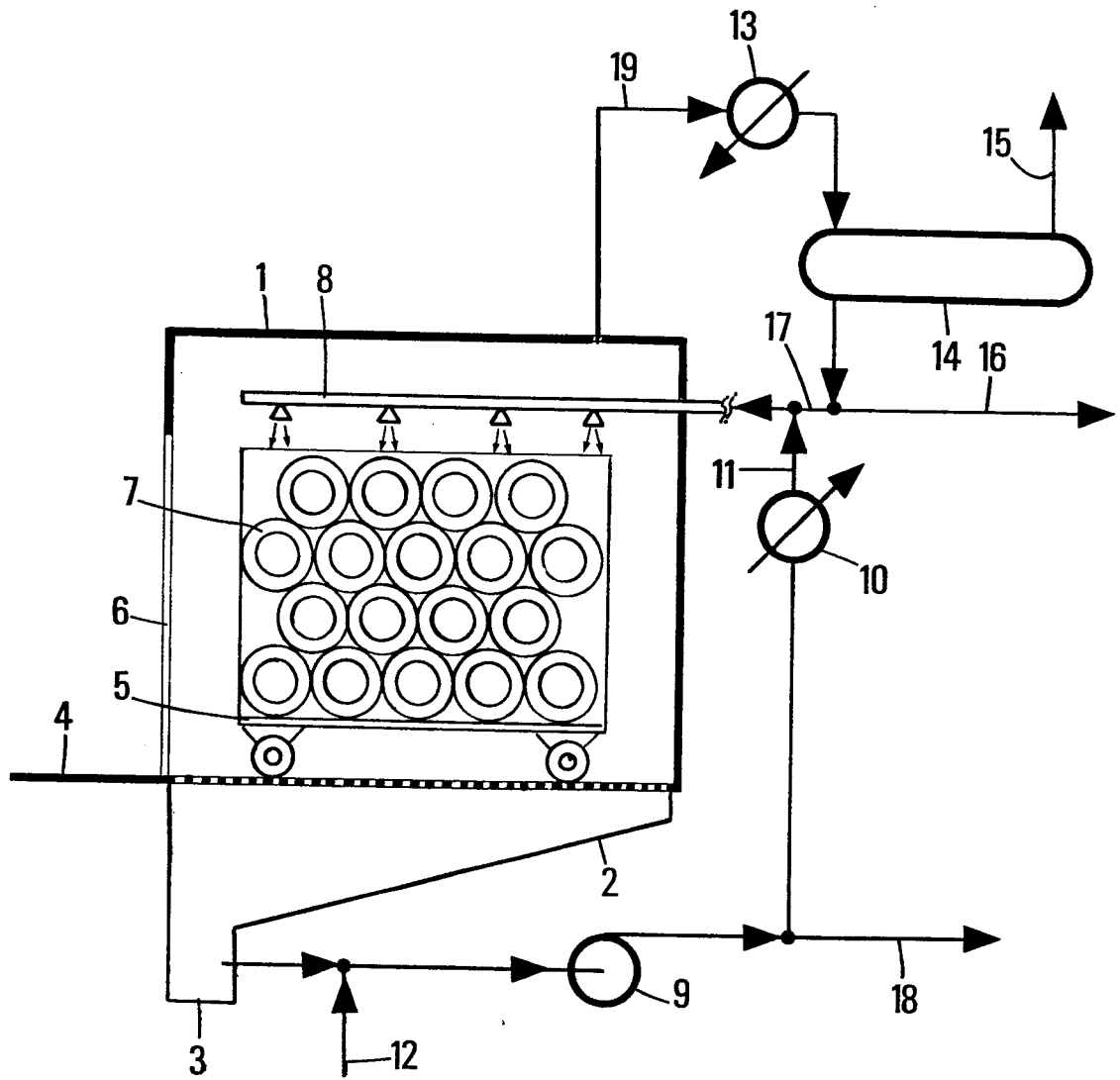
25 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la composition est maintenue à 220 - 275 °C pendant 1,5 - 3 heures.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on mélange
20 - 80 parties d'asphalte de température de ramollissement supé-
30 rieur à 100 °C avec 80 - 20 parties de fraction d'huile non-asphaltique.

0178199

2

7 - Une composition combustible liquide telle qu'obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0178199

Numéro de la demande

EP 85 40 1714

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	FR-A-1 321 666 (GELSENBERG BENZIN A.G.) * Résumé: points 1,2; exemples 1-6 * -----	1,3	C 10 L 1/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 10 L
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-12-1985	Examineur DE HERDT O.C.E.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			