

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **86200666.5**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/02**
C 10 G 33/04

(22) Date de dépôt: **21.04.86**

(30) Priorité: **10.05.85 FR 8507650**

(43) Date de publication de la demande:
20.11.86 Bulletin 86/47

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL

(71) Demandeur: **ELF FRANCE**
Tour ELF 2 place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Aurelle, Yves**
113 route de Fronton
F-31140 Aucamville(FR)

(72) Inventeur: **Bernasconi, Christian**
168 chemin des Flachers Charley
F-69390 Vernaison(FR)

(72) Inventeur: **Besombes-Vailhe, Jean**
22 rue Jean Micoud
F-31500 Toulouse(FR)

(72) Inventeur: **Julien, Edmond**
15 rue de Gascogne
F-31240 Saint-Jean(FR)

(72) Inventeur: **Roques, Henri**
6 rue Renoir
F-31120 Portet sur Garonne(FR)

(74) Mandataire: **Barre, Philippe**
Cabinet Barre-Gatti-Laforgue 95 rue des Amidonniers
F-31069 Toulouse Cédex(FR)

(54) **Procédé de traitement d'un carburant composé d'un mélange d'hydrocarbures et d'alcools, et produit d'adsorption sélective d'eau.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement d'un carburant composé d'un mélange d'hydrocarbure(s) et d'alcool(s) présentant une teneur volumique en alcool inférieure à 10%. Ce procédé consiste à mettre le mélange en présence d'au moins une résine échangeuse d'ions, cationique, apte à se dissocier fortement sous forme ionique en milieu aqueux, en particulier résine sulfonique ou carboxylique, conditionnée sous forme de potassium ou de magnésium; une partie de l'eau dissoute dans le mélange est ainsi adsorbée sur la résine de façon à prévenir la démixtion du mélange et à stabiliser son homogénéité.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN CARBURANT COMPOSE D'UN MELANGE
D'HYDROCARBURES ET D'ALCOOLS, ET PRODUIT D'ADSORPTION
SELECTIVE D'EAU

5

L'invention concerne un procédé de traitement d'un carburant composé d'un mélange d'hydrocarbure(s) et d'alcool(s) présentant une teneur volumique en alcool inférieure à 10 % ; elle s'étend à un produit d'adsorption
10 sélective d'eau en présence de composés polaires.

Les alcools, et notamment le méthanol et l'éthanol, sont des carburants de substitution qui, ajoutés en faible pourcentage aux hydrocarbures, présentent l'avantage de fournir un mélange carburant ne nécessitant aucune
15 modification ni réglage spécifique des moteurs traditionnels à essence. Toutefois, on a pu constater que ces mélanges sont très sensibles à la présence de traces d'eau qui provoquent un phénomène de démixtion conduisant à une séparation du liquide en deux phases de densités différentes : une phase supérieure
20 contenant la majorité des hydrocarbures et une phase inférieure polaire riche en alcool ; ce phénomène de démixtion est d'autant plus marqué que la température du mélange est faible. Or, en pratique, il est impossible d'éviter rigoureusement la présence d'eau dans ce type de mélange en
25 raison du contact inévitable de ces derniers avec des atmosphères plus ou moins humides lors du stockage, du transport et de la distribution. Par exemple, une teneur de 500 p.p.m. d'eau suffit à produire la démixtion à 11° C d'un mélange composé de 5 % de méthanol et de 95 % de
30 supercarburant.

Le brevet US n° 4.279.620 décrit un procédé permettant de stabiliser un mélange supercarburant/éthanol, qui consiste à réaliser un séchage de celui-ci par contact avec une solution saturée de Ca Cl_2 et avec du Ca Cl_2 solide.
35 La mise en oeuvre d'un tel procédé en deux étapes est relativement délicate ; de plus, le chlorure de calcium qui devient déliquescant après hydratation est la source de graves difficultés dans le cas d'une mise en oeuvre industrielle en continu en lit fixe.

40

A l'échelle industrielle, les adsorbants

d'eau couramment utilisés en lit fixe sont essentiellement les alumines, les tamis moléculaires et le silicagel. Toutefois, la régénération des deux premiers adsorbants s'opère à hautes 5 températures (250° à 300° C) et conduit à des consommations énergétiques importantes, de sorte que leur utilisation rendrait peu favorable le bilan énergétique global des carburants aux alcools. Le silicagel est régénérable à température plus modérée mais est mécaniquement fragile ce qui 10 rend sa mise en oeuvre délicate.

De plus, les inventeurs ont pu constater en laboratoire que la cinétique d'adsorption d'eau de ces adsorbants est lente dans le milieu hydrocarbure/alcool, ce qui les rend difficilement utilisables industriellement en 15 continu en lit fixe.

La présente invention se propose de fournir un nouveau procédé de traitement de carburants contenant des alcools en vue de prévenir leur démixtion et de stabiliser leur homogénéité.

20 Un objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé économique de point de vue énergétique.

Un autre objectif est d'assurer un traitement rapide permettant de traiter de grandes quantités de carburants avec des quantités d'adsorbants modérées.

25 Un autre objectif est d'autoriser une mise en oeuvre industrielle en continu.

Par ailleurs, l'invention vise également à fournir un nouveau produit d'adsorption présentant une affinité préférentielle à l'égard de l'eau, qui permet 30 d'effectuer des séchages en présence de composés polaires.

Le procédé de traitement visé par l'invention s'applique aux carburants composés d'un mélange d'hydrocarbure(s) et d'alcool(s) présentant une teneur volumique en alcool inférieure à 10 % ; ce procédé consiste à 35 mettre le mélange en présence d'au moins une résine échangeuse d'ions, cationique, apte à se dissocier fortement sous forme ionique en milieu aqueux, de façon à adsorber une partie de l'eau dissoute dans ledit mélange en vue de limiter sa teneur en eau à une valeur inférieure au seuil limite de démixtion 40 dudit mélange à la température minimale d'utilisation.

Les expérimentations ont mis en évidence que les résines échangeuses d'ions sus-évoquées étaient aptes à fixer sélectivement l'eau dissoute dans le mélange hydrocarbure/alcool et ce, avec une bonne efficacité permettant aisément d'abaisser la teneur en eau du carburant, au-dessous du seuil limite de démixtion (même dans le cas d'un seuil de faible valeur correspondant à de basses températures d'utilisation prévues pour le carburant). Ces résines sont régénérables à basse température (de l'ordre de 120° C) de sorte que le procédé de l'invention utilise des calories de bas niveaux.

Il est à noter que les résines échangeuses d'ions sont jusqu'à présent utilisées à échelle industrielle à des fins exclusives de déminéralisations ou d'adoucissements par échange d'ions ; cependant, certaines publications scientifiques évoquent des propriétés adsorbantes de ces résines vis-à-vis de différents composés et notamment de l'eau (C.E. WYMORE, "Sulfonic-type cation-exchange resins as desiccants" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1962, Vol. 1 n° 3, p. 173 à 178 ; J.A. BOHORQUEZ et al, "Application des résines cationiques fortes au séchage des solvants organiques", Bull. Soc. Chim. de France, 1982, n° 5-6 Part I, p. 193 à 196 et p. 197 à 201). Toutefois, il est bien connu des scientifiques spécialistes de ce type de résines que leur domaine d'efficacité est limité aux milieux organiques apolaires.

Ainsi, les essais effectués en milieu organique polaire, en particulier en milieu alcoolique, ont montré que ces résines ne présentent qu'une très faible sélectivité vis-à-vis de l'eau : elles fixent aussi bien les molécules d'alcool que les molécules d'eau et sont incapables d'éliminer des traces d'eau dissoutes dans un alcool, du fait qu'elles sont très rapidement saturées par les molécules d'alcool du milieu, qui se fixent sur elles. C'est ainsi que dans la première publication évoquée précédemment, il est mentionné (traduction) :

- p. 173 : "les matériaux très polaires tels que les alcools inférieurs sont difficiles à sécher",
- 40 - p. 175 : " avec l'éthanol, la performance des résines est en

rapport avec leur cinétique relative d'adsorption de l'eau, car l'éthanol est difficile à sécher, et le facteur cinétique devient plus important dans la performance globale de la
5 résine"... "L'alcool qui a envahi la résine apparaît entrer en compétition avec l'eau vis-à-vis des ions hydrogènes".

De même, dans la seconde publication évoquée précédemment, il est indiqué au sujet des solvants polaires et en particulier de l'éthanol :

- 10 - p. 195 : "Malgré une mise en contact de plus de 24 heures et l'emploi de quantités de résine sèche notablement supérieures à celles utilisées avec le benzène, nous n'avons constaté aucune adsorption sélective de l'eau contenue dans ces solvants. On peut penser qu'il y a, en ce qui concerne la
15 fixation des molécules d'eau, compétition entre la résine et le solvant ; de plus, étant donné le caractère polaire des molécules de solvant, c'est l'ensemble solvant-eau dissoute qui pénètre dans les pores de la résine et provoque son gonflement. De ce fait la quantité d'eau fixée par la résine
20 est très faible. Par conséquent, nous avons admis que les résines échangeuses d'ions de type cationique forte ne sont pas efficaces pour le séchage des liquides polaires".

Ainsi l'art antérieur enseigne à l'homme du métier que les résines visées sont inaptées à fixer
25 sélectivement l'eau et fixeraient préférentiellement l'alcool dans l'application concernée compte tenu du fort pourcentage d'alcool par rapport à l'eau à éliminer que contiennent les mélanges hydrocarbure/alcool. Les inventeurs ont repoussé ce préjugé et ont mis expérimentalement en évidence que les
30 résines visées possédaient en milieu mixte hydrocarbure/alcool un pouvoir sélectif d'adsorption de l'eau, permettant d'éliminer la majeure partie de l'eau initialement présente ; ce résultat inattendu est actuellement difficilement explicable. Les essais ont montré que cette adsorption
35 sélective d'eau demeurerait efficace pour les carburants contenant une teneur en alcool inférieure à environ 10 % ; ce domaine d'efficacité couvre le domaine légal de composition des mélanges carburants hydrocarbure/alcool (arrêté du 9 octobre 1983 au Journal Officiel FR).

on utilise une (ou des) résine(s) cationique(s), conditionnée(s) sous forme de sels alcalins ou alcalino-terreux. Ce type de résine présente l'avantage de ne subir aucune dégradation et donc aucune perte de capacité d'adsorption, lors des phases de régénération.

De plus, la ou lesdites résines sont avantageusement conditionnées sous forme de potassium ou sous forme de magnésium ; il est possible d'utiliser, à la fois, les deux formes ioniques de résines.

La résine conditionnée sous forme de potassium présente l'avantage de posséder une cinétique d'adsorption très rapide et est donc particulièrement bien adaptée à une mise en oeuvre en continu, le carburant étant amené à traverser un lit fixe de résine. La résine conditionnée sous forme de magnésium présente, quant à elle, une cinétique beaucoup plus lente mais une capacité d'adsorption très élevée (de l'ordre de 5 fois supérieure à la première) ; en conséquence cette résine est plus particulièrement adaptée à une mise en oeuvre en discontinu dans laquelle elle demeure in situ dans le carburant durant de longues périodes. La combinaison des deux résines et des deux mises en oeuvre peut permettre, dans certaines applications, de faire face, à la fois, à une augmentation rapide de la teneur en eau du carburant (exigeant un piégage rapide), et à une évolution lente de cette teneur (exigeant globalement la fixation de grandes quantités d'eau).

Les expérimentations paraissent montrer que les résines sulfoniques cationiques fortes sont préférables ; toutefois d'autres résines donnent également de bons résultats et notamment les résines carboxyliques cationiques faibles.

Le procédé de l'invention peut en particulier être appliqué aux mélanges hydrocarbure(s)/méthanol, ou hydrocarbure(s)/éthanol, contenant éventuellement un tiers solvant constitué par un alcool de poids moléculaire plus élevé, notamment tertiobutanol ; l'hydrocarbure peut aussi bien être constitué par un supercarburant que par un carburant ordinaire.

Les exemples comparatifs fournis plus loin sont relatifs à un carburant de formulation connue

(habituellement désigné par "H3B2"), contenant en volume (à environ 1 % près) 95 % de supercarburant, 3 % de méthanol et 2 % de tertibutanol.

5 L'invention s'étend, en tant que tel, à un produit d'adsorption sélective d'eau en présence de composés polaires, comprenant au moins une résine cationique, apte à se dissocier fortement sous forme ionique en milieu aqueux et conditionnée(s) de façon à comporter sur ses sites ioniques,
10 soit des contre-ions K^+ , soit des contre-ions Mg^{++} , soit un couplage de deux contre-ions K^+ , Mg^{++} .

La ou les résines dudit produit d'adsorption sont notamment constituées par des résines sulfoniques cationiques fortes ou des résines carboxyliques cationiques
15 faibles.

Exemple 1 - Traitement en lit fixe

Dans une colonne de diamètre intérieur $D = 1,5$ cm, l'adsorbant sec est introduit sur une hauteur de 10 cm. Le carburant H3B2 est amené à traverser ce lit, de haut
20 en bas avec un débit de 0,42 l/h (vitesse de passage : 0,066 cm/s) ; la teneur initiale en eau de ce carburant est en l'exemple de 720 mg/l. La teneur en eau est mesurée en sortie de lit.

L'expérimentation est réalisée dans les
25 quatre cas suivants :

- adsorbant constitué par de l'alumine activé type "Gamma" (granulométrie : 2 à 5 mm),
- adsorbant constitué par du silicagel (granulométrie : 3 à 6 mm),
- 30 - adsorbant constitué par un tamis moléculaire 3.10^{-10} m (extrudé 1,6 mm),
- adsorbant conforme à l'invention.

L'adsorbant conforme à l'invention est, en cet exemple, une résine cationique sulfonique conditionnée
35 sous forme potassium, ayant une structure composée du copolymère styrène-divinylbenzène, type "X8" (taux de pontage : 8 % de divinylbenzène) ; la granulométrie de cette résine est comprise entre 50 et 100 Mesh (résine "DOWEX 50 W" fabriquée par la Société Dow Chemical).

40 Les courbes A, B, C, D de la figure 1

illustrent les résultats obtenus respectivement pour ces quatre adsorbants (en abscisse est portée la quantité de carburant cumulée traitée, et en ordonnée, la teneur en eau du 5 carburant en sortie).

On voit que l'adsorbant visé par l'invention s'avère de loin le plus efficace et permet de fixer des quantités d'eau considérablement plus importantes que les autres et, donc, de traiter des volumes de carburant plus 10 importants pour un même volume d'adsorbant mis en jeu.

Exemple 2 - Mise en oeuvre en discontinu

Dans une série de flacons, on dispose un volume de 250 cm^3 de carburant M3B2 ayant une teneur en eau de 650 mg/l. On rajoute dans chacun de ces flacons une quantité 15 croissante d'adsorbant sec ; chaque flacon est fermé hermétiquement et agité jusqu'à obtention de l'équilibre liquide/solide. On mesure alors la concentration en eau résiduelle de chacun des flacons par la méthode de "Karl Fischer" ; les points ainsi définis permettent de dessiner 20 l'isotherme de l'adsorbant concerné.

Cette expérimentation est effectuée pour les deux adsorbants suivants :

- tamis moléculaire 3.10^{-10} m , identique au précédent,
- 25 - adsorbant conforme à l'invention.

L'adsorbant conforme à l'invention est, en cet exemple, une résine cationique sulfonique conditionnée sous forme magnésium, ayant la même structure porteuse que précédemment.

30 Les courbes E et F de la figure 2 correspondent respectivement aux isothermes de ces deux adsorbants (en abscisse est portée en mg/l la teneur en eau du carburant à l'équilibre, et en ordonnée, en mg d'eau par g. d'adsorbant sec, la teneur en eau de l'adsorbant à 35 l'équilibre).

La résine conforme à l'invention présente une capacité d'adsorption équivalente, voire supérieure, à celle du tamis moléculaire qui est considérée comme remarquable.

L'avantage essentiel de la résine réside, 40 d'une part, dans son prix beaucoup plus bas, d'autre part,

dans sa facilité de régénération qui s'opère à partir de calories de bas niveaux (120 à 140° C), alors que la régénération du tamis moléculaire exige des températures de 5 l'ordre de 250° C à 300° C.

A partir de l'isotherme F relative à l'adsorbant conforme à l'invention, il est possible dans chaque cas de déduire la quantité de résine à mettre en oeuvre.

10 Par exemple, pour un carburant M3B2 appelé à être utilisé à une température minimale de -24° C, le seuil de démixtion est de l'ordre de 800 p.p.m. d'eau en poids.

Si l'on considère un réservoir de stockage de 50 000 litres de M3B2 ayant une teneur en eau de 1 500 p.p.m. 15 en poids, il faut disposer environ 360 kg de résine sus-évoquée pour atteindre à l'équilibre une teneur égale à 400 p.p.m. (coefficient de sécurité égal à 2).

Si l'on se limite à une teneur à l'équilibre de 800 p.p.m., la quantité de résine à mettre en oeuvre n'est 20 plus que de 120 kg environ.

En déduisant des données expérimentales une expression analytique de l'isotherme, la masse M (en kg) de résine à mettre en oeuvre pour abaisser la teneur de 1 m³ de mélange M3B2, de la valeur Co à la valeur C (en mg/l), est 25 donnée par la relation suivante :

$$M = \frac{(C_0 - C)}{0,476 C^{0,962}}$$

REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de traitement d'un carburant composé d'un mélange d'hydrocarbure(s) et d'alcool(s) 5 présentant une teneur volumique en alcool inférieure à 10 %, en vue de stabiliser l'homogénéité dudit mélange à sa température minimale d'utilisation, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre le mélange en présence d'au moins une résine échangeuse d'ions, cationique, apte à se dissocier fortement 10 sous forme ionique en milieu aqueux, de façon à adsorber une partie de l'eau dissoute dans ledit mélange en vue de limiter sa teneur en eau à une valeur inférieure au seuil limite de démixtion dudit mélange à la température minimale d'utilisation.

15 2/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carburant est mis en présence d'au moins une résine cationique conditionnée sous forme de sels alcalins ou alcalino-terreux.

3/ - Procédé de traitement selon la 20 revendication 2, caractérisé en ce que le carburant est mis en présence d'une résine conditionnée sous forme de potassium.

4/ - Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que le carburant est mis en présence d'une résine conditionnée sous forme de magnésium.

25 5/ - Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que le carburant est mis en présence de deux résines, l'une conditionnée sous forme de potassium, l'autre sous forme de magnésium.

6/ - Procédé de traitement selon l'une des 30 revendications 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on utilise une ou des résines sulfoniques cationiques fortes.

7/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on utilise une ou des résines carboxyliques cationiques faibles.

35 8/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, dans lequel le carburant est amené à traverser un lit fixe de résine(s).

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour le traitement d'un carburant composé d'un mélange 40 d'hydrocarbure(s) et de méthanol.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour le traitement d'un carburant composé d'un mélange d'hydrocarbure(s) et d'éthanol.

5 11/ - Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 pour le traitement d'un carburant contenant, en outre, un tiers solvant constitué par un alcool de poids moléculaire plus élevé, en particulier tertiobutanol.

10 12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 pour le traitement d'un carburant composé d'un mélange de supercarburant et d'alcool(s).

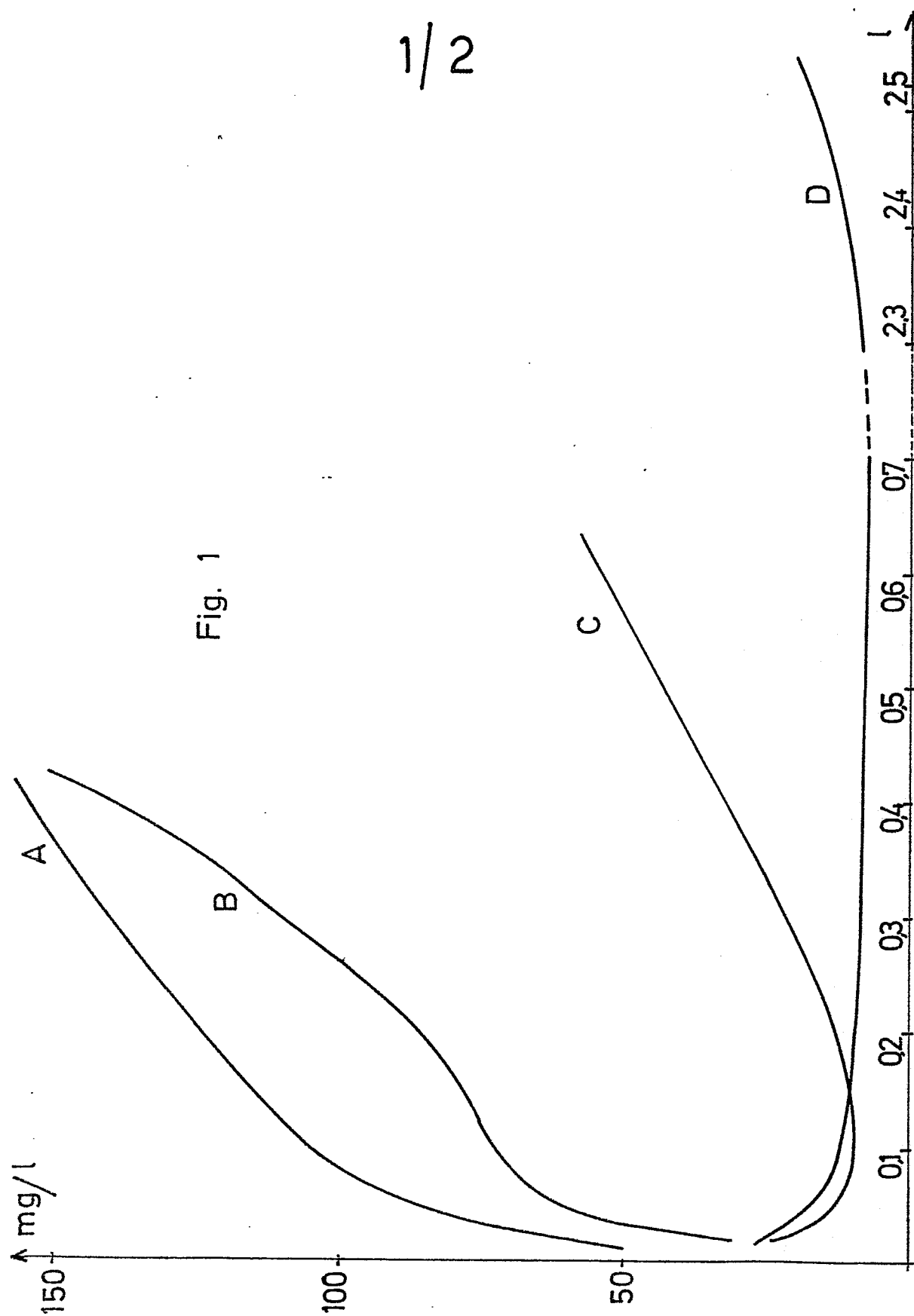
15 13/ - Procédé selon les revendications 9, 11 et 12 prises ensemble, pour le traitement d'un carburant composé en volume (à environ 1 % près) de 95 % de supercarburant, de 3 % de méthanol et de 2 % de tertiobutanol.

20 14/ - Produit d'adsorption sélective d'eau en présence de composés polaires, comprenant au moins une résine cationique, apte à se dissocier fortement sous forme ionique en milieu aqueux et conditionnée(s) de façon à comporter sur ses sites ioniques, soit des contre-ions K^+ , soit des contre-ions Mg^{++} , soit un couplage de deux contre-ions K^+ , Mg^{++} .

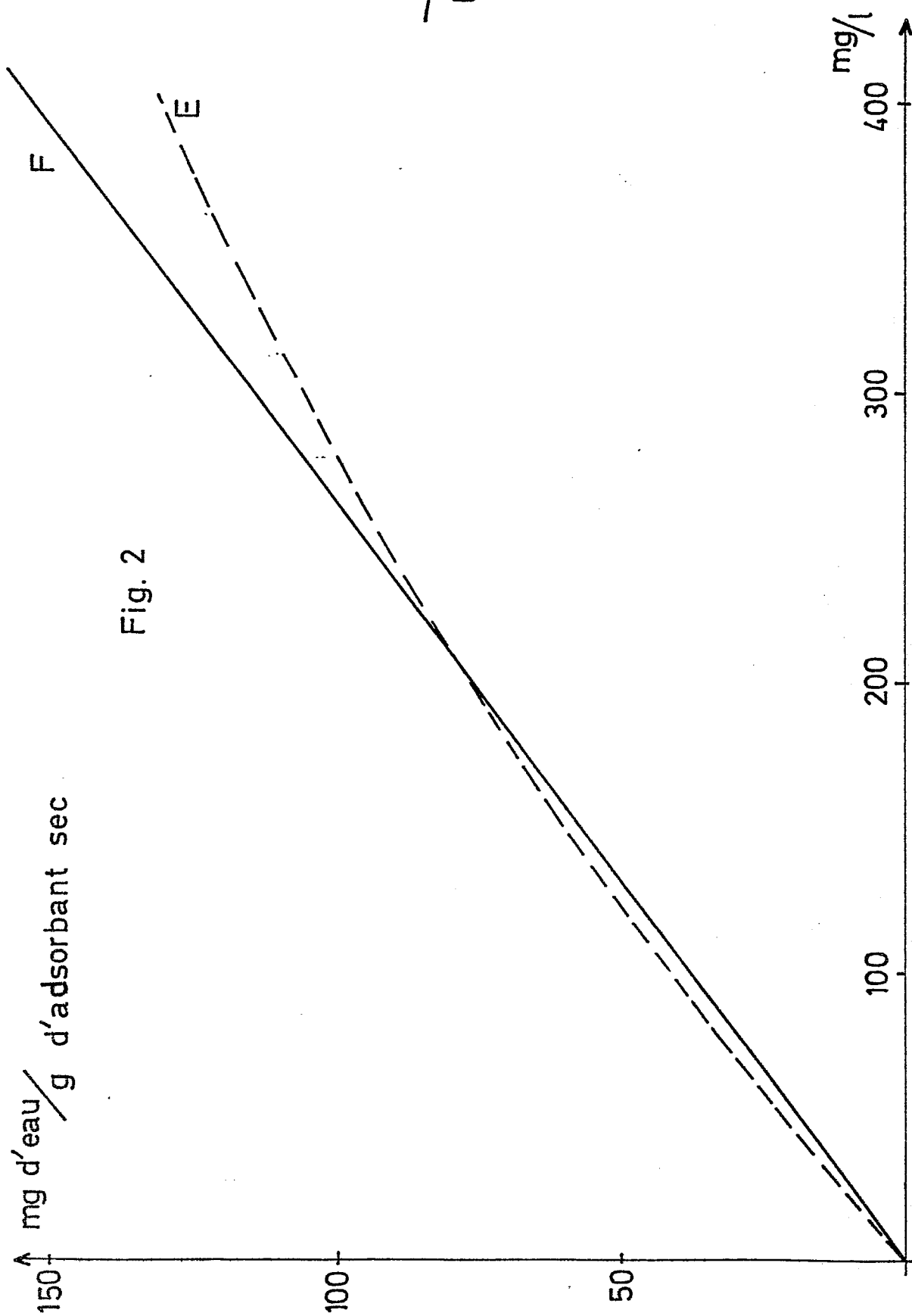
25 15/ - Produit d'adsorption selon la revendication 14 dans lequel la ou les résines sont des résines sulfoniques cationiques fortes.

16/ - Produit d'adsorption selon la revendication 14 dans lequel la ou les résines sont des résines carboxyliques cationiques faibles.

1/2



2 / 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0201955

Numéro de la demande

EP 86 20 0666

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)
D, A	US-A-4 279 620 (SWEENEY) * Revendications 1,3-6 * ---	1, 10, 12	C 10 L 1/02 C 10 G 33/04
A	US-A-4 316 724 (HERBSTMAN) * Revendications 1-3; colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 28 * -----	1, 10, 12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 10 L C 10 G
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12-08-1986	Examineur DE HERDT O.C.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	