



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 381 604

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90420053.2

(51) Int. Cl.⁵: C10G 27/12, C10G 55/04

(22) Date de dépôt: 01.02.90

(30) Priorité: 03.02.89 FR 8901657

(43) Date de publication de la demande:
08.08.90 Bulletin 90/32(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE(71) Demandeur: ATOCHEM
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)(72) Inventeur: Dubreux, Bernard
Le Grillon Tour E, Chemin de Chantegrillet
F-69340 Francheville-le-Bas(FR)
Inventeur: Mulard, Philippe
36, avenue Mozart
F-69780 Saint-Pierre de Chandieu(FR)
Inventeur: Pralus, Michèle
3, rue des Gasses
F-69450 Saint-Cyr-au-Mont-d'Or(FR)

(54) Procédé pour améliorer l'indice de cétane des gazoles de viscoréduction.

(57) Amélioration de l'indice de cétane des gazoles de viscoréduction par mise en contact desdits gazoles soit avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique, soit avec un acide percarboxylique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène.

EP 0 381 604 A1

PROCEDE POUR AMELIORER L'INDICE DE CETANE DES GAZOLES DE VISCOREDUCTION

La présente invention concerne un procédé d'amélioration de l'indice de cétane des gazoles de viscoréduction et les gazoles d'indice de cétane ainsi amélioré.

Le gazole proprement dit est le distillat moyen, intermédiaire entre les distillats légers, gaz et essences, et les produits plus lourds, dans la distillation à pression atmosphérique par laquelle débute le raffinage des pétroles bruts. Ledit gazole est essentiellement destiné à l'alimentation des moteurs diesel et au chauffage domestique.

Les gazoles qui dérivent ainsi directement des pétroles bruts, ou gazoles directs, doivent avoir une aptitude à l'ignition par compression suffisamment élevée, traduite par leur indice de cétane.

L'utilité pour l'industrie de disposer de tels gazoles d'indice de cétane élevé est récemment rappelée par exemple dans le brevet européen publié sous le numéro 0252606. Sont visés à ce jour des indices de cétane supérieurs à environ 45, de préférence supérieurs à 50.

La solution qui peut être adoptée pour assurer aux gazoles directs un indice de cétane satisfaisant est de leur incorporer un additif. L'inconvénient d'une telle méthode est de contraindre au choix d'un additif qui doit être à la fois relativement insoluble dans l'eau et chimiquement stable par rapport à elle, suffisamment soluble dans le gazole aux conditions d'emploi préférées, stable dans le gazole à toutes températures de stockage de celui-ci, enfin non corrosif et non toxique.

La distillation sous vide des produits plus lourds que le gazole direct, ou résidu atmosphérique, fournit à son tour un résidu lourd, ou résidu sous vide qui est soumis à une viscoréduction.

Cette opération, désignée encore par "visbreaking" est un craquage thermique qui réduit, comme son nom l'indique, la viscosité du produit pétrolier auquel il est appliqué. Elle est de nature essentiellement différente de celle, par exemple, d'un craquage catalytique auquel peut être aussi soumis ledit produit pétrolier. Elle délivre un produit, dit gazole de viscoréduction, lui-même essentiellement différent d'un gazole direct ou de craquage catalytique.

Les gazoles de viscoréduction ne sont utilisables tels quels ni comme gazoles moteur, ni même comme moyen de chauffage domestique, du fait de leur trop faible indice de cétane que les additifs qui conviennent aux gazoles directs n'améliorent qu'insuffisamment.

Pour ce qui est de la définition des termes utilisés, tels que gazole moteur, indice de cétane, on peut se reporter par exemple aux ouvrages "Le langage pétrolier", GAUTHIER-VILLARS, Paris,

1964, "Le Pétrole, raffinage et génie chimique" écrit sous la direction de Pierre WUITHIER, 2ème édition, 1972, Technip ed., p.16, 17, 29, 30, ou à l'article de D. INDRITZ, "Preprints, Symposium of the Chemistry of Cetane number improvment", Miami Beach, 28 avril - 3 Mai 1985, pp.282-286.

5 La présente invention permet d'améliorer l'indice de cétane des gazoles de viscoréduction jusqu'à des valeurs qui autorisent leur valorisation 10 directement dans les domaines d'utilisation des gazoles directs.

15 Le procédé selon l'invention pour améliorer l'indice de cétane d'un gazole de viscoréduction est caractérisé en ce que ledit gazole est mis en contact soit avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique, soit avec un acide percarboxylique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène.

20 Dans le cas où le gazole de viscoréduction est mis en contact avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique :

25 - la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé par kilogramme de gazole de viscoréduction est, pour des raisons de sécurité comme d'économie, inférieure à 300 g. ; elle est généralement au moins égale à environ 10 g. et de préférence comprise entre environ 25 g. et 100 g.,

30 - l'acide carboxylique est en pratique choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique ; l'acide formique est préféré. Le rapport molaire acide carboxylique/peroxyde d'hydrogène est compris de préférence entre environ 0,01 et 1, et mieux encore, entre environ 0,1 et 0,5,

35 - la température à laquelle est réalisé le contact selon l'invention est le plus souvent comprise entre environ 50 °C et 100 °C,

40 - le peroxyde d'hydrogène peut être engagé sous forme d'une solution aqueuse contenant par exemple, et le plus souvent, entre environ 50 % et 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène,

45 - la durée du contact selon l'invention dépend des autres paramètres choisis ; elle est de préférence suffisante, combinée à ces autres paramètres, pour assurer la disparition pratiquement totale du peroxyde d'hydrogène engagé, par exemple la disparition de plus de 95 %, même de plus de 98 %-99 % dudit peroxyde d'hydrogène,

50 - la mise en contact est réalisée sous agitation dans un réacteur résistant à la corrosion acide et essentiellement muni d'un système d'agitation efficace, de moyens de chauffage, de mesure et de contrôle de la température.

Dans le cas où le gazole de viscoréduction est

mis en contact avec un acide percarboxylique :

- l'acide percarboxylique est choisi en pratique parmi l'acide formique, l'acide peracétique et l'acide perpropionique, et fabriqué de façon connue comme par exemple, en ce qui concerne l'acide perpropionique, selon les procédés décrits dans les demandes de brevet français publiées sous les numéros 2460927, 2464947 et 2519634 respectivement.

- si l'acide percarboxylique agit en absence de peroxyde d'hydrogène, il est engagé aux mêmes quantités molaires que le peroxyde d'hydrogène dans la première forme de réalisation de l'invention exposée plus haut,

- si l'acide percarboxylique agit en présence de peroxyde d'hydrogène, les quantités molaires cumulées d'acide percarboxylique et de peroxyde d'hydrogène sont les mêmes que celles de peroxyde d'hydrogène engagé selon la première forme de réalisation de l'invention.

- les conditions de température, de durée et autres paramètres de réalisation sont les mêmes que dans la première forme de réalisation de l'invention.

Le procédé selon l'invention permet non seulement une augmentation substantielle de l'indice de cétane du gazole de viscoréduction auquel il est appliqué mais conduit encore à une désodorisation et à une décoloration dudit gazole.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif, illustrent le procédé de l'invention :

Exemple 1 :

Dans un réacteur agité de 3 l, sont introduits 1000 g. de gazole de viscoréduction puis 0,195 mole d'acide formique. Le mélange agité est porté à 70 °C et est maintenu à cette température sous agitation d'abord pendant l'addition, en 1 heure, de 1,85 mole de peroxyde d'hydrogène engagé sous forme de 90 g. de solution aqueuse contenant 70 % de peroxyde d'hydrogène en poids, puis pendant 5 heures à partir de la fin de l'addition du peroxyde d'hydrogène.

La phase organique séparée ensuite par décantation du mélange mis au repos et refroidi, est lavée de façon à ce que le peroxyde d'hydrogène et l'acide formique qui pourraient subsister dans le gazole après traitement, soient éliminés de celui-ci. Le lavage est le plus couramment réalisé à l'aide d'eau.

L'indice de cétane du gazole de viscoréduction de départ, mesuré en appliquant la norme ASTM-D 613, est égal à 39. Celui du gazole de viscoréduction après application du procédé selon l'invention est de 50.

Le gazole résultant du procédé de l'invention est fortement désodorisé par rapport au gazole de départ dont il se distingue de plus par une coloration, exprimée en degré HAZEN après dilution de facteur 100 de l'échantillon dans l'acétone, 5 fois plus faible.

Exemple 2 :

On suit le processus opératoire décrit dans l'exemple 1, avec, en nature comme en quantité, le même gazole de viscoréduction de départ, mais en engageant 0,26 mole d'acide formique et 2,6 moles de peroxyde d'hydrogène sous forme de 126 g. d'une solution aqueuse à 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

Le gazole de viscoréduction obtenu à l'issue du procédé selon l'invention a un indice de cétane égal à 53,5, est fortement désodorisé et est encore 5 fois moins coloré qu'initialement.

Exemple 3 :

On suit le processus opératoire décrit dans l'exemple 1, avec, en nature comme en quantité, le même gazole de viscoréduction de départ, mais en engageant 0,13 mole d'acide acétique, il est obtenu un résultat similaire à celui atteint dans l'exemple 1, mais après une durée de contact égale pratiquement au double de celle choisie dans l'exemple 1.

Revendications

1. Procédé pour améliorer l'indice de cétane d'un gazole de viscoréduction, caractérisé en ce que ledit gazole est mis en contact soit avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique, soit avec un acide percarboxylique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas où le peroxyde d'hydrogène est en présence d'un acide carboxylique, la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé par kilogramme de gazole de viscoréduction est inférieure à 300 g.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé par kilogramme de gazole de viscoréduction est égale à au moins 10 g.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé par kilogramme de gazole de viscoréduction est comprise entre 25 g. et 100 g.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique et

l'acide propionique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rapport molaire acide carboxylique/peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,01 et 1.

5

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire acide carboxylique/peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,1 et 0,5.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide percarboxylique est choisi parmi l'acide performique, l'acide peracétique, l'acide perpropionique.

10

9. Procédé selon l'une des revendications 1 et 8, caractérisé en ce que les quantités molaires d'acide percarboxylique ou, cumulativement, dudit acide et du peroxyde d'hydrogène présent avec lui, sont celles de peroxyde d'hydrogène quand celui-ci est en présence d'un acide carboxylique.

15

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la mise en contact du gazole de visco-réduction soit avec le peroxyde d'hydrogène en présence de l'acide carboxylique, soit avec l'acide percarboxylique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène, est comprise entre 50 ° C et 100 ° C.

20

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la durée du contact du gazole de viscoréduction avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique, ou avec l'acide percarboxylique en présence ou non de peroxyde d'hydrogène, est telle qu'elle assure la disparition pratiquement totale du peroxyde d'hydrogène et/ou de l'acide percarboxylique.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0053

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.5)
D, Y	EP-A-0 252 606 (EXXON) * Revendications 1,2; page 2, lignes 17-22 *	1-11	C 10 G 27/12 C 10 G 55/04
A	US-A-3 719 589 (HERBSTMAN) * Revendications 1,3,4,5,9-17 *	1-11	
A	US-A-1 972 102 (MALISOFF et al.) * Revendications *	1-11	
A	FR-A- 758 567 (HERZENBERG) * Résumé *	1-11	
A	FR-A-1 192 214 (SHELL) * Résumé *	1-11	
D, Y	FR-A-2 464 947 (PCUK) * Revendications; page 7, lignes 19-27 *	1-11	
A	EP-A-0 237 214 (ENVIRONMENTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY) * Revendication 1 *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
	-----		C 10 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	27-02-1990	MICHIELS P.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire		
	& : membre de la même famille, document correspondant		