

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90420120.9**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 27/12**

22 Date de dépôt: **07.03.90**

30 Priorité: **14.03.89 FR 8903576**

43 Date de publication de la demande:
19.09.90 Bulletin 90/38

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: **Kervennal, Jacques**
134, rue E. Locard
F-69005 Lyon(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 distillation directe.**

57 Amélioration de l'indice de cétane des gazoles de distillation directe, 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 nonc de peroxyde d'hydrogène.

EP 0 388 325 A1

PROCEDE POUR AMELIORER L'INDICE DE CETANE DES GAZOLES DE DISTILLATION DIRECTE

La présente invention concerne un procédé d'amélioration de l'indice de cétane des gazoles de distillation directe.

Le gazole de distillation directe ou gazole direct ou encore gazole proprement dit est le distillat moyen, intermédiaire entre les distillats légers, gaz et essences, carburants pour aviation d'une part et le résidu lourd d'autre part, dans la distillation à pression atmosphérique par laquelle débute le raffinage des pétroles bruts. La composition comme les propriétés d'un gazole direct le différencient de façon connue des gazoles de viscoréduction ou de craquage catalytique obtenus après la distillation sous vide du résidu lourd ci-dessus. L'intervalle de distillation à pression atmosphérique d'un gazole direct s'étend le plus souvent entre environ 150 °C, 200 °C d'une part et 350 °C, 450 °C d'autre part.

Les gazoles directs sont essentiellement destinés à l'alimentation des moteurs diesel et au chauffage domestique.

Ils 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.

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 WUTHIER, 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 improvement", Miami Beach, 28 avril - 3 Mai 1985, pp.282-286.

Les gazoles directs d'indice de cétane amélioré selon la présente invention peuvent donner lieu à commercialisation en l'état ou autrement servir à relever l'indice de cétane de gazoles de moindre indice de cétane.

Le procédé selon l'invention pour améliorer

l'indice de cétane d'un gazole de distillation directe 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.

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

- 5 - la quantité de peroxyde d'hydrogène engagé par kilogramme de gazole direct est, pour des raisons de sécurité comme d'économie, inférieure à 300 g. ; le plus souvent ladite quantité qui permet d'atteindre le résultat visé n'excède pas 50 g. environ.
- 10 - 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/péroxyde d'hydrogène est compris de préférence entre environ 0,01 et 1, et mieux encore, entre environ 0,1 et 0,5,
- 15 - la température à laquelle est réalisé le contact selon l'invention est le plus souvent comprise entre environ 50 °C et 100 °C,
- 20 - 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,
- 25 - 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 la plus complète possible du peroxyde engagé.
- 30 - 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.
- 35

Dans le cas où le gazole direct est mis en contact avec un acide percarboxylique :

- 40 - l'acide percarboxylique est choisi en pratique parmi l'acide performique, 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 et 2464947.
- 45 - 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,
- 50 - 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 peroxy-

de d'hydrogène engagé selon la première forme de réalisation de l'invention.

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

Le procédé de l'invention convient aux gazoles directs avant ou après une désulfuration, par exemple une hydrodésulfuration, qui ramène leur teneur en soufre à une valeur correspondante ou inférieure à celle réclamée par leurs applications. Il s'applique par exemple à un gazole direct prêt à être utilisé comme gazole moteur.

Il présente de plus l'avantage de ne pas faire appel à des catalyseurs à base de métaux.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif, illustrent le procédé de l'invention. Dans ces exemples l'indice de cétane est mesuré selon la norme ASTM D-613.

Exemple 1 :

Dans un réacteur agité de 3 l, sont introduits 1000 g. de gazole de distillation directe puis 0,07 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 0,7 mole de peroxyde d'hydrogène engagé sous forme de 34 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 distillation directe de départ est égal à 58. Celui du gazole direct après application du procédé selon l'invention est de 64.

Un résultat pratiquement semblable est encore atteint en engageant deux fois moins de peroxyde d'hydrogène que ci-dessus.

Exemple 2 :

En procédant comme dans l'exemple 1 mais avec un gazole moteur prêt à l'emploi d'indice de cétane égal à 53 et en engageant, pour 1000 g. dudit gazole 0,7 mole de peroxyde d'hydrogène, le gazole qui résulte du traitement selon l'invention à un indice de cétane égal à 57,5.

Revendications

1. Procédé pour améliorer l'indice de cétane d'un gazole de distillation directe, 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 distillation directe 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 distillation directe n'excède pas environ 50g.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport molaire acide carboxylique/péroxyde d'hydrogène est compris entre 0,01 et 1.

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

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

8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 7, 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.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la mise en contact du gazole de distillation directe 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.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0120

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)
A	BE-A- 375 412 (BRUZAC) * Revendications 1-5; page 1, alinéa 2 *	1	C 10 G 27/12
A	FR-A- 758 567 (HERZENBERG) * Résumé; page 2, lignes 41-55 *	1,7 :	
A	US-A-1 972 102 (MALISOFF) * Revendication 1 *	1,4	
A	EP-A-0 237 214 (ENVIRONMENTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 10 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-06-1990	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			