

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 097 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
19.06.1996 Bulletin 1996/25

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/02**

(21) Numéro de dépôt: **95402747.0**

(22) Date de dépôt: **06.12.1995**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE DK ES GB IE IT LU NL PT SE

(30) Priorité: **14.12.1994 FR 9415041**

(71) Demandeur: **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Pennamen, Yannick**
F-76800 Saint Etienne du Rouvray (FR)
• **Lecouturier, Christian**
F-76170 Melamare (FR)

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
F-75009 Paris (FR)

(54) **Combustible à base d'huile végétale, et d'une coupe pétrolière riche en composé aromatiques**

(57) Ce combustible contient une composition de base comprenant

- au moins une huile végétale, et

- au moins une coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde, provenant d'une conversion non hydrogénante,

Le rapport volumique huile végétale/essence de type aromatique a une valeur inférieure à 2.

EP 0 717 097 A1

Description

La présente invention a pour objet un combustible formé d'une composition à base d'huile végétale naturelle, susceptible d'être brûlée dans des installations de combustion, soit directement, soit en mélange avec un ou plusieurs hydrocarbures.

Afin de remplacer les sources d'énergies fossiles par des énergies renouvelables, la recherche s'est orientée depuis quelques années vers l'utilisation des excédents agricoles, pour créer de nouveaux carburants ou combustibles.

De plus, depuis un certain nombre d'années déjà et plus récemment en 1992, en raison de la réforme de la politique agricole commune, la C.E.E a mis en place un système d'aide aux producteurs d'oléagineux, qui favorise la "jachère énergétique" et la production d'huiles végétales telles que l'huile de tournesol et de colza.

On sait, toutefois, que brûler de l'huile végétale directement ou en incorporer de fortes teneurs dans un combustible, notamment pour chaudière, ne va pas sans poser toute une série de problèmes :

- de miscibilité : l'huile végétale, qui est un triester, se mélange difficilement avec des produits plus légers, de nature chimique différente ;
- de viscosité : la viscosité de l'huile végétale est de l'ordre de $70 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ($70 \text{ mm}^2/\text{s}$) à 20°C , ce qui rend impossible son incorporation directe dans un produit tel que le fioul domestique (dit encore fuel oil domestique ou "F.O.D.") c'est à dire, en particulier, de viscosité inférieure à $7 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ($7 \text{ mm}^2/\text{s}$) à 20°C , ou encore sa pulvérisation dans un brûleur classique pour FOD ;
- d'opérabilité et de stabilité au stockage (oxydation et pollution bactérienne) ;
- de mise en oeuvre, du fait des pertes de charge en lignes liées à la viscosité naturelle des huiles végétales ;
- d'encrassement de la chaudière, dû à une mauvaise combustion ;
- de brûleurs, car s'il existe sur le marché des brûleurs polycombustibles, ces brûleurs nécessitent un réchauffage du combustible, une adaptation de la ligne de transfert entre la cuve de stockage et le brûleur, voire une pulvérisation assistée, ce qui limite d'autant l'intérêt économique de brûler de l'huile végétale, s'il faut modifier des équipements qui utilisent actuellement du fuel oil domestique.

C'est la raison pour laquelle on voit se développer des réalisations visant des "carburants verts", comme par exemple des carburants comprenant soit des quantités infimes d'huile végétale, généralement inférieures à 5% en poids, soit des dérivés de celle-ci, sous la forme d'ester méthylique de colza dans du gazole. Mais ce dernier type de valorisation des huiles végétales nécessite une étape supplémentaire de transestérification, puis de purification, ce qui entraîne un important surcoût.

La Demanderesse s'est, quant à elle, fixé comme objectif la valorisation directe d'huiles végétales, par leur incorporation, en l'état et à des teneurs élevées, dans un combustible répondant aux normes d'utilisation des fuels domestiques et ne nécessitant pas, par conséquent, de modifications des installations existantes de combustions.

Au cours de ses travaux dans le domaine des combustibles de substitution, la Demanderesse a établi, de manière étonnante, qu'un combustible comprenant de fortes teneurs d'huile végétale naturelle -c'est à dire non transformée- et une coupe pétrolière riche en composés aromatiques, dans des rapports volumiques déterminés, peut être brûlé soit directement, soit en mélange avec d'autres combustibles de type classique tels que le fuel oil domestique, ce qui élimine les problèmes évoqués ci-dessus.

L'huile végétale raffinée peut être présente dans le combustible selon l'invention à des teneurs aussi élevées que 50% en volume. Au delà de telles concentrations en huile végétale, il devient nécessaire de changer le(s) brûleur(s) de la chaudière.

La présente invention a par conséquent pour premier objet un combustible à base d'huile végétale, caractérisé en ce qu'il contient entre 100% et 1% en volume d'une composition de base comprenant au moins une huile végétale et au moins une coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde, provenant d'une conversion non hydrogénante, et en ce que le rapport volumique huile végétale/essence de type aromatique est inférieur à 2.

Le combustible conforme à l'invention présente divers avantages :

- d'une part, il peut renfermer jusqu'à 50% en volume d'huile végétale, sans besoin de modifier le(s) brûleur(s) de chaudière ;
- d'autre part, il est plus respectueux de l'environnement, car il incorpore de l'huile végétale, laquelle ne renferme pas de soufre et réduit donc l'émission de SO_2 dans les fumées ;
- enfin, il est compatible au stockage en présence des autres hydrocarbures de type fuel oil domestique ou équivalent.

L'huile végétale utilisable dans le combustible selon l'invention est de préférence une huile d'une plante pouvant être cultivée avec un fort rendement à l'hectare. Elle peut être choisie dans le groupe comprenant en particulier l'huile

de tournesol, l'huile de palme, l'huile de coprah, l'huile de soja, l'huile de colza et leurs mélanges. De préférence, l'huile végétale est l'huile de colza.

Avantageusement, l'huile végétale est présente dans le combustible selon l'invention à raison de 10% à 50%, de préférence de 20% à 30% en volume.

La coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde provenant d'une conversion non hydrogénante, utilisable dans le combustible selon l'invention, peut être choisie dans le groupe comprenant l'essence issue de reformage catalytique, l'essence de vapocraquage, l'essence de pyrolyse, l'essence issue de craquage catalytique ou leurs mélanges. On utilisera de préférence l'essence issue de craquage catalytique.

La coupe pétrolière riche en composés aromatiques, utilisable dans le combustible conforme à l'invention, a de préférence un intervalle de distillation compris entre 140 °C et 240°C à la pression atmosphérique. Elle a de préférence une viscosité d'une valeur comprise entre 1,1 et 1,5 10⁻⁶m²s⁻¹ à 20°C.

Elle comprend, de manière avantageuse, au moins 25% en volume de composés aromatiques.

Avantageusement, la composition de base que renferme le combustible selon l'invention comprend au moins une coupe pétrolière ayant un intervalle de distillation compris substantiellement entre 240°C et 380°C. Une telle coupe pétrolière consiste de préférence en du FOD ou équivalent de type gasoil léger de craquage catalytique (ou "LCO" en anglais).

Selon un aspect préféré de l'invention, le rapport volumique entre les composés monoaromatiques et les composés diaromatiques de la composition de base, que renferme le combustible selon l'invention, a une valeur choisie entre 2 et 6,5, et est, de préférence de l'ordre de 3,5. On mesure cette teneur volumique en composés mono- et diaromatiques par la méthode de Fisher, bien connue de l'homme du métier.

Dans le cas où la coupe pétrolière riche en composés aromatiques provient d'un hydrocarbure ayant subi une conversion non hydrogénante de type craquage catalytique, les composés monoaromatiques et les composés diaromatiques qu'elle comprend sont présents dans un rapport volumique d'une valeur choisie, de préférence, entre 8 et 12.

Une telle coupe provenant de craquage comprend, de préférence, en % en volume,

- 10% à 20% de paraffines,
- 5% à 20% d'oléfines,
- 0% à 5% de naphthènes,
- 25% à 80% d'aromatiques.

La composition de base contenue dans le combustible selon l'invention comprend 5 à 50 % et, de préférence, 20 à 40% en volume d'essence de type aromatique.

Selon un autre aspect de l'invention, la composition que renferme le combustible selon l'invention comprend, en % en volume,

- entre 5 et 50 % d'huile végétale,
- entre 5 et 50 % d'une coupe pétrolière riche en composés aromatiques provenant d'une conversion non hydrogénante, et
- le complément à 100 % d'un hydrocarbure de type fioul, dont 65 % en volume distille au-dessous de 250°C et 85 % en volume au-dessous de 350°C.

Selon une variante préférée, l'hydrocarbure éventuellement présent dans le combustible selon l'invention est un produit répondant aux spécifications intersyndicales d'un fioul du type fuel oil domestique, ci-après "FOD", ou un équivalent.

Aussi, la présente invention a encore pour objet un combustible comprenant en volume,

- environ 30% d'huile de colza,
- environ 30% d'une coupe pétrolière, riche en composés aromatiques de craquage catalytique, et
- le complément à 100% de produit répondant aux spécifications intersyndicales d'un FOD ou d'un équivalent.

Selon une variante également préférée, la composition que renferme le combustible selon l'invention comprend jusqu'à 3 parts volumiques de FOD ou d'un équivalent.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation du combustible conforme à l'invention dans des chaudières et/ou des fours de type collectivité et/ou industriels.

Les exemples qui suivent illustrent les caractéristiques et avantages de l'invention. Il n'ont pas de caractère limitatif.

Exemples

Dans le tableau ci-après sont répertoriées diverses compositions référencées 1 à 7, contenant de l'huile de colza ("HC"), de l'essence lourde de craquage catalytique ("ELCC") et du fioul domestique ("FOD"). Les teneurs sont exprimées en % en volume.

L'huile de colza (HC) utilisée ici est une huile raffinée, commercialisée sous l'appellation LUBRIROB par la Société ROBBE à Compiègne. Son point d'écoulement est inférieur à -21°C et sa viscosité à 20°C est de 75.10⁻⁶m²/s (75 mm²/s).

L'essence lourde de craquage catalytique utilisée ici est une coupe 140°C-203°C provenant d'une unité de craquage catalytique comprenant 65 % d'aromatiques, 12 % d'oléfines et 23 % de molécules saturées.

Les spécifications intersyndicales significatives suivantes d'un FOD, pour une utilisation sur chaudière du combustible conforme à l'invention, ont été retenues :

- la viscosité, qui permet d'assurer la qualité au démarrage et au cours de la combustion (les injecteurs à pulvérisation mécanique présents sur les brûleurs classiques nécessitent une viscosité inférieure à 7,5.10⁻⁶ m²/s) ;
- le point d'écoulement et le point de trouble, qui déterminent l'opérabilité à froid d'un combustible ;
- le point d'éclair, qui est relatif aux impératifs de sécurité d'utilisation d'un combustible.

Tableau

	1	2	3	4	5	6	7	Spécifications intersyndicales du FOD
HC (% en volume)	30	30	30	40	5	5	10	
ELCC (% en volume)	30	60	15	40	2,5	10	4	
HC/ELCC	1	0,5	2	1	2	0,5	2,5	
FOD (% en volume)	40	10	55	20	92,5	85	86	
Viscosité à 20°C (mm ² /sec)	7,1	<6	>9	7,4	6	5,5	>8	<7,5
Point d'écoulement (°C)	-12	<-12	<-9	-18	<-9	<-9	<-9	<-9
Point d'éclair Luchaire (°C)	66	60	70	64	74	72	73	55<x<120
Point de trouble (°C)	-8	<-8	<+2	<-10	<2	<2	<2	<+2

On voit, sur ce tableau, que, pour les basses teneurs en huile de colza dans la composition de base (de l'ordre de 5 à 10 %), la valeur du rapport HC/ELCC doit être légèrement inférieure à 2 pour être conforme aux spécifications retenues du FOD.

Par contre, dès que la teneur en huile de colza dans la composition devient significative (plus de 20 % en volume), ce rapport est de préférence choisi inférieur à 1.

D'après le tableau ci-dessus, on constate que le combustible selon l'invention comprenant de l'huile de colza répond parfaitement aux spécifications intersyndicales retenues pour une utilisation sur chaudière d'un FOD, notamment de points de trouble et d'écoulement, ainsi que de point d'éclair, et constitue un "combustible vert" de substitution au combustible classique de l'état de la technique.

Ce "combustible vert" peut être brûlé dans une chaudière utilisant habituellement du fuel oil domestique, sans modifier l'installation de chaudière initiale, en particulier le(s) brûleur(s) et il possède une bonne stabilité au stockage. Enfin, alors qu'il est bien connu de l'homme du métier que la combustion de l'huile de colza, même sur un brûleur modifié, pose un gros problème de démarrage (compte tenu de la faible volatilité intrinsèque du produit), l'ajout d'ELCC en mélange avec des quantités significatives d'huile de colza améliore considérablement l'allumage par électrodes, lors du démarrage du brûleur.

Revendications

1. Combustible à base d'huile végétale, caractérisé en ce qu'il contient, entre 100% et 1% en volume d'une composition de base comprenant

- au moins une huile végétale, et
- au moins une coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde, provenant d'une conversion non hydrogénante,

et en ce que le rapport volumique huile végétale/essence de type aromatique a une valeur inférieure à 2.

2. Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile végétale est choisie dans le groupe comprenant l'huile de tournesol, l'huile de palme, l'huile de coprah, l'huile de soja, l'huile de colza et leurs mélanges, et est de préférence l'huile de colza.

3. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de base comprend entre 5% et 50%, et de préférence entre 20% et 30% d'huile végétale.

4. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde est choisie dans le groupe comprenant l'essence issue de reformage catalytique, l'essence de vapocraquage, l'essence de pyrolyse et l'essence issue de craquage catalytique, et est de préférence de l'essence issue de craquage catalytique, ou un mélange de l'une ou l'autre de ces essences.

5. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde a un intervalle de distillation compris entre 140°C et 240°C à la pression atmosphérique.

6. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde a une viscosité d'une valeur choisie entre 1,1 et 1,5 $10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ à 20°C.

7. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde comprend, en volume, au moins 25% de composés aromatiques.

8. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de base comprend au moins une coupe pétrolière ayant un intervalle de distillation compris substantiellement entre 240°C et 380°C.

9. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde provenant de craquage catalytique comprend des composés monoaromatiques et des composés diaromatiques présents dans un rapport volumique d'une valeur choisie de préférence entre 8 et 12.

10. Combustible selon la revendication 9, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques de type essence lourde provenant de craquage catalytique comprend, en % en volume,

- 10% à 20% de paraffines,
- 5% à 20% d'oléfines,
- 0% à 5% de naphtènes, et
- 25% à 80% d'aromatiques.

11. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de base comprend, en % en volume,

- entre 5 et 50 % d'huile végétale,
- entre 5 et 50 % d'une coupe pétrolière riche en aromatique de type essence lourde provenant d'une conversion non hydrogénante, et
- le complément à 100 % d'un hydrocarbure du type fioul domestique ou équivalent.

12. Combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'hydrocarbure du type fioul domestique distille à 65 % en volume au-dessous de 250°C et à 85% en volume au-dessous de 350°C.

13. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport volumique entre les composés monoaromatiques et les composés diaromatiques de la composition de base qu'il renferme a une valeur choisie entre 2 et 6,5, de préférence entre 3 et 4.

14. Combustible comprenant, en % en volume,

- environ 30% d'huile de colza,
- environ 30% d'essence aromatique de craquage catalytique, et
- environ 40% de produit répondant aux spécifications intersyndicales d'un FOD ou d'un équivalent.

15. Utilisation dans une chaudière fonctionnant au fioul domestique d'un combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, sans modification de cette chaudière.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2747

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.6)
A	DE-C-43 33 418 (TESSOL KRAFTSTOFFE MINERALOELE) 13 Octobre 1994 * revendications 1,4-6 * * page 3, ligne 54 - ligne 60 * ---	1,2,4,5, 15	C10L1/02
A	DE-C-41 16 905 (ATEC A.G.) 13 Août 1992 * revendications 1,2,4,5 * * colonne 2, ligne 27 - ligne 50 * * colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 4 * ---	1,2,4,5, 15	
A	FR-A-2 292 033 (PUGET MARCEL) 18 Juin 1976 * revendication 1 * -----	1,3,15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18 Mars 1996	Examineur De Herdt, O
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04 C02)