(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 816 476 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.[6]: **C10L 1/02**

(21) Numéro de dépôt: **97401413.6**

(22) Date de dépôt: **19.06.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **19.06.1996 FR 9607641**

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

(72) Inventeurs:
- **Sigaud, Jean-Bernard**
  78590 Noisy-Le-Roi (FR)
- **Van Den Neste, Corinne**
  76620 Le Havre (FR)

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

(54) Conbustible pour chaudières conventionnelles à base d'huile végétale et à très basse teneur en soufre

(57) La présente invention a pour objet un combustible pour chaudières à base d'huile végétale naturelle et contenant de très faibles quantités de soufre, ce combustible étant susceptible d'être brûlé dans des installations de combustion, soit directement, soit en mélange avec d'autres combustibles, sans modification des brûleurs.

Ce combustible se caractérise en ce que ses deux constituants principaux sont :

- une quantité substantielle d'au moins une huile végétale naturelle, à une teneur généralement comprise entre 10% et 60% en poids et, de préférence, entre 20% et 50% en poids,
- une quantité substantielle d'au moins une coupe pétrolière de type essence lourde, contenant au moins 25% en volume de composés aromatiques de type monoaromatiques et diaromatiques, et possédant une teneur en soufre inférieure à 0,05% en poids et, de préférence, inférieure à 0,01% en poids.

EP 0 816 476 A1

Description

La présente invention a pour objet un combustible pour chaudières à base d'huile végétale naturelle et contenant de très faibles quantités de soufre, ce combustible étant susceptible d'être brûlé dans des installations de combustion, soit directement, soit en mélange avec d'autres combustibles, sans modification des brûleurs.

Afin de remplacer les sources d'énergies fossiles par des énergies renouvelables, la recherche sur les combustibles s'est orientée depuis quelques années vers l'utilisation des excédents agricoles; mais brûler directement de l'huile végétale ou en incorporer de fortes teneurs dans un combustible de type classique, ne va pas sans poser toute une série de problèmes:

- de compatibilité avec les brûleurs des chaudières usuelles, 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 directement des combustibles à forte teneur en huile végétale, s'il faut modifier les équipements qui utilisent actuellement du fuel oil domestique;
- d'encrassement de la chaudière, dû à une mauvaise combustion;
- 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 particulièrement élevée, de l'ordre de 70.10^{-6} m^2/s à 20°C; or, pour un usage en tant que fioul domestique (dit encore fuel oil domestique ou "F.O.D."), les spécifications intersyndicales mentionnent, en particulier, une viscosité inférieure à $7{,}5.10^{-6} m^2/s$; ceci rend impossible l'incorporation directe d'huile végétale dans un tel fioul domestique ainsi que sa pulvérisation dans un brûleur classique pour FOD ;
- de mise en oeuvre, du fait des pertes de charge en lignes, liées à la viscosité naturelle des huiles végétales;
- d'opérabilité et de stabilité au stockage (oxydation et pollution bactérienne).

Dans ce contexte, les combustibles dits "verts" qui voient le jour actuellement, ne sont que :

- soit des combustibles incorporant des matières végétales fortement modifiées, par exemple sous la forme d'ester méthylique de colza, mais les opérations de transestérification et de purification ainsi rendues nécessaire pour rendre le combustible compatible avec les chaudières existantes, entraînent bien entendu un important surcoût tant énergétique que financier ;
- soit des combustibles à faible teneur en huile végétale (généralement inférieure à 5 % en poids), la quantité d'huile végétale étant alors suffisamment faible pour que le mélange ne présente pas les inconvénients précités. Cette incorporation directe, mais à faible teneur, d'huile végétale dans un fioul domestique classique, voire dans un fioul encore plus lourd, ne participe que pour très peu à la diminution de la pollution, car les fiouls en question contiennent des teneurs en soufre relativement importantes, et la désulfuration (généralement par hydrotraitement) de ce type de fioul s'avère assez coûteuse. En effet, plus l'hydrocarbure possède un point d'ébullition élevé, plus son hydrotraitement est difficile et d'un coût élevé.

D'une manière générale, l'art antérieur cite des mélanges d'huiles végétales avec des coupes pétrolières extrêmement diverses: c'est le cas, par exemple, du brevet WO94/19430 qui, pour résoudre certains problèmes éventuels de formation de mousse dans ces mélanges, propose l'adjonction d'additifs anti-mousse et qui ce faisant cite, d'une manière extrêmement large, des familles d'hydrocarbures (allant des essences légères aux fuels les plus lourds), susceptibles d'être mélangés avec des huiles végétales; ce brevet ne résoud néanmoins pas les problèmes de viscosité et de compatibilité avec les chaudières usuelles.
Aussi, afin d'éviter les problèmes liés à l'augmentation de la viscosité et des coûts de désulfuration lorsque l'on utilise des coupes pétrolières de plus en plus lourdes, et afin d'assurer la compatibilité avec les brûleurs des chaudières usuelles, un choix judicieux de la coupe pétrolière s'avère fondamental.

Ainsi, au cours de ses travaux dans le domaine des combustibles de substitution, la Demanderesse a établi que, de manière tout à fait étonnante, il était possible:

- non seulement de réaliser des combustibles pour chaudières à forte teneur en huiles végétales naturelles non transformées, grâce à l'adjonction, dans la formulation du combustible, d'une coupe pétrolière originale, habituellement non destinée à ce type de combustible pour chaudière,
- mais également de tirer profit du fait que, d'une part, lesdites huiles végétales ne contiennent pratiquement pas de composés soufrés et que, d'autre part, la coupe précitée s'hydrotraite de façon relativement facile, pour réaliser à un coût raisonnable des combustibles originaux, qui préservent les caractéristiques de propreté de l'huile végétale.

On parvient ainsi à corriger les inconvénients des mélanges d'huiles végétales et de fiouls classiques, en particulier en ce qui concerne la viscosité, la tenue au froid et les émissions de soufre dans les effluents de combustion.

La présente invention a donc pour objet un nouveau combustible pour chaudières conventionnelles à forte teneur en huile végétale et à très basse teneur en soufre, caractérisé en ce que ses deux constituants principaux sont :

- une quantité substantielle d'au moins une huile végétale naturelle, à une teneur généralement comprise entre 10% et 60% en poids et, de préférence, entre 20% et 50% en poids,
- une quantité substantielle d'au moins une coupe pétrolière de type essence lourde, contenant au moins 25% en volume de composés aromatiques de type monoaromatiques et diaromatiques, et possédant une teneur en soufre inférieure à 0,05% en poids et, de préférence, inférieure à 0,01% en poids.

Le combustible selon la présente invention peut éventuellement contenir, en quantité de préférence inférieure à 20% en poids, un complément de composés hydrocarbonés dont l'intervalle de distillation se situe préférentiellement entre celui de la coupe pétrolière et celui de l'huile végétale, et dont la teneur en soufre est également inférieure à 0,05% en poids et, de préférence, inférieure à 0,01% en poids.

L'invention concerne également les mélanges de combustibles incluant le combustible qui vient d'être défini.

La coupe pétrolière entrant nécessairement dans la formulation du combustible selon la présente invention possèdera avantageusement les caractéristiques suivantes:

- une viscosité d'une valeur choisie entre 1,1 et $1{,}5.10^{-6}$ m^2/s, puisque le mélange final doit présenter une viscosité généralement inférieure à $7{,}5.10^{-6}$ m^2/s à 20°C;
- un bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'huile végétale, ce pouvoir solvant étant lui-même lié à la teneur en composés aromatiques présents dans la coupe.

Doivent également être pris en compte la capacité disponible de la raffinerie en réacteurs d'hydrotraitement pour ce type de coupe, ainsi que les autres types de valorisation susceptibles de s'appliquer à ladite coupe.

On utilisera donc avantageusement des coupes pétrolières riches en composés aromatiques de type essences lourdes. Ces coupes pourront provenir, entre autres, d'une conversion non hydrogénante de type FCC (craquage catalytique à l'état fluide), reformage catalytique, vapocraquage, ou pyrolyse. En effet, les coupes ainsi obtenues sont exemptes de composés polyaromatiques lourds à 3 cycles ou plus, (quantité inférieure à 0,5 % en poids et de préférence inférieure à 0,1 % en poids); elles sont également exemptes de composés azotés. Par ailleurs, elles peuvent comprendre jusqu'à 25% et plus de composés monoaromatiques et diaromatiques; ceux-ci seront présents dans un rapport volumique d'une valeur choisie, de préférence, entre 8 et 12. Enfin, cette coupe d'hydrocarbures, après hydrotraitement (hydrodésulfuration), c'est-à-dire après passage en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement dans un réacteur contenant de l'hydrogène avec une pression supérieure à 10.10^5 Pa (10 bars), contient moins de 0,05 % et, de préférence, moins de 0,01 % en poids de soufre.

On utilisera de façon particulièrement avantageuse l'essence lourde issue de craquage catalytique dans la mesure où cette essence est difficile à valoriser dans les carburants de type essence ou gazole moteur et donc peu coûteuse.

L'huile végétale utilisable dans le combustible selon l'invention est, de préférence, une huile provenant d'une plante pouvant être cultivée avec un fort rendement à l'hectare. Elle peut être choisie avantageusement 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. De préférence, l'huile végétale est l'huile de colza.

De manière générale, le rapport entre le volume d'essence lourde riche en composés aromatiques et le volume d'huile végétale dans le mélange sera compris entre 0,5 et 10 et, de préférence, entre 0,8 et 5.

Le combustible conforme à l'invention présente divers avantages :

- il incorpore en quantité substantielle de l'huile végétale d'origine agricole, et donc des hydrocarbures dits "renouvelables" et peu polluants;
- il peut incorporer aisément de 10 à 60 % en poids d'huile végétale sans nécessiter la modification de(s) brûleur (s) de chaudière, et ceci grâce à l'adjonction dans un rapport volumétrique déterminé d'une famille particulière d'hydrocarbures généralement destinée à d'autres fins;
- de par sa composition, il est respectueux de l'environnement: il incorpore une huile végétale ne contenant par nature ni soufre, ni azote, ni composés aromatiques fortement condensés à trois cycles ou plus, ainsi qu'une coupe d'hydrocarbures assurant la compatibilité avec les chaudières existantes et qui, elle aussi, est exempte de soufre;
- il améliore la combustion et le rendement des chaudières, du fait de l'apport d'oxygène qui résulte de l'incorporation de l'huile végétale;
- il est relativement économique, parce que la coupe pétrolière à basse teneur en soufre est fabriquée sans faire intervenir un hydrotraitement trop coûteux;

- il est compatible au stockage avec les autres hydrocarbures de type fioul domestique ou équivalent;
- il est utilisable en remplacement ou en complément des fiouls domestiques généralement utilisés sur chaudière;

Ce combustible est donc particulièrement adapté à une combustion sur chaudière située en zone sensible sur le plan environnemental.

Avantageusement, le combustible conforme à la présente invention peut être mélangé avec une autre coupe d'hydrocarbures, de préférence exempte de soufre, comme par exemple un gazole lourd en provenance d'un procédé d'hydrocraquage, ou un ester d'une huile végétale.

L'invention a également pour objet l'utilisation du combustible conforme à l'invention dans des chaudières et/ou des fours de type collectivité et/ou industriels, sans modifications desdites chaudières ou desdits fours.

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

Exemples

Les produits utilisés dans les formulations des combustibles mentionnés au tableau ci-après sont les suivants :

(A): Huile de colza ("HC") raffinée, mais non transformée, commercialisée sous l'appellation LUBRIROB par la société ROBBE à Compiègne ; son point d'écoulement est inférieur à -21°C et sa viscosité est de 75.10^{-6} m^2/s à 20°C.

(B): Essence lourde ("EL") de craquage catalytique, ayant subi un hydrotraitement, d'intervalle de distillation compris entre 150 et 240°C, de masse volumique égale à 831 Kg/m^3 à 15°C , de viscosité égale à $1.1.\ 10^{-6}$ m^2/s à 20°C, de teneur en composés mono et diaromatiques égale à 51% en volume et de teneur en soufre égale à 0,002 % en poids.

(C1): Fioul domestique ("BTS") à basse teneur en soufre, dont l'intervalle de distillation est compris entre 170 et 371°C, de masse volumique égale à 857 Kg/m^3 à 15°C et de teneur en soufre égale à 0,05 % en poids.

(C2): Fioul domestique ("FOD"), dont l'intervalle de distillation est compris entre 165 et 380°C, de masse volumique égale à 863 Kg/m^3 à 15°C et de teneur en soufre égale à 0,2 % en poids.

(C3): Gazole dit lourd ("GO"), dont l'intervalle de distillation est compris entre 230 et 350°C, de masse volumique est égale à 848Kg/m^3 à 15°C et de teneur en soufre égale à 0,24 % en poids.

Le Tableau suivant rassemble les résultats concernant la combustion de 6 mélanges différents numérottés de (1) à (6) sur une chaudière de type collectivité (puissance supérieure à 500 KW) :

Tableau

Les teneurs en A, B et C sont exprimées en % en volume.						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(A) ("HC")	5	15	20	40	30	40
(B) ("EL")			80	60	40	40
(C1) ("BTS")		85			30	10
(C2) ("FOD")	95					
(C3) ("GO")						10
Combustible						
Teneur en soufre (% en masse)	0,19	0,04	0,004	0,005	0,02	0,04
Viscosité (1)	+	-	+	+	+	+
Combustion (2)	+	_	+	+	+	+

(1) La viscosité est marquée + quand elle est inférieure à $7,5.10^{-6}$ m^2/s à 20°C, qui est la valeur de la spécification intersyndicale.

(2) La combustion est marquée + quand elle se déroule dans des conditions satisfaisantes (aucune difficulté de mise en oeuvre, aspect de flamme correct, pas d'encrassement excessif des chaudières, pas ou très peu d'émission d'imbrûlés solides).

Tableau (suite)

Les teneurs en A, B et C sont exprimées en % en volume.						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Combustible						
Emission de SO_2 dans les fumées (en ppm)	35	10	0	0	10	8

Ce tableau montre, en particulier (voir colonne (2)), que, sans apport de la coupe (B), l'incorporation en quantité substantielle d'huile végétale dans un fioul, même à bas taux de soufre, ne permet pas l'utilisation d'une chaudière sans modification, car la viscosité devient trop élevée.

Ce tableau montre également que les combustibles (3) et (4) constitués exclusivement d'essence lourde de craquage catalytique et d'huile végétale présentent des teneurs en soufre remarquablement faibles; aucune émission de SO_2 n'a été détectée dans les fumées de combustion.

En outre, les combustibles verts décrits de (3) à (6) peuvent être brûlés dans une chaudière utilisant habituellement du fuel oil domestique, sans modifier l'installation de chaudière initiale, et en particulier de(s) brûleur(s). Ils possèdent également 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 en proportion variable de la coupe B, en mélange avec des quantités significatives d'huile de colza, améliore considérablement l'allumage par électrodes, lors du démarrage du brûleur.

Revendications

1. Combustible pour chaudières conventionnelles à forte teneur en huile végétale et à très basse teneur en soufre, caractérisé en ce que ses deux constituants principaux sont :

   - une quantité substantielle d'au moins une huile végétale naturelle, à une teneur généralement comprise entre 10% et 60% en poids et, de préférence, entre 20% et 50% en poids,
   - une quantité substantielle d'au moins une coupe pétrolière de type essence lourde, contenant au moins 25% en volume de composés aromatiques de type monoaromatiques et diaromatiques, et possédant une teneur en soufre inférieure à 0,05% en poids et, de préférence, inférieure à 0,01% en poids.

2. Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que la coupe pétrolière de type essence lourde, riche en composés aromatiques, a une viscosité d'une valeur choisie entre 1,1 et $1,5.10^{-6}$ m^2/s à 20°C.

3. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa viscosité est inférieure ou égale à $7,5.10^{-6}$ m^2/s à 20°C.

4. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport volumique entre la coupe pétrolière et l'huile végétale est compris entre 0,5 et 10, et de préférence entre 0,8 et 5.

5. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient un complément, en quantité de préférence inférieure à 20% en poids, de composés hydrocarbonés, dont l'intervalle de distillation se situe préférentiellement entre celui de la coupe pétrolière et celui de l'huile végétale, et dont la teneur en soufre est également inférieure 0,05% en poids et, de préférence, inférieure à 0,01% en poids.

6. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière de type essence lourde, riche en composés aromatiques, contient des composés monoaromatiques et des composés diaromatiques présents dans un rapport volumique d'une valeur choisie de préférence entre 8 et 12.

7. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière de type essence lourde, riche en composés aromatiques, contient moins de 0,5% en poids et, de préférence, moins de 0,1% en poids de composés polyaromatiques lourds à 3 cycles ou plus.

8. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques résulte d'une opération d'hydrotraitement de coupes choisies dans le groupe comprenant l'essence lourde issue du craquage catalytique, l'essence lourde de réformage catalytique, l'essence lourde de vapocraquage, l'essence lourde de pyrolyse, ou un mélange de l'une ou l'autre de ces essences.

9. Combustible selon la revendication 6, caractérisé en ce que la coupe pétrolière riche en composés aromatiques est de préférence de l'essence lourde issue de craquage catalytique.

10. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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.

11. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe pétrolière est complétée par une autre coupe d'hydrocarbures telle qu'un gazole lourd à bas taux de soufre ou un fioul domestique.

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

13. Utilisation du combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit combustible est utilisé en mélange avec un autre combustible pour chaudières.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1413

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	WO 94 19430 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;DAVIES BRIAN WILLIAM (GB); LOMBARDI AL) 1 septembre 1994 * revendications 1,12-15 * * page 3, ligne 11 - ligne 32 * * page 4, ligne 21 - ligne 30 * * page 5, ligne 18 - ligne 21 * * page 5, ligne 32 - ligne 34 *	1,4,8, 10,11	C10L1/02
A	WO 95 25152 A (VALTION TEKNILLINEN ;NYLUND NILS OLOF (FI); SIPILAE KAI (FI)) 21 septembre 1995 * revendications 1,2,4,5 * * page 8, colonne 6, ligne 34 - colonne 8, ligne 4 * * page 9, ligne 9 - ligne 17 *	1,4,8, 10,11	
P,X	EP 0 717 097 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) * revendications 1-9,11,14,15 * * tableau 1 * * exemple 1 *	1-6,8-12	
A	DE 43 33 418 C (TESSOL KRAFTSTOFFE MINERALOELE ;WEIS GEB SCHUR GABRIELE DR (DE)) 13 octobre 1994		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C10L
A	FR 2 292 033 A (PUGET MARCEL) 18 juin 1976		

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	26 septembre 1997	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 (P04C02)