

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 321 502 A1

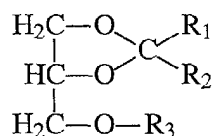
(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN(43) Date de publication:
25.06.2003 Bulletin 2003/26(51) Int Cl.7: **C10L 1/02**, C10L 1/18,
C10L 10/02(21) Numéro de dépôt: **02292843.6**(22) Date de dépôt: **15.11.2002**(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI(30) Priorité: **19.12.2001 FR 0116449**(71) Demandeur: **Institut Francais du Petrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**(72) Inventeurs:
• **Delfort, Bruno
75005 Paris (FR)**

- **Durand, Isabelle
92500 Rueil-Malmaison (FR)**
- **Jaecker, Anne
92500 Rueil-Malmaison (FR)**
- **Lacome, Thierry
95450 Condecourt (FR)**
- **Montagne, Xavier
92500 Rueil-Malmaison (FR)**
- **Paille, Fabrice
17400 St Jean d'Angely (FR)**

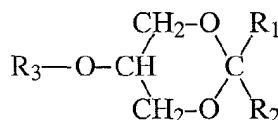
(54) **Compositions de carburants diesel contenant des acetals de glycerol**

(57) Une composition de carburant Diesel comprend une proportion majeure d'au moins un carburant Diesel et une proportion mineure d'au moins un acétal de glycérol répondant à l'une des formules générales :



(1)

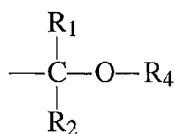
et/ou



(2)

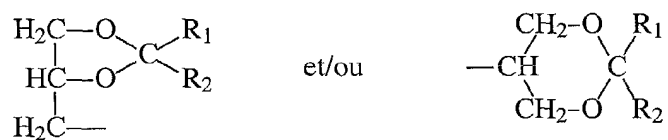
dans lesquelles :

- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné ;
- R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale :



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale :

EP 1 321 502 A1



où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus,

- la somme du nombre d'atomes de carbone dans les formules (1) et (2) étant d'au moins 2,

et elle est exempte de composés de métaux du groupe IIA.

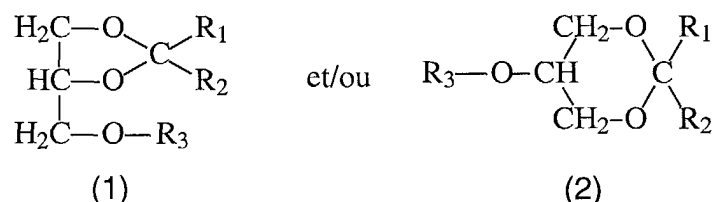
Description

[0001] L'invention concerne des compositions de carburant Diesel contenant des composés oxygénés consistant essentiellement en des acétals de glycérol.

[0002] L'amélioration de la qualité de l'air est aujourd'hui une priorité absolue de tous les grands pays industrialisés. Parmi les émetteurs de polluants référencés, le transport occupe une place qui demande que des mesures importantes soient prises pour en réduire la contribution. C'est ainsi que des trains de mesures réglementaires ont vu le jour depuis plusieurs années, avec de nouvelles contraintes dès 2000, notamment des spécifications sur la qualité des carburants. En effet, outre les caractéristiques classiquement spécifiées, de nouveaux règlements sur la composition chimique des carburants ont vu le jour, dans le but de limiter les précurseurs de certains polluants, tels que les particules, les composés réactifs vis-à-vis de l'ozone troposphérique ou les composés toxiques. Dans ce contexte, il est évident que toutes les démarches visant à améliorer la qualité des produits pour proposer des mélanges réduisant significativement les rejets polluants sont prometteuses.

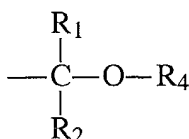
[0003] C'est l'un des objets de l'invention de proposer l'utilisation de d'acétals de glycérol comme additifs ou comme bases de formulation des gazoles et conduisant à d'importantes baisses d'émissions de particules.

[0004] L'invention propose donc des compositions de carburants Diesel caractérisées en ce qu'elles comprennent une proportion majeure d'au moins un carburant Diesel et une proportion mineure d'au moins un acétal de glycérol répondant à l'une des formules générales suivantes :

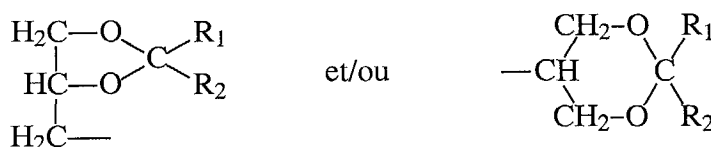


dans lesquelles :

- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou non, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné (par exemple furanique ou tétrahydrofuranique) ;
- R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale :



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale :



où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus,

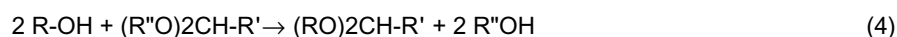
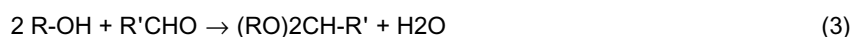
- la somme du nombre d'atomes de carbone dans les formules (1) et (2) étant d'au moins 2 ;

et en ce qu'elles sont exemptes de composés de métaux du groupe IIA.

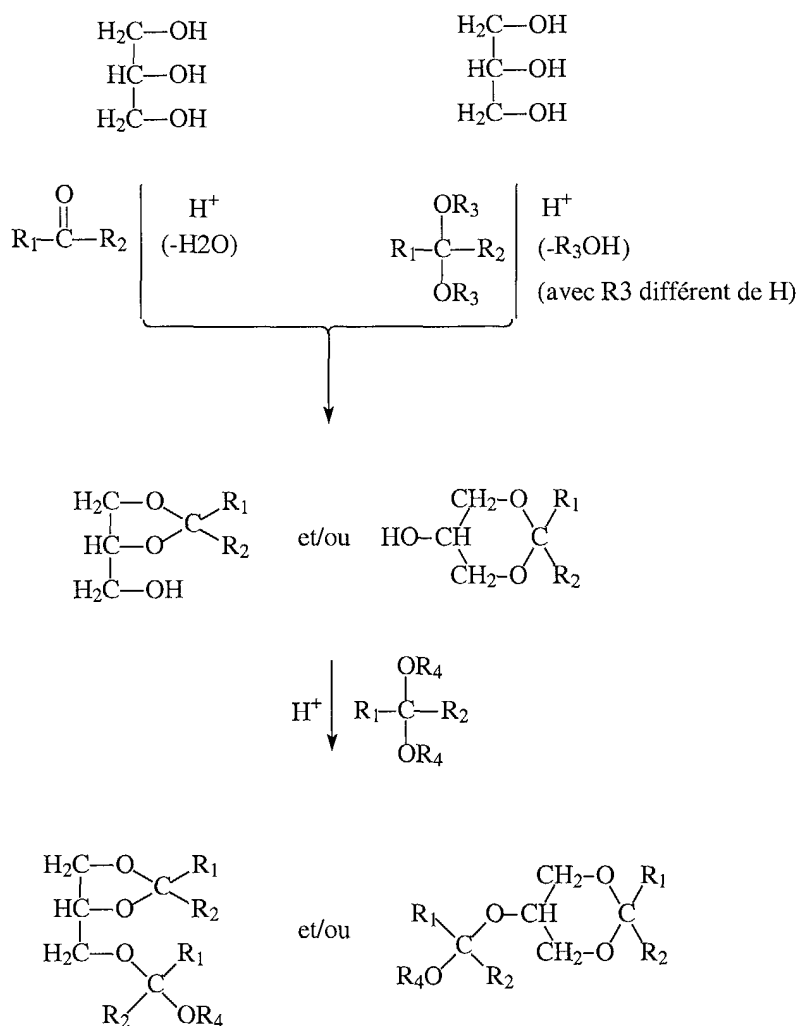
[0005] Plus particulièrement, dans la formule de l'acétal de glycérol, R1 et R2 sont chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou propyle et R3 est un radical méthyle ou éthyle.

[0006] L'introduction des produits correspondant aux formules générales (1) et (2) ci-dessus dans du gazole et/ou dans un mélange d'esters d'huiles végétales conduit à des carburants pour moteur Diesel permettant une diminution des émissions de polluants notamment des émissions de particules par rapport au carburant ne contenant pas les produits en question. Les produits utilisés dans ces carburants pour moteurs Diesel peuvent être constitués de mélanges de n'importe quels produits répondant aux formules générales (1) et (2).

[0007] Les acétals du glycérol répondant aux formules générales (1) et (2) sont préparés le plus souvent par réaction, généralement en milieu acide, d'un aldéhyde ou d'une cétone sur le glycérol ou par réaction de transacétalisation. Ces réactions, appliquées à un alcool R-OH, sont représentées par les schémas ci-dessous :



[0008] Appliquées au glycérol, les réactions d'acétalisation ou de transacétalisation sont multiples. Certaines peuvent s'écrire selon les schémas suivants :



[0009] Ces réactions appliquées au glycérol sont décrites par exemple dans les publications suivantes :

- Piantadosi et coll, J. of Am. Chem. Soc, (1958), 6613
- Gelas et coll, Bull Soc Chim Fr, (1969), n°4, 1300
- ibid., (1970), n°6, 2341
- ibid., (1970), n°6, 2349
- Gelas et coll, CR. Ac. Sc. Paris (1970), 218.

[0010] Dans les compositions de carburant Diesel selon l'invention le carburant Diesel considéré peut être d'origine pétrolière ou un mélange d'esters alkyliques dérivés d'huiles végétales.

[0011] Les compositions de carburants Diesel de l'invention peuvent contenir les acétals de glycérol en proportions variées. L'acétal de glycérol ou chacun des acétals de glycérol sera introduit dans le carburant Diesel à une concentration telle qu'il est soluble dans ledit carburant Diesel. On utilise, selon les cas, des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume.

[0012] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

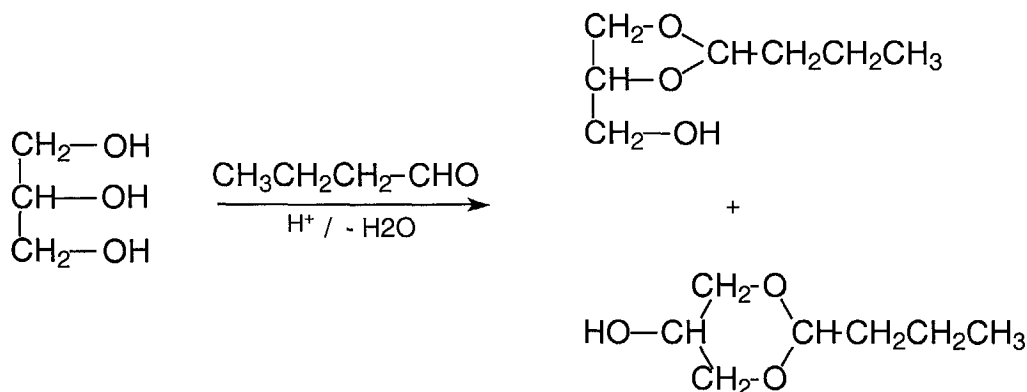
EXEMPLES

[0013] Dans les Exemples 1 à 3, on décrit la synthèse d'acétals de glycérol. L'Exemple 4 décrit des essais d'évaluation des performances de compositions de gazole refermant les acétals de glycérol préparés dans les Exemples 1 à 3.

Exemple 1

[0014] Dans un réacteur on introduit 920 g (10 moles) de glycérol, 790,3 g (10,96 moles) de n-butyraldéhyde et 24 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On porte le milieu à 54 °C sous agitation pendant 7 heures, pendant lesquelles on introduit 120 g de n-butyraldéhyde.

[0015] La réaction est la suivante :



[0016] Le produit existe en général sous les deux formes isomères représentées ci-dessus.

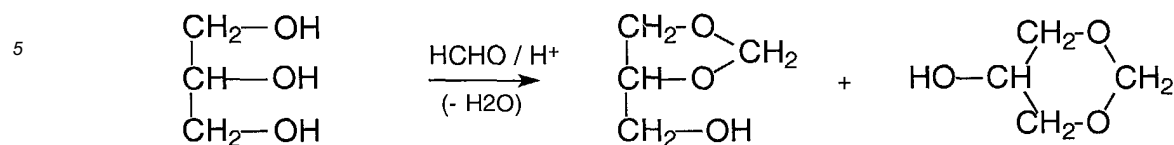
[0017] Après retour à la température ambiante, on procède à l'élimination du catalyseur par filtration, puis le n-butyraldéhyde en excès ainsi que l'eau de réaction sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On recueille 1165 g d'un liquide limpide soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

C = 56,7 % en masse
H = 10,1 % en masse
O = 33,2 % en masse

Exemple 2

[0018] On reproduit l'Exemple 1 en remplaçant le n-butyraldéhyde par un quantité équimolaire de formaldéhyde (monomère ou sous sa forme trimère cyclique appelé trioxane).

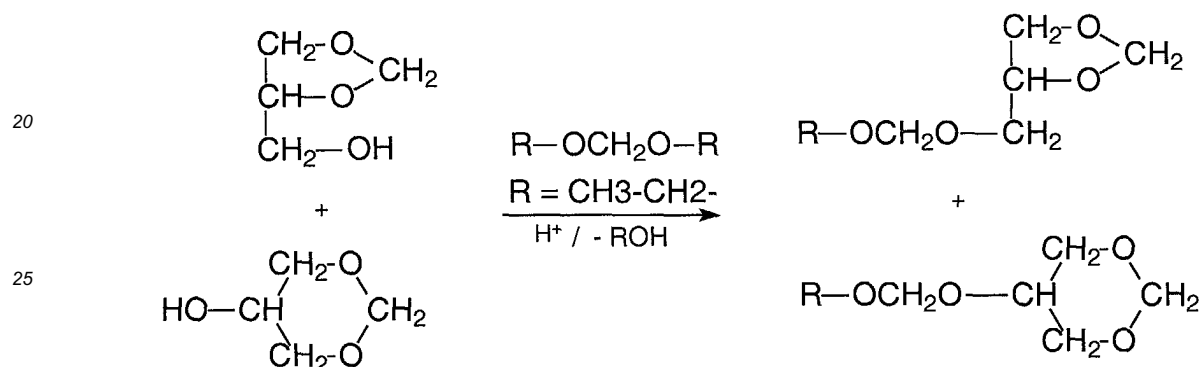
[0019] La réaction est la suivante :



[0020] Le produit existe en général sous les deux formes isomères représentées ci-dessus.

[0021] Dans un réacteur on introduit 156 g (1,5 mole) du produit, 500 g (4,8 moles) de diéthoxyméthane et 3 g d'une résine acide Amberlyst 15®.

[0022] Les réactions sont les suivantes :



[0023] On maintient le milieu sous agitation à température ambiante pendant 4 heures, puis on élimine le catalyseur par filtration et on évapore les réactifs et les produits en excès sous pression réduite. On répète l'opération jusqu'à obtention de 210 g d'un produit soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

C = 50,6 % en masse
H = 8,55 % en masse
O = 40,8 % en masse

[0024] On répète l'opération complète décrite dans cet exemple de manière à disposer de 1 litre de produit.

Exemple 3

[0025] Dans un réacteur on introduit 60 g (0,65 mole) de glycérol, 250 g (2,1 moles) de 1,1-diéthoxyéthane et 2 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On maintient le milieu sous agitation à température ambiante pendant 4 heures, puis on élimine le catalyseur par filtration et on évapore les réactifs et les produits en excès sous pression réduite. On recueille 81 g d'un liquide limpide soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

C = 54,1 % en masse
H = 8,7 % en masse
O = 37,2 % en masse

[0026] On répète l'opération complète illustrée par cet exemple de manière à disposer de 1 litre de produit.

Exemple 4

[0027] On a effectué des essais ayant pour objectif d'évaluer les performances des compositions de gazole refermant les acétals de glycérol préparés dans les exemples précédents.

[0028] Les émissions de particules mesurées avec ces carburants seront comparées à celles obtenues avec le gazole seul.

[0029] Les essais ont été effectués à partir d'un gazole représentatif des formulations Euro 2000 :

- densité à 15 °C : de l'ordre de 0,832 ;
- teneur en soufre : de l'ordre de 300 ppm ;
- indice de cétane : de l'ordre de 53 ;
- intervalle de distillation : 170/366 °C.

[0030] Les essais ont été conduits sur un véhicule Diesel équipé d'un moteur à injection directe.

[0031] Ces essais ont été effectués sur le cycle imposé par la directive européenne 70/220/CE, modifiée par la directive 98/69/EC (cycle appelé MVEG-11s Euro 2000). Ce cycle est composé d'une phase urbaine (cycle ECE d'une longueur de 4,052 km) et d'une phase extra-urbaine (cycle EUDC d'une longueur de 6,955 km). Les résultats d'essais, exprimés en gramme de particules par kilomètre, sont présentés sur chacune des phases du cycle et sur le cycle complet.

[0032] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 suivant. Ils sont exprimés en gramme de particules émises par kilomètre (g/km).

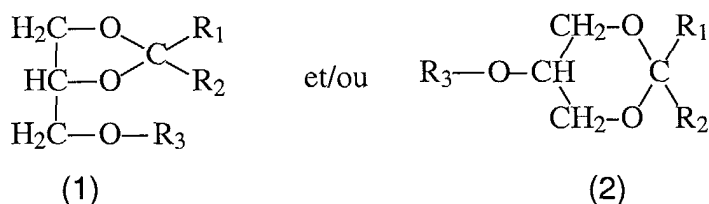
Tableau 1

Carburant évalué	Emission de particules (g/km)		
	Cycle ECE	Cycle EUDC	Cycle MVEG
Gazole seul	0,0635	0,0517	0,0560
Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 1 : 5% volume	0,0490	0,0421	0,0447
Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 2 : 5% volume	0,0511	0,0405	0,0444
Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 3 : 5% volume	0,0529	0,0410	0,0453

[0033] Les réductions des émissions de particules avec les carburants selon l'invention varient de 16,7% à 23 % sur l'ensemble des conditions testées dans cet exemple.

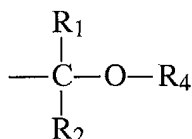
Revendications

1. Composition de carburant Diesel **caractérisée en ce qu'elle** comprend une proportion majeure d'au moins un carburant Diesel et une proportion mineure d'au moins un acétal de glycérol répondant à l'une des formules générales :

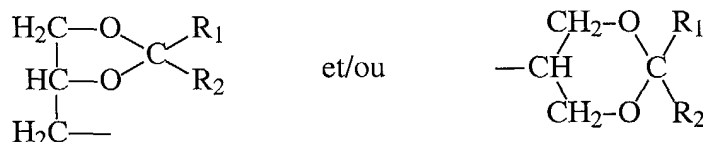


dans lesquelles :

- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné ;
- R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale :



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale :



où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus,

- la somme du nombre d'atomes de carbone dans les formules (1) et (2) étant d'au moins 2,

et **en ce qu'**elle est exempte de composés de métaux du groupe IIA.

2. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 **caractérisé en ce que**, dans la formule de l'acétal de glycérol, R1 et R2 sont chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou propyle et R3 est un radical méthyle ou éthyle.
3. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 ou 2 **caractérisée en ce qu'**elle comprend un carburant Diesel et une proportion de 1 à 40 % en volume d'au moins un acétal de glycérol.
4. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 à 3 **caractérisée en ce qu'**elle comprend un carburant Diesel et une proportion de 1 à 20 % en volume d'au moins un acétal de glycérol.
5. Composition de carburant Diesel selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisée en ce que** ledit carburant Diesel comprend un carburant Diesel d'origine pétrolière.
6. Composition de carburant Diesel selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisée en ce que** ledit carburant Diesel comprend un mélange d'esters alkyliques dérivé d'huiles végétales.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 2843

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	DE 19 59 388 A (CITIES SERVICE OIL CO) 4 juin 1970 (1970-06-04) * page 6, ligne 1 - ligne 6; revendications 1,4,6 *	1,3-5	C10L1/02 C10L1/18 C10L10/02
X	WO 00 17290 A (HOELDERICH WOLFGANG F ;KIEF HORST (DE)) 30 mars 2000 (2000-03-30) * abrégé; revendication 11 *	1,5	
X	WO 95 33022 A (ORR WILLIAM C) 7 décembre 1995 (1995-12-07) * page 221, ligne 21 *	1,5,6	
A	US 3 577 228 A (COLLINS SHERMAN D ET AL) 4 mai 1971 (1971-05-04) * colonne 5, ligne 40 - ligne 45 *	1,5	
A	US 3 594 138 A (BADIN ELMER J) 20 juillet 1971 (1971-07-20) * colonne 4, ligne 37 - ligne 42 *	1,5	
X	WO 99 66009 A (ORR WILLIAM C) 23 décembre 1999 (1999-12-23) * page 39, ligne 1 - ligne 2; revendication 10 *	1,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) C10L
A	EP 0 718 270 A (WESSENDORF RICHARD DR) 26 juin 1996 (1996-06-26) * revendications 3,8; exemples 4,10 *	1-5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 3 avril 2003	Examineur de La Morinerie, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 2843

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1959388	A	04-06-1970	DE 1959388 A1	04-06-1970
			GB 1277506 A	14-06-1972
			JP 48024481 B	21-07-1973
			US 3594136 A	20-07-1971
			GB 1266756 A	15-03-1972
			US 3594140 A	20-07-1971
			GB 1274060 A	10-05-1972
			US 3615292 A	26-10-1971
WO 0017290	A	30-03-2000	DE 19843380 A1	23-03-2000
			AU 755510 B2	12-12-2002
			AU 6192999 A	10-04-2000
			BR 9914021 A	03-07-2001
			CA 2345099 A1	30-03-2000
			DE 19920270 A1	09-11-2000
			WO 0017290 A1	30-03-2000
			EP 1124915 A1	22-08-2001
			HU 0103656 A2	28-01-2002
			JP 2002526595 T	20-08-2002
			NO 20011331 A	18-05-2001
			NZ 510510 A	20-12-2002
			PL 346755 A1	25-02-2002
			TR 200100839 T2	23-07-2001
WO 9533022	A	07-12-1995	AP 790 A	16-12-1999
			AU 2115995 A	18-09-1995
			AU 2692795 A	21-12-1995
			AU 3511799 A	19-08-1999
			BR 9507429 A	16-09-1997
			CA 2184490 A1	08-09-1995
			CA 2194572 A1	07-12-1995
			CN 1150447 A	21-05-1997
			EP 0748364 A1	18-12-1996
			EP 0763079 A1	19-03-1997
			JP 10500710 T	20-01-1998
			WO 9523836 A1	08-09-1995
			WO 9533022 A1	07-12-1995
US 3577228	A	04-05-1971	AUCUN	
US 3594138	A	20-07-1971	GB 1248793 A	06-10-1971
WO 9966009	A	23-12-1999	AU 4576399 A	05-01-2000
			CA 2310056 A1	23-12-1999
			EP 1051461 A2	15-11-2000
			WO 9966009 A2	23-12-1999

EPC FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 2843

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits *members* sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0718270 A	26-06-1996	DE 4445635 A1	27-06-1996
		DE 19544413 A1	05-06-1997
		EP 0718270 A2	26-06-1996

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82