



(11) **EP 3 112 444 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
04.01.2017 Bulletin 2017/01

(51) Int Cl.:
C10L 1/02 (2006.01) C12P 7/64 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16177219.9**

(22) Date de dépôt: **30.06.2016**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: **01.07.2015 FR 1556202**

(71) Demandeur: **TOTAL MARKETING SERVICES**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **HAVIL, Patrick**
92100 BOULOGNE BILLANCOURT (FR)
• **MANSOZ, Philippe**
69360 SEREZIN DU RHÔNE (FR)
• **JULIEN, Laurent**
69530 BRIGNAIS (FR)
• **BARSI, Patrick**
32120 SAINT BRES (FR)

(74) Mandataire: **Largeau, Béatrice et al**
Fédit-Loriot
38, avenue Hoche
75008 Paris (FR)

(54) **PROCEDE DE PREPARATION D'UNE HUILE ACIDE COMBUSTIBLE ISSUE DE L'ACIDIFICATION D'UNE PATE DE NEUTRALISATION D'ORIGINE VEGETALE ET/OU ANIMALE**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'une huile acide combustible issue de la biomasse, notamment issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation obtenue par un procédé de raffinage d'une huile végétale et/ou animale. Le procédé selon l'in-

vention permet d'obtenir une huile acide combustible à faible teneur en eau, cendres, soufre, calcium, phosphore, sodium, et éventuellement métaux alcalins autres que le sodium, adaptée pour être brûlée dans des installations de combustion industrielles.

EP 3 112 444 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'une huile acide combustible issue de la biomasse, notamment issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation obtenue par un procédé de raffinage d'une huile végétale et/ou animale. L'invention concerne également une huile acide combustible et l'utilisation de cette l'huile.

[0002] L'huile acide combustible de la présente invention est plus particulièrement adaptée pour une utilisation dans des installations de combustion consommant exclusivement, seuls ou en mélange, du gaz naturel, des gaz de pétrole liquéfiés, du fioul domestique, du charbon, des fiouls lourds, de la biomasse. L'huile acide combustible de l'invention n'est donc pas un carburant.

[0003] Notamment, l'huile acide combustible de la présente invention peut être utilisée dans les installations de combustion classées dans la rubrique 2910 A (et à fortiori 2910 B et 2910 C) de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement (nomenclature ICPE) définie dans le décret n° 2013-814 du 11 septembre 2013, publié dans le journal Officiel de la République Française du 13 septembre 2013.

ART ANTERIEUR

[0004] L'industrie du raffinage de pétrole, au moins en Europe de l'ouest, a tendance à diminuer la production de fioul lourd, en raison de la baisse de la demande. Cette baisse est liée au passage à des sources d'énergie alternatives par les clients, notamment du gaz naturel, ainsi qu'aux contraintes environnementales qui tendent à limiter les quantités de NOx, SO₂ et poussières émises dans l'atmosphère. Pour être en adéquation avec les prescriptions réglementaires les plus sévères, les installations de combustion de forte puissance devraient recourir à un fioul exempt d'azote, soufre et cendres ou à des techniques de traitement de fumées, ce qui n'est pas viable économiquement par rapport à d'autres énergies, telles que le gaz naturel par exemple.

[0005] De plus, le fioul lourd nécessite généralement d'être stocké à une température voisine de 50°C afin de le rendre pompable et d'être pulvérisé à une température comprise entre 85 et 130°C selon la technologie des brûleurs, en lien avec la viscosité du produit. Ces étapes de chauffage représentent une consommation énergétique non négligeable.

[0006] En outre, le point éclair du fioul lourd (typiquement compris entre 70 et 120°C) proche de sa température de mise en oeuvre, peut engendrer des contraintes supplémentaires en termes de sécurité (atmosphères explosives).

[0007] Il existe donc un besoin pour un combustible de substitution du fioul lourd qui soit moins contraignant lors de sa mise en oeuvre et qui permette d'atteindre les exigences de plus en plus élevées relatives aux émissions atmosphériques résultant de sa combustion.

[0008] Il existe des compositions combustibles à base de fioul lourd et de produits élaborés à partir de la biomasse, tel que par exemple les compositions combustibles élaborées par la demanderesse et décrites dans les documents WO2013/098524 et WO2014/102492. Les compositions combustibles décrites dans WO2013/098524 sont un mélange de fioul lourd et d'une huile de tall oil ou d'une huile de neutralisation (composition d'acides gras neutralisés par une base puis acidifiés), l'huile de tall oil et l'huile de neutralisation permettant de stabiliser la composition combustible. Les compositions décrites dans WO2014/102492 sont des mélanges d'une pâte de neutralisation et d'un combustible lourd d'origine pétrolière. Ces différentes compositions combustibles ne sont cependant pas entièrement issues de la biomasse.

[0009] Il existe un besoin pour un combustible de substitution du fioul lourd qui soit moins contraignant lors de sa mise en oeuvre, qui permette d'atteindre les exigences de plus en plus élevées relatives aux émissions atmosphériques résultant de sa combustion et qui soit entièrement issu de la biomasse.

[0010] Le document US2011/0203168A1 décrit la fabrication de compositions d'huiles contenant des triglycérides et de carburants en utilisant des microorganismes particuliers. La composition d'huiles est obtenue par culture de ces microorganismes en présence d'une source de carbone. La composition d'huiles n'est donc pas issue du raffinage chimique d'une huile végétale ou animale mais est produite par des microorganismes. En outre, ce document mentionne la fabrication de carburants (biodiésels) par transestérification de l'huile produite par les microorganismes. Ces carburants sont donc composés d'esters alkylés d'acides gras en C14-C18 et ne comprennent pas d'acides gras libres.

[0011] Le document CA2541327A1 décrit un procédé de purification de biodiésel à l'aide de matériaux adsorbants. Ce biodiésel est produit par réaction de triglycérides avec un alcool afin de former des esters d'acides gras. Le procédé de purification du carburant ainsi obtenu permet notamment d'éliminer les savons, les mono- et di-glycérides ainsi que les triglycérides polymérisés. Le biodiésel décrit ne comprend donc pas d'acides gras libres.

BREF RESUME DE L'INVENTION

[0012] La demanderesse propose un procédé de préparation d'un combustible, notamment d'un combustible liquide,

issu de la biomasse pouvant se substituer à un fioul, notamment pour être brûlé dans une chaudière industrielle ou un four industriel en lieu et place d'un fioul.

[0013] Un premier objet de l'invention concerne ainsi un procédé de préparation d'un combustible issu de la biomasse comprenant :

a) une étape de fourniture d'une huile acide issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale, l'huile acide ayant une teneur en eau inférieure ou égale à 1 %pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds,

b) une étape de réduction des teneurs en cendres, soufre, phosphore, calcium et sodium, de l'huile acide obtenue à l'étape a), cette étape de réduction comprenant une ou plusieurs sous étapes choisie(s) parmi une filtration et une précipitation, réalisée(s) dans des conditions efficaces pour obtenir une huile acide combustible comprenant une teneur en :

- cendres inférieure ou égale à 0,1%pds, idéalement inférieure à 0,05%pds,
- soufre inférieure ou égale à 150 mg/kg, de préférence inférieure à 100 mg/kg,
- calcium inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure à 1 mg/kg,
- phosphore inférieure ou égale à 150 mg/kg,
- sodium inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure à 1mg/kg.

[0014] Avantageusement, l'étape b) peut en outre permettre de réduire également la teneur en métaux alcalins autres que le sodium, notamment à une valeur inférieure ou égale à 1mg/kg.

[0015] L'huile acide fournie à l'étape a) peut être définie comme issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation.

[0016] Les huiles acides présentent ainsi naturellement des teneurs en soufre et en azote faibles mais variables, de sorte que leur combustion produit de faibles émissions de SO₂ et de NO_x. Il convient toutefois de diminuer la teneur en sulfate (donc en soufre) afin de limiter les émissions de particules. Leur teneur en eau et cendres est toutefois importante et conduit d'une part à une baisse du rendement de combustion et d'autre part à des émissions de particules ne respectant pas les exigences environnementales.

[0017] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une huile acide combustible, constituant le combustible issu de la biomasse de la présente invention, présentant un bon pouvoir calorifique et qui peut être brûlée en produisant de faibles émissions de polluants atmosphériques. Elle peut ainsi se substituer à un carburant de type fioul lourd.

[0018] L'invention permet ainsi d'obtenir un combustible issu uniquement de la biomasse, à savoir les pâtes de neutralisation, dont les émissions respectent des contraintes environnementales élevées.

[0019] En outre, malgré des compositions variables des huiles acides en fonction de leur origine (notamment en fonction de la nature de l'huile végétale et/ou animale dont elles sont issues et de la qualité de cette huile), le procédé selon la présente invention permet d'obtenir un combustible présentant des caractéristiques constantes en termes d'émissions de polluants atmosphériques, garantissant l'utilisation du combustible dans les installations de combustion utilisant habituellement un fioul lourd ou les autres types de combustibles mentionnés plus haut (notamment les installations classées selon les types 2910A, 2910B, 2910C nomenclature ICPE).

[0020] Un autre objet de l'invention concerne une huile acide combustible, notamment issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation obtenue par un procédé de raffinage, notamment par saponification, d'une huile végétale et/ou animale, comprenant des teneurs en :

- cendres inférieure ou égale à 0,1%pds, idéalement inférieure à 0,05%pds,
- soufre inférieure ou égale à 150 mg/kg, de préférence inférieure à 100 mg/kg,
- calcium inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure à 1 mg/kg,
- phosphore inférieure ou égale à 150 mg/kg,
- sodium inférieure ou égale à 10mg/kg, de préférence inférieure à 1mg/kg.

[0021] Selon des formes avantageuses, la teneur en cendres peut être inférieure ou égale à 0,04%pds.

[0022] Avantageusement, l'huile acide combustible selon l'invention peut en outre comprendre une teneur en métaux alcalins autres que le sodium inférieure ou égale à 1 mg/kg.

[0023] Avantageusement, l'huile acide combustible selon l'invention présente une teneur en eau inférieure ou égale à 1%pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds.

[0024] Avantageusement, l'huile acide combustible selon l'invention peut présenter un point éclair supérieur ou égal à 200°C (mesuré selon la norme NF EN ISO 2719 au moyen d'un appareil dit de type Pensky Martens). Un point éclair élevé permet de réduire les contraintes de sécurité liées au stockage par rapport à un fioul lourd présentant un point éclair plus bas. Il en résulte des coûts de mise en oeuvre moins élevés et une mise en oeuvre plus facile.

[0025] Une telle huile acide combustible peut être directement obtenue par le procédé selon l'invention.

[0026] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de combustion d'un combustible dans une installation de combustion, notamment de type 2910A ou 2910B ou 2910C selon la nomenclature ICPE, dans laquelle on brûle en tant que combustible une huile acide combustible directement obtenue par le procédé selon l'invention ou une huile acide combustible selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Etape a) de fourniture d'une huile acide

[0027] L'huile acide fournie à l'étape a) est issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale.

[0028] Il s'agit notamment d'une huile issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation, cette pâte de neutralisation étant issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale. La pâte de neutralisation est de préférence issue du raffinage chimique d'une ou plusieurs huiles végétales.

[0029] Une huile acide peut être définie comme étant des compositions d'acides gras neutralisés par une base puis acidifiés.

[0030] Les acides gras proviennent avantageusement directement de la saponification d'une huile végétale et/ou animale, telle que, sans être limitatif, une huile de tournesol, de soja, de colza, de palme, de coprah, d'arachide, d'olive, une huile de poisson, et comprenant classiquement en très grande majorité des chaînes carbonées en C₁₆-C₁₈, saturées ou insaturées, parmi lesquelles de préférence des chaînes carbonées insaturées en C₁₈. Les huiles végétales comprennent habituellement de l'acide palmitique, oléique, linoléique et d'autres acides en plus faibles quantités. Les compositions d'acides gras neutralisés par une base sont typiquement des pâtes de neutralisation.

[0031] Typiquement, une huile acide contient de 30 à 70% en poids d'acides gras.

[0032] L'huile acide fournie à l'étape a) présente avantageusement une teneur en eau inférieure ou égale à 1%pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds.

[0033] L'étape a) peut notamment comprendre la fourniture d'une huile acide issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale ayant une teneur en eau inférieure à inférieure ou égale à 3 %pds mais supérieure à 1% en pds, suivie d'une étape de centrifugation permettant d'obtenir une teneur en eau inférieure ou égale à 1 %pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds.

[0034] Selon l'invention, l'étape a) de fourniture d'une huile acide comprend :

a1) une étape d'extraction des acides gras présents dans une pâte de neutralisation issue du raffinage, notamment de la saponification, d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale, cette étape d'extraction étant réalisée en milieu acide dans des conditions efficaces pour former une phase aqueuse et une phase organique comprenant lesdits acides gras,

a2) une étape de séparation au cours de laquelle on sépare ladite phase organique précédemment formée et on la récupère.

[0035] La phase organique récupérée à l'étape a2) constitue une huile acide présentant généralement une teneur en eau inférieure ou égale à 3%pds.

Pâte de neutralisation utilisée lors de l'étape a1)

[0036] La pâte de neutralisation traitée à l'étape a1) peut être un mélange de pâtes de neutralisation issues du raffinage de différentes huiles ou peut être une pâte de neutralisation issue du raffinage d'une unique huile. Ce raffinage est de préférence chimique.

[0037] De telles pâtes de neutralisation proviennent, notamment directement, de la saponification d'une huile végétale et/ou d'une huile animale. En général, cette saponification est réalisée par ajout d'une base, généralement de la soude, et permet d'éliminer les acides gras libres présents dans l'huile, lesquels se retrouvent dans la pâte de neutralisation (« soapstock » en anglais) sous forme de sels alcalins d'acides gras. Avant cette saponification, l'huile végétale et/ou animale peut subir une opération de dégomme ou démulcination visant à éliminer les phospholipides, lécithines, complexes sucrés et autres impuretés. La séparation de l'huile et de la pâte de neutralisation résultant de la saponification peut être réalisée par centrifugation.

[0038] Les pâtes de neutralisation comprennent ainsi essentiellement des acides gras neutralisés par une base. Elles comprennent typiquement de 30 à 70% en poids d'acides gras.

[0039] En plus des acides gras neutralisés par une base, les pâtes de neutralisation peuvent contenir, selon leur origine et la qualité de la saponification, des phospholipides ou des mono-, di- ou tri-glycérides n'ayant pas réagi. Habituellement, les acides gras ont des chaînes carbonées en C₁₂-C₂₄, de préférence C₁₆-C₂₀ ou mieux C₁₆-C₁₈.

[0040] Une pâte de neutralisation est donc un produit issu de la biomasse. Des avantages associés à de telles pâtes de neutralisation résident, d'une part, sur leur bas coût de mise en oeuvre, et, d'autre part, dans l'absence de substances toxiques indésirables, telles que les pesticides, les aflatoxines, les métaux lourds, les précurseurs de dioxines et furanes, les PCB et les nitrites.

[0041] Cependant, la teneur en eau de ces pâtes de neutralisation est rédhibitoire quant à leur utilisation seule en tant que combustible. En effet, de telles pâtes peuvent contenir des proportions importantes d'eau provenant de la réaction de saponification ou de rajout d'eau pour la fluidification dans le process industriel. Typiquement, la phase aqueuse représente 50% au moins de la masse de la pâte de neutralisation. Une autre difficulté est liée au fait qu'il s'agit selon les cas d'émulsions, qu'il convient de traiter de façon spécifique.

[0042] L'utilisation en tant que combustible nécessite par conséquent de mettre en oeuvre des méthodes d'élimination de cette eau et autres résidus solides ou liquides visqueux indésirables.

Etape a1) d'extraction

[0043] L'étape a1) d'extraction du procédé selon l'invention a pour fonction d'extraire les acides gras contenus dans la pâte de neutralisation. Cette extraction est réalisée en milieu acide dans des conditions efficaces pour former une phase aqueuse et une phase organique comprenant les acides gras initialement contenus dans la pâte de neutralisation.

[0044] Cette phase organique comprenant les acides gras est généralement appelée « huile acide », ou encore « huile de neutralisation ».

[0045] L'acide utilisé pour extraire les acides gras présents dans la pâte de neutralisation sous forme de sels est généralement un acide inorganique, tel que par exemple l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide chlorhydrique.

[0046] L'acide sulfurique est toutefois préféré car il permet une meilleure extraction des acides gras à un coût économique favorable.

[0047] L'extraction est généralement réalisée sous chauffage, à une température comprise entre 70 et 100°C (bornes incluses), de préférence entre 80 et 90°C (bornes incluses).

[0048] Afin d'obtenir une bonne extraction des acides gras, on maintient de préférence un pH acide le temps de la réaction, par exemple un pH inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal à 4.

[0049] Le temps de réaction est choisi pour permettre une extraction de la totalité des acides gras. Il est par exemple de 1 heure à 12 heures, en fonction de la géométrie du réacteur, de la nature et de la composition de la charge à traiter.

[0050] L'extraction est de préférence réalisée sous agitation.

[0051] On obtient ainsi la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique contenant les acides gras.

Etape a2) de séparation

[0052] Au cours de cette étape, on sépare la phase organique formée lors de l'étape a1) de la phase aqueuse. Autrement dit, on isole l'huile acide qui sera ultérieurement soumise à l'étape b) du procédé selon l'invention, optionnellement après une étape a3 de centrifugation lorsque sa teneur en eau est supérieure à 1% mais inférieure ou égale à 3%.

[0053] Cette séparation peut être réalisée par distillation, décantation, voire centrifugation. Cette étape peut être mise en oeuvre par tous dispositifs appropriés, connus et disponibles dans le commerce.

[0054] Avantagusement, cette séparation est réalisée par décantation, suivie d'une élimination de la phase aqueuse. La décantation dépend de la différence de densité des liquides et de leur viscosité, paramètres qui peuvent être modifiés de manière connue par l'homme de l'art pour favoriser la séparation le cas échéant.

[0055] Avantagusement, on peut réaliser une filtration à 150 µm de l'huile acide avant toute étape ultérieure.

Etape de centrifugation

[0056] Lorsque la teneur en eau de l'huile acide est inférieure ou égale à 3%pds mais supérieure à 1%pds, l'huile acide peut avantagusement être soumise à une centrifugation préalablement à l'étape b). Un objectif de cette centrifugation est d'abaisser la teneur en eau de l'huile acide.

[0057] La centrifugation est avantagusement réalisée sur une huile acide obtenue par les étapes a1) et a2) précédemment décrites.

[0058] Cette opération de centrifugation permet d'obtenir une huile acide présentant très avantagusement une teneur en eau inférieure ou égale à 1% en poids, voire inférieure ou égale à 0,8% en poids, en particulier de 0,1% à 0,7% en poids.

[0059] Outre l'élimination d'eau, récupérée dans une phase aqueuse, la centrifugation permet également l'élimination d'une partie des résidus solides en suspension.

[0060] L'étape de centrifugation présente l'avantage d'une mise en oeuvre simplifiée, en évitant de recourir à des méthodes de séparation chimiques complexes, telles que distillation, lesquelles peuvent être contraignantes en termes

de précautions et de corrosion indésirables, et onéreuses.

[0061] L'étape de centrifugation peut avantageusement être une centrifugation triphasique,

[0062] Toutefois, l'étape de centrifugation peut elle-même être une combinaison d'étapes, en particulier comprendre une première étape de centrifugation de type diphasique, qui permet de séparer les matières en suspension sous forme de boues, couplée à une deuxième étape de centrifugation triphasique, laquelle sépare la phase organique, la phase aqueuse épurée et les matières en suspension résiduelles de la première centrifugation. Cette étape peut être mise en oeuvre par tous dispositifs appropriés, connus et disponibles dans le commerce.

[0063] Classiquement, la centrifugation peut être mise en oeuvre avec des vitesses de 4000 - 6000 t/min.

[0064] La durée de la centrifugation dépend de la nature des espèces à séparer, de leur coefficient de partage, de la différence de densité entre la phase aqueuse, la phase organique huileuse et les particules, de la taille des particules, de la tension de surface des espèces à séparer, de la température, de la vitesse de centrifugation. La durée de séparation (appelée temps de séjour) est donc adaptée au cas par cas par l'homme de l'art par des moyens conventionnels de mesure et contrôle.

Etape b) de réduction de la teneur en cendres, soufre, calcium, phosphore, sodium et éventuellement en métaux alcalins autres que le sodium

[0065] Au cours de cette étape b), on réduit la teneur en cendres, soufre, calcium, phosphore, sodium, et éventuellement en métaux alcalins autres que le sodium, de l'huile acide fournie à l'étape a) au moyen d'une ou plusieurs sous-étapes de filtration et/ou de précipitation.

[0066] Cette étape b) peut être mise en oeuvre par tous dispositifs appropriés, connus et disponibles dans le commerce.

[0067] La filtration peut ainsi être réalisée au moyen d'un filtre presse, ou d'un filtre cartouche, ou d'une membrane filtrante ou être une ultra filtration, une nano filtration ou encore une filtration par osmose inverse.

[0068] L'étape b) peut avantageusement comprendre au moins une étape de filtration effectuée à l'aide d'au moins un passage à travers un filtre à cellulose. Un tel filtre à cellulose peut permettre d'améliorer l'efficacité de la filtration en évitant le colmatage.

[0069] L'étape de précipitation peut avantageusement être réalisée dans des conditions efficaces pour précipiter les sulfates présents dans l'huile acide. Ces sulfates peuvent provenir de la saponification de l'huile et/ou de l'extraction à l'acide des acides gras.

[0070] Sans vouloir être lié par une théorie, la précipitation des sulfates semble associée à la précipitation du calcium, du phosphore, du sodium, et éventuellement des métaux alcalins autres que le sodium, ce qui pour a pour effet de diminuer la teneur en cendres du produit.

[0071] De manière générale, les conditions de réalisation de la précipitation seront déterminées par l'homme du métier par des moyens conventionnels en fonction des espèces à précipiter.

[0072] La précipitation des sulfates peut notamment être réalisée par ajout d'ions Ca^{2+} , par exemple sous forme de CaCl_2 (chlorure de calcium).

[0073] Le choix et le nombre de ces sous-étapes pourra être déterminé aisément par l'homme du métier en contrôlant la teneur en cendres, soufre, calcium, phosphore et sodium de la phase organique finale, constituant l'huile acide combustible selon l'invention.

[0074] Dans un mode de réalisation, l'étape b) peut comprendre au moins deux étapes de filtration successives avec des filtres de maillage de plus en plus faible. A titre d'exemple, les filtrations peuvent être effectuées au moyen d'un premier filtre de 20 à 30 μm et d'un deuxième filtre de 0,5 à 1,5 μm .

[0075] Dans un autre mode de réalisation, l'étape b) peut comprendre une étape filtration suivie d'une étape de précipitation, notamment des sulfates.

[0076] Eventuellement ces étapes de filtration et de précipitation peuvent être précédées ou suivies d'une ou plusieurs autres étapes de filtration, voire d'une ou plusieurs étapes de précipitation. Avantageusement, la dernière étape peut être une étape de filtration.

[0077] Le procédé peut comprendre une succession de filtrations au moyen de filtres de mailles décroissantes pour atteindre la cible finale, par exemple partir de 200 μm jusqu'à 25 μm . Avantageusement, la dernière étape de filtration est alors réalisée au moyen d'un filtre présentant un maillage de 0,5 à 1,5 μm .

[0078] Grâce à cette étape b), il est possible d'obtenir une huile acide constituant une huile acide combustible finale présentant très avantageusement des teneurs en :

- cendres inférieure ou égale à 0,1%, idéalement inférieure à 0,05% pds,
- soufre inférieure ou égale à 150 mg/kg, de préférence inférieure à 100 mg/kg,
- calcium inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure à 1 mg/kg,
- phosphore inférieure ou égale à 150 mg/kg,
- sodium inférieure ou égale à 10mg/kg, de préférence inférieure à 1mg/kg,

EP 3 112 444 A1

et éventuellement une teneur en métaux alcalins autres que le sodium inférieure ou égale à 1 mg/kg.

[0079] La teneur en cendres pourra être mesurée selon la norme NF EN ISO 6245.

[0080] La teneur en soufre pourra être mesurée selon la norme NF EN ISO 20846.

[0081] La teneur en calcium pourra être mesurée selon la norme NF T 60106.

[0082] La teneur en phosphore pourra être mesurée selon la norme NF T 60106.

[0083] La teneur en sodium pourra être mesurée selon la norme NF T 60106.

[0084] La teneur en métaux alcalins autres que le sodium pourra être mesurée selon la norme NF T 60106.

[0085] On notera que le procédé selon l'invention peut permettre d'obtenir des huiles dont les teneurs en cendres, soufre, calcium, phosphore, sodium et éventuellement en métaux alcalins autres que le sodium sont très inférieures aux seuils précités, voire nulles ou quasiment nulles et indétectables par les moyens de quantification usuels.

[0086] En outre, l'huile acide combustible finale présente avantageusement une teneur en eau inférieure ou égale à 1%, voire inférieure ou égale à 0,8%, en particulier de 0,1% à 0,7% en poids.

EXEMPLES

Exemple 1

[0087] Le tableau 1 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques typiques d'une huile acide et d'un fioul lourd TBTS (Très Basse Teneur en Soufre) (fioul lourd non additivé), ainsi que les spécifications imposées par la CSR 500 pour un fioul lourd. Ces spécifications sont établies par la Chambre Syndicale du Raffinage en France.

[0088] L'étape a) du procédé selon l'invention peut notamment fournir une huile acide présentant des caractéristiques telles que celles présentées dans le tableau 1. On notera qu'une huile acide typique respecte les spécifications CSR 500.

Tableau 1

	Huile acide	Fioul lourd TBTS	Spécifications CSR 500	Unité
Viscosité à 100°C NF EN ISO 3104	5 à 10		<40	cSt
Teneur en soufre NF EN ISO 20846	<0,01		<1	%pds
Point éclair NF EN ISO 2719	>200		>70	°C
Teneur en eau NF EN ISO 12937	<1		<0,6	%pds
Teneur en insolubles NFM 07-063	<0,05	<0,25		%pds

Exemple 2: essai pilote de combustion

[0089] Cet essai pilote est réalisé sur une huile décantée, mais n'ayant pas subi de centrifugation, ni de filtration/précipitation. Autrement dit, l'huile testée correspond à une huile acide présentant une teneur en eau inférieure ou égale à 3% pds.

Obtention de l'huile acide

[0090] Une pâte de neutralisation a subi le traitement suivant :

a1) injection de 1201 d'acide sulfurique à 97% dans un réacteur contenant 4000kg de pâte de neutralisation, où la température est de 80 à 90°C. Le temps de réaction est de 24 heures, sous contrôle en continu du pH afin de maintenir le pH à une valeur inférieure à 4,

a2) décantation de la phase aqueuse et de la phase organique formées au cours de l'étape a1) puis élimination de la phase aqueuse,

[0091] On obtient une huile acide (Echantillon A) qui n'a subi aucun traitement ultérieur tel qu'une centrifugation, une précipitation/ filtration.

[0092] Le tableau 2 présente les caractéristiques de cette huile acide (Echantillon A) en comparaison à celles d'un fioul lourd TBTS (Très Basse Teneur en Soufre) (Echantillon B, fioul lourd TBTS non additivé), et d'un combustible liquide selon l'invention (échantillon D).

[0093] Le combustible liquide selon l'invention (échantillon D) est préparé selon la méthodologie décrite dans l'exemple 4 à partir de pâtes de neutralisation obtenues essentiellement à partir d'huiles de colza, de soja et de tournesol.

EP 3 112 444 A1

Tableau 2 :

Echantillon	A	B	D	Unité
Masse volumique à 15°C NF EN ISO 3675	924,7	999,9	916	kg/m ³
Viscosité à 100°C NF EN ISO 3104	7,614	32,67	6	cSt
Point éclair NF EN ISO 2719	>200	96,5	>200	°C
PCI (*)	35,895	40,42	35,4	MJ/kg
Teneur en eau NF EN ISO 12937	2,6	0,05	0,73	%pds
Teneur en soufre NF EN ISO 20846	<0,1	0,68	0,005	%pds
Teneur en azote ATSM D 3228	0,11	0,49	0,02	%pds
Teneur en cendres NF EN ISO 6245	0,819	0,032	0,027	%pds
Teneur en sodium NF T 60106	4746	3	33	mg/kg
Teneur en calcium NF T 60106	129	4	3	mg/kg
Teneur en phosphore NF T 60106	248	1	26	mg/kg
Résidu Conradson NF EN ISO 10370, ASTM D 4530	0,82	16,41		%pds
Teneur en insolubles NFM 07-063	<0,01	0,43		%pds
(*) Mesure réalisée selon la méthode de l'Union Française des Industries Pétrolière (UFIP) et l'Association Technique Energie Environnement (ATEE).				

Essai de combustion

[0094] Chaque combustible (échantillons A, B et D) est brûlé séparément dans une chaudière à tubes de fumées de 1 MW, 1 brûleur à pulvérisation mécanique sans assistance. Les fumées sont analysées via des analyseurs placés dans les fumées de combustion (analyseurs placés dans les conduits d'évacuation).

[0095] Le tableau 3 ci-dessous rassemble les conditions de combustion de cet essai ainsi que les émissions mesurées.

Tableau 3

Echantillon	A	B	D	
Température de gavage	40	65	40	°C
Pression de gavage	2	2	2	bars
Température de pulvérisation	60	136	75	°C
Pression de pulvérisation	30	30	30	bars
Rendement de combustion	94,4	95,5	94,2	%
Emission CO NF EN 15058	0	6	0	mg/m ³ (n)
Emissions SO ₂ NF EN 14791	0	1511	7	mg/m ³ (n)
Emissions NO _x NF EN 14792	197	631	140	mg/m ³ (n)
Emissions poussières NF EN 13284-1	252	102	8	mg/m ³ (n)
m ³ (n) : mètres cubes normaux, mesurés à P=101.3kPa et T=273K)				

[0096] On notera que les rendements de combustion de l'échantillon A et du fioul lourd sont sensiblement équivalents, montrant que l'on peut substituer une huile acide à un fioul lourd dans une installation de combustion. En outre, la température de pulvérisation et la température de gavage sont inférieures pour l'huile acide, traitée (Echantillon D) ou non (Echantillon A), de sorte que la consommation énergétique totale de l'installation est réduite par rapport à la combustion d'un fioul lourd. La mise en oeuvre de l'huile acide est également plus simple.

En raison de la nature d'une huile acide, les émissions de NO_x et de SO₂ sont nulles ou très faibles. En revanche,

EP 3 112 444 A1

l'émission de poussières d'une huile acide est plus importante que pour un fioul lourd et ne permet pas de respecter les contraintes réglementaires relatives aux émissions des installations de combustion (Valeur Limite d'Exposition (VLE) aux poussières entre 20 et 50 mg/m³). Le combustible selon l'invention respecte ces contraintes, avec des émissions encore plus faibles de NO_x.

Exemple 3 : essai de combustion industriel

Analyse des combustibles

[0097] Les caractéristiques physico-chimiques des combustibles testés figurent dans le tableau 4.

[0098] Contrairement à l'essai pilote, le fioul lourd (Echantillon C) est un fioul lourd TBTS additivé avec un additif de combustion ayant pour effet de diminuer les émissions de poussières.

Tableau 4 :

Echantillon	A	C	D	
Masse volumique à 15°C NF EN ISO 3675	924,7	986	916	kg/m ³
Viscosité à 100°C NF EN ISO 3104	7,614	29,5	6	cSt
Point éclair NF EN ISO 2719	>200	124,5	>200	°C
PCI (*)	35,895	40,66	35,4	MJ/kg
Teneur en eau NF EN ISO 12937	2,6	0,1	0,73	%pds
Teneur en soufre NF EN ISO 20846	<0,1	0,9	0,005	%pds
Teneur en azote ATSM D 3228	0,11	0,43	0,02	%pds
Teneur en cendres NF EN ISO 6245	0,819	0,039	0,027	%pds
Teneur en sodium NFT 60106	4746	32	33	mg/kg
Teneur en calcium NFT 60106	129	9	3	mg/kg
Teneur en phosphore NFT 60106	248	1	26	mg/kg
(*) Mesure réalisée selon la méthode de l'Union Française des Industries Pétrolière (UFIP) et l'Association Technique Energie Environnement (ATEE).				

Essai de combustion industriel

[0099] Les échantillons A et C sont brûlés dans une chaudière à tubes d'eau de 39 MW, comprenant 3 brûleurs à pulvérisation mécanique et à assistance vapeur. L'échantillon D est brûlé dans une chaudière à tubes d'eau de 52 MW, comprenant 4 brûleurs à pulvérisation mécanique et à assistance air.

[0100] Les combustibles ont été brûlés entre d'autres combustibles : l'encrassement de la chaudière avant chacun des tests de combustion peut donc être différent.

[0101] Les conditions de combustion et les émissions mesurées sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5

Echantillon	A	C	D	
Pression combustible	2,3	2,3	12,1	bars
Pression fluide d'assistance	3,4	3,4	9,4	bars
Température de pulvérisation	78	130	45	°C
Rendement de combustion	86,8	89,8	89	%
Emission CO NF EN 15058	2,4	1,6	41	mg/m ³ (n)
Emissions SO ₂ NF EN 14791	50	1495	38	mg/m ³ (n)
Emissions NO _x NF EN 14792	247	648	188	mg/m ³ (n)

EP 3 112 444 A1

(suite)

Echantillon	A	C	D	
Emissions poussières NF EN 13284-1	423	45	21	mg/m ³ (n)
Cd (*)	0,0018	0,004	0,00064	mg/m ³ (n)
Hg -NF EN 13211	0,0018	0,0008	0,0002	mg/m ³ (n)
Tl (*)	0,0018	0,008	0	mg/m ³ (n)
Cd+Hg+Tl (*)	0,0053	0,014	0,00083	mg/m ³ (n)
As (*)	0,0028	0,16	0,0034	mg/m ³ (n)
As+Se+Te (*)	0,0063	0,033	0,00356	mg/m ³ (n)
Pb (*)	0,007	0,02	0,0137	mg/m ³ (n)
Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+ V+Zn (*)	0,999	2,1	0,632	mg/m ³ (n)
m ³ (n) : mètres cubes normaux, mesurés à P=101,3 kPa et T=273K (*)NF EN 14385				

[0102] Bien que les rendements ne soient pas directement comparables du fait d'un encrassement potentiellement différent de la chaudière avant la combustion des Echantillons A et C, on observe un rendement de combustion acceptable pour l'huile acide, pour une température d'injection très inférieure par rapport au fioul lourd.

On notera que le fioul lourd ne respecte pas la Valeur Limite d'Emission NOx : 450 mg/m³(n) imposée par la réglementation.

Les émissions de poussières de l'huile acide sont très importantes et ne respectent pas les limites des différentes législations. Notamment, les émissions de poussière sont très supérieures à la VLE de 50 mg/m³. Pour pouvoir brûler une huile acide de ce type, l'installation de combustion devrait être équipée d'un traitement de fumées, tel un électro filtre. Sans vouloir être lié par une théorie, il est supposé que les émissions de poussières sont dues aux teneurs élevées de l'huile acide en cendres, calcium, sodium, et éventuellement en phosphore.

La combustion de l'échantillon D selon l'invention montre l'obtention d'un bon rendement de combustion et une faible émission de poussières.

A noter que la combustion d'un fioul lourd additivé dans une chaudière telle que celle dans laquelle a été brûlé l'échantillon D nécessiterait l'utilisation d'un traitement des fumées afin de respecter les VLE.

Les spécifications VLE en vigueur en France en 2016 sont reprises dans les tableaux 6 et 7 ci-dessous. On constate que ces valeurs sont respectées lors de la combustion de l'échantillon D, sans aucun traitement des fumées produites.

[0103] Le tableau 6 rassemble les spécifications requises pour les combustibles liquides autres que le fioul domestique telles que figurant dans l'Arrêté du 26/08/13 modifiant l'arrêté du 25 juillet 1997 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 2910 (Combustion).

Le tableau 7 rassemble les spécifications requises pour les combustibles liquides autres que le fioul domestique telles que figurant dans l'Arrêté du 26/08/13 relatif aux installations de combustion d'une puissance supérieure ou égale à 20 MW soumises à autorisation au titre de la rubrique 2910 et de la rubrique 2931.

Tableau 6

Puissance de l'installation	P < 10 MW	P ≥ 10 MW
Oxydes de soufre en équivalent SO ₂ (mg/Nm ³)	1700	
Oxydes d'azote en équivalent NO ₂ (mg/Nm ³)	550	450
Poussières (mg/Nm ³)	50	

Tableau 7

Puissance de l'installation	P < 50 MW	50 ≤ P < 100 MW
SO ₂ (mg/Nm ³)	1700	350
NO _x (mg/Nm ³)	450(*)	400
Poussières (mg/Nm ³)	50	30
(*) Chaudières à tubes d'eau		

Exemple 4 : caractéristiques de combustibles liquides obtenus selon le procédé selon l'invention.

Obtention du combustible liquide

[0104] Une pâte de neutralisation a subi le traitement suivant :

- a1) injection de 1201 d'acide sulfurique à 97% dans un réacteur contenant 4000kg de pâte de neutralisation, où la température est de 80 à 90°C. Le temps de réaction, sous agitation pour assurer un mélange homogène, est de 24 heures, sous contrôle en continu du pH afin de maintenir le pH à une valeur inférieure à 4,
- a2) décantation de la phase aqueuse et de la phase organique formées au cours de l'étape a1) puis élimination de la phase aqueuse,
- a3) centrifugation à 5000 tr.min⁻¹ durant 5 minutes au moyen d'un appareil de centrifugation Alpha Laval®, puis élimination de la phase aqueuse,
- b) première filtration sur un filtre papier à 25 µm suivie d'une seconde filtration sur filtre cellulose à 0,9 µm, les deux filtrations étant effectuées en série avec une vitesse d'une tonne/heure.

[0105] Les caractéristiques des combustibles ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau 8. L'échantillon D est préparé à partir de pâtes de neutralisation obtenues essentiellement à partir d'huiles de colza, de soja et de tournesol, l'échantillon E est préparé à partir de pâte de neutralisation obtenue essentiellement à partir d'huile de colza.

Tableau 8

	Norme	D	E	Unité
Masse volumique à 15°C	NF EN ISO 3675	916	918,2	kg/m ³
Viscosité à 50°C	NF EN ISO 3104	19,05	21,09	cSt
Point éclair	NF EN ISO 2719	>200	>200	°C
PCI (*)		35,4	36,655	MJ/kg
Teneur en eau	NF EN ISO 12937	0,73	0,7	%pds
Teneur en soufre	NF EN ISO 20846	0,005	0,008	%pds
Teneur en azote	ATSM D 3228	0,02	0,05	%pds
Teneur en cendres	NF EN ISO 6245	0,027	0,037	%pds
Teneur en sodium	NFT 60106	33	<1	mg/kg
Teneur en calcium	NFT 60106	3	1	mg/kg
Teneur phosphore	NFT 60106	26	129	mg/kg
(*) Mesure réalisée selon la méthode de l'Union Française des Industries Pétrolière (UFIP) et l'Association Technique Energie Environnement (ATEE).				

Caractéristiques physico-chimiques du combustible liquide

[0106] Le tableau 9 permet de visualiser l'évolution des caractéristiques influant sur les émissions de poussières au cours du procédé de fabrication du combustible tel que décrit dans la présente invention.

[0107] Le tableau 9 rassemble les caractéristiques physico-chimiques d'une huile acide stockée dans une cuve (Echantillon N°1). Cette huile acide correspond à une huile acide présentant une teneur en eau supérieure à 1%pds.

[0108] L'huile acide stockée dans la cuve subit ensuite un brassage et une étape de centrifugation (5000 tr/min dans un appareil Alpha Laval®) jusqu'à obtenir l'échantillon N°2. L'échantillon N°2 correspond ainsi à une huile acide telle que fournie à l'étape a) du procédé selon la présente invention, avec une teneur en eau inférieure à 1%pds. L'échantillon N°3 résulte de la filtration de l'échantillon N°2 à travers un filtre de 25 microns puis un filtre de 0,9 micron. L'échantillon N°3 correspond à une huile acide combustible telle qu'obtenue à l'étape b) du procédé selon la présente invention.

[0109] Au vu de ces caractéristiques, on note que la centrifugation permet de réduire de manière notable la teneur en cendres et la teneur en sodium (voir Echantillon N°2). On note également une diminution de la teneur en eau ainsi que de la teneur en calcium et phosphore. Cette étape de centrifugation peut ainsi être utilisée pour réduire la teneur en eau mais également pour diminuer la teneur en cendres dans la mesure où la centrifugation semble également permettre de réduire la teneur en phospholipides, qui sont à l'origine du phosphore, et la teneur en métaux (voir tableau 9).

[0110] Chacune des filtrations ultérieures permet d'abaisser encore ces teneurs (voir Echantillon N°3).

[0111] On note également que chacun des échantillons N°2 et N°3 présente des teneurs en eau, cendres, calcium, phosphore et sodium inférieures à celles de l'échantillon A et des teneurs en eau, cendres, calcium et sodium du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon C de l'exemple 3. On peut donc s'attendre à ce que la combustion de ces échantillons réponde aux exigences en matière d'émissions, notamment de poussières.

[0112] Le procédé selon l'invention permet ainsi de produire une huile acide combustible présentant une teneur en eau et en cendres réduite.

Tableau 9

analyse	norme	unité	Echantillon N°1 huile acide issue du cassage des PDN	Echantillon N°2 = Echantillon N°1 + centrifugation	Echantillon N°3 = Echantillon N°2+ filtrations (25 et 0,9 µm)
Teneur en eau	NFENISO 12937	mg/kg	11 112	7694	7035
Teneur en cendres	NFENISO 6245	% masse	0,129	0,076	0,037
Teneur en Soufre	NFENISO 20846	mg/kg	90	82	80
Calcium	NFT 60106	mg/kg	16	3	1
Phosphore	NFT 60106	mg/kg	188	157	129
Sodium	NFT 60106	mg/kg	24	9	<1

Revendications

1. Procédé de préparation d'un combustible issu de la biomasse comprenant :

a) une étape de fourniture d'une huile acide issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale, l'huile acide ayant une teneur en eau inférieure ou égale à 1 %pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds, cette étape a) comprenant :

a1) une étape d'extraction des acides gras présents dans une pâte de neutralisation issue du raffinage, notamment de la saponification, d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une

EP 3 112 444 A1

huile animale, cette étape d'extraction étant réalisée en milieu acide dans des conditions efficaces pour former une phase aqueuse et une phase organique comprenant lesdits acides gras,
a2) une étape de séparation au cours de laquelle on sépare ladite phase organique précédemment formée et on la récupère,

la phase organique récupérée à l'étape a2) constituant une huile acide ayant une teneur en eau inférieure ou égale à 3 %pds,

b) une étape de réduction de la teneur en cendres, soufre, phosphore, calcium et sodium de l'huile acide obtenue à l'étape a), cette étape de réduction comprenant une ou plusieurs sous étapes choisie(s) parmi une filtration et une précipitation, réalisée(s) dans des conditions efficaces pour obtenir une huile acide combustible comprenant une teneur en

- cendres inférieure ou égale à 0,1%, idéalement inférieure à 0,05%pds,
- soufre inférieure ou égale à 150 mg/kg, de préférence inférieure à 100 mg/kg,
- calcium inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure à 1 mg/kg,
- phosphore inférieure ou égale à 150 mg/kg,
- sodium inférieure ou égale à 10mg/kg, de préférence inférieure à 1mg/kg.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'huile acide combustible obtenue à l'étape b) comprend en outre une teneur en métaux alcalins autres que le sodium inférieure ou égale à 1 mg/kg.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape a) comprend la fourniture d'une huile acide issue du raffinage d'une ou plusieurs huiles choisie(s) parmi une huile végétale et/ou une huile animale ayant une teneur en eau supérieure à 1%pds et inférieure ou égale à 3 %pds, suivie d'une étape de centrifugation permettant d'obtenir une teneur en eau inférieure ou égale à 1 %pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape b) comprend au moins deux étapes de filtration successives avec des filtres de maillage de plus en plus faible.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape b) comprend une étape filtration suivie d'une étape de précipitation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape b) comprend au moins une étape de filtration effectuée à l'aide d'au moins un passage à travers un filtre à cellulose.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape b) comprend au moins une étape de précipitation réalisée dans des conditions efficaces pour précipiter des sulfates présents dans l'huile acide obtenue à l'étape a).

8. Huile acide combustible, issue de l'acidification d'une pâte de neutralisation obtenue par un procédé de raffinage, notamment par saponification, d'une huile végétale et/ou animale, ladite huile acide combustible étant susceptible d'être obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant une teneur en :

- cendres inférieure ou égale à 0,1%, idéalement inférieure à 0,05%pds,
- soufre inférieure ou égale à 150 mg/kg, de préférence inférieure à 100 mg/kg,
- calcium inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure à 1 mg/kg,
- phosphore inférieure ou égale à 150 mg/kg,
- sodium inférieure ou égale à 10mg/kg, de préférence inférieure à 1mg/kg.

9. Huile acide combustible selon la revendication 8, présentant une teneur en métaux alcalins autres que le sodium inférieure ou égale à 1 mg/kg.

10. Huile acide combustible selon la revendication 8 ou 9, présentant un point éclair supérieur ou égal à 200°C.

11. Huile acide combustible selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, comprenant une teneur en eau inférieure ou égale à 1%pds, voire inférieure ou égale à 0,8% pds, en particulier de 0,1% à 0,7% en pds.

- 12.** Procédé de combustion d'un combustible dans une installation de combustion, dans laquelle on brûle un combustible constitué par un combustible directement obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou une huile acide combustible selon l'une quelconque des revendications 8 à 11.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 17 7219

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	CA 2 541 327 A1 (DALLAS GROUP AMERICA INC [US]) 28 avril 2005 (2005-04-28) * page 22, alinéa 3 - page 24, alinéa 2; revendications; tableaux 16,17 * * page 1, alinéa 4 * * page 6, alinéa 2 *	1-12	INV. C10L1/02 C12P7/64
X	US 2011/203168 A1 (FRANKLIN SCOTT [US] ET AL) 25 août 2011 (2011-08-25) * alinéas [0252], [0255] - [0270], [0308]; exemple 14; tableau 19 *	1-12	
X	US 2013/216688 A1 (BRUINSMA KEITH [US] ET AL) 22 août 2013 (2013-08-22) * revendications 1-47; figures 1,4 * * alinéas [0052] - [0054]; exemples 1-6 *	1,8,12	
X	US 8 545 703 B1 (SHAH GAURAV [US] ET AL) 1 octobre 2013 (2013-10-01) * abrégé; revendications; tableau A *	8-11	
A	CN 1 958 751 A (LU XINUO [CN]) 9 mai 2007 (2007-05-09) * abrégé; revendications *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10L C12P
A	RU 2004 119053 A (MEL NIKOV SERGEJ FEDOROVICH) 10 janvier 2006 (2006-01-10) * abrégé *	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 9 novembre 2016	Examineur Bertin, Séverine
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)

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

EP 16 17 7219

5 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.

09-11-2016

	Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
10	CA 2541327	A1	28-04-2005	AT 450592 T	15-12-2009
				AU 2004282511 A1	28-04-2005
				BR PI0415072 A	28-11-2006
15				CA 2541327 A1	28-04-2005
				CN 1863892 A	15-11-2006
				EP 1670882 A2	21-06-2006
				ES 2337692 T3	28-04-2010
				MY 146032 A	15-06-2012
20				US 2005081436 A1	21-04-2005
				WO 2005037969 A2	28-04-2005
				ZA 200602841 B	27-06-2007

	US 2011203168	A1	25-08-2011	AU 2009319721 A1	03-06-2010
25				AU 2009319722 A1	03-06-2010
				CA 2745040 A1	03-06-2010
				CA 2745129 A1	03-06-2010
				CN 102300996 A	28-12-2011
				CN 102712858 A	03-10-2012
30				CO 6400153 A2	15-03-2012
				CO 6400156 A2	15-03-2012
				EP 2370554 A2	05-10-2011
				EP 2370555 A2	05-10-2011
				EP 3098321 A2	30-11-2016
				ES 2583639 T3	21-09-2016
35				IL 213157 A	31-05-2015
				JP 5859311 B2	10-02-2016
				JP 2012510275 A	10-05-2012
				JP 2012513743 A	21-06-2012
				JP 2015033388 A	19-02-2015
				JP 2015216928 A	07-12-2015
40				KR 20110091567 A	11-08-2011
				KR 20110096555 A	30-08-2011
				SG 171428 A1	28-07-2011
				SG 171430 A1	28-07-2011
				US 2010151112 A1	17-06-2010
45				US 2010151535 A1	17-06-2010
				US 2010151538 A1	17-06-2010
				US 2010151539 A1	17-06-2010
				US 2010151567 A1	17-06-2010
				US 2011165634 A1	07-07-2011
50				US 2011203168 A1	25-08-2011
				US 2011250658 A1	13-10-2011
				US 2012277453 A1	01-11-2012
				US 2012283460 A1	08-11-2012
				US 2013078709 A1	28-03-2013
55				US 2013089916 A1	11-04-2013

EPO 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 16 17 7219

5 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.

09-11-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2013165677 A1	27-06-2013
		US 2013273621 A1	17-10-2013
		US 2014249342 A1	04-09-2014
		US 2014256024 A1	11-09-2014
		US 2015218604 A1	06-08-2015
		WO 2010063031 A2	03-06-2010
		WO 2010063032 A2	03-06-2010
		ZA 201103797 B	27-02-2013
		ZA 201103800 B	25-07-2012

US 2013216688 A1	22-08-2013	US 2013216688 A1	22-08-2013
		US 2016002567 A1	07-01-2016

US 8545703 B1	01-10-2013	AUCUN	

CN 1958751 A	09-05-2007	AUCUN	

RU 2004119053 A	10-01-2006	AUCUN	

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2013098524 A [0008]
- WO 2014102492 A [0008]
- US 20110203168 A1 [0010]
- CA 2541327 A1 [0011]