(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 141 186***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 10842**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 L 1/238*** *(2022.01), C 10 L 10/04, C 08 G 8/28*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.10.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 26.04.24 Bulletin 24/17.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *TotalEnergies OneTech SAS* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** TORT FREDERIC et HEYBERGER Barbara.

(73) **Titulaire(s) :** TotalEnergies OneTech SAS.

(74) **Mandataire(s) :** Casalonga.

(54) Composition de carburant marin à basse teneur en soufre.

(57) La présente invention a pour objet une composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, et qui comprend au moins une base constituée d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut et au moins 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylpolyamine ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une telle résine alkylphénol-aldéhyde modifiée comme additif dans une composition de carburant marin liquide à basse teneur en soufre, notamment afin de prévenir les phénomènes de sédimentation.

FR 3 141 186 - A1

Description

Titre de l'invention : Composition de carburant marin à basse teneur en soufre

[0001] La présente invention a pour objet une composition de carburant destinée aux bateaux et notamment aux navires, qui présente une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,50% en masse et contient un additif particulier assurant sa stabilité au stockage.

[0002] La présente invention a également pour objet l'utilisation de cet additif dans un carburant marin.

[0003] Le transport maritime représente environ 80% du transport mondial de marchandises. Le carburant traditionnellement utilisé par les navires de transport est un fioul lourd contenant des bases pétrolières constituées de résidus de distillation et/ou de résidus de craquage thermique et/ou catalytique, généralement considérées comme des résidus ultimes des raffineries. Jusqu'en 2020, les carburants marins pouvaient contenir des teneurs substantielles en soufre, pouvant aller jusqu'à 3,5% en masse. Toutefois, la combustion de tels fiouls provoque des émissions d'oxydes de soufre potentiellement nocives pour l'environnement et pour la santé.

[0004] C'est pourquoi l'Organisation Maritime Internationale (OMI, ou IMO en anglais) s'est engagée dans une démarche de réduction drastique de la teneur en soufre des carburants utilisés dans les navires. La règlementation IMO 2020, entrée en vigueur le 1er janvier 2020, a limité à une teneur maximale de 0,50% en masse la teneur en soufre des carburants marins.

[0005] En conséquence, les bases pétrolières servant à la formulation de fiouls lourds doivent désormais subir des hydrotraitements (hydrocraquage, hydrodésulfuration) visant à en abaisser la teneur en soufre ou être issues de pétroles bruts présentant des bases teneur en soufre, de manière à ce que le mélange final ait une teneur en soufre inférieure à 0,50% en masse.

[0006] Par ailleurs, les carburants embarqués dans les réservoirs des navires y sont généralement stockés pendant des durées importantes, de plusieurs mois, avant d'être consommés. Ils doivent donc présenter une excellente stabilité au stockage à température ambiante (25°C).

[0007] Pour garantir l'alimentation continue en carburant du moteur principal, le carburant est généralement pompé dans un réservoir tampon (ou cuve de décantation). Puis celui-ci est centrifugé à une température voisine de 98°C afin de réduire la teneur en eau et en sédiments pour alimenter en continu la cuve journalière. Cette cuve doit garantir l'alimentation des moteurs pendant une durée de 24 heures. Dans cette cuve, le

carburant se trouve à une température généralement comprise entre 75 et 98°C. Ainsi, les carburants marins doivent également présenter une bonne stabilité au stockage à des températures élevées, pouvant aller de 70 à 100°C, pendant au moins 24h.

[0008] Toutefois, les carburants marins à base de fiouls lourds à basse teneur en soufre contenant des résidus de distillation se sont avérés poser des problèmes importants de stabilité au stockage que ne posaient pas les carburants traditionnels. Lorsqu'ils sont stockés plusieurs mois dans les réservoirs des navires, ils donnent lieu à des phénomènes de formation et de précipitation accélérées de sédiments. Dans le réservoir journalier, les températures élevées accélèrent encore ce phénomène, et l'on y constate également des phénomènes de sédimentation malgré la courte durée du séjour du carburant dans ce réservoir.

[0009] Les sédiments qui se forment dans les carburants marins à base de fiouls lourds à basse teneur en soufre sont formés d'hydrocarbures à très haut poids moléculaires et à très faible teneur en hydrogène. Ils sont typiquement constitués de composés poly-aromatiques, qui correspondent à des asphaltènes particuliers, différents des asphaltènes naturellement présents dans les huiles brutes et les résidus de distillation non hydrotraités. En effet, les hydrotraitements et / ou les craquages poussés subis par les résidus de distillation pour en abaisser fortement les teneurs en soufre transforment également les asphaltènes, en éliminant les substituants des noyaux aromatiques ce qui conduit à la formation de composés beaucoup moins solubles dans le milieu pétrolier et qui précipitent sous forme de sédiments. Ce problème est particulièrement important dans le cas des carburants comprenant des bases constituées de résidus viscoréduits, qui sont des résidus issus de la distillation poussée des pétroles bruts et qui ont en outre subi au moins un craquage thermique afin d'en abaisser la viscosité.

[0010] Ces formations de sédiments posent plusieurs problèmes. Les sédiments se déposent et s'accumulent dans les réservoirs du navire, diminuant d'autant le volume disponible pour stocker le carburant. Ils augmentent les volumes de « boues » qui doivent être éliminées par les centrifugeuses en amont du moteur et engendrent des problèmes de colmatage des filtres et de bouchage des injecteurs dans le circuit de distribution du carburant.

[0011] La demande EP 3 835 392 propose, pour améliorer la stabilité au stockage des compositions de carburant marin dont la teneur en soufre est inférieure à 0,50% en masse, d'utiliser une combinaison d'additifs constituée de :

(A) un acide ou anhydride carboxylique substitué par un groupement poly-alcényle, et

(B) un détergent métallique choisi parmi les sels métalliques d'hydroxybenzoates substitués ou de sulfonates substitués, leurs mélanges et leurs complexes,

avec un rapport en masse des quantités respectives de (A) et de (B) compris dans la

gamme allant de 20 :1 à 1 :20.

[0012] On connait par ailleurs l'utilisation de résines alkylphénol-aldéhydes modifiées pour améliorer la stabilité de compositions de carburants ou de combustibles, comme décrit dans la demande de brevet WO 2014/173844. Les objectifs poursuivis dans ce document sont d'améliorer la stabilité chimique de la composition (plus précisément sa stabilité à l'oxydation, qui est problématique notamment pour les carburants contenant des teneurs substantielles d'huiles végétales, animales et/ou leurs esters) ainsi que sa stabilité au stockage à basse température (c'est-à-dire prévenir les précipitations de cires et paraffines qui se produisent lorsque la composition est stockée à des températures inférieures à zéro degrés).

[0013] La demande de brevet WO 2016/162392 décrit également l'utilisation de résines alkylphénol-aldéhydes modifiées comme additif dispersant des asphaltènes dans une huile brute (c'est-à-dire un pétrole brut) ou dans un produit dérivé d'une huile brute choisi parmi les liants bitumineux, les enrobés bitumineux et les asphaltes.

[0014] Ces documents ne traitent pas du problème de la stabilité physique au stockage, tant à température ambiante et sur des durées longues, qu'à température élevée, des carburants marins à basse teneur en soufre à base de résidus viscoréduits. Ils ne comportent pas d'enseignement relatif au contrôle du phénomène particulier de sédimentation qui se pose dans ce type de carburants spécifiques.

[0015] Poursuivant ses recherches dans la mise au point de formulations de carburants marins à basse teneur en soufre, la Demanderesse a découvert que l'incorporation d'un additif particulier constitué d'une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée telle que définie ci-après permettait de résoudre les problèmes exposés ci-avant.

[0016] La présente invention a donc pour objet une composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, et qui comprend :

(1) au moins une base constituée d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut, et

(2) au moins 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :

• d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec

• au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

[0017] La présence de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée permet de contrôler de manière efficace les dépôts de sédiments dans les carburants marins à basse teneur en soufre contenant des résidus viscoréduits. Les carburants selon l'invention présentent ainsi une stabilité physique au stockage de plusieurs mois à température ambiante, et d'au moins deux jours à température élevée (c'est-à-dire à une température comprise entre 70°C et 100°C).

[0018] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée telle que définie ci-avant comme additif dans un carburant marin liquide, dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse.

[0019] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0020] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions : « compris entre… et…», « compris dans la gamme allant de … à… », et « allant de … à … ».

[0021] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

[0022] Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé en C_N un composé contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

[0023] <u>La résine (2)</u>

La ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) employées dans la présente invention est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec

- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et
- au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine.

Ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde est elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :

• d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec

• au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

[0024] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec

- au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et
- au moins un composé hydrocarboné ayant de 4 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être

obtenue par condensation :

• d'au moins un mono-alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec

• au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0025] La résine de condensation alkylphénol-aldéhyde peut être choisie parmi toute résine de ce type déjà connue et notamment, celles décrites dans les documents EP857776 et EP1584673.

[0026] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée selon l'invention est avantageusement susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para. On utilise, de préférence, le para-nonylphénol.

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, le nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine nonylphénol-aldéhyde est compris entre 6 et 25, de préférence compris entre 8 et 17, et encore plus préférentiellement compris entre 9 et 16.

[0028] Le nombre de noyaux phénoliques peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou chromatographie à perméation de gel (GPC).

[0029] Avantageusement, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est obtenue à partir du même aldéhyde ou de la même cétone que ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde.

[0030] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou d'au moins une cétone choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone. De préférence, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde, de préférence d'au moins le formaldéhyde (également dénommé méthanal).

[0031] Selon un mode de réalisation particulier, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements choisis parmi les groupements amine primaire et amine secondaire. En particulier, l'alkylpolyamine est avantageusement choisie parmi les polyamines primaires et/ou secondaires substituées par, respectivement, un ou deux groupements alkyles comprenant, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.

[0032] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, et de préférence au moins trois groupements amine.

[0033] Selon un mode de réalisation préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

[0034] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, de préférence au moins trois groupements amine, et comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

[0035] Les alkylpolyamines commerciales ne sont en général pas des composés purs mais des mélanges. Parmi les alkylpolyamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les alkylpolyamines à chaîne grasse commercialisées sous les dénominations Trinoram®, Duomeen®, Dinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® et Cemulcat®.

[0036] On peut citer à titre d'exemple préféré, la Trinoram®S qui est une dipropylènetriamine de suif, connue également sous la dénomination N-(Tallowalkyl)dipropylènetriamine (CAS 61791-57-9).

[0037] De préférence, la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est comprise dans la gamme allant de 100 à 4000 ppm en masse, de préférence de 200 à 3000 ppm en masse, plus préférentiellement de 300 à 2000 ppm en masse, mieux de 350 à 1500 ppm en masse, et mieux encore de 700 à 1200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0038] La base (1)

La composition de carburant marin comprend une ou plusieurs bases (1) constituée(s) d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut.

[0039] De manière bien connue en soi, la distillation du pétrole brut est un procédé de raffinage qui consiste à en séparer les différentes fractions, dans une colonne de distillation industrielle (ou tour de distillation) dont chaque niveau fonctionne à une température correspondant à une gamme de températures d'ébullition d'hydrocarbures spécifiques.

[0040] Ainsi, chaque niveau de la tour de distillation permet de récupérer un produit spécifique : les hydrocarbures légers (tels que le butane, le propane, les essences légères et naphtas) sont recueillis dans la partie supérieure de la tour, les hydrocarbures intermédiaires (essences lourdes, kérosènes et gazoles) sont récupérés en soutirage latéral, et les hydrocarbures les plus lourds sont recueillis dans le fond de la tour de distillation.

[0041] Ces produits hydrocarbonés lourds, recueillis en fond d'une colonne de distillation, sont désignés par l'homme du métier par le terme de résidu.

[0042] On distingue les résidus atmosphériques, issus d'une colonne de distillation fonctionnant à pression atmosphérique, et les résidus sous vide, issus d'une colonne de distillation fonctionnant sous une pression inférieure à la pression atmosphérique (la distillation sous vide permettant d'abaisser les températures d'ébullition des différents

constituants du mélange à distiller, ce qui permet ainsi de réduire les risques de dégradation thermique des hydrocarbures).

[0043] La ou les bases (1) employées dans la composition selon l'invention sont constituée(s) de résidus viscoréduits, c'est-à-dire de résidus qui ont subi au moins un traitement de craquage thermique (viscoréduction).

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, la base (1) est constituée d'un résidu de distillation sous vide viscoréduit.

[0045] La composition selon l'invention peut contenir un mélange de bases (1), c'est-à-dire un mélange de différents résidus viscoréduits provenant par exemple de la distillation de pétroles bruts différents.

[0046] La base (1) présente avantageusement une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,70% en masse, par rapport à la masse totale de ladite base. De préférence, sa teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,60% en masse, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,50% en masse par rapport à la masse totale de ladite base. De manière connue en soi, la teneur en soufre de la base (1) peut être déterminée par la méthode décrite dans la norme ASTM D2622-21.

[0047] La composition de carburant selon l'invention contient typiquement une quantité totale au moins 50% en masse, par rapport à sa masse totale, de base(s) (1) constituée(s) de résidu viscoréduit. Cette teneur est de préférence d'au moins 60% en masse, plus préférentiellement au moins 70% en masse.

[0048] La composition de carburant

Par liquide, on entend que la composition selon l'invention est sous forme liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique ($1{,}013.10^5$ Pa).

[0049] La composition de carburant marin selon l'invention présente une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de ladite composition.

[0050] De préférence, sa teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,40% en masse, et mieux encore inférieure ou égale à 0,30% en masse, par rapport à la masse totale de ladite composition. De manière connue en soi, la teneur en soufre de la base (1) peut être déterminée par la méthode décrite dans la norme ASTM D2622-21.

[0051] La composition selon l'invention est avantageusement conforme aux spécifications de la norme ISO 8217 :2017, relative aux combustibles de classe F pour la marine.

[0052] La composition selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs bases additionnelles, différentes de la ou des bases (1) constituée(s) de résidu(s) viscoréduit(s).

[0053] Elle peut par exemple comprendre une ou plusieurs bases additionnelles constituées d'un résidu de distillation atmosphérique et/ou d'un résidu de distillation sous vide.

Ces bases peuvent avoir subi un ou plusieurs hydrotraitements tels qu'un hydrocraquage, une hydrodésulfuration.

[0054] Elle peut également comprendre en outre un ou plusieurs fluxants, c'est-à-dire une ou plusieurs bases de viscosité substantiellement inférieure à celle des résidus. On peut citer par exemple des coupes de distillation du pétrole, du type des gazole, des distillats moyens, des fuels légers. Ces bases ont généralement subi un ou plusieurs hydrotraitements, tels que notamment une hydrodésulfuration.

[0055] Ces bases additionnelles, lorsqu'elles sont présentes, représentent une teneur moins importante que la ou les bases (1). Typiquement, leur teneur est inférieure à 50% en masse, de préférence inférieure ou égale à 40% en masse, mieux inférieure ou égale à 30% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0056] La composition selon l'invention est également conforme aux spécifications de la règlementation IMO 2020.

[0057] En plus de la ou des résines décrites ci-avant, la composition de carburant peut contenir un ou plusieurs additifs additionnels, différents desdites résines (2) décrites ci-avant.

[0058] Ces additifs additionnels peuvent être choisis parmi tous les additifs convenant à ce type de combustible, comme prévu dans la norme ISO 8217 :2017, chapitre 5. Ces additifs peuvent être choisis, de manière non limitative, parmi les additifs détergents, les agents désémulsifiants, les agents inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid, les agents modificateurs de viscosité, les additifs lubrifiants, les agents améliorant la combustion.

[0059] Parmi les additifs additionnels, on peut citer particulièrement :

a) les additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines; les imidazolines; et les sels d'ammonium quaternaire dérivés des composés sus-cités,

b) les additifs de lubrifiance ou agent anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques ;

c) les additifs modificateurs de la cristallisation, les additifs inhibiteurs de dépôts de paraffines, les additifs abaisseurs du point d'écoulement ; les modificateurs de la rhéologie à basse température tels que les copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA) et/ou éthylène/vinyl propionate (EVP), les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ versatate de vinyle (EA/AA/EOVA) ; les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ acrylate d'alkyle ; les copolymères EVA modifiés par greffage ; les polyacrylates ; les terpolymères acrylates/acétate de vinyle/anhydride maléique ; les copolymères

anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate et d'une alkylamines ou polyalkylamine ayant une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone ; les copolymères d'alpha-oléfine/anhydride maléique amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère d'alpha-oléfine/anhydride maléique et d'une alkylamine ou polyalkylamine, l'alpha-oléfine pouvant être choisi parmi les alpha-oléfine en C10-C50, de préférence, en C16-C20 et l'alkylamine ou la polyalkylamine ayant, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. A titre d'exemples de terpolymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP01692196, WO2009106743,WO2009106744, US4758365 et US4178951.

[0060] Les compositions selon l'invention sont destinées à alimenter des moteurs de navires de transport quels qu'ils soient, qu'il s'agisse par exemple de navires destinés au transport de personnes, au transport de marchandises, au transport de liquides en vrac tels que les navires citernes (en anglais « tankers ») utilisés pour transporter du pétrole, du gaz, des produits chimiques ou liquides destinés à l'alimentation humaine ou animale, ou tout autre liquide.

[0061] Les utilisations

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (2) telle que définie ci-avant comme additif dans une composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0062] La résine est avantageusement utilisée à une teneur d'au moins 100 ppm en masse, de préférence comprise dans la gamme allant de 100 à 4000 ppm en masse, de préférence de 200 à 3000 ppm en masse, plus préférentiellement de 300 à 2000 ppm en masse, mieux de 350 à 1500 ppm en masse, et mieux encore de 700 à 1200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0063] De préférence, ladite composition de carburant marin est telle que décrite ci-avant, et notamment est une composition connue de l'homme du métier sous l'appellation VLSFO (de l'anglais « Very Low Sulfur Fuel Oil », qui désigne un fioul à très basse teneur en soufre).

[0064] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition de carburant marin comprend au moins une base (1) constituée d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut, telle que décrite ci-avant.

[0065] Selon un mode de réalisation préféré, l'utilisation selon l'invention améliore la stabilité au stockage de la composition de carburant marin, en particulier sa stabilité au stockage à température ambiante (25°C) et/ou sa stabilité au stockage à température élevée, supérieure ou égale à 70°C, de préférence supérieure ou égale à 80°C. De

préférence, l'utilisation selon l'invention améliore la stabilité au stockage de la composition de carburant marin à la fois à température ambiante (25°C) et à température élevée.

[0066] Selon un mode de réalisation également préféré, l'utilisation selon l'invention réduit les dépôts de sédiments dans la composition. En particulier, l'utilisation selon l'invention maintient la quantité de sédiments de la composition de carburant marin, et notamment la quantité de sédiments potentiels dénommés TSP, mesurée conformément à la norme ISO 10307-2A :2009, en dessous de 0,10% en masse.

[0067] La méthode

L'invention a enfin pour objet une méthode de réduction des dépôts de sédiments dans une composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, consistant à ajouter à ladite composition une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (2) telle que définie ci-avant.

[0068] Les exemples ci-après visent uniquement à illustrer l'invention, et ne sauraient être interprétés comme en limitant la portée.

EXEMPLES

[0069] Exemple 1: Synthèse d'une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée

[0070] Étape 1: Dans une première étape, une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde a été préparée par condensation de para-nonylphénol et de formaldéhyde (par exemple selon le mode opératoire décrit dans EP857776). Cette résine présente une viscosité à 50°C comprise entre 1800 et 4800 mPa.s (viscosité mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} sur la résine diluée avec 30% en masse de solvant aromatique (Solvesso 150 ®)).

[0071] Etape 2: Dans une seconde étape, la résine alkylphénol-aldéhyde issue de la première étape a été modifiée par réaction de Mannich par ajout de 2 équivalents molaires de formaldéhyde et 2 équivalents molaires de dipropylènetriamine de suif, connue sous la dénomination N-(Tallowalkyl)dipropylènetriamine et commercialisée par exemple sous la dénomination Trinoram S®, par rapport à la résine alkylphénol- aldéhyde issue de la première étape.

[0072] Les caractéristiques de la résine obtenue à l'issue de l'étape 2 sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous :

[0073] [Tableaux1]

Alkylpolyamine utilisée	Matière sèche (1g/ 30 mn/ 200°C)	Viscosité (mPa.s) (*)	N_{Phe} (**)
Trinoram S®	70,10%	4855	14,1

[0074] (*) Viscosité à 50°C : mesurée sur une résine diluée avec 30% massique de solvant

Solvesso 150®, vitesse de cisaillement 10 s^{-1}, à l'aide d'un rhéomètre Haake RheoWin®.

(**) Evaluation du nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine ou N_{Phe} : mesuré par résonnance magnétique nucléaire du proton.

[0075] Exemple 2: Test de stabilité au stockage sur une composition de carburant marin de type VLSFO

[0076] Les essais ont été réalisés sur une composition de carburant marin de type VLSFO (de l'anglais « Very Low Sulfur Fuel Oil »), constituée à 70% en masse de résidu visco-réduit, auquel ont été ajoutées des bases dites fluxantes constituées d'une coupe de type gazole lourd et d'un distillat moyen. Cette composition de référence dénommée C0 présente les caractéristiques suivantes :

-Teneur en soufre (ASTM D2622) : 0,492 % en masse ;

- Densité à 15°C (ISO 12185) = 953,5 kg/m^3 ;

- Viscosité à 50°C (ISO 3104) : < 500 mm^2/s ;

- Teneur en asphaltènes : 5.1% en masse.

[0077] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée décrite dans l'exemple 1 a été incorporée à des teneurs de 500 ppm en masse et de 1000 ppm en masse à la composition C0 de manière à obtenir les compositions respectives C1 (500 ppm de matière active de résine) et C2 (1000 ppm de matière active de résine).

[0078] La stabilité au stockage des trois compositions C0, C1 et C2 a été évaluée, immédiatement après préparation des compositions (c'est-à-dire à T=0) et après de 11 semaines de stockage à température ambiante (25°C) à l'abri de la lumière (à T=11 semaines).

[0079] La stabilité a été évaluée conformément aux méthodes de vieillissement décrites dans la norme ISO 10307-2, suivies de la filtration décrite dans la norme ISO 10307-1. Les deux méthodes de vieillissement utilisées sont résumées comme suit :

- la méthode de mesure des sédiments totaux potentiels (dénommés TSP), selon la norme ISO 10307-2A : la composition subit un vieillissement thermique à 100°C pendant une durée de 24h avant d'être filtrée ;

- la méthode de mesure des sédiments totaux accélérés (dénommés TSA), selon la norme ISO 10307-2B : la composition est mélangée avec du n-hexadécane (solvant dans lequel les asphaltènes sont insolubles et qui peut provoquer leur précipitation) à raison de 1ml pour 10g, puis subit un vieillissement thermique à 100°C pendant une durée de 1h avant d'être filtrée.

[0080] Les résultats obtenus à T=0, exprimés en termes de teneurs en sédiments conformément aux normes ISO 10307, sont détaillés dans le tableau 2 ci-dessous :

[0081] [Tableaux2]

	C0 référence	C1 invention	C2 invention
TSP (teneur en % en masse)	0,15%	0,07%	0,02%
TSA (teneur en % en masse)	0,27%	0,09%	0,05%

[0082] Les résultats obtenus à T=11 semaines, exprimés en termes de teneurs en sédiments conformément aux normes ISO 10307, sont détaillés dans le tableau 3 ci-dessous :

[0083] [Tableaux3]

	C0 référence	C1 invention	C2 invention
TSP (teneur en % en masse)	0,23%	0,13%	0,06%
TSA (teneur en % en masse)	0,45%	0,19%	0,09%

[0084] La stabilité des compositions C1 et C2 selon l'invention est très supérieure à celle de la composition comparative C0.

[0085] Les résultats ci-dessus démontrent la très bonne efficacité de l'additif à base de résine, pour prévenir les dépôts de sédiments dans la composition de carburant marin.

Revendications

[Revendication 1] Composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, et qui comprend :
(1) au moins une base constituée d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut, et
(2) au moins 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine,
ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :
• d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec
• au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

[Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est(sont) susceptible(s) d'être obtenue(s) par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné ayant de 4 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupement alkylpolyamine,
ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation :
• d'au moins un mono-alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, avec
• au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence le para-nonylphénol.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou d'au moins une cétone choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde et/ou l'acétone, de préférence à partir d'au moins un aldéhyde, plus préférentiellement d'au moins le formaldéhyde.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylpolyamine ayant au moins deux groupements amine, de préférence au moins trois groupements amine, et comprenant une chaîne grasse ayant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale de la ou des résine(s) alkylphénol-aldéhyde modifiée(s) est comprise dans la gamme allant de 100 à 4000 ppm en masse, de préférence de 200 à 3000 ppm en masse, plus préférentiellement de 300 à 2000 ppm en masse, mieux de 350 à 1500 ppm en masse, et mieux encore de 700 à 1200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la base (1) est constituée d'un résidu de distillation sous vide viscoréduit.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 50% en masse, par rapport à sa masse totale, de base(s) (1) constituée(s) d'un résidu viscoréduit, de préférence au moins 60% en masse, plus préférentiellement au moins 70% en masse.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,40% en masse, de préférence inférieure ou égale à 0,30% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 10] Utilisation d'une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme additif dans une composition de carburant marin liquide dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 11] Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que

ladite composition de carburant marin comprend au moins une base (1) constituée d'un résidu viscoréduit issu d'un pétrole brut.

[Revendication 12] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que ladite résine est utilisée à une teneur comprise dans la gamme allant de 100 à 4000 ppm en masse, de préférence de 200 à 3000 ppm en masse, plus préférentiellement de 300 à 2000 ppm en masse, mieux de 400 à 1500 ppm en masse, et mieux encore de 700 à 1200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 13] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, pour améliorer la stabilité au stockage de ladite composition de carburant marin, en particulier sa stabilité au stockage à température ambiante (25°C) et/ou sa stabilité au stockage à température supérieure ou égale à 70°C, de préférence supérieure ou égale à 80°C.

[Revendication 14] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, pour réduire les dépôts de sédiments dans la composition.

[Revendication 15] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, pour maintenir la quantité de sédiments de la composition de carburant marin, mesurée conformément à la norme ISO 10307-2A :2009, en dessous de 0,10% en masse.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 911318
FR 2210842

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LIM SUK HYUN ET AL: "Effect of reaction temperature and time on the products and asphaltene dispersion stability in slurry-phase hydrocracking of vacuum residue", FUEL, IPC SIENCE AND TECHNOLOGY PRESS , GUILDFORD, GB, vol. 234, 14 juillet 2018 (2018-07-14), pages 305-311, XP085492901, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.06.113 * page 308, alinéa 3.3 *	1-15	C10L1/2383 C10L10/04 C08G8/28
A	EP 3 018 188 A1 (IFP ÉNERGIES NOUVELLES [FR]) 11 mai 2016 (2016-05-11) * revendications *	1-15	
A,D	EP 3 835 392 A1 (INFINEUM INT LTD [GB]) 16 juin 2021 (2021-06-16) * revendications *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10L

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
5 mai 2023	Culmann, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2210842 FA 911318

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-05-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3018188 A1	11-05-2016	CN 105567314 A	11-05-2016
		EP 3018188 A1	11-05-2016
		ES 2656417 T3	27-02-2018
		FR 3027910 A1	06-05-2016
		KR 20160052444 A	12-05-2016
		US 2016122665 A1	05-05-2016
EP 3835392 A1	16-06-2021	CA 3064222 A1	20-06-2020
		CN 111349480 A	30-06-2020
		EP 3835392 A1	16-06-2021
		ES 2940058 T3	03-05-2023
		JP 2020109161 A	16-07-2020
		KR 20200077414 A	30-06-2020
		SG 10201911806R A	29-07-2020
		US 2020199472 A1	25-06-2020

EPO FORM P0465