

Brevet N° **86120**
du **16 octobre 1985**
Titre délivré : **24 MARS 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-3800/EM/EG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite **ELF FRANCE**, Tour ELF-2 place de la Coupole, La Défense 6, (1)
F-92400 COURBEVOIE, représentée par MM FREYLINGER Ernest T. & MEYERS
Ernest, ing. cons. en propr. ind., 46, rue du Cimetière, Luxembourg, (2)
agissant en qualité de mandataires
dépose(nt) ce **seize octobre mil neuf cent quatre vingt cinq** (3)
à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Composition combustible autolubrifiante à base de charbon et d'une (4)
fraction d'hydrocarbures.

2. la délégation de pouvoir, datée de **Courbevoie** le **26 septembre 1985**
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires;
4. **/** planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le **trois octobre mil neuf cent quatre vingt cinq**
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1) Monsieur Gérard ANTONINI, 283, rue de Charenton, F-75012 PARIS, 2) Monsieur (5)
Olivier FRANCOIS, 5bis rue des Sablons, F-60200 COMPIEGNE, 3) Monsieur Christian
BERNASCONI, 168, Chemin de Bois Contal, F-69390 CHARLY par VERNAISON, 4) Monsieur
Dominique BOUCHEZ, 19 Boulevard de l'Europe, F-69600 OULLINS, 5) Monsieur Alain
FAURE, 1, Place de l'Île de France, F-42400 SAINT CHAMOND
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevet déposé(s) en (7) **France**
le **dix-sept octobre mil neuf cent quatre vingt quatre** sous le No (8)
84 15925

au nom de **ELF FRANCE** (9)
élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

46, rue du Cimetière (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **/** mois. (11)
L'un des mandataires

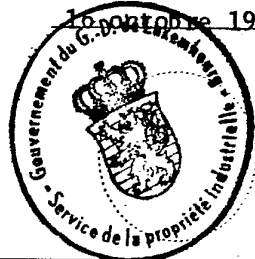
[Signature]

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

16 octobre 1985

à **15.00** heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 63007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Revendication de la priorité d'une
demande de brevet déposée en France
le 17 octobre 1984 sous le No 84 15925

BL-3800/EM/EG

DPI 4854

BREVET D'INVENTION

Composition combustible autolubrifiante à base de
charbon et d'une fraction d'hydrocarbures.

Invention de : Gérard ANTONINI
Olivier FRANCOIS
Christian BERNASCONI
Dominique BOUCHEZ
Alain FAURE

Société Anonyme dite :
ELF FRANCE

Cette invention concerne une composition combustible autolubrifiante à base de charbon pulvérulent et d'une fraction d'hydrocarbures.

Les réserves mondiales en charbon dépassent très largement les réserves en tous les autres combustibles fossiles réunis, y compris même les schistes et sables bitumineux. On s'oriente donc vers une utilisation accrue de ces réserves.

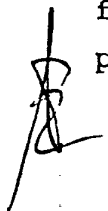
L'utilisation du charbon comme combustible pose des problèmes de transport et même de combustion. L'idéal serait de disposer du charbon sous la forme d'un fluide pompable, ayant des caractéristiques de stockage, de transport et de combustion similaires à celles du fuel lourd.

Un certain nombre de travaux ont vu le jour pour mettre en oeuvre une solution simple, quant à son principe : il s'agit de la dispersion de charbon pulvérulent dans une fraction d'hydrocarbures, comme par exemple les fuels lourds.

Pendant l'utilisation de simples mélanges de charbon pulvérulent et de fuel lourd soulève de nombreux problèmes, comme la sédimentation du charbon, pendant le stockage, et le pompage difficile dû à la forte viscosité de la suspension concentrée.

On a suggéré l'emploi de nombreux additifs pour stabiliser les suspensions charbon-fuel. Ainsi une série de brevets japonais, N° 7953106, 7953107, 7953108 de 1977 et le brevet américain 4130401 de 1978 décrit l'emploi du polyéthylène glycol ou du polypropylène glycol ou de leurs copolymères. Le brevet américain 4162 143 de 1978 concerne l'utilisation des alkylaryl sulfonates ou des ammoniums quaternaires.

Dans de nombreux cas l'addition d'une faible quantité d'eau est favorable à la stabilisation de ces suspensions. L'effet stabilisant est cependant accompagné par une augmentation de la viscosité des mélanges fuel-charbon et par conséquent d'une augmentation des pertes de charge pendant le pompage.



La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et de fournir une suspension à base de charbon pulvérulent et d'une fraction d'hydrocarbures qui reste homogène pendant le stockage tout en étant facilement pompable.

Pour cela elle concerne une composition particulière qui conduit à l'apparition d'un mécanisme d'autolubrification de la paroi lors du transport de ces mélanges en conduite.

La composition combustible selon l'invention est constituée de charbon pulvérulent, d'une fraction d'hydrocarbures, d'eau, d'un tensioactif et d'au moins un électrolyte fort.

Elle comprend en poids 30 à 60 % et de préférence 35 à 55 % de charbon, 5 à 25 % et de préférence 10 à 20 % d'eau, 0,1 à 1 % et de préférence 0,2 à 0,6 % de tensioactif, 0,01 à 1 % et de préférence 0,1 à 0,5 % d'un électrolyte fort, le complément étant constitué d'une fraction d'hydrocarbures.

Cette fraction n'est jamais inférieure à 30 % de la composition combustible.

Les compositions selon l'invention ont, à concentration de charbon égale, une viscosité intrinsèque ou consistance au repos supérieure à celle des mélanges de charbon, d'une fraction d'hydrocarbures, d'eau et d'un tensioactif.

Cet effet épaississant a des conséquences favorables pendant la phase de stockage du mélange. Il retarde ou empêche la sédimentation des particules de charbon.

Par contre si on mesure la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement on note une chute brutale de la viscosité dynamique avec l'accroissement du cisaillement.

Dans le cas d'un mélange de formulation classique, abondamment décrit dans la littérature, composé de charbon pulvérulent, d'une fraction d'hydrocarbures, d'eau et d'un tensioactif, la contrainte de cisaillement s'accroît rapidement avec l'accroissement du cisaillement.

Ce résultat fait état de mesures faites avec un viscosimètre rotatif de type COUETTE équipé de deux cylindres coaxiaux, un cylindre intérieur rotatif, un cylindre extérieur fixe, le mélange dont on veut mesurer la viscosité dynamique étant dans l'entrefer et donc soumis à un cisaillement. Au fur et à mesure qu'augmente la vitesse de rotation du cylindre mobile, le gradient de vitesse de cisaillement du fluide dont on mesure la viscosité augmente et le couple nécessaire à maintenir la vitesse de rotation à la valeur voulue augmente avec le gradient de vitesse de cisaillement. Ce couple est fonction de la contrainte de cisaillement.

Les formulations suivant l'invention échappent à cette règle. En effet, dans le cas de mesures faites avec l'appareil de type COUETTE, aussitôt que l'on atteint une certaine valeur du gradient de vitesse de cisaillement (toujours très faible), l'augmentation du gradient de vitesse de cisaillement est accompagné d'une brutale chute de la contrainte de cisaillement. Autrement dit, le cylindre tourne de plus en plus vite, en dépensant relativement de moins en moins d'énergie.

Ces résultats apparemment paradoxaux s'expliquent par le développement, lors du cisaillement, d'une couche de lubrification entre les pièces mécaniques en mouvement relatif par rapport au fluide, et le fluide, laquelle entraîne une diminution des frottements entre ces pièces et le fluide. Ces pièces mécaniques peuvent être les parois des cylindres du viscosimètre mais aussi les parois de conduites lisses parcourues par le fluide.

Le liquide constituant la couche de lubrification est exsudé par la composition suivant l'invention : il s'agit d'un mécanisme d'autolubrification. Ce mécanisme n'apparaît que dans le cas des compositions revendiquées dans cette invention.

Après analyses, la nature de cette couche de lubrification s'est avérée être essentiellement de l'eau, contenant une très faible quantité de charbon pulvérulent



et une forte proportion de l'électrolyte présent dans la composition selon l'invention.

Physiquement, l'épaisseur de cette couche de lubrification est extrêmement faible (quelques dizaines de microns, tout au plus).

La couche de lubrification diminue considérablement la valeur des pertes de charge en conduite et permet de réduire dans les mêmes proportions la puissance de pompage.

La couche de lubrification se développe très rapidement, en quelques fractions de secondes après le début du cisaillement. Ceci est industriellement très avantageux, car en effet une installation industrielle comporte de nombreuses vannes, coudes, etc, et chacune de ces singularités détruit la couche de lubrification précédemment formée, cette couche aqueuse étant redissoute dans l'ensemble du mélange.

Il est donc absolument nécessaire que cette couche se reforme rapidement.

Le tensioactif utilisé doit être capable de disperser l'eau dans le fuel lourd par diminution de la tension interfaciale entre les deux liquides. Les tensioactifs peuvent être de nature ionique ou non-ionique. Les tensioactifs non-ioniques comme ceux contenant des motifs polyéthylène glycol ou polypropylène glycol ou une combinaison de ces motifs conviennent tout particulièrement. Parmi ces tensioactifs on peut mentionner les alcools, les phénols, les alkylphénols, les amines, les diamines, les phosphates polyéthoxylés, polypropoxylés, polyéthoxylé-polypropoxylés ainsi que les polyéthylèneglycols, polypropylèneglycols, polyalkylèneglycols et de manière générale les molécules comprenant dans leur formule un ou plusieurs motifs polyalkoxylés.

Le tensioactif est utilisé en concentration pondérale allant de 0,1 à 1 % et de préférence de 0,2 à 0,6 %.

Tous les électrolytes forts, qui ont un coefficient de dissociation élevé dans l'eau, conviennent

pour le procédé selon l'invention. Parmi ces électrolytes on peut mentionner les bases fortes, comme le NaOH, KOH, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou les bases organiques et les sels comme les halogénures ou sulfates de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium, ou leurs mélanges cette liste n'étant pas limitative.

Les électrolytes sont utilisés en concentration pondérale comprise entre 0,01 et 1 % et de préférence entre 0,1 et 0,5 %.

Le charbon pulvérulent est obtenu en général par concassage suivi de broyage. Par concassage on obtient des particules de charbon dont les diamètres sont inférieurs à 2 mm environ. Ce charbon concassé est introduit dans un broyeur. On utilise en général des broyeurs à boulets ou centrifuges, mais tout autre type de broyeur peut également convenir. La taille des particules de charbon obtenu après broyage correspond à la granulométrie dite industrielle.

La taille des particules est comprise entre 1 et 200 μm et la taille de 80 % des particules est inférieure à 80 μm . Les particules supérieures à 200 μm sont instables et sédimentent rapidement lorsque le mélange est maintenu à 60°, température de stockage habituelle de ces mélanges. Les particules de taille inférieure à 1 μm sont colloïdales et confèrent au mélange une trop grande viscosité.

Comme fraction d'hydrocarbures on utilise en général des fuels lourds de distillation directe ou de viscoréduction ou des résidus pétroliers.

La composition selon l'invention est obtenue par mélange de la fraction d'hydrocarbures maintenue à 80° avec le charbon pulvérulent et l'eau contenant le tensioactif et l'électrolyte.

L'ordre d'introduction des constituants n'est pas important. Il est également possible de réaliser des mélanges par un procédé en continu.

On effectue le mélange avec des systèmes d'agitation qui conviennent à des fluides visqueux (comme

les agitateurs à palette, à ancre ou à rubans hélicoïdaux, ou des mélangeurs en ligne).

EXEMPLES

Deux types de charbon ont été étudiés. L'un provient des houillères du bassin de Lorraine, le FREYMING, l'autre des houillères de BLANZY. Le tableau 1 donne les caractéristiques physicochimiques des charbons.

La fraction d'hydrocarbures utilisée est un fuel lourd issu des résidus de viscoréduction. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.

La viscosité intrinsèque est mesurée par l'intermédiaire de la puissance d'agitation. En effet, cette puissance est liée directement à la viscosité intrinsèque du produit agité, la croissance de la viscosité intrinsèque entraînant l'augmentation de la puissance d'agitation.

APPAREILLAGE DE MESURE DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE

Le montage expérimental comprend les appareillages suivants :

- un récipient en verre à double enveloppe, cylindrique, à fond hémisphérique, de 1,3 litre de capacité. L'espace de la double enveloppe permet la circulation d'eau à débit élevé (1200 litres/heure) provenant d'un bain thermostaté. Les caractéristiques géométriques du récipient en verre sont les suivantes :

Diamètre : 100 mm

Hauteur : 185 mm

Rayon de l'hémisphère : 50 mm

- un mobile d'agitation à deux rubans hélicoïdaux. L'arbre est une tige métallique de 10 mm de diamètre. La hauteur du mobile est de 100 mm, sa largeur aux bords extrêmes des rubans est de 92 mm. Chacun des deux rubans a une largeur de 8 mm ; le pas des rubans hélicoïdaux est de 100 mm.
- un moteur électrique asservi en vitesse de rotation de 60 à 1000 tours/min.
- un wattmètre.

Principe de la mesure : le mélange inconnu est versé dans le récipient en verre et porté à la température d'essai (80°C). La rotation du mobile d'agitation est assurée par le moteur électrique. La puissance nécessaire à cette agitation est directement proportionnelle à la viscosité intrinsèque du mélange. L'agitation induit suffisamment de "turbulence" pour que les phénomènes éventuels de lubrification ne puissent pas se développer sur les parties en mouvement relatif par rapport au mélange (le mobile d'agitation, essentiellement). La puissance d'agitation ne subit donc pas les effets des lubrifications, et elle nous donne accès à la consistance, ou viscosité intrinsèque du mélange.

Le wattmètre mesure la puissance électrique dépensée par le moteur, et un étalonnage préalable assure la conversion de la puissance électrique en puissance mécanique effectivement nécessaire au maintien de l'agitation.

Les puissances mécaniques d'agitation mesurées sont regroupées dans le tableau 3. Elles reflètent la viscosité intrinsèque de ces mélanges.

On constate sur ce tableau une puissance plus grande pour les formulations selon l'invention, ce qui illustre leur plus grande consistance, ou viscosité intrinsèque.

Écoulement en conduites lisses
cylindriques à section constante.

Dispositif expérimental : les formulations selon l'invention ont fait l'objet de mesures de pertes de charge en fonction de leur débit lors d'écoulement en conduite. L'installation de pompage utilisée comprend schématiquement :

- une pompe de type MOINEAU
- un réservoir agité
- un réseau de tuyauterie de conduites cylindriques en séries, de différents diamètres.

Les pertes de charge sont mesurées sur des tubes horizontaux de diamètre calibrés à l'aide de capteurs de pression. La différence entre deux capteurs distants d'un

mètre le long d'une conduite définit la perte de charge par unité de longueur.

Le débit correspondant est mesuré par empotage.

Les pertes de charges en bars par mètre sont détaillées dans le tableau 4.

Comme on peut le voir sur ce tableau, les formulations selon l'invention abaissent d'un facteur 100 les pertes de charge en conduite par rapport aux formulations rencontrées dans la littérature existante.



TABLEAU 1
ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE DES CHARBONS

TYPES DE CHARBON	C %	H %	O %	N %	S %	Cl %	Matières volatiles %		Taux de cendres %	PCS J/kg	PCI J/kg	Indice Hardgrove	Indice de gonflement
							sur brut	sur pur					
LAVOIR DE FREYMING- MERLEBACH (houillères du Bassin de Lorraine)	78,4	5,03	8,82	1,03	0,88	0,25	36,1	38,45	6,1	32015 10 ³	30843 10 ³	48,5	3,5
Houillères de Blanzay Puits DARCY	83,7	3,6	5,62	1,28	0,62	0,06	11,6	12,65	9,2	7904	7708	51,5	0

~~CPD~~

TABLEAU 2CARACTERISTIQUES DU FUEL LOURD

Densité (20°C) = 1,029
PCI = 39 234 10³ J/kg
Viscosité cinématique = 32,2 cSt (100°C)

	Poids %
Carbone	84,54
Hydrogène	10,65
Soufre	3,97
Cendres	0,1
Asphaltènes	6,4
Conradson	15,9

TABLEAU 3PUISSANCE MECANIQUE D'AGITATION A 80°C

COMPOSITION ETUDIEE & EN POIDS		PUISSANCE MECANIQUE D'AGITATION A 100 TOURS/MN
Charbon	50	2,5 watts
Fuel lourd	44,5	
Eau	5	
Tensioactif (NP6)	0,5	
Charbon	50	3,1 watts
Fuel lourd	34,17	
Eau	15	
Tensioactif (NP6)	0,5	
NaOH	0,33	

NP6 = nonylphénolhexaéthoxylé





TABLEAU 4PERTE DE CHARGE EN BARS PAR METRE

Composition étudiée % en poids		Débit cm ³ /sec			
		25	35	45	55
Charbon	50				
Fuel lourd	44,5				
Eau	5	1,7	2,2	2,6	3,1
Tensioactif (NP6)	0,5				
Charbon	50				
Fuel lourd	34,17				
Eau	15	0,01	0,012	0,014	0,015
Tensioactif (NP6)	0,5				
NaOH	0,33				
Charbon	50				
Fuel lourd	50	1,5	2	2,4	2,8

- NP6 = nonylphénolhexaéthoxylé
- tube de diamètre intérieur 12 mm
- température de pompage 80°C



REVENDEICATIONS

- 1 - Composition combustible autolubrifiante à base de charbon pulvérulent, d'une fraction d'hydrocarbures, d'eau et d'un tensioactif caractérisée en ce qu'elle renferme 0,01 à 1 % et de préférence 0,1 à 0,5 % en poids d'au moins un électrolyte fort.
 - 2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'électrolyte fort est une base ou un sel.
 - 3 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que la base est choisie parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, d'ammonium, de magnésium, de calcium et les bases organiques.
 - 4 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le sel est choisi parmi les halogénures ou sulfates de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium.
 - 5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le charbon pulvérulent est présent en une concentration pondérale variant de 30 à 60 % et de préférence de 35 à 55 %.
 - 6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la fraction d'hydrocarbure est présente en une concentration d'au moins 30 % en poids.
 - 7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'eau est présente en une concentration pondérale variant de 5 à 25 % et de préférence de 10 à 20 %.
 - 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le tensioactif est présent en une concentration pondérale variant de 0,01 à 1 % et de préférence de 0,2 à 0,6 %.
 - 9 - Composition selon d'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le tensioactif est un tensioactif non-ionique.
- 

- 10 - Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le tensioactif non-ionique est choisi parmi les molécules comprenant dans leur formule au moins un motif polyalkoxylé.
- 11 - Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le tensioactif polyalkoxylé est choisi parmi les alcools, les phénols, les alkylphénols, les amines, les diamines ou les phosphates polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyéthoxylé-polypropoxylés.
- 12 - Composition selon l'une des revendication 1 à 11 caractérisée en ce que la fraction d'hydrocarbures est un fuel lourd.

