



(11) **EP 2 147 966 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
27.01.2010 Bulletin 2010/04

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)
C10L 10/04 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09290586.8**

(22) Date de dépôt: **24.07.2009**

(84) Etats contractants désignés:
**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 SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA RS

(30) Priorité: **25.07.2008 FR 0804256**

(71) Demandeur: **Total Raffinage Marketing
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Amblard, Bénédicte**
69007 Lyon (FR)
• **Dequenne, Bernard**
69005 Lyon (FR)
• **Duchamp, Stéphane**
26210 Saint Sorlin en Valloire (FR)

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
58, avenue Marceau
75008 Paris (FR)

(54) **Additif pour combustible liquide, combustible liquide le contenant et son utilisation pour les appareils de production d'énergie et/ou de chauffage et/ou de cuisson**

(57) La présente invention concerne un additif pour combustible liquide de type Burning Kerosene ou pétrole lampant qui évite non seulement les problèmes de bouchage des conduits d'alimentation allant du réservoir de stockage de combustible vers le foyer de combustion mais aussi assure une excellente qualité de combustion tout en limitant les dépôts solides au niveau du brûleur, y compris lorsque le combustible liquide contient une quantité non négligeable de composés aromatiques.

L'additif selon l'invention comprend un agent anti-oxydant de type phénol ou phénol/amine, un passivateur

de métal, notamment de cuivre, un agent anti-corrosion.

Les combustibles de type Burning Kerosene ou pétrole lampant additivés avec l'additif selon l'invention sont particulièrement efficaces pour la production d'énergie, pour le chauffage et/ou pour la cuisson, et plus particulièrement comme combustibles d'appareils de chauffage et notamment de poêles à vaporisation et comme combustibles de cuisinières et notamment de cuisinières à combustion lente.

EP 2 147 966 A1

Description

Domaine technique

- 5 **[0001]** La présente invention concerne une composition de combustible liquide de type Burning Kerosene ou pétrole lampant utilisable pour la production d'énergie, pour le chauffage ou la cuisson à usage familial ou collectif.
- [0002]** Ces combustibles sont du type Burning Kerosene, combustibles ayant des températures de distillation comprises entre celles de l'essence et celles du gazole.
- 10 **[0003]** Sur le marché anglo-saxon, il existe deux types de Burning Kerosene
- BUK C1 : Burning Kerosene de classe C1
BUK C2 : Burning Kerosene de classe C2
- [0004]** Le BUK C1 est du kérosène désaromatisé et désulfuré. Le BUK C1 est destiné aux appareils de chauffage mobiles et présente une excellente qualité de combustion.
- 15 **[0005]** Le BUK C2 est du kérosène standard destiné aux installations classiques de chauffage, il présente une qualité de combustion moindre que celle du BUK C1.
- [0006]** Ces combustibles liquides sont utilisés pour des applications fixes de production d'énergie, pour le chauffage, notamment dans le bâtiment, et pour la cuisson. Ces combustibles sont bien adaptés pour des appareils thermiques tels que les poêles à vaporisation, les chaudières domestiques et les cuisinières à combustion lente, en particulier les cuisinières AGA®.
- 20 **[0007]** A titre d'exemple de combustibles, on peut citer certains des combustibles liquides commercialisés par la demanderesse sous la dénomination Kerdane® (équivalent au BUK C1) ou Ketrul® (équivalent au BUK C2)

Etat de la technique.

- [0008]** Dans certains appareils de combustion tels que les poêles à vaporisation ou les cuisinières à combustion lente, le combustible liquide passe à travers un fin conduit d'alimentation, le plus souvent en métal, pour atteindre la foyer de combustion ; les parois de ce conduit les plus proches de la foyer de combustion sont soumises à des températures très élevées pendant des temps de séjour qui peuvent être importants, plus particulièrement pour les appareils où le débit de combustible est faible. Ceci augmente fortement les risques de dégradation thermique du combustible et peut conduire à la formation de dépôts solides sur les parois du conduit, entraînant une diminution du diamètre disponible pour le passage du combustible et une réduction éventuelle du débit, voire une interruption de l'alimentation du foyer de combustion.
- 30 **[0009]** Pour éviter cela, les constructeurs de ces appareils préconisent à leurs clients de nettoyer les conduits d'alimentation tous les 6 mois, afin d'éliminer les dépôts solides préjudiciables au bon déroulement de la combustion. Dans certains cas une maintenance est nécessaire avant les 6 mois d'utilisation.

Résumé de l'invention

- 40 **[0010]** La présente invention propose une nouvelle composition de combustible liquide de type Burning Kerosene ou pétrole lampant utilisable dans les appareils de production d'énergie et/ou chauffage et/ou pour la cuisson. Ce combustible liquide non seulement évite les problèmes de bouchage des conduits d'alimentation allant du réservoir de stockage de combustible vers le foyer de combustion mais aussi assure une excellente qualité de combustion tout en limitant les dépôts solides au niveau du brûleur, i.e. les imbrûlés. Il permet par une additivation spécifique avec l'additif selon l'invention, pour un BUK de classe C2 d'atteindre la qualité de combustion d'un BUK de classe C1 sur certains types d'appareils thermiques.
- 45 **[0011]** Selon un premier objet l'invention propose un additif pour combustible liquide comprenant le mélange :
- 50 a) d'au moins un agent anti-oxydant de type phénol ou phénol/amine, le ou les anti-oxydants de type phénol/amine étant préféré,
- b) d'au moins un passivateur de métal, notamment de cuivre,
- c) d'au moins un agent anti-corrosion,
- et éventuellement
- 55 d) d'au moins un améliorant de combustion,
- e) d'au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant

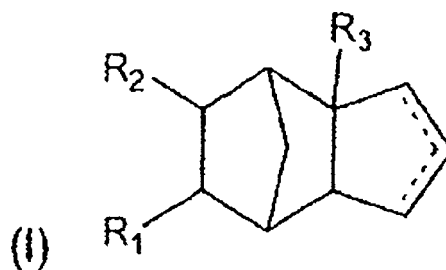
- [0012]** De préférence, l'additif contient en outre un solvant organique hydrocarboné et/ou un agent compatibilisant ou

co-solvant.

[0013] De préférence, l'additif comprend:

- a) au moins un agent anti-oxydant choisi parmi les molécules contenant au moins un groupement phénol, tel que le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT) et avantageusement une combinaison comprenant au moins un anti-oxydant de type phénolique et un antioxydant dérivé d'une amine ou d'une polyamine éventuellement substituée telle que la dicyclohexyl amine,
- b) au moins un passivateur de métal choisi parmi les amines substituées par des groupements triazoles (benzo-triazoles, toluyltriazoles,...) tels que le N, N-bis-(2-éthylhexyl)-4-méthyl-1H-brenzotriazole-1-méthylamine ou par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane,
- c) au moins un agent anti-corrosion choisi parmi les dérivés d'acides gras tels que les esters de dimères d'acides gras et plus particulièrement les esters éthylique de dimères d'acide linoléique et/ou d'acide stéarique, les dérivés acides des anhydrides alkyl succiniques, et éventuellement
- e) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les hydroxydes, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes
- * leurs mélanges,

et de préférence le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

[0014] De préférence, l'additif comprend :

- de 10 à 50 % en masse d'agent(s) anti-oxydant(s),
- de 5 à 20 % en masse de passivateur(s) de métal,
- de 1 à 10 % en masse d'agent(s) anti-corrosion,
- de 5 à 20 % en masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s),
- de 20 à 60 % en masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- de 0 à 40 % d'améliorant(s) de combustion,
- de 0 à 30 % en masse d'agent(s) compatibilisant ou co-solvant(s).

[0015] Selon un deuxième objet l'invention propose un procédé de préparation d'un additif tel que défini ci dessus, par mélange à température ambiante des constituants dudit additif.

[0016] Selon un troisième objet l'invention propose une composition de combustible liquide comprenant:

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides de type Burning Kerosène ou pétrole lampant

ayant des températures de distillation comprises entre 180 et 370°C, de préférence entre 180 et 280°C et particulièrement entre 180 et 260 °C; une teneur en composés aromatiques pouvant aller jusqu'à 20%, de préférence inférieure ou égale à 1%; ces mélanges sont issus de coupes kérosène en général riches en composés aromatiques (benzène, ...); ces coupes issues de raffineries pétrolières contiennent en général quelques pourcents de composés aromatiques notamment jusque 20% et peuvent être utilisées comme combustibles liquides ou peuvent être soumises à une désaromatisation ayant pour effet de réduire très fortement la concentration en composés aromatiques (typiquement inférieure ou égale à 1 %) ; ces coupes sont dénommées Burning Kerosene ou pétrole lampant ; les mélanges désaromatisés comme indiqué précédemment ont des propriétés de combustion meilleures que les mélanges plus riches en composés aromatiques ;

- une mineure partie d'au moins un additif tel que défini ci dessus, le mélange à base d'hydrocarbures liquides comprenant des coupes de types distillats moyens, issues de raffineries et/ou d'agrocaburants et/ou de biocarburants et/ou de biomasse et/ou de carburants de synthèse.

[0017] De préférence la composition selon l'invention comprend de 250 à 1.000 ppm d'additif(s) tel(s) que défini(s) ci dessus.

[0018] Selon un quatrième objet l'invention propose l'utilisation d'une composition telle que définie plus haut comme combustible pour la production d'énergie, pour le chauffage et/ou pour la cuisson.

[0019] De préférence, la composition selon l'invention est utilisée comme combustible d'appareils de chauffage et notamment de poêles à vaporisation ou de préférence encore comme combustible de cuisinières et notamment de cuisinières à combustion lente.

Exposé détaillé des modes de réalisation de l'invention.

[0020] La composition de combustible liquide selon l'invention comprend :

- une majeure partie d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 180 et 370°C, de préférence entre 180 et 280 °C et particulièrement entre 180°C et 250°C, notamment du type Burning Kerosene (BUK C1 ou BUK C2) ou pétrole lampant;
- une mineure partie d'au moins un additif comprenant le mélange

- a) d'au moins un agent anti-oxydant de type phénol ou phénol/amine, le ou les anti-oxydants de type phénol/amine étant préféré,
- b) d'au moins un passivateur de métal, notamment de cuivre,
- c) d'au moins un agent anti-corrosion,
- et éventuellement
- d) d'au moins un améliorant de combustion,
- e) d'au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant.

[0021] Selon la nature et la miscibilité des constituants a) à e) de l'additif selon l'invention décrits ci-dessus avec le combustible liquide, l'additif peut également contenir un solvant organique hydrocarboné et éventuellement un agent compatibilisant ou co-solvant.

[0022] A titre d'agent anti-oxydant de type phénol, on peut utiliser les molécules contenant au moins un groupement phénol, molécules qui sont utilisées de manière usuelle dans les compositions d'hydrocarbures liquides pour carburants au usage moteur ou pour combustibles liquides, tel que par exemple le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), leurs mélanges.

[0023] On peut utiliser avantageusement des combinaisons comprenant au moins un anti-oxydant de type phénolique et un anti-oxydant dérivé d'une amine ou d'une polyamine éventuellement substituée telle que la dicyclohexyl amine, leurs mélanges.

[0024] A titre de passivateur de métal, on peut utiliser des amines substituées par des groupements triazoles (benzotriazoles, toluyltriazoles,...) tels que le N, N-bis-(2-ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazole-1-méthylamine ou par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane, leurs mélanges.

[0025] A titre d'agent anti-corrosion, on peut utiliser les dérivés d'acides gras tels que les esters de dimères d'acides gras et plus particulièrement les esters éthyliques de dimères d'acide linoléique et/ou d'acide stéarique, les dérivés acides des anhydrides alkyl succiniques, leurs mélanges.

[0026] A titre d'agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, on peut par exemple citer

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 ainsi que

* les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,

- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les hydroxydes, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes
- * leurs mélanges.

[0027] De manière avantageuse, on préfère utiliser comme agent parfumant, masquant d'odeur ou réodorant un mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle telle que définis ci-dessus.

[0028] L'additif selon l'invention comprend avantageusement

- de 10 à 50 % en masse d'agent(s) anti-oxydant(s),
- de 5 à 20 % en masse de passivateur(s) de métal,
- de 1 à 10 % en masse d'agent(s) anti-corrosion,
- de 5 à 20 % en masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s),
- de 20 à 60 % en masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- de 0 à 40% d'améliorant(s) de combustion,
- de 0 à 30 % en masse d'agent(s) compatibilisant ou co-solvant(s).

[0029] L'additif selon l'invention peut être préparé par simple mélange des constituants a) à e) décrits ci-dessus, avec le solvant organique hydrocarboné et éventuellement l'agent compatibilisant ou co-solvant.

[0030] L'additif selon l'invention présente l'avantage d'être stable au stockage pendant au moins plusieurs mois à température ambiante (-15 à + 40 °C) et peut donc être stocké en dépôt avant mélange avec le combustible à base d'hydrocarbures liquides.

[0031] La composition de combustible selon l'invention comprend en général de 250 à 1.000 ppm d'un ou plusieurs additif(s) selon l'invention.

[0032] Outre les composants usuels de ceux du Burning Kerozene qui proviennent majoritairement de raffineries pétrolières, notamment de coupes de types distillats moyens dont les intervalles de distillation sont indiqués précédemment, les hydrocarbures liquides peuvent provenir d'agrocarburants, de biocarburants, de la biomasse et/ou d'hydrocarbures de synthèse.

[0033] La composition de combustible selon l'invention peut être préparée de manière simple en incorporant le ou les additifs selon l'invention par simple mélange physique de l'additif ou des additifs et des hydrocarbures liquides. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mélangeant de manière séparée les constituants de l'additif selon l'invention avec les hydrocarbures liquides.

[0034] La composition d'hydrocarbures selon l'invention peut contenir, outre le ou les additifs selon l'invention, un ou plusieurs autres additifs, c'est-à-dire différents des constituants a) à e), du solvant et du co-solvant éventuels de l'additif selon l'invention.

[0035] A titre d'exemple d'autres additifs, on peut citer à titre non limitatif, les additifs biocides, les additifs de température limite de filtrabilité, les additifs de points de trouble, de point d'écoulement, les additifs de lubrification ou anti-usure.

Exemple 1 comparatif) - Préparation de combustibles additivés (Additif A, Additif B), validation sur poêles à vaporisation

[0036] On prépare un additif dénommé **Additif A** selon le mode opératoire suivant :

A température ambiante, on mélange :

- 10 parties en poids d'antioxydant de type phénol/amine commercialisé sous l'appellation Hitec ® 4235,
- 19 parties en poids d'améliorant de combustion de type ferrocène,
- 6 parties en poids de réodorant (mélange d'aromatiques),
- 5 parties en poids d'éthyle 2 hexanol,
- 60 parties en poids de Solvarex 10 (solvant aromatique lourd commercialisé par Total Fluides).

[0037] A température ambiante, on mélange 1.000 ppm de l'Additif A préparé ci-dessus avec une composition d'hydrocarbures (équivalent à un BUK C2) qui sera dénommée dans ce qui suit BUK C2.

[0038] La teneur en soufre du BUK C2 est égale à 5 ppm, sa masse volumique à 15°C est 0,8028 g/cm³, sa teneur massique en aromatiques est égale à 20 %, son point initial est 184,2°C et son point final 253,3°C.

Qualité de combustion : essai d'endurance sur banc d'essai « poêle à vaporisation »

[0039] Cet essai permet de comparer la qualité de combustion de 2 combustibles différents sur des poêles à vaporisation.

[0040] Les 2 combustibles à comparer tournent en parallèle sur deux poêles à vaporisation différents, de même marque et de même modèle ; ceci afin d'obtenir des résultats comparatifs sur des produits ayant subi exactement les mêmes conditions opératoires.

[0041] Cette comparaison se fait de façon quantitative en mesurant la masse d'imbrûlés produits au cours de l'essai dans les pots de combustion, par chacun des deux combustibles. Cette quantité de dépôt est ramenée au poids de combustible consommé.

[0042] La durée de cet essai est de 2 semaines, le volume de fioul consommé est d'environ 200 L. Tout au long de l'essai, la mesure de la température des fumées, de l'indice de noircissement et du débit de combustible permet de suivre une éventuelle évolution de la qualité de combustion.

Essai BUK C2 / BUK C2+Additif A : analyse des résultats

[0043] Dans cet essai, sont évaluées les performances de l'additif A en terme de combustion en comparant le BUK C2 vierge au BUK C2 additivé avec l'additif A.

[0044] On mesure la quantité de dépôts formés :

BUK C2 vierge :	90 mg/kg
BUK C2 + Additif A	40 mg/kg
BUK C1	29 mg/kg

[0045] On observe une efficacité de l'additif A vis-à-vis de la qualité de combustion qui se traduit par une quantité de dépôts formés inférieure pour le BUK additivé. Cette différence de qualité de combustion est aussi observée de façon significative visuellement.

[0046] Les résultats de l'essai montrent que l'additif A est efficace sur les propriétés de combustion d'un poêle à vaporisation en diminuant sensiblement la formation de dépôts dans les pots de combustion. Il permet à un BUK C2, d'atteindre la qualité de combustion d'un BUK C1.

[0047] (les caractéristiques du BUK C1 sont les suivantes : teneur en soufre : 5 ppm ; masse volumique à 15°C : 0,8183 g/cm³ ; teneur massique en aromatiques : 0 %, point initial : 185,3°C ; point final : 242,6°C)

Efficacité de l'agent anti-corrosion

[0048] La formule de l'Additif A est complétée par l'ajout d'un agent anti-corrosion dont l'efficacité est clairement mise en avant par la méthode corrosion lame de cuivre ASTM D655 dont les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Cotation de la corrosion
BUK C2	D-E
BUK C2 + Additif A	D-E
BUK C2 + Additif A + anti-corrosion	A

[0049] Cette nouvelle formulation est ensuite testée dans un poêle à vaporisation, les concentrations respectives de chacun des composants du paquet d'additifs ont été adaptées pour permettre un taux de traitement en additif de 500 ppm.

[0050] On prépare un additif dénommé **Additif B** selon le mode opératoire suivant:

A température ambiante, on mélange :

20 parties en poids d'antioxydant de type phénol/amine commercialisé sous l'appellation Hitec ® 4235,
 38 parties en poids d'améliorant de combustion de type ferrocène,
 12 parties en poids de réodorant,
 3,5 parties en poids d'anti-corrosion,
 5 parties en poids d'éthyl 2 hexanol,
 21,5 parties en poids de Solvarex 10.

EP 2 147 966 A1

[0051] A température ambiante, on mélange 500 ppm de l'Additif B préparé ci-dessus avec une composition d'hydrocarbures commercialisée sous la dénomination Ketrul (équivalent à un BUK C2)

[0052] Un nouveau test permet de comparer du BUK C2 présentant une qualité de combustion dégradée en simulant une pollution par du FOD (Fuel Oil Domestique) (3%) à ce même combustible additivé par l'Additif B.

[0053] 4 essais ont été réalisés sur le banc «poêle à vaporisation»:

BUK C2 // BUK C2 + 3% FOD

BUK C2+3% FOD // BUK C2+3% FOD+ Additif B

[0054] La quantité de dépôts formés pour le BUK C2 est de 91 mg / kg et celle pour le BUK C2 + 3% FOD est de 300 mg / kg.

[0055] On constate que la pollution par le FOD dégrade fortement la qualité de combustion et entraîne une variation significative de la quantité de dépôts formés.

Impact de l'additivation par l'Additif B.

[0056] Alors que la quantité de dépôts formés pour le BUK C2+3% FOD est de 300 mg/kg, elle n'est que de 17 mg/kg pour le BUK C2+3% FOD+ 500 ppm d'Additif B.

[0057] Ces résultats mettent en évidence la très bonne efficacité de l'Additif B qui améliore significativement la qualité de combustion.

[0058] L'additivation telle que décrite ci-dessus (Additif A, Additif B) permet d'améliorer de façon significative la qualité de combustion sur des appareils thermiques tels que les poêles à vaporisation en diminuant fortement la quantité de dépôts formés.

[0059] Cette additivation permet en particulier à un BUK de classe C2 d'avoir une qualité de combustion équivalente à celle d'un BUK C1, même lorsque celui-ci est pollué par du FOD jusqu'à des teneurs de 3 %. L'ajout d'agent anti-corrosion, dans la formulation spécifique ne change pas ce résultat.

Exemple 2 - Préparation de combustibles selon l'invention (contenant l'Additif C ou Additif D), essais sur cuisinière à combustion lente.

[0060] L'additif B est évalué par un essai d'endurance sur cuisinière à combustion lente, de type AGA®. Après 6 semaines d'essai, on observe l'apparition d'un bruit marqué, et la mise en sécurité de l'appareil. L'inspection visuelle du premier appareil après arrêt montre :

- un dépôt de carbone important au fond du pot de combustion,
- des dépôts ressemblant à du cuivre sur les mèches.

[0061] Si l'additif B est tout à fait performant pour la combustion des poêles à vaporisation comme le montre les résultats de l'Exemple 1, il n'est pas satisfaisant pour les cuisinières à combustion lente.

Impact du cuivre sur la combustion poêle à vaporisation

[0062] Dans le but de simuler une contamination par du cuivre qui pourrait venir en particulier de certains types de canalisation à base de cuivre, on réalise un essai pour quantifier la formation de dépôts après essai banc poêle pour du BUK C2 contenant 2 ou 10 ppm de cuivre.

[0063] Cet essai est tourné en petite allure afin de rendre plus sévères les conditions opératoires.

[0064] On mesure les quantités de dépôts formés :

BUK C2 vierge	155 mg/kg
BUK C2 + Additif B	11 mg/kg
BUK C2 + Additif B+ 2 ppm de cuivre	70 mg/kg
BUK C2 + Additif B+10 ppm de cuivre	215 mg/kg

Conclusion:

[0065] A partir d'une certaine teneur, on constate que le cuivre a un impact direct sur la qualité de combustion et donc sur la formation de dépôts. De plus, l'observation visuelle des pots de combustion met en évidence l'impact du cuivre sur la formation de dépôt à l'orifice de l'alimentation en combustible.

[0066] Un additif selon l'invention dénommé Additif C est testé sur essai d'endurance sur cuisinière à combustion lente.

[0067] L'Additif C est préparé comme suit :

A température ambiante, on mélange:

20 parties en poids d'anti-oxydant phénol/amine commercialisé sous l'appellation Hitec 4235,
8 parties en poids passivateur du cuivre de type benzotriazole,
3,5 parties en poids d'anti-corrosion (mélange d'esters de dimères d'acides oléique et d'acide stéarique),
12 parties en poids d'agent réodorant,
35 parties en poids d'améliorant de combustion type ferrocène,
11,5 parties en poids de Solvarex 10 (solvant organique aromatique lourd) commercialisé par la demanderesse,
10 parties en poids d'éthyl-2 hexanol (agent compatibilisant)

[0068] A température ambiante, on mélange 500 ppm de l'Additif C avec une composition d'hydrocarbures commercialisée sous la dénomination Ketnul (équivalent à un BUK C2)

[0069] Les résultats de l'essai montrent une nette amélioration par rapport à l'essai précédent avec l'Additif B : l'essai a pu tourner sans arrêt pendant au moins 6 mois, ce qui n'était pas le cas avec l'Additif B.

[0070] En outre, on constate la présence de dépôt brillant ayant l'apparence de dépôt de cuivre en quantité beaucoup moins importante que pour le BUK C2 additivé avec l'Additif B ainsi qu'une forte diminution de la quantité de dépôts carbonés.

[0071] L'essai d'endurance sur cuisinière à combustion lente étant de mise en oeuvre assez lourde (durée minimale de 6 mois), des méthodes laboratoires simulant au mieux les contraintes de cet essai ont été mises au point par la demanderesse afin de proposer une optimisation de l'Additif C et sont détaillées ci-dessous.

Stabilité thermique - Interaction avec le cuivre

[0072] Différentes formulations d'additifs ont été testées par l'adaptation de 2 méthodes:

a/ Méthode dérivée de l'ASTMD130

[0073] L'essai consiste à un essai corrosion lame de cuivre, à 100°C pendant 48 heures; on mesure le taux de cuivre dans les différentes solutions de BUK vierge ou additivé en fin d'essai et on observe l'aspect des solutions.

b/ Méthode dérivée de l'ASTMD570

[0074] Les formulations sont vieilles en présence de cuivre ou de fer (mis en solution sous forme de fil), à 105° pendant 48 h, puis les gommes existantes et adhérentes sont quantifiées de façon habituelle.

[0075] Ces 2 méthodes d'essais ont pour objectif d'étudier l'influence:

- de la nature chimique de l'antioxydant et du taux d'additivation pour ce composé,
- de la nature chimique du passivateur de cuivre et du taux d'additivation pour ce composé,

sur la stabilité thermique qui est un paramètre très important sur les cuisinières à combustion lente.

Résultats d'essais: Méthode dérivée de l'ASTM D130

[0076] Une matrice de produits est testée par les deux méthodes :

Additif D = Additif C avec double dose de passivateur de cuivre et diminution du taux d'améliorant de combustion
Additif E = Additif C avec changement de passivateur de cuivre à dosage équivalent
Additif F = Additif C avec changement de passivateur de cuivre à double dose
Additif G = Additif C avec augmentation du dosage de l'antioxydant et diminution du dosage de l'améliorant de combustion

EP 2 147 966 A1

Additif H = Additif C avec changement d'antioxydant (mélange phénols amines, avec une plus grande concentration en produits aminés)

[0077] Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les teneurs en cuivre et l'aspect du mélange combustible+ Additif « ».

Produit	Teneur en cuivre	Aspect
BUK C2 vierge	0,05 ppm	Solution claire et limpide
BUK C2+ Additif C	< 0,05 ppm	Solution légèrement jaune
BUK C2+ Additif D	< 0,05 ppm	Solution légèrement jaune
BUK C2+ Additif E	0,8 ppm	Solution moins claire, présence de dépôts
BUK C2+ Additif	F 1,10 ppm	Solution marron présence de dépôts
BUK C2+ Additif G	0,25 ppm	Solution très légèrement jaune
BUK C2+ Additif H	1,90 ppm	Solution claire et limpide

Conclusion

[0078] On constate que le choix de l'antioxydant et du passivateur de cuivre a un impact significatif sur la stabilité thermique.

Résultats d'essai: Méthode dérivée de l'ASTM D570

[0079]

Additif B' = Additif C sans passivateur de cuivre

Additif C' = Additif C avec changement d'anti-oxydant : mélange phénol/amines avec une plus grande concentration en produits aminés

Additif D' = Additif C sans améliorant de combustion

Additif E' = Additif C sans améliorant de combustion et sans passivateur de cuivre

Additif F' = Additif C avec changement d'anti-oxydant pour un mélange phénol amines avec une plus grande concentration en produits aminés

Additif G' = Additif C avec changement d'anti-oxydant pour un mélange phénol amines avec plus grande concentration en produits aminés, sans améliorant de combustion.

Essai en présence de cuivre

[0080]

Composition	Teneur en Cu après oxydation (ppm)	Couleur après oxydation	GP totales. (mg/100mL)
BUK vierge	0,15	+5	0,5
BUK + C	0,20	+4	0,8
BUK + B'	0,65	-5	1,7
BUK + C'	1,05	+9	0,4
BUK + D'	0,10	+13	0,3
BUK + E'	0,75	-4	1,0
BUK + F'	0,65	-8	1,4
BUK + G'	<0,6	+3	0,4

[0081] Ces résultats confirment l'efficacité du passivateur de cuivre (Additif C comparé à Additif B') ainsi que la

EP 2 147 966 A1

meilleure performance de l'anti-oxydant 2 (type phénol/amine avec plus grande concentration en produits aminés) par rapport à l'anti-oxydant 1(type phénol/amine classique) (Additif C comparé à Additif C' ou Additif G').

Résultats de l'essai en présence de fer

[0082]

Composition	GP totales. (mg/100mL)
BUK vierge	0,1
BUK + C	1,5
BUK + B'	0,8
BUK + C'	0,9
BUK + D'	0,1
BUK + E'	0,1
BUK + F'	0,1
BUK + G'	0,1

Conclusion

[0083] Ces résultats mettent en évidence que si l'améliorant de combustion agit comme catalyseur de combustion, il amène du fer dans la solution finale ce qui dégrade fortement la stabilité thermique de cette solution.

[0084] Un autre additif selon l'invention dénommé **Additif D** est préparé comme suit :

A température ambiante, on mélange :

30 parties en poids d'anti-oxydant de type phénol/amine avec plus grande concentration en produits aminés que l'anti-oxydant de l'Additif C,
8 parties en poids de passivateur du cuivre de type benzotriazole,
3,5 parties en poids d'anti-corrosion (mélange d'esters de dimères d'acides linoléique et d'acide stéarique),
12 parties en poids d'agent réodorant,
36,5 parties en poids de Solvarex 10(solvant organique aromatique) commercialisé par la demanderesse,
10 parties en poids d'éthyl-2 hexanol (agent compatibilisant)

[0085] L'Additif D est testé en essai laboratoire longue durée (pendant plusieurs mois) et en clientèle sur cuisinière à combustion lente de type AGA® en mélangeant 500 ppm de l'Additif D à du BUK C2.

[0086] Pendant toute la période de fonctionnement, le combustible ainsi additivé a donné entièrement satisfaction et a permis d'augmenter de façon significative la période de maintenance de ce type de matériel thermique.

Revendications

1. Additif pour combustible liquide de type Burning Kerosene ou pétrole lampant comprenant le mélange

- a) d'au moins un agent anti-oxydant de type phénol ou phénol/amine, le ou les anti-oxydants de type phénol/amine étant préféré(s),
- b) d'au moins un passivateur de métal, notamment de cuivre,
- c) d'au moins un agent anti-corrosion, et éventuellement
- d) d'au moins un améliorant de combustion,
- e) d'au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant

2. Additif selon la revendication 1 contenant en outre un solvant organique hydrocarboné et/ou un agent compatibilisant ou co-solvant.

3. Additif selon la revendication 1 ou 2, comprenant

- a) au moins un agent anti-oxydant choisi parmi les molécules contenant au moins un groupement phénol, tel que le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT) et avantageusement une combinaison comprenant au moins un anti-oxydant de type phénolique et un antioxydant dérivé d'une amine ou d'une polyamine éventuellement substituée telle que la dicyclohexyl amine,
- b) au moins un passivateur de métal choisi parmi les amines substituées par des groupements triazoles (benzotriazoles, toluyltriazoles,...) tels que le N, N-bis-(2-ethylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole-1-méthylamine ou par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane,
- c) au moins un agent anti-corrosion choisi parmi les dérivés d'acides gras tels que les esters de dimères d'acides gras et plus particulièrement les esters éthylique de dimères d'acide linoléique et/ou d'acide stéarique, les dérivés acides des anhydrides alkyl succiniques, et éventuellement
- e) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi

- * les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 ainsi que
- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les hydroxydes, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes
- * leurs mélanges,

et de préférence le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

4. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant:

- de 10 à 50 % en masse d'agent(s) anti-oxydant(s),
- de 5 à 20 % en masse de passivateur(s) de métal,
- de 1 à 10 % en masse d'agent(s) anti-corrosion,
- de 5 à 20 % en masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s),
- de 20 à 60 % en masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- de 0 à 40 % d'améliorant(s) de combustion,
- de 0 à 30 % en masse d'agent(s) compatibilisant ou co-solvant(s).

5. Procédé de préparation d'un additif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, par mélange à température ambiante des constituants dudit additif.

6. Composition de combustible liquide comprenant

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides de type Burning Kerosene ou pétrole lampant ayant des températures de distillation comprises entre 180 et 370°C, de préférence entre 180 et 280 °C et particulièrement entre 180°C et 260°C, une teneur en composés aromatiques pouvant aller jusqu'à 20 % , mais de préférence inférieure ou égale à 1 %,
- une mineure partie d'au moins un additif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4,

le mélange à base d'hydrocarbures liquides comprenant des coupes de types distillats moyens, issues de raffineries et/ou d'agrocaburants et/ou de biocarburants et/ou de biomasse et/ou de carburants de synthèse.

7. Composition selon la revendication 6 comprenant de 250 à 1.000 ppm d'additif(s) tel(s) que défini(s) dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

8. Utilisation d'une composition telle que définie dans la revendication 6 ou 7 comme combustible pour la production d'énergie, pour le chauffage et/ou pour la cuisson.

9. Utilisation d'une composition selon la revendication 8 comme combustible d'appareils de chauffage et notamment de poêles à vaporisation.

- 10.** Utilisation d'une composition selon la revendication 8 comme combustible de cuisinières et notamment de cuisinières à combustion lente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 09 29 0586

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	EP 0 482 253 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD [GB]) 29 avril 1992 (1992-04-29)	1-3,5	INV. C10L1/14 C10L10/00 C10L10/04
Y	* page 5, ligne 26 - page 6, ligne 20; revendications 1,4-7 * * page 7, ligne 26 - ligne 35 * * page 7, ligne 41 - ligne 55 * * page 8, ligne 42 - ligne 47 * * page 9, ligne 9 - ligne 50 * * page 10 * * page 13, ligne 1 - ligne 20 * * page 2, ligne 1 - ligne 8 *	4	
Y,D	EP 1 591 514 A (TOTAL FRANCE [FR]) 2 novembre 2005 (2005-11-02) * alinéas [0001], [0029] - [0033], [0038] - [0050], [0055]; revendications 1-23 *	4	
X	US 2003/196372 A1 (WOLF LESLIE R [US]) 23 octobre 2003 (2003-10-23) * alinéas [0001], [0004], [0013], [0016] - [0018], [0029]; revendications 1,2,4,6-19; tableaux I,II *	1-3,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
X	US 2007/197412 A1 (CARTER THOMAS EDWARD [US] ET AL) 23 août 2007 (2007-08-23) * alinéas [0044], [0045]; revendications 1-13,17-28,32-60 *	1,5	C10L
X	WO 03/095593 A (TOTALFINAELF FRANCE [FR]; EYDOUX FRANCK [FR]; BERNASCONI CHRISTIAN [FR]) 20 novembre 2003 (2003-11-20)	1-2,5-8	
Y	* page 1, ligne 34 - page 2, ligne 7; revendications 1,12-14,16-19,21-23,26-29 * * page 7, ligne 29 - ligne 31 * * page 8, ligne 6 - page 9, ligne 25 * * page 11, ligne 16 - page 12, ligne 13 * * page 12, ligne 33 - page 13, ligne 8 *	9-10	
		-/--	
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		26 novembre 2009	de La Morinerie, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 09 29 0586

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	EP 0 662 507 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD [GB]) 12 juillet 1995 (1995-07-12) * page 2, ligne 1 - ligne 20; revendications 1,2,4-6,10-15 * * page 3, ligne 1 - ligne 8 * * page 6 - page 7 *	9-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	----- "Light oil with good stability against deterioration - contains detergent-dispersant and antioxidant" DERWENT,, vol. 1994, no. 080197, 1994, XP002230812 * abrégé *	1,5	
A	----- EP 0 476 197 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD [GB]) 25 mars 1992 (1992-03-25) * page 2, ligne 1 - ligne 2; revendications 1,4-6,8,9; exemples 3-7,14,15,19 * * page 3, ligne 37 - ligne 47 * * page 5, ligne 19 - ligne 33 * * page 9, ligne 27 - page 10, ligne 58 * * page 15, ligne 1 - page 17, ligne 46 *	1-10	
A	----- EP 1 674 553 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 28 juin 2006 (2006-06-28) * alinéas [0023], [0025], [0031] - [0033], [0038], [0050], [0051], [0090]; revendications 1-9; tableau A *	1-10	
A	----- WO 2008/065015 A (CIBA HOLDING INC [CH]; LI NATALIE R [US]; SCANLON IV EUGENE [US]; CUSA) 5 juin 2008 (2008-06-05) * page 10, ligne 12; revendications 1-5,8-10 * * page 12, ligne 5 - ligne 8 * * page 15, ligne 22 * ----- -/--	1,3,6	
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 26 novembre 2009	Examineur de La Morinerie, B
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)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 09 29 0586

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	EP 0 441 677 A (ELF FRANCE [FR]) 14 août 1991 (1991-08-14) * page 2, ligne 49 - page 3, ligne 2; revendications 1,11 * * page 3, ligne 15 - ligne 17 * * page 5, ligne 36 - ligne 38 * -----	1,3,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	US 4 011 057 A (SAYERS GEORGE ALVIN) 8 mars 1977 (1977-03-08) * colonne 3, ligne 23 - ligne 50; revendications 1-6,8,9,11 * * colonne 4, ligne 57 - ligne 68 * -----	1,3,6	
A	WO 2007/145738 A (CHEMTURA CORP [US]; FOX E BRIAN [US]; DEBLASE FRANK [US]; MIGDAL CYRIL) 21 décembre 2007 (2007-12-21) * alinéas [0020], [0037], [0038]; revendications 1-5,8-11,14 * -----	1,3-4,6	
A	WO 2008/056203 A (INNOSPEC FUEL SPECIALTIES LLC [US]; BURGAZLI CENK [US]) 15 mai 2008 (2008-05-15) * alinéas [0037], [0048], [0050], [0064], [0076], [0089], [0107] - [0110], [0119]; revendications 1-3,5-15,19-22,25-36; tableaux 3,6 * -----	1,3,6	
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 26 novembre 2009	Examineur de La Morinerie, B
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 09 29 0586

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.

26-11-2009

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0482253	A	29-04-1992	AU 8605691 A CA 2053825 A1 FI 914980 A JP 4272995 A	30-04-1992 24-04-1992 24-04-1992 29-09-1992
EP 1591514	A	02-11-2005	FR 2869621 A1	04-11-2005
US 2003196372	A1	23-10-2003	AUCUN	
US 2007197412	A1	23-08-2007	AUCUN	
WO 03095593	A	20-11-2003	AU 2003251031 A1 EP 1504078 A1 FR 2839315 A1 US 2005223627 A1	11-11-2003 09-02-2005 07-11-2003 13-10-2005
EP 0662507	A	12-07-1995	AU 8152194 A CA 2138081 A1 GB 2285057 A JP 7258662 A US 5525127 A	29-06-1995 24-06-1995 28-06-1995 09-10-1995 11-06-1996
EP 0476197	A	25-03-1992	AU 634422 B2 AU 8465391 A CA 2051451 A1 DE 69006029 D1 DE 69006029 T2 ES 2048439 T3 JP 2965764 B2 JP 4234490 A	18-02-1993 26-03-1992 21-03-1992 24-02-1994 05-05-1994 16-03-1994 18-10-1999 24-08-1992
EP 1674553	A	28-06-2006	AUCUN	
WO 2008065015	A	05-06-2008	CA 2670065 A1 CN 101541928 A EP 2087074 A1 KR 20090089851 A US 2008127550 A1	05-06-2008 23-09-2009 12-08-2009 24-08-2009 05-06-2008
EP 0441677	A	14-08-1991	DE 69100013 D1 FR 2657620 A1 JP 4348187 A	04-02-1993 02-08-1991 03-12-1992
US 4011057	A	08-03-1977	AUCUN	
WO 2007145738	A	21-12-2007	CN 101484555 A	15-07-2009

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 09 29 0586

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.

26-11-2009

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007145738 A		EP 2029704 A1	04-03-2009
		US 2007289203 A1	20-12-2007

WO 2008056203 A	15-05-2008	AU 2006350703 A1	15-05-2008
		CA 2657862 A1	15-05-2008
		CN 101535451 A	16-09-2009
		EP 2052061 A2	29-04-2009

EPO FORM P0460

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

- EP 1591514 A [0013] [0026]