



(11) **EP 1 914 293 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
23.04.2008 Bulletin 2008/17

(51) Int Cl.:
C10L 1/185 ^(2006.01) **C10L 10/14** ^(2006.01)
C10L 10/08 ^(2006.01) **C10L 1/198** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07291211.6**

(22) Date de dépôt: **05.10.2007**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK RS

(30) Priorité: **10.10.2006 FR 0608862**

(71) Demandeurs:
• **Total France**
92800 Puteaux (FR)
• **ARKEMA FRANCE**
92700 Colombes (FR)

(72) Inventeurs:
• **Doucet, Clarisse**
69004 Lyon (FR)
• **Germanaud, Laurent**
Valencin Le Fayer
38540 Heyrieux (FR)
• **Couturier, Jean-Luc**
69006 Lyon (FR)
• **Dubois, Jean-Luc**
69390 Millery (FR)
• **Sage, Jean-Marc**
69600 Oullins (FR)

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

(54) **Mélange de polyoxyméthylène dialkyléthers symétriques et leur utilisation dans des distillats hydrocarbonés**

(57) L'invention concerne l'utilisation de composés organiques du type de polyoxyméthylène dialkyléthers comme composant dans les distillats hydrocarbonés notamment les gazoles des compositions comprenant
a) un mélange d'au moins un composé A_n de formule $X-(O-CH_2)_n-O-X$ dans laquelle n représente un nombre entier de 1 à 5 où X est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, avec au moins un composé A'_n , de formule $X'-(O-CH_2)_n-O-X'$ dans laquelle n' représente un nombre entier de 1 à 5, où X' est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un

entier de 1 à 10, mélange dans lequel A_n et A'_n sont différents l'un de l'autre ;
ou bien

b) un mélange comprenant les composés A_n et A'_n , décrits ci-dessus avec au moins un composé B_m de formule $X-(O-CH_2)_m-O-X'$ dans laquelle m représente un nombre entier de 1 à 5, X et X' sont différents l'un de l'autre et X et X' sont représentés par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10.

EP 1 914 293 A1

Description

[0001] L'invention concerne l'utilisation de composés organiques du type de polyoxyméthylène dialkyléthers comme composant dans les distillats hydrocarbonés notamment les gazoles.

[0002] L'invention vise aussi des compositions comprenant des mélanges de composés organiques du type de polyoxyméthylène dialkyléthers symétriques et leur combinaison avec des polyoxyméthylène dialkyléthers dissymétriques, ainsi que les distillats hydrocarbonés comprenant ces compositions.

[0003] Depuis longtemps, l'industrie pétrolière s'est attachée au développement de nouveaux carburants favorisant la réduction des émissions polluantes des moteurs.

[0004] Par ailleurs, les pressions environnementales poussent à cette réduction des émissions polluantes notamment celle des moteurs automobiles ainsi qu'à la conversion des énergies fossiles vers les énergies d'origine renouvelables. De ce fait les industriels utilisent de plus en plus l'éthanol issu des productions de blé, de betterave, ou de canne à sucre comme composant voir comme substitut des carburants d'origine fossile.

[0005] Les récents développements dans ce domaine ont fourni des composés oxygénés provenant des filières de valorisation des alcools comme le méthanol ou l'éthanol et/ou du formol. Ces filières fournissent par oligomérisation des alcools avec le formol, des dérivés du type polyoxyalkylène à groupe alkoxy terminal qui présentent des caractéristiques intéressantes, en particulier un haut indice de cétane, l'absence de soufre, d'aromatiques et de liaison C-C ce qui favorise globalement une combustion non polluante en évitant notamment l'émission de particules.

[0006] Ces dérivés du type polyoxyalkylène à groupe alkoxy terminal peuvent être utilisés soit comme composant dans des distillats hydrocarbonés issus du raffinage de sources hydrocarbonées d'origine fossile soit comme substitut de ceux-ci.

[0007] Ainsi, le brevet EP 1070755 décrit un mélange liquide comprenant un carburant diesel et de 1 à 20% en volume d'un ou plusieurs composés oxygénés de formule $R-(O-CH_2)_m-O-R$ où R est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1} m est un entier de 2 à 6 et n un entier de 1 à 10. Le procédé décrit conduit nécessairement à des mélanges de composés symétriques, la nature des 2 chaînes alkyles R étant identiques, mais dont seul le nombre de motifs oxyméthylène varie. Il est noté que l'indice de cétane et le % d'oxygène de cette composition de carburant sont augmentés de manière surprenante. EP 1422285 décrit que ces mêmes composés sont utilisés comme substitut de carburant pour moteur diesel afin de favoriser la réduction de l'émission de particules polluantes.

[0008] US 6350919 décrit aussi un procédé de préparation conduisant principalement à des composés symétriques de type polyoxyméthylène diéthyléther ou à des composés symétriques de type polyoxyméthylène diméthyl éther.

[0009] Il existe donc un besoin de fournir de nouvelles compositions de carburant qui favorisent la réduction des émissions polluantes des moteurs et qui favorise aussi la conversion des énergies fossiles vers les énergies d'origine renouvelable.

[0010] Une des voies choisies par la demanderesse est celle de l'incorporation de mélanges de différents polyoxyméthylène dialkyléthers symétriques, ou leur combinaison avec des polyoxyméthylène dialkyléthers dissymétriques, comme composant dans des gazoles pour moteurs diesel.

[0011] A cette fin, la présente invention propose une composition comprenant :

a) un mélange d'au moins un composé A_n de formule $X-(O-CH_2)_n-O-X$ dans laquelle n représente un nombre entier de 1 à 5 où X est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, avec au moins un composé $A'_{n'}$ de formule $X'-(O-CH_2)_{n'}-O-X'$ dans laquelle n' représente un nombre entier de 1 à 5, où X' est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, mélange dans lequel A_n et $A'_{n'}$ sont différents l'un de l'autre, X et X' sont différents l'un de l'autre ;
ou bien

b) un mélange comprenant les composés A_n et $A'_{n'}$ décrits ci-dessus avec au moins un composé B_m de formule $X-(O-CH_2)_m-O-X'$ dans laquelle m représente un nombre entier de 1 à 5, X et X' sont différents l'un de l'autre et X et X' sont représentés par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10.

[0012] Dans ces définitions, il est entendu que pour chaque type de composé A_n , $A'_{n'}$ ou B_m les valeurs de z, n, n', m varient indépendamment les unes des autres. De préférence, z est un entier allant de 1 à 4, ou encore de 1 à 2.

[0013] Par ailleurs, on préfère les composés où, lorsque z = 1 ou 2 dans la formule du groupe X ou X' alors n, n' ou m vont de 2 à 4, ou bien les composés où, lorsque z = 3 alors n, n' ou m vont de 1 à 3.

[0014] Selon un mode particulier, l'invention se rapporte à des composés où n, n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 5, de préférence 2 à 4, ou encore à des composés dans lesquels X représente le groupe CH_3 et X' représente le groupe C_2H_5 .

[0015] Selon les résultats des travaux effectués par la demanderesse, lorsque des composés polyoxyméthylènes de formule A ou A' à groupe méthoxy terminal (dit POM/MM dans lesquels à X est CH_3) ou à groupe éthoxy terminal (dit

POM/EE dans lesquels X' est C₂H₅) bruts ou non distillés avec n ou n' étant un entier de 3 à 8, sont incorporés dans des gazoles à des teneurs supérieures ou égales à 3,5%, ceux ci ne permettent pas à ces compositions de conserver des propriétés acceptables conformes aux spécifications d'usage, notamment les propriétés de limpidité du distillat, de tenue au froid et de tendance au colmatage du distillat. Ces composés provoquent la dégradation de la température limite de filtrabilité (TLF) des compositions de distillats finales de plus de 5°C, un changement de leur aspect notamment l'apparition d'un voile, et augmentent leur tendance au colmatage dans une proportion de plus de 20%.

[0016] De manière surprenante les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des compositions finales de distillats dont l'aspect, la TLF et le taux de colmatage sont maintenus à des valeurs conformes aux spécifications d'usage pour les combustibles et carburants commerciaux. En particulier lorsque les compositions selon l'invention sont utilisées à des teneurs inférieures à 20%, de préférence inférieures à 10%, ou encore à des teneurs de 1 à 7% dans le distillat comme le carburants diesel, on observe que la variation de la TLF est en valeur absolue inférieure à 5°C c'est-à-dire que l'augmentation de la TLF est au plus de 5°C.

[0017] De plus on observe aussi que la variation de la tendance au colmatage est inférieure à 20%. Ces résultats sont tout à fait inattendus compte tenu des résultats obtenus avec les composés polyoxyméthylènes de l'art antérieur.

[0018] L'invention se rapporte plus spécifiquement à des compositions comprenant un mélange des composés A_n et A_n' dans lequel A_n est présent dans des proportions en masse allant de 1 à 99% ou bien de 10% à 90% et A_n' est présent dans des proportions en masse de 99% à 1% ou bien de 90% à 10% dans la composition totale, de préférence A_n est présent de 25% à 75% et A_n' est présent de 75% à 25%, de préférence encore A_n est présent de 45 à 55% et A_n' est présent de 55 à 45%.

[0019] De préférence ces compositions comprennent de 50% à 75% de composés A_n' où X' représente le groupe C₂H₅ et 25% à 50% de A_n ou X représente le groupe CH₃.

[0020] L'invention se rapporte aussi à des compositions comprenant un mélange de composés de formule A_n, A_n' et B_m dans lesquelles X représente le groupe CH₃, X' représente le groupe C₂H₅ et n, n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 1 à 5, mélange dans lequel A_n, A_n' et B_m sont indépendamment présents dans des gammes pondérales allant de 1 à 40 % en masse pour A_n, de 20 à 50% en masse pour B_m et de 10 à 90 % en masse pour A_n', le total des % faisant 100%.

[0021] Plus particulièrement les compositions selon l'invention comprennent en masse plus de 60% de composés où n, n' ou m vont indépendamment de 2 à 5.

[0022] Enfin, on préfère les compositions selon l'invention dans lesquelles n, n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 4 lorsque z est inférieur ou égal à 2 dans la formule du groupe X ou X' et qui comprennent de 60 à 95% en masse de composés où n, n' ou m vont de 3 à 4. Par ailleurs, on préfère aussi les compositions dans lesquelles n, n' ou m vont de 1 à 3, lorsque z ≥ 3 et qui comprennent plus de 50 % en masse de composés. où n, n' ou m vont de 1 à 3.

[0023] Selon un autre objet, l'invention concerne un distillat hydrocarboné comprenant une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus dans une teneur massique ne détériorant pas la TLF mesurée selon la norme NF EN116 de plus de 5°C et produisant une dégradation de la tendance au colmatage mesurée selon la norme IP 387 inférieure à 20%.

[0024] Ce distillat hydrocarboné comprend avantageusement une teneur volumique inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%, de préférence de 1 à 10% d'une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus.

[0025] Les distillats comprennent au moins une coupe hydrocarbonée issue du groupe constitué par les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydro-traités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les carburants diesel, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (Atmospheric Residue De Sulfurization ou désulfuration des résidus atmosphérique) et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et les huiles végétales et animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées et les esters de ces huiles, hydrogénées ou non, pris seuls ou en combinaison.

[0026] Par ailleurs, on peut ajouter dans les distillats hydrocarbonés des additifs choisis parmi les détergents, dispersants, désémulsifiants, anti-mousses, biocide, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, antioxydants, modificateurs de friction, améliorants de lubrification, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, l'invention se rapporte à un carburant diesel comprenant de 1 à 20% en volume d'une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus et un agent de lubrification.

[0028] Selon un autre objet, l'invention concerne l'utilisation d'une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus dans un distillat hydrocarboné, de préférence un carburant diesel.

[0029] Selon un mode de réalisation, le % de la composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers dans le

carburant diesel est inférieur ou égal à 20%, de préférence de 1 à 10%.

[0030] Selon un autre objet, l'invention concerne l'utilisation d'une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus seule, comme substitut de distillat hydrocarboné ou comme carburant moteur.

[0031] Selon un autre objet, l'invention concerne l'utilisation d'une composition de mélange de polyoxyméthylène dialkylethers tels que décrits ci-dessus en mélange avec les distillats résultants de la conversion de la biomasse végétale ou animale comme combustible ou carburant moteur.

[0032] Les polyoxyméthylènes symétriques de formule A_n ou A_n' où A_n est défini par la formule $X-(O-CH_2)_n-O-X$ et A_n' est défini par la formule $X'-(O-CH_2)_n-O-X'$ dans lesquelles X et X' représentent la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, n et n' représentent indépendamment un nombre entier de 1 à 5, sont préparés par catalyse acide, de préférence en présence d'une résine acide, à partir du trioxanne et d'un acétal de formule $XO-CH_2-OX$ ou bien $X'O-CH_2-OX'$.

[0033] Le procédé est généralement effectué sans solvant à une température comprise par exemple entre 20 et 80°C, de préférence 40-50°C.

[0034] Le ratio molaire trioxanne (considéré en équivalent formaldéhyde)/acétal est en général compris de 0,5 à 1, de préférence 0,75. La résine acide utilisée est typiquement l'Amberlyst A15, à une teneur comprise entre 0,5 et 10% poids par rapport au mélange réactionnel, de préférence de l'ordre de 5%.

[0035] La réaction conduit à un mélange de composés A_n de formule $X-(OCH_2)_n-OX$ ou bien de composé A_n' de formule $X'-(O-CH_2)_n-O-X'$ où n et n' sont indépendamment compris de 1 à 8. La répartition en masse des différentes fractions est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

[0036] Les différents composés peuvent ensuite être isolés séparément ou en mélange sous forme de coupes de distillation obtenues par distillation ou évaporation sous pression réduite.

[0037] Ainsi, pour obtenir les compositions de polyoxyméthylènes symétriques selon l'invention, on isole les fractions de composés où n , n' vont indépendamment de 1 à 5 et de préférence où n , n' vont indépendamment de 3 à 5 ou encore de 3 à 4.

[0038] Selon un mode particulier, lorsque l'on utilise comme acétal le méthylal on obtient les composés de type POM/MM où X est le groupe Méthyle CH_3 . Lorsque l'on utilise comme acétal l'éthylal on obtient les composés de type POM/EE où X' est le groupe Ethyle C_2H_5 .

[0039] Ainsi, on isole de préférence les fractions de composés POM/EE ou bien POM/MM où n et n' vont indépendamment de 2 à 5 ou encore de 3 à 4.

[0040] Les mélanges contenant les combinaisons de POM symétriques et dissymétriques sont préparés selon le même procédé à partir d'un mélange d'acétals différents et de trioxanne.

[0041] Typiquement la réaction de 2 acétals différents $XO-CH_2-OX$ et $X'O-CH_2-OX'$ (dans des ratios molaires pouvant varier entre 1/99 et 99/1, de préférence allant de 75/25 à 25/75 ou encore dans un ratio molaire de 50/50) avec le trioxanne conduit à un mélange de POM symétriques A_n et A_n' de formule $X-(OCH_2)_n-OX$ et $X'-(OCH_2)_n-OX'$ et de POM dissymétriques B_m de formule $X-(OCH_2)_m-OX'$ dans lesquelles n , n' et m vont indépendamment de 2 à 8.

[0042] De la même façon, les différents composés du mélange peuvent être isolés séparément ou sous forme de coupes par distillation sous pression réduite. Ainsi pour obtenir les compositions comprenant les composés A_n , A_n' et B_m selon l'invention, on isole les fractions de composés où n , n' et m vont indépendamment de 2 à 5 et de préférence où n , n' et m vont indépendamment de 2 à 4.

[0043] Selon un mode particulier, lorsque l'on utilise de préférence un mélange d'acétals tels que le méthylal et l'éthylal, on obtient un mélange de POM/MM, POM/EE et POM/ME et ces différents composés peuvent être isolés séparément ou sous forme de coupes par distillation sous pression réduite.

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, le mélange ternaire POM/MM, POM/EE et POM/ME est préparé selon le procédé décrit ci-dessus en utilisant un ratio molaire éthylal/ méthylal allant de 75/25 à 25/75 en passant par le ratio 50/50. Puis, pour obtenir les compositions selon l'invention on isole les fractions du mélange dans lequel n , n' et m vont indépendamment de 2 à 5 ou bien vont de 2 à 4.

[0045] Ainsi, dans ces différents procédés de préparation et pour obtenir les compositions selon l'invention, on isole les composés ou les mélanges de composés dans lesquels n , n' ou m vont indépendamment de 1 à 5. Cette séparation s'effectue généralement par distillation dans des conditions de température et pression à la portée de l'homme du métier et qui permettent l'élimination des fractions lourdes où n , n' ou m est strictement supérieur à 5. La répartition en masse des différentes fractions, déterminée par CPG montre que le % de ces fractions lourdes est inférieur ou égal à 10%.

[0046] Ensuite pour préparer les compositions selon l'invention destinées à être incorporées dans des gazoles, en particulier les mélanges de composés symétriques A_n et A_n' , de l'invention, on mélange à température d'environ 25°C une composition A_n avec une composition A_n' dans une proportion en masse dans la composition totale allant de 1 à 99% ou bien 10% à 90% pour A_n et 99% à 1 % ou bien 90% à 10% pour A_n' , ou bien allant de 25% à 75% pour A et de 75% à 25% pour A' ou encore avec 45% à 55% ou bien 50% de A_n et 55% à 45% ou bien 50% de A_n' .

[0047] Selon un mode de réalisation préféré, on met en oeuvre une proportion de POM symétriques POM/EE [de formule $X'-(OCH_2)_n-OX'$ ou X' est Et] supérieure à celle de POM symétriques POM/MM [de formule $X-(OCH_2)_n-OX$ ou

X est Me], et par exemple on utilise une composition avec une proportion allant de 50% à 75% de POM/EE et une proportion allant de 25% à 50% de POM/MM.

[0048] Ce mode de réalisation présente l'avantage d'utiliser l'éthanol directement en tant que source d'énergie issue de la biomasse et de le proposer sous une forme modifiée facilement accessible (sous forme de POM). De plus cette forme est plus facilement manipulable sur le plan industriel et s'avère plus compatible avec les carburants que l'éthanol en lui-même. En effet, concernant notamment les points d'ébullition, ceux des POM sont plus hauts que celui de l'éthanol et concernant la solubilité dans les hydrocarbures, les POMs sont plus solubles que l'éthanol lui-même.

[0049] Selon un autre mode de réalisation, l'invention se rapporte aux compositions comprenant un mélange ternaire, soit un mélange des composés de formule A_n et $A'_{n'}$ et B_m , A_n , $A'_{n'}$ et B_m étant tels que définis ci-dessus et dans lesquels n, n' et m vont indépendamment de 1 à 5, de préférence où n, n' et m vont indépendamment de 2 à 5 ou encore de 2 à 4.

[0050] Selon un mode de réalisation préféré, la composition est un mélange ternaire POM/MM, POM/EE et POM/ME de composés dans lesquels n, n', m vont indépendamment de 2 à 5, le mélange étant préparé selon le procédé décrit ci-dessus en utilisant par un ratio molaire éthylal/ méthylal allant de 75/25 à 25/75.

[0051] Selon un autre mode de réalisation, les différentes compositions selon l'invention ne contiennent pas de composés où n, n', m est inférieur à 2. En effet l'élimination des fractions volatiles des composant de l'invention dont la température d'ébullition est inférieure à la température initiale d'ébullition du distillat dans lequel ils sont incorporés permet de maintenir le point éclair du distillat final dans des gammes conformes aux spécifications d'usage des carburants.

[0052] Selon un mode de réalisation préféré, ce mélange ternaire comprend en masse de 1% à 40% de composé A_n , de 20% à 50% de composé B_m et de 10% à 90% de composé $A'_{n'}$, dans lesquels n, n', m vont indépendamment de 2 à 4. Ce mélange est préparé selon le procédé décrit ci-dessus en utilisant un ratio molaire éthylal/méthylal de 75/25 et en éliminant les fractions où n, n', m sont inférieurs à 2 et supérieurs à 5. De plus encore et afin de maintenir ou d'améliorer les propriétés des compositions finales de distillats par rapport aux valeurs des spécifications d'usage pour les combustibles et carburants commerciaux, on préfère les compositions selon l'invention où n, n', m est un nombre entier qui va de 2 à 5 ou encore de préférence qui va de 3 à 4.

[0053] Généralement, les compositions selon l'invention comprennent en masse plus de 60% de composés où n, n' ou m vont indépendamment de 2 à 5 et plus particulièrement, lorsque dans les compositions n, n' ou m est un nombre entier allant de 2 à 4, celles-ci comprennent en masse de façon majoritaire les composés où n, n' ou m vont indépendamment de 3 à 4.

[0054] Par exemple, on préfère les compositions selon l'invention dans lesquelles n, n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 4 et comprenant de 60 à 95% en masse de composés où n, n' et m vont de 3 à 4.

[0055] L'invention vise aussi un combustible, carburant et/ou fioul contenant de 1% à 100% d'une composition selon l'invention.

[0056] L'invention vise particulièrement un combustible, par exemple un carburant et/ou un fioul contenant une partie majeure correspondant à plus de 80% d'un distillat hydrocarboné et une partie mineure correspondant à moins de 20% de préférence moins de 10% de 1% à 7% d'une composition selon l'invention. Les distillats hydrocarbonés sont les distillats issus de distillation directe, ou sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et les distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, et les huiles végétales et animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison comme les huiles de palme, de colza, de tournesol, de soja, et de suif, et leurs esters méthyliques et éthyliques, pris seuls ou en mélange.

[0057] L'invention vise aussi la composition de l'invention en tant que substitut de distillat hydrocarboné comme carburant pour moteur diesel. Dans ce cas la composition est utilisée seule ou en mélange avec les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et les distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, et les huiles végétales et animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison comme les huiles de palme, de colza, de tournesol, de soja, et de suif, et leurs esters méthyliques et éthyliques, pris seuls ou en mélange.

[0058] Les combustibles ou carburants selon l'invention peuvent aussi inclure tout types d'additifs tels que les additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, biocides, anti-mousses, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, modificateurs de friction, améliorants de lubrification, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'anti-sédimentation et de conductivité.

[0059] De préférence, les carburants pour moteurs Diesel comprendront de 1 à 2000 ppm, de préférence 1 à 1000 ppm et plus préférentiellement de 20 à 500ppm d'un additif de lubrification du groupe constitué par au moins un acide gras de 5 à 24 atomes de carbones d'origine végétale ou animale, éventuellement en mélange avec moins de 10 % en poids d'acides résiniques d'origine végétale ou animale et leurs esters obtenus par réaction avec des mono et polyalcools comprenant de 1 à 5 OH. Les acides préférés sont les acides gras contenant de 8 à 24 atomes de carbone.

[0060] Les acides résiniques naturels d'origine végétale sont obtenus à partir des résidus de distillation des huiles

naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux en particulier le pin.

[0061] Parmi les acides résiniques, on préfère l'acide abiétique, l'acide dihydroabiétique, l'acide tétrahydroabiétique, l'acide dehydroabiétique, l'acide néoabiétique, l'acide pimarique, l'acide levopimarique et l'acide parastrinique et leurs dérivés.

[0062] Les esters préférés sont les esters obtenus de manière classique à partir de ces acides gras ou de ces acides résiniques tels que décrits ci-dessus, avec des monoalcools de 1 à 4 carbones ou des polyols de 1 à 3 OH notamment le glycol et le glycérol.

[0063] Les combustibles fiouls selon l'invention peuvent inclure tout ou parties des additifs ci-dessus ainsi que des additifs anti-oxydants.

[0064] Aux fins d'illustrer les avantages de la présente invention, des exemples sont donnés à titre non limitatif.

Exemples I : préparation des composés POM.

Echantillon 1 : Préparation du composé A_{3-8} où $n=3$ à 8 et X est le groupe méthyle : POM/MM 3 à 8.

[0065] Dans un réacteur Schott double-enveloppe de 500ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une sonde de température, on charge 100g de méthylal (1,32 mol) et 30g de trioxanne (1 mol). On ajoute 5g de résine Amberlyst A15 préalablement lavée au méthanol et séchée sous vide. On chauffe à 50°C et on laisse réagir 1 heure. Le mélange réactionnel est filtré, puis lavé avec 10g d'une solution aqueuse de soude à 15%. Le méthylal est éliminé par évaporation sous pression réduite (90°C, 200mbar) à l'évaporateur rotatif, puis le POM/MM est éliminé par distillation sous vide (colonne de type Oldershaw à 10 plateaux). On obtient 32g d'une coupe POM/MM-3,8 ($CH_3-(CH_2O)_n-OCH_3$ où n vaut 3 à 8) ou A_{3-8} .

[0066] La répartition statistique des masses du produit obtenu déterminée par analyse CPG est décrite dans le tableau I.

Echantillon 2. Préparation du POM/MM n = 3 à 4. ou A_{3-4}

[0067] Sur l'échantillon 1 on récolte la coupe de distillation entre 60°C sous 15mbars et 86°C sous 1 mbar correspondant au POM/MM où n vaut 3-4, ou A_{3-4} .

Echantillon 3 : préparation du composé A'_{3-8} où $n' = 3-8$ et X' est le groupe Ethyle : POM/EE 3 à 8.

[0068] Le mode opératoire est identique à l'exemple 1 en utilisant 137g d'éthylal (1,32 mol), 30g de trioxanne (1 mol) et 7g de résine Amberlyst A15. On obtient un mélange $C_2H_5-(CH_2O)_n-C_2H_5$: La répartition statistique des masses du produit obtenu déterminée par analyse CPG est décrite dans le tableau I.

Echantillon 4. Préparation de POM/EE $n'= 3$ à 4 ou A'_{3-4} .

[0069] Sur l'échantillon 3 on récolte la coupe de distillation entre 79°C sous 1 mbar et 58°C sous 10^{-4} mbar correspondant au POM/EE où n' vaut 3-4.

Echantillon 5 : préparation du mélange de composés A_n , A'_n , et B_m où n, n' et m = 2 à 8 et X est le groupe méthyle et X' le groupe éthyle, à partir de 75% de méthylal et 25% d'éthylal en moles : mélange POM A/B/A' 75/25 2 à 8 ou AB/A'_{2-8} 75M/25E.

[0070] Dans un réacteur Schott double-enveloppe de 1L muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une sonde de température, on charge 271g de méthylal (3,57 mol), 122g d'éthylal (1,17 mol) et 107g de trioxanne (3,57 mol). On ajoute 25g de résine Amberlyst A15 préalablement lavée au méthanol et séchée sous vide. On chauffe à 50°C et on laisse réagir 1 heure. Le mélange réactionnel est filtré, puis lavé avec 100g d'une solution aqueuse de soude à 15%. Le produit est rectifié par évaporation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif (95°C, 100mbar).

[0071] On obtient 150g d'un mélange de composé A_{2-8} de formule $CH_3-(CH_2O)_n-OCH_3$ (POM/MM), de composé A'_{2-8} de formule $C_2H_5-(CH_2O)_n-C_2H_5$ (POM/EE) et de composé B_{2-8} de formule $CH_3-(CH_2O)_m-OC_2H_5$ (POM/ME) où n, n' et m sont compris entre 2 et 8. La répartition statistique des masses du mélange obtenu déterminée par analyse CPG est décrite dans le tableau I.

Echantillon 6. Préparation du mélange ternaire de POM $A_n/B_m/A'_n$ (75/25) où n, n', m = 2 à 4 ou $A/B/A'_{2-4}$ 75M/25E.

[0072] Sur l'échantillon 5 on récupère la coupe de distillation entre 60°C sous 15 mbars et 58°C sous 10^{-4} mbar correspondant au mélange ternaire de POM $A_n/B_m/A'_n$ 75/25 où n, n', m vont de 2 à 4 ou $A/B/A'_{2-4}$ 75M/25E.

EP 1 914 293 A1

Echantillon 7 : préparation du mélange de composés A_n , A'_n et B_m où n , n' et $m = 2$ à 8 et X est le groupe méthyle et X' le groupe éthyle, à partir de 50% de méthylal et 50% d'éthylal en moles : mélange POM appelé $A/B/A'_{2-8}$ 50M/50E.

5 **[0073]** Le mode opératoire est identique à celui de l'échantillon 3 en utilisant 180g de méthylal (2,37 mol), 246g d'éthylal (2,37 mol), 107g de trioxanne (3,57 mol) et 25g de résine Amberlyst A15. On obtient un mélange dont la répartition statistique des masses déterminée par analyse CPG est décrite dans le tableau I.

Echantillon 8. Préparation du mélange ternaire de POM $A_n/B_m/A'_n$ (50/50) où n , n' , $m = 2$ à 4 ou $A/B/A'_{2-4}$ 50M/50E..

10 **[0074]** Sur l'échantillon 4 on récolte la coupe de distillation entre 60°C sous 15 mbars et 58°C sous 10^{-4} mbar correspondant au mélange ternaire de POM $A/B/A'$ 50/50 où n , n' , m vont de 2 à 4.

Echantillon 9 : préparation du mélange de composés A_n , A'_n et B_m où n , n' et $m = 2$ à 8 et X est le groupe méthyle et X' le groupe éthyle, à partir de 25% de méthylal et 75% d'éthylal en moles : mélange POM $A_n/B_m/A'_n$ (25/75) n , n' et m variant de 2 à 8 ou AB/A'_{2-8} 25M/75E.

15 **[0075]** Le mode opératoire est identique à l'exemple 3 en utilisant 90g de méthylal (1,18 mol), 370g d'éthylal (3,56 mol), 107g de trioxanne (3,57 mol) et 25g de résine Amberlyst A15. On obtient un mélange dont la répartition statistique des masses déterminée par analyse CPG est décrite dans le tableau I.

Echantillon 10. Préparation du mélange ternaire de POM $A_n/B_m/A'_n$ (25/75) où n , n' , $m = 2$ à 4 ou $A/B/A'_{2-4}$ 25M/75E.

25 **[0076]** Sur l'échantillon 5 on récolte la coupe de distillation entre 60°C sous 15 mbars et 58°C sous 10^{-4} mbar correspondant au mélange ternaire de POM $A_n/B_n/A'_n$ (25/75) où n , n' , m vont de 2 à 4.

Echantillon 11. Préparation du mélange binaire A_{3-4}/A'_{3-4} avec 25% de POM/MM et 75% de POM/EE ou $25A_{3-4}/75A'_{3-4}$.

30 **[0077]** On effectue cette préparation par simple mélange à température ambiante de 25°C environ de 25% en masse de l'échantillon 2 et 75% de l'échantillon 4.

35

40

45

50

55

Tableau I

Echantillon	composition du POM	2	3	4	5	Total 2-5	> 5
Ech1	A ₃₋₈ MM		47%	29%	14%	90%	10%
Ech2	A ₃₋₄ MM	-	62%	37%	-		
Ech3	A' ₃₋₈ EE		48%	30%	13%	91%	8%
Ech4	A' ₃₋₄ EE	-	61%	38%	-		
Ech5	A ₂₋₈ /MM	0.9%	15.4%	11.5%	5.7%	36.8%	9%
A/B/A' ₂₋₈	B ₂₋₈ /ME	6.4%	20.4%	11.7%	5.6%	48.4%	
75M/25E	A' ₂₋₈ /EE	4.2%	5.3%	2.7%	1.2%	14.7%	
Ech6	A/B/A' ₂₋₄ 75M/25E	6%	58%	36%	-		
Ech-7	A ₂₋₈ /MM	0.2%	4.8%	3.7	1.9%	11.5%	8%
A/B/A' ₂₋₈	B ₂₋₈ //ME	5.6%	19.7%	11.5%	5.4%	45.8%	
50M/50E	A ₂₋₈ //EE	12.1%	15.6%	7.9%	3.6%	42.6%	
Ech-8	A/B/A' ₂₋₄ 50M/50E	16%	53%	31%	-		
Ech-9	A ₂₋₈ /MM	0	0.9%	0.7%	0.4%	2.1%	6.5%
A/B/A' ₂₋₈	B ₂₋₈ /ME	3.3%	11.2%	6.7%	3.1%	25.9%	
25M/75E	A' ₂₋₈ /EE	20.2%	27.2%	13.7%	6.1%	71.8%	
Ech 10	A/B/A' ₂₋₄ 25M/75E	25%	49%	26%	-		
Ech 11	25A ₃₋₄ /75A' ₃₋₄ 25M/75E	-	61	38	-	-	-

Exemple II : préparation de différentes compositions de carburant diesel selon l'invention.

[0078] Ce mélange s'effectue sous agitation à la température ambiante de 25°C entre un carburant diesel constitué d'un gazole de type EN 590 contenant moins de 500 ppm de soufre, ici moins de 50 ppm de soufre avec différents % en volume des différentes compositions de POM obtenues à l'exemple 1.

EP 1 914 293 A1

[0079] Dans le tableau II les résultats montrent

- à titre comparatif, colonnes C1, C2, C3, l'influence sur les propriétés des gazoles de l'ajout de 3,5% ou 7% en volume des composés de l'art antérieur de formule A_{3-8} POM/MM (ech-1) ou de formule A'_{3-8} POM/EE (ech-2) dans lesquelles $n=3-8$ et $X=Me$ et $X'=Et$;
- colonne Y1, l'influence sur les propriétés des gazoles de l'ajout de 3,5% en volume de l'échantillon 6 constitué d'un mélange binaire A/A' comprenant 25% de POM/MM et 75% de POM/EE.
- colonne Y2, l'influence sur les propriétés des gazoles de l'ajout de 3,5% en volume des échantillons 6, 8, 10; ces mélanges correspondent à des coupes de distillation où n, n' et m vont indépendamment de 2 à 4 et sont obtenus avec différents % en moles d'éthylal et de méthylal selon la procédure décrite plus haut :

Y2 a correspond à un ratio méthylal/éthylal ou M/E de 75/25 ;

Y2b correspond à un ratio méthylal/éthylal ou M/E de 50/50 ;

Y2c correspond à un ratio méthylal/éthylal ou M/E de 25/75.

[0080] Les résultats du tableau II montrent que l'incorporation des compositions de POM selon l'invention fournit les meilleurs résultats en termes d'amélioration de l'aspect visuel de la composition de distillat, de conservation de la TLF et de la tendance au colmatage.

[0081] La TLF est mesurée selon la norme NF EN116 et la tendance au colmatage est mesurée selon la norme IP 387.

Tableau II

Caractéristiques	Gazole type EN 590	Gazole vierge	Comparatif C1	Comparatif C2	Comparatif C3	Invention Y1	Invention Y2c	Invention Y2b	Invention Y2a
Echantillons n° Composés POM			Ech-1 A ₃₋₈	Ech -3 A' ₃₋₈	Ech 1 A ₃₋₈	Ech 11 25A ₃₋₄ /75A' ₃₋₄	Ech-10 A/B/A' ₂₋₄ 25M/75E	Ech-8 A/B/A' ₂₋₄ 50M/50E	Ech-6 A/B/A' ₂₋₄ 75M/25E
POM utilisés			POM/MM 3-8	POM/EE 3-8	POM/MM 3-8	POM/MM+ POM/EE 3-8	POM/MM POM/ME POM/EE 2-4	POM/MM POM/ME POM/EE 2-4	POM/MM POM/ME POM/EE 2-4
% de POM utilisés dans la composition de gazole EN 590.			+3,5%	+3,5%	+7%	+3.5%	+3.5%	+3.5%	+3.5%
Aspect visuel 25°C	Non mesuré	Clair et limpide	Voile	Clair et limpide	Voile	Clair et limpide	Clair et limpide	Clair et limpide	Clair et limpide
MV15	820-845 Kg/m ³	818,4 Kg/m ³	823	837,9	829,5	823.8	823.7	822.9	822.6
Viscosité à 40°C	2-4,5 mm ² /s	2,13 mm ² /s	2,05	Non mesuré	1,97	2.02	Non mesuré	Non mesuré	2.02
Contamination totale EN 12662	<24 mg/kg	0,75 mg/kg	2,49	1,5	5,47	< 0.01	2.4	1.8	2.3
Teneur en cendres	<0,0 1 % masse	0,006% masse	0,025	Non mesuré	0,030	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré
Point éclair	> 55°C	60,5°C	58,5	Non mesuré	57,5	57.5	Non mesuré	Non mesuré	59.5
Colmatage IP 387	Non mesuré	1,03	6,08	15,03	> 15	1.09	1.05	1.5	3.0
TLF	Non mesuré	-19°C	-12°C	-3°C	+1°C	-20°C	-19°C	-19°C	-17°C

Exemple III : Effet synergique sur la lubrifiante du carburant de la combinaison des compositions selon l'invention et d'un additif de lubrifiante

[0082] Dans cet exemple, on prend un gazole désulfuré type EN590 contenant 8 ppm de soufre. Plusieurs échantillons ont été préparés par mélange de ce gazole avec deux types de composés selon l'invention référencés ci-avant et dans lesquels on a introduit trois type de composés conférant aux gazoles désulfurés des propriétés de lubrifiante additionnelles. Le premier composé dit L₁ est un additif de lubrifiante de type acide gras en mélange avec des acides résiniques. Il est plus précisément constitué d'un mélange d'une combinaison d'acide gras comprenant en poids de 50 à 55% d'acide oléique, 30 à 40% d'acide linoléique, 3 à 5% d'acide palmitique avec environ 2% d'acide résinique dérivé de l'huile de pin (tall oil). Ce type d'additif est déjà décrit dans les exemples de la demande EP 1340801 comme produisant des effets synergiques dans les compositions de carburant pour moteur diesel. Le deuxième dit L₂ est également un additif de lubrifiante de type ester. Il est plus précisément constitué d'un ester de glycerol, principalement un ester à base d'oléate et/ou de linoléate de glycérol. Le troisième est un ester d'huile végétale, l'ester méthylique de colza dit EMC.

[0083] Dans un premier tableau sont rassemblés les performances en lubrifiante de chacun de ces composés pris seuls ou en mélange avec au moins un des composés de l'invention, les performances en lubrifiante étant mesurées selon le test HFRR selon la norme ENISO 12156.

Tableau III

échantillon	HFRR
A ₃₋₈ MM	687 µm
A ₃₋₄ MM	468 µm
A' ₃₋₈ EE	671 µm
EMC	127 µm
A ₃₋₈ MM / EMC - 50 /50	544 µm
A ₃₋₈ MM + 200 ppm L ₁	381 µm
A ₃₋₈ MM + 200 ppm L ₂	450 µm

[0084] Les composés selon l'invention présentent un pouvoir lubrifiant quasi inexistant voire plutôt négatif, les résultats aux tests HFRR montrant des marques d'usure plus élevées. Lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec un additif de lubrifiante (L1 ou L2) on constate une amélioration. Par contre l'ester méthylique de colza (EMC) n'a que peu d'influence sur la lubrifiante des composés selon l'invention. Des tests ont été faits sur gazole pour vérifier si cet effet bénéfique de la combinaison des additifs de lubrifiante avec ces produits était également visible : c'est l'objet du tableau IV ci-après.

Tableau IV

Réf. échantillon	HFRR
Gazole	623 µm
Gazole + 3.5% A ₃₋₈ MM (ech1)	679 µm
Gazole + 200 ppm L ₁	321 µm
Gazole + 200 ppm L ₂	313 µm
Gazole + 3.5% A ₃₋₈ MM (ech1)+ 200 ppm L ₁	317 µm
Gazole + 3.5% A ₃₋₈ MM + 200 ppm EMC commercial	362 µm
Gazole + 3.5% A ₃₋₈ MM + 200 ppm L ₂	330 µm

[0085] On constate que l'effet bénéfique des additifs de lubrifiante sur les mélanges gazole/ composés selon l'invention sont encore plus prononcés : ils sont même voisin des simples mélanges gazoles additifs de lubrifiante.

[0086] En conclusion, l'ajout d'additif de lubrifiante (sous forme acide ou sous forme ester) dans le gazole contenant 3.5% de POMM permet d'améliorer considérablement la lubrifiante du mélange.

Revendications

1. Composition comprenant

- 5 a) un mélange d'au moins un composé A_n de formule $X-(O-CH_2)_n-O-X$ dans laquelle n représente un nombre entier de 1 à 5 où X est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, avec au moins un composé $A'_{n'}$ de formule $X'-(O-CH_2)_{n'}-O-X'$ dans laquelle n' représente un nombre entier de 1 à 5, où X' est représenté par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10, mélange dans lequel A_n et $A'_{n'}$ sont différents l'un de l'autre et X et X' sont différents l'un de l'autre;
- 10 ou bien
- b) un mélange comprenant les composés A_n et $A'_{n'}$, décrits ci-dessus avec au moins un composé B_m de formule $X-(O-CH_2)_m-O-X'$ dans laquelle m représente un nombre entier de 1 à 5, X et X' sont différents l'un de l'autre et X et X' sont représentés par la formule C_zH_{2z+1} dans laquelle z est un entier de 1 à 10.
- 15 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle z est un entier de 1 à 4, de préférence 1 ou 2.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 dans laquelle n , n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 5, de préférence 2 à 4.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant un mélange des composés A_n et $A'_{n'}$, mélange dans lequel par rapport à la composition totale, A_n est présent dans des proportions en masse allant de 1% à 99% et $A'_{n'}$ est présent dans des proportions en masse de 99% à 1%.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant un mélange des composés A_n et $A'_{n'}$, mélange dans lequel par rapport à la composition totale, A_n est présent de 25% à 75% et $A'_{n'}$ est présent de 75% à 25%, de préférence A_n est présent de 45 à 55% et $A'_{n'}$ est présent de 55 à 45%.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant un mélange des composés A_n et $A'_{n'}$, mélange comprenant par rapport à la composition totale, de 50% à 75% de composés $A_{n'}$ où X' représente le groupe C_2H_5 et 25% à 50% de composés A_n ou X représente le groupe CH_3 .
- 35 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant un mélange de composés de formule A_n , $A'_{n'}$ et B_m avec n , n' et m représentant indépendamment un nombre entier de 1 à 5, mélange dans lequel A_n , $A'_{n'}$ et B_m sont indépendamment présents dans des gammes pondérales allant de 1 à 90% pour chacun d'entre eux, la somme des % de chaque composé faisant 100%.
- 40 8. Composition selon la revendication 7 comprenant un mélange de composés de formule A_n , $A'_{n'}$ et B_m avec 1 à 40% en masse pour A_n , de 20 à 50% en masse pour B_m et de 10 à 90% en masse pour $A'_{n'}$, la somme des % de chaque composé faisant 100% et dans lequel X représente le groupe CH_3 et X' représente le groupe C_2H_5 .
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle n , n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 5 et comprenant plus de 60% en masse de composés où n , n' et m vont de 3 à 4.
- 45 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle n , n' et m représentent indépendamment un nombre entier de 2 à 4 et comprenant de 60 à 95% en masse de composés où n , n' et m vont de 3 à 4.
- 50 11. Distillat hydrocarboné comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 10 dans une teneur massique ne détériorant pas la TLF (mesurée selon la norme NF EN116) de plus de 5°C et produisant une dégradation de la tendance au colmatage (mesurée selon la norme IP 387) inférieure à 20%.
12. Distillat hydrocarboné selon la revendication 11 comprenant une teneur inférieure ou égale à 20% en volume, de préférence inférieure ou égale à 10%, de préférence de 1 à 10% en volume d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10.
- 55 13. Distillat selon l'une des revendications 11 ou 12 comprenant au moins une coupe hydrocarbonée issue du groupe constitué par les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de

viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et les huiles végétales et animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison.

- 5
14. Distillat hydrocarboné selon l'une des revendications 11 à 13, comprenant des additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, anti-mousses, biocide, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, antioxydants, modificateurs de friction, améliorants de lubrifiante, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.
- 10
15. Utilisation de la composition selon les revendications 1 à 10 dans un combustible, de préférence dans un carburant et fioul domestique, seule ou en mélange avec des distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et/ou des distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, et/ou des huiles végétales et animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison.
- 15
16. Utilisation du distillat hydrocarboné selon les revendications 11 à 14 comme combustible de préférence comme carburant diesel ou fioul domestique.
- 20
17. Combustible comprenant de 1 à 100% de la composition selon l'une des revendications 1 à 10 et de 1 à 2000 ppm, de préférence 1 à 1000 ppm et plus préférentiellement de 20 à 500ppm d'un additif de lubrifiante du groupe constitué par au moins un acide gras de 5 à 24 atomes de carbones d'origine végétale ou animale, éventuellement en mélange avec moins de 10 % en poids d'acides résiniques d'origine végétale ou animale, et leurs esters obtenus par réaction avec des mono et polyalcools comprenant de 1 à 5 OH.
- 25
18. Combustible selon la revendication 17 pour lequel l'additif de lubrifiante est choisi parmi les acides gras contenant de 8 à 24 atomes de carbone, et les esters de ces acides gras avec des monoalcools de 1 à 4 carbones ou des polyols de 1 à 3 OH de préférence des polyols comme le glycol et le glycérol.
- 30
19. Combustible selon l'une des revendications 17 ou 18 comprenant la dite composition seule ou en mélange avec des distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et/ou des distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, et/ou des huiles végétales et/ou animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison.
- 35
20. Combustible selon l'une des revendications 17 à 19 comprenant moins de 20% de préférence moins de 10% ou bien de 1% à 7% d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10 et plus de 80% d'un distillat hydrocarboné choisi parmi les distillats issus de distillation directe, ou sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion de la biomasse végétale et/ou animale, et les huiles végétales et/ou animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison.
- 40
21. Carburant Diesel comprenant de 1 à 100% de la composition selon l'une des revendications 1 à 10 et de 1 à 2000 ppm, de préférence 1 à 1000 ppm et plus préférentiellement de 20 à 500ppm d'un additif de lubrifiante.
- 45
22. Carburant Diesel selon la revendication 21 comprenant en mélange la composition avec des distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et/ou des distillats résultants de la conversion de la biomasse végétale ou animale, et/ou des huiles végétales et/ou animales, leurs hybrides, les espèces génétiquement modifiées, hydrogénées ou non, et les esters de ces huiles, pris seuls ou en combinaison.
- 50
23. Carburant Diesel selon l'une des revendications précédentes 21 ou 22 comprenant plus de 80% d'un distillat hydrocarboné et moins de 20%, de préférence moins de 10%, en particulier de 1% à 7% de la composition selon l'une des revendications 1 à 10, et au moins un additif, de préférence un additif de lubrifiante.
- 55
24. Carburant Diesel selon l'une des revendications 21 à 23 comprenant moins de 1000ppm de soufre, de préférence moins de 500 ppm, moins de 50 ppm, et préférentiellement de 0 à 20 ppm de soufre.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 07 29 1211

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,X	EP 1 070 755 A1 (SNAM PROGETTI [IT]) 24 janvier 2001 (2001-01-24) * alinéa [0018]; revendication 1; exemples *	1-5, 11-16, 21,23	INV. C10L1/185 C10L10/14 C10L10/08 C10L1/198
X	US 5 746 785 A (MOULTON DAVID S [US] ET AL) 5 mai 1998 (1998-05-05) * colonne 3, ligne 12 - colonne 4, ligne 46; revendication 1 *	1-3, 11-16, 21,23,24	
X	EP 1 422 285 A (ENI SPA [IT]; SNAM PROGETTI [IT]) 26 mai 2004 (2004-05-26) * exemple 2 *	1-5,9, 15,21,24	
D,X	US 6 350 919 B1 (HAGEN GARY P [US] ET AL) 26 février 2002 (2002-02-26) * colonne 5, ligne 56 - colonne 6, ligne 61; revendication 1; exemple 9; tableaux VI,IX *	1-5,9, 15,21,24	
X	FR 2 881 750 A (ARKEMA SA [FR]) 11 août 2006 (2006-08-11) * revendications 1,6 *	1-5,15, 21,24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10L
A	US 4 464 182 A (TACK ROBERT D [GB] ET AL) 7 août 1984 (1984-08-07) * revendication 5 *	1-24	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 24 janvier 2008	Examineur Bertrand, Samuel
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	

6

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 07 29 1211

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.

24-01-2008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1070755	A1	24-01-2001	CA 2314043 A1	22-01-2001
			DE 60017510 D1	24-02-2005
			DE 60017510 T2	23-03-2006
			FR 2796650 A1	26-01-2001
			IT MI991614 A1	22-01-2001
			US 6534685 B1	18-03-2003
US 5746785	A	05-05-1998	WO 9902626 A1	21-01-1999
EP 1422285	A	26-05-2004	CA 2449331 A1	22-05-2004
			US 2004187380 A1	30-09-2004
US 6350919	B1	26-02-2002	AUCUN	
FR 2881750	A	11-08-2006	EP 1846977 A1	24-10-2007
			WO 2006084993 A1	17-08-2006
US 4464182	A	07-08-1984	AU 550603 B2	27-03-1986
			AU 8218482 A	07-10-1982
			CA 1178444 A1	27-11-1984
			DD 204104 A5	16-11-1983
			DD 215574 A5	14-11-1984
			DD 215796 A5	21-11-1984
			DE 3269548 D1	10-04-1986
			EP 0061895 A2	06-10-1982
			GB 2096168 A	13-10-1982
			IN 158081 A1	30-08-1986
			MX 160699 A	18-04-1990
			PL 235733 A1	22-11-1982
			SG 58988 G	10-03-1989
			YU 69982 A1	20-03-1985

EPO FORM P0480

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 1070755 A [0007]
- EP 1422285 A [0007]
- US 6350919 B [0008]
- EP 1340801 A [0082]