

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 051 464 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

23.06.2004 Bulletin 2004/26

(21) Numéro de dépôt: **99958271.1**

(22) Date de dépôt: **08.12.1999**

(51) Int Cl.7: **C10L 1/32, B01F 5/10**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR1999/003055

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2000/034419 (15.06.2000 Gazette 2000/24)

(54) **PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMBUSTIBLE EMULSIONNE ET SON DISPOSITIF DE
MISE EN OEUVRE**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES EMULGIERTEN BRENNSTOFFES UND
VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS

METHOD FOR PREPARING AN EMULSIFIED FUEL AND IMPLEMENTING DEVICE

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorité: **08.12.1998 FR 9815625**

(43) Date de publication de la demande:
15.11.2000 Bulletin 2000/46

(73) Titulaire: **ELF ANTAR FRANCE
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

- **MAGNIN, César
F-69700 Montagny (FR)**

- **PRUDHOMME, Jean-Bernard
F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR)**
- **SCHULZ, Philippe
F-69110 Sainte Foy Lès Lyon (FR)**

(74) Mandataire: **Sarlin, Laure V.
Cabinet Beau de Loménie,
51, avenue Jean-Jaurès,
BP 7073
69301 Lyon Cedex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A-92/11927 WO-A-97/34969
GB-A- 441 537 US-A- 4 117 550**

EP 1 051 464 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**DOMAINE TECHNIQUE :**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de préparation d'un combustible émulsionné, c'est-à-dire un mélange émulsionné d'eau et d'au moins un composé organique, en vue de le distribuer comme les autres combustibles liquides, notamment les carburants pétroliers et les fuels domestiques. Dans ces combustibles, la phase organique est un produit pétrolier, une huile végétale ou animale ou tout autre combustible utilisé notamment dans les véhicules motorisés et les chaudières domestiques et plus généralement pour l'alimentation des moteurs à explosion ou autres
10 et pour l'alimentation des appareils de production d'énergie. L'invention concerne également son dispositif de mise en oeuvre industrielle sous forme d'unités industrielles fixes ou transportables.

ART ANTERIEUR :

15 **[0002]** L'utilisation de combustible émulsionné est bien connu de l'homme du métier, mais difficilement mise en oeuvre du fait du manque de stabilité des émulsions combustibles utilisées. La stabilité au stockage de ces émulsions a fait l'objet d'une définition par la Direction des Hydrocarbures du ministère français de l'industrie. Selon cette administration, une émulsion eau dans gazole est considérée comme stable au stockage à température ambiante, si aucun déphasage n'est observé après au moins quatre mois.

20 **[0003]** Ainsi, les brevets DE 19 704 874, DD 216 863 et WO 95/33023 décrivent notamment des procédés et des dispositifs d'obtention d'émulsions combustibles embarquées à bord de véhicules terrestres, type Diesel. De tels combustibles sont obtenus par mélange des composants et mise en émulsion de ce mélange sur le véhicule lui-même. Les émulsions décrites sont des émulsions dans lesquelles la phase externe peut être aqueuse, celle-ci pouvant être ultérieurement inversée par dilution dans une phase organique, comme dans le brevet DE 19 704 874. L'émulsion
25 décrite dans le brevet WO 95/33023 contient moins de 20 % en volume d'eau, la phase aqueuse constituant la phase externe.

[0004] De même, dans la demande de brevet WO 92/11927, il s'agit de préparer une émulsion concentrée contenant de 40 à 80 % en volume d'eau, cette préparation consistant à préparer séparément un mélange fuel/émulsifiant et un mélange eau/alcool, d'introduire ces deux mélanges à deux endroits distincts dans une boucle de circulation comprenant une pompe de mise en émulsion ayant également pour fonction de faire circuler l'ensemble dans la dite boucle.
30 L'émulsion concentrée formée est recueillie à un autre niveau sur la boucle.

[0005] Dans la demande de brevet WO 95/27021, on revendique un combustible aqueux émulsionné, hydrocarbure dans l'eau contenant 20 à 80 % en volume d'eau, l'eau constituant la phase externe de l'émulsion, 2 à 20 % en volume d'un alcool, le complément étant formé d'hydrocarbures et d'un émulsifiant non ionique. Dans cette demande l'hydrocarbure est de l'essence, du kérosène, des gasoils, des fuels synthétiques ou des dérivés d'huiles végétales ou animales. Cette demande revendique en outre un procédé de préparation en vrac de ce fuel émulsionné, stable au moins
35 trois mois et constitué, d'une part, d'un mélange de l'hydrocarbure et de l'émulsifiant et, d'autre part, d'un mélange de l'eau et de l'alcool.

[0006] Dans aucune de ces demandes de brevet n'est décrite une méthode de préparation industrielle de combustibles émulsionnés stables dans lesquels la phase externe de l'émulsion est constituée par la phase organique. Or, pour des raisons évidentes de compatibilité du combustible avec les équipements présents du réservoir au système d'introduction dans le moteur, on préfère utiliser un combustible dont la phase externe est identique à celle du combustible pour lesquels ces équipements ont été dimensionnés. Dans le cas de carburants émulsionnés dont la phase externe est aqueuse, des phénomènes de corrosion des surfaces métalliques et/ou d'usure prématurée de matériaux élastomères peuvent survenir. En outre, la combustion d'une émulsion eau dans huile est améliorée par rapport à celle d'une émulsion huile dans eau car la vaporisation brutale des gouttelettes d'eau, dispersées dans l'huile, améliore
45 notablement la dispersion des hydrocarbures dans la chambre de combustion (SAE 89 0449 et SAE 92 0464 de M. Tsukuhara et coll., SAE 92 0198 de N. Sawa et Coll.).

[0007] La demanderesse a proposé dans la demande de brevet WO 97/34 969 un tel carburant.

50 **[0008]** La présente invention vise la préparation de tels combustibles émulsionnés dont la phase externe est un composé organique et qui puissent être stables pendant une période suffisamment longue, par exemple supérieure à 4 mois, pour permettre leur stockage en quantité industrielle et ultérieurement leur distribution comme les carburants ou les combustibles à la pompe.

DEFINITION DE L'INVENTION :

55 **[0009]** La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation, à l'échelle industrielle, d'un combustible émulsionné eau/composé(s) organique(s), de phase externe organique, et contenant moins de 20 % en volume d'eau

EP 1 051 464 B1

et au moins un additif nécessaire à former l'émulsion,
ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

▲ **1** ▲ à introduire le(s) additif(s) dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit axial de pompage contenant au moins le(s) composé(s) organique(s),
▲ **2** ▲ à homogénéiser le volume V de liquide, composés organiques/additifs, obtenu à l'aide de l'agitateur, de telle sorte que le rapport Q_c/V , corresponde à

$$Q_c / V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

de préférence

$$Q_c / V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

et plus préférentiellement

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Q_c/V \geq 300 \text{ h}^{-1},$$

Q_c correspondant au débit de circulation du liquide à l'intérieur de la capacité.

▲ **3** ▲ à faire circuler le liquide, homogénéisé au moyen de l'agitateur, dans la boucle de dérivation débouchant dans la capacité, et au travers d'au moins un système émulseur disposé sur ladite boucle à un débit tel que le rapport V/Q_{circ} corresponde à :

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} < 2 \text{ h}$$

de préférence

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,8 \text{ h}$$

et plus préférentiellement

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,5 \text{ h}.$$

avec Q_{circ} correspondant au débit du liquide dans la boucle de dérivation.

▲ **4** ▲ à alimenter la boucle de dérivation en amont du système émulseur, avec la phase aqueuse nécessaire à la formation de l'émulsion,

▲ **5** ▲ et enfin à maintenir l'homogénéisation dans la cuve, et la circulation du liquide dans la boucle de dérivation jusqu'à l'obtention des caractéristiques souhaitées de stabilité au stockage de l'émulsion.

[0010] Ce procédé de préparation de la présente invention permet la préparation d'émulsions de volume industriel, le rapport eau/liquide homogénéisé dans la capacité, étant ajusté au cours de la fabrication afin d'obtenir la teneur en eau désirée dans l'émulsion combustible finale.

[0011] Pour obtenir une émulsion de bonne qualité et stable avec le temps, les étapes de préparation du liquide homogénéisé, composé(s) organique/additifs, et d'émulsification du liquide avec l'eau sont très importantes voire primordiales. Ainsi, il sera possible au cours des étapes d'homogénéisation et d'émulsification de chauffer et de refroidir le liquide contenu dans la capacité d'homogénéisation.

MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION :

[0012] Suivant un mode préféré de mise en oeuvre, le procédé selon l'invention comprend une étape **1p** préalable à l'étape **1**, au cours de laquelle on mélange les additifs nécessaires à l'émulsion avec au moins un solvant.

[0013] Le mélange d'additifs de l'étape **1p** est avantageusement obtenu par dilution dans au moins un solvant des

additifs en commençant par l'additif le plus visqueux et en terminant par l'additif le moins visqueux, chacune de ces dilutions étant conduite préférentiellement dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit axial de pompage pour une bonne homogénéité et éventuellement de moyens de chauffage et de refroidissement de sa capacité afin d'améliorer leur dilution et leur homogénéisation.

[0014] Au cours des étapes d'introduction et d'homogénéisation des additifs, et des composés organiques dans la capacité d'homogénéisation, il est impératif que les additifs soient dispersés dans tout le volume de liquide obtenu de façon homogène, pour qu'au moment de l'ajout d'eau tous les additifs nécessaires à la formation de l'émulsion et à son maintien, soient présents en quantités suffisantes et identiques dans tout le composé organique. Il n'est pas exclu que des additifs propres à améliorer une ou plusieurs propriétés requises du combustible selon l'invention soient introduits dans l'émulsion formée, soit dans la phase organique, soit dans la phase aqueuse.

[0015] Dans le cadre de la présente invention, le solvant utilisé dans l'étape **1p**, est choisi dans le groupe comprenant au moins l'un des composés organiques utilisé pour former l'émulsion, un solvant de type alcool, cétone, ester ou éther, ou encore un des additifs de l'émulsion dont les propriétés solvant vis-à-vis des autres additifs sont suffisantes.

[0016] Le (ou les) composé(s) organique(s) selon la présente invention est (sont) choisi(s) parmi les combustibles pétroliers, essences, gasoils, kérosènes, fuels domestiques, ces produits étant éventuellement additionnés de composés oxygénés de type TAME (méthyltertioamyléther) ou MTBE (méthyltertobutyléther) pour les essences, de type DME (diméthyléther), DMM (diméthoxyméthane), ou TEP (triéthoxypropane) pour les gazoles, ou d'huiles végétales ou animales, raffinées ou non, ou encore leurs dérivés estérifiés.

[0017] Suivant une caractéristique préférée de l'invention, le système émulseur comprendra au moins un dispositif permettant la mise en circulation du liquide dans la boucle de dérivation.

[0018] La phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé, composé(s) organique(s)/additifs, à un débit Q_e proportionnel au débit Q_c de circulation du volume V de liquide dans ladite capacité, le rapport Q_e/Q_c variant de 0 à 1.

[0019] De préférence, le rapport Q_e/Q_c varie de 0,05 à 0,20.

[0020] Cette phase aqueuse peut également contenir des additifs spécifiques visant à éviter la contamination de l'eau comme les biocides ou encore des antigels surtout en hiver pour éviter la cristallisation de l'eau et la rupture de l'émulsion.

[0021] Le présent procédé est particulièrement adapté à la préparation de combustibles émulsionnés eau dans huile, notamment d'émulsions eau/gazole ou eau/essence pour combustion dans des moteurs à combustion interne installés sur des véhicules motorisés, notamment des véhicules à vocation urbaine pour lesquels une réduction des émissions polluantes à l'échappement par action immédiate sur le carburant est particulièrement souhaitable. De même, une utilisation d'un tel carburant peut être envisagée pour des applications ferroviaires ou marines ou encore dans des chaudières fixes ou moteurs Diesel de centrales thermiques.

[0022] Un deuxième objet de l'invention est le dispositif de mise en oeuvre du procédé caractérisé en ce qu'il comprend une capacité fermée **(1)** équipée d'un agitateur à débit axial **(2)** comprenant trois conduites d'arrivée de fluides **(3)** **(4)**, et **(5)**, respectivement pour le(s) composé(s) organique(s), les additifs et l'émulsion, une conduite de sortie de fluide **(6)**, et éventuellement d'un système de chauffage et/ou de refroidissement, les conduites **(5)** et **(6)** étant raccordées à un conduit de circulation **(7)** définissant une boucle de dérivation, comprenant une conduite d'arrivée **(9)** de l'eau, un système émulseur **(8)** et enfin une conduite d'évacuation **(10)** du combustible émulsionné. Cette conduite **(10)** pourrait être placée soit sur la capacité **(1)** soit sur la boucle de dérivation **(7)**, en amont ou en aval du système émulseur **(8)**.

[0023] Dans le dispositif selon la présente invention, la conduite **(4)** permet l'injection du mélange d'additifs, initialement préparé et homogénéisé dans une seconde capacité **(11)** munie d'un agitateur à débit axial **(12)** pour assurer l'homogénéisation dudit mélange d'additifs, et comprenant des conduites d'arrivée **(13)** et de sortie **(4)** du mélange, et éventuellement un système de chauffage et/ou de refroidissement de ladite capacité **(11)**. Il est possible d'utiliser tout type de calorifugeage, de chauffage et/ou de refroidissement adapté à une capacité de taille industrielle. Les conduites **(3)** et **(4)** pourraient être confondues en une seule pour l'entrée des composés organiques et/ou des additifs dans la capacité **(1)**.

[0024] Dans les capacités **(1)** et **(11)** les agitateurs **(2)** et **(12)** doivent permettre une homogénéisation de tout le liquide contenu et favoriser la circulation du liquide dans la capacité, sans créer de gradient de cisaillement d'un point à l'autre c'est-à-dire en homogénéisant à taux de cisaillement défini et modulable. On choisira de préférence comme agitateurs **(2)** et **(12)** des agitateurs à débit axial permettant une agitation longitudinale par rapport à l'axe de rotation et à capacité de pompage élevé.

[0025] Le système émulseur **(8)** selon la présente invention comprend au moins une pompe émulsionneuse et/ou un ou plusieurs mélangeurs dynamiques équipés de rotor/stator à entrefer étroit (fixe ou variable) et tournant à grande vitesse, c'est-à-dire à plus de 2000 tours par minute.

[0026] En aval ou en amont de ce système émulseur ou en remplacement de celui-ci on peut disposer sur la boucle de dérivation **(5, 6, 7)**, un ou plusieurs mélangeurs statiques et/ou un ou plusieurs autres émulseurs fonctionnant selon

un mode mécanique, à l'aide d'ultra-sons et/ou de micro-ondes concourant à la formation de l'émulsion.

[0027] Afin de favoriser la dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile, on peut adapter à la conduite d'injection d'eau au moins un système dispersant de gouttelettes comme par exemple une cartouche ou un distributeur en métal fritté ou en fibre inox comportant des pores très fins de un à plusieurs dizaines de microns.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS :

[0028] La **Figure unique** annexée est un schéma simplifié d'un exemple du mode de réalisation préféré du dispositif de l'invention.

[0029] Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés pour illustrer les problèmes rencontrés et les contraintes de fabrication permettant d'obtenir des combustibles convenablement émulsionnés et stables, mais ne peuvent être utilisés pour en limiter la portée.

EXEMPLE I

[0030] Le présent exemple décrit la procédure suivie au laboratoire pour préparer une émulsion eau / gazole selon le procédé de l'invention.

[0031] Dans un b  cher cylindrique de 1.5 litre, on verse 22,9 g du mélange d'additifs tel que décrit dans la demande **WO 97/34969** puis 673,1 g de gazole répondant aux spécifications européennes de la norme EN 590. Dans un second b  cher, on introduit 104 g d'eau.

[0032] On introduit dans le premier b  cher une turbine Ultra-Turrax équipée d'un moteur T50 et d'un rotor-stator S50 N-G45FF, qu'on fait alors tourner au régime maximum, c'est-  dire 10 000 tours par minute pour homogénéiser le mélange en quelques secondes. On introduit alors très rapidement l'eau du deuxième b  cher dans le mélange agit  , et on poursuit l'agitation pendant encore 5 minutes sans que la température de l'émulsion ainsi constituée n'excède 50  C.

[0033] L'émulsion ainsi obtenue au laboratoire présente une stabilité au stockage à température ambiante comprise entre 15 et 25  C supérieure à quatre mois sans apparition de signes de d  mixture ou de sédimentation.

EXEMPLE II

[0034] Le présent exemple a pour but de décrire les conditions optimales pour obtenir à l'échelle industrielle une émulsion aussi stable qu'au laboratoire selon l'exemple I.

[0035] Différentes émulsions ont été préparées dans une unité industrielle telle que décrite dans la figure unique. Leurs compositions sont identiques à celle décrite dans l'exemple I.

[0036] L'agitateur **(2)** est un agitateur MIXEL type MM multiétagé équipé de mobiles tripales.

[0037] Deux systèmes émulseurs **(8)** ont été testés :

   un broyeur finisseur BF 150, ci-après appelé A, vendu par Pierre GUERIN TECHNOLOGIES. Il s'agit d'un broyeur colloïdal avec rotor/stator et entrefer variable,

   un homog  n  seur dynamique de type MS vendu par Silverson , ci-après appelé B, à entrefer fixe.

[0038] Dans le tableau I sont regroupées les caractéristiques de circulation des fluides à l'intérieur de la capacité **(1)** et dans la boucle de dérivation **(7)** retournant l'émulsion dans la capacité **(1)**.

TABLEAU I

Fabrication	Système ��mulsifiant	Qc/V (h ⁻¹) (capacité)	V/Qcirc (h) (boucle de dérivation)	Productivité (m ³ /h)	Stabilité au stockage (semaines)
1	B	250	0.5	7	18
2	B	0	0.5	0	< 1
3	B	250	1	2	17
4	B	850	0.25	10	24
5	B	50	0.5	0	17
6	B	850	2.2	0	< 1

TABLEAU I (suite)

Fabrication	Système émulsifiant	Qc/V (h ⁻¹) (capacité)	V/Qcirc (h) (boucle de dérivation)	Productivité (m ³ /h)	Stabilité au stockage (semaines)
7	A	340	1	4	21
8	A	250	1.4	1.5	20
9	A	0	1	0	< 1
10	A	110	1.4	0.5	20
11	A	50	1.4	0	< 1
12	A	340	2	0	< 1

[0039] Avec Qc le débit de circulation à l'intérieur de la cuve, égale généralement à:

$$Qc = 1.5Nqp \times N \times D^3 \times 60$$

[0040] Nqp étant le nombre de pompage, N la vitesse de rotation du mobile d'agitation de la cuve et D le diamètre de cette cuve.

[0041] Avec V le volume de liquide contenu dans la capacité (2) d'homogénéisation au cours de la fabrication de l'émulsion, et Qcirc le débit de liquide circulant en dehors de la capacité (1) en aval du système émulseur (8) dans la boucle de dérivation de la figure unique.

[0042] La signification de ces sigles est donnée dans les "Techniques de l'Ingénieur", A-5900 et A-5902 aux articles de M.Roustand et J.C Pharamond.

[0043] On constate d'après le tableau I que sans agitation dans la cuve, il n'est pas possible d'obtenir une émulsion stable. De plus, quelque soit le système émulseur utilisé, ce qui compte est que le rapport Qc/V soit supérieur à 100 et que le temps de mise en émulsion ou de circulation hors de la capacité est inférieur à 1,5 heures pour améliorer la stabilité de l'émulsion et la productivité d'émulsion dans l'unité de fabrication industrielle.

Revendications

1. Procédé de préparation, à l'échelle industrielle, d'un combustible émulsionné eau/composé(s) organique(s), de phase externe organique, et contenant moins de 20 % en volume d'eau, et au moins un additif nécessaire à former l'émulsion,

ce procédé étant **caractérisé en ce qu'il** consiste essentiellement :

1 à introduire le(s) additifs) dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit axial de pompage contenant au moins le(s) composé(s) organique(s),

2 à homogénéiser le volume V de liquide, composés organiques/additifs, obtenu à l'aide de l'agitateur, de telle sorte que le rapport Qc/V, corresponde à

$$Qc/V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

de préférence

$$Qc / V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

et plus préférentiellement

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Qc/V \geq 300 \text{ h}^{-1},$$

EP 1 051 464 B1

Qc correspondant au débit de circulation du liquide à l'intérieur de la capacité.

▲ 3 ▲ à faire circuler le liquide homogénéisé au moyen de l'agitateur, dans la boucle de dérivation débouchant dans la capacité, et au travers d'au moins un système émulseur disposé sur ladite boucle, à un débit tel que le rapport V/Q_{circ} corresponde à :

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} < 2 \text{ h}$$

de préférence

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,8 \text{ h}$$

et plus préférentiellement

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,5 \text{ h.}$$

avec Q_{circ} correspondant au débit du liquide dans la boucle de dérivation.

▲ 4 ▲ à alimenter la boucle de dérivation en amont du système émulseur, avec la phase aqueuse nécessaire à la formation de l'émulsion,

▲ 5 ▲ et enfin à maintenir l'homogénéisation dans la capacité, et la circulation du liquide dans la boucle de dérivation jusqu'à l'obtention des caractéristiques souhaitées de stabilité au stockage de l'émulsion.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape **1p** préalable à l'étape 1, au cours de laquelle on dilue les additifs dans au moins un solvant, par ordre de viscosité décroissante des additifs, ces dilutions étant conduites dans une capacité équipée d'au moins un agitateur, de préférence, à débit axial de pompage, et éventuellement de moyens de chauffage et/ou de refroidissement.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** le solvant utilisé dans l'étape **1p** est choisi dans le groupe constitué par le(s) composé(s) organique(s) servant à former l'émulsion, un solvant de type alcool, cétone, ester ou éther, ou encore un des additifs dont les propriétés solvant vis-à-vis des autres additifs sont suffisantes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le combustible organique est choisi parmi les combustibles pétroliers, essences, gasoils, kérosènes, fuels domestiques, ces produits étant éventuellement additionnés de composés oxygénés de type TAME (méthyltertioamyléther) ou MTBE (méthyltertiobutyl éther) pour les essences, de type DME (diméthyléther), DMM (diméthoxyméthane) ou TEP (triéthoxypropane) pour les gazoles, ou d'huiles végétales ou animales, raffinées ou non, ou encore leurs dérivés esterifiés.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** la phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé à un débit Q_e proportionnel au débit Q_c de circulation de liquide, dans ladite capacité, le rapport Q_e / Q_c variant de 0 à 1.

6. Procédé selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** la phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé à un débit Q_e tel que Q_e / Q_c varie de 0,05 à 0,20.

7. Dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend une capacité fermée (1) équipée d'un agitateur à débit axial (2) comprenant trois conduites d'arrivée de fluides (3), (4), et (5), respectivement pour les composés organiques, les additifs et l'émulsion, et une conduite de sortie de fluide (6), et éventuellement d'un système de chauffage et/ou de refroidissement, les conduites (5) et (6) étant raccordées à un conduit de circulation (7) définissant une boucle de dérivation, comprenant une conduite d'arrivée (9) de l'eau, un système émulseur (8) et enfin une conduite d'évacuation (10) du combustible émulsionné, disposée soit sur la capacité (1) soit, sur la boucle (5, 6, 7) en amont ou en aval du système émulseur (8).

8. Dispositif selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la conduite (4) permet l'injection du mélange d'additifs, initialement préparé et homogénéisé dans une seconde capacité (11) munie d'un agitateur à débit axial (12) pour assurer l'homogénéisation dudit mélange d'additifs, et comprenant des conduites d'arrivée (13) et de sortie (4) du mélange, et éventuellement un système de chauffage et/ou de refroidissement de ladite capacité.

9. Dispositif selon les revendications 7 et 8 **caractérisé en ce que** les capacités (1) et (11) sont équipées respectivement d'agitateurs (2) et (12) produisant une agitation longitudinale par rapport à leur axe de rotation générant un taux de cisaillement défini et modulable.

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 **caractérisé en ce que** le système émulseur (8) comprend au moins une pompe émulsionneuse et/ou éventuellement un ou plusieurs mélangeurs dynamiques équipés de rotor/stator à entrefer fixe ou variable, et tournant à grande vitesse, de préférence supérieur ou égal à 2000 t/min.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce que** en remplacement, en amont ou en aval du système émulseur, sont disposés un ou plusieurs mélangeurs statiques et/ou un ou plusieurs autre(s) émulseur(s) fonctionnant selon un mode mécanique(s), à l'aide d'ultra-sons et/ou à micro-ondes.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 **caractérisé en ce que** la conduite d'injection d'eau dans la boucle (7) est équipée d'au moins un système dispersant de gouttelettes.

13. Application du procédé selon les revendications 1 à 6 à la préparation de carburants émulsionnés eau dans huile, notamment d'émulsions eau dans gazole ou eau dans essence pour combustion dans des moteurs à combustion interne fixes ou transportés.

Patentansprüche

1. Verfahren zur in industriellem Maßstab erfolgenden Herstellung eines Brennstoffs, welcher in Form einer Emulsion aus Wasser und einer oder mehreren organischen Verbindung(en) mit einer organischen äußeren Phase vorliegt und weniger als 20 Volumen-% Wasser und wenigstens einen Zusatzstoff, welcher erforderlich ist, um die Emulsion zu bilden, enthält, wobei dieses Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es im wesentlichen daraus besteht:

¹ den oder die Zusatzstoff(e) in einen mit wenigstens einem Rührer mit axialer Pumpleistung ausgestatteten Raum, welcher wenigstens die organische(n) Verbindung(en) enthält, einzuspeisen,

² das Flüssigkeitsvolumen V, organische Verbindungen/Additive, erhalten mit Hilfe des Rührers, derart zu homogenisieren, dass das Verhältnis Q_c/V

$$Q_c/V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

vorzugsweise

$$Q_c/V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

und mehr bevorzugt

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Q_c/V \geq 300 \text{ h}^{-1}$$

entspricht, wobei Q_c der Zirkulationsfördermenge oder -durchsatzleistung der Flüssigkeit im Inneren des Raums entspricht,

³ die homogenisierte Flüssigkeit mittels des Rührers in der Abzweigungsschleife, welche in den Raum mündet, und durch wenigstens ein Emulgiersystem, welches in der Schleife angeordnet ist, hindurch zirkulieren zu lassen mit einer solchen Fördermenge, dass das Verhältnis V/Q_{circ} :

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} < 2 \text{ h}$$

vorzugsweise

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,8 \text{ h}$$

und mehr bevorzugt

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,5 \text{ h}$$

entspricht,

wobei Q_{circ} der Fördermenge der Flüssigkeit in der Abzweigungsschleife entspricht,

⁴ in die Abzweigungsschleife oberhalb des Emulgiersystems die wässrige Phase, welche für die Bildung der Emulsion erforderlich ist, einzuspeisen

⁵ und schließlich die Homogenisation in dem Raum und die Zirkulation der Flüssigkeit in der Abzweigungsschleife bis zur Erzielung der gewünschten Lagerungsstabilitätseigenschaften der Emulsion weiterzuführen.

2. verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es vor dem Schritt 1 einen Schritt 1p umfasst, während welchem man die Zusatzstoffe in wenigstens einem Lösemittel, in der Reihenfolge abnehmender Viskosität der Zusatzstoffe, verdünnt, wobei diese Verdünnungen in einem mit wenigstens einem Rührer vorzugsweise mit axialer Pumpleistung und gegebenenfalls Heiz- und/oder Kühlmitteln ausgestatteten Raum ausgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in Schritt 1p eingesetzte Lösemittel in der Gruppe, gebildet aus der oder den organischen Verbindung(en), welche dazu dient bzw. dienen, die Emulsion zu bilden, einem Lösemittel vom Typ Alkohol, Keton, Ester oder Ether oder ferner einem der Zusatzstoffe, dessen Lösemitteleigenschaften gegenüber anderen Zusatzstoffen ausreichend sind, ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der organische Brennstoff ausgewählt wird unter den Erdölbrennstoffen, Benzin, Gasölen, Kerosinen, Haushalt-Heizölen, wobei diesen Produkten gegebenenfalls oxidierte Verbindungen vom Typ TAME (Methyl-tert.-amylether) oder MTBE (Methyl-tert.-butylether) für die Benzine, vom Typ DME (Dimethylether), DMM (Dimethoxymethan) oder TEP (Triethoxypropan) für die Gasöle oder pflanzliche oder tierische, raffinierte oder nicht-raffinierte Öle oder ferner deren veresterte Derivate zugesetzt worden sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Phase in die homogenisierte Flüssigkeit mit einer Fördermenge Q_e , welche proportional zu der Flüssigkeitszirkulationsfördermenge Q_c ist, in den Raum eingespritzt wird, wobei das Verhältnis Q_e/Q_c von 0 bis 1 variiert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Phase in die homogenisierte Flüssigkeit mit einer solchen Fördermenge Q_e , dass Q_e/Q_c von 0,05 bis 0,20 variiert, eingespritzt wird.

7. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen geschlossenen Raum (1) umfasst, ausgestattet mit einem Rührer mit axialer Förderleistung (2), umfassend drei Leitungen für die Zufuhr von Fluiden (3), (4) bzw. (5) für die organischen Verbindungen, die Zusatzstoffe und die Emulsion und eine Leitung für den Austritt von Fluid (6) und gegebenenfalls ein Heiz- und/oder Kühlsystem, wobei die Leitungen (5) und (6) mit einer Zirkulationsleitung (7) verbunden sind, welche eine Abzweigungsschleife definiert, umfassend eine Leitung für die Zufuhr (9) von Wasser, ein Emulgiersystem (8) und schließlich eine Leitung für den Auslass (10) des emulgierten Brennstoffs, welche entweder an dem Raum (1) oder an der Schleife (5, 6, 7) oberhalb oder unterhalb des Emulgiersystems (8) angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leitung (4) das Einspritzen der Mischung von Zusatzstoffen erlaubt, welche zu Beginn hergestellt und homogenisiert worden ist in einem zweiten Raum (11), ausgestattet mit einem Rührer mit axialer Förderleistung (12), um die Homogenisierung der Mischung von Zusatzstoffen sicherzustellen, und umfassend Leitungen für die Zufuhr (13) und den Austritt (4) der Mischung und gegebenenfalls ein Heiz- und/oder Kühlsystem für den Raum.

9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Räume (1) und (11) jeweils mit Rührern (2) bzw. (12) ausgerüstet sind, welche eine Längsbewegung bezogen auf deren Rotationsachse erzeugen.

gen, welche eine definierte und modulierbare Scherrate erzeugt.

- 5 10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Emulgiersystem (8) wenigstens eine Emulgierpumpe und/oder gegebenenfalls einen oder mehrere dynamische Mischer, ausgerüstet mit Rotor/Stator mit festgelegtem oder variablem Luftspalt und die sich mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise mit mehr als oder mit 2000 U/min, drehen, umfasst.
- 10 11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** ersatzweise, oberhalb oder unterhalb des Emulgiersystems, einer oder mehrere statische Mischer und/oder eine oder mehrere andere Emulgiervorrichtung(en), welche gemäß einem mechanischen Modus, mit Hilfe von Ultraschall und/oder mit Mikrowellen arbeitet bzw. arbeiten, angeordnet sind.
- 15 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leitung zum Einspritzen von Wasser in die Schleife (7) mit wenigstens einem System, welches Tröpfchen dispergiert, ausgerüstet ist.
- 20 13. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Brennstoffen, welche in Form einer Emulsion von Wasser in Öl vorliegen, insbesondere von Emulsionen von Wasser in Gasöl oder von Wasser in Benzin für eine Verbrennung in feststehenden oder in Beförderung befindlichen Verbrennungsmotoren.

Claims

- 25 1. Process for the industrial-scale preparation of an emulsified fuel of water in organic compound(s) whose continuous phase is organic and which contains less than 20% by volume of water and at least one additive necessary for forming the emulsion, said process being **characterized in that** it consists essentially in:

30 $\blacktriangle$ 1 $\blacktriangle$ introducing the additive(s) into a tank equipped with at least one agitator with axial pumping displacement and containing at least the organic compound(s),

$\blacktriangle$ 2 $\blacktriangle$ homogenizing the resulting volume V of liquid, i.e. organic compounds/ additives, with the agitator so that the ratio Q_c/V corresponds to:

$$Q_c/V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

35 preferably

$$Q_c/V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

40 and particularly preferably

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Q_c/V \geq 300 \text{ h}^{-1},$$

45 Q_c corresponding to the circulation rate of the liquid inside the tank,

$\blacktriangle$ 3 $\blacktriangle$ circulating the liquid, homogenized by means of the agitator, in the branch loop emerging in the tank, and through at least one emulsifying system located on said loop, at a rate such that the ratio V/Q_{circ} corresponds to:

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} < 2 \text{ h}$$

50 preferably

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1.8 \text{ h}$$

55 and particularly preferably

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1.5 \text{ h},$$

Q_{circ} corresponding to the flow rate of the liquid in the branch loop,

▲ 4 ▲ feeding the aqueous phase necessary for forming the emulsion into the branch loop, upstream of the emulsifying system, and finally

▲ 5 ▲ maintaining the homogenization in the tank and the circulation of the liquid in the branch loop until the emulsion has acquired the desired characteristics of storage stability.

2. Process according to claim 1, **characterized in that** it comprises a step 1p prior to step 1, during which the additives are diluted in at least one solvent, in decreasing order of viscosity of the additives, these dilutions being carried out in a tank equipped with at least one agitator, preferably with axial pumping displacement, and optionally with heating and/or cooling means.

3. Process according to claim 1 or 2, **characterized in that** the solvent used in step 1p is selected from the group comprising the organic compound(s) used to form the emulsion, a solvent of the alcohol, ketone, ester or ether type, and one of the additives which has adequate solvent properties towards the other additives.

4. Process according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the organic fuel is selected from petroleum-based fuels, petrols, gas oils, kerosenes and domestic fuel oils, these products optionally being treated with oxygen-containing compounds such as TAME (tert-amyl methyl ether) or MTBE (methyl tert-butyl ether) in the case of petrols, or such as DME (dimethyl ether), DMM (dimethoxymethane) or TEP (triethoxypropane) in the case of gas oils, or refined or unrefined vegetable or animal oils or esterified derivatives thereof.

5. Process according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the aqueous phase is injected into the homogenized liquid at a rate Q_e proportional to the rate Q_c of circulation of the liquid in said tank, the ratio Q_e/Q_c varying from 0 to 1.

6. Process according to claim 5, **characterized in that** the aqueous phase is injected into the homogenized liquid at a rate Q_e such that Q_e/Q_c varies from 0.05 to 0.20.

7. Device for implementing the process according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** it comprises a closed tank (1) equipped with an axial-displacement agitator (2) and comprising three fluid inlet lines (3), (4) and (5) for the organic compounds, the additives and the emulsion respectively, a fluid outlet line (6) and optionally a heating and/or cooling system, the lines (5) and (6) being connected to a circulation line (7) defining a branch loop, which comprises a water inlet line (9) and an emulsifying system (8), and finally a discharge line (10) for the emulsified fuel, which is placed either on the tank (1) or on the loop (5, 6, 7), upstream or downstream of the emulsifying system (8).

8. Device according to claim 7, **characterized in that** the line (4) serves to inject the mixture of additives, which has initially been prepared and homogenized in a second tank (11) equipped with an axial-displacement agitator (12) for homogenizing said mixture of additives, and comprising inlet lines (13) and an outlet line (4) for the mixture, and optionally a system for heating and/or cooling said tank.

9. Device according to claims 7 and 8, **characterized in that** the tanks (1) and (11) are respectively equipped with agitators (2) and (12) which produce longitudinal agitation relative to their axis of rotation, generating a variable defined shear rate.

10. Device according to any one of claims 7 to 9, **characterized in that** the emulsifying system (8) comprises at least one emulsifying pump and/or optionally one or more dynamic mixers equipped with a rotor/stator with a fixed or variable air gap and rotating at high speed, which is preferably greater than or equal to 2000 rpm.

11. Device according to any one of claims 7 to 10, **characterized in that**, instead of the emulsifying system, or upstream or downstream thereof, there are one or more static mixers and/or one or more other emulsifying machines operating by mechanical action or by means of ultrasound and/or microwaves.

12. Device according to any one of claims 7 to 11, **characterized in that** the line for injecting water into the loop (7) is equipped with at least one droplet dispersing system.

- 13.** Application of the process according to claims 1 to 6 to the preparation of emulsified motor fuels of water in oil, especially water-in-gas oil or water-in-petrol emulsions for combustion in fixed or transported internal combustion engines.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

