

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2010 (01.07.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/073233 A2

- (51) Classification internationale des brevets : Non classée
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/IB2009/055945
- (22) Date de dépôt international : 23 décembre 2009 (23.12.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 08 07 399 23 décembre 2008 (23.12.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/—]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BORG, Françoise** [FR/FR]; 3 Villa Blaise Pascal, F-92200 Neuilly Sur Seine (FR). **ESPERT, Alexandre** [FR/FR]; Résidence le Phare, Place Jean de Vienne, F-14600 Honfleur (FR). **VINCENT, Aurélie** [FR/FR]; 25 Passage de la Martinique, F-76600 Le Havre (FR).
- (74) Mandataires : **POCHART François** et al.; Cabinet HIRSCH-POCHART & ASSOCIES, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))
- Publiée :**
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))



WO 2010/073233 A2

(54) Title : DIESEL FUEL FOR A DIESEL ENGINE WITH HIGH CARBON FROM RENEWABLE SOURCES AND OXYGEN CONTENTS

(54) Titre : CARBURANT DE TYPE GAZOLE POUR MOTEUR DIESEL A FORTES TENEURS EN CARBONE D'ORIGINE RENOUVELABLE ET EN OXYGENE

(57) Abstract : The present invention relates to a diesel fuel composition with high contents of carbon from renewable sources (at least 10% of the total carbon weight) and oxygen (being at least 0.5% of the total weight of the fuel). Said composition can advantageously replace the conventional diesel fuels used to supply the compression ignition engines of diesel vehicles or can be used as a household fuel.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de carburant de type gazole à fortes teneurs en carbone d'origine renouvelable (au moins 10% de la masse totale de carbone) et en oxygène (qui représente au moins 0,5% de la masse totale du carburant). Cette composition peut avantageusement remplacer les carburants diesel conventionnels qui alimentent les moteurs à compression des véhicules diesel ou peut être utilisée en tant que fioul domestique.

CARBURANT DE TYPE GAZOLE POUR MOTEUR DIESEL A FORTES TENEURS EN
CARBONE D'ORIGINE RENOUVELABLE ET EN OXYGENE

5

La présente invention concerne une nouvelle composition de carburant de type gazole à fortes teneurs en carbone d'origine non fossile et en oxygène susceptible notamment de répondre aux spécifications de la norme EN 590 actuellement en vigueur à la date de dépôt de la présente demande de brevet en termes de propriétés de combustion.

10

Au sens de la présente invention, par matériau d'origine renouvelable, on entend les matériaux qui comprennent du carbone d'origine renouvelable.

15

En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles (pétrole, charbon, houille, gaz naturel ...), les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C . Tous les échantillons de carbone tirés d'organismes vivants (animaux ou végétaux) sont en fait un mélange de 3 isotopes : ^{12}C (représentant $\sim 98,892\%$), ^{13}C ($\sim 1,108\%$) et ^{14}C (traces: $1,2 \cdot 10^{-12}\%$). Le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ des tissus vivants est identique à celui de l'atmosphère. Dans l'environnement, le ^{14}C existe sous deux formes prépondérantes : sous forme minérale c'est-à-dire sous forme de gaz carbonique (CO_2) et sous forme organique c'est-à-dire de carbone intégré dans des molécules organiques.

20

Dans un organisme vivant, le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement. La proportion de ^{14}C étant sensiblement constante dans l'atmosphère, il en est de même dans l'organisme, tant qu'il est vivant, puisqu'il absorbe ce ^{14}C comme il absorbe le ^{12}C . Le rapport moyen de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est égal à $1,2 \cdot 10^{-12}$.

25

Le ^{12}C est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de ^{12}C dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le ^{14}C , lui, est radioactif (chaque gramme de carbone d'être vivant contient suffisamment d'isotope ^{14}C pour donner 13,6 désintégrations par minute) et le nombre de tels atomes dans un échantillon décroît au cours du temps (t) selon la loi :

$$n = n_0 \exp(-at)$$

30

dans laquelle:

- n_0 est le nombre de ^{14}C à l'origine (à la mort de la créature, animal ou plante),
- n est le nombre d'atomes ^{14}C restant au bout du temps t,
- a est la constante de désintégration (ou constante radioactive), reliée à la demi-vie.

35

La demi-vie (ou période) est la durée au bout de laquelle un nombre quelconque de noyaux radioactifs ou de particules instables d'une espèce donnée, est réduit de moitié par désintégration ; la demi-vie $T_{1/2}$ est reliée à la constante de désintégration a par la formule $aT_{1/2} = \ln 2$. La demi-vie du ^{14}C vaut 5730 ans.

Compte tenu de la demi-vie ($T_{1/2}$) du ^{14}C , on considère que la teneur en ^{14}C est sensiblement constante depuis l'extraction des matières premières végétales jusqu'à la fabrication du matériau, et même jusqu'à la fin de son utilisation.

5 A l'heure actuelle, il existe au moins deux techniques différentes pour la mesure de la teneur en ^{14}C d'un échantillon :

1/ Par spectrométrie à scintillation liquide : Cette méthode consiste à compter des particules 'Bêta' issues de la désintégration du ^{14}C . On mesure le rayonnement Bêta issu d'un échantillon de masse connue (nombre d'atomes ^{12}C connu) pendant un certain temps. Cette 'radioactivité' est proportionnelle au nombre d'atomes de ^{14}C , que l'on peut ainsi déterminer.
10 Le ^{14}C présent dans l'échantillon émet des rayonnements β^- , qui au contact d'un liquide scintillant (scintillateur) donnent naissance à des photons. Ces photons ont des énergies différentes (comprises entre 0 et 156 keV) et forment ce que l'on appelle un spectre de ^{14}C . Selon deux variantes de cette méthode, l'analyse porte soit sur le CO_2 préalablement produit par l'échantillon carboné dans une solution absorbante appropriée, soit sur le benzène après
15 conversion préalable de l'échantillon carboné en benzène (méthodes A et C, respectivement, de la norme ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06).

2/ Par spectrométrie de masse : L'échantillon est réduit en graphite ou en CO_2 gazeux, analysé dans un spectromètre de masse. Cette technique utilise un accélérateur et un spectromètre de masse pour séparer les ions ^{14}C des ^{12}C et donc déterminer le rapport des
20 deux isotopes.

Toutes ces méthodes de mesure de la teneur en ^{14}C des matériaux sont décrites précisément dans les normes ASTM D 6866 (notamment D6866-06) et dans les normes ASTM D 7026 (notamment 7026-04).

La norme ASTM D 6866 a pour objet "*Determining the Biobased Content of Natural
25 Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis*", tandis que la norme ASTM D 7026 a pour objet "*Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis*". La seconde norme renvoie dans son premier paragraphe à la première.

La norme ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) décrit un test de mesure du ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$
30 d'un échantillon et le compare avec le ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un échantillon référence d'origine 100% renouvelable, pour donner un pourcentage relatif de C d'origine renouvelable dans l'échantillon. La norme est basée sur les mêmes concepts que la datation au ^{14}C , mais sans faire application des équations de datation.

Le ratio ainsi calculé est désigné comme le "pMC" (percent Modern Carbon). Si le
35 matériau à analyser est un mélange de biomatériau et de matériau fossile (sans isotope radioactif), alors la valeur de pMC obtenus est directement corrélée à la quantité de biomatériau présent dans l'échantillon. La valeur de référence utilisée pour la datation au ^{14}C est une valeur datant des années 1950. Cette année a été choisie en raison de l'existence d'essais

nucléaires dans l'atmosphère qui ont introduit des grandes quantités d'isotopes dans l'atmosphère après cette date. La référence 1950 correspond à une valeur pMC de 100. Compte tenu des essais thermonucléaires, la valeur actuelle à retenir est d'environ 107.5 (ce qui correspond à un facteur de correction de 0.93). La signature en carbone radioactif d'un végétal actuel est donc de 107.5. Une signature de 54 pMC et de 99 pMC correspond donc à une quantité de biomatériau dans l'échantillon de 50% et de 93%, respectivement.

La méthode de mesure préférentiellement utilisée dans le cas des carburants est la méthode par spectrométrie à scintillation liquide car c'est une méthode qui nécessite un appareillage de laboratoire plus usuel que la spectrométrie de masse par accélérateur dont les équipements sont peu nombreux à travers le monde.

Au sens de la présente invention, un matériau, une composition de carburant a une forte teneur en matières renouvelables carbonées lorsqu'il contient au moins 10% en masse de C d'origine renouvelable sur la masse totale de carbone, de préférence au moins 20 % en masse de C d'origine renouvelable sur la masse totale de carbone.

Au sens de la présente invention, un matériau, une composition de carburant a une forte teneur en matières premières oxygénées lorsque le pourcentage massique d'oxygène par rapport à la masse totale de matériau, de carburant représente au moins 0,5 %, de préférence au moins 0,6 % et avantageusement au moins 2 %.

Art Antérieur

Les carburants diesel (carburants pour moteurs à allumage par compression) utilisés dans le monde ont longtemps été exclusivement d'origine 100 % minérale ou fossile, c'est-à-dire exclusivement à base d'hydrocarbures, le plus souvent d'origine pétrolière pour des raisons économiques, mais aussi à base d'hydrocarbures liquides dérivés du charbon selon les procédés de type Fischer-Tropsch ; ces carburants d'origine 100 % minérale ou fossile présentent d'excellentes propriétés de combustion et répondent sans difficulté aux spécifications commerciales, par exemple celles définies dans la norme NF EN 590 : 2004 pour les propriétés chimiques (teneur en soufre, en eau, en cendres, en hydrocarbures aromatiques polycycliques), physiques (viscosité, PT, TLF, PE,), énergétiques (PCI, IC,).

La prise en compte des contraintes environnementales (diminution des gaz à effet de serre,) d'une part, la disponibilité moins grande et l'augmentation du prix des produits pétroliers d'autre part, ont amené les fabricants de carburants à proposer des solutions alternatives à ces carburants d'origine 100 % minérale ou fossile :

Ainsi, depuis le 1^{er} janvier 2008, les carburants pour moteurs diesel commercialisés dans les stations-service françaises peuvent contenir jusqu'à 7 % en volume d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG), la teneur maximale en EMAG était de 5 % en volume jusqu'à fin 2007.

Ces EMAG proviennent essentiellement de la trans-estérification d'huiles végétales telles que huiles de colza, tournesol, soja, palme, palmiste. Ces carburants respectent les spécifications de la norme NF EN 590 mais la concentration en matériau renouvelable, inférieure à 7 % en en volume, est faible.

5 Une solution consiste à augmenter de manière très significative la quantité d'EMAG dans le carburant diesel, typiquement de l'ordre d'au moins 50 % en masse, voire même jusqu'à 100 % ; non seulement les propriétés de combustion de ces mélanges (PCI notamment) ne sont pas complètement satisfaisantes mais les émissions de polluants sont supérieures à celles des carburants diesel classiques (NOx, aldéhydes, ...) ; de plus la stabilité à l'oxydation
10 de ces carburants alternatifs n'est parfois pas satisfaisante.

Une autre solution consiste à utiliser telles quelles les huiles végétales comme carburants diesel mais leur viscosité très élevée (10 fois la viscosité du gazole à 50 °C pour l'huile de colza), leur PCI faible et les risques d'encrassement des injecteurs et de la chambre de combustion très importants les réservent à des usages particuliers et limités à des moteurs
15 rustiques et peu exigeants qui ne correspondent pas aux exigences des véhicules automobiles actuels très sophistiqués.

Il a également été proposé d'ajouter à des carburants diesel classiques d'origine fossile jusqu'à 25 % en masse de composants issus de matières biologiques (plantes et/ou animaux et/ou poissons) obtenus par hydroconversion de corps gras d'origine animale et/ou végétale
20 (cf US 5.705.722 , WO 2004/022674, EP 1.693.432, US 2007/0175795, WO 2008/012415) ; ces composants sont essentiellement constitués de N-paraffines en C15-C18 et améliorent le cétane de manière très significative ; mais lorsqu'ils sont introduits en quantité supérieure à 10 % en volume, on constate que le point d'écoulement et le point de trouble des mélanges augmentent et dépassent largement les limites imposées par la norme NF EN 590, ce qui n'est
25 pas satisfaisant.

La présente invention concerne une composition de carburant de type gazole pour moteur diesel ou moteur à compression comprenant de

de 5 à 15 %, de préférence de 10 à 15 %, en masse d'au moins une base constituée essentiellement de N-paraffines en C15-C18, de préférence d'origine renouvelable,

30 de 5 à 30 %, de préférence de 15 à 25 %, en masse d'esters d'acide(s) gras, de préférence dérivés huile(s) végétales et/ou de graisse(s) animale(s) et/ou de biomasse,

une ou plusieurs bases carburant de type gazole conventionnelles d'origine fossile et/ou renouvelable, représentant de préférence pas plus de 70 % de la masse totale de ladite composition, de préférence de 60 à 70%

35 et caractérisée en ce que

• le carbone d'origine renouvelable représente au moins 10 % de la masse totale de carbone, et de préférence de 10 à 40 % de la masse totale de carbone,

et

• l'oxygène représente au moins 0,5 % de la masse totale de la composition de carburant, de préférence au moins 0,6 %, avantageusement au moins 2 % de la masse totale d'oxygène ; l'oxygène représente jusqu'à 5 % et de préférence jusqu'à 4 % de la masse totale de la composition de carburant.

5

Par bases constituées essentiellement de N-paraffines en C15-C18, on entend des bases hydrocarbonées contenant de 70 à 100 % en masse de N-paraffines en C15-C18, avantageusement de 80 à 100%.

10 Les bases constituées essentiellement de N-paraffines en C15-C18 sont de préférence d'origine renouvelable ; elles proviennent par exemple de procédés d'hydroconversion de corps gras et/ou d'huiles végétales et/ou d'huiles de poisson et/ou de leurs esters, qui contiennent des acides gras ; les bases constituées essentiellement de N-paraffines peuvent par exemple être obtenues selon les procédés décrits dans US 4.992.605, US 5.705.722, US 6.270.655.

15 Les esters d'acide(s) gras sont d'origine renouvelable et sont avantageusement choisis parmi les esters méthyliques, les esters éthyliques, leurs mélanges ; on peut par exemple citer l'ester méthylique (EMC) et l'ester éthylique de colza (EEC), l'ester méthylique (EMP) et l'ester éthylique de palme (EEP) , l'ester méthylique (EMS) et l'ester éthylique de soja (EES), l'ester méthylique (EMT) et l'ester éthylique de tournesol (EET), seuls ou en mélange.

20 Les esters d'acide(s) gras sont en général obtenus à partir d'huiles végétales, de corps gras d'origine animale, d'huiles de poisson et/ou de dérivés d'origine végétale, par exemple d'arbres résineux, tels que le tall oil.

25 Les bases conventionnelles d'origine fossile utilisées classiquement pour la formulation des carburants de type gazole sont des bases issues de raffineries pétrolières ; ces bases de raffinerie sont en général choisies parmi les bruts paraffiniques, naphténiques, issus de procédés de distillation atmosphérique, les distillats sous vide issus de procédés FCC et/ou d'hydrocraquage, les résidus sous vide issus de procédés de viscoréduction et de cokéfaction et/ou les résidus atmosphériques désasphaltés issus de procédés d'hydrocraquage.

30 Les bases utilisées pour la formulation des carburants de type gazole peuvent également être issues de procédés Fischer-Tropsch (procédés de conversion catalytique du monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures de chaîne longue, en général des paraffines). Lorsque le monoxyde de carbone provient du charbon, de la houille, du gaz naturel, les bases Fischer-Tropsch obtenues sont d'origine fossile (non renouvelable).

35 On ne sortirait pas du cadre de l'invention dans le cas où les bases Fischer-Tropsch seraient d'origine renouvelable ou partiellement renouvelable, c'est-à-dire dans le cas où elles seraient issues de monoxyde de carbone provenant totalement ou partiellement de ressources végétales, animales ou biomasse.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si, outre des N-paraffines, des esters d'acides gras et des bases de type gazole, les compositions selon l'invention contenaient également des iso-paraffines, les iso-paraffines étant en général ajoutés en une quantité ne dépassant plus de 15 % en masse de la masse totale de la composition de carburant selon l'invention telle que définie précédemment, et de préférence représentant de 5 à 15 % de la masse totale de la composition.

Les iso-paraffines peuvent par exemple être obtenues par isomérisation selon des procédés connus à partir de bases constituées essentiellement de N-paraffines telles que décrites précédemment, par exemple par hydrodéoxygénation et hydroisomérisation de triglycérides ou par isomérisation suivie d'une déoxygénation d'acides gras comme décrit dans WO 2007/068798.

Les bases entrant dans les compositions de carburant de type gazole sont sélectionnées en fonction de leurs propriétés, et plus particulièrement en fonction de

- leur comportement à basse température,
- leur indice de cétane,
- leur teneur en soufre,
- leur masse volumique.

En général, les compositions de carburant de type gazole sont obtenues par mélange de plusieurs bases de raffinerie. Les bases conventionnelles de raffinerie qui entrent dans les compositions de carburant diesel ont

- * des points d'ébullition généralement compris entre 150 et 450 °C,
- * une température de cristallisation commençante T_{cc} supérieure ou égale à -15°C,
- * une masse volumique comprise entre 0,75 et 0,9 g/cm³,
- * un indice de cétane compris en général entre 35 et 80, plus souvent entre 40 et 75,
- * une teneur en soufre, imposée par les législations, en général inférieure à 500 mg/kg massique ; à titre d'exemple, la teneur en soufre actuelle des carburants gazole commercialisés dans l'Union Européenne est inférieure à 50 mg/kg et devra être inférieure à 10 mg/kg à compter du 01/01/09 (EN 590) ; la teneur en soufre actuelle du fioul domestique commercialisé dans l'Union Européenne est inférieure à 0,2 % massique (CSR 442)

Les compositions de carburant de type gazole préférées selon l'invention peuvent être préparées par mélange de base(s) conventionnelles de raffinerie classiques (en général d'origine fossile), de bases de type Fischer-Tropsch, d'au moins une base essentiellement constituée de N-paraffines, d'au moins une composition essentiellement constituée d'esters d'acide(s) gras.

Elles peuvent également être préparées par mélange d'une composition comprenant les esters d'acide(s) gras et du produit issu de l'hydrotraitement conjoint (co-processing) d'huiles végétales et/ou de corps gras et d'au moins une base gazole ; de tels procédés sont par exemple décrits dans US 6.270.655, WO 2004/022 674, EP 1.693.432, US 2007/0175795,

WO 2008/012415, WO2008/088279, WO 2008/119895. Lorsque l'on souhaite des compositions contenant en outre des iso-paraffines, il est possible de prévoir une étape d'isomérisation partielle (des N-paraffines) après l'hydrotraitement conjoint.

5 Les méthodes de mélange, les procédés décrits précédemment peuvent être également combinés.

Pour pouvoir être utilisée comme carburant de type gazole, la composition selon l'invention comprend avantageusement un ou plusieurs additifs parmi lesquels on peut citer les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, des agents anti-mousse, des biocides, des réodorants, des additifs procétane, les modificateurs de friction, des agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, des agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité, voire même un ou plusieurs autres additifs améliorant le point d'écoulement, la température limite de filtrabilité, et le pouvoir lubrifiant.

Parmi ces additifs, on peut citer particulièrement :

15 a) les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aroyle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-butyle ;

b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 861.182 , EP 663.000 , EP 736.590 ;

c) les additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 938 535 ;

d) additif de lubrifiante ou agent anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP 680.506, EP 860.494, WO 98/04656, EP 915.944, FR2.772.783, FR 2.772.784 ;

e) les additifs de point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumariques /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71.513, EP 100.248, FR 2.528.051, FR 2.528.051, FR 2.528.423, EP1.112.195, EP 172.758, EP 271.385, EP 291 367 ;

f) les additifs d'anti-sédimentation ou dispersants, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés

d'acide phtalique et d'amine grasse à double chaîne ; les résines alkyl phénols. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261.959, EP 593.331, EP 674.689, EP 327.423, EP 512.889, EP 832.172, US2005/0223631, US 5.998.530, WO 93/14178 ;

g) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP 573.490 ;

h) les additifs de tenue à froid tels que les copolymères d'alpha oléfine et d'ester(s) vinylique(s) tel que EVA, EVP les copolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'ester de vinyle ramifié tels que les néodécanoate de vinyle (VEOVA) décrits notamment dans US 2004 /0226216.

10 Ces additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 10 à 1.000 ppm (chacun).

L'homme du métier de la formulation des carburants a à choisir parmi les bases et les additifs, ceux qui conviennent pour atteindre les spécifications requises du carburant final.

Certaines des compositions de l'invention, outre leur utilisation comme carburants pour moteur à compression ou moteur diesel de véhicules peuvent être avantageusement utilisées comme combustibles liquides dans des applications fixes de production d'énergie, notamment dans le bâtiment, pour le chauffage (fioul domestique,), pour la cuisson. Les spécifications pour le fioul domestique sont réunies dans CSR 442 et sont différentes de celles des carburants de type gazole selon EN 590, notamment pour ce qui concerne le taux de soufre, l'indice de cétane.

20 EXEMPLES

Dans les exemples ci-dessous, les caractéristiques physico-chimiques des composants et des mélanges sont mesurées selon les normes indiquées ci-dessous :

Masse volumique à 15 °C (mv) (kg/m ³)	NF EN ISO 12185
Point de trouble (PT) (°C)	NF EN 23015
25 Indice de cétane (IC)	ASTM D4737
Pouvoir lubrifiant (HFRR) (µm)	NF EN ISO 12156

On prépare des compositions de carburant à partir des composants suivants :

• une base pétrolière de type gazole sans additif (mv : 813,6 kg/m³ ; IC : 43,5 ; PT : -18,8 °C et pouvoir lubrifiant HFRR : 697 µm) ; cette base ne contient pas de C renouvelable ;

• de l'ester méthylique de colza (EMC) (comprenant 77,6 % en masse de carbone, 11,1 % en masse d'oxygène, le reste étant de l'hydrogène) ; tout le C est d'origine renouvelable ;

35 • une coupe essentiellement constituée de N-paraffines en C15-C18 obtenue par un procédé d'hydrotraitement d'huile de palme (comprenant 85,1 % en masse de carbone, le reste étant de l'hydrogène) tout le C est d'origine renouvelable.

Les compositions de carburant sont préparées par mélange à température ambiante des composants ci-dessus ; on mesure les propriétés physico-chimiques masse volumique (mv) / point de trouble (PT) / indice de cétane (IC) / diamètre d'usure HFRR des mélanges qui sont réunies dans le tableau 1 ci-dessous :

5 Tableau 1

Base GO % masse	EMC % masse	C15-C18 N- paraffines % masse	Propriétés physico-chimiques	Cr (% massique de C renouvelable /C total) O (% massique de O sur masse totale de la composition)
65	30	5	mv : 832 kg/m ³ PT : -13°C IC : 46,9 HFRR : 206 µm	Cr : 33 % O : 3,3 %
70	30	0	mv : 834 kg/m ³ PT : -13,4°C IC : 44,4 HFRR : 244 µm	Cr : 27,9 % O : 3,3 %
70	20	10	mv : 824 kg/m ³ PT : -13,2°C IC : 47,8 HFRR : 198 µm	Cr : 28,5 % O : 2,2 %
60	30	10	mv : 831 kg/m ³ PT : -11,6°C IC : 50,5 HFRR : 192 mm	Cr : 38 % O : 3,3 %
60	20	20	mv : 821 kg/m ³ PT : -6,9°C IC : 54 HFRR : 201 µm	Cr : 38 % O : 2,2 %
70	0	30	mv : 804 kg/m ³ PT : -5°C IC : 55,6 HFRR : 419 µm	Cr : 30 % O : 0 %
65	5	30	mv : 807 kg/m ³ PT : -4,4°C IC : 56,8 HFRR : 224 µm	Cr : 34 % O : 0,6 %

REVENDICATIONS

1. Composition de carburant comprenant

- 5 de 5 à 15 %, de préférence de 10 à 15 %, en masse d'au moins une base constituée essentiellement de N-paraffines en C15-C18, de préférence d'origine renouvelable, de 5 à 30 %, de préférence de 15 à 25 %, en masse d'esters d'acide(s) gras, de préférence dérivés huile(s) végétales et/ou de graisse(s) animale(s) et/ou de biomasse, une ou plusieurs bases carburant de type gazole conventionnelles représentant de 10 préférence pas plus de 70 % de la masse totale de ladite composition, de préférence de 60 à 70%, caractérisée en ce que
- le carbone d'origine renouvelable représente au moins 10 % de la masse totale de carbone, et de préférence de 10 à 30 % de la masse totale de carbone, et
 - 15 • l'oxygène représente au moins 0,5 % de la masse totale de la composition de carburant, de préférence au moins 2 %, avantageusement au moins 3 % de la masse totale de la composition de carburant et l'oxygène représente jusqu'à 5 % et de préférence jusqu'à 4 % de la masse totale de la composition de carburant.

20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins des iso-paraffines, de préférence en une quantité ne dépassant plus de 15 % en masse de la masse totale de la composition de carburant telle que définie à la revendication 1, et avantageusement représentant de 5 à 15 % de la masse totale de la composition telle que définie à la revendication 1.

25 3. Composition selon l'une quelconque des revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs parmi lesquels on peut citer les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, des agents anti-mousse, des biocides, des réodorants, des additifs procétane, les modificateurs de friction, des agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, des agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les 30 agents modifiant la conductivité, voire même un ou plusieurs autres additifs améliorant le point d'écoulement, la température limite de filtrabilité, et le pouvoir lubrifiant, chaque additif étant de préférence ajouté en quantité allant de 10 à 1.000 ppm.

4. Composition de carburant de type gazole pour moteur diesel ou moteur à compression selon l'une quelconque des revendication 1 à 3,.

35 5. Procédé de préparation d'une composition de carburant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que

a/ on mélange au moins une base conventionnelle de raffinerie d'origine fossile de type gazole et/ou au moins une base de type Fischer-Tropsch, au moins une base

essentiellement constituée de N-paraffines, au moins une composition comprenant des esters d'acide(s) gras, et éventuellement au moins une base riche en iso-paraffines,

et/ou

5 b/ on mélange une composition comprenant des esters d'acide(s) gras et le produit issu de l'hydrotraitement conjoint (co-processing) d'huiles végétales et/ou de corps gras et d'au moins une base conventionnelle de raffinerie d'origine fossile de type gazole, suivie d'une éventuelle étape d'isomérisation,

étant entendu qu'il est possible d'associer plusieurs des étapes de a/ et de b/.

10 6. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme carburant pour véhicules équipé d'un moteur à compression.

7. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la production d'énergie dans des applications fixes, tel que fioul domestique.