

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 17458

⑤4 Stabilisant pour combustibles mixtes et combustibles obtenus.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 L 1/18, 1/32 // C 08 G 59/04.

⑫2 Date de dépôt..... 16 septembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 16 septembre 1980, n° 128087/80.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 19-3-1982.

⑦1 Déposant : Société dite : KAO SOAP CO., LTD., Société dite : LION CORPORATION et
Société dite : NIPPON OIL AND FATS CO., LTD., résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Masaaki Yamamura, Taizo Igarashi et Toshiyuki Ukigai.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris, Cedex 09.

La présente invention concerne un stabilisant pour combustibles mixtes, et plus particulièrement un stabilisant pour des combustibles mixtes qui est utilisé comme stabilisant de dispersion dans la dispersion de fines particules de charbon dans une huile combustible.

Des études sur des combustibles mixtes comprenant du charbon et une huile combustible, telle qu'une huile lourde ou du pétrole brut, ont été effectuées à des fins militaires ou autres pendant la première et la seconde guerre mondiale. Cependant, l'utilisation pratique des résultats de ces études a été interrompue lorsqu'un approvisionnement stable en pétrole a été rétabli, car ces études étaient principalement destinées à compenser une insuffisance dans l'approvisionnement en pétrole. Par la suite, des études ont été à nouveau effectuées sur des combustibles liquides contenant du charbon, en se basant sur l'idée que les coûts de manutention pourraient être réduits, puisque le transport du charbon exige une main-d'oeuvre considérable pour l'expédition et le déchargement du charbon, et pour le transport du charbon après déchargement. En France et aux USA, on a réalisé un transport en bouillie aqueuse dans lequel de fines particules de charbon sont transportées hydrauliquement dans des oléoducs. Bien que le transport hydraulique de bouillies aqueuses de charbon ait également été discuté au Japon, ce mode de transport n'a pas été utilisé dans la pratique parce que le transport par mer y prédomine, que le coût de ce transport hydraulique est augmenté du fait de l'eau présente dans la bouillie aqueuse, et de plus que le rendement de combustion est réduit. L'idée d'utiliser un combustible pétrolier à la place de l'eau pour éliminer ces défauts a été proposée. Dans ces conditions, l'utilisation du combustible mixte indiqué ci-dessus, comprenant du charbon et une huile combustible telle que de l'huile lourde, qui sera désigné ci-après par COM (Coal/oil Mixture) est actuellement reconsidérée. Actuellement, l'utilisation pratique des COM est étudiée en vue de réduire les coûts en utilisant des COM à la place de

l'huile lourde, dont le prix a considérablement augmenté ces dernières années, et aussi pour augmenter l'utilisation du charbon, qui est une ressource abondante. Le Japon importe du charbon de l'étranger, et par conséquent la réduction des coûts de manutention entraînera une réduction des prix des produits. L'utilisation pratique des COM est actuellement vivement souhaitée. Les COM ont les avantages suivants :

- 5 (1) Les COM ont un pouvoir calorifique supérieur à celui du charbon. Ils peuvent être brûlés dans un système de combustion du pétrole existant après une transformation partielle de celui-ci.
- 10 (2) Il est possible de transporter les COM par mer en bateau-citerne. Ceci permet un transport de charbon à grande échelle.
- 15 (3) Le transport sur terre à longue distance (transport par oléoducs) est possible.
- (4) L'inflammation spontanée du charbon au cours du transport peut être évitée. Ceci rend possible l'importation de lignite, qui ne pouvait pas être importé précédemment parce qu'il est sujet à l'inflammation spontanée.
- 20 (5) Les surfaces de stockage peuvent être réduites. Les COM ont une masse spécifique plus élevée que celle de l'eau, et par conséquent les feux de COM peuvent aisément être éteints. Contrairement au pétrole brut, les COM ne sont pas susceptibles de se répandre accidentellement.
- 25 (6) Un approvisionnement stable en COM est assuré. Leur utilisation est économiquement avantageuse.
- 30 (7) Les COM peuvent être manipulés comme le pétrole au cours du transport, contrairement au transport du charbon par mer, qui exige un quai de déchargement de grandes dimensions et un investissement élevé en appareillage mécanique pour le déchargement et le transport du charbon.
- 35

En raison de la différence des masses spécifiques des particules de charbon et d'huile combustible, les particules solides de charbon sédimentent ou se déposent dans l'huile combustible (milieu de dispersion). Plus les particules de charbon sont petites et plus la vitesse de sédimentation est faible. Il est donc souhaitable de réduire le charbon en particules aussi fines que possible. Mais par contre, les coûts de pulvérisation augmentent lorsque la taille des particules diminue. Les particules de charbon pulvérisé actuellement utilisées dans les centrales thermiques ont des tailles de particules telles que 80 % des particules passent à travers un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, c'est-à-dire qu'elles ont une taille inférieure à 74microns. Un charbon pulvérisé ayant cette taille de particules serait utilisé comme mesure de la taille de particules du charbon pulvérisé. Si l'on ajoute à un COM un agent tensio-actif comme stabilisant, l'agent tensio-actif est adsorbé sur la surface des particules de charbon aux interfaces entre les particules et l'huile combustible, de sorte que les particules de charbon se séparent les unes des autres et que la coagulation ou l'agglomération des particules sont évitées. Dans les COM, il est nécessaire que le stabilisant de la dispersion (agent tensio-actif) favorise la formation d'un précipité tendre des particules de charbon ayant sédimenté dans la couche inférieure. Si le COM est agité après stockage pendant une durée prolongée, il est nécessaire qu'un COM homogène puisse se reformer aisément. A cet effet, les particules de charbon doivent former un précipité tendre, qui puisse être aisément redispersé. Après avoir préparé le COM, on lui fait subir de nombreuses opérations, telles que transport par oléoduc, transport par bateau-citerne et stockage dans un réservoir avant de le brûler. Il est particulièrement nécessaire, par conséquent, que les particules de charbon présentes dans le corps aient une faible vitesse de sédimentation et qu'elles se redispersent aisément dans le milieu de dispersion. Si on laisse reposer le COM après sa prépara-

tion, la quasi-totalité des particules de charbon ont en général sédimenté au bout de 1 ou 2 jours en l'absence du stabilisant, bien que cette durée varie avec l'association particulière de charbon et d'huile combustible utilisée. Le précipité ainsi formé est très dur et sa redispersibilité est très mauvaise. Par conséquent, si le COM doit être stocké pendant longtemps après sa préparation, la présence d'un stabilisant est importante, et on a besoin d'excellents stabilisants. Le temps pendant lequel le COM peut être stocké avec succès après sa préparation est d'au moins 4 à 7 jours, et de préférence d'au moins 15 à 30 jours, car le COM passe par les opérations de transport décrites ci-dessus. En outre, il est nécessaire que le COM soit redispersable après stockage.

La Société Pétrolite Corporation a déposé de nombreuses demandes de brevet pour des stabilisants pour le COM. Bien que l'utilité de nombreux agents tensio-actifs du commerce soit décrite dans ces brevets, les effets stabilisants de ces agents tensio-actifs restent insuffisants. Compte-tenu de ce qui précède, la mise au point de meilleurs agents tensio-actifs est vivement souhaitée.

Les particules de charbon du COM sédimentent au cours d'un stockage prolongé parce que leurs tailles sont relativement importantes, comme il a été indiqué ci-dessus. Un procédé pour diminuer la vitesse de sédimentation est décrit dans un brevet de la Pétrolite Corporation, dans ce brevet, un additif est incorporé au COM pour augmenter sa viscosité et en particulier pour réaliser un système thixotrope. Mais ce procédé a aussi l'inconvénient qu'une partie des particules de charbon sédimentent en formant un précipité dur, que le degré de thixotropie est limité, que l'augmentation de la viscosité pose des problèmes pratiques à la manipulation, et que la valeur du COM est gravement affectée.

Pour résoudre ces problèmes, on a proposé récemment de nombreux stabilisants pour des combustibles mixtes comprenant

de la poudre de charbon et une huile combustible. Mais on n'a pas encore trouvé de stabilisants de dispersion pour COM ayant une stabilité dynamique et une stabilité statique suffisantes.

Après des recherches poussées effectuées en vue d'éliminer les défauts des stabilisants ordinaires pour COM, la demande a abouti à la présente invention, qui fournit un stabilisant pour combustibles mixtes ayant pour constituant principal le produit de la réaction d'un polyol ayant au moins 3 groupes hydroxyles et une masse moléculaire de 400 à 10 000, avec une épihalohydrine.

Les polyols ayant au moins 3 groupes hydroxyles dans la molécule et une masse moléculaire de 400 à 10 000 utilisés dans l'invention peuvent être naturels ou synthétiques. On citera par exemple des composés synthétiques de masse moléculaire élevée tels que l'acétate de polyvinyle partiellement saponifié, l'alcool polyvinylique partiellement ou totalement saponifié et les copolymères de l'acétate de vinyle, ainsi que des composés naturels de masse moléculaire élevée tels que la cellulose et l'amidon. Les polyols comprennent en outre des produits d'addition de polyalcools ayant au moins 3 groupes hydroxyle dans leur molécule tels que le glycérol, le propane-1,2,3-triol, le pentaérythritol, le sorbitane et le sorbitol, avec des oxydes d'alkylène tels que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, et des produits d'addition de composés ayant au moins 3 atomes d'hydrogène actifs dans leur molécule, tels que l'éthylène-diamine, la diéthylènetriamine et des N-alkyl-alkylènediamines, avec des oxydes d'alkylène tels que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. Les polyols comprennent également des composés comprenant au moins trois noyaux et ayant un groupe hydroxyle aromatique, tels que des condensats du phénol ou de phénols alkyl-substitués avec le formaldéhyde, et des produits d'addition aux oxydes d'alkylène de ces composés.

Le polyol de départ ayant au moins 3 groupes hydroxyles dans sa molécule doit avoir une masse moléculaire de 400 à

10 000, de préférence de 600 à 8 000. Si la masse moléculaire est inférieure à 400, le pouvoir de maintien en suspension de maintien en vrac ("bulking") est mauvais et l'effet de prévention de la floculation des particules de charbon dû à la ré-
5 pulsion stérique est également mauvais. Par ailleurs, une masse moléculaire supérieure à 10 000 est désavantageuse pour la manipulation du produit.

Les épihalohydrines utilisées dans la présente invention sont l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine, de préférence
10 l'épichlorhydrine.

La quantité d'épichlorhydrine utilisée est d'au moins 3 moles par mole du polyol ayant au moins 3 groupes hydroxy-
15 les dans sa molécule. On préfère que l'épihalohydrine soit utilisée en quantité équimolaire par rapport aux groupes hydroxy-
15 droxyles du polyol.

La réaction du polyol ayant au moins 3 groupes hydroxy-
20 xyles dans sa molécule et une masse moléculaire de 400 à 10 000, avec l'épihalohydrine, s'effectue de manière régulière en l'absence de catalyseur ou en présence d'un alcali ou d'un
20 catalyseur métallique comme l'étain.

Le produit de la réaction est une halohydrine ou un composé ayant un groupe terminal époxyde ou un mélange de ces
composés.

On suppose que le pouvoir de maintien en suspension
25 tridimensionnel du produit de la réaction est dû aux groupes hydroxy-
30 les qui sont au nombre de 3 au moins dans le polyol utilisé comme matière de départ. De même, on pense que l'adsorption du produit de la réaction sur les particules de charbon ou la liaison du produit aux particules sont accélérées
30 par le groupe terminal réactif, tel que le groupe halohydrine ou le groupe époxyde, ce qui permet d'obtenir une prévention très efficace de la sédimentation des particules de charbon.

En général, un composé ayant un groupe époxyde terminal peut aussi être obtenu en faisant réagir un composé ayant
35 au moins deux groupes époxydes, tel qu'un diépoxyde, avec un

alcool ou une amine. Cependant, dans le cas d'un polyol ayant au moins trois groupes hydroxyles dans sa molécule, comme celui utilisé dans l'invention, il se produit aussi une réaction de réticulation conduisant à un produit gélifié. Ce type
5 de réaction ne peut donc pas être utilisé.

Des composés obtenus en réticulant des polyalcools avec des diépoxydes sont décrits dans le brevet japonais en cours d'examen N° 53106/1979. Cependant, d'après nos expériences avec un diépoxyde utilisé dans la proportion de 1/8 équivalent
10 par équivalent des groupes hydroxyles dans un polyalcool, il se produit une gélification et l'on ne peut pas obtenir un produit satisfaisant. Au contraire, par le procédé de l'invention dans lequel on fait réagir un polyol avec l'épihalohydrine, la réaction s'effectue de manière régulière sans provoquer de
15 gélification même en utilisant 1,0 équivalent de l'épihalohydrine par équivalent du polyol dans la réaction. L'augmentation de la masse moléculaire du produit obtenu est due seulement à l'addition de l'épihalohydrine. Les produits de l'invention ont un effet stabilisant prononcé sur les COM, comme
20 le montreront les exemples ci-après.

Une raison pour laquelle la réaction de réticulation ne se produit pas, et pour laquelle il se forme un excellent stabilisant est que la vitesse de réaction du produit de réaction de l'invention avec les groupes hydroxyles est très
25 inférieure à celle de l'épihalohydrine avec les groupes hydroxyles. C'est pourquoi la quantité d'épihalohydrine est de préférence stoechiométriquement équimolaire par rapport aux groupes hydroxyles.

En ce qui concerne le mécanisme des effets du stabilisant de dispersion dans le COM, on considère que le stabilisant est adsorbé sur les surfaces des particules de charbon en formant une structure à floculation en chaîne dans le COM, qu'il se forme une double couche électrique à l'interface entre le charbon et l'huile ou l'eau contenues dans le COM, et
35 que ceci empêche la floculation des particules de charbon. On

suppose également que l'effet de stabilisation de la présente invention provient de ce que le groupe époxyde ou halohydrine terminal du stabilisant est lié chimiquement à un groupe -OH ou à un groupe -SH du charbon (adsorption chimique).

5 Divers charbons sont utilisés pour la préparation des COM. On peut les classer en anthracite, charbon gras, charbon gras liquide, etc...selon le degré de transformation en charbon. Parmi les charbons, l'anthracite présente le degré de transformation en charbon le plus élevé, et le lignite le plus
10 faible. En général, le nombre de groupes fonctionnels que l'on trouve dans le charbon, tels que des groupes hydroxyles et des groupes carboxyles, augmente dans l'ordre ci-dessus. Le stabilisant de l'invention est efficace pour tous les types de charbon énumérés ci-dessus, en particulier pour le charbon sous-
15 gras et pour le lignite.

Si le stabilisant de l'invention est ajouté à un COM dans la proportion de 0,01 à 1,0 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids du COM, les particules de charbon peuvent être dispersées de manière stable
20 dans l'huile combustible et les particules de charbon formant une couche inférieure ou un précipité peuvent aisément être redispersées. Dans une dispersion de fines particules de solide dans un milieu de dispersion, en présence d'un dispersant, le précipité formé par la sédimentation et l'accumulation des
25 particules au cours d'un stockage de longue durée devient plus dur au fur et à mesure que l'effet stabilisant augmente. Avec les COM, il est nécessaire qu'il ne puisse se former qu'un précipité tendre se redispersant aisément. Le stabilisant de l'invention est caractérisé en ce qu'il forme un précipité ten-
30 dre pouvant aisément être redispersé conformément à l'exigence ci-dessus.

Si le rapport de mélange du charbon (C) à l'huile combustible (O), c'est-à-dire le rapport C/O (en poids), est extrêmement faible, la préparation du COM n'en vaut pas la peine.
35 Si le rapport C/O est extrêmement élevé, la viscosité devient

excessive. Le rapport C/O (en poids) peut varier suivant l'association particulière de charbon et d'huile combustible utilisée, il est en général de 20/80 à 70/30, de préférence de 40/60 à 55/45 parties en poids. Du point de vue du rendement du transport, la teneur en eau du COM doit être réduite au minimum. Mais du point de vue de la stabilité et de la redispersabilité, il est recommandé que le COM ait une teneur en eau notable. En général, la teneur en eau du charbon est de 1 à 6 % en poids dans de nombreux cas. Certains charbons ont une teneur en eau d'environ 20 à 40 % en poids. Si le charbon a une teneur en eau aussi élevée, on préfère la réduire à 15 % au plus par chauffage préalable ou par tout autre procédé. Il est préférable de réduire la teneur en eau à quelques % ou moins avant de l'utiliser pour la préparation d'un COM. Lorsque le charbon contient naturellement environ 1 à 6 % en poids d'eau, on peut soit éliminer l'eau avant de l'utiliser, soit l'utiliser tel quel.

En ce qui concerne l'ordre de mélange du charbon, du stabilisant et de l'huile combustible on peut procéder comme suit. On peut ajouter le stabilisant à l'huile combustible pour obtenir une solution. Puis on ajoute le charbon à la solution et on prépare le COM au moyen d'un système de mélange ou d'un dispositif de pulvérisation approprié. Mais on peut obtenir un COM présentant une stabilité supérieure en ajoutant le charbon à l'huile combustible, en préparant le COM au moyen d'un système de mélange ou d'un dispositif de pulvérisation approprié, puis en mélangeant le mélange COM - huile combustible avec le stabilisant dans un dispositif de mélange approprié. On peut utiliser n'importe quel type de système de mélange ou de pulvérisation très efficace.

L'expression "huile combustible" désigne ici toutes les huiles combustibles liquides telles que l'huile lourde et le pétrole brut.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE 1

On dissout dans 100 ml de toluène 30 g du produit d'addition glycérol/OP (oxyde de propylène) et 0,26 g de chlorure stannique. On y ajoute goutte à goutte une solution de 3,7 g
5 d'épichlorhydrine dans 20 ml de toluène à une température maintenue à 70-80 °C. La réaction est effectuée pendant 2 heures.

Lorsque la réaction est terminée, on filtre le produit obtenu. Le toluène et l'épichlorhydrine n'ayant pas réagi sont éliminés par distillation primaire et l'on obtient un mélange
10 d'un époxyde et d'une halohydrine ayant un indice d'oxirane de 41 et un indice d'hydroxyle de 26,6.

Préparation du COM

Dans un récipient de 500 ml, on place 231,2 g d'une huile lourde du Moyen-Orient^{*1} (l'eau contenue dans l'huile
15 n'étant pas comprise dans ce poids). On y ajoute une quantité donnée de chacun des stabilisants indiqués dans le Tableau 1 (dans des préparations séparées) et on plonge le tout dans un bain d'huile à 70 °C. On ajoute à l'huile lourde du Moyen-Orient ci-dessus 250 g de charbon Beluga^{*2} (l'eau contenue
20 dans le charbon n'est pas comprise dans ce poids), pulvérisé à une taille de particules telle que 80 % des particules traversent un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, et dont la teneur en eau a été réglée à 7 % en poids. Etant donné que l'huile lourde du Moyen-Orient contient 0,03 % en poids d'eau
25 et que le charbon Beluga en contient 7,0 % en poids, le rapport pondéral charbon (sec)/(huile du Moyen-Orient + eau) est de 50/50. La somme de l'eau contenue dans l'huile et dans le charbon est de 18,9 g. On plonge le récipient renfermant l'huile contenant le stabilisant et le charbon dans un bain d'huile
30 à 70 °C pendant 1 heure, en maintenant le contenu du récipient à température constante. On agite le mélange de charbon et d'huile maintenu à température constante au moyen d'un mélangeur de laboratoire (fabriqué par la Tokushu Kikako Co.) à 3 000 tours/min. pendant 30 minutes pour préparer le COM, que
35 l'on soumet ensuite à l'essai de stabilité.

Essai de stabilité au repos :

Comme dispositif d'essai, on utilise une éprouvette d'acier inoxydable ayant un diamètre interne de 5,5 cm et une hauteur de 24 cm, percée d'orifices munis chacun d'un bouchon à des emplacements distants de 6 cm, 12 cm et 18 cm du bas de l'éprouvette. On introduit chacun des COM préparés comme il a été décrit ci-dessus dans l'éprouvette jusqu'à une hauteur de 18 cm, et on laisse reposer le contenu dans un bain thermostatique à 70 °C pendant 30 jours. Au bout de 30 jours, on retire le bouchon distant de 12 cm du fond pour éliminer la fraction du COM au-dessus de cette ligne (c'est-à-dire la fraction du COM présente dans la zone à 12-18 cm du fond de l'éprouvette). On mesure la concentration en charbon dans l'échantillon de couche supérieure ainsi obtenu. Puis on retire le bouchon placé à 6 cm du fond de l'éprouvette pour prélever un échantillon du COM situé au-dessus de ce bouchon. On mesure la concentration en charbon dans l'échantillon de couche moyenne ainsi obtenu (zone de 6 à 12 cm). Enfin on retire le COM restant (échantillon de couche du bas) et on mesure sa concentration en charbon. La concentration en charbon est déterminée comme suit : on ajoute du 1,1,1-trichloréthane au COM pour en dissoudre la fraction huile lourde, que l'on élimine par filtration. On détermine le rapport (% en poids) de la quantité de charbon restant comme résidu de filtration à la quantité initiale de celui-ci. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1. Plus la différence de concentration entre les diverses couches est faible, et plus la stabilité du COM est élevée.

*1 : Huile lourde du Moyen-Orient (produite au Moyen-Orient) :

30 Pouvoir calorifique : 43147 KJ/kg (JIS K2265)
 Densité : 0,9576
 Point d'écoulement : -2,5 °C (JIS K2269)
 Point d'éclair : 94,0 °C (JIS K 2265)
 Teneur en cendres : 0,02 % (JIS K2272)
 35 Teneur en eau : 0,03 % (JIS K2275)

Composition élémentaire (appareil d'analyse élémentaire automatique Yanagimoto Organic) : C:84,17 %, H:13,06 %, S:2,39 %, N:0,25 %, O:0,13 % ; Cl:3,3 ppm, V:65 ppm, Na:15 ppm

5

*2 : Beluga coal (produit en Alaska)

Pouvoir calorifique : 25863 KJ/kg (JIS M8814)

Teneur en cendres : 10,5 % (JIS M8812)

Teneur en eau : 23,5 % (JIS M8811)

Teneur en carbone fixe : 42,0 % (JIS M8812)

10

Composition élémentaire (JIS M8813) : C:69,1 %,

H:5,5 %, O:24,6 %, N:0,8 %, S:0,19 %.

TABLEAU 1
Stabilisant
 Nombre de groupes
 hydroxyyles dans la
 molécule

Composé ayant au moins trois groupes hydroxyyles	Stabilisant	Masse moléculaire	Epihalohydrine halogène(1) Taux(2)
<u>Exemples comparatifs</u>			
1 Aucun	-	-	0
2 Produit d'addition glycérol/OP	3	3000	0
3 Produit d'addition pentaérythritol/OP	4	600	0
4 Produit d'addition pentaérythritol/OP.OE(3) (50 % en poids d'OE)	4	1000	0
5 "	4	6000	0
6 Produit d'addition pentaérythritol/OE	4	800	0
<u>Présente invention</u>			
7 Produit d'addition glycérol/OP	3	3000	chlore 1,0 13
8 "	3	3000	brome 1,0
9 Produit d'addition pentaérythritol/OP	4	600	chlore 1,0
10 "	4	3000	chlore 1,0
11 Produit d'addition pentaérythritol/OP.OE (20 % en poids d'OE)	4	800	chlore 1,0

TABLEAU I (suite)

Quantité de stabilisant (par rapport au COM) % en poids	Exemples comparatifs	Stabilité (Concentration du charbon)		
		Couche supérieure	Couche moyenne	Couche inférieure
1	0	17,1	54,0	63,3
2	0,2	19,7	53,0	60,9
3	0,2	20,6	53,1	60,7
4	0,2	20,4	52,9	61,1
5	0,2	21,0	52,7	62,3
6	0,2	20,3	53,2	61,4
<u>Présente invention</u>				
7	0,2	43,0	50,8	55,0
8	0,2	42,9	50,5	55,2
9	0,2	45,1	50,3	53,7
10	0,2	46,0	50,7	53,5
11	0,2	47,1	50,2	51,5

14

TABLEAU 1 (suite)

Composés ayant au moins 3 groupes hydroxyles	Présente invention	Stabilisant Nombre de groupes hydroxyle dans la molécule	Masse moléculaire	Epihalohydrine	
				Halogène (1)	Taux (2)
12	Produit d'addition pentaérythritol/ OP.OE (20 % en poids d'OE)	4	800	chlore	0,75
13	" "	4	800	brome	1,0
14	" "	4	3000	brome	1,0
15	Produit d'addition pentaérythritol/ OP.OE (50 % en poids d'OE)	4	900	chlore	1,0
16	" "	4	6000	chlore	1,0
17	" "	4	3000	chlore	1,0
18	" "	4	3000	brome	1,0
19	" (OE 70 % en poids)	4	1600	chlore	1,0
20	Produit d'addition pentaérythritol/OE	4	2500	chlore	1,0
21	Produit d'addition Sorbitol/OP	6	3000	chlore	1,0
22	" "	6	3000	chlore	0,5

TABEAU 1 (suite)

	Quantité de stabilisant (par rapport au COM) % en poids	Stabilité (Concentration du charbon)		
		<u>Couche supérieure</u>	<u>Couche moyenne</u>	<u>Couche inférieure</u>
	<u>Présente invention</u>			
12	0,2	43,1	50,6	55,7
13	0,2	46,9	50,1	52,1
14	0,2	47,7	50,0	51,7
15	0,2	47,9	50,1	52,0
16	0,2	48,8	50,1	50,9
17	0,2	48,0	50,3	51,5
18	0,2	47,9	49,8	52,0
19	0,2	47,2	49,9	52,3
20	0,2	45,1	50,4	53,0
21	0,2	45,7	50,3	53,1
22	0,2	42,8	51,2	55,8

TABLEAU 1 (suite)

Composé ayant au moins trois groupes hydroxyles	Stabilisant Nombre de groupes hydroxyles dans la molécule	Masse moléculaire	Epihalohydrine	
			halogène (1)	Taux (2)
<u>Présente invention</u>				
23 Produit d'addition sorbitol/OP.OE (20 % en poids d'OE)	6	900	chlore	1,0
24 " "	6	900	chlore	0,8
25 " "	6	3200	chlore	1,0
26 " "	6	3200	chlore	0,5
27 " "	6	3200	brome	1,0
28 " "(50 % en poids d'OE)	6	800	chlore	1,0
29 " "	6	800	chlore	0,5
30 " "	6	5800	chlore	1,0
31 Produit d'addition diéthanolamine/OP	3	4500	chlore	1,0

TABLEAU 1 (suite)

Quantité de stabilisant (par rapport au COM) % en poids	Stabilité (Concentration en charbon)		
	Couche supérieure	Couche moyenne	Couche inférieure
<u>Présente invention</u>			
23	47,2	50,3	51,0
24	47,0	50,1	51,4
25	47,5	50,8	52,0
26	43,1	49,9	55,4
27	47,0	49,6	51,4
28	47,4	50,1	51,8
29	42,7	49,6	56,0
30	47,7	50,7	51,1
31	43,1	51,0	55,3

18

Notes :

- (1) : Chlore et brome désignent respectivement l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine
 (2) : Rapport épihalohydrine/hydroxyle (rapport molaire)
 (3) : % en poids de groupes polyoxyéthylène par rapport à l'ensemble de la molécule
 (4) : OP signifie oxyde de propylène
 OE signifie oxyde d'éthylène

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Stabilisant pour combustibles mixtes, caractérisé en ce qu'il contient comme constituant principal le produit obtenu en faisant réagir (1) un polyol ayant au moins 3 groupes hydroxyles dans sa molécule et une masse moléculaire de 400 à 10 000 avec (2) une épihalohydrine.

2 - Stabilisant pour combustibles mixtes suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'épihalohydrine est utilisée dans la réaction dans une quantité stoechiométriquement équimolaire par rapport aux groupes hydroxyles du polyol.

3 - Stabilisant pour combustibles mixtes suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyol est un oxyde d'alkylène ou un composé ayant au moins 3 atomes d'hydrogène actifs dans sa molécule.

4 - Composition de combustible mixte, caractérisée en ce qu'elle contient une dispersion de charbon pulvérisé dispersé dans une huile combustible, la dispersion contenant une quantité efficace comme stabilisant du produit de réaction obtenu en faisant réagir (1) un polyol ayant au moins 3 groupes hydroxyles dans sa molécule et ayant une masse moléculaire de 400 à 10 000, avec (2) une épihalohydrine.

5 - Combustible mixte suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la dispersion contient de 0,01 à 1,0 % en poids du produit de réaction, par rapport au poids de la dispersion.

6 - Composition de combustible mixte suivant la revendication 4, caractérisée en ce que la dispersion contient de 0,05 à 0,5 % en poids du produit de réaction, par rapport au poids de la dispersion.

7 - Composition de combustible mixte suivant l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée en ce que le rapport pondéral charbon/huile combustible dans la dispersion est compris entre 20/80 et 70/30.

8 - Composition de combustible mixte suivant l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée en ce que le

rapport pondéral charbon/huile combustible dans la dispersion est compris entre 40/60 et 55/45.

9 - Composition de combustible mixte suivant la revendication 4, caractérisée en ce qu'au moins 80 % des particules du charbon pulvérisé ont une taille inférieure à 74 microns.