



(11)

EP 4 578 931 A1

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.07.2025 Bulletin 2025/27

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10L 1/02 ^(2006.01) **C10L 1/183** ^(2006.01)
C10L 1/228 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **24219944.6**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

(22) Date de dépôt: **13.12.2024**

C10L 1/183; C10L 1/026; C10L 1/228; C10L 10/00

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **CALLU, Cyrille**
69360 SOLAIZE (FR)
• **CECCATINI, Nikita**
69360 SOLAIZE (FR)

(74) Mandataire: **Casalonga**
Casalonga & Partners
Bayerstraße 71/73
80335 München (DE)

(30) Priorité: **22.12.2023 FR 2314969**

(71) Demandeur: **TotalEnergies OneTech**
92400 Courbevoie (FR)

(54) **COMPOSITION DE COMBUSTIBLE COMPRENANT DES ESTERS D'ACIDES GRAS ET UNE COMBINAISON D'ADDITIFS**

(57) La présente invention a pour objet une composition de combustible comprenant :

- a) au moins une base A hydrocarbonée ;
- b) au moins 30% en volume d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ;
- c) au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkylphénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone en une teneur allant de 5 à 200 ppm en masse, et

d) au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole en une teneur allant de 2 à 100 ppm en masse.

L'invention a également pour objet l'utilisation des deux additifs A1 et A2 pour améliorer la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant au moins 30% en volume d'au moins une base constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras.

EP 4 578 931 A1

Description

[0001] La présente invention porte sur une composition de combustible comprenant une quantité substantielle d'esters d'acides gras choisis parmi les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras et une combinaison de deux additifs particuliers.

[0002] La présente invention porte également sur l'utilisation d'une telle combinaison d'additifs pour améliorer la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant une quantité substantielle d'au moins une base constituée d'esters méthyliques et/ou éthyliques d'acides gras

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

[0003] La lutte contre le réchauffement climatique nécessite de développer de nouvelles formules de combustibles à faible impact environnemental. Une solution prometteuse consiste à remplacer les bases d'origine fossile traditionnellement employées par des bases renouvelables, notamment des bases d'origine biologique telles que des esters d'huiles végétales ou animales (y compris les huiles de cuisson usagées) transformés par un procédé chimique appelé transestérification qui consiste à faire réagir ces huiles avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient, respectivement, des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). Ces bases sont couramment employées dans la formulation de compositions de carburants, à des teneurs qui restent néanmoins modérées, de l'ordre de quelques pourcents.

[0004] La tendance est d'augmenter autant que possible les proportions de ces bases renouvelables dans les compositions de carburants et de combustibles par rapport aux bases classiques d'origine pétrolière. En particulier, pour des raisons environnementales, de disponibilité des ressources et/ou d'indépendance énergétique par rapport aux ressources d'origine fossile, des quantités croissantes de bases d'origine renouvelables doivent désormais être introduites dans les compositions de combustible.

[0005] En particulier, le décret No 2022-08 du gouvernement français en date 5 janvier 2022 impose depuis le 1^{er} juillet 2022 un résultat minimal de performance environnementale à tout équipement de chauffage ou de production d'eau chaude sanitaire installé dans un bâtiment à usage d'habitation ou à usage professionnel, y compris en remplacement d'un équipement existant : le niveau des émissions de gaz à effet de serre de l'équipement doit être inférieur à 300 gCO₂eq / kWh PCI. Les émissions de gaz à effet de serre à considérer pour l'application de ces dispositions incluent la combustion directe ainsi que la production en amont des combustibles.

[0006] Ces dispositions rendent en pratique impossible d'utiliser dans les nouveaux équipements de chauffage et de production d'eau chaude les compositions de combustibles traditionnelles constituées de fiouls domestiques (FOD) d'origine fossile. Pour pouvoir atteindre les performances environnementales requises, les compositions de combustibles doivent contenir des quantités importantes, d'au moins 30% en volume, de bases constituées d'esters d'acides gras (EAGs).

[0007] Toutefois, la formulation de telles compositions contenant des quantités importantes d'EAGs s'est avérée poser un certain nombre de difficultés, notamment de stabilité à l'oxydation. En particulier, la Demanderesse a constaté que ces compositions avaient tendance à s'oxyder et donc à se dégrader rapidement. Cette instabilité à l'oxydation du combustible peut conduire à des dépôts dans les cuves de stockage, des phénomènes d'encrassement des filtres et des systèmes de pompage et d'injection du combustible dans les équipements.

[0008] Ce phénomène de dégradation est d'autant plus important lorsque la composition doit être stockée. Or les compositions de combustible sont parfois, pour diverses raisons, stockées dans des cuves pendant de longues périodes, qui peuvent être de plusieurs semaines voire plusieurs mois, avant d'être consommés. Ces compositions doivent donc présenter une excellente stabilité au stockage à long terme, ce qui implique une parfaite stabilité à l'oxydation, à des températures pouvant aller de -20°C notamment en hiver à 40°C en été.

[0009] La Demanderesse a maintenant découvert que l'incorporation dans la composition de combustible d'une combinaison d'au moins deux additifs particuliers permettait de résoudre les problèmes précités et d'améliorer la stabilité à l'oxydation des compositions de combustible comprenant des proportions importantes d'esters d'acides gras.

OBJET DE L'INVENTION

[0010] La présente invention a ainsi pour objet une composition de combustible comprenant :

- a) au moins une base A hydrocarbonée ;
- b) au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ;
- c) au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone en une teneur totale allant de 5 à 200 ppm en masse,

par rapport à la masse totale de la composition; et

d) au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole en une teneur totale allant de 2 à 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0011] La Demanderesse a découvert que l'association des deux additifs particuliers A1 et A2 définis ci-dessus permettait d'améliorer de manière importante la stabilité à l'oxydation des compositions de combustible contenant des quantités substantielles d'esters d'acides gras, supérieures ou égales à 30% en volume.

[0012] Les phénomènes d'oxydation et de dégradation de la composition sont fortement réduits, y compris lorsque la composition est stockée à une température ambiante ou à des températures inférieures ou supérieures à la température ambiante. La stabilité au stockage de la composition est donc également améliorée.

[0013] Les compositions selon l'invention peuvent ainsi être stockées (par exemple dans des cuves, des réservoirs de stockage de chaudières,...) pendant des durées importantes allant jusqu'à plusieurs mois, dans de larges plages de températures incluant des basses températures (inférieures à 0°C et jusqu'à environ -20°C), la température ambiante (20°C) et des températures supérieures à la température ambiante (jusqu'à environ 40°C), sans dégradation de celle-ci ni de ses propriétés physico-chimiques.

[0014] La composition reste stable au stockage, y compris lorsqu'elle est en contact avec des parties ou pièces contenant des métaux, tels que le cuivre ou le zinc.

[0015] La composition selon l'invention s'est également avérée présenter une bonne tenue à froid. Notamment, elle reste fluide et homogène, sans apparition de cristaux, à des basses températures.

[0016] Cette propriété garantit une bonne pompabilité de la composition de combustible, sans risque de dépôts solides ni de bouchage des pièces en contact avec la composition telles que les lignes de transfert, les filtres, les injecteurs, y compris par grand froid.

[0017] La composition de combustible selon l'invention est notamment destinée à alimenter un dispositif de production d'énergie, de préférence un dispositif de production d'énergie électrique ou thermique et plus préférentiellement un dispositif de production d'énergie thermique tel qu'une chaudière (destinée au chauffage et/ou à la production d'eau chaude), domestique ou industrielle.

[0018] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une combinaison d'additifs comprenant au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de et au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole, pour améliorer la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant au moins une base A hydrocarbonée et au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras.

[0019] La présente invention concerne également un concentré d'additifs comprenant lesdits premier et second additifs A1 et A2 dans des proportions particulières. Ce concentré d'additifs spécifique conduit à d'excellentes performances, notamment en termes de stabilité à l'oxydation, lorsqu'il est incorporé dans une composition de combustible comprenant une base hydrocarbonée et au moins 30% en volume d'une base constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras.

[0020] Ce concentré d'additifs comprend :

- au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone; et
- au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole,

avec un ratio pondéral de la quantité totale du ou des premiers additifs A1 sur la quantité totale du ou des seconds additifs A2 supérieur ou égal à 1,5 et strictement inférieur à 3.

[0021] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.

[0022] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

[0023] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

[0024] Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé ou groupe en C_N un composé ou un groupe contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

DESCRIPTION DETAILLEE

La base A

[0025] La composition selon l'invention comprend au moins une base A hydrocarbonée.

[0026] On désigne par base hydrocarbonée un mélange essentiellement constitué d'hydrocarbures, définis comme étant des composés constitués uniquement de carbone et d'hydrogène. Par « essentiellement constitué », on entend que le mélange contient au moins 95% en masse, de préférence au moins 99% en masse et mieux encore au moins 99,5% en masse, d'hydrocarbures.

[0027] La base hydrocarbonée A peut également contenir, en faible quantité (inférieure à 1% en masse), des composés différents des hydrocarbures, tels que des composés soufrés et des composés azotés.

[0028] La teneur en soufre de la base A est généralement inférieure à 0,3 en masse. La teneur en soufre de la base A peut être mesurée conformément à la méthode décrite dans la norme NF EN ISO 14596.

[0029] Selon un mode de réalisation, la base A est constituée d'hydrocarbures liquides d'origine pétrolière. Elle peut être notamment choisie parmi les distillats moyens dont l'intervalle de distillation à pression atmosphérique est compris dans la gamme allant de 100 à 500°C, de préférence de 150 à 450°C, de préférence de 190 à 400°C, de préférence de 210 à 350°C. De manière connue en soi, les intervalles de distillation sont exprimés par référence à la norme ADTM D86.

[0030] Ces distillats moyens peuvent, par exemple, être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe de pétroles bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par désulfuration de résidu atmosphérique).

[0031] La composition peut ainsi comprendre au moins une base A hydrocarbonée liquide choisie parmi les bases d'origine pétrolière de type gazoles, fiouls domestiques (FOD) et fiouls lourds, de préférence les bases de type fiouls domestiques.

[0032] De préférence, la composition selon l'invention comprend la ou les bases A en une teneur totale d'au moins 50% en volume, par rapport au volume total de la composition.

[0033] Plus préférentiellement, la teneur totale de la ou des bases A est comprise dans la gamme allant de 50 à 70% en volume, de préférence de 55 à 60% en volume, par rapport au volume total de la composition.

La base B

[0034] La composition selon l'invention comprend au moins une base B constituée d'un ou de plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras, en une teneur d'au moins 30% en volume.

[0035] Une telle composition peut être dénommée sous l'appellation « Fx », avec X un nombre supérieur ou égal à 30 et strictement inférieur à 100, désignant le pourcentage total en volume d'esters méthyliques et éthyliques d'acides gras par rapport au volume total des bases que contient la composition (c'est-à-dire sans prendre en compte le volume des additifs). Par exemple, un combustible de type FOD dénommé F30 est formulé à partir d'un mélange de bases constituées à 30% en volume d'esters d'acide gras (EAG) et à 70% en volume de distillats moyens d'origine fossile (source minérale), un combustible dénommé F40 est formulé à partir d'un mélange de bases constituées à 40% en volume de EAG et à 60% en volume de distillats moyens d'origine fossile, etc...

[0036] Par acide gras, on désigne un mono-acide carboxylique comprenant une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée ayant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 7 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 8 à 20 atomes de carbone.

[0037] Lesdits esters sont donc choisis parmi les esters de l'alcool méthylique et/ou de l'alcool éthylique et d'un ou plusieurs acides gras en C₆ à C₃₀, de préférence en C₇ à C₂₄ et plus préférentiellement en C₈ à C₂₀.

[0038] Ces esters sont des produits connus en soi. Ils peuvent être avantageusement obtenus en faisant réagir au moins une huile choisie parmi les huiles végétales, les huiles animales et les huiles usagées avec le méthanol ou l'éthanol, de manière à obtenir les esters correspondants par un procédé chimique appelé transestérification.

[0039] Lorsque l'alcool est le méthanol, on obtient un mélange d'esters méthyliques d'acides gras également dénommé EMAG.

[0040] Lorsque l'alcool est l'éthanol, on obtient un mélange d'esters éthyliques d'acides gras également dénommé EEAG.

[0041] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les esters sont choisis parmi les esters méthyliques d'acides gras. De préférence, la base B est constituée d'un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG).

[0042] La composition selon l'invention comprend la ou les bases B en une teneur minimale de 30% en volume.

[0043] Plus préférentiellement, la teneur totale de la ou des bases B est comprise dans la gamme allant de 30 à 60% en volume, de préférence de 40 à 50% en volume, par rapport au volume total de la composition.

[0044] En d'autres termes, la composition selon l'invention peut être un combustible de type Fx avec X un nombre compris dans la gamme allant de 30 à 60 et désignant le pourcentage total en volume d'esters méthyliques et éthyliques d'acides gras par rapport au volume total des bases que contient la composition c'est-à-dire sans prendre en compte le

volume des additifs, qui dans le cadre de la présente invention reste négligeable. En particulier, la composition selon l'invention est avantageusement une composition correspondant à l'appellation F30, F35, F40, F45 ou F50.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG) en une teneur minimale de 30% en volume, de préférence une teneur comprise dans la gamme allant de 30 à 60% en volume, plus préférentiellement de 40 à 50% en volume, par rapport au volume total de la composition.

[0046] Dans ce mode de réalisation, la composition est un combustible de type Fx avec X un nombre compris dans la gamme allant de 30 à 60 et désignant le pourcentage en volume d'esters méthyliques d'acides gras par rapport au volume total des bases que contient la composition c'est-à-dire sans prendre en compte le volume des additifs, qui dans le cadre de la présente invention reste négligeable. En particulier, la composition selon l'invention peut être un combustible correspondant à l'appellation F30, F35, F40, F45 ou F50.

Le premier additif A1

[0047] Ledit premier additif A1 est choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. Les groupes alkyle en C₁ à C₄ sont plus préférentiellement choisis parmi les groupes méthyle, éthyle et t-butyle (ou tert-butyle).

[0048] Le ou les additifs A1 sont plus préférentiellement choisis parmi les méthyl-t-butyl phénols, les diméthyl-t-butyl phénols, les éthyl-t-butyl phénols, les t-butyl phénols, les di-t-butyl phénols, les tri-t-butyl phénols, les di-t-butyl-méthyl phénols, les di-t-butyl-di-méthyl phénols, les triméthyl phénols, et leurs mélanges.

[0049] Des composés préférés sont choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), 4,6-di-tert-butyl-2-méthyl-phénol, le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6-t-butyl phénol, le 2,5-diméthyl-4-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, le 2,3,6-triméthyl phénol, le 2,4,6-triméthyl phénol, et leurs mélanges.

[0050] Des composés plus préférés sont le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6 di-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, et leurs mélanges.

[0051] De manière particulièrement préférée, la composition selon l'invention contient du 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT).

[0052] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend un mélange d'au moins deux additifs A1 différents tels que décrits ci-avant, et plus préférentiellement d'au moins deux additifs différents choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6 di-t-butyl phénol et le 2,4,6-tri-t-butyl phénol.

[0053] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend un mélange de trois additifs A1 différents tels que décrits ci-avant, et plus préférentiellement un mélange de 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), de 2,6 di-t-butyl phénol et de 2,4,6-tri-t-butyl phénol.

[0054] La composition selon l'invention comprend le ou les additifs A1 tels que décrits ci-avant en une teneur totale allant de 5 à 200 ppm, préférentiellement de 10 à 100 ppm, et mieux encore de 20 à 60 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

Le second additif A2

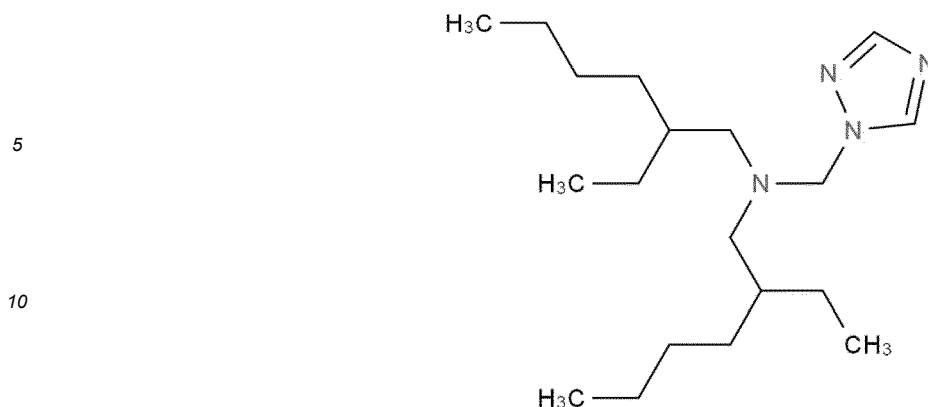
[0055] Ledit second additif A2 est choisi parmi les dérivés de triazole.

[0056] De manière connue en soi, le terme « dérivés de triazole » désigne l'ensemble des composés comprenant au moins un motif triazole, c'est-à-dire un motif cyclique aromatique à 5 chaînons, comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote. Selon la position des atomes d'azote, on distingue les motifs 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les motifs 1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles).

[0057] Le ou les dérivés de triazole utilisés dans l'invention sont choisis parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole, tel que défini ci-dessus.

[0058] Des composés préférés sont la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis-(2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS 80584-90-3), et leurs mélanges.

[0059] De manière particulièrement préférée, la composition selon l'invention contient de la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine, qui est un dérivé du triazole de formule développée suivante :



[0060] La composition selon l'invention comprend le ou les additifs A2 tels que décrits ci-avant en une teneur totale allant de 2 à 100 ppm, de préférence de 2 à 50 ppm, plus préférentiellement de 5 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0061] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend de la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine en une teneur allant de 2 à 100 ppm, de préférence de 2 à 50 ppm, plus préférentiellement de 5 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0062] De préférence, le rapport pondéral entre la teneur dudit premier additif A1 et la teneur dudit second additif A2 dans la composition est supérieur ou égal à 1,5 et strictement inférieur à 3, plus préférentiellement compris dans la gamme allant de 2 à 2,9 et mieux de 2,5 à 2,8.

Les autres additifs, optionnels :

[0063] La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs additionnels, différents choisis des alkyle-phénols (additifs A1) et des dérivés de triazole (additifs A2) tels que décrits ci-avant.

[0064] De préférence, la composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs additifs de tenue à froid, ou additifs abaisseurs du point d'écoulement.

[0065] Ces additifs peuvent être avantageusement choisis parmi les copolymères comprenant des motifs issus de l'éthylène et de l'acétate de vinyle tels que notamment les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA) et/ou éthylène/propionate de vinyle (EVP), les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ versatate de vinyle (EA/AA/EOVA) ; les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ acrylate d'alkyle et en particulier les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/acrylate de 2-éthylhexyle; ainsi que les copolymères EVA modifiés par greffage.

[0066] On peut également citer les polyacrylates ; les terpolymères acrylates/acétate de vinyle/anhydride maléique ; les copolymères anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate et d'une alkylamines ou polyalkylamine ayant une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone ; les copolymères d'alpha-oléfine/anhydride maléique amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère d'alpha-oléfine/anhydride maléique et d'une alkylamine ou polyalkylamine, l'alpha-oléfine pouvant être choisis parmi les alpha-oléfines en C10-C50, de préférence, en C16-C20 et l'alkylamine ou la polyalkylamine ayant, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée de 4 et 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. A titre d'exemples de terpolymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP01692196, WO2009106743, WO2009106744, US4758365 et US4178951.

[0067] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un additif de tenue à froid choisis parmi les terpolymères éthylène / acétate de vinyle / acrylate d'alkyle et plus préférentiellement parmi les terpolymères éthylène / acétate de vinyle / acrylate de 2-éthylhexyle.

[0068] Le ou les additifs de tenue à froid sont préférentiellement présents en une teneur totale allant de 10 à 500 ppm, de préférence de 20 à 300 ppm, plus préférentiellement de 50 à 200 ppm, en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0069] Selon un mode de réalisation préféré, lorsque la composition comprend un ou plusieurs additifs de tenue à froid tels que décrits ci-avant, elle contient en outre un mélange d'au moins deux additifs A1 différents tels que décrits ci-avant, et plus préférentiellement d'au moins deux additifs différents choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6-di-t-butyl phénol et le 2,4,6-tri-t-butyl phénol.

[0070] Selon une variante de ce mode de réalisation, la composition comprend un mélange de trois additifs A1 différents tels que décrits ci-avant, et plus préférentiellement un mélange de 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), de 2,6 di-t-butyl phénol et de 2,4,6-tri-t-butyl phénol.

[0071] La composition selon l'invention peut également comprendre en outre un ou plusieurs additifs améliorant l'indice

de cétane, également connus sous le nom d'additifs procétane ou additifs boosters de cétane.

[0072] Ces additifs peuvent être notamment choisis parmi les alkyl-nitrates et les peroxydes d'aryle ou d'alkyle.

[0073] Parmi les peroxydes d'aryle, on peut citer notamment le peroxyde de benzyle. Parmi les peroxydes d'alkyle on peut citer le peroxyde de tert-butyle.

[0074] Les additifs procétane sont de préférence choisis parmi les alkyl-nitrates, et plus préférentiellement ceux de formule $R-NO_3$ avec R un radical alkyle comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 4 à 8 atomes de carbone. Un additif particulièrement préféré est le nitrate de 2-éthyl-hexyle.

[0075] Le ou les additifs procétane peuvent être présents en une teneur totale allant de 10 à 500 ppm, de préférence de 20 à 300 ppm, plus préférentiellement de 50 à 200 ppm, en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0076] La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs couramment utilisés dans les combustibles, différents des additifs décrits précédemment.

[0077] La composition peut ainsi comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi, de manière non limitative : les agents anti-corrosion, les modificateurs de friction, les réodorants, les traceurs, les biocides.

[0078] Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 1 à 500 ppm chacun.

L'utilisation

[0079] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une combinaison d'additifs comprenant au moins un premier additif A1 tel que décrit ci-avant et au moins un second additif A2 tel que décrit ci-avant, pour améliorer la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant au moins une base A hydrocarbonée et au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras.

[0080] La composition de combustible est telle que décrite ci-avant. Notamment, la description de la base A, de la base B et desdits premier additif A1 et second additif A2 s'applique à l'utilisation, y compris les modes de réalisation préférés.

[0081] Comme indiqué ci-avant, la composition de combustible comprend de préférence la ou les bases B en une teneur comprise dans la gamme allant de 30 à 60% en volume, plus préférentiellement de 40 à 50% en volume, par rapport au volume total de la composition.

[0082] Ledit premier additif A1 est utilisé dans la composition de combustible en une teneur comprise dans la gamme allant de 5 à 200 ppm, préférentiellement de 10 à 100 ppm, et mieux encore de 20 à 60 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0083] Ledit second additif A2 est utilisé dans la composition de combustible en une teneur comprise dans la gamme allant de 2 à 100 ppm, de préférence de 2 à 50 ppm, plus préférentiellement de 5 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0084] De préférence, le rapport pondéral entre la teneur dudit premier additif A1 et la teneur dudit second additif A2 dans la composition est supérieur ou égal à 1,5 et strictement inférieur à 3, plus préférentiellement compris dans la gamme allant de 2 à 2,9 et mieux de 2,5 à 2,8.

[0085] La stabilité à l'oxydation de la composition peut être évaluée conformément à la méthode définie dans la norme ASTM D7545-14.

[0086] Cette stabilité à l'oxydation de la composition perdure au cours du temps. En d'autres termes, la composition est stable au stockage, cette stabilité au stockage étant déterminée par contrôle de la stabilité à l'oxydation de la composition après stockage pendant une durée déterminée.

[0087] De préférence, la composition selon l'invention est stable au stockage, après une durée de stockage d'au moins trois mois (90 jours) à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

[0088] De manière plus préférée, la composition est également stable au stockage, après une durée de stockage d'au moins trois mois (90 jours) à une température de 30°C et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

[0089] De manière encore plus préférée, la composition est également stable au stockage, après une durée de stockage d'au moins trois mois (90 jours) à une température de 40°C et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

La méthode :

[0090] La présente invention a également pour objet une méthode d'amélioration de la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant au moins une base A hydrocarbonée et au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras, consistant à ajouter à ladite composition une combinaison d'additifs comprenant au moins un premier additif A1 et au moins un second additif A2 tels que décrits ci-avant.

Le concentré d'additifs

[0091] Le concentré d'additifs utile pour la mise en oeuvre de la présente invention comprend :

- 5 - au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone; et
- au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole,

10 avec un ratio pondéral de la quantité totale du ou des premiers additifs A1 sur la quantité totale du ou des seconds additifs A2 supérieur ou égal à 1,5 et strictement inférieur à 3, de préférence compris dans la gamme allant de 2 à 2,9 et plus préférentiellement de 2,5 à 2,8.

[0092] Le concentré d'additifs comprend avantageusement lesdits additifs A1 et A2 en une teneur d'au moins 4% en masse, par rapport à la masse totale dudit concentré, et de préférence en une teneur allant de 5 à 10% en masse, par

15 rapport à la masse totale dudit concentré.

[0093] Lesdits premier additif A1 et second additif A2 sont tels que décrits ci-avant.

[0094] Selon un mode de réalisation préféré, le concentré d'additifs comprend :

- 20 - au moins un premier additif A1 choisi parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6 di-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, et leurs mélanges ; et
- au moins un second additif A2 choisi parmi la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine, la N,N'-bis-(2-éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS 80584-90-3), et leurs mélanges ; de préférence la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine ;

25 avec un ratio pondéral de la quantité totale du ou des premiers additifs A1 sur la quantité totale du ou des seconds additifs A2 supérieur ou égal à 1,5 et strictement inférieur à 3, de préférence compris dans la gamme allant de 2 à 2,9 et plus préférentiellement de 2,5 à 2,8.

[0095] Le concentré d'additifs comprend avantageusement en outre au moins un solvant organique, qui peut être par exemple choisi parmi les solvants hydrocarbonés aromatiques, les alcools, les éthers, les esters, les huiles, les solvants paraffiniques tels que l'hexane, le pentane ou les isoparaffines, y compris les huiles végétales hydrotraitées connues sous

30 l'appellation HVO, seuls ou en mélange.

[0096] Selon un mode de réalisation préféré, le concentré d'additifs comprend au moins un solvant hydrocarboné aromatique, c'est-à-dire un solvant constitué d'un hydrocarbure aromatique ou d'un mélange d'hydrocarbures comprenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques.

35 **[0097]** Des exemples d'hydrocarbures aromatiques incluent le toluène, les xylènes.

[0098] Des solvants à base d'hydrocarbures aromatiques sont connus, et par exemple commercialisés sous les dénominations SOLVESSO®, SOLVAREX ®,...

[0099] Le concentré d'additifs comprend de préférence un ou plusieurs solvants organiques en une teneur totale d'au moins 40% en masse, de préférence au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale dudit concentré.

40 **[0100]** De préférence, le concentré d'additifs comprend en outre un ou plusieurs additifs de tenue à froid, avantageusement choisis parmi les copolymères comprenant des motifs issus de l'éthylène et d'acide acrylique ou méthacrylique, tels que par exemple les polymères d'éthylène, d'acide acrylique et d'acide acétique.

[0101] Le concentré d'additifs peut comprendre en outre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi, par exemple et de manière non limitative : les additifs procétane, les agents anti-corrosion, les modificateurs de friction, les réodorants, les

45 traceurs, les biocides.

[0102] Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de l'invention, et ne sauraient être interprétés de manière à en limiter la portée.

EXEMPLES

50

[0103] Une composition de carburant de type F30 a été préparée en mélangeant :

- une base A hydrocarbonée constituée d'une coupe de type fioul domestique (FOD) à une teneur de 70% en volume ;
- avec
- 55 - une base B constituée d'esters méthyliques d'acides gras à une teneur de 30% en volume.

[0104] Cette composition de référence est dénommée C0.

[0105] Les caractéristiques de la base A sont détaillées dans le tableau I ci-dessous :

EP 4 578 931 A1

[Tableau I]

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	835,1 kg/m ³
Viscosité à 40°C	ISO 3104	2,7 mm ² /s
Point de trouble (PTR) ^o	EN 23015	-2°C
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-17°C
Profil de distillation	ISO 3405	
	Point initial	158,2°C
	Point 5% vol.	178,0°C
	Point 10% vol.	188,9°C
	Point 20% vol.	211,0°C
	Point 30% vol.	233,9°C
	Point 40% vol.	256,8°C
	Point 50% vol.	274,4°C
	Point 60% vol.	290,3°C
	Point 70% vol.	306,6°C
	Point 80% vol.	324,6°C
	Point 90% vol.	346,9°C
	Point 95% vol.	362,1°C
	Point final	372,1°C
	Résidu	1,5% volume
	Pertes	0,5% volume
Teneur en soufre	ISO 20846	0,06% masse
Teneur en composés aromatiques	EN 12916	25,8% masse

[0106] Les caractéristiques de la base B sont détaillées dans le tableau II ci-dessous :

[Tableau II]

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	883,1 kg/m ³
Viscosité à 40°C	ISO 3104	4,4 mm ² /s
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-13°C
Teneur en esters	EN 14103	96,8% en masse

[0107] Une composition C3 selon l'invention et deux compositions comparatives C1 et C2 ont été préparées en ajoutant à la composition C0 les additifs suivants :

- A1 : Mélange de 2,6-di-*t*-butyl-4-méthyl phénol (BHT) et de 2,4,6-tri-*tert*butylphénol à une teneur totale de 40 ppm en masse ;
- A2 : N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine à une teneur de 15 ppm en masse.

[0108] Le ratio pondéral entre les quantités des additifs respectifs A1 et A2 dans la composition C3 est de 2,7.

[0109] Les ingrédients des quatre compositions testées sont détaillés dans le tableau III ci-dessous :

EP 4 578 931 A1

[Tableau III]

Composition	C0	C1	C2	C3
Base A (FOD)	70% vol	70% vol	70% vol	70% vol
Base B (EMAG°)	30% vol	30% vol	30% vol	30% vol
Additif A1	-	40 ppm	-	40 ppm
Additif A2	-	-	15 ppm	15 ppm

[0110] Chaque composition a été soumise à un vieillissement accéléré en y trempant une lame de cuivre, conformément aux conditions définies dans la norme NF EN 15751.

[0111] La stabilité à l'oxydation de chaque composition a ensuite été évaluée conformément à la méthode définie dans la norme ASTM D7545-14, qui permet de mesurer dans des conditions déterminées une période d'induction dont la valeur est représentative de la stabilité à l'oxydation et au stockage de l'échantillon testé. Plus la période d'induction est longue, plus la composition est stable.

[0112] Les résultats obtenus figurent dans le tableau III ci-dessous.

[Tableau IV]

Composition	C0	C1	C2	C3
Période d'induction (min)	14,4	12,0	39,1	71

[0113] Ces résultats montrent que la composition C3 selon l'invention présente une stabilité très nettement supérieure à celle des compositions comparatives C0, C1 et C2. Dans la composition C3 selon l'invention, on observe un résultat synergique procuré par l'association des additifs A1 et A2.

Revendications

1. Composition de combustible comprenant :

- au moins une base A hydrocarbonée ;
- au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ;
- au moins un premier additif A1 choisi parmi les alkyle-phénols comprenant un noyau phénolique substitué par plusieurs groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone en une teneur totale allant de 5 à 200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition; et
- au moins un second additif A2 choisi parmi les amines substituées par un ou plusieurs groupements comprenant un motif triazole en une teneur totale allant de 2 à 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

2. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la base A est constituée d'hydrocarbures liquides d'origine pétrolière, de préférence choisie parmi les distillats moyens dont l'intervalle de distillation à pression atmosphérique est compris dans la gamme allant de 100 à 500°C, de préférence de 150 à 450°C, plus préférentiellement de 190 à 400°C, et plus préférentiellement encore de 210 à 350°C.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la base B est constituée d'un mélange d'esters méthyliques d'acides gras.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend la ou les bases B en une teneur totale comprise dans la gamme allant de 30 à 60% en volume, de préférence de 40 à 50% en volume, par rapport au volume total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les additifs A1 sont choisis parmi les méthyl-t-butyl phénols, les diméthyl-t-butyl phénols, les éthyl-t-butyl phénols, les t-butyl phénols, les di-t-butyl phénols, les tri-t-butyl phénols, les di-t-butyl-méthyl phénols, les di-t-butyl-di-méthyl phénols, les triméthyl phénols, et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les ou les additifs A1 sont choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4- méthyl phénol (BHT), le 4,6- di-tert-butyl-2-methylphénol, le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6-t-butyl phénol, le 2,5-diméthyl-4-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, le 2,3,6-triméthyl phénol, le 2,4,6- triméthyl phénol, et leurs mélanges, et de préférence parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6 di-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, et leurs mélanges.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un mélange d'au moins deux additifs A1 différents, de préférence choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,6 di-t-butyl phénol et le 2,4,6-tri-t-butyl phénol.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend le ou les additifs A1 en une teneur totale allant de 10 à 100 ppm, de préférence de 20 à 60 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les additifs A2 sont choisis parmi la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine, la N,N'-bis- (2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine et leurs mélanges ; et de préférence la composition contient de la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend le ou les additifs A2 en une teneur totale allant de 2 à 50 ppm, de préférence de 5 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre un ou plusieurs additifs de tenue à froid, de préférence choisis parmi les copolymères comprenant des motifs issus de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, plus préférentiellement parmi les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/ acrylate d'alkyle et plus préférentiellement encore parmi les terpolymères éthylène/ acétate de vinyle/acrylate de 2-éthylhexyle.
12. Utilisation d'une combinaison d'additifs comprenant au moins un premier additif A1 tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 7 et au moins un second additif A2 tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 9, pour améliorer la stabilité à l'oxydation d'une composition de combustible comprenant au moins une base A hydrocarbonée et au moins 30% en volume, par rapport au volume total de la composition, d'au moins une base B constituée d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ;
ledit premier additif A1 étant utilisé en teneur totale allant de 5 à 200 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition et ledit second additif A2 étant utilisé en teneur totale allant de 2 à 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 24 21 9944

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2008/065015 A1 (CIBA HOLDING INC [CH]; LI NATALIE R [US] ET AL.) 5 juin 2008 (2008-06-05) * page 2, ligne 9 - ligne 20 * * page 2, ligne 21 - ligne 27 * * et plus particulièrement l'exemple 7; exemples * * composés P-U,A-H * * et plus particulièrement les tableaux 4, 5 et 6; tableaux * -----	1-12	INV. C10L1/02 C10L1/183 C10L1/228 C10L10/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10L C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 8 mai 2025	Examineur Culmann, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 24 21 9944

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-05-2025

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008065015 A1	05-06-2008	BR PI0719687 A2	24-12-2013
		CA 2670065 A1	05-06-2008
		CN 101541928 A	23-09-2009
		EP 2087074 A1	12-08-2009
		JP 2010511067 A	08-04-2010
		KR 20090089851 A	24-08-2009
		NZ 576674 A	30-03-2012
		TW 200846458 A	01-12-2008
		US 2008127550 A1	05-06-2008
		WO 2008065015 A1	05-06-2008

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 01692196 A [0066]
- WO 2009106743 A [0066]
- WO 2009106744 A [0066]
- US 4758365 A [0066]
- US 4178951 A [0066]

Littérature non-brevet citée dans la description

- CHEMICAL ABSTRACTS, 91273-04-0 [0058]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 80584-90-3 [0058]
[0094]