

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 567 902

②1 N° d'enregistrement national :

84 11502

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 L 1/32; B 01 F 17/42.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18 juillet 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 24 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Alain Feugier, Jean-Pierre Durand, Patrick
Gateau et Arnaud Labardin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Suspensions aqueuses d'au moins un combustible solide possédant des propriétés améliorées.

⑤7 On décrit des suspensions aqueuses d'au moins un com-
bustible solide qui présentent des propriétés de stabilité, de
fluidité et de combustion améliorées.

Ces suspensions aqueuses comprennent de 60 à 75 % en
poids d'au moins un combustible solide, de 0,01 à 1 % d'au
moins un agent tensioactif, de 0,01 à 0,5 % d'au moins un
stabilisant et de 0,1 à 1 % d'un composé du cuivre.

FR 2 567 902 - A1

La présente invention concerne des suspensions aqueuses d'au moins un combustible solide possédant des propriétés améliorées.

Au cours des dernières années, il a été démontré combien il était important que le monde dépende de moins en moins du gaz naturel et des combustibles hydrocarbonés liquides pour ses ressources en énergie. Toutefois, les diverses tentatives pour substituer les combustibles solides aux combustibles liquides dérivés du pétrole se heurtent aux difficultés de stockage, de manutention et de mise en oeuvre inhérentes aux combustibles solides. On a déjà proposé d'y remédier en utilisant, par exemple, le charbon soit sous forme pulvérisée, soit sous forme dispersée dans un liquide. Le charbon pulvérisé a l'inconvénient d'être dangereux à manipuler et à mettre en oeuvre, à cause de ses caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité. Par rapport aux suspensions de charbon dans les combustibles liquides tels que les fuels, celles dans l'eau présentent l'avantage d'être davantage chargées en charbon et de pouvoir être pompées et utilisées dans des brûleurs sans être préalablement réchauffées.

On a donc déjà proposé l'utilisation de suspensions de charbon dans l'eau comme combustibles. Depuis quelques années sont apparus de multiples publications et brevets concernant la fabrication et la combustion de suspensions eau-charbon à teneur élevée en charbon, possédant une faible viscosité et une stabilité satisfaisante. Ces différentes propriétés sont obtenues grâce à une répartition granulométrique particulière et/ou à la présence d'additifs agissant comme dispersants et/ou stabilisants. Bien qu'une granulométrie particulière permette d'améliorer les propriétés d'une suspension eau-charbon, en particulier d'accroître sa teneur en charbon et sa stabilité, l'obtention d'une telle granulométrie est coûteuse et le plus souvent on préfère se limiter à l'utilisation d'additifs.

Les dispersants réduisent la viscosité des suspensions eau-charbon en augmentant la répulsion entre particules. De nombreux documents antérieurs décrivent l'utilisation de ces dispersants. Il s'agit le plus souvent de tensio-actifs anioniques, mais également cationiques et non

ioniques, ou encore de mélanges d'anioniques et de non ioniques. Parmi les tensioactifs anioniques, on notera plus particulièrement les sulfates, sulfonates et carboxylates. Les tensioactifs cationiques sont des amines et sels d'ammonium quaternaire, tandis que les tensioactifs non ioniques contiennent de préférence une teneur élevée en oxyde d'éthylène.

Le demandeur a maintenant trouvé qu'il était possible de former des suspensions aqueuses contenant au moins 60 % en poids et jusqu'à environ 75 % en poids d'au moins un combustible solide, qui sont stables au stockage, peuvent être pompées et dispersées dans des brûleurs et dont la combustion est améliorée.

D'une manière générale, les suspensions aqueuses de combustibles solides de l'invention comprennent un mélange d'eau et :

- d'au moins 60 % en poids d'au moins un combustible solide, cette proportion pouvant aller par exemple jusqu'à environ 75 % en poids, sous la forme de particules ayant une granulométrie telle que 80 % en poids aient une dimension inférieure à 80 μm ; ainsi que
- une proportion mineure, par exemple de 0,01 à 1 % en poids, d'au moins un agent tensioactif ;
- une proportion mineure, par exemple de 0,01 à 0,5 % en poids, d'au moins un stabilisant ; et
- une proportion mineure, par exemple de 0,1 à 1 % en poids, d'au moins un composé contenant du cuivre ; ces proportions étant comptées par rapport au poids total du mélange eau-combustible solide.

Le combustible solide est choisi, par exemple, parmi le charbon, le lignite, l'asphalte, les brais de houille et de pétrole et leurs mélanges.

Le cas des mélanges asphalte-charbon est particulièrement avantageux, car ils permettent, en ajustant de façon judicieuse les proportions de chacun des constituants, de ramener la teneur en soufre au niveau des spécifications d'un fuel lourd. Dans la pratique, on utilisera des

mélanges contenant des quantités à peu près équivalentes de chacun des deux constituants.

Les agents tensioactifs utilisés peuvent être anioniques, cationiques
5 ou non ioniques. Les tensioactifs préférés dans l'invention sont des tensioactifs non ioniques. Ces derniers sont le plus souvent obtenus par polycondensation d'oxyde d'éthylène sur des alcools, des polypropylèneglycols, des alkylphénols, des acides gras ou des amines grasses. Ils peuvent être également obtenus par polycondensation d'oxyde de
10 propylène et/ou oxyde d'éthylène sur l'éthylènediamine. Parmi ces tensioactifs non ioniques, on donnera la préférence à ceux qui présentent une teneur élevée en oxyde d'éthylène, par exemple supérieure à 20 motifs oxyde d'éthylène par molécule.

15 Les stabilisants sont des composés susceptibles de former dans l'eau des solutions dont la courbe d'écoulement présente un seuil d'écoulement apportant la stabilité. Parmi les différents stabilisants susceptibles d'être utilisés, on notera plus particulièrement des polymères solubles dans l'eau, tels que par exemple : polyacrylamides, éventuel-
20 lement partiellement hydrolysés, polyoxydes d'éthylène, hydroxyéthylcellulose, méthylcellulose, carboxyméthylcellulose, gomme de guar, polysaccharide (par exemple gomme de xanthane) et dérivés.

Le composé du cuivre présent dans les formulations de la présente in-
25 vention, dont le rôle est d'améliorer la combustion des suspensions eau-combustible solide, peut être soit en solution dans l'eau, soit adsorbé à la surface des grains de combustible, soit encore fixé au dit combustible. Il peut s'agir de nitrate de cuivre, d'acétate de cuivre, d'acetylacétonate de cuivre ou encore de naphtédate de cuivre, par exemple.

30

Pour préparer les suspensions de l'invention, on peut procéder en broyant le combustible solide en milieu humide jusqu'à atteindre la granulométrie désirée et en ajoutant au mélange de combustible solide et d'eau, avant, pendant ou après le broyage, les proportions conve-
35 nables d'agent tensioactif, de stabilisant et de composé du cuivre.

On peut aussi procéder par mise en suspension du combustible solide sec, broyé à la granulométrie désirée, dans de l'eau contenant les différents ingrédients (tensioactif, stabilisant et composé du cuivre) en proportions convenables.

5

Bien que l'on ne connaisse pas exactement le mécanisme d'action du composé du cuivre, on peut penser que, le cuivre augmentant la vitesse d'oxydation du combustible carboné par un mécanisme de catalyse hétérogène, il en résulte que la teneur en carbone dans les imbrûlés solides
10 en fond de foyer est très sensiblement réduite. Le rendement de combustion est ainsi augmenté et donc le rendement global de l'installation.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, qui ne la limitent aucunement, les exemples 1A, 1B et 1C étant donnés à titre de comparaison.
15 son.

Exemple 1

A 350 g d'une solution aqueuse contenant 0,1 % poids de gomme xanthane, 0,85 % poids d'un tensioactif non ionique obtenu par polycondensation
20 d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène sur l'éthylène diamine, dont la masse moléculaire est voisine de 25 000 et la teneur en oxyde d'éthylène voisine de 80 % en poids, et 0,5 % en poids de nitrate de cuivre, on ajoute progressivement sous agitation lente 650 g d'un charbon pulvérisé dont les caractéristiques sont rassemblées ci-dessous :

25

30

35

CHARBON :	FREYMING
Granulométrie :	80 % < 80 μ m
Volatiles (%) :	36,1
Taux de cendres (%) :	6,1
C (% poids) :	78,4
H (") :	5,03
O (") :	8,82
N (") :	1,03
S (") :	0,88

La viscosité apparente d'un tel mélange, déterminée à 20°C à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux (RV12 - HAAKE), est de 1,1 Pa.s ($D = 50 \text{ s}^{-1}$, D représentant la vitesse de cisaillement).

- 5 Le mélange eau-charbon ainsi additivé a été brûlé dans un foyer expérimental d'une puissance de 100 kW avec un excès d'air de 25 %. Le rendement de combustion est de 97 %.

Exemple 1A

- 10 Si dans l'exemple 1, toutes choses étant égales par ailleurs, on omet d'ajouter le nitrate de cuivre, le rendement de combustion n'est que de 95 %.

Exemple 1B

- 15 Si dans l'exemple 1, toutes choses étant égales par ailleurs, on omet d'ajouter le tensioactif non ionique à l'eau, il est impossible d'ajouter plus de 60 % poids de charbon (viscosité trop élevée).

Exemple 1C

- 20 Si dans l'exemple 1, toutes choses étant égales par ailleurs, on omet d'ajouter le stabilisant, la suspension obtenue décante trop vite pour pouvoir être pompée et testée en combustion.

Exemple 2

- 25 Si dans l'exemple 1, toutes choses étant égales par ailleurs, on substitue le charbon FREYMING par du charbon ERMELO (Afrique du Sud) dont les caractéristiques sont rassemblées ci-dessous :

30	CHARBON :	ERMELO
		80 % < 80 μm
	Granulométrie	
	Volatiles (%)	32,7
	Taux de cendres (%)	13,3
	C (% poids)	70,4
	H (")	4,26
	O (")	9,40
	N (")	1,65
35	S (")	0,88

On obtient une suspension stable possédant une viscosité apparente de 1 Pa.s à 50 s⁻¹ (T = 20°C). Le rendement de combustion est de 97,5 %, alors qu'en absence de nitrate de cuivre il est de 95,5 %.

5 Exemple 3

Dans l'exemple 1, à la place du charbon FREYMING, on utilise un mélange de charbon FREYMING et d'asphalte broyé, obtenu par désasphaltage au pentane d'un résidu sous vide ARAMCO. Les caractéristiques de l'asphalte sont rassemblées ci-dessous :

10

C : 82,4 % poids

H : 8,0 "

N : 0,75 "

S : 7,3 "

15

V : 420 ppm

Asphaltènes précipités au n-heptane : 60 %

Toutes choses étant égales par ailleurs, on a pu obtenir une suspension stable possédant une teneur en combustible solide de 65 % poids et une
20 viscosité apparente de 1,1 Pa.s à 10°C pour D = 50 s⁻¹.

Le rendement de combustion d'une telle suspension dans le foyer expérimental de l'exemple 1 est de 98 % alors qu'en absence de nitrate de cuivre il est de 96,5 %.

REVENDEICATIONS

1. Suspension aqueuse d'au moins un combustible solide caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'eau et de 60 à 75 % en poids d'au moins un combustible solide, auquel sont incorporés :
 - de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - de 0,01 à 0,5 % en poids d'au moins un agent stabilisant,
 - de 0,1 à 1 % en poids d'au moins un dérivé du cuivre par rapport au poids du dit mélange.
2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit combustible solide est choisi parmi le charbon, le lignite, l'asphalte, les brais de houille et de pétrole et leurs mélanges.
3. Suspension selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit combustible solide consiste en un mélange de charbon et d'asphalte.
4. Suspension selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit combustible solide est pour au moins 80 % sous la forme de particules de moins de 80 μ m.
5. Suspension selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les agents tensioactifs non ioniques obtenus par polycondensation d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène sur l'éthylène diamine, ou par polycondensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool, un polypropylène glycol ou un alkylphénol.
6. Suspension aqueuse selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent stabilisant est un polymère hydrosoluble choisi parmi les polyacrylamides éventuellement partiellement hydrolysés, les dérivés de la cellulose, les gommes de guar ou de xanthane et leurs dérivés.
7. Suspension aqueuse selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé du cuivre est choisi parmi le nitrate

de cuivre, l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre et le naphthénate de cuivre.

8. Procédé de préparation d'une suspension aqueuse selon l'une des
5 revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le combustible solide
est broyé en milieu humide et en ce qu'on ajoute au mélange de com-
bustible et d'eau avant, pendant ou après broyage :
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - de 0,01 à 0,5 % en poids d'au moins un agent stabilisant, et
 - 10 - de 0,1 à 1 % en poids d'au moins un composé du cuivre, ces pro-
portions étant comptées par rapport au mélange eau-combustible so-
lide.
9. Procédé de préparation d'une suspension aqueuse selon l'une des
15 revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le combustible solide
broyé à l'état sec est dispersé dans de l'eau contenant :
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - de 0,1 à 0,5 % en poids d'au moins un agent stabilisant, et
 - de 0,1 à 1 % en poids d'au moins un composé du cuivre,
 - 20 ces proportions étant comptées par rapport au poids total de l'eau
et dudit combustible solide.