

(19)



(11)

EP 1 611 224 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
19.05.2010 Bulletin 2010/20

(51) Int Cl.:
C10L 1/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **03816671.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/000966

(22) Date de dépôt: **27.03.2003**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/094571 (04.11.2004 Gazette 2004/45)

(54) **NOUVEAU CARBURANT A INDICE D'OCTANE ELEVE ET A TENEURS ABAIS SEES EN AROMATIQUES**

NEUER KRAFTSTOFF MIT HOHER OKTANZAHL UND GERINGEM AROMATENGEHALT
NOVEL FUEL WITH A HIGH OCTANE NUMBER AND A LOW AROMATIC CONTENT

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

• **MARTY, Claude**
F-76600 Le Havre (FR)

(43) Date de publication de la demande:
04.01.2006 Bulletin 2006/01

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
58, avenue Marceau
75008 Paris (FR)

(73) Titulaire: **TOTAL RAFFINAGE MARKETING**
92800 Puteaux (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 337 026 FR-A- 2 830 259
US-A- 2 409 156 US-A- 3 644 196
US-B1- 6 207 040

(72) Inventeurs:
• **SEYFRIED, Luc**
F-76110 Ecrainville (FR)

EP 1 611 224 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne des nouvelles formulations de carburants possédant un indice d'octane élevé et des teneurs abaissées en composés aromatiques, notamment en benzène, susceptibles d'être utilisées pour alimenter les moteurs à combustion interne et à allumage commandé et, en particulier, les moteurs à pistons équipant les aéronefs.

[0002] On sait que, préalablement à leur mise sur le marché, les carburants destinés à alimenter les moteurs à combustion interne et à allumage commandé doivent satisfaire à des caractéristiques physicochimiques précises, pour garantir au consommateur un niveau de performances mécaniques élevé et, dans le même temps, minimiser les sources de pollution, que celles-ci soient générées par les gaz d'échappement ou par le produit lui-même lors de sa manipulation ou de son stockage. Ces caractéristiques, qui peuvent varier sensiblement d'un carburant à un autre, doivent néanmoins rester dans un domaine défini par des spécifications officielles regroupées et éditées par des organismes qualifiés, tels que l'AFNOR en France ou l'ASTM aux Etats-Unis. Parmi ces spécifications, l'indice d'octane ou, plus précisément, l'indice mesurant la valeur anti-détonante d'un carburant par comparaison à une essence dite de référence, est une caractéristique essentielle, puisqu'elle traduit les performances de combustion du carburant dans les cylindres du moteur et, en particulier, sa résistance au cliquetis, c'est à dire sa résistance à l'auto-inflammation en masse non contrôlée du carburant. Ce phénomène bien connu par l'homme du métier peut avoir, s'il n'est pas contrôlé, des conséquences néfastes sur la durée de vie du moteur, telles que fatigue et usure prématurées des parties essentielles de l'ensemble mécanique de motorisation.

[0003] C'est ainsi que, pour les véhicules automobiles, on distingue dans la technique deux types d'indices d'octane pour les carburants destinés à l'alimentation des moteurs les équipant, à savoir le RON (Research Octane Number ; en français, nombre d'octane recherche) et le MON (Motor Octane Number ; en français, nombre d'octane moteur), respectivement dénommés, dans la profession, F1 et F2.

[0004] Dans le domaine de l'aviation et, plus précisément, pour les aéronefs équipés de moteurs à allumage commandé, les carburants proposés sur le marché doivent être élaborés avec soin et doivent présenter, en particulier, une très bonne résistance au cliquetis, compte tenu des conditions sévères et particulières d'utilisation de ces moteurs, notamment au décollage, et aussi pour des raisons évidentes de fiabilité et de sécurité de fonctionnement en altitude. Ici encore, deux indices d'octane spécifiques ont par conséquent été définis et intégrés dans les spécifications de l'essence pour avions, à savoir :

- un indice à nouveau dénommé MON ou indice d'octane moteur, qui remplace l'ancien indice directement corrélé, anciennement dénommé F3 dans la profession, visant à apprécier un fonctionnement correct de l'ensemble de motorisation en marche normale, c'est à dire en altitude à vitesse stabilisée ;
- et l'indice dit d'octane supercharge, encore appelé F4 ou indice de performance, traduisant les besoins de performances de combustion du moteur au décollage.

[0005] Un carburant, dont la dénomination commerciale couramment utilisée est « AVGAS 100 LL », correspond à une essence pour moteur d'avion à pistons et à allumage commandé, dont le MON doit être, d'après la norme ASTM D910-00, supérieur ou égal à 99,5 et le F4 supérieur ou égal à 130. L'abréviation « LL » signifie « Low Lead » (en français : plomb faible), c'est-à-dire que la teneur en plomb du carburant, provenant généralement de composés alkyl-plomb, doit être, d'après cette norme, qui est en vigueur aujourd'hui, inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre d'essence.

[0006] C'est à ce type de carburant pour aéronefs que l'on se référera plus particulièrement dans la suite de la présente description, mais les carburants conformes à l'invention peuvent être utilisés dans d'autres domaines que l'aviation, par exemple pour les moteurs de véhicules de compétition ou assimilés, c'est à dire pour des moteurs exigeant des carburants à très haut indice d'octane. Le carburant objet de la présente invention peut également être utilisé pour alimenter des systèmes de natures très diverses, par exemple, une unité de traitement de combustible, tel qu'un reformeur, couplée à une pile à combustible.

[0007] Il est connu que les essences fabriquées directement par distillation du pétrole brut ne possèdent pas les caractéristiques requises et, notamment, les indices d'octane suffisants pour leur mise directe sur le marché de l'aviation. Le raffineur doit donc, au stade de leur fabrication, procéder à un mélange de plusieurs bases, de préférence hydro-carbonées, afin d'obtenir des produits qui, avec l'ajout éventuel d'additifs, sont réglés sur les différentes spécifications exigées. Ces bases et additifs peuvent être constitués, par exemple et de façon non limitative :

- d'hydrocarbures contenant principalement des composés aromatiques présentant, par nature, des indices d'octane élevés ;
- d'hydrocarbures issus de l'alkylation des gaz contenant 1 à 4 atomes de carbone, exempts de molécules aromatiques ou oléfiniques ;
- d'essences légères provenant de la distillation directe du pétrole brut, que celles-ci soient isomérisées ou non isomérisées ;

- de fractions légères de distillation telles que des butanes ou isopentanes ;
- de composés oxygénés ou organométalliques, dont la composition chimique est spécifiquement choisie pour obtenir des propriétés particulières au cours du cycle de combustion du carburant dans le moteur.

[0008] Les hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition d'une essence proviennent généralement d'un procédé de fabrication, dit de « reformage » des essences, disponible en particulier, dans une raffinerie de pétrole. Ce procédé, utilisé parfois par l'exploitant dans des conditions de forte sévérité, en relation directe avec l'exigence de qualité des produits fabriqués, notamment pour les essences destinées aux moteurs d'avions, permet, grâce à un ensemble de réactions chimiques s'effectuant à haute température et sous haute pression, nécessairement en présence d'un catalyseur approprié, de transformer des molécules à chaînes droites ou cycliques contenues dans les essences les plus lourdes, produites par distillation directe du pétrole brut, en hydrocarbures ramifiés et cycliques aromatiques plus stables. Ces hydrocarbures aromatiques sont généralement appelés « réformats » dans la profession et possèdent un indice d'octane élevé.

[0009] Toutefois, la présence de tels réformats en des quantités importantes dans les carburants, pouvant atteindre plusieurs dizaines de % en volume, pose un réel problème, du fait des molécules aromatiques qu'il contient. Il est connu que la présence d'hydrocarbures aromatiques et, en particulier, de benzène dans un carburant va à l'encontre de la tendance des législations en vigueur et très certainement à venir, en matière d'environnement. En effet, devant les problèmes liés à la santé des consommateurs, notamment ceux posés par les émissions des différentes sources d'énergies fossiles dans les lieux de vie, et plus précisément par les carburants, la plupart de ces législations préconisent une diminution de leur teneur en composés aromatiques et notamment en benzène, puisque cette dernière molécule est réputée cancérigène pour l'homme.

[0010] On ne trouve pas dans la technique des formulations de carburants présentant, à la fois, un indice d'octane suffisamment élevé, conformément à la norme ASTM D910-00, pour être utilisé, par exemple, dans des moteurs d'aéronefs à allumage commandé, et une teneur abaissée en aromatiques, sans ajouts d'additifs spécifiques donneurs d'octane.

[0011] C'est ainsi par exemple, que JP 05179264 propose un carburant formulé avec des bases classiquement disponibles dans une raffinerie de pétrole, dans lequel ont été ajoutées des quantités substantielles de naphthènes et de MTBE. Différents procédés, plus ou moins complexes, ont alors été proposés pour réduire la teneur en benzène des carburants comme, par exemple, dans FR-A-2 686 094 ou FR-A-2 686 095, qui utilisent une hydrogénation classique du benzène contenu dans une base d'hydrocarbures entrant dans la constitution du carburant, suivie d'une opération d'isomérisation des molécules ainsi formées.

[0012] Tous les procédés aujourd'hui proposés pour réduire la teneur en hydrocarbures aromatiques et, plus particulièrement, en benzène des essences, posent des difficultés techniques aux raffineurs, tout en générant des coûts supplémentaires par l'utilisation nécessaire de nouvelles et nombreuses étapes de procédés dans la chaîne de fabrication des essences.

[0013] Le raffineur se trouve donc confronté à un double problème pour fabriquer de manière économique, à partir de coupes hydrocarbonées disponibles dans une raffinerie de pétrole, des carburants pour moteur d'avion à bas taux de composés aromatiques et, notamment, de benzène, mais présentant des indices d'octane suffisamment élevés pour être conformes aux normes en vigueur :

- soit formuler des carburants à faibles quantités d'hydrocarbures aromatiques, mais au préjudice de l'indice d'octane, ce déficit en octane devant alors être compensé par l'ajout d'additifs, entraînant un coût supplémentaire pour le raffineur ; de plus, il devient de plus en plus difficile d'utiliser des additifs spécifiques, car la tendance actuelle étant à minimiser, voire supprimer, les additifs non compatibles avec l'environnement, tels que les dérivés organiques du plomb, bons pourvoyeurs d'octane, mais aussi sources de pollution importantes pour l'homme,
- soit faire subir des traitements à différentes coupes d'hydrocarbures entrant dans la composition de ce carburant, de façon à respecter les spécifications des essences pour avions ; ces différents traitements mettent toutefois en oeuvre des procédés complexes, génèrent donc un surcoût important pour le raffineur et peuvent occasionner des restrictions de production, liées aux différentes contraintes inhérentes à chacun des procédés utilisés.

[0014] On connaît, par US-A-2 411 582, l'utilisation dans un carburant pour l'aviation d'un mélange d'hydrocarbures comprenant du spiropentane, c'est à dire un hydrocarbure de type cycloparaffinique à 5 atomes de carbone, de formule C_5H_8 .

[0015] Les recherches effectuées par la Demanderesse dans le domaine de la formulation des carburants, lui ont maintenant permis d'établir que le remplacement dans les essences pour moteurs à combustion interne et à allumage commandé et, en particulier, pour les moteurs d'avions, c'est-à-dire dans les carburants nécessitant spécifiquement un indice d'octane très élevé, d'une quantité substantielle du réformat par des hydrocarbures présentant des cycles saturés contenant 6 à 8 atomes de carbone, encore appelés cycloparaffines, cycloalcanes ou naphthènes, permet, tout en

respectant les spécifications en vigueur, de leur conférer un indice d'octane du type F4 élevé, au moins égal à 130, et de réduire par conséquent, de façon considérable, la teneur en hydrocarbures aromatiques, et notamment en benzène, de ces carburants.

[0016] On connaît également, par US 2,409,156 un carburant pour l'aviation ayant un indice d'octane d'au moins environ 100, comprenant un mélange d'hydrocarbures isoparaffiniques à 5, 6, 7, 8, et 9 atomes de carbone et au moins 10% en volume d'isopropylbenzène et au moins environ 3 ml de plomb tétraéthyle par gallon. Rien dans le brevet US 2,409,156 n'incitait à penser qu'il pourrait être souhaitable d'introduire au moins 5,0 % de cycloparaffines et de préparer un carburant à teneur abaissée en composés aromatiques.

[0017] L'invention a donc pour but de proposer de nouvelles formulations de carburants pour moteurs à combustion interne et à allumage commandé, qui contiennent une quantité notablement réduite en hydrocarbures aromatiques par rapport aux formulations de la technique antérieure, et dans lesquelles sont présentes des cycloparaffines contenant 6 à 8 atomes de carbone, qui confèrent à ce carburant, utilisé notamment dans les moteurs d'avions à allumage commandé, un indice d'octane et des caractéristiques conformes à la norme en vigueur.

[0018] A cet effet, l'invention a pour objet un nouveau carburant pour l'alimentation des moteurs à allumage commandé et notamment ceux équipant les aéronefs comme décrit dans la revendication 1, possédant un indice d'octane F4 au moins égal à 130 et une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % en volume et une teneur en benzène inférieure à 0,2 % en volume, contenant une première base hydrocarbonée (B1), constituée essentiellement de disoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone dans une quantité supérieure à 40 % en volumes, et une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée également d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone et, éventuellement, d'autres hydrocarbures et additifs usuels pour ce type de carburant, en une quantité et une qualité suffisantes pour que le carburant respecte les spécifications en vigueur, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins 5,0 % en volume et, de préférence, au moins 10,0 % en volume, d'une base d'hydrocarbures (B3) composée essentiellement de cycloparaffines comprenant 6 à 8 atomes de carbone, et en ce que le rapport R des quantités en volume (B1+B2)/B3 est supérieur à 2,0 et, de préférence, compris entre 2,3 et 19,0.

[0019] La teneur en hydrocarbures aromatiques du carburant conforme à l'invention est inférieure à 10 % en volume et, de préférence, inférieure à 5 % en volume, mesurée par la méthode FIA suivant la norme ASTM D1319, et la teneur en benzène est inférieure à 0,2 % en volume et, de préférence, inférieure à 0,1 % en volume, mesurée par la méthode par spectrométrie infrarouge suivant la norme NF EN 238.

[0020] La détermination des teneurs du carburant en d'éventuels autres hydrocarbures et additifs usuels, en vue de le rendre conforme aux réglementations en vigueur dans la technique ou à des caractéristiques particulières, relève de la compétence de l'homme du métier et ne pose aucun problème technique particulier.

[0021] L'utilisation dans le carburant conforme à l'invention des hydrocarbures cycloparaffiniques contenant 6 à 8 atomes de carbone se révèle particulièrement avantageuse sur un plan économique, pour les raisons suivantes :

- elle offre un débouché utile à des composés qui n'ont pas actuellement d'application pratique notable, sans un traitement de conversion coûteux ;
- elle permet d'éviter d'avoir à procéder à une décyclisation de ces composés, effectuée pour la seule raison qu'ils sont des précurseurs de composés aromatiques et en particulier du benzène, pouvant présenter des risques bien connus, tant pour les êtres humains que les animaux;
- elle conduit à un carburant conforme aux spécifications existantes et ne présentant pas les inconvénients des carburants usuels, destinés aux mêmes applications, pour un coût généralement plus faible que ceux-ci.

[0022] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans l'exemple détaillé qui va suivre, qui n'a pas de caractère limitatif.

EXEMPLE

[0023] Six séries de quatre carburants et une série de trois carburants, destinés à l'alimentation des moteurs à allumage commandé des avions, de type Avgas 100LL, ont été formulés par la Demanderesse, conformément à l'invention. Ces carburants sont respectivement repérés C 1 à C4 et C5 à C8 dans le Tableau 1, C9 à C12 et C 13 à C16 dans le Tableau 2, C 17 à C20 et C21 à C24 dans le Tableau 3, C25 à C27 dans le Tableau 4. Les carburants C1, C2, C3, C4, C8, C11, C12, C15, C16, C19, C20 et C24 ne sont pas couverts par les revendications et sont utiles pour la compréhension de l'invention.

Tableau 1 : Formulations de carburants selon l'invention et caractéristiques de ceux-ci (Carburants 1 à 8).

	Carburants							Spécifications ASTM D-910-00
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C6
Base B1 (% en vol.)	91,8	77,1	79,1	54,8	86,8	83,7	71,6	50,1
Base B2 (% en vol.)	8,1	16,8	9,2	20,0	8,2	8,1	17,1	20,2
Base B3 (% en vol.)	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Base B4 (% en vol.)	0,0	6,1	11,8	25,3	0,0	3,2	6,3	24,7
$R = \frac{B1 + B2}{B3}$	--	--	--	--	19,0	18,3	17,7	14,0
$K = \frac{B1}{B2}$	11,3	4,6	8,6	2,7	10,6	10,3	4,2	2,5
F4 ASTM D909	129,0	130,0	138,3	142,5	130,2	132,6	130,0	142,0
MON ASTM D2700	109,9	109,1	107,7	105,5	108,3	107,7	107,4	104,0
PCI MJ/Kg ASTM D4529	44,4	44,2	44,0	43,6	44,4	44,2	44,2	44,0
TV (38 °C, KPa) ASTM D5191	39,3	49,0	38,0	49,0	39,2	38,0	49,0	37,8
10% Dist. °C ASTM D86	76	74	75	74	75	74	74	73
50% Dist. °C ASTM D86	92	98	94	100	91	93	100	108
90% Dist. °C ASTM D86	125	129	125	115	124	128	130	135
Pb g/l ASTM D2392	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56

(suite)

	Carburants								Spécifications ASTM D-910-00
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C6	
Masse Spécifique, 15°C (kg/m³) ASTM D4052	692,2	696,3	711,3	725,7	695,0	704,5	705,2	707,7	--
Aromat. (% en vol.) ASTM D1319	<5,0	5,2	10,1	21,7	<5,0	<5,0	5,4	21,2	--
Benzène (% en vol.) NF EN 238	<0,1	0,2	0,3	0,7	<0,1	0,1	0,2	0,7	--
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur, en anglais « Net Heat of combustion » TV : Tension de Vapeur, en anglais « Vapor Pressure »									

Tableau 2 : Formulations de carburants selon l'invention et caractéristiques de ceux-ci (Carburants 9 à 16).

	Carburants								Spécifications ASTM D-910-00
	C 9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	
Base B1 (% en vol.)	81,4	66,1	56,5	47,1	76,8	60,6	53,5	44,1	--
Base B2 (% en vol.)	8,6	17,5	11,5, 20,2		8,2	17,8	11,5	20,2	--
Base B3 (% en vol.)	10,0	10,0	10,0	10,0	15,0	15,0	15,0	15,0	--
Base B4 (% en vol.)	0,0	6,4	21,9	22,7	0,0	6,6	19,9	20,7	
$R = \frac{B1 + B2}{B3}$	9,0	8,4	6,8	6,7	5,7	5,2	4,3	4,3	--
$K = \frac{B1}{B2}$	9,5	3,8	4,9	2,3	9,4	3,4	4,6	2,2	--
F4 ASTM D909	130,0	130,0	144,7	140,6	130,3	130,0	143,3	139,2	Min. 130,0
MON ASTM D2700	106,6	105,8	102,5	102,7	1.05,0	104,1	101,3	101,5	Min. 99, 5
PCI MJ/Kg ASTM D4529	44,3	44,1	43,5	43,5	44,2	44,0	43,5	43,5	Min. 43,5
TV (38°C,KPa) ASTM D5191	39,0	49,0	38,0	49,0	38,0	49,0	38,0	49,0	Min. 38,0
10% Dist. °C ASTM D86	74	73	74	75	74	74	75	75	Max. 75
50% Dist. °C ASTM D86	89	92	100	105	88	91	103	104	Max. 105
90% Dist. °C ASTM D86	120	122	130	134	115	119	127	127	Max. 135
Pb g/l ASTM D2392	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	Max. 0,56

(suite)									
	Carburants								Spécifications ASTM D-910-00
	C 9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	
Masse Spécifique, 15°C (kg/m³) ASTM D4052	697,3	701,4	731,6	726,4	700,2	703,9	730,8	725,6	--
Aromat. ('% en vol.) ASTM D1319	<5,0	5,5	18,8	19,5	<5,0	5,7	17,1	17,8	--
Benzène ('% en vol.) NF EN 238	<0,1	0,2	0,6	0,6	<0,1	0,2	0,5	0,5	--

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur, en anglais « Net Heat of Combustion »
TV : Tension de Vapeur, en anglais « Vapor Pressure »

Tableau 3 : Formulations de carburants selon l'invention et caractéristiques de ceux-ci (Carburants 17 à 24).

	Carburants								Spécifications ASTM D-910-00
	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	
Base B1 (% en vol.)	71,5	55,1	41,1	50,0	66,1	49,5	55,6	44,9	--
Base B2 (% en vol.)	8,5	18,2	20,2	12,0	8,9	18,6	10,3	19,2	--
Base B3 (% en vol.)	20,0	20,0	20,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0	--
Base B4 (% en vol.)	0,0	6,7	18,7	18,0	0,0	6,9	9,1	10,9	--
$R = \frac{B1 + B2}{B3}$	4,0	3,7	3,1	3,1	3,0	2,7	2,6	2,5	--
$K = \frac{B1}{B2}$	8,4	3,0	2,0	4,1	7,4	2,7	5,4	2,3	--
F4 ASTM D909	130,2	130,0	137,8	141,7	130,1	130,0	136,0	132,6	Min. 130,0
MON ASTM D2700	103,3	102,4	100,2	100,0	100,7	100,7	100,0	100,0	Min. 99, 5
PCI MJ/Kg ASTM D4529	44,1	43,9	43,5	43,5	44,1	43,9	43,7	43,7	Min. 43,5
TV (38 °C, KPa) ASTM D5191	38,0	49,0	49,0	38,6	38,0	49,0	38,0	49,0	Min. 38,0
10% Dist. °C ASTM D86	74	74	75	75	73	74	74	75	Max. 75
50% Dist. °C ASTM D86	87	92	109	103	86	88	92	95	Max. 105
90% Dist. °C ASTM D86	105	124	131	130	98	109	122	125	Max. 135
Pb g/l ASTM D2392	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	Max. 0,56

(suite)

	Carburants								Spécifications ASTM D-910-00
	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	
Masse Spécifique, 15°C (kg/m³) ASTM D4052	702,5	706,5	724,9	729,8	704,8	709,1	718,8	715,3	--
Aromat. (% en vol.) ASTM D1319	<5,0	5,7	17,4	15,5	<5,0	5,9	7,8	9,4	--
Benzène (% en vol.) NF EN 238	<0,1	0,2	0,5	0,5	<0,1	0,2	0,2	0,3	--
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur, en anglais « Net Heat of Combustion » TV : Tension de Vapeur, en anglais « Vapor Pressure »									

Tableau 4 : Formulations de carburants selon l'invention et caractéristiques de ceux-ci (Carburants 25 à 27).

		Carburants			Spécifications ASTM D-910-00
		C 25	C26	C27	
5	Base B1 (% en vol.)	60,8	60,6	60,1	--
	Base B2 (% en vol.)	9,2	9,2	9,6	--
10	Base B3 (% en vol.)	30,0	30,0	30,0	--
	Base B4 (% en vol.)	0,0	0,2	0,3	
15	$R = \frac{B1 + B2}{B3}$	2,3	2,3	2,3	--
20	$K = \frac{B1}{B4}$	6,6	6,6	6,3	--
	F4 ASTM D909	130,0	130,1	130,0	Min. 130,0
25	MON ASTM D2700	100,0	100,0	100,0	Min. 99, 5
	PCI MJ/Kg ASTM D4529	44,0	44,0	44,0	Min. 43,5
30	TV (38°C,KPa) ASTM D5191	38,0	38,0	38,5	Min. 38,0
	10% Dist.°C ASTM D86	73	74	74	Max. 75
35	50% Dist.°C ASTM D86	86	91	92	Max. 105
	90% Dist.°C ASTM D86	97	107	106	Max. 135
40	Pb g/l ASTM D2392	0,56	0,56	0,56	Max 0,56
	Masse Spécifique, 15°C (kg/m³) ASTM D4052	707,2	707,5	707,4	--
45	Aromat. (% en vol.) ASTM D1319	<5	<5	<5	--
50	Benzène (% en vol.) NF EN 238	<0,1	<0,1	<0,1	--
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur, en anglais « Net Heat of Combustion » TV : Tension de Vapeur, en anglais « Vapor Pressure »					

[0024] Les bases, ou coupes d'hydrocarbures d'origine pétrolière, utilisées pour la fabrication des carburants conformes à l'invention (C1 à C27), sont celles couramment employées pour la fabrication de ce type de carburant, à l'exception de la coupe d'hydrocarbures cycloparaffiniques, contenant 6 à 8 atomes de carbone.

[0025] La première base utilisée (repérée « Base B 1 » dans les Tableaux 1 à 4), est constituée essentiellement

d'isoparaffines contenant 6 à 9 atomes de carbone. Ces hydrocarbures isoparaffiniques sont de préférence des isooc-
tanes, dont la quantité préférée présente dans ladite coupe est supérieure à 70 % en masse et, de manière encore plus
préférée, supérieure à 75 % en masse.

[0026] Une telle base d'hydrocarbures peut provenir de différents procédés de traitement du pétrole brut, généralement
présents dans une raffinerie de pétrole. En particulier, cette coupe d'hydrocarbures riche en isooc-
tane, encore appelée
« alkylat » dans la profession, peut être produite, par exemple, par le procédé d'alkylation de l'isobutane par des oléfines
légères.

[0027] Une alternative consiste à remplacer une partie de cette coupe isoparaffinique, et à réduire dans un même
temps la proportion d'alkylat, qui est une base pétrolière dont le coût de fabrication est relativement élevé, par une
coupe d'hydrocarbures en provenance d'une unité d'isomérisation des essences légères, ces dernières étant issues
de la distillation du pétrole brut.

[0028] La seconde base d'hydrocarbures utilisée pour la fabrication des carburants conformes à l'invention (repérée
« Base B2 » dans les Tableaux 1 à 4) appartient également à la famille des hydrocarbures paraffiniques et peut être,
par exemple, une base légère constituée essentiellement de molécules isoparaffiniques comprenant entre 4 ou 5 atomes
de carbone et, de préférence, 5 atomes de carbone.

[0029] Une telle base industrielle contient plus de 85 % en masse d'isopentane et, de préférence, plus de 90 % en
masse.

[0030] Cette base légère paraffinique peut provenir, par exemple, d'un fractionnement de la fraction la plus légère du
distillat produit par la distillation atmosphérique du pétrole brut.

[0031] Avantageusement, cette coupe d'hydrocarbures peut être remplacée par une coupe à forte concentration en
un mélange de normal-butane et isobutane.

[0032] La troisième base utilisée (repérée « Base B3 » dans les Tableaux 1 à 4), est une coupe d'hydrocarbures
constituée essentiellement de cycloparaffines contenant 6 à 8 atomes de carbone. Avantageusement, cette base est
constituée de cyclohexanes, dont la teneur est supérieure à 80 % en masse et, de préférence, supérieure à 90 % en
masse. Elle peut provenir de différents procédés utilisés dans une raffinerie pour le traitement des pétroles bruts et, en
particulier, peut être prélevée en sortie de l'unité de fractionnement située en aval d'un procédé d'isomérisation des
essences légères.

[0033] Conformément à l'invention, la Demanderesse a introduit pour certaines de ces formulations une quatrième
base (repérée « Base B4 » dans les Tableaux 1 à 4), constituée essentiellement d'hydrocarbures aromatiques, usuel-
lement utilisés dans la formulation de ce type de carburant. Cette coupe d'hydrocarbures contenant 6 à 8 atomes de
carbone, dont la teneur en composés aromatiques est supérieure à 75 % en masse, et de préférence supérieure à 80 %
en masse, provient, par exemple, d'un procédé de reformage des essences. La teneur en benzène de cette coupe
d'hydrocarbures aromatiques, qui peut habituellement varier entre 0,1 % et 10 % en volume est, dans le présent exemple,
égale à 2,6 % en volume.

[0034] Pour chacune des sept séries de formulations de carburants, formulés de façon telle que le carburant ainsi
fabriqué soit conforme aux spécifications en vigueur, la Demanderesse a introduit une quantité déterminée de la base
cycloparaffinique B3. C'est ainsi que les teneurs de cette dernière base varient dans les carburants de 0 % à 5 % en
volume (Tableau 1), 10 % à 15 % en volume (Tableau 2), 20 % à 25 % en volume (Tableau 3), en étant égale à 30 %
en volume dans le Tableau 4.

[0035] A l'intérieur de chaque série de formulations, c'est-à-dire pour une teneur définie en la base cycloparaffinique
B3, la Demanderesse a déterminé le domaine de formulations dans lequel les carburants ainsi formulés sont conformes
aux spécifications en vigueur pour l'Avgas 100LL ou les approchent de très près. De plus, la Demanderesse a calculé
pour chaque carburant ainsi fabriqué (C1 à C27), le rapport $R = (B1 + B2) / B3$ correspondant au rapport de la somme des
quantités en volume des coupes d'hydrocarbures isoparaffiniques ($B1 + B2$), sur la quantité en volume de la coupe
cycloparaffinique ($B3$), et elle a également calculé pour ces mêmes formulations C1 à C27, le rapport $K = B1 / B2$, c'est-
à-dire le rapport de la quantité en volume de la coupe d'hydrocarbures contenant 6 à 9 atomes de carbone ($B1$), sur la
quantité en volume de la coupe d'hydrocarbures contenant 4 ou 5 atomes de carbone ($B2$), ces deux coupes d'hydro-
carbures étant introduites dans les carburants fabriqués conformément à l'invention.

[0036] Les principales caractéristiques des carburants ainsi formulés sont indiquées dans les Tableaux 1 à 4, les
autres spécifications étant conformes à la norme D910-00. Les quantités de plomb introduites dans chaque carburant
fabriqué sont conformes à ladite norme, c'est-à-dire 0,56 g/l, mesuré suivant la norme ASTM D3341 ou ASTM D5059.

[0037] On voit, sur les Tableaux 1 à 4, que les carburants C5 à C27 permettent de respecter les spécifications Avgas
100 LL en vigueur quand les teneurs en la base cycloparaffinique B3 varient de 5 % à 30 % en volume. On voit également,
pour ces mêmes carburants, que ces spécifications sont également respectées quand la teneur en la base aromatique
varie de 0 % à environ 25 % en volume. Ceci permet de proposer des carburants C5, C6, C9, C13, C17, C21, C25, C26
et C27, à très faibles teneurs en composés aromatiques (inférieures à 5 % en volume) et notamment en benzène
(inférieures à 0,1 % volume), ou à teneurs abaissées en ces dites molécules pour C7, C10, C14, C 18, C22 et C23,
puisque les teneurs en composés aromatiques et en benzène sont respectivement inférieures à 10 % en volume et

inférieurs à 0,2 % en volume.

[0038] Pour ces formulations de carburants à très basses teneurs, ou à teneurs abaissées en aromatiques et benzène, la teneur en base isoparaffinique B1 introduite est supérieure à 40 % en volume et, de préférence, supérieure à 43 % en volume.

[0039] En revanche, quand il n'y a pas de coupe cycloparaffinique (B3) dans les carburants (Tableau 1 : carburants C 1 à C4), les teneurs en composés aromatiques et benzène sont respectivement de 21,7 % et 0,7 % en volume pour une formulation usuellement utilisée dans la technique pour ce type de carburant. L'absence dans le carburant C1 de bases cycloparaffinique (B3) et aromatiques (B4) ne lui permet pas d'être conforme aux spécifications de l'Avgas 100LL, les caractéristiques F4 et 10% distillé étant hors spécifications. Il faut également remarquer que, dans le cas du carburant C1, la forte proportion de la base isoparaffinique (B1), qui est supérieure à 90% en volume, rend ce carburant économiquement pénalisant, cette dernière base étant, de façon générale, d'un coût relativement élevé de fabrication.

[0040] Les Tableaux 1 à 4 enseignent que les carburants formulés avec une base cycloparaffinique sont conformes aux spécifications de l'Avgas 100 LL aujourd'hui en vigueur, quand on introduit dans ceux-ci au moins 5,0 % en volume et, de préférence, au moins 10,0 % en volume d'une coupe d'hydrocarbures constituée essentiellement à 90 % en masse de cyclohexanes, quand le rapport R est supérieur à 2,0 et de préférence compris entre 2,3 et 19,0 et quand le rapport K est supérieur à 2,0, et de préférence, compris entre 2,3 et 10,6.

[0041] Les carburants ainsi fabriqués, conformément à l'invention, présentent divers avantages :

- ils possèdent un indice d'octane élevé, répondant ainsi à la spécification en indices d'octane F4 et MON de l'essence avion Avgas 100LL, sans nécessiter d'ajouts supplémentaires d'additifs, par exemple oxygénés, autres que ceux habituellement utilisés et autorisés ;
- ils sont respectueux de l'environnement, car ils contiennent moins de 10 % en volume de composés aromatiques et notamment moins de 0,2 % en volume de benzène, et de préférence, moins de 5 % en volume de composés aromatiques et notamment moins de 0,1 % en volume de benzène, rendant ainsi les carburants plus favorables à leur utilisation courante par le consommateur ;
- ils sont moins chers à fabriquer, car ils ne nécessitent pas d'étapes de traitement supplémentaires, par exemple pour réduire le benzène ou augmenter l'indice d'octane ;
- ils permettent de réduire la sévérité de marche spécifique des unités de reformage catalytique ;
- enfin, ils sont compatibles avec les autres hydrocarbures équivalents.

Revendications

1. Carburant pour l'alimentation des moteurs à allumage commandé et notamment ceux équipant les aéronefs, possédant un indice d'octane F4 au moins égal à 130 et une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % en volume et une teneur en benzène inférieure à 0,2 % en volume, contenant une première base hydrocarbonée (B1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone et dont la teneur en isooctanes dans la coupe d'hydrocarbures isoparaffiniques (B1) est supérieure à 70% en masse et, de préférence, supérieure à 75% en masse, dans une quantité supérieure à 40 % en volumes, et une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée également d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone et, éventuellement, d'autres hydrocarbures et additifs usuels pour ce type de carburant, en une quantité et une qualité suffisantes pour que le carburant respecte les spécifications en vigueur, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins 5,0 % en volume et, de préférence, au moins 10,0 % en volume, d'une base d'hydrocarbures (B3) composée essentiellement de cycloparaffines comprenant 6 à 8 atomes de carbone et dont la teneur en cyclohexanes de la coupe d'hydrocarbures cycloparaffiniques (B3) est supérieure à 80 % et, de préférence, supérieure à 90 % en masse., et **en ce que** le rapport R des quantités en volume (B1+B2)/B3 est supérieur à 2,0 et, de préférence, compris entre 2,3 et 19,0.
2. Carburant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport K des quantités en volume B1/B2 est supérieur à 2,0 et de préférence, compris entre 2,3 et 10,6.
3. Carburant selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** sa teneur en la coupe d'hydrocarbures isoparaffiniques (B1) est supérieure à 43 % en volume.
4. Carburant selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures isoparaffiniques contenant huit atomes de carbone sont des isooctanes.
5. Carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la deuxième coupe d'hydrocarbures isoparaffiniques (B2) est constituée essentiellement d'isoparaffines à cinq atomes de carbone.

6. Carburant selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures isoparaaffiniques contenant cinq atomes de carbone sont des isopentanes.
- 5 7. Carburant selon l'une des revendications 5 et 6, **caractérisé en ce que** la teneur en isopentanes dans la coupe d'hydrocarbures isoparaaffiniques (B2) à cinq atomes de carbone est supérieure à 85 % en masse et, de préférence, supérieure à 90 % en masse.
8. Carburant selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la coupe d'hydrocarbures isoparaaffinique contenant 5 atomes de carbone est remplacée par une coupe constituée d'hydrocarbures contenant 4 atomes de carbone.
- 10 9. Carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** sa teneur en composés aromatiques est inférieure à 5 % en volume.
- 15 10. Carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** sa teneur en benzène est inférieure à 0,1 % en volume.
11. Utilisation du carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour alimenter, seul ou en mélange, des moteurs à allumage commandé d'aéronefs.
- 20 12. Utilisation du carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour alimenter, seul ou en mélange, des moteurs à allumage commandé de véhicules de compétition ou assimilés.
13. Utilisation du carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour alimenter, seul ou en mélange, une unité de traitement de combustible, tel qu'un reformeur, couplée à une pile à combustible.
- 25

Claims

- 30 1. Fuel for feeding spark ignition engines, in particular those fitted in aircraft, having an F4 octane number at least equal to 130 and a level of aromatic compounds of less than 10% by volume and a benzene content of less than 0,2% by volume, said fuel containing a first hydrocarbons base (B1) essentially constituted by isoparaaffins comprising 6 to 9 carbon atoms, and which isooctane content in the isoparaaffinic hydrocarbons cut (B1) is greater than 70% by weight and, preferably, greater than 75% by weight, in a quantity greater than 40% by volume and a second hydrocarbons base (B2) also constituted by isoparaaffins comprising 4 or 5 carbon atoms and, optionally, by other hydrocarbons and additives customary for this type of fuel, in a quantity and quality sufficient for the fuel to comply with the specifications in force, **characterized in that** it contains at least 5.0% by volume, and preferably at least 10.0% by volume, of a hydrocarbons base (B3) essentially composed of cycloparaaffins comprising 6 to 8 carbon atoms, and in which the cyclohexane content in the cycloparaaffinic hydrocarbons cut (B3) is greater than 80%, and preferably greater than 90% by weight, and **in that** the ratio R of the quantities by volume (B1+B2)/B3 is greater than 2.0 and preferably comprised between 2.3 and 19.0.
- 35 2. Fuel according to claim 1, **characterized in that** the ratio K of the quantities by volume B1/B2 is greater than 2.0 and preferably comprised between 2.3 and 10.6.
- 40 3. Fuel according to claims 1 or 2, **characterized in that** its level of the isoparaaffinic hydrocarbons cut (B1) with eight carbon atoms is greater than 43% by volume.
- 45 4. Fuel according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the isoparaaffinic hydrocarbons containing eight carbon atoms are isooctanes.
- 50 5. Fuel according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the second isoparaaffinic hydrocarbons cut (B2) is essentially constituted by isoparaaffins with five carbon atoms.
- 55 6. Fuel according to claim 5, **characterized in that** the isoparaaffinic hydrocarbons containing five carbon atoms are isopentanes.
7. Fuel according to one of claims 5 and 6, **characterized in that** the level of isopentanes in the isoparaaffinic hydrocarbons cut (B2) with five carbon atoms is greater than 85% by mass and preferably greater than 90% by mass.

8. Fuel according to claim 5, **characterized in that** the isoparaffinic hydrocarbons cut containing 5 carbon atoms is replaced by a cut constituted by hydrocarbons containing 4 carbon atoms.
9. Fuel according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** its level of aromatic compounds is less than 5% by volume.
10. Fuel according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that** its benzene content is less than 0.1% by volume.
11. Use of the fuel according to one of claims 1 to 10 to feed, alone or in mixture, spark-ignition engines of aircraft.
12. Use of the fuel according to any one of claims 1 to 11 to feed, alone or in mixture, spark ignition engines of competition or similar vehicles.
13. Use of the fuel according to any one of claims 1 to 12 to feed, alone or in mixture, a fuel treatment unit, such as a reformer, coupled to a fuel cell.

Patentansprüche

1. Treibstoff zur Versorgung von Motoren mit elektrischer Zündung und insbesondere jener, mit denen Flugzeuge ausgestattet sind, der eine Octanzahl F4 von mindestens gleich 130 und einen Gehalt an aromatischen Verbindungen von weniger als 10 Vol.-% und einen Benzolgehalt von weniger als 0,2 Vol.-% aufweist, der eine erste Kohlenwasserstoffbasis (B1), die im Wesentlichen aus Isoparaffinen besteht, die 6 bis 9 Kohlenstoffatome umfassen, und wobei der Isooctangehalt im Isoparaffinkohlenwasserstoffschnitt (B1) mehr als 70 Gew.-% und bevorzugt mehr als 75 Gew.-% beträgt, in einer Menge von mehr als 40 Vol.-%, und eine zweite Kohlenwasserstoffbasis (B2), die ebenfalls aus Isoparaffinen besteht, die 4 oder 5 Kohlenstoffatome umfassen, und gegebenenfalls andere Kohlenwasserstoffe und Additive enthält, die für diese Art von Treibstoff üblich sind, in einer ausreichenden Menge und Qualität, so dass der Treibstoff den geltenden Spezifikationen entspricht, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens 5,0 Vol.-% und bevorzugt mindestens 10,0 Vol.-% einer Kohlenwasserstoffbasis (B3) enthält, die im Wesentlichen aus Cycloparaffinen besteht, die 6 bis 8 Kohlenstoffatome umfassen, und wobei der Cyclohexangehalt der Cycloparaffinkohlenwasserstoffschnitte (B3) mehr als 80 Gew.-% und bevorzugt mehr als 90 Gew.-% beträgt, und **dadurch**, dass das Volumenverhältnis R der Mengen (B1+B2)/B3 größer als 2,0 ist, und bevorzugt im Bereich zwischen 2,3 und 19,0 liegt.
2. Treibstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Volumenverhältnis K der Mengen B1/B2 größer als 2,0 ist und bevorzugt im Bereich zwischen 2,3 und 10,6 liegt.
3. Treibstoff nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein Gehalt an dem Isoparaffinkohlenwasserstoffschnitt (B1) mehr als 43 Vol.-% beträgt.
4. Treibstoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Isoparaffinkohlenwasserstoffe, die acht Kohlenstoffatome enthalten, Isooctane sind.
5. Treibstoff nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Isoparaffinkohlenwasserstoffschnitt (B2) im Wesentlichen aus Isoparaffinen mit fünf Kohlenstoffatomen besteht.
6. Treibstoff nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Isoparaffinkohlenwasserstoffe, die fünf Kohlenstoffatome enthalten, Isopentane sind.
7. Treibstoff nach einem der Ansprüche 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Isopentangehalt in dem Isoparaffinkohlenwasserstoffschnitt (B2) mit fünf Kohlenstoffatomen mehr als 85 Gew.-% und bevorzugt mehr als 90 Gew.-% beträgt.
8. Treibstoff nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Isoparaffinkohlenwasserstoffschnitt, der 5 Kohlenstoffatome enthält, durch einen Schnitt ersetzt wird, der aus Kohlenwasserstoffen besteht, die 4 Kohlenstoffatome enthalten.
9. Treibstoff nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein Gehalt an aromatischen

Verbindungen weniger als 5 Vol.-% beträgt.

10. Treibstoff nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein Benzolgehalt weniger als 0,1 Vol.-% beträgt.

5

11. Verwendung des Treibstoffs nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, allein oder als Gemisch, zur Versorgung von Flugzeugmotoren mit elektrischer Zündung.

10

12. Verwendung des Treibstoffs nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, allein oder als Gemisch, zur Versorgung von Motoren mit elektrischer Zündung von Rennfahrzeugen oder vergleichbaren Fahrzeugen.

13. Verwendung des Treibstoffs nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, allein oder als Gemisch, zur Versorgung einer Brennstoffaufbereitungseinheit, wie etwa einer Reformieranlage, die mit einer Brennstoffzelle gekoppelt ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- JP 05179264 B [0011]
- FR 2686094 A [0011]
- FR 2686095 A [0011]
- US 2411582 A [0014]
- US 2409156 A [0016]