

⑰



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

**0 115 718
B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
19.02.86

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**

②① Numéro de dépôt: **83402381.4**

②② Date de dépôt: **09.12.83**

⑤④ **Combustible liquide à base de combustible solide pulvérisé, de résidus pétroliers et d'eau, son procédé de préparation et son application dans des chaudières ou des fours industriels.**

③⑩ Priorité: **27.12.82 FR 8221822**

⑦③ Titulaire: **COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE
Société anonyme dite:, 5, rue Michel-Ange,
F-75781 Paris Cedex 16 (FR)**

④③ Date de publication de la demande:
15.08.84 Bulletin 84/33

⑦② Inventeur: **Crespin, Pierre, 33, rue du Docteur Heulin,
F-75017 Paris (FR)**
Inventeur: **Guay, François, 76 rue Auguste Comte,
F-76600 Le Havre (FR)**
Inventeur: **Galvin, Paul Henri, 14, Place du Vieux Marché,
F-76600 Le Havre (FR)**
Inventeur: **Gouzard, Jean-Paul, 31, rue du Dr Guioris,
F-92500 Rueil-Malmaison (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
19.02.86 Bulletin 86/8

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE FR GB IT NL

⑦④ Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al, Cabinet BROT et
JOLLY 83, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR)**

⑤⑥ Documents cités:
**EP - A - 0 024 847
EP - A - 0 050 412**

EP 0 115 718 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un combustible liquide à base de combustible solide tel que du charbon naturel ou un combustible solide d'origine pétrolière pulvérisé, de résidus pétroliers et d'eau, ainsi que son procédé de préparation.

A l'heure actuelle, de nombreuses études ont été effectuées en vue d'accroître l'utilisation du charbon comme combustible, notamment dans le but de réduire la consommation d'hydrocarbures pétroliers.

Il s'avère que ce problème est particulièrement difficile à résoudre, d'une part, en raison des inconvénients propres à l'usage du charbon de façon traditionnelle (difficulté de manipulation, de transport, de stockage, d'alimentation, extraction des résidus de combustion, pollution, etc.) et, d'autre part, du fait que, dans l'ensemble, les dispositifs de combustion utilisés et leur environnement technologique sont spécifiques des combustibles liquides et ne conviennent pas aux combustibles solides.

C'est la raison pour laquelle on a cherché à réaliser des compositions combustibles liquides dans lesquelles le charbon finement divisé se trouve en suspension dans un liquide ou un mélange liquide approprié.

Toutefois, la réalisation d'une telle composition soulève de nombreux problèmes, notamment ceux relatifs à la stabilité et à la teneur en charbon de la composition. Jusqu'ici, ces problèmes qui se trouvent intimement liés les uns aux autres n'ont pu donner lieu qu'à des solutions de compromis, insuffisamment compétitives pour concurrencer les hydrocarbures liquides.

En effet, la stabilité (aptitude à la sédimentation) d'une suspension de charbon pulvérisé dans un liquide dépend, en plus des propriétés physiques de ce liquide (densité, viscosité, etc.), du pourcentage de charbon dans le liquide et des dimensions des particules de charbon.

Ainsi, dans bien des cas, la stabilité de la suspension sera d'autant plus mauvaise que le pourcentage de charbon sera faible et que les particules seront de grande taille. Dans ce cas, la réalisation de poudre de charbon finement divisée implique des installations coûteuses et un prix de revient relativement élevé.

En outre, dans d'autres cas, le charbon utilisé possède une trop forte teneur en cendres. Son utilisation comme combustible nécessite par conséquent une opération de décendrage avant sa mise en œuvre, et les particules de charbon qui résultent d'une telle opération sont alors trop petites (100% des particules généralement inférieures à 40, 30 ou à 15 μ selon la nature du charbon et la dispersion des cendres, lors d'un bon décendrage) pour permettre la réalisation d'un combustible liquide à pourcentage élevé de charbon. L'augmentation significative de ce pourcentage ne peut, de façon classique, être obtenue que par adjonction de fractions de charbon possédant une granulométrie plus élevée, dont la teneur en cendres sera nécessairement plus importante, puisque la libération

des cendres est d'autant moins bonne que la granulométrie est élevée.

Par ailleurs, un pourcentage élevé de liquide dans la suspension présente les inconvénients suivants:

- dans le cas où le liquide est de l'eau, la combustion de la suspension en est notablement affectée et le rendement thermique diminué; il est alors parfois nécessaire d'extraire une partie de l'eau juste avant le brûleur, ce qui conduit, de toutes façons, à une diminution notable du bilan économique;

- dans le cas où le liquide utilisé est combustible, le coût de ce liquide peut diminuer considérablement la rentabilité et l'intérêt de cette solution.

A ce sujet, le brevet FR 2393053, qui propose une composition comprenant du carbone pulvérisé à un diamètre inférieur à 40 μ , de l'eau et un agent dispersant, indique que, si le mélange doit être transporté, par exemple par pompage, dans des conduites, une teneur en charbon d'environ 40% en poids au plus est appropriée, en ce qui concerne la viscosité.

Par ailleurs, l'article paru dans la publication «La Rivista dei Combustibili» (1981), 35, N° 9, pp. 385-394, au nom de Salvi, fait l'étude des dispersions de charbon pulvérisé dans des liquides combustibles tels que des huiles combustibles dans des émulsions huile-eau.

Cet article indique que les dispersions dans l'huile de faibles concentrations de charbon pulvérisé (de l'ordre de 30% en poids) se comportent comme des liquides newtoniens. Pour des teneurs supérieures à 30% de solide, la viscosité augmente progressivement, puis elle augmente brusquement pour les teneurs entre 40 et 50%.

Il mentionne, en outre, qu'en ajoutant du charbon pulvérisé à une émulsion huile-eau, on obtient une suspension stable, qui se comporte comme une huile. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 50 parties de poudre de charbon de diamètre inférieur à 70 μ , 30 parties d'huile et 20 parties d'eau.

Pour accroître la quantité de charbon présente dans les suspensions poudre de charbon/eau, avec ou sans additifs, tout en restant dans un domaine de viscosité convenable, on a proposé des mélanges contenant du charbon en particules ultrafines (inférieures à 10 μ), du charbon en particules grossières (20 à 200 μ) et de l'eau additionnée à des agents dispersants.

A ce sujet, le brevet européen EP-0050412 fournit plusieurs exemples permettant d'obtenir des suspensions à 63% de charbon, stables dans le temps et ne présentant pas d'aptitude à la sédimentation.

Il ressort des exemples précédemment décrits que les suspensions proposées soit présentent une teneur en liquide relativement élevée, soit nécessitent l'emploi de granulométries bien définies de charbon. En particulier, lorsqu'il est nécessaire de réaliser des tranches de granulométrie fines ou ultrafines, l'utilisateur de combustible se heurte à des problèmes de broyage difficiles, dont l'étendue est mal contrôlée et dont le coût est par conséquent

très élevé. En outre, lorsque l'on doit réaliser des mélanges combustibles à partir de charbon décendré dont les particules possèdent des tailles inférieures à 20 μ à l'issue de l'opération de décendrage, l'utilisateur se heurte à des problèmes de concentration du charbon dans le mélange liquide qu'il ne peut résoudre qu'en ajoutant des additifs coûteux ou des tranches granulométriques bien définies de charbon à teneurs en cendres élevées, qui enlèvent donc de l'intérêt au mélange.

La présente invention a donc pour but de remédier à ces inconvénients.

A cet effet, l'invention a pour objet un combustible liquide se présentant sous la forme d'une suspension, dans une phase aqueuse, de combustible solide pulvérisé tel qu'un charbon d'origine minérale ou un produit issu de résidus lourds pétroliers, avec éventuellement au moins un additif, caractérisé en ce que la composition granulométrique du combustible solide pulvérisé, provenant d'une opération de broyage, de tamisage ou de décendrage, est modifiée par addition de tranches granulométriques d'un produit issu de résidus pétroliers lourds, solides à la température de stockage, et en ce que la phase aqueuse représente entre 15 et 40% en poids du combustible liquide.

D'une façon plus précise, ces tranches granulométriques additionnelles peuvent être obtenues:

a) soit directement, dans certaines unités industrielles de craquage des charges pétrolières,

b) soit par pulvérisation des résidus pétroliers, cette pulvérisation pouvant être effectuée:

- à froid, par pulvérisation mécanique, ou
- à chaud, sur les résidus en phase liquide, cette pulvérisation pouvant être assistée par un gaz (par exemple de l'air ou de la vapeur), les particules divisées subissant ensuite une phase de refroidissement rapide (trempe à l'eau, trempe à l'air),

c) soit par émulsification de résidus lourds pétroliers (émulsion mécanique avec additifs éventuels); dans ce cas, l'émulsion obtenue peut être ensuite directement mélangée au charbon pulvérisé: en effet, il est possible de produire des résidus solides (par exemple des bitumes éventuellement soufflés) dispersés dans ces liquides (particules très fines pouvant aller jusqu'à des diamètres de l'ordre de 5 μ) en broyant ou en émulsionnant de manière mécanique, avec un additif éventuel, ces résidus à une température par exemple de l'ordre de 135° C dans de l'eau à une température d'environ 65° C dans le cas où l'on opère à pression atmosphérique, puis en refroidissant le mélange ainsi obtenu.

La solution proposée par la présente invention présente alors de nombreux avantages:

Elle permet un contrôle très précis de la granulométrie de la matière rajoutée au charbon pulvérisé et souvent du facteur de forme des particules, ce qui permet d'obtenir des suspensions stables à plus haute teneur en matière combustible.

Elle permet de réduire les coûts de broyage et des investissements en broyeur.

Elle se prête à une diminution du pourcentage de cendres combustibles.

Elle revalorise les résidus pétroliers lourds, qui

jusqu'ici constituaient une charge pour les raffineurs.

Elle permet l'utilisation de technologies existantes, tant en ce qui concerne les brûleurs que leur environnement.

Enfin, dans le cas de compositions de charbon décendré ultrafin – produit pétrolier de granulométrie plus forte – elle permet de tirer profit des avantages propres à ces combustibles: obtention d'un produit global à faible teneur en cendres (charbon décendré, peu ou pas de cendres dans le produit pétrolier), à faible teneur en soufre (le charbon est plus sulfureux; de plus, l'opération de décendrage enlève environ la moitié du soufre contenu dans le charbon) et de bon pouvoir calorifique. De plus, les cendres restant dans le charbon ont des dimensions telles qu'elles seront sujettes à des «envolées» avec les gaz de combustion, déplaçant ainsi le problème de l'accumulation des cendres dans le foyer, difficile à résoudre dans une installation prévue pour fonctionner avec un combustible sans cendres, vers la récupération des cendres dans les fumées, ce qui est plus facilement réalisable sur ces installations avec des matériels connus (filtres, cyclones, précipitations, etc.).

Pour ce qui est des produits pétroliers qui peuvent être employés dans les suspensions combustibles solides-eau selon l'invention, ces produits peuvent consister:

a) dans le cas où ils interviennent sous la forme d'émulsions:

- en bitumes,
- en bitumes oxydés,
- en brais de désasphaltage,
- en résidus atmosphériques,
- en résidus sous vide,
- en résidus de visbreaking, de cracking catalytique, de coking ou d'hydrocracking.

b) dans le cas où ils interviennent sous forme solide et broyés:

- en asphaltènes,
- en cokes d'hydrocracking, de cracking catalytique ou de coking,
- en résidus de combustion, de gazéification, de pyrolyse,
- en brais de désasphaltage.

Des modes de préparation de suspensions selon l'invention seront décrits ci-après à titre d'exemples non limitatifs.

Dans le cas des mélanges faisant intervenir des résidus pétroliers pour donner une tranche granulométrique manquante ou complémentaire dans le mélange combustible solide-eau, cette tranche peut être:

a) Une tranche ultrafine (dimensions inférieures à 20 μ): dans ce cas, on utilise des résidus pétroliers finement divisés tels que des brais de désasphaltage, voire même des émulsions de bitumes, auxquels sera ajouté, en proportion voulue, du charbon pulvérisé de façon classique (80% inférieur à 80 μ) et de l'eau additionnelle. Le mélange final pourra alors comprendre de 20 à 50% de résidus pétroliers, de 50 à 30% de combustible solide, de l'eau additionnelle ainsi que d'éventuels additifs et stabilisateurs. Une partie de cette eau peut,

en outre, être remplacée de façon connue en soi par des solvants organiques tels que des alcools et en particulier du méthanol ou de l'éthanol.

b) Une tranche intermédiaire, par exemple la tranche de 20 à 80 μ : dans ce cas, le résidu pétrolier peut avantageusement consister en du brai, ou du coke de pétrole.

c) Une tranche grossière: dans ce cas, on peut utiliser un brai pulvérisé de façon grossière ou sous forme d'émulsion, par exemple entre 80 et 120 μ , pour charger un mélange fluide combustible solide-eau contenant 50% seulement de combustible solide relativement fin.

Les tranches additionnelles mentionnées en a, b et c ci-dessus permettent, par conséquent, de modifier la composition granulométrique de combustibles solides pulvérisés tels que des charbons naturels, des schlamms de lavoir à charbon, ou des produits issus de résidus lourds pétroliers.

En outre, les tranches additionnelles mentionnées en b et c conviennent particulièrement à la réalisation de combustibles «solide-eau» améliorés dont la partie charbon est constituée par un charbon décendré ultrafin.

Comme précédemment mentionné, il est également possible d'obtenir des particules de résidus pétroliers (dimensions inférieures à 5 μ) en broyant et en émulsifiant ces résidus dans de l'eau. Ces particules peuvent donc occuper avantageusement la tranche granulométrique ultrafine (manquante) d'une grande quantité de suspensions combustibles solide-eau.

Les exemples 1, 2 et 3 suivants concernent des suspensions obtenues par mélange d'une émulsion brai-eau à laquelle on a rajouté du charbon pulvérisé.

Exemple 1:

Selon cet exemple, la suspension se compose d'une émulsion anionique comprenant 60% en poids de brai et 40% d'un mélange d'eau, d'un additif de type Vinsol produit par la Société Hercules, d'un additif de type Induline produit par la Société West Waco et de soude, le pH de cette émulsion étant de l'ordre de 12 à 14. A cette émulsion est ajouté du charbon pulvérisé, dont 80% en poids est de dimensions inférieures à 80 μ .

On constate que, sans additif Lomard D, produit par la Société Diamond Shamrock, on peut inclure 36,7% de charbon, le produit final restant compatible avec 75,68% de matières combustibles.

Avec un ajout d'additif Lomard D, les résultats obtenus sont sensiblement identiques, et la rupture de l'émulsion a alors lieu à 39,73% de charbon.

Exemple 2:

Dans cet exemple, la suspension se compose d'un mélange de charbon pulvérisé, dont 80% en poids est de dimensions inférieures à 80 μ , et d'une émulsion cationique composée de 60% de brai, 40% d'un mélange d'eau, de Polyram S et d'acide chlorhydrique.

On constate qu'avec 35% de charbon pulvérisé, le produit obtenu à température ambiante reste

fluide (75% de matières combustibles). La rupture a lieu à 45,6% de charbon pulvérisé.

Exemple 3:

5 Cet exemple fait intervenir les mêmes constituants que dans l'exemple 2, à la différence, toutefois, que l'on utilise du charbon pulvérisé dans la tranche granulométrique supérieure à 63 μ .

10 On obtient alors un produit qui reste pâteux à 47,6% en poids de charbon, ou à 79% de matières combustibles.

Exemple 4:

15 Dans cet exemple, la suspension est obtenue par le mélange à température ambiante d'une émulsion bitume-eau, préparée à chaud, et de charbon pulvérisé. L'émulsion, à caractère cationique, comprend 60% en poids de bitume, 40% d'eau, un additif de type «Polyram» et de l'acide chlorhydrique (à raison de 6 g de «Polyram», 5 à 6 g de HCl pour un total de 1 kg), le pH de l'émulsion étant compris entre 2 et 4. Le charbon pulvérisé utilisé est du «Rietspruit», dont 80% en poids est de dimensions inférieures à 80 μ .

25 On effectue sur cette suspension un test de rupture de type «rupture au Filler», qui consiste à rajouter de la poudre de charbon d'un diamètre moyen de l'ordre de 40 μ jusqu'à l'obtention d'une pâte compacte (rupture de la suspension).

30 A 22%, la suspension reste encore fluide, ce qui donne 68,8% de matière combustible en suspension dans l'eau. Par contre, on constate une rupture à 25% de charbon pulvérisé ajouté.

Exemple 5:

35 Dans cet exemple, la suspension est obtenue d'une façon analogue à celle de l'exemple 4, à la différence qu'au lieu de lui conférer un caractère cationique, on lui confère un caractère anionique (utilisation de tall oil). On ajoute de la soude (NaOH), de manière à obtenir un pH de l'ordre de 12,3.

40 Dans ce cas, le test de rupture permet de déterminer une rupture à 17% de charbon pulvérisé ajouté, ce qui correspond à une teneur de 66,8% en poids de matière combustible.

Exemple 6:

45 Dans cet exemple, la suspension a été obtenue en réalisant tout d'abord une pâte contenant 63% en poids de charbon pulvérisé, de l'eau, du Polyram S produit par la Société française CECA, et de l'acide chlorhydrique. On a ensuite ajouté, à température ambiante, une émulsion cationique bitume-eau + Polyram S et obtenu les deux produits «fluides» suivants:

50 – un produit (a) comprenant 52% de charbon et 10% de bitume, soit 62% de matière combustible et 37% d'eau et d'additif;

60 – un produit (b) comprenant 45% de charbon, 17,4% de bitume, soit 62,4% de matière combustible, et 37,6% d'eau et d'additifs.

65 En conclusion, il apparaît que, pour améliorer les propriétés des suspensions combustibles solides-eau-résidus pétroliers, il convient:

1) de diminuer le caractère lipophile du charbon, par exemple en greffant un additif lipophile-hydrophile sur le charbon avant le mélange et en jouant sur le pH du mélange (si le pH est faible, on augmente le caractère hydrophile du charbon);

2) d'augmenter la «dureté» du bitume ou du brai, de manière à réduire l'«adhérence» du résidu pétrolier sur le charbon;

3) de jouer sur la granulométrie pour augmenter la concentration du produit en charbon; on notera en particulier à ce sujet qu'en augmentant le caractère bimodal des particules en présence, on favorise le remplissage (granulométrie du bitume ou du brai inférieur à 10 μ dans l'émulsion);

4) d'effectuer un broyage préliminaire des résidus pétroliers lourds utilisés.

Exemple 7:

Une émulsion brai-eau est réalisée comme dans l'exemple 1. A cette émulsion est ajouté du coke de pétrole broyé (dont 75% en poids est de dimensions inférieures à 80 μ).

On constate qu'avec 41,2% de coke de pétrole, le produit final reste fluide (Viscosité Brookfield à 15°C, aiguille LV2 à 12 tr/min: 2000 cPo); la quantité totale de matières combustibles est de 75,0%.

Exemple 8:

Cet exemple fait intervenir une émulsion brai-eau identique à celle de l'exemple 1. A cette émulsion est ajouté du charbon broyé et tamisé (dont 100% en poids est de dimensions inférieures à 40 μ).

On constate qu'avec 38,8% de charbon, le produit final reste fluide (Viscosité Brookfield à 15°C, aiguille LV2 à 12 tr/min: 900 cPo); la quantité totale de matières combustibles est de 70,0%.

La même opération est répétée à l'aide d'un charbon décendré, dont 100% en poids est de dimensions inférieures à 40 μ . Le mélange final obtenu présente des caractéristiques analogues au précédent.

Exemple 9:

On réalise un mélange coke de pétrole broyé – charbon décendré – eau, en mélangeant sous agitation:

– un charbon décendré ultrafin, issu d'un charbon de type Ermelo, contenant environ 0,4% de soufre et 3,6% de cendres, dont 90% en masse à une granulométrie inférieure à 20 μ : 17,1% en masse,

– un coke de pétrole broyé contenant 2% de soufre et 0,8% de cendres, dont 80% en masse à une granulométrie inférieure à 80 μ : 44,3% en masse,

– eau: 37,8% en masse,

– additif du type Lomar D: 0,9% en masse.

On obtient ainsi un mélange fluide et stable, dont la viscosité à 10°C est de 1300 cPo. La teneur en soufre de ce mélange n'est que d'environ 1% de la teneur en cendres d'environ 1%. Son pouvoir calorifique est de 4800 kcal/kg.

L'invention parvient ainsi à réaliser des suspen-

sions combustibles solides-eau-résidus pétroliers pouvant atteindre notamment, dans le cas où l'on utilise des brais, des teneurs de 40% de charbon et de 76% de matières combustibles. Ces produits sont relativement fluides. Leur stabilité peut être adaptée à l'orientation que l'on souhaite leur donner par l'emploi d'additifs appropriés.

On notera que, parmi les additifs pouvant être utilisés dans les mélanges charbon-eau-émulsion, on peut citer les émulsifiants suivants:

– les sels d'amines ou de polyamines pour les émulsions cationiques, et

– les savons alcalins d'acides gras pour les émulsions anioniques.

Par ailleurs, les essais de combustion effectués sur les suspensions combustibles solides-eau-résidus pétroliers ont permis d'obtenir de très bons résultats avec des caractéristiques acceptables de flamme, de température et d'opacité des fumées. On obtient un pouvoir calorifique voisin de celui du charbon et un rendement de la combustion avoisinant celui des combustibles liquides actuellement utilisés.

Revendications

1. Combustible liquide se présentant sous la forme d'une suspension, dans une phase aqueuse, de combustible solide pulvérisé, tel qu'un charbon d'origine minérale ou un produit issu de résidus lourds pétroliers, avec éventuellement au moins un additif, caractérisé en ce que la composition granulométrique du combustible solide pulvérisé, provenant d'une opération de broyage, de tamisage ou de décendrage, est modifiée par addition de tranches granulométriques d'un produit issu de résidus pétroliers lourds, solide à la température de stockage, et en ce que la phase aqueuse représente entre 15 et 40% en poids du combustible liquide.

2. Combustible liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition granulométrique du combustible solide pulvérisé ne représente qu'une partie de celle résultant d'une opération de broyage, de tamisage ou de décendrage.

3. Combustible liquide selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que lesdites tranches granulométriques additionnelles consistent en des résidus pétroliers pulvérisés.

4. Combustible liquide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdits résidus pétroliers pulvérisés consistent en des asphaltènes, des brais, et/ou des cokes d'hydrocracking, de cracking catalytique et de coking, et/ou en des résidus de combustion ou de distillation et/ou des brais de désasphaltage, et/ou des bitumes éventuellement oxydés.

5. Combustible liquide selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que, dans la susdite suspension, la tranche d'ultrafins (granulométrie de l'ordre de 80% inférieure à 20 μ) est réalisée au moins partiellement par un résidu pétrolier d'origine naturelle ou synthétique tel que du brai finement divisé, et en ce que la suspension comprend de 5 à 70% de résidus pétroliers, de 70 à 5%

de combustible solide pulvérisé industriel (granulométrie telle que 80% en poids soit de dimensions inférieures à 80 μ), de l'eau additionnelle et un additif émulsifiant et/ou stabilisateur, la proportion de solide dans le mélange final étant comprise entre 60 et 85%.

6. Combustible liquide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les susdits résidus pétroliers pulvérisés remplacent la tranche granulométrique intermédiaire, telle qu'une granulométrie de 20 à 80 μ , dans le mélange combustible solide-eau plus additif éventuel.

7. Combustible selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend un résidu pétrolier pulvérisé d'une granulométrie de l'ordre de 80 à 120 μ , ce résidu pétrolier venant charger un mélange fluide combustible solide-eau contenant une faible proportion de l'ordre de 50% de combustible solide finement broyé.

8. Combustible liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites tranches granulométriques additionnelles consistent en une émulsion de résidus pétroliers dans une phase aqueuse.

9. Combustible liquide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase aqueuse contient en outre une certaine proportion de solvant organique, en particulier un alcool, tel que le méthanol ou l'éthanol.

10. Combustible liquide selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdits résidus pétroliers consistent en des bitumes ou des brais de désasphaltage et/ou des bitumes et/ou des bitumes oxydés et/ou des résidus atmosphériques et sous vide et/ou des résidus de visbreaking, de cracking catalytique, de coking ou d'hydrocracking.

11. Combustible selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite émulsion comprend jusqu'à 75% de résidus pétroliers dans de l'eau, un additif émulsifiant et, éventuellement, un agent cationique ou anionique.

12. Combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que, dans le cas d'émulsions cationiques, ledit émulsifiant consiste en des sels d'amines ou de polyamines, et en ce que, dans le cas d'émulsions anioniques, ledit émulsifiant consiste en des savons alcalins d'acides gras.

13. Combustible liquide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit combustible solide est un charbon naturel, un charbon décendré, un schlamme de lavoir à charbon, ou un combustible solide d'origine pétrolière.

14. Procédé pour la préparation d'un combustible liquide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on réalise certaines tranches granulométriques à partir de résidus pétroliers solides pour les incorporer dans des compositions selon la revendication 1 avec des combustibles solides pulvérisés tels que du charbon naturel, un charbon décendré, ou un combustible pulvérisé solide d'origine pétrolière, obtenus par pulvérisation ou mis en émulsion.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on ajoute à un mélange fluide combustible solide dans un liquide, des résidus pétroliers pulvérisés tels que des asphaltènes, et/ou des

cokes d'hydrocracking, de cracking catalytique ou de coking, et/ou des résidus de combustion ou de gazéification et/ou des bitumes oxydés et/ou des brais de désasphaltage.

5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que lesdits résidus pétroliers sont pulvérisés soit à froid, par pulvérisation mécanique, soit à chaud, sur les résidus en phase liquide.

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que, dans le cas d'une pulvérisation à chaud, la pulvérisation peut être assistée par un gaz, les particules divisées devant ensuite subir une phase de refroidissement rapide telle qu'une trempe à l'eau ou une trempe à l'air.

15 18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on mélange un combustible solide pulvérisé dans une émulsion résidus pétroliers + eau + additifs éventuels.

20 19. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on réalise un mélange composé de combustible solide, d'eau et d'additif et on ajoute à ce mélange une émulsion résidus pétroliers + eau + additifs éventuels.

25 20. Application des combustibles liquides selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à la combustion dans les chaudières ou les fours industriels, ou à la gazéification.

30 Patentansprüche

35 1. Flüssiger Brennstoff in Form einer Suspension von pulverisiertem festem Brennstoff, wie einer Kohle mineralischen Ursprungs oder eines aus schweren Erdölrückständen stammenden Produktes, in einer wässrigen Phase, gegebenenfalls mit mindestens einem Zusatz, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrössenzusammensetzung des von einem Zerkleinerungs-, Siebungsoder Entaschungsvorgang herrührenden, pulverisierten festen Brennstoffs durch Zusatz von Kornspannen eines aus schweren Erdölrückständen stammenden, bei der Lagerungstemperatur festen Produktes modifiziert ist und die wässrige Phase zwischen 15 und 40 Gew.-% des flüssigen Brennstoffs ausmacht.

40 2. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrössenzusammensetzung des pulverisierten festen Brennstoffs nur einen Teil derjenigen ausmacht, welche sich bei einem Zerkleinerungs-, Siebungs- oder Entaschungsvorgang ergibt.

45 3. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Kornspannen aus pulverisierten Erdölrückständen bestehen.

50 4. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die pulverisierten Erdölrückstände aus Asphaltene, Teerpechen und/oder vom Hydrocracken, katalytischen Cracken und Coking stammenden Koksen und/oder aus Verbrennungs- oder Destillationsrückständen und/oder gegebenenfalls oxydierten Bitumina bestehen.

55 5. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass in der Suspension die Ultrafeinkornspanne (Körnung in der Grössenordnung von 80% kleiner als 20 μ) wenigstens teilweise durch einen Erdölrückstand natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie fein zerteiltes Teerpech, verwirklicht ist und die Suspension 5 bis 70% Erdölrückstände, 70 bis 5% industriellen pulverisierten festen Brennstoff (Körnung so, dass 80 Gew.-% Abmessungen kleiner als 80 μ aufweisen), zusätzliches Wasser sowie einen Emulgator und/oder Stabilisatorzusatz aufweist, wobei der Feststoffgehalt im fertigen Gemisch zwischen 60 und 85% liegt.

6. Flüssiger Brennstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die pulverisierten Erdölrückstände die zwischenliegende Kornspanne, wie eine Körnung von 20 bis 80 μ , im Gemisch aus festem Brennstoff und Wasser sowie gegebenenfalls Zusatz ersetzen.

7. Brennstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er einen pulverisierten Erdölrückstand mit einer Körnung in der Grössenordnung von 80 bis 120 μ aufweist, welcher ein fließfähiges Gemisch aus festem Brennstoff und Wasser füllt, das einen geringen Gehalt in der Grössenordnung von 50% an fein zerkleinertem festem Brennstoff enthält.

8. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen Kornspannen aus einer Emulsion von Erdölrückständen in einer wässrigen Phase bestehen.

9. Flüssiger Brennstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase ausserdem einen bestimmten Gehalt an organischem Lösungsmittel, insbesondere einem Alkohol, wie Methanol oder Äthanol, aufweist.

10. Flüssiger Brennstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdölrückstände aus Bitumina oder Desasphaltierungspechen und/oder Bitumina und/oder oxydierten Bitumina und/oder atmosphärischen Rückständen und Vakuumrückständen und/oder Visbreakingrückständen, Rückständen vom katalytischen Cracken, Coking oder Hydrocracken bestehen.

11. Brennstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion bis zu 75% an Erdölrückständen in Wasser, einen Emulgatorzusatz und gegebenenfalls ein kationisches oder anionisches Agens aufweist.

12. Brennstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator bei kationischen Emulsionen aus Salzen von Aminen oder Polyaminen und bei anionischen Emulsionen aus alkalischen Seifen von Fettsäure besteht.

13. Flüssiger Brennstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim festen Brennstoff um eine natürliche Kohle, eine entaschte Kohle, einen Kohlewäschereischlamm oder einen festen Brennstoff von Erdölursprung handelt.

14. Verfahren zur Herstellung des flüssigen Brennstoffs nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bestimmte Kornspannen aus festen Erdölrückständen zur Ein-

verleibung in die Zusammensetzungen nach Anspruch 1 mit pulverisierten festen Brennstoffen, wie natürlicher Kohle, einer entaschten Kohle oder einem pulverisierten festen Brennstoff von Erdölursprung, verwirklicht werden, welche durch Pulverisation oder Emulgierung erhalten worden sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass einem fließfähigen Gemisch von festem Brennstoff in einer Flüssigkeit pulverisierte Erdölrückstände, wie Asphaltene und/oder vom Hydrocracken, katalytischen Cracken oder Coking stammende Kokse und/oder Verbrennungs- oder Vergasungsrückstände und/oder oxydierte Bitumina und/oder Desasphaltierungspeche, zugesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdölrückstände in der Kälte durch mechanische Pulverisation oder in der Wärme, wobei die Rückstände in flüssiger Phase vorliegen, pulverisiert werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Pulverisation in der Wärme die Pulverisation durch ein Gas unterstützt werden kann, wobei die zerteilten Partikel anschliessend einer Phase schneller Abkühlung, wie einer Abschreckung mit Wasser oder Luft, unterworfen werden müssen.

18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein pulverisierter fester Brennstoff in eine Emulsion aus Erdölrückständen, Wasser und gegebenenfalls Zusätzen eingemischt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch, welches sich aus festem Brennstoff, Wasser und Zusatz zusammensetzt, verwirklicht und diesem Gemisch eine Emulsion aus Erdölrückständen, Wasser und gegebenenfalls Zusätzen zugesetzt wird.

20. Verwendung der flüssigen Brennstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verbrennung in Industriekesseln oder -öfen oder zur Vergasung.

Claims

1. A liquid fuel in the form of a suspension, in an aqueous phase, of pulverised solid fuel, such as a carbon of mineral origin or a product derived from heavy petroleum residues, optionally with at least one additive, characterised in that the grain particle size composition of the pulverised solid fuel, originating from a crushing, screening or ash-removal operation, is modified by the addition of granulometric portions of a product derived from heavy petroleum residues, which is solid at storage temperature, and in that the aqueous phase constitutes between 15 and 40% by weight of the liquid fuel.

2. A liquid fuel according to Claim 1, characterised in that the granulometric composition of the pulverised solid fuel only represents a part of that resulting from a crushing, screening or ash-removal operation.

3. A liquid fuel according to either of Claims 1

and 2, characterised in that said additional granulometric portions comprise pulverised petroleum residues.

4. A liquid fuel according to one of Claims 1 to 3, characterised in that said pulverised petroleum residues consist of asphaltenes, tars and/or cokes from hydrocracking, catalytic cracking and coking, and/or of residues from combustion or distillation and/or deasphaltation tars and/or optionally oxidised bitumens.

5. A liquid fuel according to either of Claims 3 and 4, characterised in that, in said suspension, the portion of ultrafine particles (particle size of the order of 80% less than 20 μ) is formed at least partly by a petroleum residue of natural or synthetic origin, such as a finely divided pitch, and in that the suspension comprises from 5 to 70% petroleum residues, from 70 to 5% industrial pulverised solid fuel (particle size such that 80% by weight is of a size less than 80 μ), additional water and an emulsifying additive and/or stabiliser, the proportion of solid in the final mixture being between 60 and 85%.

6. A liquid fuel according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the aforementioned pulverised petroleum residues replace the intermediate granulometric portion, such as a particle size of from 20 to 80 μ , in the solid-water fuel mixture plus optional additive.

7. A liquid fuel according to one of Claims 1 to 4, characterised in that it comprises a pulverised petroleum residue of a particle size of the order of from 80 to 120 μ , this petroleum residue being used to treat a fluid solid-water fuel mixture containing a low proportion of the order of 50% of finely crushed solid fuel.

8. A liquid fuel according to Claim 1, characterised in that additional granulometric portions comprise an emulsion of petroleum residues in an aqueous phase.

9. A liquid fuel according to any of the preceding Claims, characterised in that the aqueous phase additionally contains a certain proportion of organic solvent, in particular an alcohol, such as methanol or ethanol.

10. A liquid fuel according to Claim 8, characterised in that said petroleum residues consist of bitumens or tars resulting from the removal of asphalt and/or bitumens and/or oxidised bitumens and/or atmospheric and vacuum residues and/or residues from vis breaking, catalytic cracking, coking or hydrocracking.

11. A liquid fuel according to Claim 8, charac-

terised in that said emulsion comprises up to 75% of petroleum residues in water, an emulsifying additive and, optionally a cationic or anionic agent.

5 12. A liquid fuel according to Claim 11, characterised in that, in the case of cationic emulsions, said emulsifier consists of salts of amines or polyamines, and in that, in the case of anionic emulsions, said emulsifier consists of alkaline soaps of fatty acids.

10 13. A liquid fuel according to any of the preceding Claims, characterised in that said solid fuel is a natural carbon, a deashed carbon, a coal-washing sludge or a solid fuel derived from petroleum.

15 14. A method for the preparation of a liquid fuel according to any one of the preceding Claims, characterised in that certain granulometric portions are formed from solid petroleum residues so as to incorporate them into the compositions according to Claim 1 with pulverised solid fuels, such as natural carbon, a deashed carbon or a pulverised solid fuel derived from petroleum obtained by pulverisation or emulsification.

20 15. A method according to Claim 14, characterised in that there is added to a fluid mixture solid fuel in a liquid, pulverised petroleum residues, such as asphaltenes, and/or cokes from hydrocracking, catalytic cracking or coking, and/or residues of combustion or gasification and/or oxidised bitumens and/or tars resulting from the removal of asphalt.

25 16. A method according to Claim 15, characterised in that said petroleum residues are either pulverised cold, by mechanical pulverisation, or hot over the residues in liquid phase.

30 17. A method according to Claim 16, characterised in that, in the case of hot pulverisation, the pulverisation can be assisted by a gas, the finely divided particles then having to undergo a rapid cooling phase, such as quenching in water or quenching in air.

35 18. A method according to Claim 14, characterised in that a pulverised solid fuel is mixed in an emulsion of petroleum residues + water + optional additives.

40 19. A method according to Claim 14, characterised in that a mixture is formed composed of solid fuel, water and additive, and an emulsion of petroleum residues + water + optional additives is added to this mixture.

45 20. Application of liquid fuels according to any of Claims 1 to 13 to combustion in boilers or industrial furnaces, or to gasification.

55

60

65

8