

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 décembre 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/108864 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C10L 1/32

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001343

(22) Date de dépôt international : 1 juin 2004 (01.06.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/06614 2 juin 2003 (02.06.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL FRANCE** [FR/FR]; 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **TORT, Frederic** [FR/FR]; 11, rue Mère Elise Rivet, F-69530 Brignais (FR). **DALIX, Laurent** [FR/FR]; La Panissière, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR). **LALUET, Gabrielle** [FR/FR]; 38, quai J.B.Simon, F-69270 Fontaines sur Saône (FR).

(74) Mandataires : **POCHART, François** etc.; Cabinet Hirsch-Pochart et Associés, 58, avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: WATER/HYDROCARBON EMULSIFIED FUEL PREPARATION AND USE THEREOF

(54) Titre : COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to an emulsified fuel, comprising a major fraction of an emulsion of water and liquid hydrocarbons with a weight ratio of water/hydrocarbons of 5 / 95 to 35 / 65, characterised in containing an emulsifying system with at least 15 % by weight of a fatty acid ester and polyoxyalkylated glycerol with at least one component of the group formed by the esters of fatty acids and sorbitan and the products of condensation of a succinic acid or anhydride with at least one amine, polyamine, fatty acid, polyoxyalkylated fatty acid, alcohol, polyoxyalkylated alcohol and mixtures of the above. The invention further relates to a method for production of such an emulsified fuel, a composition of emulsifying additives for such an emulsified fuel, a method for improvement of the thermal stability of an emulsified fuel by means of use such an additive composition, as well as the use of such an emulsified fuel as engine fuel.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un combustible émulsionné contenant une proportion majeure d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides avec un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5 / 95 à 35 / 65, caractérisé en ce qu'il contient un système émulsifiant comprenant au moins 15 % en poids d'un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkylé, et d'au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés. L'invention fournit aussi un procédé de préparation d'un tel combustible émulsionné, une composition d'additifs émulsifiants pour un tel combustible émulsionné, une méthode d'amélioration de la stabilité thermique d'un combustible émulsionné par emploi d'une telle composition d'additifs, ainsi que l'utilisation d'un tel combustible émulsionné comme carburant.

WO 2004/108864 A2

COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES,
SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

5 La présente invention concerne un combustible comprenant une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides, destiné à être utilisé dans les moteurs et les machines thermiques. Plus précisément, la présente invention concerne un combustible émulsionné eau/hydrocarbures qui présente une stabilité améliorée à haute température.

10 Depuis plusieurs années, la plupart des compagnies pétrolières travaillent à la mise au point de combustibles (et en particulier de carburants) comprenant des produits de substitution aux hydrocarbures d'origine pétrolière, dans un souci à la fois d'économie des hydrocarbures et de limitation de la pollution. Ainsi, l'eau est très vite apparue comme un substituant partiel particulièrement intéressant, à condition d'être maintenue en émulsion stable avec les hydrocarbures.

15 Ainsi, sont apparus sur le marché des combustibles constitués d'un mélange contenant en général au moins 5% en poids d'eau et des hydrocarbures, maintenu en émulsion grâce à l'utilisation de compositions particulières d'additifs tensio-actifs (ou systèmes émulsifiants). Par rapport à un carburant traditionnel constitué exclusivement d'hydrocarbures, ces combustibles permettent, lors de la combustion dans un moteur diesel, de réduire les
20 émissions en composés polluants tels qu'en particulier les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les particules solides et les hydrocarbures imbrûlés.

 Ainsi le brevet EP 630.398 décrit un combustible émulsionné à base de carburant hydrocarboné et d'eau, dont le système émulsifiant est constitué d'une combinaison de trois additifs: de l'oléate de sorbitan (de préférence le sesquioléate de sorbitan), du polyalkylène-
25 glycol (de préférence le polyéthylène-glycol) et de l'éthoxylate d'alkylphénol (de préférence l'éthoxylate de nonyl-phénol).

 Le brevet EP 888.421 décrit un combustible à base d'une émulsion d'eau dans au moins un hydrocarbure, et comportant un système émulsifiant comprenant au moins un ester de sorbitol (de préférence choisi parmi les oléates de sorbitan), au moins un ester d'acide gras
30 choisi de préférence parmi les oléates et/ou les stéarates et/ou les ricinoléates de polyéthylène glycol, et au moins un alkylphénol-polyalcoxylé de préférence choisi parmi les nonylphénols et/ou les octylphénols polyéthoxylés.

 La demande WO 01/48123 propose d'améliorer la stabilité thermique de tels carburants émulsionnés, afin de permettre le stockage et l'utilisation du carburant sur une large gamme
35 de température, allant de -10°C à 70°C. Cette amélioration est obtenue grâce à l'emploi d'un système émulsifiant comprenant au moins un ester de sorbitol (de préférence le sesquioléate de sorbitan), au moins un ester d'acide gras polyalcoxylé (de préférence choisi parmi les oléates, les stéarates et les ricinoléates de polyéthylène glycol), et au moins un composé

hydrocarboné ramifié polyalcoxylé de préférence choisi parmi les alcools iso, di et trialkylés, de préférence les alcools isotridécycliques comprenant de 3 à 10 groupements éthoxylés.

Le brevet US 6.371.998 décrit un combustible hydrocarboné liquide dans lequel ont été incorporées des vésicules lipidiques contenant de l'eau. Ces vésicules lipidiques sont par exemple constituées de 4% en poids de polyoxyéthylène-10-stéarate d'alcool, 7,2% en poids de distéarate de glycérol, 5% en poids d'ester méthylique de soja, 5% en poids de sesquioléate de sorbitan et 78,8% en poids d'eau.

Enfin, la demande brevet WO 01/51593 préconise, pour améliorer la stabilité thermique sur une large gamme de température (-20 à +50 °C) d'un carburant à base d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides, d'employer un émulsifiant polymérique susceptible d'être obtenu par réaction entre un oligomère de polyoléfine fonctionnalisé et un polyoxyalkylène. Cette demande décrit également, à titre comparatif, des systèmes émulsifiants constitués de 87% en poids de monooléate de sorbitan, 3% en poids de trioléate de sorbitan, et 10% en poids d'huile de ricin éthoxylée à 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Cependant, les carburants émulsionnés décrits dans l'art antérieur s'avèrent présenter une stabilité insuffisante à haute température. En effet, les phases aqueuse et hydrocarbonée tendent à se séparer rapidement lorsque le combustible est maintenu plusieurs heures à des températures élevées, supérieures à 60°C. Ceci rend notamment l'utilisation de ces carburants émulsionnés incompatible avec les nouvelles technologies de moteurs, telles que par exemple les moteurs diesel équipés de systèmes d'injection directe à pompe. Dans ces systèmes d'injection, le carburant est soumis à des températures généralement supérieures à 70°C et, lorsque le moteur est à l'arrêt, l'émulsion restée stockée dans le système d'alimentation tend à se déphaser, en particulier au niveau de la pompe de l'injecteur. Ce phénomène génère de nombreux problèmes, dont des difficultés importantes au redémarrage du véhicule.

Pour résoudre ce problème, la présente invention vise à proposer un combustible émulsionné à base d'hydrocarbures et d'eau, qui présente une stabilité à haute température améliorée par rapport aux combustibles émulsionnés connus dans l'art antérieur, sans dégradation des autres propriétés.

En effet, la Demanderesse a découvert que la stabilité à haute température de telles émulsions pouvait être améliorée de manière importante grâce à l'emploi d'un système émulsifiant particulier, comprenant au moins deux additifs tensio-actifs.

A cet effet, la présente invention concerne un combustible émulsionné contenant une proportion majeure (typiquement au moins 80%, avantageusement au moins 90%, plus particulièrement au moins 95% en poids) d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides avec un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5 / 95 à 35 / 65. Ce combustible se caractérise en ce qu'il contient un système émulsifiant comprenant au moins 15% en poids d'un ester d'acide gras et de polyol (poly)oxyalkylé, et d'au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou

d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

Par rapport aux combustibles émulsionnés connus, le combustible selon la présente invention présente une excellente stabilité thermique, permettant son stockage et son utilisation tant à température froide ou ambiante qu'à des températures élevées, de l'ordre de 75°C. Ceci rend notamment son utilisation parfaitement compatible avec les nouvelles technologies moteur telle que l'injection directe.

Pour que le combustible émulsionné selon l'invention soit stable au cours du temps, y compris à température élevée (c'est à dire pour que les gouttelettes d'eau restent dispersées de manière fine et homogène dans la phase hydrocarbonée, et éviter leur coalescence conduisant à terme à la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique), il contient un système émulsifiant comprenant au moins deux composés, soit au moins les deux types d'esters, soit un ester d'acide gras et de polyol (poly)alkoxylé et un produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé.

L'ester d'acide gras et de sorbitan, appelé ci-après ester de sorbitan, est constitué d'un ester d'acide gras et de sorbitan ou d'un mélange de tels esters. Le terme sorbitan, bien connu de l'homme du métier, désigne un tétraol cyclique qui est un anhydride du sorbitol et peut être obtenu par déshydratation de ce dernier. Par tétraol, on désigne un polyol comprenant 4 groupements hydroxyle. Le sorbitan est généralement présent en équilibre chimique avec le sorbitol.

Ledit ester de sorbitan peut comprendre un ou plusieurs monoesters, un ou plusieurs polyesters, ou un mélange de monoesters et de polyesters. Il peut être obtenu par exemple par estérification d'un ou plusieurs acides gras et du sorbitan. Les acides gras intervenant dans la composition de l'ester de sorbitan, qui peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprennent avantageusement de 6 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone. Par exemple, et de manière non limitative, lesdits acides gras peuvent être choisis parmi les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges.

De préférence, ledit ester de sorbitan comprend au moins un oléate de sorbitan. Des exemples d'oléates de sorbitan appropriés sont le monooléate de sorbitan, le dioléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le tétraoléate de sorbitan, le sesquiolétate de sorbitan. De manière particulièrement préférée, ledit ester de sorbitan comprend au moins un ester choisi parmi le monooléate de sorbitan et le sesquiolétate de sorbitan.

L'ester d'acide gras et de polyol (poly)alkoxylé ci-après désigné ester de polyol, peut comprendre des monoesters, des polyesters ou un mélange de monoesters et de polyesters. Dans le cas des polyesters, les acides gras entrant dans la composition de chacune des molécules d'ester peuvent être identiques ou différents. De même, ils peuvent être différents

d'une molécule d'ester à l'autre de telle sorte que l'on se trouve dans le cas du mélange de polyesters.

Par polyol, on entend les alcools comprenant de 2 à 5 groupements hydroxylés, préférentiellement les alkylènes glycols, le glycérol, le pentaérythritol, leur dérivés alkylés et leurs mélanges.

Les acides gras intervenant dans la composition dudit ester de polyol peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent avantageusement de 6 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone. De préférence, ils sont choisis parmi les acides gras naturellement présents, sous forme libre ou estérifiée, dans les huiles végétales et/ou animales, comme par exemple, et de manière non limitative, les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges.

Les groupements polyoxyalkyle présents dans l'ester de polyol sont un enchaînement d'unités oxyalkyle identiques ou différentes, chaque unité oxyalkyle comprenant avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, les groupements polyoxyalkyle comprennent des unités éthoxy. De préférence, les groupements polyoxyalkyle comprennent au moins un groupement polyéthoxy.

Le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester (ou nombre d'oxyalkylation) est avantageusement compris entre 3 et 50, et de préférence entre 10 et 35, en particulier lorsque le polyol est le glycérol.

De préférence, l'ester de polyol est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyoxylakylé ou d'un mélange de tels triester. De façon plus préférentielle, il est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyéthoxylé ou d'un mélange de tels triesters.

Ledit ester de polyol peut être obtenu par exemple par polyoxyalkylation d'un ester ou d'un mélange d'esters d'acide gras et du polyol ou encore par estérification d'un ou plusieurs acides gras et d'un ou plusieurs dérivés polyoxyalkylés du polyol.

Ledit ester de polyol est avantageusement obtenu par oxyakylation d'huile végétale et/ou animale. Ainsi, selon un mode de réalisation préférée, l'ester de polyol est en tout ou partie constitué d'huile végétale et/ou animale oxyalkylée. Un tel produit comprend des triesters d'acides gras et de polyol (de préférence glycérol) polyoxyalkylé, généralement en mélange avec des monoesters et/ou des diesters d'acides gras et de polyol (de préférence glycérol) (poly)oxyalkylé. Ladite huile peut si nécessaire avoir subi un traitement de purification, avant et/ou après son oxyalkylation. Comme huile végétale appropriée, citons entre autres les huiles de colza, de soja, de ricin, de tournesol, de palme, les huiles extraites d'arbres résineux et les mélanges de telles huiles. Comme huile animale appropriée, citons les graisses purifiées (« yellow grease »), le suif, les gras de volaille.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'ester de polyol est en tout ou partie constitué d'huile végétale éthoxylée.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'ester de polyol est un diester d'alkylène glycol polyalkoxylé et plus particulièrement le dioléate d'éthylène glycol polyéthoxylé, notamment de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000.

Ledit ester de polyol est avantageusement présent dans le combustible émulsionné selon l'invention à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.

Dans une première forme de réalisation de l'invention, le système émulsifiant comprend de 15 à 100% poids d'au moins un ester de polyol, et au moins un constituant du groupe formé par l'ester de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

Plus particulièrement, le système émulsifiant selon l'invention contient de 15 à 100 % poids d'au moins un ester de sorbitan en combinaison avec au moins un ester de polyol. selon un rapport en poids ester de sorbitan/ ester de polyol qui varie de 20 / 80 à 80 / 20 inclus, de préférence de 40 / 60 à 60 / 40 inclus. De manière encore plus préférée, les quantités en poids de chacun des deux types d'esters, sont sensiblement égales (45 / 55 à 55 / 45).

L'ester de sorbitan est avantageusement présent dans le combustible émulsionné selon l'invention à une teneur allant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le système émulsifiant entrant dans la composition du combustible émulsionné selon l'invention comprend également, en plus des deux types d'esters, au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12 atomes de carbone. Cet alcool, qui est avantageusement un monoalcool, peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il comprend de préférence au moins un alcool saturé ramifié. Des exemples d'alcools particulièrement appropriés incluent les éthyl-hexanols (par exemple le 2-éthyl-hexanol), l'iso-propanol, le tertio-butanol, l'iso-pentanol, l'iso-tridécanol, les alcools gras (c'est à dire comprenant de 12 à 22 atomes de carbone).

Le combustible émulsionné selon l'invention comprend alors avantageusement de 0,1 à 5 % en poids dudit alcool, de préférence de 0,3 à 2 %, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1 % en poids.

La présence d'un tel alcool dans le système émulsifiant du combustible selon l'invention présente divers avantages. D'une part, cet alcool joue le rôle de co-tensioactif vis à vis desdits premier et deuxième esters, c'est à dire qu'il facilite et renforce le pouvoir émulsifiant de ceux-ci. Par ailleurs, il permet d'améliorer l'homogénéité en taille des gouttelettes d'eau : ces dernières sont d'une taille plus uniforme (distribution plus mono-disperse) et plus petite. L'on évite ainsi la présence de grosses gouttelettes, ce qui a pour effet immédiat d'améliorer la résistance du combustible à la sédimentation (phénomène de regroupement vers la partie inférieure du combustible des gouttelettes d'eau, qui est d'autant plus rapide que la proportion de grosses gouttelettes est importante).

Selon un autre mode de réalisation également particulièrement avantageux, le système émulsifiant entrant dans la composition du combustible émulsionné selon l'invention comprend également de 0 à 85 % en poids d'au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés, appelé ci-après produit de condensation. De préférence, on emploie le produit de condensation d'au moins un anhydride succinique avec au moins une polyamine.

L'acide ou l'anhydride succinique est avantageusement substitué par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, par exemple un radical polyisobutyle.

La présence d'un tel composé dans le système émulsifiant du combustible selon l'invention présente divers avantages. D'une part, il permet d'améliorer l'homogénéité en taille des gouttelettes d'eau. D'autre part, il favorise la compatibilité du combustible émulsionné selon l'invention avec des combustibles classiques constitués intégralement d'hydrocarbures, de telle sorte que ces deux types de combustibles soient interchangeables. Ainsi il devient possible, dans un véhicule fonctionnant usuellement avec un combustible hydrocarboné classique, de remplir le réservoir de carburant avec le combustible émulsionné selon l'invention sans avoir à purger le système de distribution de carburant, et inversement.

Dans une autre forme préférée de l'invention, le système émulsifiant contient de 15 à 85 % en poids d'au moins un ester de polyol et de 85 à 15 % d'au moins un produit de condensation. Cette combinaison permet d'augmenter notablement l'excellente stabilité thermique de l'émulsion contenant des esters, lors de son stockage et son utilisation tant à basse température qu'à l'ambiante et enfin qu'à des hautes températures, de l'ordre de 75°C. Le système émulsifiant préféré dans cette forme de l'invention contient de 20 à 50 % en poids d'au moins un ester de polyol et de 50 à 80% d'au moins un produit de condensation.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si à ce système émulsifiant était ajouté au moins un alcool du type de celui décrit ci-avant, c'est-à-dire un monoalcool, pouvant être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12 atomes de carbone.

En plus des agents émulsifiants décrits ci-avant, le combustible émulsionné selon l'invention peut comprendre de nombreux autres agents émulsifiants. L'homme du métier saura parfaitement perfectionner la formule du système émulsifiant selon l'invention par ajout d'autres émulsifiants connus, ioniques ou non ioniques, synthétiques ou d'origine naturelle tels que par exemple, mais non limitativement des composés choisis parmi les acides gras, les dérivés d'acides gras, les alcools gras, les amines grasses éthoxylées, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés et leurs mélanges.

La phase hydrocarbonée du combustible émulsionné selon l'invention peut être constituée de tout mélange d'hydrocarbures. Il est possible d'employer à cet effet des coupes d'hydrocarbures et des mélanges de coupes d'origine et de nature très diverses. Ce choix est essentiellement dicté par l'utilisation à laquelle le combustible est destiné, par la disponibilité
5 des diverses coupes d'hydrocarbures, et par des considérations économiques (coût du combustible).

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, la phase hydrocarbonée comprend avantageusement une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures entrant dans la composition des carburants traditionnels, et qui peuvent
10 notamment être choisies parmi les coupes essence (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 25 à 200°C), les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 240°C) et les coupes gazole (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 400°C), les biocarburants, et les mélanges de telles coupes. Ces coupes peuvent être issues du
15 raffinage pétrolier, de l'agriculture (cas des biocarburants), ou être des hydrocarbures de synthèse (par exemple obtenus par oligomérisation d'oléfines légères, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir d'hydrocarbures légers).

Par biocarburant, on désigne les alcools légers (tels que par exemple l'éthanol), les huiles d'origine végétale et/ou animale et les esters de telles huiles. La phase hydrocarbonée
20 du combustible selon l'invention peut ainsi avantageusement contenir de 0,1 à 60% en, poids, et de préférence de 0,5 à 50 % en poids de biocarburant. Les biocarburants préférés sont les esters d'alcools contenant de 1 à 4 atomes de carbone et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras contenant de 16 à 22 atomes de carbones. Les biocarburants particulièrement préférés sont les esters méthyliques d'huiles végétales telles que par exemple, mais non
25 limitativement, les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'olive, de palme.

Lorsque le combustible est destiné à des utilisations autres, la phase hydrocarbonée peut comprendre une ou plusieurs des coupes citées ci-avant pour les carburants, et /ou éventuellement d'autres coupes choisies parmi les distillats sous vide intermédiaires (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 350 à 450°C), les distillats
30 sous vide lourds (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 400 à 550°C), voire les résidus de distillation, et de manière générale parmi toutes les coupes traditionnellement employées dans les combustibles telles que par exemple les FOD (Fuel Oil Domestique), les fiouls, les mazouts, les huiles de chauffe et les mélanges de telles coupes.

Dans le présent exposé, tous les intervalles de distillation sont cités par référence à la
35 norme ASTM D 86 (distillation des produits pétroliers).

Le combustible selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion de fines gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement dans la phase hydrocarbonée. Avantageusement, le diamètre moyen des gouttelettes de phase aqueuse est inférieur ou égal à

5 μm , de préférence à 3 μm , encore plus préférentiellement à 1 μm . De préférence, le profil granulométrique des tailles de gouttes est du type monodisperse autour d'une valeur d'environ 0,5 μm . Les valeurs ci-avant de taille moyenne des gouttelettes correspondent à des mesures effectuées par la technique de la granulométrie laser.

5 Le combustible émulsionné selon la présente invention peut avantageusement contenir un ou plusieurs agents biocides, de préférence dans sa phase aqueuse. Cet agent biocide est de préférence un bactéricide et/ou un fongicide. Comme exemples non limitatifs d'agents biocides, citons les isothiazolones et leurs dérivés chlorés, les chlorures de benzalkonium, les peroxydes organiques, les isothiocyanates, les thiocyanates, les sels d'ammonium, les sels
10 d'amines, les oxazolidines.

Le combustible émulsionné peut également comprendre au moins un agent anti-gel. Comme agents anti-gel, on peut employer par exemple des alcools, des glycols, des dérivés de glycols ou d'alcools, des solutions salines.

Il peut également contenir au moins un agent anti-suies. Comme exemple de tels agents,
15 citons les additifs constitués par un ou plusieurs catalyseurs métalliques ou alcalino-terreux aptes à favoriser les réactions de post-combustion des suies. Les catalyseurs préférés sont à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges. Ces promoteurs catalytiques de destruction des suies sont d'autant plus faciles à introduire dans l'émulsion que ce sont généralement des composés dont les sels sont solubles dans l'eau, donc dans la
20 phase aqueuse des émulsions selon l'invention.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 350 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm.

25 Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme combustible pour machines thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

Quelle que soit son utilisation, la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques du
30 combustible selon l'invention, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6 % en poids.

Par ailleurs, pour une utilisation comme carburant, le combustible émulsionné selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs autres additifs, qui peuvent être tout additif usuellement employé dans des carburants, dont par exemple, mais non limitativement :

35 - un ou plusieurs additifs procétane, tels que par exemple les nitrates inorganiques ou organiques, par exemple le nitrate d'ammonium, les nitrates d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 3 à 20 et de préférence de 5 à 15 atomes de carbone (en particulier le nitrate de 2-éthyl-hexyle),

les peroxydes organiques et en particulier les peroxydes d'aryle dans lesquels le groupe aryle est un groupe benzyle ou un groupe benzyle substitué (par exemple le peroxyde de benzoyle), ou les peroxydes d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 2 à 20 et de préférence de 2 à 15 atomes de carbone (par exemple le peroxyde de tertio-butyle) ;

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité tels que par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA), éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène / éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;

- un ou plusieurs additifs anti-mousse, tels que par exemple les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, les amides d'acides gras ;

- un ou plusieurs additifs détergent et/ou anti-corrosion, tels que par exemple les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines ;

- un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que par exemple les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ;

- un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue / ester(méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters d'acides fumarique ou maléique.

- un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ;

- un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid, tels que par exemple les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un combustible émulsionné tel que décrit ci-avant, par mise en émulsion des hydrocarbures et de l'eau, en présence du système émulsifiant et de tout ou partie des éventuels autres additifs. On peut employer à cet effet toutes les manières classiques de préparation des émulsions.

Il est avantageux de procéder par mélange de tout ou partie des additifs avec l'une et/ ou l'autre des phases, préalablement à la mise en émulsion. Par exemple, l'on peut procéder de la manière décrite dans la demande de brevet WO 00/34419, par mélange du système émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

Il est également avantageux de procéder de la manière décrite dans les demandes de brevet WO00/034419 et WO 01/36569, par :

(a1) prémélange de l'eau et du système émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou

(a2) mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis

(b) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié, choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne, les agitateurs ultrasoniques.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut être utilisé dans diverses applications. Il peut être en particulier employé comme carburant pour moteurs thermiques (notamment essence ou diesel), ou pour piles à combustibles. Son utilisation comme carburant pour moteur diesel est particulièrement avantageuse, en particulier pour les nouveaux moteurs diesel équipés de systèmes d'injection directe.

Le combustible selon l'invention peut également être utilisé comme combustible pour machines thermiques telles que par exemple des chaudières industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs. Une utilisation particulièrement avantageuse est celle en tant que FOD (ou Fuel Oil Domestique), c'est à dire en tant que combustible pour les chaudières domestiques.

L'invention concerne également une composition d'additifs émulsifiants utilisable par exemple dans les combustibles émulsionnés eau / hydrocarbures afin d'en améliorer la stabilité à haute température. Cette composition d'additifs comprend 15% en poids d'au moins un ester d'acide gras de polyol (poly)oxyalkylé, et au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé,

Cette composition d'additifs contient de préférence de 15 à 100% poids d'au moins un ester de glycérol, et au moins un constituant du groupe formé par l'ester de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

De préférence, elle contient de 15 à 100% poids d'au moins un ester de sorbitan en combinaison avec au moins l'ester de polyol tels que décrits ci-avant, dans un rapport en poids ester de sorbitan / ester de polyol variant de 20 / 80 à 80 / 20

De préférence, le rapport en poids ester de sorbitan/ ester de polyol varie de 40 / 60 à 60 / 40 inclus. De manière encore plus préférée, les quantités en poids de chacun des deux types d'esters, sont sensiblement égales (45 / 55 à 55 / 45).

Par ailleurs, de manière avantageuse la composition d'additifs émulsifiants selon l'invention comprend également au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12 atomes de carbone. Cet alcool, qui est de préférence un monoalcool, peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il comprend de préférence au moins un alcool saturé ramifié.

Les rapports en poids alcool / ester de polyol et alcool / ester de sorbitan sont identiques ou différents, et avantageusement tous deux inférieurs ou égaux à 1. De préférence, chacun de ces rapports est compris entre 0,2 et 1.

La composition d'additifs émulsifiants selon l'invention peut par ailleurs comprendre de
5 0 à 85 % en poids d'au moins un composé qui est le produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés. De préférence, on emploie le produit de condensation d'au moins un anhydride succinique avec au moins une polyamine. L'acide ou l'anhydride succinique est avantageusement
10 substitué par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, par exemple un radical poly-isobutyle.

De préférence, cette composition d'additifs comprendra de 15 à 85 % en poids d'au moins un ester de polyol et de 85 à 15 % d'au moins un produit de condensation. De façon plus préférentielle, elle comprendra de 20 à 50 % en poids d'au moins un ester de polyol et de
15 50 à 80% d'au moins un produit de condensation. Cette composition d'additifs peut comprendre également un alcool tel que décrit précédemment.

La composition d'additifs selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs des additifs ou agents tels que décrits ci-avant comme susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné selon l'invention, tels par exemple, mais non limitativement, un ou
20 plusieurs autres agents émulsifiants, un ou plusieurs agents biocides, un ou plusieurs agents anti-gel, un ou plusieurs agent anti-suies, un ou plusieurs additifs procétane, un ou plusieurs additifs de filtrabilité, un ou plusieurs additifs anti-mousse, un ou plusieurs additifs détergents et/ou anti-corrosion, un ou plusieurs additifs de lubrifiante ou d'anti-usure, un ou plusieurs additifs de point de trouble, un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, un ou plusieurs
25 additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid. De préférence, la composition d'additifs comprend au moins un additif procétane choisi parmi les nitrates inorganiques ou organiques (par exemple les nitrates d'alkyle), les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de composés.

Ainsi, une composition d'additifs particulièrement préférée comprend au moins quatre
30 types d'additifs : au moins un premier ester, au moins un deuxième ester, au moins un alcool et/ou un produit de condensation et au moins un additif procétane, chacun de ces additifs étant tels que décrits ci-avant.

Selon un premier mode de réalisation, la composition d'additifs se présente sous la forme d'un mélange des additifs décrits ci-avant.

35 Selon un second mode de réalisation, la composition d'additifs se présente sous la forme d'une "solution mère", c'est à dire une solution concentrée desdits additifs dans un solvant approprié. Cette solution est préparée par dissolution des additifs émulsifiants et des éventuels autres additifs et/ou agents dans le solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les

solvants aromatiques (et notamment les solvants à base d'hydrocarbures aromatiques ou naphthéno-aromatiques, comme par exemple mais non limitativement le toluène, les xylènes, le diisopropylbenzène ou encore une coupe pétrolière riche en hydrocarbures aromatiques), les coupes pétrolières (en particulier les naphthas, les essences, les kérosènes, les distillats), les huiles minérales et/ou de synthèse. Les "solutions mères" peuvent contenir par exemple de 20 à 80 % en poids et de préférence de 40 à 70% en poids d'additifs et agents.

L'invention concerne enfin une méthode d'amélioration de la stabilité thermique d'un combustible émulsionné eau / hydrocarbures liquides, par emploi d'une composition d'additifs émulsifiants telle que décrite ci-avant.

10 Sauf mention contraire, les ppm sont exprimés en poids.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention, sans en limiter la portée.

Exemple 1 :

Dans le présent exemple et ceux qui suivent, on utilise un gazole G classique, conforme à la norme EN 590. Ce gazole présente les caractéristiques suivantes :

15 Intervalle de distillation (norme ASTM D86) :

point initial : 177,5°C

point 10% vol : 209,5°C

point 50% vol : 270,5°C

point 90% vol : 330,5°C

20 point final : 351,7°C

Teneur en soufre (norme ASTM D5453) : 335 ppm

Masse volumique à 15°C (norme NF EN ISO 12185) : 0,8444 kg/m³

Point d'aniline (norme NF M 07-021) : 63,4°C

Point de trouble (norme NF EN 23015) : -8°C

25 Température limite de filtrabilité (norme NF EN 116) : -8°C

Point d'écoulement (norme NF T 60105) : -15°C

30 A partir du gazole G, sont préparés les carburants émulsionnés respectifs E1 et E2, en émulsionnant 87,64 % en poids dudit gazole avec 10 % en poids d'eau, en présence de 1,86% en poids d'un système émulsifiant S et de 0,5 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le carburant émulsionné E1 est conforme à l'art antérieur, et son système émulsifiant S1 est constitué de :

3 parties en poids de monooléate de sorbitan ;

2 parties en poids d'acide gras éthoxylé à 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'acide ;

35 1 partie en poids d'isotridécanol éthoxylé à 7,5 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool.

Le carburant E2 est conforme à l'invention, et son système émulsifiant S2 est constitué de :

1 partie en poids d'un premier ester qui est le monooléate de sorbitan ;

1 partie en poids d'un deuxième ester constitué d'huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Test 1 :

5 La stabilité des carburants émulsionnés E1 et E2 a été déterminée à température ambiante, conformément au test de stabilité par centrifugation décrit dans la norme NF M 07-101. Le graphique présenté en Figure 1 ci-après illustre les résultats obtenus, en terme de taux de sédimentation du carburant (ie déphasage de l'émulsion) en fonction du temps de centrifugation. Plus le taux de sédimentation est important, plus l'émulsion est instable.

10 Les résultats présentés en Figure 1 illustrent clairement l'effet bénéfique, en terme de stabilité de l'émulsion à température ambiante, du système émulsifiant S2 conforme à l'invention: le carburant E2 présente une stabilité très nettement supérieure à celle du carburant E1 de référence.

Test 2 :

15 Les carburants E1 et E2 ont été également soumis à un test de stabilité au stockage à haute température (75°C). Ce test a été réalisé comme suit : 450 ml d'émulsion sont placés dans une bouteille hermétique de 500 ml. Cette bouteille est placée dans une étuve à 75°C. On étudie alors le déphasage progressif en mesurant les hauteurs de phases par intervalle de temps de 24h. Le temps de déphasage est atteint lorsque les hauteurs de phases n'évoluent plus au cours du temps (situation stationnaire).

20 Le Tableau 1 ci-dessous indique les résultats obtenus, en terme de temps de déphasage (c'est à dire le temps au bout duquel les phases aqueuse et organique du carburant émulsionné sont complètement séparées).

Carburant	Temps de déphasage (en jours)
E1	6
E2	9

25

Tableau 1

Les résultats ci-dessus illustrent le gain important apporté par la présente invention en terme de stabilité à haute température des carburants émulsionnés : l'emploi du système émulsifiant S2 selon l'invention permet d'augmenter de 50% le temps de déphasage à 75°C.

30 Ainsi, les carburants émulsionnés selon l'invention présentent une stabilité au stockage à haute température très nettement accrue, tout en gardant une stabilité à température ambiante excellente, supérieure à celle des carburants émulsionnés connus dans l'art antérieur.

35

Exemple 2 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants contenant les mêmes deux esters que S2 (ester A = monooléate de sorbitan ; ester B = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride), mais en faisant varier les proportions respectives des deux esters.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 87,64 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 10 % en poids d'eau, en présence de 1,86% en poids du système émulsifiant S et de 0,5 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthylhexyle).

Le tableau 2 ci-dessous présente les résultats obtenus.

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	ester A	ester B	
S3	75	25	3
S2	50	50	9
S4	90	10	1

Tableau 2

Les résultats ci-dessus illustrent l'importance des proportions respectives des deux esters dans les combustibles émulsionnés et les compositions d'additifs émulsifiants selon l'invention. Avec les systèmes émulsifiants S2 et S3 conformes à l'invention, pour lesquels les rapports en poids premier ester / deuxième ester sont compris entre 20 / 80 et 80 / 20, la stabilité thermique à 75 °C est très largement supérieure à celle obtenue avec le système S4.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le système S2, dans lequel les teneurs en poids des deux esters sont égales.

Exemple 3 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants conformes à l'invention, contenant les deux esters suivants :

ester A' : sesquioléate de sorbitan ;

ester B' : huile de colza éthoxylée à 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 86 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 11,70 % en poids d'eau osmosée, en présence de 2% en poids du système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthylhexyle).

Le tableau 3 ci-dessous présente les résultats obtenus.

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	ester A'	ester B'	
S5	50	50	5
S6	70	30	5

Tableau 3

Par rapport aux exemples qui précèdent, cet exemple montre qu'il est possible, dans le cadre de la présente invention, de faire varier tant la nature chimique que les teneurs respectives des deux esters, en fonction des résultats que l'on souhaite obtenir et compte tenu des produits disponibles, de leurs coûts et de leur compatibilité avec d'autres additifs susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné.

Exemple 4 :

Des compositions d'additifs émulsifiant conformes à l'invention ont été préparées, en utilisant le système émulsifiant S2 de l'exemple 1 (ester A = monooléate de sorbitan, ester B = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride, 50 / 50), seul ou en mélange avec un alcool saturé ramifié qui est le 2,éthyl-hexanol.

Des carburants émulsionnés conformes à l'invention ont été préparés à partir de ces compositions d'additifs en émulsionnant 85,4 à 86 % en poids (selon les essais) du gazole G de l'exemple 1 avec 11,7 % en poids d'eau, 2 à 2,6 % en poids (selon les essais) de système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle). La teneur précise en gazole G du carburant émulsionné est adaptée, pour chaque essai, compte tenu de la quantité de système émulsifiant S.

Trois essais ont été réalisés, au cours desquels on a fait varier la composition du système émulsifiant S.

La stabilité de ces carburants a été déterminée à température ambiante (25°C), au moyen d'un test réalisé comme suit: 100 ml d'émulsion sont placés dans fiole tronconique finement graduée. Après 24 heures de stockage de l'émulsion à 25°C, on détermine (par lecture directe sur la fiole graduée) la teneur en volume de l'émulsion en phase sédimentée (la phase sédimentée étant constituée des grosses gouttes de phase aqueuse qui se sont séparées de l'émulsion et agglomérées dans le fond du récipient).

Le tableau 4 ci-après résume les résultats obtenus :

16

Carburant	teneur du carburant en ester A (% poids)	teneur du carburant en ester B (% poids)	teneur du carburant en alcool (% poids)	Phase sédimentée (% volume)
E7	1	1	0	2
E8	1	1	0,4	1,5
E9	1	1	0,6	0

Tableau 4

Les résultats ci-dessus illustrent le gain supplémentaire de stabilité apporté par l'incorporation d'un alcool saturé ramifié dans les compositions d'additifs émulsifiants selon l'invention.

En l'occurrence, les compositions d'additifs émulsifiants employées dans les carburants respectifs E8 et E9 lesquelles comportent, en plus desdits premiers et deuxièmes esters, du 2,éthyl-hexanol, présentent une meilleure résistance à la sédimentation : en ajoutant 0,4 % en poids d'alcool, on diminue de 25% la sédimentation à 25°C du carburant émulsionné, et en ajoutant 0,6 % en poids d'alcool, on fait disparaître totalement ce phénomène de sédimentation.

Exemple 5 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants conformes à l'invention, contenant les deux tensioactifs suivants :

ester B : huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Tensioactif C : produit de condensation d'un anhydride polyisobutène succinique avec une tétraéthylènepentamine dans un rapport massique amine sur anhydride/amine de 1,2.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 86,75 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 11,70 % en poids d'eau osmosée, en présence de 1.25 % en poids du système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le tableau 6 ci-dessous présente les résultats obtenus.

25

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	Ester B	Tensioactif C	
S7	30	70	15 j
S8	40	60	24 j
S9	50	50	18 j

Tableau 5

Par rapport aux exemples qui précèdent, cet exemple montre qu'il est possible, dans le cadre de la présente invention, de faire varier tant la nature chimique que les teneurs respectives des deux tensioactifs, en fonction des résultats que l'on souhaite obtenir et compte tenu des produits disponibles, de leurs coûts et de leur compatibilité avec d'autres additifs susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné.

Exemple 6 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants conformes à l'invention, contenant les trois tensioactifs suivants :

ester A : mono oléate de sorbitan ;

ester B : huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride.

Tensioactif C : produit de condensation d'un anhydride polyisobutène succinique avec une tétraéthylènepentamine dans un rapport massique amine sur anhydride/amine de 1,2.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 86,75 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 11,70 % en poids d'eau osmosée, en présence de 1.25% en poids du système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le tableau 6 ci-dessous présente les résultats obtenus.

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)			Temps de déphasage (en jours)
	ester A	ester B	tensioactif C	
S10	20	20	60	17 j
S11	10	30	60	10 j

Tableau 6

Par rapport aux exemples qui précèdent, cet exemple montre qu'il est possible, dans le cadre de la présente invention, de faire varier tant la nature chimique que les teneurs respectives des deux esters, en fonction des résultats que l'on souhaite obtenir et compte tenu des produits disponibles, de leurs coûts et de leur compatibilité avec d'autres additifs susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné.

Exemple 7 :

Des compositions d'additifs émulsifiant conformes à l'invention ont été préparées, en utilisant soit le système émulsifiant S8 de l'exemple 5 (ester A = monooléate de sorbitan, ester B = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride,) en mélange avec un alcool saturé ramifié qui est le 2,éthyl-hexanol. ; soit le système émulsifiant

S10 de l'exemple 6 (ester A = monoooléate de sorbitan, ester B = huile de colza éthoxylée à 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de triglycéride, tensioactif C = produit de condensation d'un anhydride polyisobutène succinique avec une tétraéthylènepentamine dans un rapport massique amine sur anhydride de 1,2.) en mélange avec un alcool saturé ramifié qui est le
 5 2,éthyl-hexanol.

Des carburants émulsionnés conformes à l'invention ont été préparés à partir de ces compositions d'additifs en émulsionnant 85,4 à 86 % en poids (selon les essais) du gazole G de l'exemple 1 avec 11,7 % en poids d'eau, 2,5 % en poids (selon les essais) de système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle). La
 10 teneur précise en gazole G du carburant émulsionné est adaptée, pour chaque essai, compte tenu de la quantité de système émulsifiant S.

Quatre essais ont été réalisés, au cours desquels on a fait varier la composition du système émulsifiant S.

La stabilité de ces carburants a été déterminée à température ambiante (25°C), au
 15 moyen d'un test réalisé comme suit: 100 ml d'émulsion sont placés dans une fiole tronconique finement graduée. Après 24 heures de stockage de l'émulsion à 25°C, on détermine (par lecture directe sur la fiole graduée) la teneur en volume de l'émulsion en phase sédimentée (la phase sédimentée étant constituée des grosses gouttes de phase aqueuse qui se sont séparées de l'émulsion et agglomérées dans le fond du récipient).

20 Le tableau 7 ci-après résume les résultats obtenus :

TABLEAU 7

Carburant	teneur du système émulsifiant en				Phase sédimentée Dans l'émulsion finale (% volume)
	ester A (% poids)	ester B (% poids)	tensioactif C (% poids)	alcool (% poids)	
S10	20	20	60	0	2
S12	14.25	14.25	43	28.5	0
S8	0	40	60	0	1.5
S13	0	28.5	43	28.5	0

25 Les résultats ci-dessus illustrent le gain supplémentaire de stabilité apporté par l'incorporation d'un alcool saturé ramifié dans les compositions d'additifs émulsifiants selon l'invention.

En l'occurrence, les systèmes émulsifiants respectifs S12 et S13 comportent, en plus des dits premiers ; deuxième esters et troisième tensioactif, du 2,éthyl-hexanol, présentent une
 30 meilleure résistance à la sédimentation : en ajoutant 28.5% en poids d'alcool, on fait disparaître totalement le phénomène de sédimentation.

Exemple 8 :

Le test 2 de l'exemple 1 (stabilité thermique à 75°C) a été reproduit, en utilisant des systèmes émulsifiants conformes à l'invention, contenant les deux tensioactifs suivants :

ester B '' : dioléate de polyéthylène glycol 400 ou éthylène glycol polyalcoylé 400.

5 Tensioactif C produit de condensation d'un acide ou anhydride succinique avec une polyamine.

Les carburants émulsionnés ont été préparés en émulsionnant 86,75 % en poids du gazole G de l'exemple 1 avec 11,70 % en poids d'eau osmosée, en présence de 1.25 % en
10 poids du système émulsifiant S et de 0,3 % en poids d'un additif procétane (le nitrate de 2, éthyl-hexyle).

Le tableau 8 ci-dessous présente les résultats obtenus.

15 TABLEAU 8

Echantillon	Composition du système émulsifiant (% poids)		Temps de déphasage (en jours)
	Ester B ''	Tensioactif C	
S14	20	80	20 j
S15	30	70	15 j

Par rapport aux exemples qui précèdent, cet exemple montre qu'il est possible, dans le
20 cadre de la présente invention, de faire varier tant la nature chimique que les teneurs respectives des deux tensioactifs, en fonction des résultats que l'on souhaite obtenir et compte tenu des produits disponibles, de leurs coûts et de leur compatibilité avec d'autres additifs susceptibles d'être incorporés dans le combustible émulsionné.

REVENDICATIONS

1. Combustible émulsionné contenant une proportion majeure d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures liquides avec un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5 / 95 à 35 / 65, caractérisé en ce qu'il contient un système émulsifiant comprenant au moins 15% en poids d'un ester d'acide gras et de polyol polyoxyalkylé, et d'au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.
2. Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition des esters de sorbitan sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent de 6 à 22 atomes de carbone.
3. Combustible selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits acides gras sont choisis parmi les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges.
4. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les dits esters de sorbitan comprennent au moins un oléate de sorbitan.
5. Combustible selon la revendication 4, caractérisé en ce que les dits esters comprennent au moins un ester choisi parmi le monooléate de sorbitan et le sesquioléate de sorbitan.
6. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les polyols de l'ester de polyol correspondent aux alcools comprenant de 2 à 5 groupements hydroxylés, de préférence aux composés du groupe formé par les alkylènes glycols, le glycérol, le pentaérythritol, leur dérivés alkylés et leurs mélanges.
7. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition de l'ester de polyol sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comprennent de 6 à 22 atomes de carbone.
8. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides gras intervenant dans la composition de l'ester de polyol r sont

choisis parmi les acides gras naturellement présents, sous forme libre ou estérifiée, dans les huiles végétales et/ou animales.

9. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements polyoxyalkyle présents dans l'ester de polyol sont un enchaînement d'unités oxyalkyle identiques ou différentes, chaque unité oxyalkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.

10. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements polyoxyalkyle présents dans l'ester de polyol comprennent au moins un groupement polyéthoxy.

11. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour l'ester de polyol, le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester est compris entre 3 et 50.

12. Combustible selon la revendication précédente, caractérisé en ce que lorsque l'acide gras intervenant dans la composition de l'ester de polyol est le glycérol, le nombre moyen de moles d'unités oxyalkyle par mole d'ester est compris entre 10 et 35.

13. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester de polyol est constitué en tout ou partie d'un triester d'acide(s) gras et de glycérol polyoxylakylé ou d'un mélange de tels triesters.

14. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester de polyol est en tout ou partie constitué d'huile végétale et/ou animale oxyalkylée.

15. Combustible selon la revendications précédente, caractérisé en ce que l'ester de polyol est en tout ou partie constitué d'huile végétale éthoxylée.

16. Combustible selon la revendications précédente, caractérisé en ce que l'huile végétale est choisie parmi les huiles de colza, de soja, de ricin, de tournesol, de palme, les huiles extraites d'arbres résineux et les mélanges de telles huiles.

17. Combustible selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'ester de polyol est un diester d'alkylène glycol polyalkoxylé et plus particulièrement le dioléate d'éthylène glycol polyéthoxylé, de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000.

18. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester de polyol est présent à une teneur variant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids.

5

19. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système émulsifiant contient de 15 à 100% en poids d'au moins un ester de polyol, et d'au moins un constituant du groupe formé par l'ester de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

10

20. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système émulsifiant contient de 15 à 100% poids d'au moins un ester de sorbitan en combinaison avec au moins un ester de polyol dans un rapport en poids ester de sorbitan / ester de polyol variant de 20 / 80 à 80 / 20.

15

21. Combustible selon la revendication 20, caractérisé en ce que dans le système émulsifiant le rapport en poids ester de sorbitan / ester de polyol varie de 40 / 60 à 60 / 40 .

20

22. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation est présent à une teneur variant de 0,5 et 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2% en poids

25

23. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système émulsifiant comprend de 0 à 85% en poids d'au moins un produit de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé et les mélanges de ces composés.

30

24. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le système émulsifiant contient de 15 à 85 % en poids d'au moins un ester de polyol et de 85 à 15 % d'au moins un produit de condensation.

35

25. Combustible selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide ou anhydride succinique du produit de condensation est substitué

par un radical hydrocarboné qui est de préférence un radical polymérique, notamment un radical poly-isobutyle.

26. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le système émulsifiant contient de 20 à 50 % en poids d'au moins un ester de polyol et de 50 à 80% d'au moins un produit de condensation.

27. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système émulsifiant comprend également, au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone.

28. Combustible selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'alcool comprend au moins un alcool saturé ramifié.

29. Combustible selon les revendications 27 ou 28, caractérisé en ce que les rapports en poids alcool / ester de polyol et alcool / ester de sorbitan sont identiques ou différents et sont tous deux inférieurs ou égaux à 1.

30. Combustible selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,1 à 5 % en poids dudit alcool.

31. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures choisies parmi les coupes essence, les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène et les coupes gazole, les biocarburants, et les mélanges de telles coupes.

32. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée comprend une ou plusieurs coupes choisies parmi les distillats sous vide intermédiaires, les distillats sous vide lourds, les résidus de distillation et les mélanges de telles coupes.

33. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids, très avantageusement inférieure ou égale à 10 ppm.

34. Combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un additif procétane, notamment choisi parmi les nitrates organiques ou inorganiques, les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de composés.

5

35. Procédé de préparation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications précédentes, par mise en émulsion des hydrocarbures et de l'eau, en présence du système émulsifiant et de tout ou partie des éventuels autres additifs.

10

36. Procédé selon la revendication 35, par mélange du système émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

37. Procédé selon la revendication 35, comprenant les étapes suivantes:

15

(a1) prémélange de l'eau et du système émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou

(a2) mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis

20

(b) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié, choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne, les agitateurs ultrasoniques.

25

38. Composition d'additifs émulsifiants comprenant 15% en poids d'au moins un ester d'acide gras de polyol (poly)oxyalkylé, et d'au moins un constituant du groupe formé par les esters d'acide gras et de sorbitan et les produits de condensation d'un acide ou d'un anhydride succinique avec au moins une amine, une polyamine, un acide gras, un acide gras (poly)oxyalkylé, un alcool, un alcool (poly)oxyalkylé, tel que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, 19 à 21 et 23 à 26.

30

39. Composition d'additifs selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un alcool comprenant de 3 à 22 atomes de carbone.

40. Composition d'additifs la revendication précédente, caractérisée en ce que l'alcool comprend au moins un alcool saturé ramifié.

35

41. Composition d'additifs selon les revendications 39 ou 40, caractérisée en ce que les rapports en poids alcool / ester de polyol et alcool / ester de sorbitan sont identiques ou différents et sont tous deux inférieurs ou égaux à 1.

42. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 38 à 41, comprenant au moins un additif procétane choisi parmi les nitrates organiques ou inorganiques, les peroxydes organiques et les mélanges de ces deux types de composés.

5

43. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 38 à 42, se présentant sous la forme d'un mélange des additifs, ou sous la forme d'une solution concentrée desdits additifs dans un solvant approprié.

10

44. Méthode d'amélioration de la stabilité thermique d'un combustible émulsionné eau / hydrocarbures liquides, par emploi d'une composition d'additifs émulsifiants selon l'une quelconque des revendications 38 à 43.

15

45. Utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 comme carburant pour moteurs thermiques ou piles à combustibles, ou comme combustible pour machines thermiques telles que par exemple des chaudières industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs.

20

46. Utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 comme carburant pour moteur diesel ou comme combustible pour les chaudières domestiques.

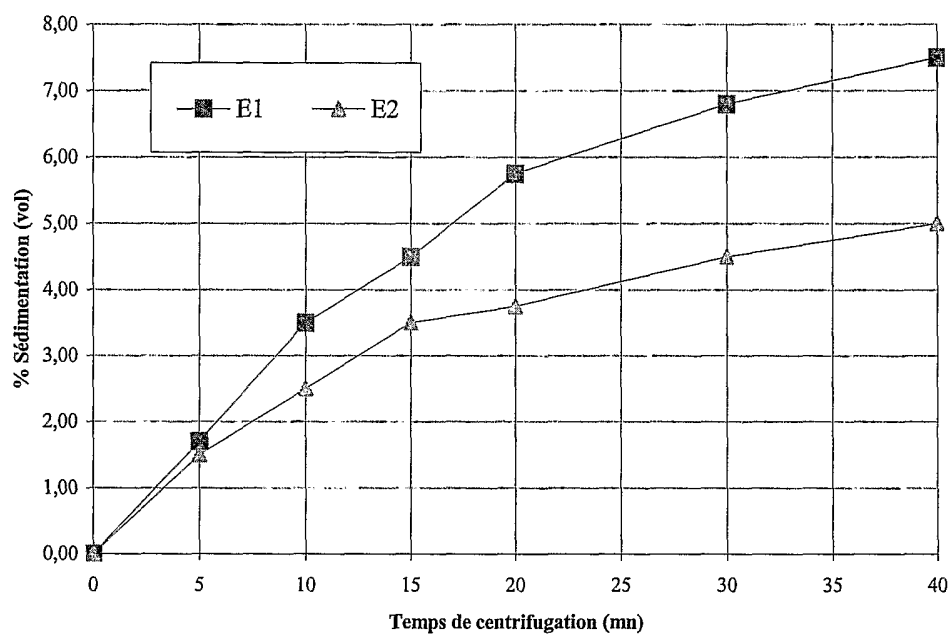


FIGURE 1