ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35624 B1

(43) Date de publication :
01.11.2014

(51) Cl. internationale :
C10L 1/00; C10L 1/02; C10L 10/14; C10L 1/188; C10L 10/00; C10L 1/18

---

(21) N° Dépôt :
36975

(22) Date de Dépôt :
04.05.2014

(30) Données de Priorité :
28.12.2011 FR 11 62487

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/FR2012/053085 26.12.2012

(71) Demandeur(s) :
TOTAL MARKETING SERVICES, 24 Cours Michelet F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur(s) :
BARBIER, Anne Christine ; MANON, Bernard ; HEYBERGER, Barbara ; BAPTISTE, Vincent

(74) Mandataire :
SALMOUNI-ZERHOUNI M. MEHDI

---

(54) Titre : **COMPOSITION COMBUSTIBLE COMPRENANT UN FIOUL LOURD ET UN PRODUIT ISSU DE LA BIOMASSE**

(57) Abrégé : L'invention concerne une utilisation d'un combustible liquide issu de la biomasse comme additif pour la stabilisation d'une composition combustible comprenant un fioul lourd, lequel fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98.

MA 352624B1

ABREGE

COMPOSITION COMBUSTIBLE COMPRENANT UN FIOUL LOURD ET UN PRODUIT ISSU DE LA BIOMASSE

L'invention concerne une utilisation d'un combustible liquide issu de la biomasse comme additif pour la stabilisation d'une composition combustible comprenant un fioul lourd, lequel fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98.

Figure d'Abrégé : Pas de figure.

COMPOSITION COMBUSTIBLE COMPRENANT UN FIOUL LOURD ET UN PRODUIT ISSU DE LA BIOMASSE

La présente invention concerne une composition combustible comprenant un fioul lourd et un produit issu de la biomasse.

Les fiouls lourds sont des hydrocarbures commerciaux à haut point d'ébullition, relativement riches en hétéroatomes comme le soufre ou l'azote et en métaux. Les fiouls lourds nécessitent, pour la plupart d'entre eux, d'être stockés à chaud afin d'éviter tout risque de solidification et afin d'en faciliter le pompage et l'écoulement dans des conduites d'acheminement. Les fiouls lourds commerciaux doivent être conformes à la norme ASTM D396-98.

Habituellement, les fiouls lourds sont formulés par assemblage de différentes bases issues du raffinage de pétrole. Dans certains cas, lorsque les spécifications commerciales sont difficiles à atteindre avec les bases utilisées habituellement pour la formulation, le fioul lourd est mélangé avec des coupes plus légères comme des distillats ou des coupes désulfurées, par exemple un résidu d'ARDS (« Atmospheric Residue DeSulfurization »), qui ont une valeur ajoutée plus importante, ce que le formulateur cherche à éviter. Par ailleurs, les fiouls lourds résultant de l'assemblage de différentes bases doivent être suffisamment stables dans le temps. L'instabilité peut être matérialisée par exemple par une augmentation de la viscosité ou par la sédimentation de certains produits. Il est donc nécessaire d'effectuer des essais de stabilité lors de toute nouvelle formulation de fioul lourd.

Le Tall oil, ou autrement dénommé huile de tall ou tallol, est un sous-produit liquide du procédé Kraft de transformation du bois permettant d'isoler d'un côté de la pulpe de bois utile pour l'industrie papetière, et de l'autre du tall oil. Le tall oil est essentiellement obtenu lors de l'utilisation de conifères dans le procédé Kraft. Après traitement des copeaux de bois par du sulfure de sodium en solution aqueuse, le tall oil isolé est alcalin. Ce dernier est ensuite acidifié par de l'acide sulfurique pour produire du tall oil brut.

Une acidification insuffisante peut conduire à un tall oil brut contenant des sels métalliques, généralement de sodium. Cette caractéristique est liée au fait que le tall oil comprend majoritairement des composés hydrocarbonés fonctionnalisés par des acides organiques, essentiellement des acides carboxyliques, parfois des phénols. Le tall oil comprend aussi des stérols non saponifiables, des alcools gras et d'autres dérivés d'hydrocarbures alkylés.

Un tall oil moyen a un TAN (total acid number, en mg de KOH par mg de produit) compris entre 100 et 200, plus généralement entre 125 et 165.

Les tall oils sont généralement utilisés comme bases dans l'industrie chimique et pour la fabrication de colles et adhésifs.

Par ailleurs, les huiles de neutralisation sont issues de l'acidification de pâtes de neutralisation. Les pâtes de neutralisation comprennent essentiellement des acides gras neutralisés par une base, et proviennent directement de la saponification d'une huile végétale ou animale. En plus des acides gras ayant leur fonction acide carboxylique libre, les huiles de neutralisation peuvent contenir, selon leur origine et la qualité de la saponification, des traces de phospholipides ou de mono-, di- ou tri-glycérides n'ayant pas réagi.

Les huiles de neutralisation sont fréquemment utilisées pour l'alimentation animale.

L'industrie du raffinage, au moins en Europe de l'ouest, a tendance à diminuer la production de fioul lourd, en raison de la baisse de la demande. Cette baisse est liée au passage à des sources d'énergie alternatives par les clients, notamment du gaz naturel, ainsi qu'aux contraintes environnementales qui tendent à limiter la quantité de soufre présent dans les combustibles lourds, le soufre étant quasiment absent du gaz naturel commercial. La diminution de la quantité de soufre présent dans les combustibles lourds nécessite des investissements en raffinage et des frais de fonctionnement qui rendent cette étape de purification souvent non viable économiquement. De plus, le fioul lourd nécessite généralement d'être stocké à une température voisine de 50°C afin de le rendre pompable. Une diminution de la température de stockage permettrait d'améliorer le rendement énergétique global.

Il existe donc un besoin pour obtenir des fiouls lourds mieux adaptés aux contraintes environnementales.

A cette fin, la demanderesse propose une utilisation d'un combustible liquide issu de la biomasse comme additif pour la stabilisation d'une composition combustible comprenant un fioul lourd, le fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98.

Ainsi, la Demanderesse a montré que l'utilisation d'un tel additif dans une composition comprenant du fioul lourd, permettait de stabiliser la

composition de mélange combustible résultante ou composition combustible totale (combustible liquide issu de la biomasse et composition combustible comprenant un fioul lourd), c'est-à-dire de maintenir pratiquement constante la viscosité au stockage, c'est-à-dire dont la variation est avantageusement d'au plus 10%, de la composition combustible totale pour des durées de stockage supérieures à 3 mois, de préférence de 3 à 6 mois. Ceci procure un gain sensible en termes de température de stockage de ladite composition de mélange, qui peut donc être diminuée, et de limiter le besoin de réchauffage d'un tel mélange. Egalement, le gain en stabilité est mesuré par l'indice d'acidité, déterminé par la mesure de « TAN » (« Total Acid Number »). Même si selon des modes de réalisation, l'indice d'acide de la composition de mélange peut être élevé, le risque de corrosion acide est limité.

En outre, la stabilité de la composition combustible totale est déterminée par le suivi de l'évolution des paramètres de peptisation, mesuré selon le standard ASTM D7157, et de l'homogénéité du mélange par mesure de la teneur en soufre.

Le combustible liquide issu de la biomasse est avantageusement choisi dans le groupe constitué par une huile de neutralisation et le tallol.

La Demanderesse a observé que le choix de ces deux combustibles liquides issus de la biomasse répondait de façon particulièrement avantageuse aux objectifs recherchés.

L'huile de neutralisation est définie comme étant des compositions d'acides gras neutralisés par une base, lesquels ont été acidifiés, les acides gras provenant avantageusement directement de la saponification d'une huile végétale ou animale, telle que, sans être limitatif, de tournesol, de soja, de colza et d'olive, et comprenant classiquement en très grande majorité des chaînes carbonées en C_{16}-C_{18}, saturées ou insaturées, parmi lesquelles de préférence des chaînes carbonées insaturées en C_{18}. Les huiles végétales comprennent habituellement de l'acide palmitique, oléique et linoléique et autres en plus faibles quantités. Les compositions d'acides gras neutralisés par une base sont typiquement des pâtes de neutralisation. Dans le cadre de l'invention, il peut également s'agir des sous-produits ou des précurseurs de l'huile de neutralisation.

L'huile de neutralisation est avantageusement présente dans la composition combustible totale dans une proportion variant de 1 à 80% en poids, de préférence de 10 à 50% en poids, plus préférentiellement de 20 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition combustible totale, les meilleurs résultats étant observés pour cette dernière gamme de proportion (20-40% en poids).

L'huile de neutralisation peut donc avantageusement être utilisée comme fluxant pour la préparation d'une composition de mélange combustible contenant un fioul lourd. En effet, la diminution de la viscosité obtenue par ajout de cette huile de neutralisation est un avantage certain, car les températures de stockage peuvent être significativement réduites.

L'huile de neutralisation est avantageusement utilisée pour la préparation d'une composition de mélange combustible contenant un fioul lourd pour l'amélioration du point d'écoulement et/ou pour diminuer la teneur en soufre de la composition de mélange combustible.

L'huile de neutralisation est également utilisée en tant qu'additif pour la préparation d'une composition de mélange combustible contenant un fioul lourd, pour diminuer la température de stockage par rapport à la température de stockage en l'absence dudit additif, à savoir l'huile de neutralisation.

Selon d'autres modes de réalisation, le combustible liquide issu de la biomasse est avantageusement du tall oil (tallol) ou éventuellement un de ses sous-produits ou précurseurs.

Le tall oil est présent dans la composition combustible totale dans une proportion variant de 1 à 80% en poids, de préférence de 5 à 50% en poids, plus préférentiellement de 10 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition de mélange combustible, les meilleurs résultats étant observés pour cette dernière gamme de proportion (10-30% en poids).

Le tall oil est avantageusement utilisé en tant qu'additif pour la préparation d'une composition combustible totale contenant un fioul lourd pour diminuer la température de stockage par rapport à la température de stockage en l'absence dudit additif, à savoir le tallol.

La composition combustible totale comprend avantageusement un activateur de combustion. Un tel activateur de combustion n'est pas limité et peut être choisi dans le groupe constitué par un catalyseur de combustion, tels qu'à base de métaux nobles, dérivés organiques de métaux nobles et non

métalliques, dans un sens large, un additif de combustion comprenant des tensio-actifs. De tels composés sont connus et disponibles dans le commerce. Un additif de combustion comprenant un mélange de dérivés d'oxydes de Fe, Ca et/ou Ce dans un solvant hydrocarboné, tels que des solvants à base d'hydrocarbures apolaires, est le plus préféré. Un tel additif est de préférence présent en une teneur comprise entre 0,020 et 0,030%. Un exemple est le produit Octapower CA2200 fourni par la Société Innospec.

Le combustible issu de la biomasse utilisé comme additif comprend avantageusement proportionnellement moins de soufre que le fioul lourd.

La composition de mélange combustible selon l'invention peut être avantageusement utilisée pour l'alimentation d'un four ou d'une chaudière.

Ainsi, un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'une composition combustible totale comprenant un combustible liquide issu de la biomasse et une composition combustible comprenant un fioul lourd, le fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98, telles définies précédemment, pour l'alimentation d'un four ou d'une chaudière.

Description des figures

Les figures 1 et 2 représentent graphiquement l'évolution de la viscosité et du TAN du mélange fioul/huile de neutralisation au cours du stockage, pour l'exemple 1, ci-après.

La figure 3 représente l'évolution de la viscosité au stockage à 80°C, pour un tall oil seul ou en mélange avec un fioul, comparé au fioul seul. La figure 4 représente l'évolution de la S-value au stockage pour les produits identifiés à la figure 3. Les figures 3 et 4 sont liées à l'exemple 2.

La figure 5 présente le schéma du circuit d'homogénéisation d'un mélange tall-oil/fioul lourd 30/70 (poids/poids) en vue d'essais de combustion (exemple 3).

La figure 6 présente le schéma du circuit de stockage jusqu'aux brûleurs, incluant le circuit d'homogénéisation de la figure 5.

La figure 7 représente l'évolution de la température des fumées en fonction de l'apport en oxygène dans le cadre de l'exemple 3.

EXEMPLES

Exemple 1 : Huile de neutralisation

Caractéristiques physico-chimiques des produits et du mélange

Caractérisation du fioul et de l'huile

Les caractéristiques des produits et du mélange sont présentées dans le tableau I.

L'huile de neutralisation est beaucoup moins visqueuse qu'un fioul lourd ou un tall oil. Son indice d'acide quant à lui est beaucoup plus élevé ; de manière générale, le TAN des tall oils est de l'ordre de 50 à 60mgKOH.g^{-1} alors que celui de l'huile de neutralisation caractérisée dans cette étude est de 120mgKOH.g^{-1}.

Ses faibles teneurs en soufre et en azote lui confèrent des propriétés intéressantes en termes de polluants réglementés.

Son PCI est un peu plus faible que les tall oils (de 1.5MJ.kg^{-1} en moyenne).

Les viscosités à 50 et 100°C ainsi que la densité ont été calculées à partir des lois de mélange et sont données dans le tableau I à titre indicatif.

La viscosité à 100°C du mélange n'a pu être mesurée car l'échantillon s'évapore dans le tube du viscosimètre. La valeur est donnée à titre indicatif, cependant elle est proche de la viscosité théorique obtenue par application de la loi de mélange en viscosité.

Tableau I : Caractéristiques des produits et des mélanges

Produit	Norme	Tall oil HLC	Huile de neutralisation	Fioul RP	70% fioul/30% huile de neutralisation
MV@15°C (kg/m^3)	NF EN ISO12185	988,2		987,0	
Viscosité @ 100°C (mm^2/s)	NF EN ISO 3104	38,05	5,45*	40,7	~18
Viscosité @ 50°C (mm^2/s)	NF EN ISO 3104	484,5	20,31	545,0	
Viscosité @ 20°C(mm^2/s)	NF EN ISO 3104		74,61		
Soufre (% masse)	ASTM D2622		0,049	0,98	
Hydrogène (% masse)	ASTM D5291		11,8	10,6	
Azote (% masse)	ASTM D5291		<0,1 (0,05)	0,56	
Eau (% masse)	MA 0137		1,63	0,16	
TAN (mg KOH/g)	ASTM D664	53,5	119,6	<2,5	32,8
Corrosion	NF EN ISO 2160			1a	
Cendres (% masse)	NF EN ISO 6245	0,291		0,021	
Point d'écoulement (°C)	ISO 3016	+9		+21	
Point éclair (°C)	NF EN ISO 2719		Flash non détecté à 300°C	122**	
PCS (MJ/kg)	ASTM D240	39,72		42,90	
PCI (MJ/kg)	ASTM D240	37,39	36,05	40,66	

*valeur calculée à partir de la loi de variation de la viscosité avec la température.

**valeur calculée d'après la relation entre PE Luchaire et PE Pensky Martens (cf. FD T 60-145)

Caractérisation du mélange

Cette étude a consisté à suivre l'évolution dans le temps d'un mélange 70% fioul lourd/30% huile de neutralisation porté à 80°C en termes de viscosité et d'indice d'acide (TAN – Total Acid Number).

Le tableau II présente l'évolution du TAN et de la viscosité lors du stockage dans une étuve à 80°C, flacons ouverts.

Les viscosités à t=0, 1 et 4 jours n'ont pu être mesurées en raison de l'évaporation d'une fraction de l'échantillon dans le viscosimètre ; ces valeurs sont données à titre indicatif.

Tableau II : Evolution du TAN et de la viscosité@100°C du mélange lors du stockage à 80°C

	Mélange 30% Huile neutralisation/70% fioul @80°C	
t (jours)	TAN (mgKOH/g)	Viscosité@100°C (mm^2/s)
0	32,8	~18
1	32,4	~20
4	34,1	~18
6	32,2	20,47
15	32,4	22,48
30	36,2	25,27

Les figures 1 et 2 représentent graphiquement l'évolution de la viscosité et du TAN du mélange fioul/huile de neutralisation au cours du stockage.

A titre de comparaison des comportements des mélanges fioul/biomasse, les résultats obtenus avec le mélange fioul/tall oil ont également été portés sur ces graphes. Le fioul lourd utilisé est le même.

La viscosité du mélange fioul lourd/huile de neutralisation évolue peu au cours du stockage. Par contre, on observe une évaporation de la fraction légère lors des mesures de viscosité au début du stockage qui empêche la mesure de viscosité. Au bout de 6 jours ce phénomène disparaît, la mesure de viscosité devient possible mais on n'observe pas d'augmentation notable de la viscosité comme dans le cas du mélange fioul lourd/tall oil HLC.

L'indice d'acide du mélange fioul lourd/huile de neutralisation est assez élevé (de l'ordre de 35 mgKOH/g de fioul) et correspond à la valeur calculée à partir de la loi de mélange. Par contre l'évolution au cours du stockage semble

sensiblement différente que dans le cas du mélange avec du tall oil HLC. En effet, si on observe, tout comme avec le tall oil HLC une légère augmentation suivie d'une diminution du TAN au début du stockage celui-ci augmente à nouveau dans le cas du mélange avec l'huile de neutralisation. Cependant, le TAN après les 30 jours de stockage est du même ordre de grandeur que le TAN calculé du mélange.

D'autre part le test de corrosion (essai à la lame de cuivre) montre une absence d'action corrosive du mélange (cotation de la lame : 1a).

En résumé et de façon non limitative, bien que présentant un indice d'acide élevé et un PCI inférieur à un fioul lourd ou un tall oil, l'huile de neutralisation est un combustible ex-biomasse potentiellement intéressant à incorporer dans le fioul lourd. Son bon pouvoir fluxant conduit à une diminution importante de la viscosité du mélange ce qui permettrait de diminuer la température de stockage et de réchauffage d'un tel combustible.

Le mélange est stable au stockage, d'autant plus que, compte tenue de la faible viscosité du mélange, la température de stockage pourra être considérablement diminuée.

En cas d'utilisation d'un tel produit des précautions particulières devront être prises en raison du fort indice d'acide ; toutefois, le risque de corrosion acide est très faible d'après les résultats de l'essai à la lame de cuivre.

Exemple 2 : Tall oil

Evaluation de la stabilité du mélange

Conditions de mise en œuvre

Le taux d'incorporation de tall oil au fioul lourd a été ciblé à 10% en volume, pour une durée de stockage d'un mois. La température de stockage est de l'ordre de 65°C.

Programme d'analyses

L'objectif de ces mesures est de vérifier la stabilité du mélange par le suivi de l'évolution de la viscosité et des paramètres de peptisation, et de l'homogénéité du mélange par mesure de la teneur en soufre en deux points de prélèvement (haut et bas) dans le flacon.

Le fioul lourd utilisé pour les essais est un fioul TBTS. Le taux d'incorporation de tall oil est de 10% volumique.

Les paramètres de peptisation sont mesurés selon la norme ASTM D7157 : Une quantité précise d'échantillon est additionnée d'une quantité

précise de toluène. A ce mélange est ensuite ajoutée une quantité d'heptane jusqu'à l'apparition de la floculation des asphaltènes.

Trois essais à différents volumes de solvant sont réalisés et permettent de calculer les indices suivants :

S : indique la stabilité intrinsèque du produit.

Sa : indique le caractère aromatique des asphaltènes.

S0 : indique le caractère aromatique de la matrice.

Généralement, on considère qu'un fioul est stable si sa S-value est supérieure à 1.4 (ou 1.45).

Stabilité au stockage

Afin d'étudier le vieillissement du produit dans des conditions de stockage relativement sévères, les échantillons ont été placés dans une étuve à 80°C, flacons ouverts. Les mesures de viscosité à 100°C et des paramètres de peptisation ont été réalisées à t=0, 1, 3, 7, 15 et 30 jours.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau III : Evolution lors du stockage à 80°C de la viscosité @100°C (mm²/s)

	Tall oil	Fioul	Mélange (10% Tall Oil /90% fioul)
t (jours)	FOL 267	FOL 270	FOL 271
0	27,88	37,88	37,83
1	28,52	40,75	39,01
3	29,29	45,19	44,99
7	30,26	42,21	46,56
15	32,39	54,18	56,24
30	36,25	64,72	70,87

L'évolution des paramètres de peptisation du fioul lourd et du mélange sont présentés dans le tableau ci-après. Les paramètres de peptisation du tall oil n'ont pu être mesurés en raison de l'absence d'asphaltènes.

Tableau IV : Evolution lors du stockage à 80°C des paramètres de peptisation (S-value)

	Fioul Donges			Mélange (10% Tall Oil/90% fioul)		
t (jours)	FOL 270			FOL 271		
	S	So	Sa	S	So	Sa
0	1,80	0,93	0,48	1,89	1,00	0,47
1	1,73	0,91	0,47	1,89	0,99	0,48
3	1,68	0,90	0,46	1,97	1,09	0,45
7	1,65	0,91	0,45	1,76	0,94	0,47
15	1,75	1,03	0,41	1,95	1,11	0,43
30	1,64	0,96	0,42	1,71	0,94	0,45

Sur la figure 3, qui représente l'évolution de la viscosité au stockage@80°C, le tall oil n'évolue que très peu contrairement au fioul lourd. L'évolution du fioul lourd n'est cependant pas surprenante compte tenu des conditions d'essai particulièrement sévères (80°C, flacons ouverts).

La viscosité du mélange suit l'évolution de la viscosité du fioul lourd.

Si on considère la sévérité des conditions d'essais et l'écart entre la viscosité du fioul et du mélange, il semblerait que risque d'instabilité du mélange soit limité dans les conditions de mise en œuvre sur site.

La figure 4 qui représente l'évolution de la S-value au stockage, montre que la S-value du mélange est supérieure à 1.7. Ainsi, même si on observe des variations de la S-value au cours du temps, le mélange peut être considéré comme stable (S > 1.4).

Homogénéité du mélange

La différence, en termes de caractéristique physicochimique, la plus significative entre les deux produits est la teneur en soufre.

L'homogénéité du mélange est donc évaluée par mesure de la teneur en soufre en deux points de prélèvement.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V : Evolution lors du stockage à 80°C de la viscosité @100°C (mm²/s)

	Tall oil	Fioul Donges	Mélange (10% Tall Oil / 90% fioul)	
Référence échantillon	FOL 267	FOL 270	FOL 271	
			Prélèvement haut	Prélèvement bas
Teneur en soufre	<0,2	0,941	0,910	0,906

Compte tenu de l'incertitude sur la mesure de la teneur en soufre, les teneurs en soufre mesurées au point haut et au point bas sont comparables. Le mélange peut être considéré comme homogène.

Autres caractéristiques du tall oil et/ou du mélange

Afin de s'assurer de l'innocuité de ce produit vis-à-vis du matériel (cuve, circuit, pompe...) mais également de son intérêt environnemental outre l'aspect incorporation de combustible ex-biomasse, un certain nombre de caractéristiques ont été mesurées telles que : corrosion, teneur en eau, teneur cendres.

Tableau VI : Evolution lors du stockage à 80°C de la viscosité @100°C (mm²/s)

	Tall Oil	Fioul lourd Donges	Mélange 10/90 Tall Oil/HFO
C (%)	80,9	87,7	87,2*
H (%)	11,1	9,6	9,75*
N (%)	<0,3	0,6	<0,57*
S (%)	<0,2	0,941	0,929
Cendres (%)	0,27	0,03	0,054*
Corrosion lame de cuivre	1a	1a	1a
Eau (%)	<0,1	-	
MV 15 (kg/m3)	986,5	1023,9	
Viscosité 100°C (mm²/s)	27,88	37,88	37,83
Viscosité 50°C (mm²/s)	286,3	614,1	

*calculé

Corrosion

La norme NF EN ISO 2160 – Action corrosive sur le cuivre – prescrit une méthode d'essai pour la détermination de l'action corrosive des produits pétroliers sur le cuivre.

Ce test consiste à immerger une lame de cuivre polie dans un échantillon de produit à une température et pendant un temps spécifiques à la classe du produit étudié (3heures à 100°C pour les combustibles). A la fin de la période de chauffe, la lame est retirée, rincée et la couleur comparée aux étalons de corrosion.

Les résultats (cotation 1a) montrent que ni le produit, ni le mélange ne présentent de risque de corrosion vis-à-vis du matériel.

Teneur en cendres

Le tall oil présente une teneur en cendres importante. L'incorporation de 10% de tall oil au fioul lourd conduit à une augmentation d'un facteur 2 environ de la teneur en cendres du mélange.

Toutefois cette augmentation est sans impact dans la configuration d'utilisation compte-tenu de la présence d'électrofiltres. Par contre si la mise

en œuvre d'un tel mélange est envisagée sur une autre installation (chaudière par exemple) l'impact sur les émissions de poussières doit être pris en compte.

Teneur en azote

Même si l'incorporation de tall oil conduit à une diminution sensible de la teneur en azote, la principale voie de formation des NOX en four verrier est la voie thermique. Ainsi, la diminution de l'azote constitutif du fioul ne permet pas un gain significatif sur les émissions de NOx.

En résumé et de façon non limitative, la stabilité au stockage du mélange tall oil/fioul lourd a été évaluée par suivi de la viscosité et des paramètres de peptisation des produits et du mélange lors du vieillissement des échantillons placés dans une étuve à 80°C, flacons ouverts. Les résultats montrent une évolution de la viscosité du fioul lourd et dans une moindre mesure du tall oil. La viscosité du mélange suit l'évolution de la viscosité du fioul lourd. Par contre les paramètres de peptisation sont relativement stables. Compte tenu de la sévérité des conditions de vieillissement et de l'analyse des paramètres de peptisation, le mélange ne semble pas présenter de risque d'instabilité dans les conditions de stockage considérées.

Exemple 3 : Combustion d'un mélange Tall oil/fioul lourd

Les essais de combustion présentés ici ont été réalisés sur une chaudière 1 MW équipée d'un brûleur à pulvérisation mécanique. La contrainte avec ce type de brûleur est la nécessité d'amener le combustible avec une viscosité de l'ordre de 17mm²/s ce qui correspond pour un fioul lourd classique à une température d'environ 130°C.

Compte tenu de la variabilité de la qualité du tall oil HLC, de nouvelles mesures de stabilité ont été effectuées (évaluation de la stabilité du mélange au stockage mais également dans les conditions de mise en œuvre en raison du réchauffage avant brûleur).

Evaluation de la combustibilité d'un mélange fioul lourd/tall oil HLC

La dénomination tall oil HLC désigne le mélange de pitch et de composés de tête issus de la distillation du tall oil brut en provenance de papeteries.

Les caractéristiques du fioul lourd et du tall oil HLC utilisés lors de cette étude ainsi que du mélange fioul lourd/tall oil HLC sont présentées dans le tableau VII.

A noter que la teneur en soufre du fioul lourd de RP est de 0.98% masse. Celle du tall oil HLC n'a pas été déterminée.

Tableau VII : Caractéristiques des produits

	Norme	Tall oil HLC DRT 2	Fioul RP	Mélange (70% fioul/ 30% tall oil HLC)
Ref		FOL330	FOL334	FOL333
MV@15°C (kg/m3)	NF EN ISO12185	988,2	987,0	986,5
TAN (mg KOH/g)	ATSM D664	53,5	<2,5	16,3
Cendres (% masse)	NF EN ISO 6245	0,291	0,021	0,121
Point d'écoulement (°C)	ISO 3016	+9	+21	+15
Viscosité@100° C (mm²/s)	NF EN ISO 3104	38,05	40,7	38,5
Viscosité@50° C (mm²/s)	NF EN ISO 3104	484,5	545,0	534,6
PCS (MJ/kg)	ASTM D240	39,72	42,90	41,76
PCI (MJ/kg)	ASTM D240	37,39	40,66	39,46

L'étude de combustibilité a été réalisée à partir d'un mélange fioul lourd/tall oil HLC 70/30.

Combustibilité

Installation de combustion

Les essais ont été réalisés sur la chaudière à tubes de fumées TOTALTUB de 1MW équipée d'un brûleur Cuenod à pulvérisation mécanique deux allures (pression d'atomisation 26 bars), sans préchauffage d'air de combustion. La contrainte sur cette installation est la viscosité au nez du brûleur qui doit être de l'ordre de 17cSt, soit environ 130°C pour un fioul lourd. La cuve de mélange, d'une capacité de 500L, permet d'homogénéiser le combustible, que ce soit lors de son additivation ou de la préparation de mélanges, par recirculation du produit sur la cuve. Cette cuve est maintenue à

55°C afin de garantir au mélange une viscosité suffisante, permettant une homogénéisation correcte.

La figure 5 présente le schéma du circuit d'homogénéisation du mélange.

Liste des références visibles sur la figure 5 :

A, B, C, D, E : vannes manuelles

1 : cuve (500L)

2 : flexible de retour vers la cuve par le dessus

3 : Réchauffeur de cuve

4 : manomètre (P = 2 bars)

5 : Pompe de gavage

6 : filtre (filtre 1mm)

La figure 6 présente le schéma du circuit de stockage jusqu'aux brûleurs, incluant le circuit d'homogénéisation de la figure 5.

Liste des références visibles sur la figure 6 :

7 : filtre (filtre 250 microns)

8 : pompe HP

9 : manomètre (P = 26 bars)

10 : réchauffeur HP

11 : filtre HP (filtre 160 microns)

Matériel de mesure

Le matériel de mesure utilisé pour caractériser les fumées est décrit dans le tableau ci-dessous :

Tableau VIII : Matériel et principe de mesure des émissions

Paramètres et composés à mesurer	Principe de prélèvement	Principe de mesure	Analyseur	Normes de référence
O_2	Séchage des gaz prélevés	Paramagnétisme	Horiba PG 250	NF EN 14789
CO		Spectrométrie d'absorption I.R.		NF EN 15058
SO_2		Spectrométrie d'absorption I.R.		NF EN 14791
NO_x		Chimiluminescence		NF EN 14792
CO_2		Spectrométrie d'absorption I.R.		
Poussières	Gaz humides	Prélèvement et pesées	MPM80	NF X 44052

Réalisation des essais

Lors de chaque série d'essais, les mesures d'émissions ont été réalisées aux 3 excès d'air suivants : 6%, 4.5% et 3%.

Les essais suivants ont été réalisés :

Mesures de référence sur un fioul lourd TBTS

Mesures sur le mélange Fioul / Tall oil HLC 70/30 (% volume)

Mesures sur le mélange Fioul / Tall oil HLC 70/30 additivé (additif de combustion)

Mesures de référence sur le fioul lourd TBTS

L'additif ou activateur de combustion est l'Octapower CA2200 fourni par Innospec. C'est un additif trimétallique, Fe/Ca/Ce, dont le taux d'additivation recommandé est de 1/4000.

Observations lors des tests

Pendant toute la durée des essais, la température de la cuve de mélange a été maintenue à 52/53°C. Les essais avec le fioul de référence ont été réalisés dans les conditions normales, soit une température de préchauffage du fioul de 140°C et une pression d'injection de 27,5bars.

Lors des essais avec le mélange fioul/tall oil HLC (non additivé), la température de préchauffage était de 120°C et la pression d'injection de

28bars. A 135°C, on a observé un blocage du filtre HP puis uniquement un point dur sur le filtre en passant à 130°C. Puis la combustion devient instable quand la température diminue pour devenir pulsatoire vers 96°C.

Enfin, pour les essais avec le mélange fioul/tall oil HLC additivé la température de préchauffage était de 130°C et la pression d'injection de 26bars. Un problème d'instabilité de la flamme a été observé lors des essais à 4,5% d'O2 avec tendance au décrochement.

La combustion du tall oil HLC conduit à la formation de dépôts carbonés en quantité relativement importante. Il semblerait que ces essais aient conduits à un encrassement des tubes mis en évidence par l'élévation de la température des fumées (figure 7) d'une dizaine de degrés entre les deux points de référence (essais au fioul lourd avant et après les essais de mélanges).

Les mélanges comprenant un activateur de combustion ont permis d'obtenir une diminution significative des dépôts carbonés, qui s'observent principalement sur les filtres connectés sur les cheminées d'évacuation des gaz de combustion.

L'étude d'évaluation de la stabilité du tall oil HLC en mélange a démontré la stabilité du mélange. Par contre l'indice d'acide très élevé du tall oil HLC peut entraîner des problèmes de corrosion acide. Une attention particulière doit être prêtée au stockage et aux tuyauteries. D'autre part la température de mise en oeuvre doit être maîtrisée afin d'éviter certains dysfonctionnements observés, à savoir le blocage des filtres, des phénomènes de combustion pulsatoire...

Les émissions de polluants sont conformes à aux attentes souhaitées. On note une forte augmentation des émissions de poussières en raison de la teneur en cendres du tall oil HLC très supérieure à celle d'un fioul lourd. L'utilisation de tall oil HLC comme combustible nécessite de préférence l'installation d'un système de post-traitement des fumées adéquat (filtres à manches ou électro-filtres) afin de limiter les rejets atmosphériques. Les émissions de SO_x et de NO_x sont liées à la teneur en soufre et azote du combustible. On note également, lors de la combustion du mélange fioul/tall oil, la présence en quantité notable de sulfates sur les filtres.

Les analyses de différents tall oil ont montré une variabilité relativement modérée des principales caractéristiques physico-chimiques.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un combustible liquide issu de la biomasse comme additif pour la stabilisation d'une composition combustible comprenant un fioul lourd, le fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le combustible liquide issu de la biomasse est choisi dans le groupe constitué par une huile de neutralisation et le tallol.

3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle l'huile de neutralisation est une composition d'acides gras neutralisés par une base puis acidifiés.

4. Utilisation selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle l'huile de neutralisation est présente dans la composition combustible totale en une proportion variant de 1 à 80% en poids, de préférence de 10 à 50% en poids, plus préférentiellement de 20 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition combustible totale.

5. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle le tall oil est présent dans la composition combustible totale dans une proportion variant de 1 à 80% en poids, de préférence de 5 à 50% en poids, plus préférentiellement de 10 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition combustible totale.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la composition combustible totale comprend en outre un activateur de combustion choisi dans le groupe constitué par un catalyseur de combustion, un additif de combustion comprenant des tensio-actifs et un mélange de dérivés d'oxydes de Fe, Ca et/ou Ce dans un solvant hydrocarboné.

7. Utilisation d'une composition combustible totale comprenant un combustible liquide issu de la biomasse et une composition combustible comprenant un fioul lourd, le fioul lourd étant défini selon le standard ASTM D396-98, telles définies selon l'une des revendications 1 à 6, pour l'alimentation d'un four ou d'une chaudière.

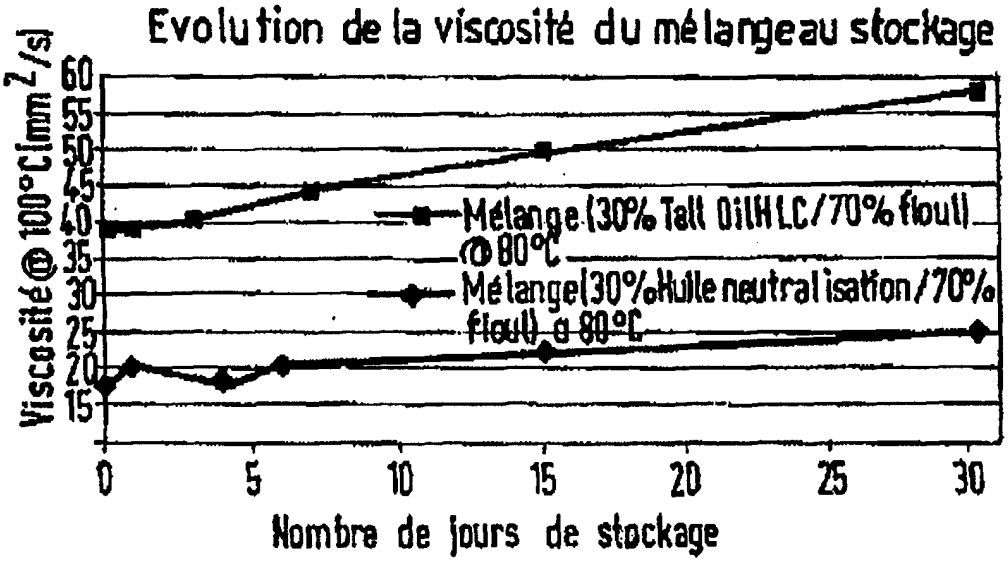
Evolution de la viscosité du mélange au stockage
Viscosité @ 100°C (mm²/s)
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
Mélange (30% Tall Oil HLC/70% fioul) @ 80°C
Mélange (30% Huile neutralisation/70% fioul) a 80°C
0
5
10
15
20
25
30
Nombre de jours de stockage

FIG.1

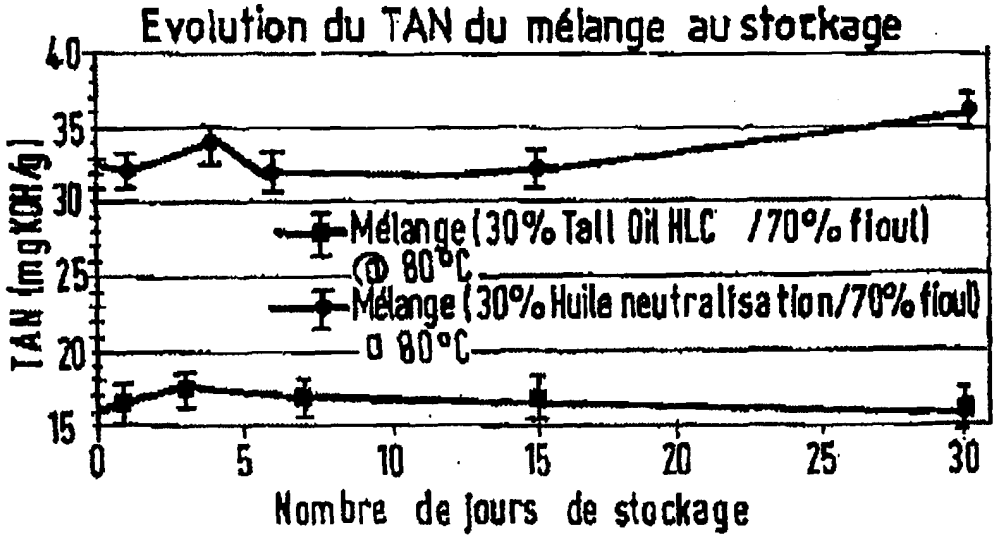
Evolution du TAN du mélange au stockage
TAN (mg KOH/g)
40
35
30
25
20
15
Mélange (30% Tall Oil HLC /70% fioul) @ 80°C
Mélange (30% Huile neutralisation/70% fioul) a 80°C
0
5
10
15
20
25
30
Nombre de jours de stockage

FIG.2

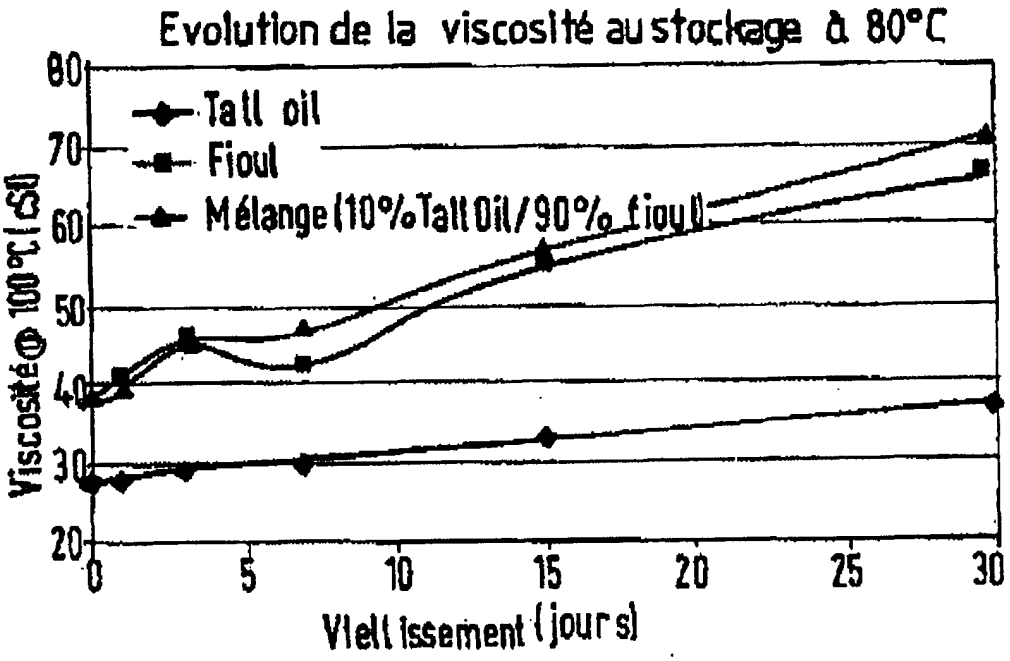
Evolution de la viscosité au stockage à 80°C
Tall oil
Fioul
Mélange (10% Tall Oil / 90% fioul)
Viscosité @ 100°C (cSt)
80
70
60
50
40
30
20
0
5
10
15
20
25
30
Vieillissement (jours)

FIG.3

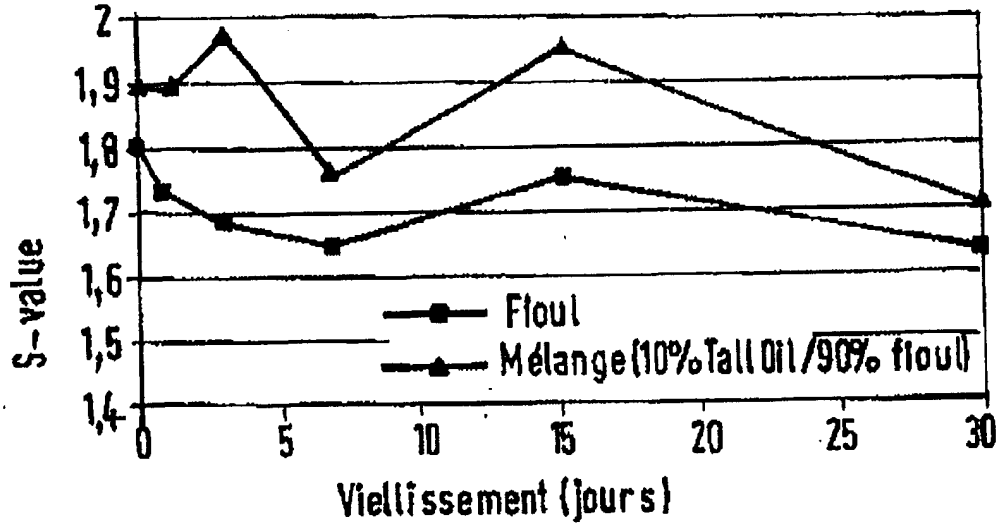
S-value
2
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
Fioul
Mélange (10% Tall Oil / 90% fioul)
0
5
10
15
20
25
30
Vieillissement (jours)

FIG.4

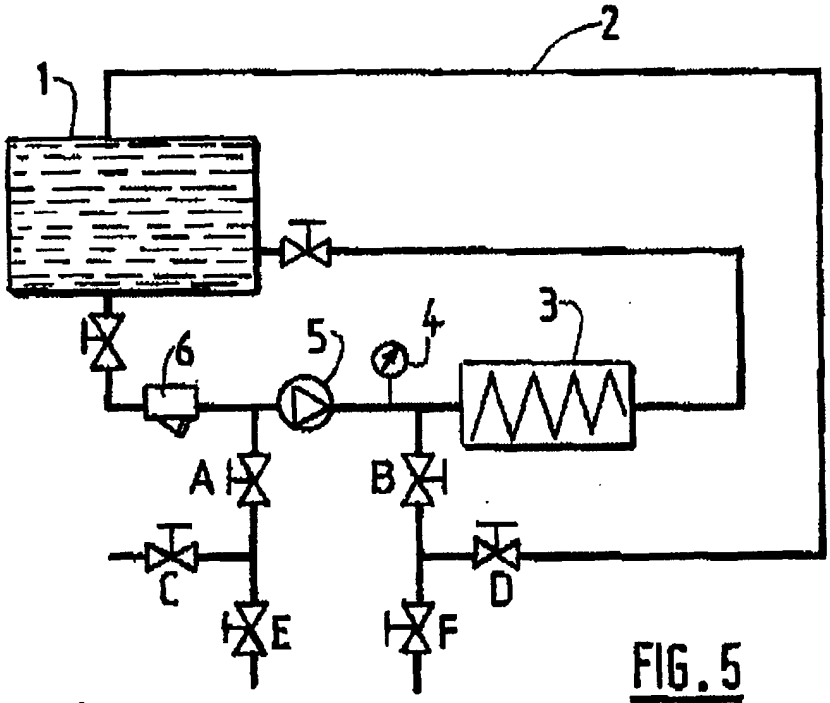
1
2
3
4
5
6
A
B
C
D
E
F

FIG. 5

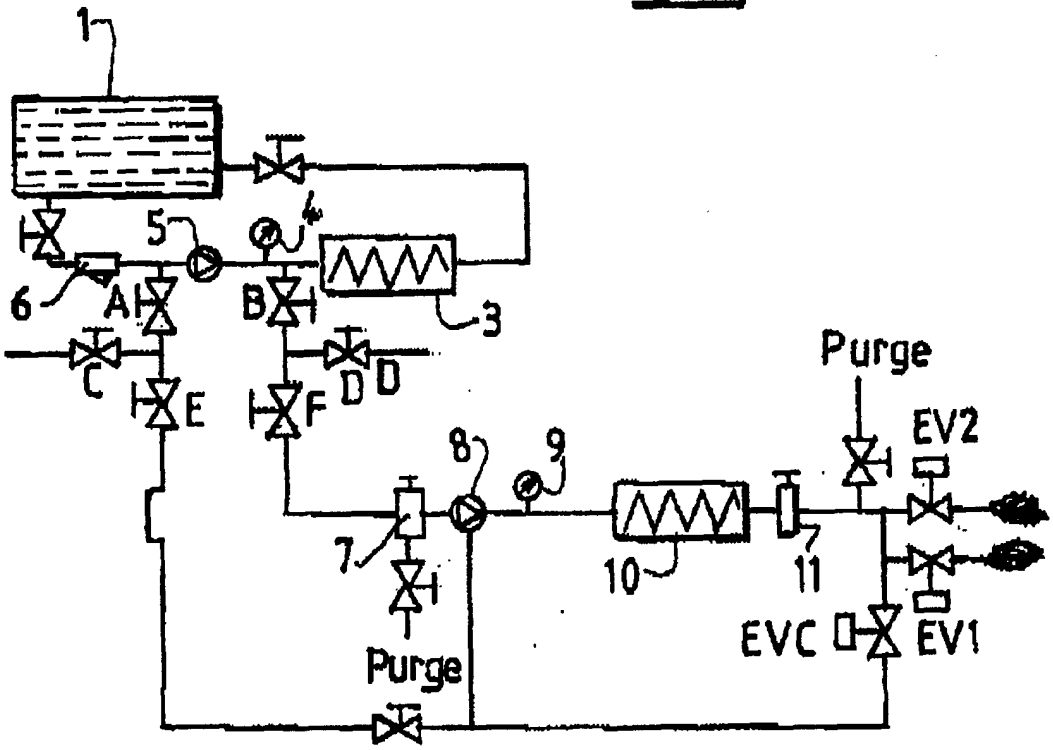
1
3
4
5
6
A
B
C
D
D
E
F
7
8
9
10
11
Purge
EV2
EVC
EV1
Purge

FIG.6

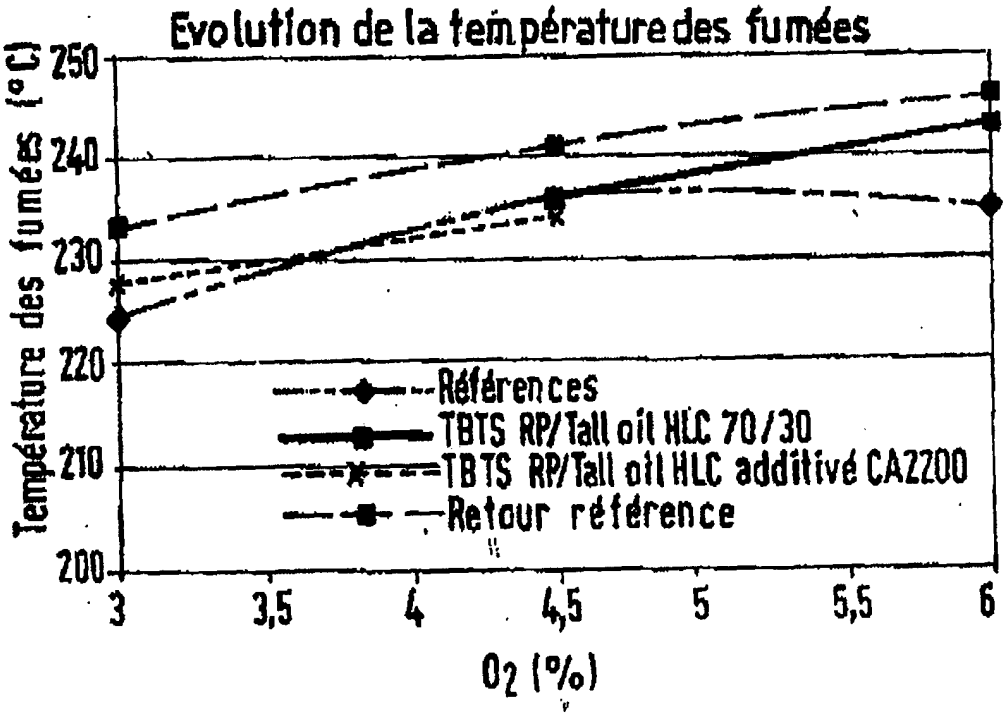
Evolution de la température des fumées
Température des fumées (°C)
250
240
230
220
210
200
3
3,5
4
4,5
5
5,5
6
O2 (%)
Références
TBTS RP/Tall oil HLC 70/30
TBTS RP/Tall oil HLC additivé CA2200
Retour référence

FIG.7