

BASE POUR COMBUSTIBLE MARIN COMPRENANT UN COMPOSANT D'ORIGINE RENOUVELABLE ET METHODE DE FABRICATION**Domaine de l'invention**

La présente invention concerne une base pour combustible marin comprenant un composant d'origine renouvelable de type ester méthylique issu d'acides gras d'origine végétale ou animale (aussi désigné par l'acronyme EMAG ou l'acronyme FAME en anglais). L'ajout de ce composant d'origine renouvelable permet d'améliorer la viscosité, le point d'écoulement et la stabilité d'un résidu pétrolier.

Art antérieur

Les combustibles marins sont habituellement fabriqués par mélange d'un résidu (résidu atmosphérique, résidu sous vide ou résidu de viscoréduction) avec un ou plusieurs fluxants habituellement d'origine pétrolière.

Afin de réduire l'impact des combustibles marins, sur l'environnement, les producteurs cherchent à intégrer de plus en plus de composants d'origine renouvelable dans leur fabrication. En particulier, les producteurs cherchent à fabriquer des combustibles présentant de préférence un faible impact sur les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, et une faible teneur en soufre car l'objectif est de réduire les émissions de soufre, notamment dans les régions arctiques.

Le document WO2020109653A1 décrit un mélange combustible marin comprenant un carburant marin présentant une masse volumique de 860 à 960 kg/m³ à 15°C et de 0,5 à 50% en volume d'un carburant hydrotraité renouvelable. L'ajout de ce carburant renouvelable permet d'améliorer le point d'écoulement et la stabilité au stockage du mélange. Le carburant hydrotraité renouvelable utilisé comprend au moins 70% vol de paraffines en C15-C18 et 0,5%vol ou moins de composés hydrocarbonés oxygénés. Ce composé renouvelable est issu de l'hydrotraitement, et éventuellement de l'isomérisation des acides gras, triglycérides et autres dérivés des acides gras contenus dans une huile végétale ou animale. Ce document précise qu'il est préférable que le mélange combustible marin ne contienne pas d'EMAG afin d'obtenir une bonne stabilité de stockage à long terme. Il est en effet connu que l'oxydation des EMAG nuit à la stabilité de stockage à long terme d'un carburant.

Le document WO202118895A1 décrit un mélange combustible présentant une stabilité ou une compatibilité améliorée comprenant de 5 à 95% m/m d'un composant de résidu d'hydrocarbures choisi parmi un résidu atmosphérique et un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un résidu atmosphérique, de 5 à 50% m/m d'un composant d'esters méthyliques d'acides gras et jusqu'à 90% m/m d'un composant hydrocarboné hydrotraité ou non. Afin de présenter les propriétés améliorées de stabilité/compatibilité, les esters méthyliques doivent être ajoutés au composant de résidu d'hydrocarbure avant tout autre composant. Ce document enseigne au paragraphe 37 que l'utilisation d'esters alkylés d'acides gras permet d'augmenter la compatibilité d'une composition de carburant à l'ajout de composés paraffiniques, ces derniers jouant le rôle de réducteurs de viscosité.

Le document US10899983B1 décrit une composition de carburant marin à haute teneur en naphthènes et faible teneur en aromatiques comprenant un résidu issu d'huile de schiste et un biodiesel. Le résidu d'huile de schiste a une viscosité à 50°C de 40cSt à 150cSt (i.e. de 40mm²/s à 150mm²/s) et une masse volumique à 15°C d'au plus 920 kg/m³.

Bien que de tels mélanges combustibles marins soient satisfaisants, la recherche de nouveaux combustibles marins est toujours nécessaire pour répondre aux exigences fixées par les réglementations de plus en plus strictes et aux besoins des consommateurs.

Le document WO2018178402A2 décrit une première composition permettant de réduire la viscosité d'un brut ou d'un composant pétrolier qui se dépose ou précipite pendant les procédés de production, transport ou traitement d'un brut. Il décrit également une deuxième composition permettant la renaturation du sable. La première composition comprend 50% ou plus d'une fraction d'esters d'acides gras et 50% ou moins d'une fraction de mono-alcools en C1-C6 non substitués. Le point éclair de cette première composition est très faible (18,5°C dans l'exemple de la page 38), ce qui n'est pas compatible avec une utilisation dans un combustible marin qui doit présenter un point éclair d'au moins 60°C.

Le document FR2 894 588 décrit un liant bitumineux comprenant au moins un bitume et au moins un fluxant, le fluxant contenant de l'huile de ricin et/ou au moins un dérivé de l'huile de ricin, de préférence au moins un ester. Ce document ne décrit pas de combustible marin.

Le document JP2010111720A décrit un procédé de fabrication d'un bio-asphalte contenant 10 parts ou plus d'huiles végétales ou animales et/ou des esters d'acides gras pour 100 parts d'un résidu dérivé d'un brut pétrolier qui est très visqueux, voire solide, à température ambiante. Les huiles végétales et animales utilisables sont dans la revendication 2 de ce document et incluent les huiles hydrogénées. Les exemples portent uniquement sur des mélanges d'asphalte et d'huile végétale non estérifiée.

Résumé

L'objet de la présente invention est de fournir une base pour combustible marin renouvelable à faible teneur en soufre, à viscosité améliorée et à bon point d'écoulement. Un autre objectif est de fournir un combustible marin, qui peut être utilisé dans des applications où une stabilité de stockage à long terme est requise. Un autre objectif est encore de fournir un combustible marin avec un contenu d'origine biologique, qui peut être utilisé avec la logistique actuelle des combustibles marins.

Définitions

Un résidu atmosphérique est issu de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut (fond de colonne de la distillation atmosphérique).

Un résidu sous vide est issu de la distillation sous vide d'un résidu atmosphérique (fond de colonne de la distillation sous vide).

Un résidu issu d'un procédé de viscoréduction, aussi appelé résidu de viscoréduction ou résidu viscoréduit, résulte de la transformation d'un résidu sous vide par viscoréduction ou « visbreaking ».

La caractéristique appelée valeur S (« S-value »), ou encore stabilité intrinsèque est définie dans la profession ainsi que dans la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018) par l'expression suivante :

$S = \text{aromaticité des maltènes} / \text{aromaticité des asphaltènes}$, soit encore $S = S_o / (1 - S_a)$, dans laquelle :

- S_o représente le pouvoir du milieu à solubiliser les asphaltènes (pouvoir solvant), c'est à dire le caractère aromatique du milieu. Plus celui-ci sera aromatique, plus le S_o sera élevé,

- S_a caractérise la stabilité intrinsèque (ou peptisabilité) des asphaltènes,

- $(1 - S_a)$ représente l'aromaticité du milieu nécessaire pour solubiliser les asphaltènes présents.

Si $S > 1$, les asphaltènes sont peptisés et sont donc stables. $S - 1$ représente la réserve de stabilité (plus cette réserve sera élevée, moins le produit sera sujet à des problèmes de précipitation ou de compatibilité).

Le pouvoir solvant So , la peptisabilité des asphaltènes Sa et la S -value sont ainsi tels que définis dans la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018).

Les paramètres de S -value répondent à des lois de mélange qui s'écrivent de la manière suivante :

$$So_{mélange} = \sum x_i \times So_i \quad (1)$$

$$5 \quad Sa_{mélange} = \frac{\sum x_i \times ASP_i \times Sa_i}{\sum x_i \times ASP_i} \quad (2)$$

$$S_{mélange} = \frac{So_{mélange}}{1 - Sa_{mélange}} \quad (3)$$

Où :

x_i est la fraction massique du composant i ,

ASP_i est la teneur en asphaltènes (%m) du composant i ,

10 So_i est le pouvoir solvant du composant i ,

Sa_i est la peptisabilité du composant i .

On notera que l'équation (1) est une forme simplifiée de l'équation (1bis) ci-dessous

$$So_{mélange} = \frac{\sum x_i \times (100 - ASP_i) \times So_i}{\sum x_i \times (100 - ASP_i)} \quad (1bis).$$

15 Pour un mélange contenant un composant pour lequel la valeur de So n'est pas mesurable (en raison par exemple de l'absence d'asphaltènes), la valeur So peut être estimée au moyen de la méthode décrite dans le document WO 2021/122349 A1, lequel est incorporé par référence.

Ainsi, la valeur So du premier composant décrit dans la présente invention peut être estimée par la méthode suivante décrite dans le document WO 2021/122349 A1 en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- 20 (a) Etablir une corrélation exprimant le pouvoir solvant So d'un premier composant d'esters alkyliques d'acides gras en fonction de la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C dudit premier composant,
- (b) utiliser ladite corrélation pour estimer la valeur du pouvoir solvant So d'un premier composant d'esters alkyliques d'acides gras dont on a mesuré la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C,
- 25

l'étape (a) d'établissement de la corrélation comprenant :

- (i) mesurer la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C d'une pluralité de premiers composants d'esters alkyliques d'acides gras,
- (ii) prévoir des flux hydrocarbonés dont il est possible de mesurer une valeur de pouvoir solvant So selon la norme ASTM D7157, notamment la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018) ou une autre version de la norme,
- 30 (iii) préparer au moins deux mélanges de différentes proportions de chacun des flux hydrocarbonés avec chacun des premiers composants,
- (iv) pour chacun des mélanges comprenant un même premier composant, mesurer la valeur du pouvoir solvant So , notamment selon la norme ASTM D7157, en particulier selon la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018) ou une autre version de la norme, et tracer, pour chaque flux
- 35

hydrocarboné, une droite représentant cette valeur du pouvoir solvant S_o en fonction de la proportion de premier composant dans le mélange et, pour chaque droite tracée, déterminer une valeur du pouvoir solvant S_o du premier composant par extrapolation à une proportion de premier composant de 100%, puis calculer une valeur moyenne de ces valeurs de pouvoir solvant S_o pour chaque premier composant,

(v) établir ladite corrélation par un traitement statistique des valeurs moyennes de pouvoir solvant S_o , des valeurs de viscosité cinématique à 50°C, de viscosité cinématique à 100°C et de masse volumique à 15°C de tous les premiers composants.

La masse volumique à 15°C est mesurée selon la norme ISO 12185 :1996.

La viscosité est ici la viscosité cinématique, mesurée à 50°C ou 100°C ou 135°C, par exemple selon la norme ISO 3104 :2020.

Le point d'écoulement est mesuré selon la norme ISO 3016 : 2019.

La teneur en soufre peut être mesurée selon la norme ISO 8754 ou ASTM D4294.

L'indice calculé d'aromaticité du carbone (CCAI) est calculé suivant l'équation de Lewis (rappelée dans la norme NF ISO 8217-juin 2018).

La teneur en asphaltènes peut être mesurée selon la norme NF T60-115 (janvier 2020).

Le point éclair peut être mesuré selon la norme NF EN ISO2719 – 2016.

Description détaillée

Un premier objet de l'invention concerne l'utilisation d'esters alkyliques d'acides gras pour améliorer la viscosité d'un composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures, dans laquelle on mélange (i) 10 à 70% m/m d'un premier composant d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable avec (ii) 90% à 30% m/m d'un deuxième composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures, et dans laquelle le mélange obtenu présente une viscosité cinématique inférieure à une viscosité cinématique calculée selon la formule :

$$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4)$$

où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule: $VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8))$ (5), où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.

Ces différentes formules (4) (5) correspondent à la méthode dite de Refutas (Maples, R.E., 2000, "Petroleum Refinery Process Economics", PennWell, ISBN 978-0-87814-779-3)

Dans un mode de réalisation, le mélange obtenu peut présenter une S-value mesurée supérieure à une S-value calculée $S_{mélange}$, précédemment définie en référence aux équations (1) à (3). Le pouvoir solvant du premier composant est estimé à partir d'une corrélation exprimant le pouvoir solvant S_o dudit premier composant en fonction de la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C dudit premier composant. Cette corrélation peut être établie en suivant l'enseignement du document WO 2021/122349 A1.

Les esters alkyliques d'acide gras peuvent ainsi être utilisés pour fabriquer une base pour combustible marin présentant une viscosité améliorée. Autrement dit, ces esters alkyliques d'acide gras peuvent être

utilisés pour fabriquer un mélange lequel peut former une base pour combustible marin ou un combustible marin.

Ainsi, un autre objet de l'invention concerne une base pour combustible marin comprenant :

(i) 10 à 70 % m/m d'un premier composant d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable,

5 (ii) 90 à 30% m/m d'un deuxième composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures,

ladite base présentant une viscosité cinématique inférieure à une viscosité cinématique calculée selon la formule :

$$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4)$$

10 où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule de Refutas : $VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8))$ (5) où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.

15 L'utilisation du composant d'esters alkyliques d'acides gras peut ainsi permettre d'obtenir un mélange présentant une viscosité cinématique à 50°C de 15 à 75% plus faible que la viscosité calculée. Cet abaissement de la viscosité cinématique est particulièrement important lorsque le composant d'esters alkyliques d'acides gras est ajouté à un résidu de viscoréduction ou à un mélange de résidus de viscoréduction, avec une baisse de 20 à 70% de la viscosité par rapport à la viscosité calculée alors qu'elle est de 15 à 40% pour les autres résidus (à teneur égale en composant d'esters alkyliques).

20 L'utilisation du composant d'esters alkyliques d'acides gras peut également permettre d'obtenir un mélange présentant une viscosité cinématique à 100°C de 5 à 30% plus faible que la viscosité calculée. Cet abaissement de la viscosité cinématique est également plus important lorsque le composant d'esters alkyliques d'acides gras est ajouté à un résidu de viscoréduction ou à un mélange de résidus de viscoréduction, avec une baisse de 10 à 30% de la viscosité par rapport à la viscosité calculée alors qu'elle est de 5 à 20% pour les autres résidus (à teneur égale en composant d'esters alkyliques).

25 Ainsi, de manière surprenante, le composant d'esters alkyliques d'acides gras joue le rôle de fluxant pour le deuxième composant, produisant un effet sur la viscosité qui est supérieur à l'effet attendu. Le premier composant peut donc être avantageusement être utilisé comme fluxant pour la préparation d'une base pour combustible marin. En particulier, la diminution de la viscosité obtenue par ajout du premier composant est un avantage certain, car les températures d'utilisation peuvent être significativement
30 réduites.

De plus, lorsque le deuxième composant est au moins un résidu d'hydrocarbures choisi parmi un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction, on a observé de manière surprenante que les esters alkyliques d'acides gras ont un effet sur le point d'écoulement du mélange (déterminé typiquement selon la norme ISO 3016-2019) supérieur à l'effet procuré par des fluxants d'origine pétrolière habituellement utilisés. En
35 particulier, la différence entre le point d'écoulement du premier composant d'esters alkyliques d'acides gras et le point d'écoulement du mélange augmente avec la teneur en premier composant du mélange, cet écart en valeur absolue étant supérieur à l'écart en valeur absolue entre le point d'écoulement d'un fluxant d'origine pétrolière et le point d'écoulement d'un mélange de ce fluxant d'origine pétrolière avec le deuxième composant (autrement dit, pour un mélange dans lequel le premier composant a été
40 remplacé par un fluxant d'origine pétrolière). Cet effet est plus important pour les résidus de viscoréduction que pour les résidus sous vide.

Avantageusement, lorsque le deuxième composant est au moins un résidu d'hydrocarbures choisi parmi un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction, la base pour combustible marin peut présenter une S-value mesurée supérieure à une S-value calculée $S_{mélange}$ telle que précédemment définie, en utilisant une valeur du pouvoir solvant du premier composant estimée à partir d'une corrélation exprimant le

5 pouvoir solvant S_o dudit premier composant en fonction de la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C dudit premier composant.

Enfin, l'invention a pour objet un combustible marin comprenant la base pour combustible marin selon l'invention et optionnellement au moins un fluxant d'origine pétrolière.

10 En raison de l'effet sur la viscosité du composant d'esters alkyliques, la base selon l'invention permet de fabriquer un combustible marin nécessitant une quantité réduite, voire nulle, de fluxant d'origine pétrolière.

L'invention a également pour objet un procédé d'amélioration de la viscosité d'un composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures comprenant le mélange de (i) 10 à 70% m/m d'un premier composant d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable avec (ii) 90% à 30% m/m d'un deuxième composant d'au

15 moins un résidu d'hydrocarbures, et dans laquelle le mélange obtenu présente une viscosité inférieure à une viscosité calculée selon la formule :

$$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4)$$

où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule de Refutas :

20 $VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8)) \quad (5),$

où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.

Ce procédé permet ainsi de préparer un mélange formant une base pour combustible marin présentant une ou plusieurs des caractéristiques précédemment décrites.

Premier composant d'esters alkyliques

25 Les esters alkyliques d'acides gras sont habituellement produits par la réaction d'huiles végétales et/ou de graisses animales avec des alcools en présence d'un catalyseur approprié. La réaction des huiles/graisses avec un alcool pour produire un ester d'acide gras et de la glycérine est connue sous le nom de trans-estérification. Alternativement, les esters alkyliques d'acides gras peuvent être produits par la réaction d'un acide gras avec un alcool (réaction d'estérification) pour former un ester d'acide gras.

30 Le premier composant est donc exclusivement d'origine biologique : on parlera de composant d'origine renouvelable.

35 Les huiles végétales peuvent être choisies parmi l'huile de pin, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de ricin, l'huile d'arachide, l'huile de lin, l'huile de babasu, l'huile de chanvre, l'huile de linola, l'huile de jatropha, l'huile d'arachide, l'huile de son de riz, l'huile de moutarde, l'huile de carinata l'huile de noix de coco, l'huile de coprah, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de coton, l'huile de maïs, l'huile de palmiste, l'huile de soja, l'huile de courge, l'huile de pépin de raisin, l'huile d'argan, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de noix, l'huile de noisette, l'huile de bois de Chine, l'huile de riz, l'huile de carthame, l'huile d'algues, les huiles usagées, et toute combinaison de celles-ci.

40 Les huiles usagées comprennent les huiles de cuisson usagées (huiles alimentaires usagées) et les huiles récupérées à partir des eaux résiduelles, telles que les graisses/huiles de piège et de vidange, les huiles

de gouttière, les huiles d'égout, par exemple des stations d'épuration des eaux, et les graisses usagées de l'industrie alimentaire.

Les graisses animales peuvent être choisies parmi le suif, le saindoux, la graisse (graisse jaune et brune), les huiles/grasses de poisson, la matière grasse du lait et toute combinaison de celles-ci.

- 5 L'alcool peut être choisi parmi les alcools linéaires ou ramifiés, aliphatiques ou aromatiques, primaires, secondaires ou tertiaires, et peuvent présenter un nombre de carbones de 1 à 22. Avantageusement, l'alcool peut être choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol et leurs mélanges, de préférence parmi le méthanol, l'éthanol, et leurs mélanges.

- 10 Dans un mode de réalisation préféré, le composant d'esters alkyliques comprend, ou est constitué, des esters méthyliques, des esters éthyliques, des esters propyliques, seuls ou en mélange, de préférence des esters méthyliques, des esters éthyliques, seuls ou en mélange, par exemple des esters méthyliques. Dans un mode de réalisation préféré, le composant d'esters alkyliques est ainsi constitué uniquement d'esters alkyliques, notamment d'esters méthyliques, d'esters éthyliques et/ou d'esters propyliques, de préférence d'esters méthyliques et/ d'esters éthyliques, sans autre composant notamment de type alcool.

- 15 Deuxième composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures

L'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant peut être choisi parmi un résidu issu d'un procédé de distillation ou un résidu issu d'un procédé de viscoréduction.

Le résidu issu du procédé de distillation peut être un résidu atmosphérique ou un résidu sous vide.

- 20 Dans un mode de réalisation, le deuxième composant est au moins un résidu d'hydrocarbures choisi parmi un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction.

Dans un mode de réalisation préféré, l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant est un résidu de viscoréduction.

Le deuxième composant est donc exclusivement d'origine pétrolière, issu d'un pétrole brut. En particulier, l'au moins un résidu n'est pas un résidu issu d'huile de schiste.

- 25 Avantageusement, le deuxième composant peut être constitué d'au moins un résidu d'hydrocarbures, notamment tel que précédemment décrit.

Avantageusement, l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant peut présenter une teneur en soufre d'au plus 1,5% m/m, de préférence d'au plus 1% m/m, voire d'au plus 0,8% m/m.

- 30 Avantageusement, l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant peut présenter une masse volumique à 15°C de 845 à 1060 kg/m³ et/ou une viscosité à 100°C de 10 à 2500 mm²/s.

Dans un mode de réalisation, l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant peut présenter une masse volumique à 15°C de 950 à 1060 kg/m³ et/ou une viscosité à 100°C de 20 à 2500 mm²/s.

Lorsque le résidu est un résidu sous vide, il peut présenter au moins une des caractéristiques suivantes :

- 35
- pour une teneur en soufre d'au plus 1,5% m/m, de préférence d'au plus 1% m/m :
 - une teneur en asphaltènes inférieure à 3% m/m,
 - un résidu de carbone inférieur à 15% m/m,
 - quelle que soit la teneur en soufre, une valeur S_a supérieure à 0,75,
 - quelle que soit la teneur en soufre, une masse volumique à 15°C de 950 à 1000 kg/m³,

- quelle que soit la teneur en soufre, une viscosité à 100°C de 20 à 2500 mm²/s,
- quelle que soit la teneur en soufre, une viscosité à 50°C de 150 à 600000 mm²/s.

Lorsque le résidu est un résidu de viscoréduction, il peut présenter au moins une des caractéristiques suivantes :

- 5 - pour une teneur en soufre d'au plus 1,5% m/m, de préférence d'au plus 1% m/m :
 - une teneur en asphaltènes supérieure à 3% m/m,
 - un résidu de carbone supérieur à 15% m/m,
- quelle que soit la teneur en soufre, une valeur Sa inférieure à 0,70,
- quelle que soit la teneur en soufre, une masse volumique à 15°C de 950 à 1060 kg/m³,
- 10 - quelle que soit la teneur en soufre, une viscosité à 100°C de 80 à 1500 mm²/s,
- quelle que soit la teneur en soufre, une viscosité à 50°C de 1700 à 300000 mm²/s.

Lorsque le résidu est un résidu atmosphérique, il peut présenter au moins une des caractéristiques suivantes :

- une masse volumique à 15°C de 845 à 990 kg/m³,
- 15 - une viscosité à 100°C de 10 à 180 mm²/s,
- une viscosité à 50°C de 50 à 6200 mm²/s.

Base pour carburant marin

- La base pour carburant marin selon l'invention contient de 10 à 70% m/m du premier composant d'esters alkyliques d'acides gras et de 90 à 30% m/m du deuxième composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures. Ces teneurs sont données par rapport à la composition totale de la base. Typiquement, la somme des teneurs en premier composant et deuxième composant est égale à 100%. Dit autrement, la base peut être constituée uniquement des premier et deuxième composants, et ainsi sans autre composant notamment de type alcool.

- 25 Dans un mode de réalisation, la base peut contenir le premier composant en une teneur de 10 à 60% m/m, de 10 à 50% m/m, de 10 à 50% m/m ou dans toute gamme définie par deux de ces limites, le reste de la base étant constitué du deuxième composant.

La teneur en premier composant de la base selon l'invention, et notamment en esters méthyliques, peut être déterminée par les méthodes d'essai IP579 ou ASTM D7963, tel que décrit dans la norme ISO 8217-2018.

- 30 La base selon l'invention peut être obtenue par simple mélange des premier et deuxième composants précédemment décrits.

Afin de faciliter leur mélange, les deux composants, ou au moins le deuxième composant, peuvent être préchauffés, par exemple à une température abaissant la viscosité du deuxième composant. L'homme du métier sera à même de déterminer une température de préchauffage appropriée.

- 35 La base pour carburant marin peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- une masse volumique de 860 à 991 kg/m³ à 15°C,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,7% en masse,
- un point d'écoulement d'au plus 42°C,
- un CCAI d'au plus 870,
- 40 - une viscosité cinématique à 50°C d'au plus 2000 mm²/s,
- un point éclair d'au moins 60°C.

Lorsque le deuxième composant de la base pour combustible marin comprend uniquement, voire est constituée de, un ou plusieurs résidus atmosphériques, la base peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 5 - une masse volumique à 15°C de 900 à 980 kg/m³ ou de 920 à 960 kg/m³, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,7% en masse,
- un point d'écoulement d'au plus 42°C, typiquement de 25 à 42°C,
- un CCAI d'au plus 870,
- 10 - une viscosité cinématique à 50°C d'au plus 80mm²/s, typiquement de 25 à 80 mm²/s,
- un point éclair d'au moins 60°C.

Lorsque le deuxième composant de la base pour combustible marin comprend uniquement, voire est constituée de, un ou plusieurs résidus sous vide, la base peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 15 - une masse volumique à 15°C de 930 à 980 kg/m³ ou de 940 à 970 kg/m³, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,7% en masse,
- un point d'écoulement d'au plus 12°C ou d'au plus 0°C, par exemple de -6° à -30°C,
- un CCAI d'au plus 860,
- une viscosité cinématique à 50°C d'au plus 380 mm²/s, par exemple de 50 à 380 mm²/s,
- 20 - une S-value supérieure à 3, typiquement de 3 à 7,
- un point éclair d'au moins 60°C.

Lorsque le deuxième composant de la base pour combustible marin comprend uniquement, voire est constituée de, un ou plusieurs résidus de viscoréduction, la base peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 25 - une masse volumique à 15°C de 910 à 991 kg/m³,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,7% en masse,
- un point d'écoulement d'au plus 12°C, par exemple de 12° à -42°C, ou de 6° à -36°C, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- un CCAI d'au plus 870 ou d'au plus 840, par exemple de 820 à 870,
- 30 - une viscosité cinématique à 50°C d'au plus 2000 mm²/s, par exemple de 25 à 2000 mm²/s,
- une S-value supérieure à 1,5, par exemple de 1,5 à 4 ou de 1,5 à 3, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- un point éclair d'au moins 60°C.

Combustible marin

- 35 La base selon l'invention peut être utilisée en tant que base pour fabriquer un combustible marin. Par combustible marin, on entend un combustible présentant des spécifications appropriées pour une utilisation dans les moteurs diesels et les chaudières des navires, avant tout traitement conventionnel à bord (décantation, centrifugation, filtration) préalable à leur utilisation. Ce type de combustible peut aussi être utilisé dans les moteurs diesel stationnaires, de type identique ou semblable à ceux utilisés pour des applications marines.
- 40

A cet effet, la base selon l'invention est typiquement mélangée à un fluxant d'origine pétrolière. Elle peut toutefois aussi être utilisée seule en tant que combustible marin. Le combustible marin selon l'invention

peut notamment respecter toutes les spécifications des combustibles marins présentées dans la norme ISO 8217-juin 2018, hormis la teneur en EMAG ou autres esters méthyliques.

Le combustible marin peut notamment respecter les spécifications des combustibles de type RMD, RME, RMG, RMK de la norme (excepté pour la teneur en esters méthyliques).

- 5 Ce fluxant d'origine pétrolière est par exemple choisi parmi :
- les gazoles issus de la distillation directe du pétrole : kérosène, pétrole lampant, gazole léger, gazole moyen, gazole lourd,
 - les produits de distillation sous vide du résidu atmosphérique : gazole léger sous vide, gazole moyen sous vide, gazole lourd sous vide, distillat,
- 10 - les produits de distillation atmosphérique ou sous vide des effluents des unités de conversion : gazole de viscoréduction, distillat de viscoréduction,
- les produits issus des unités de craquage catalytiques et des unités de désulfuration et hydrodésulfuration : gazole de craqueur catalytique (LCO), gazoles lourds de craqueur catalytique (HCO, huile claire, Slurry), gazole désulfuré, gazole et bleed (résidu) des unités d'hydrodésulfuration,
- 15 - les produits issus des unités de vapocraquage : huile ou essence de pyrolyse.

Les caractéristiques du combustible marin telles que sa viscosité, sa masse volumique et sa teneur en soufre peuvent être ajustées en faisant varier les proportions en fluxant d'origine pétrolière et en base pour combustible marin selon l'invention.

- 20 Typiquement, la teneur en fluxant d'origine pétrolière du combustible marin peut être de 0 à 30% m/m, de préférence de 0 à 20% m/m, le reste étant constitué de la base pour combustible marin selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, le combustible marin selon l'invention peut présenter une teneur en premier composant d'esters alkyliques d'acides gras de 7 à 38% m/m, une teneur en deuxième composant d'au moins un résidu de 42 à 85,5% m/m et une teneur en fluxant d'origine pétrolière de 0 à 30% m/m.

- 25 Dans un autre mode de réalisation, le combustible marin selon l'invention peut présenter une teneur en premier composant d'esters alkyliques d'acides gras de 8 à 38% m/m, une teneur en deuxième composant d'au moins un résidu de 48 à 72% m/m et une teneur en fluxant d'origine pétrolière de 0 à 20% m/m.

Le combustible marin selon l'invention peut notamment présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 30 - une teneur en soufre inférieure ou égale à 1,5% m/m, de préférence inférieure ou égale à 1% m/m, davantage de préférence inférieure ou égale à 0,5% m/m, par exemple de 0,05 à 0,5% m/m ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- 35 - une masse volumique à 15°C d'au plus 1010 kg/m³, d'au plus 991 kg/m³, d'au plus 975 kg/m³, d'au plus 960 kg/m³, d'au plus 920 kg/m³, d'au plus 900 kg/m³ ou d'au plus 890 kg/m³, notamment supérieure à 900 kg/m³, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,
- un point d'écoulement d'au plus 30°C, d'au plus 6°C, d'au plus 0°C ou d'au plus -6°C, notamment supérieure à -42 °C, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites
- 40 - une viscosité cinématique à 50°C d'au plus 700 mm²/s, d'au plus 500 mm²/s, d'au plus 380 mm²/s, d'au plus 180 mm²/s, d'au plus 80 mm²/s, d'au plus 30 mm²/s ou d'au plus 10 mm²/s, notamment supérieure à 2mm²/s, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites,

- un point éclair d'au moins 60°C.

L'invention permet notamment de formuler un combustible marin à très basse teneur en soufre (moins de 0,50% de soufre), comprenant un composant renouvelable.

Exemples:

- 5 Différentes bases pour combustible marin ont été préparées, comprenant chacune un résidu (résidu atmosphérique, résidu sous vide ou résidu de viscoréduction selon les essais) et un fluxant d'origine pétrolière ou d'origine biologique.

- 10 Les résidus utilisés sont des résidus de viscoréduction (notés RVR), un résidu sous vide (noté RSV) et un résidu atmosphérique (noté RAT). Les fluxants d'origine renouvelable testés sont des esters méthyliques d'acide gras provenant de la transestérification d'huiles végétales (notés EMAG 0, EMAG 1 et EMAG 2) et des esters méthyliques d'acide gras provenant de la transestérification d'huiles de cuisson (notés UCOME). Le fluxant d'origine pétrolière est un diesel (noté GO).

Les caractéristiques des différents composants utilisés pour les bases sont rassemblées dans les tableaux 1 (résidus) et 2 (fluxants).

- 15 Toutes les analyses présentées dans les tableaux 2 à 8 ont été réalisées en suivant les normes figurant dans les tableaux 1 et 3. On notera que les valeurs S_o des fluxants dans le tableau 2 ont été estimées à partir d'une corrélation établie selon la méthode décrite dans le document WO 2021/122349 A1. La corrélation utilisée pour les différents fluxants est la même et est de la forme :

$$S_o = A + B \cdot \nu_{50} + C \cdot \nu_{100} + D \cdot CCAI \quad (6)$$

- 20 où :

A, B, C, D : coefficients déterminés par traitement statistique tel que décrit dans WO 2021/122349 A1,

ν_{50} : Viscosité cinématique (en mm^2/s) à 50°C,

ν_{100} : Viscosité cinématique (en mm^2/s) à 100°C,

$CCAI$: "Calculated Carbon Aromaticity Index" (indice calculé d'aromaticité du carbone), défini par :

- 25 $CCAI = \rho_{15} - 81 - 141 \cdot \text{Log}[\text{Log}(\nu_{50} + 0,85)] - 483 \cdot \text{Log} \frac{T+273}{323} \quad (7)$

où

ρ_{15} : masse volumique à 15°C (en kg/m^3), T : température (en °C).

Tableau 1 : Caractéristiques des résidus

Produit			RVR 1 (411-392)	RVR 2 (411-445)	RSV (411-669)	RAT 411-338)
Caractéristique	Unité	Norme	Analyse			
Viscosité à 50°C	mm^2/s	ISO 3104 :2020	4435	8900	2848	219,5
Viscosité à 100°C	mm^2/s	ISO 3104 :2020	139,9	227,6	118	21,36
Viscosité à 135°C	mm^2/s	ISO 3104 :2020	35,81	50,64		

Masse volumique à 15°C	kg/m ³	ISO 12185 :1996	995,4	998,2	984,4	951,0
CCAI	-	-	835	833	827	818
Soufre	%m	ASTM D2622 : 16	1,094	0,698	0,711	0,683
Point d'écoulement	°C	ISO 3016 :2019				36
Asphaltènes	%m	NF T 60-115 (janvier 2020)	8,33	7,35	2,29	
CCR	%m	ISO 10370 :2014	18,37	19,52	12,58	
S-Value	S	ASTM D7157-18	1,66	2,06	6,42	
	Sa		0,56	0,62	0,88	
	So		0,73	0,78	0,77	

Tableau 2 : Caractéristiques des fluxants

Produit		GO 411-393	EMAG 0 410-321	EMAG 1 410-308	EMAG 2 410-182	UCOME 410-241
Caractéristique	Unité	Analyse				
Viscosité à 50°C	mm ² /s	3,274	3,665	3,424	3,667	3,819
Viscosité à 100°C	mm ² /s	1,482	1,744	1,667	1,743	1,794
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	857,5	882,0	885,5	882,7	884,9
CCAI	-	806	827			828
Soufre	%m	0,00455	0			
Point d'écoulement	°C	0	-12	0	-6	3
Asphaltènes	%m	0	0	0	0	0
S-Value	So	0,31	0,38			0,38

Tableau 3 : Base comprenant un résidu viscoréduit

Produit (point d'écoulement)			Composition massique des mélanges	
RVR 1 (non mesurable)	411-392		80	80
EMAG 0 (-12°C)	410-321		20	-
GO (0°C)	411-393		-	20
Caractéristique	Unité	Norme	Analyse	
Viscosité à 50°C mesurée	mm ² /s	ISO 3104-2020	234,9	329,2
V50 calculée			399,5	372,8

écart en % vs mesure			-70	-13
Reproductibilité (%)			7,4	7,4
Viscosité à 100°C mesurée	mm²/s	ISO 3104-2020	28,15	31,61
V100 calculée			35,7	32,6
écart en % vs mesure			-27	-3
Reproductibilité (%)			5	5
Masse volumique à 15°C	kg/m³	ISO 12185 : 1996	970,2	965,0
CCAI	-	-	836	827
Point d'écoulement	°C	ISO 3016 :2019	-18	
S-value mesurée	S	ASTM D7157-18	1,77	
	Sa		0,55	
	So		0,79	
S-value calculée	S		1,50	1,46
	Sa		0,56	0,56
	So		0,66	0,64

Tableau 4 : Bases RVR + fluxant pétrolier

Produit (point d'écoulement)	Composition massique des mélanges					
RVR 2 (non mesurable)	441-445	90	80	70	60	45
GO (0°C)	411-393	10	20	30	40	55
Caractéristique	Unité	Analyse				
Viscosité à 50°C mesurée	mm²/s	1743	480,8	164,5	67,54	24,46
V50 calculée		1889	521,9	179,1	73,49	25,13
écart en % vs mesure		-8	-9	-9	-9	-3
Reproductibilité (%)		7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Viscosité à 100°C mesurée	mm²/s	85,51	40,76	21,14	12,1	6,133
V100 calculée		89,06	40,70	21,09	12,08	6,07
écart en % vs mesure		-4	0	0	0	1
Reproductibilité (%)		4	5	6	7	9
Masse volumique à 15°C mesurée	kg/m³	981,0	966,1	950,9	936,6	916
CCAI	-	828	825	821	818	814
Point d'écoulement	°C	3	-9	-12	-15	-15
Ecart au point d'écoulement du fluxant		3	-9	-12	-15	-15
S-value mesurée	S	1,89	1,86	1,75	1,67	1,52
	Sa	0,62	0,61	0,62	0,61	0,62
	So	0,72	0,73	0,67	0,64	0,58
S-value calculée	S	1,92	1,79	1,66	1,54	1,35
	Sa	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62

	So	0,73	0,68	0,63	0,58	0,51
Ecart entre S-value mesurée et calculée		-0,03	0,07	0,09	0,13	0,17
Reproductibilité de la méthode sur la S-value mesurée		0,31	0,31	0,30	0,29	0,27

Tableau 5 : Bases RVR + fluxant renouvelable

Produit (point d'écoulement)		Composition massique des mélanges				
RVR 2 (non mesurable)		90	80	70	60	35
EMAG 0 (-12°C)		10	20	30	40	65
Caractéristique	Unité	Analyse				
Viscosité à 50°C mesurée	mm ² /s	1361	347,5	124,2	54,43	13,08
V50 calculée		1982	565,2	198,0	82,15	15,90
écart en % vs mesure		-46	-63	-59	-51	-22
Reproductibilité (%)		7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Viscosité à 100°C mesurée	mm ² /s	80,13	36,61	19,52	11,62	4,391
V100 calculée		94,24	44,76	23,79	13,87	4,84
écart en % vs mesure		-18	-22	-22	-19	-10
Reproductibilité (%)		4	5	6	7	11
Masse volumique à 15°C mesurée	kg/m ³	984,4	971,6	959,5	947,5	919,6
CCAI	-	833	833	833	832	830
Point d'écoulement	°C	0	-18	-30	-33	-30
S-value mesurée	S	2,05	2,28	2,26	2,36	2,42
	Sa	0,62	0,61	0,61	0,61	0,62
	So	0,77	0,89	0,89	0,93	0,93
S-value calculée	S	1,94	1,83	1,72	1,61	1,35
	Sa	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
	So	0,74	0,69	0,65	0,61	0,50
Ecart entre S-value mesurée et calculée		0,11	0,45	0,54	0,75	1,07
Reproductibilité de la méthode sur la S-value mesurée		0,33	0,35	0,35	0,36	0,36

Tableau 6 : Bases contenant du RSV

Produit (point d'écoulement)		Composition massique des mélanges				
RSV (non mesurable)		411-469	80,0	80,0	70,0	70,0
EMAG 0 (-12°C)		410-321	20,0	0,0	30,0	0,0
GO (0°C)		411-393	0,0	20,0	0,0	30,0
UCOME (3°C)		411-241				30,0
Caractéristique	Unité	Analyse				
Viscosité à 50°C (mesurée)	mm ² /s	223,4	269,5	95,11	113,3	98,69

V50 calculée		297	276	123	112,3	127,1
écart en % vs mesure		-33	-2	-29	1	-29
Reproductibilité (%)		7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Viscosité à 100°C (mesurée)	mm²/s	28,29	30,28	16,69	17,37	16,96
V100 calculée		30,6	28,1	17,9	16	18,2
écart en % vs mesure		-8	7	-7	8	-7
Reproductibilité (%)		5	5	6	6	6
Masse volumique à 15°C	kg/m³	961,9	956,6	951,4	943,1	952,1
CCAI	-	829	821	829	818	829
Point d'écoulement	°C	-24	-3	-24	-9	-9
S-value mesurée	S	5,84	4,88	5,50	4,88	6,01
	Sa	0,87	0,86	0,88	0,85	0,85
	So	0,75	0,67	0,67	0,72	0,89
S-value calculée	S	5,75	5,64	5,50	5,25	5,43
	Sa	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
	So	0,69	0,68	0,65	0,63	0,65
Ecart entre S-value mesurée et calculée		0,09	-0,76	0,08	-0,37	0,58
Reproductibilité de la méthode sur la S-value mesurée		0,70	0,61	0,67	0,61	0,72

Tableau 7 : Bases contenant du RAT

Produit (point d'écoulement)		Composition massique des mélanges					
RAT (36°C)	411-338	80,0	80,0	70,0	70,0	70,0	70,0
EMAG 0 (-12°C)	410-321	20,0	0,0	30,0	0,0		
EMAG 1 (0°C)	410-308					30,0	
EMAG 2 (-6°C)	410-182						30,0
GO (0°C)	411-393	0,0	20,0	0,0	30,0		
Caractéristique	Unité	Analyse					
Viscosité à 50°C (mesurée)	mm²/s	50,09	57,1	29,44	33,34	28,17	29,55
V50 calculée		64,3	60,9	38,6	35,9	36,93	38,54
écart en % vs mesure		-28	-7	-31	-8	-31	-30
Viscosité à 100°C (mesurée)	mm²/s	9,535	9,814	6,937	7,066	6,759	6,925
V100 calculée		10,6	10	7,9	7,2	7,703	7,7886
écart en % vs mesure		-11	-2	-14	-2	-14	-12
Masse volumique à 15°C	kg/m³	936,6	931,3	929,4	921,6	930,2	929,3
CCAI	-						
Point d'écoulement	°C	36	33	33	30	33	33
Point d'écoulement calculé		33	33	31	31	32	31

Les tableaux 3 à 7 montrent des écarts entre les viscosités mesurées et calculées (à 50°C et 100°C) plus élevés pour les bases contenant de l'EMAG ou UCOME par rapport aux bases contenant du GO comme fluxant. Cet écart est en outre bien plus élevé pour les bases contenant un résidu viscoréduit que pour les bases contenant les autres résidus.

- 5 A noter que la reproductibilité de la mesure de viscosité est de 7,4% à 50°C. Les écarts en pourcentage entre les viscosités mesurées et calculées sont de cet ordre de grandeur pour les bases contenant le GO et au-delà pour les bases contenant de l'EMAG ou UCOME, et très au-delà pour les bases contenant un résidu viscoréduit par rapport aux bases contenant d'autres types de résidus.

- 10 De manière similaire pour la viscosité à 100°C, on observe que les écarts en pourcentage entre les viscosités mesurées et calculées sont inférieurs à la reproductibilité pour les bases contenant le GO, au-delà pour les bases contenant de l'EMAG ou UCOME, et très au-delà pour les bases contenant un résidu viscoréduit par rapport aux bases contenant d'autres types de résidus.

- 15 En ce qui concerne le point d'écoulement, on notera que le point d'écoulement d'un RVR n'est pas mesurable. Néanmoins, l'écart entre le point d'écoulement de la base et celui du fluxant contenu dans la base est plus élevé en valeur absolue pour les bases RVR avec EMAG que pour les bases RVR avec GO. Par ailleurs, on observe que cet écart augmente avec la teneur en fluxant, et est plus élevé pour les teneurs en EMAG de 30 à 40% m/m. Pour les bases contenant un RSV, on observe un comportement similaire, mais moins prononcé, avec un écart entre le point d'écoulement de la base et celui du fluxant contenu dans la base plus élevé en valeur absolue pour les bases RSV avec EMAG ou UCOME que pour les bases RSV avec GO.

- 20 La loi de mélange permet de prédire correctement les paramètres de S-value des bases RVR / GO. En revanche, la S-value mesurée des bases avec l'EMAG augmente avec le % d'EMAG ce qui ne devrait pas être le cas les EMAG étant des composés paraffiniques. La loi de mélange prédit d'ailleurs une diminution de la S-value. Ces écarts sont très largement supérieurs à la reproductibilité de la méthode et proviennent de l'aromaticité So de la matrice : les mesures montrent bien que le Sa est constant quel que soit le mélange (le Sa du RVR n'est pas modifié puisque les fluxants n'introduisent pas d'asphaltènes).

On observe un bon accord entre S-value et So mesurées et calculées pour les bases RVR / GO alors que pour les bases RVR / EMAG la S-value et l'aromaticité So augmentent alors que la loi de mélange prédit une diminution.

- 30 Les exemples des tableaux 4 et 5 avec résidu viscoréduit montrent ainsi que l'écart entre la S-value mesurée et calculée est inférieur à la reproductibilité pour les mélanges avec GO et très supérieur pour les mélanges avec EMAG (excepté pour le mélange 90% RVR / 10% EMAG).

- 35 Les exemples du tableau 6 montrent que l'écart entre la S-value mesurée et calculée est inférieur à la reproductibilité pour tous les mélanges excepté le mélange 80% RSV / 20% GO. Cependant la S-value mesurée des mélanges avec GO est inférieure à la S-value calculée alors qu'une fois de plus la S-value mesurée des mélanges avec EMAG est supérieure à la S-value calculée.

Ces observations conduisent à attribuer à l'EMAG un effet booster sur la viscosité (diminution), le point d'écoulement (diminution) et la stabilité (augmentation) d'un mélange avec un résidu. Cet effet booster est en outre plus prononcé pour les bases contenant des résidus viscoréduits.

- 40 Le tableau 8 ci-dessous rassemble les propriétés de mélanges combustibles pouvant être utilisés comme combustibles marins. On observe un écart entre la viscosité mesurée et la viscosité calculée, la viscosité

mesurée étant très inférieure à la viscosité calculée, et ce d'autant plus pour les mélanges contenant un résidu viscoréduit.

Tableau 8 : Mélanges combustibles

Produit (point d'écoulement)	Composition massique des mélanges					
RVR 1 (non mesurable)	411-392	85,0	70,0	60,0		
RSV (non mesurable)					70,0	
RAT (36°C)						70,0
EMAG 0 (-12°C)	410-321	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0
GO (0°C)	411-393	5,0	10,0	20,0	10,0	10,0
UCOME (3°C)	410-241					
Analyse	Unité					
Viscosité à 50°C (mesurée)	mm²/s	428,3	98,92	48,05	98,16	30,53
V50 calculée		675,1	149,0	65,0	119	37,7
écart en % vs mesure		-58	-51	-35	-21	-23
Reproductibilité (%)		7,4	7,4	7,4	7,4	-
Viscosité à 100°C (mesurée)	mm²/s	39,91	16,18	10,07	16,33	6,948
V100 calculée		48,1	19,3	11,5	17,2	7,7
écart en % vs mesure		-21	-19	-14	-5	-11
Reproductibilité (%)		5	6	7	6	-
Masse volumique à 15°C	kg/m³	974,8	955,6	941,6	948	926,7
CCAI	-	835	832	828	825	
Point d'écoulement	°C	-12	-21	-15	-18	30
S-value mesurée	S	1,70	1,73	1,62	5,78	
	Sa	0,56	0,55	0,55	0,85	
	So	0,75	0,78	0,73	0,86	
S-value calculée	S	1,53	1,40	1,30	4,73	
	Sa	0,56	0,56	0,56	0,88	
	So	0,67	0,62	0,57	0,57	
Ecart entre S-value mesurée et calculée		0,17	0,23	0,32	1,05	

5 Exemple comparatif 1 : mélange d'un résidu sous vide et d'une huile végétale hydrogénée

Un mélange comprenant 70%m d'un résidu sous vide et 30%m d'une huile végétale hydrogénée.

Les viscosités mesurées et calculées du mélange sont présentées dans le tableau 9. On observe que l'ajout d'huiles végétales hydrogénées à un résidu n'a pas l'effet booster observé avec l'ajout d'un EMAG.

Tableau 9

Analyse	Unité	
Viscosité à 50°C (mesurée)	mm²/s	71,15
V50 calculée		74,69

écart en % vs mesure		-5%
----------------------	--	-----

Exemple comparatif 2 : mélange d'un résidu d'huile de schiste et d'un biodiesel

Les tableaux 7 et 8 du document US10899983B1 ont été reproduits et complétés avec les viscosités calculées selon l'invention et les écarts entre les mesures. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 10 et 11. La masse volumique, la teneur en soufre et le MCR ont été calculés afin de vérifier que les proportions utilisées pour les calculs de viscosité étaient correctes.

Concernant le mélange « 35% LCO, 60% VRFO3 », les calculs ont été effectués avec 65% de VRFO3, ce qui est cohérent avec la masse volumique, la teneur en soufre et le MCR calculés.

Les viscosités calculées et les écarts entre les viscosités calculées et mesurées montrent que l'effet booster n'est pas observé avec un biodiesel lorsque le résidu est un résidu issu d'huile de schiste.

Tableau 10 : tableau 7 de US10899983B1 complété

	ISO8217 RMD80 Spec	55% LCO, 45% VRFO1, VLSFO, high ratio	35% LCO, 60% [65%] VRFO3, VLSFO, low ratio	35% Gas Oil, 65% VRFO2, ECA, low ratio	75% Gas Oil, 25% VRFO5, ECA, high ratio
Masse volumique à 15°C (kg/m ³)	<990	901,8	936,9	877,1	870,3
Masse volumique calculée		901,5	936,7	877	869,5
Viscosité ciné. à 50°C (cSt)	<80	28	202	112	11,6
Viscosité ciné. à 50°C calculée		27	197	111	11,5
écart en % vs mesure		2,2%	2,5%	1,2%	0,8%
Teneur en soufre (%m)	<0.50	0,4808	0,4950	0,0403	0,0593
Teneur en soufre calculée		0,47	0,495	0	0,059
CCAI	<860	798	805	752	784
BMCI	-	42	54	25	31
TE	-	6	4	0	0
N-Heptane Insolubles (%m)	-	0,15	0,16	0,15	0,02
MCR (%m)	<14	0,18	4,58	0,34	0,74
MCR calculé		0,21	4,55	0,33	0,71
Point d'écoulement (°C)	<30	21	24	29	14

Tableau 11 : tableau 8 de US10899983B1 complété

	ISO8217 RMD80 Spec	25% Biodiesel, 75% VRFO5, ECA, low ratio	50% Biodiesel, 50% VRFO1, ECA, high ratio	30% Biodiesel, 70% VRFO3, VLSFO, low ratio	70% Biodiesel, 30% VRFO3, VLSFO, low ratio
Masse volumique à 15°C (kg/m3)	<990	907,0	880,9	926,9	0,8999
Masse volumique calculée		906,7	880,8	926	898,8
Viscosité ciné. à 50°C (cSt)	<80	366	33,0	298	13,8
Viscosité ciné. à 50°C calculée		362	32,62	295	13,6
écart en % vs mesure		1,1%	1,2%	1,0%	1,4%
Teneur en soufre (%m)	<0.50	0,0592	0,0148	0,2269	0,1004
Teneur en soufre calculée		0,0586	0,0148	0,2220	0,0955
CCAI	<860	768	774	790	810
BMCI	-	46	50	59	71
TE	-	0	0	0	0
N-Heptane Insolubles (%m)	-	0,05	0,11	0,14	0,06
MCR (%m)	<14	2,14	0,11	4,93	2,18
MCR calculé		2,12	0,11	4,82	2,07
Point d'écoulement (°C)	<30	29	27	28	15

Revendications

1. Utilisation d'esters alkyliques d'acides gras pour améliorer la viscosité d'un composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures et obtenir une base pour combustible marin, dans laquelle on mélange
 - (i) 10 à 70% m/m d'un premier composant constitué d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable avec
 - (ii) 90% à 30% m/m d'un deuxième composant constitué d'au moins un résidu d'hydrocarbures issu d'un pétrole brut choisi parmi un résidu atmosphérique, un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction, et le mélange obtenu forme une base pour combustible marin qui présente une viscosité cinématique à 50°C inférieure de 15 à 75% à une viscosité cinématique calculée selon la formule :

$$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4),$$
 où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule :

$$VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8)) \quad (5),$$
 où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le mélange obtenu présente une viscosité cinématique à 100°C de 5 à 30% plus faible que la viscosité calculée.
3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'au moins un résidu d'hydrocarbures est choisi parmi un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction.
4. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'au moins un résidu d'hydrocarbures est un résidu de viscoréduction.
5. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, pour obtenir un mélange présentant une S-value mesurée selon la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018) supérieure à une S-value calculée $S_{mélange}$, définie comme étant égale à :

$$S_{mélange} = \frac{So_{mélange}}{1 - Sa_{mélange}} \quad (3),$$
 avec,

$$So_{mélange} = \sum x_i \times So_i \quad (1)$$
 ou
$$So_{mélange} = \frac{\sum x_i \times (100 - ASP_i) \times So_i}{\sum x_i \times (100 - ASP_i)} \quad (1bis),$$

$$Sa_{mélange} = \frac{\sum x_i \times ASP_i \times Sa_i}{\sum x_i \times ASP_i} \quad (2)$$
 où :
 - les paramètres So et Sa sont tels que définis dans la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018), et
 - x_i est la fraction massique du composant i,
 - ASP_i est la teneur en asphaltènes (%m) du composant i,
 - So_i est le pouvoir solvant du composant i,
 - Sa_i est la peptisabilité du composant i,
 - et le pouvoir solvant du premier composant est estimé à partir d'une corrélation exprimant le pouvoir solvant So dudit premier composant en fonction de la viscosité cinématique à 50°C, la viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C dudit premier composant.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le premier composant comprend des esters méthyliques, des esters éthyliques, des esters propyliques et leurs mélanges.
- 5 7. Base pour combustible marin comprenant :
- (i) 10 à 70 m/m d'un premier composant constitué d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable,
- (ii) 90 à 30% m/m d'un deuxième composant constitué d'au moins un résidu d'hydrocarbures issu d'un pétrole brut choisi parmi un résidu atmosphérique, un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction,
- 10 ladite base présentant une viscosité cinématique à 50°C inférieure de 15 à 75% à une viscosité cinématique calculée selon la formule :
- $$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4)$$
- 15 où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule :
- $$VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8)) \quad (5),$$
- où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.
- 20 8. Base selon l'une quelconque la revendication 7, présentant une viscosité cinématique à 100°C de 5 à 30% plus faible que la viscosité calculée.
9. Base selon l'une quelconque la revendication 7, dans laquelle l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant est choisi parmi un résidu sous vide et un résidu de viscoréduction.
- 25 10. Base selon l'une quelconque la revendication 7, dans laquelle l'au moins un résidu d'hydrocarbures du deuxième composant est un résidu de viscoréduction.
- 30 11. Base selon la revendication 9 ou 10 présentant une S-value mesurée selon la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018) supérieure à une S-value calculée $S_{mélange}$, définie comme étant égale à :
- $$S_{mélange} = \frac{So_{mélange}}{1 - Sa_{mélange}} \quad (\text{équation 3}),$$
- avec,
- 35 $So_{mélange} = \sum x_i \times So_i \quad (\text{équation 1})$
- ou $So_{mélange} = \frac{\sum x_i \times (100 - ASP_i) \times So_i}{\sum x_i \times (100 - ASP_i)} \quad (\text{équation 1bis}),$
- $$Sa_{mélange} = \frac{\sum x_i \times ASP_i \times Sa_i}{\sum x_i \times ASP_i} \quad (\text{équation 2})$$
- où :
- les paramètres So et Sa sont tels que définis dans la norme ASTM D7157-18 (Révision 2018), et
- 40 x_i est la fraction massique du composant i,
- ASP_i est la teneur en asphaltènes (%m/m) du composant i,
- So_i est le pouvoir solvant du composant i,

Sa_i est la peptisabilité du composant i,
 et le pouvoir solvant du premier composant est estimé à partir d'une corrélation exprimant le
 pouvoir solvant So dudit premier composant en fonction de la viscosité cinématique à 50°C, la
 viscosité cinématique à 100°C et la masse volumique à 15°C dudit premier composant.

5

12. Base selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans laquelle le composant d'esters
 alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable comprend des esters méthyliques, des esters
 éthyliques, des esters propyliques et leurs mélanges.

10

13. Combustible marin comprenant une base selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, et
 optionnellement au moins un fluxant d'origine pétrolière.

15

14. Procédé d'amélioration de la viscosité d'un composant d'au moins un résidu d'hydrocarbures
 pour la préparation d'une base pour combustible marin comprenant le mélange de (i) 10 à 70%
 m/m d'un premier composant constitué d'esters alkyliques d'acides gras d'origine renouvelable
 avec (ii) 90% à 30% m/m d'un deuxième composant constitué d'au moins un résidu
 d'hydrocarbures issu d'un pétrole brut choisi parmi un résidu atmosphérique, un résidu sous vide
 et un résidu de viscoréduction, et l'obtention d'un mélange formant une base pour combustible
 marin qui présente une viscosité cinématique à 50°C inférieure de 15 à 75% à une viscosité
 cinématique calculée selon la formule :

20

$$\vartheta = \exp \left(\exp \left(\frac{VB_{mélange} - 23,097}{33,469} \right) \right) - 0,8 \quad (4),$$

où $VB_{mélange}$ est la moyenne pondérée des indices de viscosité du premier composant et du
 deuxième composant, ces indices de viscosité étant calculés au moyen de la formule :

25

$$VB_i = 23,097 + 33,469 \times \ln(\ln(v_i + 0,8)) \quad (5),$$

où v_i est la viscosité cinématique du composant i exprimée en stokes.