

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 270 719
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **86402784.2**(51) Int. Cl.4: **C10L 10/00 , C10L 9/10**(22) Date de dépôt: **12.12.86**

(43) Date de publication de la demande:
15.06.88 Bulletin 88/24

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES GB GR IT LI NL

(71) Demandeur: **TECHNIQUE FRANCAISE DE
DETARTRAGE dite T.F.D., Société Anonyme**
118, Avenue du Docteur David Rosenfeld
F-93230 Romainville(FR)

(72) Inventeur: **Rosenbluth, Germain**
44,rue Emile Lepeu
F-75011 PARIS(FR)

(74) Mandataire: **Tony-Durand, Serge**
Cabinet Tony-Durand 77, rue Boissière ,
F-75116 Paris(FR)

(54) **Procédé de réduction des imbrûlés de combustion et agent pour sa mise en oeuvre.**

(57) Selon le présent procédé, on projette, soit sur les combustibles solides avant leur combustion, soit dans les enceintes des générateurs durant la combustion des combustibles liquides ou solides, une composition, de forme pulvérulente ou liquide, constituée par une association à effet synergique de sels organiques hydrosolubles d'un métal alcalin, et d'un métal de la série des terres rares. Cette composition peut affecter une forme pulvérulente et comporter, en association à effet synergique, de 70 à 90 % en poids de carboxylates de potassium et de 10 à 30% en poids de carboxylates de cérium. Cependant cette composition peut affecter également une forme liquide et comporter en association à effet synergique, de 10 à 20% en poids de carboxylates de potassium et de 15 à 20% en poids de carboxylates de cérium, et 65 à 70% d'eau.

EP 0 270 719 A1

"Procédé de réduction des imbrûlés de combustion et agent pour sa mise en oeuvre"

La présente invention concerne un procédé destiné à réduire la quantité et à modifier la structure des dépôts imbrûlés qui se forment sur les surfaces des générateurs de chaleur.

L'invention concerne également les associations synergiques de produits utilisés à cet effet dans les générateurs de chaleur.

5 Les générateurs de chaleur concernés peuvent brûler des combustibles liquides tels que les dérivés du pétrole ou des combustibles solides tels que le charbon et/ou les déchets industriels tels que les liqueurs noires de papeteries ou les ordures ménagères par exemple.

Les générateurs de chaleur concernés peuvent être indifféremment ceux qui ont pour finalité la production d'air chaud, d'eau chaude, de vapeur saturée ou de vapeur surchauffée.

10 Dans de tels générateurs, les dépôts qui se forment généralement sur les surfaces d'échange en contact avec les fumées de la combustion sont composés d'éléments carbonés imbrûlés appelés généralement "suie", de cendres minérales incombustibles et de produits de la corrosion des surfaces tels que sulfates et sulfures principalement.

Tous ces dépôts, dont les divers composants cités coexistent généralement, contribuent à diminuer les
15 échanges thermiques et, par suite, le rendement des générateurs.

De plus, la dureté et l'adhérence de ces dépôts peuvent devenir très importantes et rendre difficiles, voire inefficaces, les ramonages et nettoyages habituels à la vapeur, à l'air comprimé ou mécaniques.

Aussi trouve-t-on sur le marché des produits ou des compositions de produits qui ont pour but soit la destruction de la suie (imbrûlés carbonés) mais qui ne diminuent ni la dureté ni l'adhérence des cendres
20 minérales fondues (oxydes métalliques généralement), soit la friabilisation des concrétions de cendres minérales mais qui ne diminuent pas ou peu les quantités de suie, soit encore à la fois la réduction de la suie et la friabilisation des cendres, comme certains chlorures par exemple mais qui ont le fâcheux inconvénient de contribuer aussi à la destruction progressive des surfaces métalliques et des revêtements réfractaires des générateurs de chaleur, ou encore comme certains nitrates qui ont l'inconvénient de
25 contribuer sensiblement à la pollution atmosphérique en donnant naissance à des composés de la forme NO_x dont les législations internationales tendent à limiter au maximum les teneurs dans les gaz résultant de la combustion.

Dans cette lutte contre les encrassements des générateurs et la pollution atmosphérique, il est également d'usage, en vue de diminuer les quantités résiduelles d'imbrûlés combustibles, de pulvériser des
30 sels alcalins et plus particulièrement des sels de baryum et/ou de potassium tels que nitrates, carbonates, sulfates et acétates. C'est ainsi que, par exemple, le brevet européen N° 0 007862 revendique l'utilisation d'une solution aqueuse d'un composé d'acétate de potassium et de nitrate de magnésium.

Il est également d'usage, dans le but d'élever les points de fusion des cendres minérales et d'améliorer légèrement la combustion des composés carbonés, d'utiliser des adjuvants à base de métaux de la classe
35 des terres rares.

Parmi les compositions les plus connues, on peut citer celles contenant certains sels de métaux faisant partie de la série des terres rares, tels les sels oléosolubles de cérium, par exemple revendiquées dans les brevets français 2.359.192 et 2.359.199 comme adjuvants de combustion.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement permettant d'obtenir un résultat plus
40 avantageux que celui obtenu avec les compositions actuellement utilisés.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on projette, soit sur les combustibles solides avant leur combustion, soit dans les enceintes des générateurs durant la combustion des combustibles liquides ou solides, une composition, de forme pulvérulente ou liquide, constituée par une association à effet synergique de sels organiques hydrosolubles d'un métal alcalin, et d'un métal de la série des terres rares.

45 Cependant la présente invention a également pour objet un agent réducteur d'imbrûlés pour la mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus.

Dans une forme particulière de composition, cet agent réducteur consiste en une composition pulvérulente comportant, en association à effet synergique, de 70 à 90% en poids de carboxylates de potassium et de 10 à 30% en poids de carboxylates de cérium.

50 Dans une autre forme de composition, cet agent réducteur consiste en une composition liquide comportant, en association à effet synergique, de 10 à 20% en poids de carboxylates de potassium et de 15 à 20% en poids de carboxylates de cérium, et 65 à 70% d'eau.

La conception du procédé selon l'invention découle d'une étude systématique de l'évolution des résidus carbonés et minéraux subsistant sur les surfaces des enceintes de combustion en fonction des divers adjuvants à introduire dans les combustibles ou à pulvériser dans la flamme et proposés dans le

commerce ou communément utilisés par l'homme de l'art. En effet en procédant à une telle étude le demandeur eut la surprise de constater qu'en associant judicieusement un sel de métal alcalin à un sel de métal de la série des terres rares, il se produisait un accroissement inattendu des effets propres à chacun des composés essayés séparément.

- 5 Les effets recherchés étant d'une part la diminution de la température d'oxydation des imbrûlés carbonés et, d'autre part, l'élévation des points de fusion des cendres incombustibles, effets qui ont généralement pour résultat la réduction des dépôts d'imbrûlés, les essais industriels effectués par le demandeur et complétés par des mesures en laboratoire ont permis de constater que non seulement les sels alcalins et les sels de terre rare agissent bien séparément selon ce qui en est généralement dit, mais
- 10 encore, et cela de manière tout-à-fait inattendue, que la conjonction simultanée de leurs activités respectives donne des résultats supérieurs à ceux obtenus dans les mêmes conditions à l'aide desdits sels utilisés séparément.

- On indique dans le tableau I ci-après, les moyennes des mesures obtenues, dans des conditions tout-à-fait reproductibles et constantes, sur les températures d'ignition des imbrûlés carbonés seuls et en
- 15 présence de sels de potassium et/ou des sels de cérium.

Constituants testés	température d'ignition en °C	baisse en %
IMBRULES CARBONES SEULS (I.C.)	500	-
I.C. + 250 ppm sel de POTASSIUM	320	36
I.C. + 250 ppm sel de CERIUM	400	20
I.C. + 125 ppm POTASSIUM + ppm CERIUM	275	45

TABLEAU I

- Il est manifeste que l'association POTASSIUM + CERIUM utilisée au dosage total identique de 250 ppm entraîne une très sensible diminution de la température d'ignition par rapport aux résultats obtenus à l'aide du POTASSIUM seul ou du CERIUM seul.

- On indique également dans le tableau II ci-après les moyennes des mesures obtenues dans des conditions constantes d'expérimentation, sur les points de fusion apparents des cendres minérales seules et en présence des sels de potassium et/ou des sels de cérium.

5	Combustible (cendres)	Point de fusion apparent en °C
10	FIOUL SEUL	540
15	FIOUL + 250 ppm POTASSIUM	545
20	FIOUL + 250 ppm CERIUM	825
	FIOUL + 125 ppm POTASSIUM/CERIUM 1:1	895

TABLEAU II

Les résultats consignés dans le tableau II font apparaître de manière surprenante que l'association d'un métal alcalin, tel le potassium, par exemple, et d'un métal de la famille des terres rares, tel le cérium, par exemple, manifeste une activité sur l'augmentation du point de fusion apparent des cendres minérales très nettement supérieure à celle, pratiquement nulle, du potassium seul et à celle, déjà très importante, du cérium seul.

Le procédé de traitement selon l'invention prévoit donc l'association de composés du potassium et de composés du cérium en vue de réduire les dépôts imbrûlés et de structurer les dépôts imbrûlables sur les surfaces des enceintes de combustion.

Une autre particularité du présent procédé consiste à associer entre eux des sels de potassium et de cérium solubles dans l'eau et obtenus à partir d'acides carboxyliques à bas poids moléculaires de formule élémentaire : $C_xO_yH_z$ dans laquelle la valeur de x est un nombre entier pair ou impair, compris entre 1 et 3 inclus.

En effet, les sels d'acides carboxyliques inférieurs de potassium et de cérium tels que le formiate de potassium, le formiate de cerium, l'acétate de potassium et l'acétate de cérium présentent l'avantage de pouvoir être mélangés entre eux sous leurs formes pulvérulentes ou sous forme de solutions aqueuses permettant de faire varier les proportions de métal alcalin et de métal de la série des terres rares dans des rapports choisis de préférence en fonction de l'activité optimale des mélanges vis-à-vis de la réduction des imbrûlés carbonés et de la friabilisation des cendres minérales constituant les résidus de la combustion incomplète des combustibles liquides ou solides.

De plus, l'utilisation de sels de la série inférieure des acides carboxyliques présente l'avantage de ne provoquer, par décomposition à la chaleur, que la formation de composés gazeux tels que CO_2 , O_2 , H_2 et H_2O ne présentant pas de risques notables de pollution atmosphérique ni, en particulier, les inconvénients de formation de composés du type NO_x .

Suivant les besoins, et grâce à leur forme cristallisée en poudre ou à leur possibilité de mise en solutions aqueuses, les sels d'acides carboxyliques inférieurs de potassium et de cérium peuvent être préalablement pulvérisés sur les combustibles solides ou directement dans la flamme de combustion des combustibles liquides ou solides.

Ces possibilités présentent de nombreux avantages selon la configuration des générateurs à protéger, la nature du combustible, la précision des réglages à effectuer.

Dans le cas, par exemple, d'alimentation au charbon de houille, de générateurs possédant des circuits de fumées relativement courts, on peut avoir intérêt à mélanger en association les produits selon l'invention sous leur forme pulvérulente au combustible avant son introduction dans le générateur. Dans ce cas, le mélange peut s'effectuer à l'aide d'une simple trémie d'alimentation déposant la composition pulvérulente sur le combustible avant son entrée en combustion.

Dans d'autres cas, et notamment dans des générateurs de grandes dimensions alimentés en combusti-

bles liquides, on pourra, selon les besoins, pulvériser les produits selon l'invention sous forme de solution aqueuse dans l'enceinte même de combustion, de telle sorte que, par sa plus faible concentration en métaux, la solution aqueuse, très finement pulvérisable à l'aide d'un système pneumatique, par exemple, s'évapore rapidement en entraînant la dessiccation des sels dissous et leur meilleure répartition dans toutes les parties parcourues par les fumées chaudes.

Les exemples ci-après, donnés à titre non limitatif, illustrent les avantages et l'originalité du procédé selon l'invention.

10 Exemple 1

Une composition pulvérulente selon l'invention est préparée en mélangeant intimement 85% d'acétate de potassium et 15% d'acétate de cérium. Le mélange en poudre ainsi obtenu est injecté par un moyen pneumatique quelconque dans la flamme d'un générateur de chaleur consommant 10 tonnes de fioul par jour et ce, en une seule injection de 1 000 grammes par jour durant 20 jours consécutivement.

A la fin de la période de traitement selon l'invention, on a constaté une diminution de près de 40% de la teneur en imbrûlés carbonés dans les dépôts qui avaient ainsi diminués en quantité et étaient devenus très friables et peu adhérents aux parois métalliques.

En particulier, à poids égaux, les échantillons prélevés occupaient des volumes pratiquement doubles, ce qui indiquait une densité apparente réduite de moitié, une plus grande facilité d'élimination par ramonage.

25 Exemple 2

Dans des conditions expérimentales identiques à celles indiquées dans l'exemple 1, on a pulvérisé une composition pulvérulente selon l'invention comprenant 70% d'acétate de potassium et 30% d'acétate de cérium. A la fin du traitement, la teneur en carbone des dépôts imbrûlés subsistants avait diminué de 35% et les dépôts minéraux des zones chaudes étaient devenus très nettement plus friables tout en demeurant relativement adhérents aux surfaces métalliques.

Exemple 3

Sur le même site et après une période de fonctionnement du générateur sans traitement, on a procédé, dans des conditions expérimentales pratiquement identiques à celles indiquées dans l'exemple 1, à la pulvérisation durant 18 jours d'un mélange en poudre selon l'invention composé de 90% d'acétate de potassium et de 10% d'acétate de cérium, et introduit à raison de 800 grammes par jour en deux injections par jour de traitement.

A la fin du traitement, les analyses des échantillons de dépôts prélevés dans les parties les moins chaudes montraient une diminution de plus de 55% des teneurs en carbone et, sur les dépôts prélevés dans les zones les plus chaudes, une diminution de 34% de la densité des cendres minérales, démontrant ainsi l'efficacité assez remarquable du procédé et des compositions selon l'invention.

45 Exemple 4

On a préparé une composition selon l'invention en dissolvant 9 kg d'acétate de potassium et 8,5 kg de formate de cérium dans 32,5 kg d'eau déminéralisée, afin d'éviter toute interférence des sels contenus dans une eau brute naturelle sur les résultats de l'expérience.

La préparation liquide selon l'invention fut pulvérisée à l'aide d'une pompe centrifuge et par l'intermédiaire d'un gicleur, dans la flamme d'un brûleur d'un générateur de vapeur consommant de 17 à 23 tonnes de fioul lourd par 24 heures, pour une moyenne de 18,7 tonnes par jour.

L'expérience a été poursuivie 28 jours consécutivement à raison de deux injections de 1 000 grammes chacune de la composition ci-dessus et par jour de traitement.

Les examens de laboratoire effectués sur les échantillons de dépôts prélevés aux mêmes endroits et dans les mêmes conditions qu'avant le traitement ont permis de constater une diminution de près de 61%

de la teneur en imbrûlés carbonés et la disparition presque complète des dépôts structurés dans les zones chaudes où ne subsistait plus qu'une très fine pellicule de poussières blanches, non adhérentes aux surfaces et d'une densité apparente de 25% de celle des échantillons antérieurement prélevés aux mêmes endroits.

5

Exemple 5

Dans la flamme d'un brûleur d'un générateur d'eau chaude surpressée et alimenté en fioul domestique, on a pulvérisé trois fois par jour 250 à 300 grammes d'une composition liquide selon l'invention obtenue en dissolvant 20% en poids d'acétate de potassium et 15% en poids d'acétate de cérium dans 65% en poids d'eau. Le traitement a été poursuivi durant 8 jours consécutifs.

Les prélèvements effectués à l'issue de l'essai dans des conditions analogues à ceux effectués préalablement, avant un nettoyage périodique du générateur, ont fait apparaître une diminution de plus de 42% de la teneur en carbone imbrûlé.

Les dépôts de cendres minérales subsistant dans les parties chaudes paraissaient n'avoir pas diminués en poids ni s'être accrus en volume. Cependant, l'opération de nettoyage de ce générateur s'est effectuée en trois heures à l'aide d'un simple aspirateur industriel au lieu d'une journée habituellement nécessaire après écouvillonnage, aspiration et lessivage neutralisant.

Si les exemples 1 à 5 non limitatifs ci-dessus font apparaître des efficacités légèrement supérieures pour les traitements à l'aide des compositions liquides selon l'invention par rapport aux compositions pulvérulentes selon l'invention également, cela tient aux conditions de pulvérisation que permet l'une des originalités de l'invention qui fait appel à des sels solubles dans l'eau de potassium et de cérium.

En effet, si les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être broyées assez finement pour être projetées sur les combustibles solides ou dans la flamme même des générateurs, elles conservent néanmoins une granulométrie irréductible qui retarde leur vitesse de décomposition thermique et limite quelque peu leur remarquable efficacité.

En revanche, la possibilité de présenter les compositions selon l'invention sous forme de solutions aqueuses, entraîne une pulvérisation de granulométrie parfaitement réglable jusqu'à la nébulisation, autorisant une décomposition thermique très rapide et une excellente répartition des sels déshydratés résultants et diffusés par les molécules de vapeur d'eau soumises à cette vaporisation instantanée.

Revendications

35

1.-Procédé destiné à réduire les dépôts d'imbrûlés subsistant dans les enceintes de combustion des générateurs de chaleur alimentés en combustibles solides ou liquides, caractérisé en ce que l'on projete, soit sur les combustibles solides avant leur combustion, soit dans les enceintes des générateurs durant la combustion des combustibles liquides ou solides, une composition, de forme pulvérulente ou liquide, constituée par une association à effet synergique de sels organiques hydrosolubles d'un métal alcalin, et d'un métal de la série des terres rares.

2.-Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalin est de préférence le potassium, cependant que le métal de la série des terres rares est, de préférence, le cérium.

3.-Procédé selon les revendications 2 caractérisé en ce que les sels organiques de potassium et de cérium sont des sels hydrosolubles d'acides carboxyliques à bas poids moléculaires répondant à la formule élémentaire ci-après :



dans laquelle x représente un nombre entier, pair ou impair, compris entre 1 et 3 inclus, alors que y et z représentent les valeurs nécessaires pour satisfaire les formules générales des trois premiers termes des acides carboxyliques comportant une fonction - COOH(-) tels que H - COOH, CH₃ - COOH et CH₃ - CH₂ - COOH -

4.-Agent réducteur d'imbrûlés pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en une composition pulvérulente comportant, en association à effet synergique, de 70 à 90 % en poids de carboxylates de potassium et de 10 à 30 % en poids de carboxylates de cérium.

5.-Agent réducteur d'imbrûlés pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en une composition liquide comportant, en association à effet synergique, de 10 à 20 % en poids de carboxylates de potassium et de 15 à 20 % en poids de carboxylates de cérium, et 65 à 70 % d'eau.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A,D	EP-A-0 007 862 (DRIVEX) * Revendications 1,9 *	1	C 10 L 10/00 C 10 L 9/10

A,D	FR-A-2 359 199 (GAMLEN NAINTRE) * Revendications 1-3,8 *	1	

A	US-A-2 014 686 (LUBOVITCH) * Revendications 1,3,4 *	1	

A	EP-A-0 134 146 (EXXON) * Revendication 1 *	1	

E	FR-A-2 585 360 (ROSENBLUTH) * Revendications 1-7 *	1-5	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 L
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-07-1987	Examineur MEERTENS J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	