

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 837 121 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.04.1998 Bulletin 1998/17

(51) Int Cl.⁶: **C10L 10/06, C10L 10/00,
C10L 5/44**

(21) Numéro de dépôt: **97402235.2**

(22) Date de dépôt: **25.09.1997**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV RO SI

• **Farjon, Thierry**
78570 Chanteloup les Vignes (FR)

(74) Mandataire: **Colas des Francs, Jean et al**
511 Route Départementale 113
78630 Morainvilliers (FR)

(30) Priorité: **10.10.1996 FR 9612365**

Remarques:

Revendications modifiées conformément à la règle
86 (2) CBE.

(71) Demandeur: **EUREXIM**
78540 Vernouillet (FR)

(72) Inventeurs:
• **Boinet, Olivier**
75014 Paris (FR)

(54) **Combustible solide de destruction de la suie et des goudrons, son procédé de fabrication et son utilisation**

(57) Agent combustible solide de destruction de la suie et notamment des dépôts goudronneux dans les conduits de fumée, ledit agent comprenant en mélange une matière combustible cellulosique solide particulière, un agent chimique et/ou catalytique destructeur de

suie et un liant.

La destruction de la suie et des dépôts goudronneux est obtenue par la combustion de l'agent combustible solide dans le foyer.

Utilisation de l'agent combustible sous forme de bûches.

EP 0 837 121 A1

Description

La présente invention concerne le ramonage chimique et/ou catalytique des appareils de combustion et des conduits de fumée. Elle concerne plus particulièrement un agent combustible solide de destruction chimique et/ou catalytique de la suie, son procédé de fabrication et son utilisation.

Par "suie", dans la présente description, on entend les dépôts de toute nature qui se forment dans les appareils de chauffage et plus particulièrement dans les conduits de fumée. Ces dépôts peuvent être de nature diverse, notamment des particules de matière carbonée, des cendres entraînées et surtout des goudrons. Ces derniers se déposent principalement dans la partie inférieure des conduits de fumée. La formation et le dépôt de ces matières sont particulièrement accentués dans le cas de la combustion de combustibles solides tels que le charbon et le bois, en particulier avec les foyers fermés ou "inserts".

L'accumulation de ces matières et notamment des goudrons dans les cheminées est dangereuse car ces matières sont inflammables et sont à l'origine des feux de cheminée. Elles sont aussi à l'origine du mauvais tirage des cheminées et appareils de combustion car elles rétrécissent la section des conduits. Un ramonage traditionnel avec un hérisson ne peut venir à bout des goudrons qui forment une croûte dure, collée aux parois du conduit de sorte que, même après un ramonage mécanique traditionnel, le risque de feu de cheminée persiste.

On trouve actuellement sur le marché des produits de ramonage dits "chimiques" ou "catalytiques". Certains de ces produits renferment du soufre destiné à décomposer les goudrons pour faciliter leur combustion avec tous les risques que cela comporte, notamment le risque d'un feu de cheminée, car il faut chauffer le conduit au maximum pour rendre le produit efficace, et le risque de détérioration des conduits par la soude caustique ou ses produits de décomposition.

La littérature scientifique et les brevets énumèrent de nombreux autres agents chimiques ou catalytiques destinés à empêcher la formation de dépôts dans les fours et les cheminées ou même à détruire ces dépôts une fois qu'ils ont été formés, mais ces agents sont le plus souvent d'un emploi peu pratique, notamment lorsqu'ils sont présentés sous forme liquide ou sous forme de poudre. Les agents liquides nécessitent des buses d'injection et leur emploi ne peut donc être envisagé avec les appareils de chauffage domestiques ; quant aux agents en poudre, leur emploi est délicat car il faut ajouter une poudre en dosage plus ou moins précis sur un feu plus ou moins soutenu, très difficile à mesurer et à maîtriser. En outre une grande partie de la poudre ou de ses produits de décomposition est entraînée dans l'atmosphère, ce qui représente une perte et des risques de pollution.

Le document FR-A-2 554 458 décrit un agent com-

bustible solide agissant de façon préventive ou curative sur les dépôts et la suie dans les générateurs de calories. Cet agent peut comprendre, entre autres, une matière combustible cellulosique particulaire, un agent actif préventif ou curatif pour la suie et les dépôts goudronneux et facultativement un liant. Les agglomérés obtenus, par exemple sous forme de briquettes, de bûchettes ou de granulés sont introduits dans un foyer actif, à raison d'environ un kilogramme par tonne de combustible, l'aggloméré renfermant lui-même quelques grammes ou dizaines de grammes d'agent anti-suie par kilogramme d'aggloméré.

L'emploi de cire de paraffine comme liant pour des matières cellulosiques dans la fabrication d'allume-feux et de bûches artificielles est connu des documents US-A-4 147 518 et US-A-3 297 419 respectivement. Ce dernier document prévoit d'incorporer aux bûches artificielles des additifs organométalliques, en proportion inférieure à 0,1 % et dont l'effet est d'améliorer la combustion terminale des bûches, ou des nitrates à raison de 5 % en poids pour simuler les craquements produits par une bûche en bois réelle. Il n'y a aucune suggestion d'un effet sur le ramonage des cheminées.

Le document US-A-3 637 355 décrit aussi des bûches artificielles à base de sciure de bois et de cire de paraffine. Ces bûches renferment des colorants de flamme, y compris des sels de métaux en proportion minime, de l'ordre de 1 à 2 % dans l'exemple. Rien n'est indiqué concernant un possible effet de ramonage des cheminées.

Les inconvénients précités des agents de ramonage connus sont réduits ou supprimés par l'emploi de l'agent solide de destruction des suies, ou agent de ramonage, de l'invention, et par le mode préféré de sa mise en oeuvre.

L'invention repose sur le concept nouveau de réaliser une masse solide combustible incorporant un agent de destruction de la suie et notamment des goudrons. La combustion de cette masse permet à l'agent de destruction de la suie de se volatiliser au fur et à mesure de la combustion et de venir au contact de la suie et des goudrons.

L'agent de ramonage de l'invention est donc constitué d'un agrégat solide renfermant, comme constituants essentiels :

- a) une matière combustible cellulosique solide particulaire,
- b) un agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie,
- et c) un liant.

De préférence les composants ci-dessus se trouvent en mélange sensiblement homogène, bien que l'on puisse envisager, par exemple, l'emploi de couches successives des éléments (a) et (b) liées par l'élément (c), ou encore un enrobage superficiel final du mélange par le seul composant (c) ou (a) ou le mélange (c + a),

par exemple pour accélérer l'inflammation. On peut aussi mettre la totalité du composant (b) au centre ou dans l'axe central de la composition.

L'agent de ramonage de l'invention présente plusieurs avantages par rapport aux agents de ramonage de la technique antérieure, et notamment les suivants :

- il est "autonome", c'est-à-dire qu'il n'est plus besoin de faire un feu séparé et d'y ajouter une bûche artificielle ou une poudre en dosage mal réglé ; il est donc beaucoup plus facile à utiliser par n'importe quel utilisateur en toute sécurité et fiabilité, particulièrement dans les cheminées fortement encrassées,
- il est également plus performant en ce sens que le dégagement du produit actif va se poursuivre de manière régulière tout au long de la combustion ce qui donne à ce produit actif un temps suffisant pour traiter les goudrons, la combustion de l'agent de ramonage amenant les goudrons à une température permettant de les traiter de manière efficace. Le ramonage est donc obtenu plus rapidement que par emploi des techniques chimiques et/ou catalytiques connues.

La matière combustible cellulosique solide particulière est de préférence constituée de particules de bois, par exemple sous forme de sciure, de farine, de copeaux, de fibres ou analogues. On peut néanmoins utiliser d'autres matières combustibles cellulosiques, par exemple des produits de broyage ou hachage de paille de céréales, des résidus broyés et séchés de certaines ordures ménagères (résidus végétaux) ou des résidus d'usines de pâte à papier. La dimension des particules est avantageusement comprise entre 0,1 et 10 mm pour la sciure et la farine de bois. D'autres matières sont plus longues (copeaux ou fibres) mais leur épaisseur est alors de préférence comprise entre 0,1 et 2 mm.

L'agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie et notamment de goudron peut être l'un quelconque des agents utilisables à cette fin et dont on peut trouver de nombreux exemples dans la littérature scientifique et les brevets. On mentionnera, sans que cette liste soit limitative, les sels d'ammonium tels que le chlorure, le nitrate, l'acétate ou le sulfate d'ammonium, les acétates et nitrates de potassium et/ou magnésium, les phosphates tels que les phosphates d'ammonium et les phosphates de métaux alcalins et alcalino-terreux, les carbonates, oxydes et hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, par exemple ceux de sodium, potassium, calcium et ammonium. Les composés de métaux polyvalents tels que le cuivre, le manganèse, le fer et le cérium peuvent avoir un effet catalytique et sont donc utiles dans l'invention, par exemple à raison de 0,1 à 2 % en poids. Ces divers composés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges. A titre d'exemples on peut citer :

- un mélange de nitrate de potassium et de sulfate

d'ammonium (1 : 10 à 10 : 1 en poids),

- un mélange de sulfate d'ammonium et de chlorure de magnésium (2 : 10 à 10 : 2 en poids),
- un mélange de phosphate dicalcique, de chlorure d'ammonium, de sulfate de fer et de nitrate de calcium,
- un mélange de phosphate d'ammonium, de sulfate d'ammonium et de nitrate de cuivre,
- un mélange d'acétate de potassium et de nitrate de magnésium.

Des résultats supérieurs ont été obtenus avec un mélange de P_2O_5 ou d'acide phosphorique et d'un sel d'ammonium, notamment un mélange de pentoxyde de phosphore et d'un sel d'ammonium à raison de 10-90 % en poids de l'un pour 90-10 % en poids de l'autre, par exemple un mélange de pentoxyde de phosphore et de sulfate d'ammonium (1 : 10 à 10 : 1 en poids) avec ou sans addition d'un composé de cuivre ou de manganèse.

Le mécanisme d'action de l'agent destructeur de suie et de goudrons [élément (b) de l'invention] dépend dans une certaine mesure de l'agent choisi, mais, quel que soit cet agent, son mécanisme d'action est encore mal connu. Ce qui est constaté c'est que ces agents facilitent la conversion des dépôts goudronneux en cendres pulvérulentes et peu adhérentes qui se détachent plus facilement. Les sels d'ammonium se vaporisent facilement et servent d'entraîneurs pour les autres composés minéraux présents. Ils ont toutefois aussi une action propre de désagrégation des dépôts.

On pense donc que le mécanisme est principalement chimique mais que les métaux ou composés de métaux éventuellement présents, tels que ceux du fer, du cuivre ou du manganèse, peuvent avoir une action catalytique.

Les explications précitées ne doivent pas être considérées comme limitant l'invention de quelque manière que ce soit.

Le liant est une matière quelconque capable de maintenir la cohésion du mélange des éléments (a) et (b). La préférence est donnée à une cire de paraffine solide à la température ordinaire. En effet la paraffine est une matière combustible par effet de mèche et qui, à l'état fondu, peut imprégner les éléments (a) et (b) et, après refroidissement, maintient une bonne cohésion entre ces éléments dans le solide obtenu. On préfère une paraffine qui fond au-delà de 40°C. On peut toutefois également utiliser une colle naturelle, artificielle ou synthétique, et par exemple une colle vinylique, une résine thermoplastique, une matière amyliacée, de l'acide stéarique.

Les proportions relatives des éléments (a, b et c) peuvent varier largement en fonction notamment de la nature propre de chacun des éléments de la composition, de leur porosité, de leur combustibilité et, pour l'agent de destruction de la suie, de son efficacité.

Dans la plupart des cas, les proportions pondérales

relatives seront de 20 à 80 % de (a), 10 à 40 % de (b) et 10 à 70 % de (c) pour 100 parties du mélange (a + b + c). Des matières additionnelles peuvent toutefois être présentes, soit comme diluants, par exemple de la silice et des silicates, soit comme additifs de combustion, soit comme agents modifiant l'esthétique, par exemple un colorant ou un pigment, soit à toute autre fin. Leur proportion pondérale ne dépassera pas la moitié de la proportion de (a + b + c) et restera de préférence inférieure à 10 % et, mieux, inférieure à 5 % de cette proportion.

On préfère toutefois les proportions suivantes :

(a) : 25 à 45 % en poids

(b) : 15 à 30 % en poids

(c) : 40 à 65 % en poids, le tout ramené à 100 parties de (a + b + c).

L'agent combustible de destruction de la suie selon l'invention peut se présenter sous toute forme désirée soit régulière, par exemple cubes, cylindres, polygones quelconques, sphères, soit sous forme aléatoire. Dans le cas de foyers utilisant normalement le bois, on préfère une forme en bûche ou bûchette à la fois plus esthétique et plus pratique. Les dimensions de la bûche ou bûchette pourront être quelconques et seront de préférence approximativement celles des bûches de bois habituellement utilisées dans le foyer, correspondant le plus souvent à une longueur de 10 à 40 cm.

Le procédé de fabrication des agrégats de l'invention peut être du même type que celui utilisé classiquement dans la fabrication d'une bûche en sciure de bois et paraffine ou dans la fabrication d'une bûche simplement compressée, à la différence près que la matière combustible (a) est additionnée d'agent anti-suie (b) avant collage ou enrobage par l'agent (c) ou au cours de celui-ci. Le mélange obtenu (a + b + c) peut être moulé à la presse ou extrudé, ou encore coulé dans des moules. Si le liant est utilisé sous forme de solution ou dispersion dans un solvant, on élimine celui-ci par évaporation ou séchage. On préfère que les éléments de l'agrégat soient répartis de manière sensiblement homogène, bien que l'on puisse aussi disposer l'agent (b) au centre ou par couches successives.

L'agrégat, par exemple la bûche, obtenu peut ensuite, si désiré, être emballé dans une enveloppe en matière de préférence combustible qui facilitera l'inflammation, par exemple du papier, du carton ou du papier ou carton paraffiné ou traité pour faciliter son ignition.

Exemple

On mélange à la température de 80°C 400 parties en poids de sciure de bois sèche de granulométrie moyenne de 1 mm avec 200 parties en poids d'un mélange en parties égales en poids de sulfate d'ammonium et de pentoxyde de phosphore et 600 parties en poids de paraffine fondue. Après refroidissement partiel pour solidifier au moins en partie la paraffine, on extrude le

mélange et on découpe des morceaux d'extrudés d'une longueur d'environ 30 cm, le diamètre moyen étant d'environ 12 à 15 cm. Ces morceaux ont l'apparence de bûches. On emballe ces bûches dans des sacs en papier, ce qui n'est toutefois pas indispensable.

On place une bûche de ce type dans un foyer à bois, préalablement éteint et dont la cheminée nécessite un ramonage et on enflamme cette bûche. La bûche brûle avec flamme pendant environ 30 minutes à 2 heures selon sa taille, et dégage de la chaleur qui chauffe la cheminée et ramollit les dépôts, tandis que le produit actif commence à traiter la cheminée. Ensuite la bûche continue de se consumer doucement tout en dégageant une fumée lente qui peut durer, par exemple, de 2 à 6 heures. L'action du produit actif se poursuit et l'on peut constater ensuite que les dépôts dans la cheminée ont été fortement réduits, sinon supprimés, ou encore ont été rendus friables ce qui permet leur détachement aisé. Dans le cas de cheminées très sales, le traitement peut être renouvelé.

Ainsi en quelques heures on obtient un résultat égal ou supérieur à celui obtenu en 8 à 10 jours de traitement avec les poudres du commerce.

Il convient de noter qu'il n'est pas nécessaire de mettre la bûche dans un foyer déjà allumé et entretenu. Tout au contraire les meilleurs résultats sont obtenus en l'absence de tout autre combustible.

De bons résultats ont également été obtenus avec un mélange de sulfate d'ammonium et de chlorure de potassium (40/60 en poids) ainsi qu'avec un mélange d'acétate de potassium et de sulfate d'ammonium (30/70 en poids) avec ou sans addition de nitrate de cuivre.

Revendications

1. Agent combustible solide de destruction de la suie, et notamment des dépôts goudronneux, constitué d'un agrégat solide renfermant, comme constituants essentiels :

- a) une matière combustible cellulosique solide particulaire,
- b) un agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie et notamment de dépôts goudronneux
- et c) un liant,

caractérisé en ce que les proportions relatives desdits constituants essentiels sont, en poids, de 20 à 80 % de a), de 10 à 40 % de b) et de 10 à 70 % de c) pour 100 parties de (a + b + c).

2. Agent selon la revendication 1, dans lequel les proportions relatives sont, en poids, de 25 à 45 % de a), de 15 à 30 % de b) et de 40 à 65 % de c) pour 100 parties de (a + b + c).

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, présent sous la forme de bûche d'une longueur préférée de 10 à 40 cm.
4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, présent sous la forme de bûche d'une taille correspondant à une durée de combustion autonome avec flamme de 30 minutes à 2 heures.
5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la matière combustible solide particulaire a) est constituée de particules de bois et le liant c) est de la cire de paraffine, une colle, une résine thermoplastique, une matière amylicée ou de l'acide stéarique.
6. Agent selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'agent b) renferme un sel d'ammonium.
7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'agent b) comprend du pentoxyde de phosphore ou de l'acide phosphorique et un sel d'ammonium.
8. Agent selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'agent b) est un mélange de pentoxyde de phosphore et d'un sel d'ammonium à raison de 10-90 % en poids de l'un pour 90-10 % en poids de l'autre.
9. Agent selon la revendication 8, dans lequel le sel d'ammonium est le sulfate d'ammonium.
10. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'agent b) renferme du phosphate d'ammonium.
11. Procédé de fabrication de l'agent de l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on mélange les composants a), b) et c) dans les proportions indiquées, de manière homogène ou hétérogène et en ce que le mélange résultant est mis en forme.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composant c) est de la cire de paraffine et en ce que le mélange est effectué avec la cire de paraffine fondue, ce mélange étant suivi d'un refroidissement au moins partiel, pour solidifier au moins partiellement la cire de paraffine, et de l'extrusion du mélange.
13. Utilisation d'un agent de destruction de la suie et notamment des dépôts goudronneux des appareils de combustion et des conduits de fumée d'un foyer, ladite utilisation comportant la mise en place dans le foyer, qui n'est pas déjà allumé et entretenu, d'un agent combustible solide constitué d'un agrégat solide renfermant, comme constituants essentiels,
- a) une matière combustible cellulosique solide particulaire,
- b) un agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie et notamment de dépôts goudronneux et c) un liant, et l'inflammation et la combustion dudit agent dans ledit foyer.
14. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle l'agent combustible solide qui renferme les constituants a), b) et c) est sous forme de bûche et constitue le seul matériau combustible présent dans le foyer, les proportions pondérales respectives des constituants étant de 20 à 80 % de a), de 10 à 40 % de b) et de 10 à 70 % de c) pour 100 parties de (a + b + c).
15. Utilisation selon la revendication 13 ou 14, dans laquelle le liant est de la cire de paraffine, une colle, une résine thermoplastique, une matière amylicée ou de l'acide stéarique.
16. Utilisation selon l'une des revendications 13 à 15, dans laquelle l'agent combustible solide est tel que défini dans la revendication 2.
17. Utilisation selon l'une des revendications 13 à 16, dans laquelle le constituant b) comprend du pentoxyde de phosphore ou de l'acide phosphorique et un sel d'ammonium.
18. Utilisation selon l'une des revendications 13 à 16, dans laquelle le constituant b) comprend du phosphate ou du sulfate d'ammonium.
19. Agent combustible solide de destruction de la suie, et notamment des dépôts goudronneux, sous la forme de bûche, comprenant un agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie, caractérisé en ce qu'il renferme, comme constituants essentiels :
- a) une matière combustible cellulosique particulaire constituée de particules de bois,
- b) un agent chimique et/ou catalytique destructeur de suie constitué de sulfate, de phosphate ou d'acétate d'ammonium, et
- c) un liant.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 2235

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.6)
D,A	FR 2 554 458 A (THIBONNET) * page 4, ligne 1 * ---	1-18	C10L10/06 C10L10/00 C10L5/44
D,A	US 4 147 518 A (DE HART ET AL.) * le document en entier * ---	5,12,15	
D,A	US 3 297 419 A (EYRE) * colonne 6 - colonne 7 * ---	1,3-5, 11-13,15	
D,A	US 3 637 355 A (BROCKBANK) * le document en entier * ---	1,3-5, 11,15	
A	GB 2 145 731 A (PHILIP SPENCER STOVES) * le document en entier * ---	1,7,8,17	
A	GB 1 001 772 A (BEJS VAESTERÅS) * revendication 9 * ---	1,5,7,8, 15,17	
A	US 4 481 010 A (MACKOWIAK ET AL.) * le document en entier * ---	1,5,7,8, 15,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C10L C11D
A	US 2 777 761 A (TARNOSKI) * le document en entier * ---	1,5,7,8, 15,17	
A	WO 82 04065 A (CLIMATIC) * le document en entier * ---	7,8,17	
A	US 4 428 310 A (KEKISH ET AL.) * le document en entier * ---	7,8,17	
A	US 5 284 636 A (GOFF ET AL.) * le document en entier * ---	7,8,17	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		23 décembre 1997	De La Morinerie, B
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	

EPO FORM 1503 03 82 (P/AC02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 2235

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.6)
A	DE 34 29 584 A (KISKUN MGTSZ) * le document en entier * -----	7-9,17	
A	US 5 034 114 A (KUKIN) * le document en entier * -----	7,8,10, 17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		23 décembre 1997	De La Morinerie, B
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	

EPO FORM 1503 03.82 (F04C02)