

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 810 341

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national :

00 07806

⑮ Int Cl⁷ : C 23 F 11/18, C 10 L 10/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 19.06.00.

㉑ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.12.01 Bulletin 01/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *GE ENERGY PRODUCTS FRANCE
SNC Société en nom collectif — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *MOLIERE MICHEL, ROCCA EMMA-
NUEL et STEINMETZ PIERRE.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *CASALONGA ET JOSSE.*

⑤④ UTILISATION DE COMPOSES DU NICKEL COMME INHIBITEURS DE LA CORROSION VANADIQUE ET
PROCEDE DE COMBUSTION METTANT EN OEUVRE DE TELS COMPOSES DU NICKEL.

⑤⑦ La présente invention concerne l'inhibition de la cor-
rosion vanadique de matériaux d'équipements thermiques
brûlant des combustibles liquides contaminés au vanadium
par utilisation de composés du nickel.

L'invention s'applique notamment à la combustion de
combustibles liquides dans des turbines à gaz.

FR 2 810 341 - A1



**Utilisation de composés du nickel comme inhibiteurs de la
corrosion vanadique et procédé de combustion mettant en oeuvre
de tels composés du nickel**

5

La présente invention concerne, de manière générale, l'inhibition de la corrosion vanadique de matériaux d'équipements thermiques brûlant des combustibles liquides contaminés au vanadium.

10 Il s'avère économiquement intéressant de pouvoir exploiter les extraits pétrolifères de qualité moyenne, tels que par exemple des produits diversement contaminés par des impuretés.

15 La présence de composés organiques du vanadium dans les combustibles liquides brûlés dans des équipements thermiques variés, tels que des chaudières, des moteurs diesel, des turbines à gaz, ... etc., est susceptible d'engendrer une corrosion à haute température des matériaux métalliques en contact avec les gaz de combustion. Cette corrosion dite vanadique peut être plus ou moins sévère selon le type de métal ou d'alliage de l'équipement thermique, le type même de cet équipement thermique, la gamme de température de service, la durée et
20 les conditions d'exploitation.

Cette corrosion est provoquée par la formation dans les gaz de combustion de dérivés vanadiques à bas point de fusion, tels que le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et les mélanges eutectiques de V_2O_5 - Na_2SO_4 , susceptibles d'induire, dans les conditions de température
25 prévalant à la surface des pièces métalliques concernées, des attaques électrochimiques se développant en milieu d'électrolyte fondu et en présence d'oxydants, notamment l'oxygène contenu dans les fumées et les ions sulfates formés à partir du soufre du combustible.

30 Le pouvoir corrosif de ces composés vanadiques peut être inhibé en "piégeant" chimiquement V_2O_5 au sein de composés réfractaires. On supprime ainsi le milieu corrosif d'électrolyte fondu. Les inhibiteurs classiques du vanadium sont représentés par les sels alcalino-terreux, tels que les sels de calcium, les sels de magnésium, ces derniers étant les plus couramment utilisés. Dans certaines conditions de température

et de dosage de l'inhibiteur, le vanadium forme avec celui-ci des orthovanadates alcalino-terreux réfractaires, du type $M_3V_2O_8$, où M représente un métal alcalino-terreux.

5 Le dosage de l'inhibiteur doit être suffisant pour à la fois permettre de piéger la totalité du vanadium présent dans le combustible et éviter la formation de vanadates de stoechiométries inférieures, tels que les pyrovanadates ou métavanadates, qui sont insuffisamment réfractaires pour assurer l'effet d'inhibition visé.

10 Les vanadates résultant de ce procédé d'inhibition produisent des cendres en suspension dans les gaz de combustion, dont une partie se dépose sur les parois des chambres de combustion et des composants de l'appareil de combustion situés en aval de celles-ci. Ceci provoque un encrassement progressif de l'appareil de combustion au fur et à mesure de son exploitation et entraîne une perte corrélative et progressive de ses performances énergétiques.

15 Aussi, afin d'assurer une exploitation adéquate des équipements traités avec ces inhibiteurs vanadiques, il est indispensable que ces dépôts puissent être éliminés le plus complètement possible, sans charger le bilan économique de l'exploitation. Ainsi, le coût de l'opération de nettoyage et la durée d'immobilisation de l'équipement doivent être minimaux.

20 Deux méthodes de nettoyage sont couramment utilisées, notamment dans le cas des turbines à gaz, le nettoyage à sec et le lavage à l'eau.

25 Le nettoyage à sec consiste à introduire dans l'équipement maintenu en marche un matériau légèrement abrasif, exempt de composés corrosifs et sans cendres.

30 Le lavage à l'eau est basé sur la mise en circulation à l'intérieur de l'appareil à l'arrêt, de l'eau chaude et exempte de sels corrosifs. L'eau chaude dissout les sulfates MSO_4 qui se forment lors de l'exploitation parallèlement aux vanadates insolubles.

La dissolution de la phase sulfatée entraîne la déstabilisation mécanique de toutes les phases solides insolubles qui lui sont associées dans le dépôt, en particulier les vanadates alcalino-terreux. L'eau de

lavage entraîne le dépôt sous forme partiellement dissoute et partiellement en suspension dans celle-ci.

5 Dans ce qui suit, le magnésium est pris comme exemple d'inhibiteur classique car, son sulfate étant très soluble, il est plus largement utilisé industriellement que le calcium, par exemple, dont le sulfate est peu soluble.

10 La formation de sulfate de magnésium, parallèlement à celle de l'orthovanadate, exige que pour "piéger" la totalité du vanadium, l'on apporte un fort excès de magnésium par rapport à la stoechiométrie de la réaction avec, en pratique, un rapport massique de magnésium au vanadium supérieur ou égal à 3.

Cet excès de consommation d'inhibiteur entraîne un surcoût direct de l'exploitation.

15 Par ailleurs, on observe un encrassement plus rapide de l'équipement de combustion, entraînant une dégradation accélérée des performances et la nécessité de décrassages plus fréquents, notamment à l'eau, pour assurer une exploitation adéquate.

20 Un autre inconvénient lié à l'utilisation des inhibiteurs classiques à base d'alcalino-terreux, et notamment de magnésium, concerne le "détarage" de l'équipement thermique utilisé. On entend par "détarage" le fait que la température de flamme des turbines à gaz soumises à un tel traitement d'inhibition doit être réduite par rapport à la valeur nominale du modèle de turbine à gaz considéré. La température de flamme est définie comme la température des gaz chauds à l'entrée du premier étage d'aubes mobiles de la turbine et constitue
25 l'un des paramètres conditionnant par essence les performances énergétiques de la turbine.

30 La raison de ce "détarage" tient au fait qu'à haute température, on observe une désulfatation du magnésium. Sachant que la vitesse de désulfatation, d'une part, et le taux de désulfatation à l'équilibre de la réaction, d'autre part, augmentent avec la température et que l'oxyde de magnésium, produit de la désulfatation, est par ailleurs insoluble dans l'eau, il advient qu'au-delà d'une certaine valeur de température de flamme et d'une certaine durée de marche continue, la proportion de

sulfate restant dans le dépôt devient insuffisante pour assurer l'élimination correcte du dépôt par lavage à l'eau.

Actuellement, la combustion dans des turbines à gaz de combustibles contaminés au vanadium et utilisant le magnésium comme inhibiteur, conduit à limiter la température de flamme aux environs de 1100°C, qui est par ailleurs la température de fusion de $Mg_3V_2O_8$.

La nécessité de limiter la température de flamme interdit, pour des raisons économiques, l'utilisation de turbines à gaz de technologie récente. Ces dernières ont des niveaux de température de flamme nominale supérieurs à 1100°C et disposent de rendements supérieurs. Mais leurs prix d'achat au kW électrique sont supérieurs à ceux des turbines dont la température de flamme est de l'ordre de 1100°C (machines dites de classes « E »), de sorte que leur fonctionnement à température de flamme réduite n'est pas économique.

Par ailleurs, lorsque la température de flamme est fixée au voisinage de cette valeur limite de 1100°C, plutôt qu'à un niveau plus faible, en vue précisément de maximiser les performances énergétiques de la turbine à gaz, la désulfatation plus rapide du magnésium exige des lavages plus fréquents, ce qui réduit la disponibilité de l'équipement.

Ainsi, aux vues des inconvénients observés avec les inhibiteurs classiques, il apparaît souhaitable de disposer d'inhibiteurs de la corrosion vanadique, utilisables notamment lors de la combustion de combustibles liquides contaminés au vanadium, conférant un encrassement réduit de l'équipement thermique utilisé et donc une meilleure disponibilité de celui-ci, notamment lorsqu'il s'agit de turbines à gaz.

Par ailleurs, il apparaît également souhaitable de pouvoir utiliser sans "détarage" préalable, ou avec un détarage minimal, les turbines de nouvelle technologie fonctionnant à haute température de flamme en vue de meilleurs rendements énergétiques.

D'un autre point de vue, il apparaît également souhaitable de rendre l'utilisation de combustibles contaminés au vanadium plus efficace et économiquement plus rentable.

Enfin, il apparaît particulièrement souhaitable de remédier aux inconvénients liés à l'utilisation des inhibiteurs classiques, notamment lors de la combustion de combustibles liquides contaminés au vanadium.

5 La demanderesse a maintenant trouvé qu'il était possible et particulièrement avantageux d'utiliser des composés à base de nickel pour inhiber la corrosion vanadique des matériaux métalliques, notamment d'équipements thermiques brûlant des combustibles liquides contaminés au vanadium, même à haute température.

10 Les matériaux métalliques dont la corrosion peut ainsi être inhibée sont de tout type et notamment des matériaux métalliques ferreux (non alliés, faiblement à fortement alliés, aciers inoxydables) ou des superalliages (à base de chrome et/ou de nickel et/ou de cobalt). Cette application à tout type de matériau métallique tient à la nature de
15 l'inhibition dans laquelle le vanadium, piégé par le nickel, est soustrait du milieu en tant qu'agent corrosif.

Par équipement thermique on entend tout type d'appareil de combustion tels que les moteurs diesel, les chaudières, les turbines à gaz, etc...

20 Selon une mise en œuvre préférentielle de l'invention, on protège de la corrosion vanadique les matériaux métalliques de turbines à gaz.

Ces inhibiteurs à base de nickel peuvent se substituer à ceux à base de métaux alcalino-terreux dans toute application où ces derniers sont utilisables, ceci quel que soit le type d'appareil de combustion et de combustible contenant du vanadium, tout en surmontant les
25 inconvénients liés à l'utilisation de ces inhibiteurs à base d'alcalino-terreux.

En effet, la demanderesse a établi que certains composés
30 chimiques du nickel se combinent avec le vanadium contenu dans les combustibles pour former, dans des conditions de température et de stoechiométrie appropriées, l'orthovanadate de nickel ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$). L'orthovanadate de nickel est un composé réfractaire et non corrosif,

susceptible d'inhiber la corrosion vanadique à haute température des matériaux métalliques.

5 Dans la gamme de température prévalant à la surface des matériaux d'équipements thermiques à protéger, le nickel, contrairement au magnésium, ne forme pas de sulfate, ce qui supprime la nécessité du surdosage d'inhibiteurs liée à la formation de ce sel.

10 La protection contre la corrosion vanadique offerte par ces inhibiteurs à base de nickel est très efficace du fait que l'orthovanadate de nickel est non seulement thermiquement stable, mais aussi chimiquement inerte dans la gamme de température qui prévaut à la surface des pièces de l'équipement à protéger, même en présence de sulfate de sodium.

15 Dans les mêmes conditions, une fraction notable du magnésium, lorsque celui-ci est utilisé comme inhibiteur, se combine avec le sulfate de sodium pour former des eutectiques $MgSO_4-Na_2SO_4$ à bas point de fusion, et donc potentiellement corrosifs. La protection contre la corrosion vanadique assurée par les inhibiteurs à base de nickel est donc supérieure à celle assurée par les inhibiteurs magnésiens, notamment en présence de sodium qui est susceptible d'être introduit
20 dans l'équipement thermique, soit via le circuit du combustible, soit via l'air de combustion.

L'utilisation de composés à base de nickel comme inhibiteurs, présente également l'avantage supplémentaire de réduire les particules de suie au sein de l'équipement thermique de par l'action du nickel
25 atomique dans les flammes d'hydrocarbures.

Ainsi, selon un premier aspect de l'invention, on utilise au moins un composé à base de nickel pour inhiber la corrosion vanadique de matériaux métalliques, et notamment de matériaux d'équipements thermiques, et plus particulièrement de superalliages de turbines à gaz
30 industrielles brûlant des combustibles liquides contaminés au vanadium.

Selon l'invention, le combustible peut être tout type de combustible liquide contaminé au vanadium, et notamment un combustible faiblement contaminé au vanadium, tel qu'un condensat de gaz ou un distillat lourd du pétrole, ou un combustible très fortement

contaminé au vanadium. Dans ces deux cas, l'utilisation du magnésium comme inhibiteur conduisait à un encrassement particulièrement important des pièces chaudes actives, néfaste au bon fonctionnement de la machine thermique.

5 La combustion selon l'invention peut s'effectuer à haute température, notamment supérieure à 1100°C, et plus particulièrement de l'ordre de 1300°C.

10 En effet, les températures de fusion et de décomposition de l'orthovanadate de nickel ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$) qui se forme sont respectivement 1310°C et environ 2000°C.

15 Ces caractéristiques confèrent à l'inhibiteur à base de nickel une plage d'application potentiellement plus vaste que celle des inhibiteurs à base de magnésium. Elles contribuent notamment à l'augmentation substantielle de la température de flamme des turbines à gaz brûlant des combustibles contaminés au vanadium, et rendent possible la combustion de tels combustibles dans des modèles de turbines à gaz de nouvelle technologie plus performantes.

20 Le rapport massique minimum de nickel au vanadium nécessaire à l'inhibition complète de la corrosion vanadique, est d'au moins 1,74. On préfère travailler dans une plage de 1,9 à 2, 5 pour ce rapport. D'une part, afin de ménager une marge de sécurité acceptable en application industrielle. D'autre part, un excès de nickel conduit à la formation d'oxyde de nickel réfractaire, non corrosif et légèrement abrasif, qui joue un rôle d'auto-nettoyant de l'équipement thermique favorable à la conservation des performances énergétiques dudit équipement. Un ajustement du rapport nickel au vanadium, permet de régler ce pouvoir auto-nettoyant de l'inhibiteur.

30 En outre, dans cette plage, on a constaté que la quantité de cendre formée par le composé à base de nickel, était au moins deux fois moins importante que la quantité de cendre formée par un composé à base de magnésium.

Ceci s'explique notamment par le caractère non-adhérent des particules de cendre à base de nickel dans les conditions de température et de vitesse prévalant au sein des gaz de combustion au voisinage des

pièces à protéger, et également par le caractère légèrement abrasif de ces particules, qui tendent à éroder tout dépôt naissant à la surface des pièces fixes et mobiles de l'équipement thermique.

5 Ainsi, la fréquence des opérations de nettoyage de l'équipement thermique se trouve fortement réduite et l'équipement est donc plus disponible.

10 Les modes d'injection de cet inhibiteur à base de nickel sont semblables à ceux des inhibiteurs classiques. Il peut être injecté sous forme d'un additif liposoluble en mélange directement avec le combustible liquide dans les cuves de stockage ou en ligne avant l'injection du combustible dans la chambre de combustion. Il peut être également mis en oeuvre sous forme d'additif hydrosoluble, émulsionné en ligne dans les combustibles liquides avant injection dans la chambre de combustion ou bien injecté séparément dans l'équipement thermique.

15 Suivant le mode d'adjonction du composé à base de nickel au combustible liquide, il peut se présenter sous forme liposoluble ou hydrosoluble, sous forme d'une émulsion ou micro-émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau, ou sous forme d'une suspension.

20 Lorsqu'il se présente sous forme liposoluble, le composé à base de nickel est choisi notamment parmi les organometalliques tels que les sulfonates, les carboxylates ou alcanates de nickel à chaîne hydrocarbonée variable comprenant entre 2 et 12 atomes de carbone, et de préférence 6 ou 7 atomes de carbone, dissous dans un solvant organique compatible avec le combustible liquide.

25 Lorsqu'il est mis en oeuvre sous une forme hydrosoluble, le composé à base de nickel est notamment constitué par une solution aqueuse d'un sel organique ou inorganique de nickel, tel qu'un nitrate, un sulfate, etc.

30 Lorsque le composé à base de nickel est mis en oeuvre sous forme d'une émulsion ou micro-émulsion eau-dans-huile, il s'agit alors d'une solution aqueuse d'au moins un sel organique ou inorganique de nickel, tel qu'un nitrate ou un sulfate, émulsionné dans un solvant compatible avec le combustible à traiter, au moyen d'un émulsifiant possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée, tel que par

exemple un nonylphénol polyéthoxylé de formule générique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$, et introduit en concentration appropriée. La stabilité de l'émulsion sur le long terme, indispensable pour les applications industrielles, peut être renforcée par l'ajout d'un

5 co-solvant tel que l'acide oléique introduit en faible proportion.

Lorsqu'il est mis en oeuvre sous forme d'une émulsion ou micro-émulsion huile-dans-eau, il s'agit d'une solution organique d'un sulfonate, d'un carboxylate ou d'un alcanolate de nickel émulsionné dans

10 une solution aqueuse au moyen d'un émulsifiant possédant une balance lipophile/hydrophile adaptée du même type que décrit plus haut et introduit en concentration appropriée. Un co-solvant peut également y être ajouté.

Lorsque le composé à base de nickel est mis en oeuvre sous forme de suspension, il s'agit d'un composé solide tel qu'un oxyde, un

15 oxyde partiellement hydraté, un hydroxyde ou une super-base de nickel, sous forme particulaire, en suspension dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique compatible avec le combustible à traiter.

On préfère souvent des composés du nickel sous forme liposoluble utilisés directement et aisément miscibles au combustible à

20 traiter .

La réactivité très importante du nickel vis-à-vis du vanadium permet, selon une mise en oeuvre particulière de l'invention, de l'utiliser en association, sous forme de mélange en toute proportion, à

25 un ou plusieurs autres métaux. Ainsi, on peut envisager une association à au moins un ou plusieurs métaux ayant d'autres fonctions inhibitrices de la corrosion, choisis notamment parmi le chrome, le silicium, l'aluminium et le magnésium. On peut également envisager l'association à au moins un ou plusieurs métaux ayant un rôle de catalyseur de combustion, choisis notamment parmi le fer et le manganèse.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le combustible

30 contaminé au vanadium contient également du nickel comme contaminant métallique notable.

L'utilisation d'inhibiteurs à base de nickel permet une combustion particulièrement économique de ces combustibles qui

contiennent du nickel de façon naturelle. En effet, la quantité de nickel inhibiteur à ajouter est égale au complément entre la concentration correspondant au rapport nickel au vanadium visé et la concentration naturelle en nickel dans le combustible. On peut citer à titre d'exemple

5 de ce type de combustibles, les pétroles bruts et résidus de distillation de certains pétroles, tels que les pétroles bruts de Chine et d'Indonésie, "Low Sulphur Waxy Residuals" du marché pétrolier sud-asiatique.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de combustion d'un combustible liquide contaminé au vanadium, qui, outre

10 les étapes classiques connues accompagnant la combustion, comprend une étape d'introduction dans l'équipement thermique, de façon séparée ou en mélange avec le combustible liquide contaminé, d'un additif à base de nickel.

L'apport de nickel se fait dans des proportions telles que le

15 rapport massique de nickel au vanadium contaminant est supérieur ou égal à 1,74 et de préférence compris entre 1,9 et 2,5.

Plus particulièrement, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ce procédé est appliqué à la combustion dans des turbines à gaz.

20 Le caractère réfractaire non-adhérent des particules de cendre à base de nickel, le faible taux d'encrassement des pièces des turbines qui en résulte et la suppression de la nécessité de former une fraction de cendre sulfatée soluble dans l'eau, permet d'augmenter substantiellement la température de flamme des turbines à gaz brûlant

25 des combustibles liquides contaminés au vanadium. Il en résulte la possibilité de mettre en oeuvre de façon avantageuse des turbines à gaz de technologies les plus récentes, plus performantes, dont les températures de flamme nominales sont supérieures à 1100°C et notamment de l'ordre de 1300°C.

30 Le composé à base de nickel peut se présenter sous les formes définies plus haut, qui dépendent notamment de son mode d'adjonction. Celle-ci s'effectue selon des méthodes classiques décrites précédemment.

Le combustible liquide peut être de tout type de combustible liquide contaminé au vanadium, et notamment ceux décrits précédemment.

5 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le procédé de combustion de combustibles liquides contaminés au vanadium comprend également une étape de lixiviation des cendres à base de nickel.

10 La lixiviation chimique des cendres au lieu du simple lavage à l'eau permet d'optimiser l'état de propreté des pièces chaudes de la turbine en fin de nettoyage et, par là, d'améliorer les performances énergétique de cette dernière durant le cycle d'exploitation suivant.

15 Conformément à ce mode de réalisation, on élimine les éventuels dépôts à base de nickel qui pourraient s'accumuler dans l'équipement thermique, et notamment la turbine, par exemple sur de longues périodes de fonctionnement sans arrêt, au moyen d'une solution à base d'acide organique réducteur. L'acide organique réducteur est de préférence l'acide formique ou l'acide oxalique. Il peut être utilisé à chaud et additionné d'un inhibiteur de la corrosion acide des aciers au carbone et des fontes, tels que la thio-urée additionnée éventuellement de benzotriazole ou de tolytrazole.

20 Afin d'illustrer l'invention, deux modes de réalisation sont décrits ci-après :

25

Premier mode de réalisation

30 Dans une turbine à gaz traditionnelle dite "de deuxième génération" ou de classe "E", on brûle un fuel lourd fortement contaminé au vanadium. Par turbine à gaz de classe "E", on entend une turbine à gaz qui présente une température de flamme nominale comprise entre 1100 et 1150° et une température de combustion dans le dard de la flamme comprise entre 2100 et 2200°C. Le fuel lourd utilisé

est un résidu de la distillation atmosphérique du pétrole qui contient entre 70 et 100 ppm de vanadium.

5 Selon l'invention, afin d'inhiber la corrosion vanadique, on ajoute au combustible liquide une solution aqueuse de nitrate de nickel émulsionnée à l'aide d'un tensio-actif exempt de métaux et à raison de 10% massique de nickel, dans un solvant organique constitué par un distillat moyen du pétrole de type kérosène, miscible au combustible pétrolier à brûler. L'émulsion de nitrate de nickel est injectée à l'aide d'une pompe doseuse dans la partie haute pression du circuit de 10 combustible liquide, et plus précisément en amont des filtres haute pression. La quantité d'émulsion de nitrate de nickel injectée est telle que le rapport nickel au vanadium est égal à 2.

15 On constate que l'utilisation du nickel comme inhibiteur selon l'invention appliquée à la combustion d'un fuel lourd fortement contaminé en vanadium dans une turbine à gaz de classe "E", réduit par un facteur 2,5 le taux de déposition de cendre par rapport à l'utilisation du magnésium comme inhibiteur. Ceci représente un gain de puissance électrique moyenne de l'ordre de 4% pour une consommation de 20 combustible égale. On peut chiffrer ce gain à environ 200 000 dollars (soit 1,4 MF en mai 2000) pour une production annuelle de 5 millions de dollars (soit 35 MF en mai 2000), ce qui représente un gain considérable.

25 La mise en œuvre d'une étape de lixiviation chimique des cendres à base de nickel optimise l'état de propreté des pièces chaudes de la turbine en fin de nettoyage et, par là, améliore les performances énergétique de cette dernière durant le cycle d'exploitation suivant.

30 Par ailleurs, l'équipement thermique est rendu plus disponible puisqu'on a une multiplication par 2,5 de la durée d'exploitation continue de la turbine entre deux opérations de lavage consécutif. On supprime ainsi une durée d'arrêt cumulée de 60 heures sur une période de 1000 heures, ce qui représente un gain de disponibilité de l'ordre de 6%.

Deuxième mode de réalisation

5 Dans une turbine à gaz dite "de troisième génération" ou de classe "F", on brûle un « condensat de gaz » très légèrement contaminé au vanadium. La turbine à gaz de classe "F" fait partie de ces turbines à gaz de nouvelle génération citées plus haut dans le texte et qui présentent une température de flamme d'environ 1300°C et une température de combustion dans le dard de la flamme comprise entre 2300 et 2400°C. Le combustible utilisé correspond à la fraction condensable à température et pression ambiantes de la production d'un puits de gaz naturel, après traitements éventuels de stabilisation (baisse de la pression de vapeur par distillation flash), et adoucissement (enlèvement de H₂S). Ces condensats de gaz peuvent contenir de façon typique entre 0,2 et 1,5 ppm de vanadium.

15 On utilise le même composé de nickel et le même mode d'introduction dans la turbine que dans le mode d'application précédent.

Il faut noter que les condensats de gaz contiennent fréquemment de faibles quantités de vanadium qui, soit dépassent la spécification permise (par exemple 0,5 ppm) pour une exploitation de la turbine sans avoir à utiliser d'inhibiteur de corrosion, soit si elles ne dépassent pas cette spécification permise, diminuent la durée de vie des pièces chaudes actives de la machine lorsqu'un inhibiteur n'est pas ajouté. Du fait que les inhibiteurs classiques, notamment à base de magnésium, forment des dépôts très durs, non éliminables par lavage, à haute température de flamme, qui est l'une des spécificités des turbines à gaz de classe "F", le fonctionnement d'une telle machine conduirait à un encrassement irréversible des aubages. Un tel encrassement nécessite un démontage de la machine pour un nettoyage manuel. De plus, l'orthovanadate de magnésium commence à fondre à 1100°C et la protection anti-corrosion serait alors remise en cause. Ces gros inconvénients sont supprimés lorsqu'on utilise selon l'invention un inhibiteur à base de nickel.

30 Un résultat analogue est obtenu si l'on utilise un distillat pétrolier lourd comme combustible. Ce type de combustible, faiblement

contaminé, contient également typiquement entre 0,2 et 1,5ppm de vanadium

REVENDICATIONS

1. Utilisation de composés à base de nickel pour inhiber la corrosion vanadique de matériaux métalliques.
- 5 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est appliquée à la combustion à haute température d'un combustible liquide contaminé au vanadium.
- 10 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport massique de nickel au vanadium contaminant est supérieur ou égal à 1,74, et de préférence compris entre 1,9 et 2,5.
- 15 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé à base de nickel se présente sous forme liposoluble ou hydrosoluble, sous forme d'une émulsion ou micro-émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau, ou sous forme d'une suspension aqueuse ou organique .
- 20 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé à base de nickel est associé, sous forme de mélange en toute proportion, à au moins un autre métal choisi de préférence parmi le chrome, le silicium, l'aluminium, le magnésium, le fer et le manganèse.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le combustible liquide est un combustible contenant du nickel comme contaminant métallique notable.
- 30 7. Procédé de combustion d'un combustible liquide contaminé au vanadium, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'introduction dans l'équipement thermique d'au moins un additif à base de nickel.
8. Procédé de combustion d'un combustible liquide contaminé au vanadium selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport massique de nickel au vanadium contaminant est supérieur ou égal à 1,74, et de préférence compris entre 1,9 et 2,5.
9. Procédé de combustion d'un combustible liquide contaminé au vanadium selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que

l'équipement thermique est une turbine à gaz ,et de préférence une turbine à gaz ayant une température de flamme supérieure à 1100°C.

- 5 10. Procédé de combustion d'un combustible liquide contaminé au vanadium selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de lixiviation des cendres à base de nickel par un acide organique réducteur ou l'un de ses sels.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 877 132 A (ESSO) 13 septembre 1961 (1961-09-13) * page 2, ligne 63 - ligne 93 * ---	1-5,7,8	C23F11/18 C10L10/04
X	FR 2 229 861 A (UNITED AIRCRAFT CORP) 13 décembre 1974 (1974-12-13) * le document en entier * ---	1,2,7	
X	FR 1 045 851 A (POWER JETS) 1 décembre 1953 (1953-12-01) * page 3, colonne 1 - page 4, colonne 1 * ---	1,2,4,6, 7	
X	GB 997 335 A (CONTINENTAL OIL COMP.) 7 juillet 1965 (1965-07-07) * page 2, ligne 11 - ligne 18 * ---	1,2,4,7	
X	EP 0 013 243 A (CALGON CORP) 9 juillet 1980 (1980-07-09) * page 3; revendications 1,6 * * page 12, ligne 3 - ligne 8 * ---	1,4,7	
A	FR 2 610 945 A (INTEVEP SA) 19 août 1988 (1988-08-19) * page 3; revendication 19 * ---	5,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C10L F02C F01D F02B
A	MOLIERE M ET AL: "EGT EXPERIENCE WITH GAS TURBINES BURNING ASH-FORMING FUELS" TECHNICAL REVIEW GEC ALSTHOM,FR,GEC ALSTHOM, PARIS, no. 11, 1993, pages 47-61, XP000369823 ISSN: 1148-2893 * le document en entier * ---	1-10	
A	US 5 938 855 A (BOWDEN JR JOSEPH H) 17 août 1999 (1999-08-17) * le document en entier * -----	10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 mars 2001		De La Morinerie, B	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			