

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 20695**

---

(54) Procédé de combustion pour four de traitement thermique, réduisant la formation d'oxydes d'azote.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). F 23 L 7/00; F 27 B 1/08.

(22) Date de dépôt..... 4 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 4 novembre 1980, n<sup>os</sup> 153935/80, 153936/80 et 153937/80.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

---

(71) Déposant : Société dite : NIPPON PETROLEUM REFINING COMPANY, LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Mitsuo Hashimoto, Yasuo Watanabe, Fumio Mama et Akinori Odan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de combustion dans un four de traitement thermique et plus précisément un procédé mis en oeuvre dans un tel four pour la réduction de la concentration des oxydes d'azote dans les gaz de combustion évacués par ce four.

On a déjà proposé divers procédés de réduction de la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  contenus dans les gaz de combustion évacués. Ces procédés se rattachent de façon générale soit à un procédé dans lequel les gaz évacués sont traités afin que la concentration des oxydes d'azote contenus soit réduite, soit à un procédé dans lequel la production elle-même de ces oxydes est supprimée par perfectionnement du dispositif de combustion. Le premier procédé se répartit lui-même en (a) un procédé ne mettant pas en oeuvre de catalyseur et (b) un procédé mettant en oeuvre un catalyseur, ce dernier procédé se répartissant lui-même en (c) un procédé destiné à améliorer les conditions de combustion elles-mêmes, par modification des types des brûleurs, par introduction d'oxygène, par recyclage des gaz d'échappement, etc., et (d) un procédé dans lequel des matières auxiliaires sont introduites au moment de la combustion. L'invention concerne un procédé perfectionné de combustion qui est un perfectionnement d'un procédé du type (d) précité dans lequel des matières auxiliaires sont introduites afin qu'elles réduisent la production des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ .

Un exemple du procédé du type (a) précité est le procédé décrit dans la demande de brevet japonais n° 35 908/75 dans lequel un composé de l'ammonium est mélangé à des gaz évacués à température élevée comprise entre 870 et 1090°C, en présence d'une quantité suffisante d'oxygène. Cependant, ce procédé présente des inconvénients car une quantité très importante d'ammoniac reste dans les gaz traités et évacués, et les gaz évacués, lorsqu'ils ont une faible température, doivent être chauffés. En ce qui concerne le procédé du type précité (b), on a proposé un très grand nombre de techniques mais aucune d'elles n'a donné

satisfaction en ce qui concerne la durabilité et la résistance à la chaleur des catalyseurs utilisés. Un système de type humide pose aussi un problème en ce qui concerne la durabilité d'une solution de catalyseur utilisée à cet effet. Le procédé du type précité (c) ne met pas en oeuvre une matière auxiliaire et il permet le cas échéant l'utilisation d'un appareil existant de combustion tel quel, mais l'effet de la réduction de la quantité des oxydes d'azote n'est pas considérée comme satisfaisant. En ce qui concerne le procédé du type précité (d), on connaît déjà un procédé dans lequel de l'eau et de l'alcool sont ajoutés, et un procédé dans lequel un combustible est mis en émulsion par addition d'un agent tensioactif. Cependant, on ne peut obtenir d'effets satisfaisants par ces procédés et, en particulier lors de l'utilisation d'un combustible émulsifié, la préparation et le stockage posent des problèmes gênants. On a aussi proposé l'addition de divers sels métalliques, comme décrit par exemple dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique n° 117 001/78, et l'addition de thiosulfate de sodium comme décrit dans la demande publiée de brevet japonais n° 35400/80, mais elle présente un inconvénient inévitable car les gaz d'échappement contiennent des métaux et du soufre.

L'invention concerne l'élimination des inconvénients précités, présentés par les procédés connus.

Elle concerne aussi un procédé de combustion très économique, destiné à être mis en oeuvre dans un four de traitement thermique et capable d'assurer la réduction efficace de la production des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ .

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de combustion pour four de traitement thermique dans lequel un combustible liquide et/ou gazeux parvient à un brûleur monté dans la partie inférieure du four et peut brûler afin qu'il chauffe une substance qui doit être portée à une température comprise entre 400 et 800°C ; selon l'invention, le système de combustion reçoit au moins un élément choisi dans le groupe qui comprend (a) un composé d'ammonium

et un composé phénolique, (b) de l'eau du fond d'un réservoir d'essence de craquage catalytique fluide ou de l'eau obtenue après lavage d'essence de craquage catalytique fluide et un composé de l'ammonium, et (c) un condensat de tête de  
5 craquage catalytique fluide.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation et en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

10 la figure 1 est une coupe transversale d'un four de traitement thermique destiné à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention ;

la figure 2 est une élévation du four de la figure 1 ; et

15 la figure 3 est une coupe des brûleurs du four des figures 1 et 2.

Des exemples de combustibles liquides pouvant être utilisés pour la mise en oeuvre de l'invention sont divers produits tirés du pétrole tels que les huiles lourdes, les huiles légères, le kérosène, le naphta, les huiles  
20 résiduelles de distillation atmosphérique, les huiles résiduelles de distillation sous vide et le brut, les hydrocarbures combustibles tels que les huiles liquéfiées et extraites du charbon, et les huiles contenant un charbon  
25 en poudre. D'autre part, des exemples de combustibles gazeux utiles selon l'invention sont les hydrocarbures gazeux tels que le méthane, l'éthane, le propane et le butane, l'oxyde de carbone et les mélanges contenant essentiellement ces substances. On peut aussi utiliser des gaz natu-  
30 rels ou des mélanges d'hydrocarbures gazeux constituant des effluents des raffineries de pétrole et des usines pétrochimiques.

Selon l'invention, les combustibles précités parviennent à un brûleur monté à la partie inférieure d'un  
35 four de traitement thermique et ils peuvent brûler ; le four de traitement thermique peut être de tout type par exemple de type à caisson, de type cellulaire, de type à

caisson vertical et de type cylindrique vertical, ayant à la partie inférieure ou sur une partie latérale un, deux ou plusieurs brûleurs.

Une tuyauterie de chauffage destinée à la circulation d'une substance à chauffer est placée sur la paroi latérale et/ou à une partie supérieure du four. Selon le procédé de combustion dans un four selon l'invention, une substance à chauffer est soumise à un chauffage à une température comprise entre 400 et 800°C, de préférence entre 500 et 700°C. Les températures inférieures ne sont pas utilisables en pratique et les températures plus élevées ne sont pas efficaces. Ainsi, dans une chaudière classique de chauffage d'eau à 1000°C environ ou plus, donnant de la vapeur à pression élevée, il est difficile d'obtenir une réduction remarquable de la consommation des oxydes d'azote par application du procédé de l'invention.

Au cours de la combustion dans les fours de traitement thermique tels que décrits précédemment, lorsque l'invention n'est pas mise en oeuvre, la quantité d'oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  produite est habituellement très élevée, par exemple de 80 à 300 ppm d'oxydes d'azote dans les gaz d'échappement, bien que la valeur varie avec la structure du four, les conditions de combustion et la nature du combustible. Cependant, si l'on utilise l'invention, la production des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  peut être efficacement réduite, et la concentration des oxydes d'azote dans les gaz d'échappement peut être diminuée.

Selon une caractéristique importante de l'invention, des ingrédients particuliers précités sont introduits dans le système de combustion et cette introduction est de préférence réalisée par mélange des ingrédients avec les combustibles indiqués précédemment, ou par introduction à proximité du ou des brûleurs indiqués. L'ingrédient qui doit être ajouté selon l'invention est l'ingrédient indiqué précédemment (a), (b) ou (c). L'ingrédient (a) est la combinaison d'un composé de l'ammonium et d'un composé phénolique. Le composé de l'ammonium, tel que considéré

dans le présent mémoire, désigne l'ammoniac ou un composé qui, par chauffage, dégage de l'ammoniac de façon relativement facile, des exemples de telles matières étant le carbonate, le formiate, l'acétate et l'oxalate d'ammonium qui sont de préférence utilisés sous forme d'une solution aqueuse. Au point de vue du coût et de la manipulation, l'ammoniac et l'ammoniaque sont les composés les plus avantageux. Le composé phénolique utilisé avec le composé de l'ammonium est un composé ayant un groupe hydroxyle phénolique, des exemples de telles matières étant le phénol, les crésols et les catéchols qui sont de préférence utilisés sous forme d'un mélange avec de l'eau, de manière que la manipulation soit facilitée. On peut utiliser un, deux ou plusieurs tels composés phénoliques. Dans le cas de l'utilisation d'une solution aqueuse du composé phénolique, elle peut être mélangée à une solution aqueuse du composé d'ammonium tel que décrit précédemment, ou on peut utiliser un mélange d'eau avec à la fois le composé de l'ammonium et le composé phénolique.

Dans le cas de l'utilisation d'une solution aqueuse d'un composé d'ammonium, la concentration du composé de l'ammonium ne présente pas des limitations particulières, mais elle est habituellement comprise entre 1 et 30 % et de préférence entre 3 et 15 % en poids alors que, lors de l'utilisation d'une solution aqueuse d'un composé phénolique, la concentration de ce composé est habituellement comprise entre 100 et 5000 ppm et de préférence entre 500 et 3000 ppm.

La quantité d'un composé de l'ammonium et d'un composé phénolique à introduire dans un four de traitement thermique dépend de la structure du four, de la nature du combustible et des conditions de combustion, mais la concentration des oxydes d'azote dans les gaz d'échappement au cours de la combustion, en l'absence de ces composés, peut être déterminée à l'avance ; pour chaque mole d'oxydes d'azote ainsi déterminée, on peut introduire le composé de l'ammonium en quantité qui n'est pas habituelle-

ment inférieure à 0,5 mole et qui est de préférence comprise entre 1 et 5 moles, et le composé phénolique en quantité qui n'est pas habituellement inférieure à 0,001 mole et qui est de préférence comprise entre 0,01 et 0,1 mole.

- 5 Les quantités trop faibles de ces deux composés réduisent moins efficacement la production des oxydes d'azote, alors que les quantités trop importantes présentent des inconvénients du fait de leur coût.

En ce qui concerne l'ingrédient (a) utilisé dans  
10 le cadre de l'invention, il est essentiel que le composé de l'ammonium et le composé phénolique soient introduits simultanément dans un four de traitement thermique. Comme l'indiquent les exemples comparatifs décrits dans la suite du présent mémoire, lors de l'utilisation de l'un ou l'autre  
15 composé seul, on ne peut pas obtenir véritablement une combustion dégageant une quantité suffisante réduite d'oxydes d'azote, avec une réduction efficace de la production de ces oxydes.

L'ingrédient (b) à ajouter selon l'invention est  
20 la combinaison d'eau du fond d'un réservoir d'essence de craquage catalytique fluide et d'eau obtenue après lavage d'essence de craquage catalytique fluide et d'un composé de l'ammonium. L'eau du fond d'un réservoir d'essence de craquage catalytique fluide utilisée selon l'invention est  
25 décrite en détail dans la suite du présent mémoire.

Le craquage catalytique fluide ou craquage catalytique en présence d'un fluide, repéré par les initiales CCF dans la suite du présent mémoire, est un procédé bien connu d'obtention de pétrole léger par traitement de pétrole  
30 lourd par craquage catalytique fluide à l'aide d'un catalyseur granulaire, et divers exposés de ces méthodes figurent par exemple dans les ouvrages "PETROLEUM HANDBOOK", de Skiyu Shunju Sha, (1977), p. 283 à 287 et "PETROLEUM PROCESSING HANDBOOK", McGraw-Hill, Inc., (1967), p. 3-2  
35 à 3-7.

On ne décrit pas la colonne ni le système réactionnel de craquage catalytique fluide, mais, quel que soit

le système réactionnel utilisé, un mélange produit par craquage est évacué par la partie supérieure de la colonne réactionnelle et transmis à une colonne de distillation et ainsi séparé en gaz léger, en distillat d'essence, en 5 distillat d'huile légère et en résidu. Le distillat d'essence est conservé dans un réservoir et est utilisé comme essence produite habituellement telle quelle et après retrait des fractions légères en  $C_4$  et moins, et lavage avec une base ou de l'eau. Dans certains cas en outre, cette 10 essence est mélangée à un distillat d'essence obtenu par un autre procédé, par exemple une essence de distillation directe, un réformat catalytique ou une essence de craquage thermique, et un agent stabilisant, un agent de coloration et d'autres additifs sont parfois incorporés. Ces 15 sences CCF sont conservées dans un réservoir. Lorsque celui-ci est utilisé et au cours du temps, il se forme souvent une couche d'eau à la partie inférieure ou fond. L'eau du fond de ce réservoir d'essence CCF, indiquée précédemment désigne cette couche d'eau retirée du fond du réservoir 20 contenant une essence CCF.

L'eau obtenue après lavage de l'essence CCF, comme indiqué précédemment, désigne l'eau récupérée après utilisation pour le lavage d'une essence CCF ou d'une solution 25 contenant une essence CCF. Habituellement, l'essence CCF est mise au contact d'eau et elle peut décanter afin qu'une couche supérieure d'essence lavée CCF et une couche inférieure d'eau utilisée se séparent.

L'eau ainsi séparée est utilisée selon l'invention. L'essence CCF peut être lavée par de l'eau contenant 30 de l'ammoniac. Dans ce cas, l'eau obtenue après lavage de l'essence CCF peut être utilisée sans addition d'autre ammoniac.

Le composé de l'ammonium de l'ingrédient (b) est le même que celui de l'ingrédient (a). Le composé de l'ammonium peut être introduit comme décrit pour l'introduction 35 d'eau de fond de réservoir d'essence CCF ou d'eau obtenue après lavage d'essence CCF, mais il est avantageux que le

composé de l'ammonium soit ajouté préalablement dans l'eau du fond du réservoir ou l'eau utilisée et soit introduit avec elle.

La quantité de composé de l'ammonium de l'ingrédient (b) à ajouter dépend de la structure du four de chauffage, de la nature du combustible et des conditions de combustion, mais la concentration des oxydes d'azote dans les gaz évacués au cours de la combustion peut être déterminée préalablement sans mise en oeuvre de l'invention et, pour chaque mole d'oxydes d'azote ainsi déterminée, on peut ajouter habituellement au moins 0,5 mole et de préférence 1 à 5 moles du composé d'ammonium. Dans le cas de l'introduction du composé d'ammonium par addition à l'avance à l'eau du fond de réservoir d'essence CCF ou à l'eau obtenue après lavage d'essence CCF, il est commode de régler la concentration du composé de l'ammonium dans le mélange habituellement à une valeur comprise entre 1 et 30 % en poids et de préférence entre 3 et 15 % en poids.

La quantité d'eau du fond de réservoir d'essence CCF ou d'eau obtenue après lavage d'essence CCF, à introduire dans un four de traitement thermique, dépend de la structure du four, de la nature du combustible et des conditions de combustion, mais elle est habituellement comprise entre 1 et 30 % et de préférence entre 5 et 20 % du poids du combustible à brûler.

L'ingrédient (c) utilisé selon l'invention est un condensat de tête de craquage catalytique à l'état fluide CCF. Au cours de la distillation du mélange précité évacué par la partie supérieure d'une colonne de réaction de craquage catalytique à l'état fluide, le distillat passant à la partie supérieure de la colonne est refroidi et parvient à un réservoir dans lequel les gaz non condensés sont séparés alors qu'un condensat est recyclé partiellement sous forme de reflux à la partie supérieure de la colonne et est récupéré en partie sous forme de distillat d'essence produit. Dans ce cas, une couche d'eau contenant essentiellement de l'eau condensée se forme à la partie inférieure

du réservoir. En général, la couche d'eau est retirée régulièrement et jetée comme eau usée. L'eau ainsi condensée dans le réservoir puis évacuée constitue le condensat de tête décrit précédemment.

5 Dans une telle couche d'eau évacuée, des quantités relativement importantes de substance organique sont habituellement présentes si bien que, si la couche d'eau est jetée telle quelle, elle provoque une pollution de l'environnement et en conséquence, ces substances organiques  
10 sont retirées avant rejet de la couche d'eau. On utilise parfois une opération d'entraînement à la vapeur destinée à retirer ces substances organiques, l'eau évacuée étant transmise à une colonne d'extraction dans laquelle de la vapeur pénètre à la partie inférieure afin qu'elle entraîne  
15 essentiellement les substances organiques. Une matière gazeuse contenant une quantité importante de vapeur d'eau quittant la partie supérieure de la colonne d'entraînement est condensée par refroidissement et pénètre dans un réservoir dans lequel il se forme une couche d'eau contenant  
20 une quantité importante d'eau. Cette couche d'eau correspond aussi au condensat de tête tel que considéré dans le présent mémoire, et elle peut être utilisée efficacement selon l'invention.

L'ingrédient principal des condensats de tête  
25 est l'eau, et celle-ci est formée essentiellement à partir de la vapeur utilisée pour l'entraînement des hydrocarbures fixés à la surface d'un catalyseur granulaire utilisé dans l'appareil réactionnel de craquage catalytique à l'état fluide, et il provient aussi de la vapeur introduite dans  
30 une colonne de distillation destinée à assurer une distillation efficace du produit craqué CCF.

Lors de la transmission du condensat de tête CCF dans le four, un composé de l'ammonium peut être ajouté. Ce dernier peut être le même que celui des ingrédients (a)  
35 et (b). La quantité de condensat de tête à introduire dans un four de traitement thermique dépend de la structure du four, de la nature du combustible et des conditions de

combustion, mais elle est habituellement comprise entre 1 et 30 % et de préférence entre 5 et 20 % du poids du combustible à brûler.

Lorsqu'un composé de l'ammonium est à ajouter  
5 au condensat de tête, il peut être ajouté de manière que sa quantité ne dépasse pas 30 %, et elle est de préférence comprise entre 3 et 15 % du poids, compte tenu de sa concentration dans le condensat de tête. Lorsque la quantité précitée du composé de l'ammonium est ajoutée, elle peut  
10 être introduite sous forme d'une solution aqueuse séparée ou d'ammoniac sans mélange avec le condensat de tête dans le four, suivant le procédé d'introduction du condensat de tête.

L'eau du fond du réservoir CCF ou l'eau obtenue  
15 après lavage d'essence CCF contient habituellement, en plus de l'eau, des quantités relativement importantes, par exemple de 1000 ppm ou plus, de divers composés contenant de l'azote, de divers composés contenant de l'oxygène et analogue, contenus dans l'essence CCF.

20 En outre, les condensats de tête contiennent, en plus de l'eau, des quantités relativement importantes, par exemple 1000 ppm ou plus et parfois 1 % ou plus de composés produits par craquage d'huiles lourdes, tels que divers hydrocarbures et composés contenant de l'azote, du soufre  
25 et de l'oxygène. En conséquence, ils émettent une odeur gênante et ont des indices élevés d'oxydation chimique si bien qu'ils ne peuvent pas être rejetés directement comme eaux usées. Leur évacuation sous forme d'eaux usées nécessite l'application d'un traitement de purification et cette  
30 opération supplémentaire est gênante. L'invention met en oeuvre efficacement cette eau usée, même lorsque son évacuation est peu commode, et, à cet égard, l'invention a une grande importance industrielle.

Il est essentiel selon l'invention qu'un combustible  
35 tible soit brûlé alors que le système de combustion reçoit au moins un ingrédient choisi parmi les ingrédients précités (a), (b) et (c).

La raison pour laquelle la combustion peut être obtenue avec une concentration réduite des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  par introduction de l'ingrédient (a), (b) ou (c) dans un four de traitement thermique n'est pas totalement élucidée, mais on suppose que la combustion, avec une réduction de production des oxydes d'azote, est induite par un effet de synergie des deux éléments de l'ingrédient (a), des deux éléments de l'ingrédient (b) ou de divers composés de l'ingrédient (c) dans le système de combustion du combustible considéré.

Dans le cas de l'introduction de l'ingrédient (a), (b) ou (c) comme mélange avec un combustible selon l'invention, il peut être mélangé avec le combustible auparavant, ou il peut être introduit par mélange par une canalisation qui débouche dans une canalisation d'introduction de combustible. Lorsque l'ingrédient (a), (b) ou (c) est introduit près d'un brûleur, un canal d'injection peut être formé séparément du canal d'injection du combustible près de la partie inférieure ou de la paroi latérale d'un four de traitement thermique, et il peut être introduit dans le four par ce canal séparé d'injection. Dans ce cas, l'ingrédient peut être introduit dans la flamme formée par le brûleur ou autour de celle-ci. Dans un mode de réalisation avantageux d'introduction de l'ingrédient (a), (b) ou (c) selon l'invention cependant, lors de la mise en oeuvre du procédé de l'invention dans le cas d'un four de traitement thermique déjà existant, par exemple un four de chauffage ayant plusieurs brûleurs, l'ingrédient est introduit dans un ou plusieurs des brûleurs sans introduction du combustible. Comme les brûleurs sont habituellement placés symétriquement ou à intervalles réguliers, l'ingrédient est introduit près des brûleurs d'une manière relativement uniforme et un dispositif supplémentaire d'introduction n'est pas obligatoirement utilisé si bien qu'un tel procédé d'introduction est commode. Dans le cas de la construction d'un nouveau four de chauffage auquel l'invention s'applique, il est avantageux qu'un ou plusieurs canaux d'introduction

soient formés en position sensiblement intermédiaire entre les brûleurs, à la partie inférieure ou dans la paroi latérale devant comporter les brûleurs.

Dans les fours de traitement thermique auxquels le procédé de l'invention s'applique, on obtient les avantages suivants au cours de la combustion du combustible:

(1) la combustion du combustible provoque une production nettement réduite d'oxyde d'azote  $\text{NO}_x$ ,

(2) l'ammoniac ou un autre ingrédient introduit n'est pas contenu sous cette forme dans les gaz évacués,

(3) les composés de l'ammonium et les composés phénoliques introduits sont peu coûteux et les quantités à introduire sont relativement faibles,

(4) l'eau du fond d'un réservoir d'essence CCF, l'eau obtenue après lavage d'essence CCF et le condensat de tête CCF sont difficiles à évacuer, mais ces effluents gênants peuvent être efficacement utilisés,

(5) le procédé peut être appliqué à des fours classiques existants de traitement thermique sans installation d'un appareil particulier compliqué sur eux,

(6) il n'est pas nécessaire que les conditions de combustion telles que les débits d'introduction de carburant et d'air et la température du four soient modifiées lorsque le procédé selon l'invention est adopté, et

(7) lors de l'établissement d'un nouveau four de traitement thermique mettant en oeuvre ce procédé, il n'est pas nécessaire que le dessin d'un four classique de chauffage soit modifié à grande échelle.

Sur les dessins qui représentent un exemple de four de chauffage de brut avant son introduction dans une colonne de distillation atmosphérique destinée à former divers distillats, le four 1 comporte des brûleurs 2 (2a, 2b, 2c, 2d, ...) comme représenté et une tuyauterie 3 de chauffage de brut à chauffer est montée sur la paroi du four. De plus, une tuyauterie 4 constitue une sortie de gaz évacué par laquelle les gaz évacués sont échantillonnés afin que la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  soit

déterminée dans diverses expériences de combustion.

La figure 3 est une coupe des brûleurs 2, dans lesquels un combustible liquide (un fuel-oil C correspondant à la norme japonaise JIS K-2205) est introduit par une tuyauterie 5, ou il peut s'agir d'un combustible gazeux introduit par une tuyauterie 6. Lorsque le combustible brûle, les environs de la tuyauterie 3 de chauffage sont portés dans une plage de températures déterminée selon l'invention et à laquelle le brut contenu dans la tuyauterie de chauffage est chauffé. Les ingrédients à introduire selon l'invention pénètrent par les brûleurs 2d et 2p.

Les exemples qui suivent illustrent d'autres caractéristiques de l'invention.

#### EXEMPLE 1 ET EXEMPLE COMPARATIF 1

On chauffe un brut à l'aide d'un four de chauffage du type représenté sur les figures 1 à 3. Le four 1 utilisé a un volume interne d'environ  $470\text{ m}^3$ , et les environs de la tuyauterie 3 de chauffage sont maintenus à une température d'environ  $550$  à  $650^\circ\text{C}$ , pour une quantité totale de chaleur d'environ  $4,1 \cdot 10^{13}$  W ( $140$  MMBtu/h) en moyenne, fournie par la combustion. On introduit des solutions aqueuses contenant de l'ammoniac et un composé phénolique à diverses concentrations par les brûleurs 2d et 2p. Les conditions d'introduction de ces solutions aqueuses dans diverses expériences et les concentrations des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement après l'introduction figurent dans le tableau I.

A titre comparatif, dans le cas d'une combustion classique sans introduction de substances auxiliaires (essai n°1) et lors d'utilisation d'eau ammoniaquée seule (essai n°2), les résultats figurent dans le tableau I.

Comme l'indique clairement le tableau I, dans le cas de l'introduction du composé d'ammonium et du composé phénolique dans le four par mise en oeuvre du procédé de l'invention, la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  dans les gaz évacués diminue nettement, par rapport au cas (essai n°1) dans lequel ces composés ne sont pas introduits,

et, dans le cas de l'addition d'eau ammoniacuée seule (essai n°2), on n'obtient pas l'effet d'une telle réduction de la concentration des oxydes d'azote.

Dans cet exemple de mise en oeuvre de l'invention, il ne reste ni ammoniac ni composé phénolique dans les gaz évacués.

TABLEAU I

| Essai<br>n°           | O <sub>2</sub><br>% | Concentrations des<br>ingrédients dans les<br>solutions aqueuses<br>introduites |               |               | Quantité<br>de solu-<br>tions<br>aqueuses<br>10 <sup>3</sup> l/h | NO <sub>x</sub> dans<br>les gaz<br>évacués<br>ppm |
|-----------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                       |                     | ammo-<br>niac, %                                                                | phénol<br>ppm | crésol<br>ppm |                                                                  |                                                   |
| Exemple<br>comparatif | 1                   | 6,0                                                                             | 0             | 0             | 0,2                                                              | 105                                               |
| 1                     | 2                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 0             | 0,2                                                              | 103                                               |
| Exemple 1             | 3                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 5000          | 0                                                                | 75                                                |
|                       | 4                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 2600          | 0                                                                | 61                                                |
|                       | 5                   | 6,0                                                                             | 4,5           | 850           | 0                                                                | 73                                                |
|                       | 6                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 0             | 2500                                                             | 62                                                |
|                       | 7                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 0             | 1250                                                             | 62                                                |
|                       | 8                   | 6,0                                                                             | 5,0           | 0             | 620                                                              | 73                                                |

## EXEMPLE 2 ET EXEMPLE COMPARATIF 2

On utilise un four 1 de traitement thermique ayant un volume interne d'environ 450 m<sup>3</sup>, et les environs de la tuyauterie 3 de chauffage sont maintenus à une température d'environ 550 à 650°C en moyenne la quantité de chaleur totale obtenue par combustion du combustible étant au total d'environ 4,4.10<sup>13</sup> W (150 MMBtu/h) si bien qu'un brut est chauffé dans la tuyauterie 3 de chauffage. De l'eau de fond de réservoir d'essence CCF et un composé de l'ammonium, à diverses concentrations, sont introduits par les brûleurs 2d et 2p. Les conditions d'introduction ainsi que les concentrations des oxydes d'azote NO<sub>x</sub> des gaz évacués après l'introduction figurent dans le tableau II.

A titre comparatif, le tableau II indique aussi les résultats obtenus par combustion classique sans introduction de substances auxiliaires (essai n°9) et dans le cas d'introduction d'eau ammoniacuée seule (essai n°10).

Le tableau II montre clairement que, lors de l'introduction de l'eau de fond de réservoir d'essence CCF et du composé de l'ammonium dans le four, par mise en oeuvre du procédé de l'invention, la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  des gaz évacués diminue nettement par rapport au cas (essai n°9) dans lequel ces substances ne sont pas introduites ; en outre, dans le cas de l'addition d'eau ammoniacquée seule (essai n°10), on n'obtient pas l'effet d'une telle réduction de la concentration des oxydes d'azote.

10

TABLEAU II

10

|    | Essai<br>n°  | Quantité d'eau de<br>fond d'un réservoir<br>d'essence CCF<br><br>10 <sup>3</sup> l/h | NO <sub>x</sub> dans les<br>gaz évacués<br>ppm |     |
|----|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----|
| 15 | Exemple      | 9                                                                                    | 0                                              | 106 |
|    | comparatif 2 | 10 <sup>*1</sup>                                                                     | 0                                              | 105 |
|    | Exemple 2    | 11                                                                                   | 0,1 <sup>*2</sup>                              | 66  |
|    |              | 12                                                                                   | 0,2 <sup>*2</sup>                              | 55  |
|    |              | 13                                                                                   | 0,3 <sup>*3</sup>                              | 55  |
| 20 | 14           | 0,4 <sup>*3</sup>                                                                    | 54                                             |     |

\*1 une solution aqueuse à 5 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  seule est introduite avec un débit de  $2 \cdot 10^2 \text{ l/h}$ .

\*2 on ajoute de l'eau ammoniacquée à l'eau de fond de réservoir d'essence FFC afin de régler la concentration de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 5 %.

\*3 on ajoute de l'eau ammoniacquée à l'eau de fond de réservoir d'essence CCF afin de régler la concentration de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 8 %

#### EXEMPLE 3 ET EXEMPLE COMPARATIF 3

30 On utilise un four de traitement thermique ayant un volume interne d'environ  $450 \text{ m}^3$  et dans lequel les environs de la tuyauterie 3 de chauffage sont maintenus à environ  $550$  à  $650^\circ\text{C}$  en moyenne, la quantité totale de chaleur fournie par la combustion du combustible étant d'environ  $4,4 \cdot 10^{13} \text{ W}$  ( $150 \text{ MMBtu/h}$ ) si bien qu'un brut présent  
35 dans la tuyauterie 3 de chauffage s'échauffe. Un condensat de tête CCF est introduit par les brûleurs 2d et 2p. Les conditions d'introduction du condensat ainsi que les concentrations des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  dans les gaz évacués

après l'introduction figurent dans le tableau III.

A titre comparatif, le tableau III donne aussi les résultats obtenus avec une combustion classique dans introduction de substances auxiliaires (essai n°15) et lors  
5 de l'introduction d'eau ammoniaquée seule (essai n° 16).

Le tableau III montre clairement que, dans le cas de l'introduction du condensat de tête CCF dans le four selon le procédé de l'invention, la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  dans les gaz évacués diminue nettement par rap-  
10 port au cas (essai n°15) dans lequel un tel condensat n'est pas introduit ; dans le cas d'addition d'eau ammoniaquée seule (essai n°16), on n'obtient pas l'effet d'une telle réduction de la concentration des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ .

TABLEAU III

| 15                    | Essai<br>n°      | Quantité introduite de<br>condensat de tête CCF,<br>$10^3$ l/h | $\text{NO}_x$ des gaz<br>évacués, ppm |
|-----------------------|------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
|                       |                  |                                                                |                                       |
| Exemple<br>comparatif | 15               | 0                                                              | 105                                   |
|                       | 16 <sup>*1</sup> | 0                                                              | 103                                   |
| 20                    | 3                |                                                                |                                       |
| Exemple 3             | 17               | 0,1 <sup>*1</sup>                                              | 65                                    |
|                       | 18               | 0,2 <sup>*2</sup>                                              | 50                                    |
|                       | 19               | 0,3                                                            | 55                                    |
|                       | 20               | 0,2                                                            | 60                                    |
|                       | 21               | 0,3 <sup>*3</sup>                                              | 50                                    |

25 <sup>\*1</sup> une solution aqueuse à 5 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  est introduite à raison de  $2 \cdot 10^2$  l/h

<sup>\*2</sup> le condensat de tête CCF est soumis à un entraînement à la vapeur et on utilise le condensat ainsi obtenu.

30 <sup>\*3</sup> de l'eau ammoniaquée est ajoutée au condensat de tête CCF afin que la concentration de  $\text{NH}_4\text{OH}$  soit réglée à 5 %.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples  
35 non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDECATIONS

1. Procédé de combustion destiné à un four de traitement thermique (1) dans lequel une substance à échauffer est portée à une température comprise entre 400 et 800°C, par introduction d'un combustible liquide, d'un combustible gazeux ou de combustibles liquide et gazeux dans un brûleur (2) monté dans une partie inférieure du four de chauffage afin que le combustible puisse brûler, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction dans le système de combustion d'au moins un ingrédient choisi dans le groupe qui comprend (a) un composé de l'ammonium et un composé phénolique, (b) de l'eau de fond de réservoir d'essence CCF ou de l'eau obtenue après lavage d'essence CCF et un composé de l'ammonium, et (c) un condensat de tête CCF.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ingrédient est introduit sous forme d'un mélange avec le combustible dans le système de combustion.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ingrédient est introduit près du brûleur (2).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le four de traitement thermique (1) est un four de chauffage de produits du pétrole ayant, à sa partie inférieure, plusieurs brûleurs (2) séparés par des intervalles prédéterminés.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit ingrédient est introduit dans un ou plusieurs des brûleurs (2) sans introduction de combustible dans ces brûleurs.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ingrédient est la combinaison d'un composé de l'ammonium et d'un composé phénolique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ingrédient est la combinaison d'eau de fond de réservoir d'essence CCF ou d'eau obtenue après lavage d'essence CCF, et d'un composé de l'ammonium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ingrédient est un condensat de tête CCF.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le condensat de tête CCF est introduit sous forme d'un mélange avec un composé de l'ammonium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 9, caractérisé en ce que le composé de l'ammonium est choisi dans le groupe qui comprend l'ammoniac, le carbonate d'ammonium, le formiate d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'oxalate d'ammonium, ainsi que leurs solutions aqueuses.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé phénolique est choisi dans le groupe qui comprend le phénol, les crésols, les catéchols et leurs mélanges avec l'eau.

FIG. 1

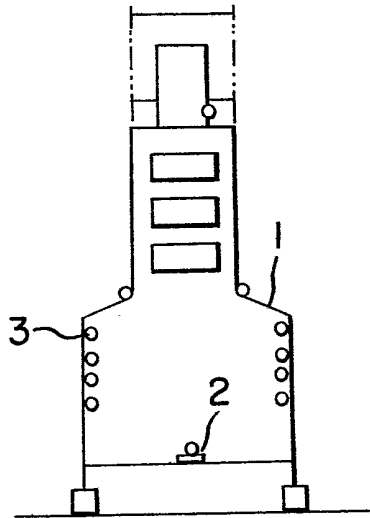


FIG. 3

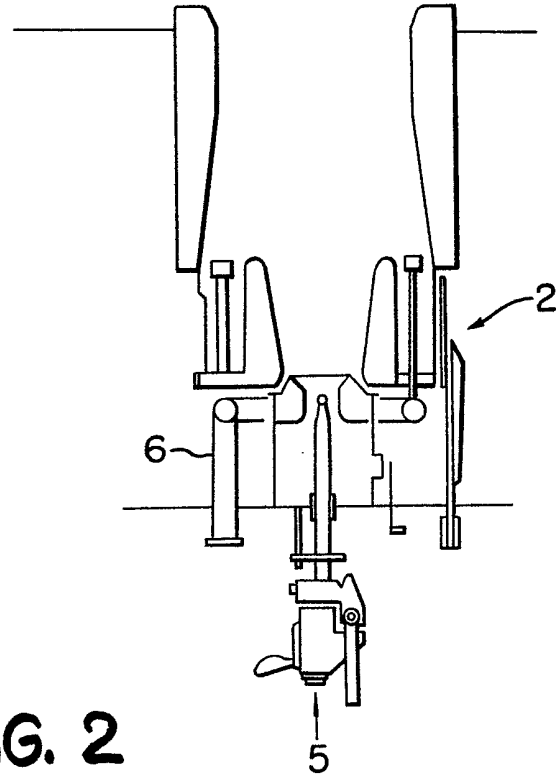


FIG. 2

