

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34592 B1** (51) Cl. internationale : **C10L 1/12**
(43) Date de publication : **02.10.2013**

(21) N° Dépôt : **35790**

(22) Date de Dépôt : **01.04.2013**

(30) Données de Priorité : **04.10.2010 US 61/389,570**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/US2011/054696 04.10.2011**

(71) Demandeur(s) : **GENERAL ELECTRIC COMPANY, 1 River Road Schenectady NY 12345 (US)**

(72) Inventeur(s) : **MESKERS, Donald, A. ; MOLIERE, Michel ; BUET, Jean-luc**

(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE FONCTIONNEMENT D'UNE INSTALLATION DE COMBUSTION ET UTILISATION D'UN TEL PROCÉDÉ POUR INHIBER LA CORROSION PAR LE VANADIUM**

(57) Abrégé : PROCÉDÉ DE FONCTIONNEMENT D'UNE INSTALLATION THERMIQUE AUTRE QU'UNE TURBINE À GAZ ET L'UTILISATION D'UN TEL PROCÉDÉ POUR INHIBER LA CORROSION VANADIQUE. L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ DE FONCTIONNEMENT D'UNE INSTALLATION THERMIQUE COMPRENANT UNE CHAMBRE DE COMBUSTION ALIMENTÉE AVEC UN COMBUSTIBLE CONTAMINÉ AVEC DU VANADIUM, AVEC DU SOUFRE ET ÉVENTUELLEMENT AVEC DU SODIUM. EN PARTICULIER, LA CHAMBRE DE COMBUSTION EST ÉGALEMENT ALIMENTÉE AVEC DU BORE ET AVEC DU MAGNÉSIUM, DANS DES QUANTITÉS TELLES QUE LE RAPPORT MOLAIRE DE MAGNÉSIUM $M = \text{MGO}/\text{V}_2\text{O}_5$ ET LE RAPPORT MOLAIRE DE BORE $B = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ SATISFONT AUX CONDITIONS (I) $M > 2 + B$; (II) $M < 3 + 2B$; (III) $B > 0,5$ ET (IV) $B < 2$, DE SORTE QUE LES PRODUITS DE COMBUSTION COMPRENNENT DU VANADATE DE MAGNÉSIUM, DE L'OXYDE MIXTE DE MAGNÉSIUM-BORE ET ÉVENTUELLEMENT DU BORATE DE SODIUM.

ABREGE

5

Procédé de mise en œuvre d'une installation de
10 combustion autre qu'une turbine à gaz et utilisation
d'un tel procédé pour inhiber la corrosion vanadique.
L'invention concerne un procédé de mise en œuvre d'une
installation thermique, comprenant l'alimentation d'une
chambre de combustion avec un combustible contaminé par
15 du vanadium, du soufre et éventuellement, du sodium. En
particulier, la chambre de combustion est alimentée
également avec du bore et du magnésium, en des
quantités telles que le rapport molaire du magnésium m
 $= \text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$, et le rapport molaire du bore $b = \text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$
20 satisfont les conditions (i) $m > 2+b$; (ii) $m < 3 +$
 $2b$; (iii) $b > 0,5$ et (iv) $b < 2$, de sorte que les
produits de combustion comprennent le vanadate de
magnésium, un oxyde mixte magnésium-bore et
éventuellement, le borate de sodium.

311.00 L
02 SEPT 2013
02 OCT 2013N°35790
du 01.04.2013

PROCÉDÉ DE FONCTIONNEMENT D'UNE INSTALLATION DE COMBUSTION ET
UTILISATION D'UN TEL PROCÉDÉ POUR INHIBER LA CORROSION PAR LE
VANADIUM

5

RENOI AUX DEMANDES APPARENTEES

La présente demande revendique la priorité de la
demande de brevet U.S. provisoire N°61/389 570, déposée
le 4 octobre 2010. L'entièreté de la demande de brevet
10 U.S. provisoire N°61/389 570 est incorporée ici à titre
de référence. L'entièreté de la publication de demande
de brevet U.S. N°2010-0255431 est également incorporée
ici à titre de référence.

15 **ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION**

La présente invention concerne la protection
contre la corrosion vanadique d'installations
thermiques qui sont mises en œuvre différemment des
turbines à gaz et qui brûlent des combustibles liquides
20 contaminés au vanadium. Elle concerne en particulier,
un procédé de mise en œuvre d'une installation
thermique, par exemple une chaudière à vapeur,
alimentée avec ce type de combustible.

D'un point de vue économique, il devient de plus
25 en plus avantageux d'utiliser dans les applications
énergétiques, certaines fractions du pétrole de faible
valeur, comme : les pétroles bruts très lourds, les
résidus de distillation (provenant de distillation
atmosphérique ou sous vide), les produits secondaires
30 résultant de la conversion profonde des huiles (huiles
de haut cycle et boues dérivant d'unités de FCC

(craquage catalytique de fluides)) et éventuellement, certains distillats lourds.

Pour cela, ces combustibles peuvent être brûlés dans différentes installations thermiques comme : des turbines à gaz, des chaudières, des fours, des moteurs diesel, etc. pour produire de la chaleur ou de la vapeur, de l'énergie mécanique ou de l'électricité. Cependant, la présence dans ces fractions du pétrole, de composés organo-vanadium, essentiellement sous la forme de porphyrines du vanadium, génère des problèmes de corrosion des alliages métalliques et des céramiques, qui sont utilisés comme matériaux de structure ou comme enduits de surface (couches protectrices ou barrières thermiques) dans les pièces de ces installations exposées aux gaz de combustion.

BREF APPERCU DE L'INVENTION

Un procédé de mise en œuvre d'une installation de combustion comprend l'alimentation à l'installation de combustion, d'un combustible contaminé par du vanadium et l'alimentation à une chambre de combustion de l'installation de combustion, d'un ou de plusieurs composés du bore et d'un ou de plusieurs composés du magnésium. Les quantités ajoutées du ou des composés du bore et du ou des composés du magnésium sont telles que le rapport molaire des équivalents MgO ajoutés à la chambre de combustion par rapport au V_2O_5 formé dans la chambre de combustion à partir du vanadium présent dans le combustible, est le rapport molaire m , et le rapport molaire des équivalents B_2O_3 ajoutés à la chambre de combustion par rapport au V_2O_5 formé dans la chambre de

combustion à partir du vanadium présent dans le combustible, est le rapport molaire b . Les rapports molaires b et m satisfont les conditions suivantes :
(i) $m \geq 2+b$ et (ii) $b \geq 0,5$.

5

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un diagramme montrant une forme de réalisation de la présente invention concernant les rapports du magnésium, du bore et du vanadium.

10

La figure 2 est un diagramme montrant une forme de réalisation plus spécifique de la présente invention concernant les rapports du magnésium, du bore et du vanadium.

15

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente demande, l'expression « installations de combustion » vont se référer de manière générale, aux installations thermiques, qui ne sont pas des turbines à gaz et qui utilisent un combustible, de préférence des pétroles bruts lourds contenant du vanadium et qui fonctionnent à une température des gaz de combustion allant de 300°C à 1050°C, comme indiqué ci-dessous, ce qui est similaire à la température des gaz de combustion d'une chaudière.

20

25

Ces installations de combustion, comme les chaudières, peuvent fonctionner à des pressions de vapeur allant de 300 psig à 2650 psig ou à toute plage de pression au sein de cet intervalle, mais plus typiquement, elles vont fonctionner dans l'intervalle allant de 1200 psig à 1500 psig ou toute plage de pression au sein de cet intervalle. Les installations de combustion, comme les

30

chaudières, peuvent être utilisées ou non dans la production de vapeur surchauffée, mais l'unité va contenir un surchauffeur dans la forme de réalisation préférée. Les températures fonctionnelles des gaz de combustion dans les systèmes cible se situent dans l'intervalle allant de 300°C à 1050°C (et toute plage de température au sein de cet intervalle), comme 400°C à 900°C, 400°C à 650°C, 500°C à 800°C et 500°C à 600°C. Les températures typiques des foyers de chaudière seront utilisées comme exemples pour les installations de combustion ; cependant, toutes les conclusions tirées dans ce document peuvent être étendues à n'importe quel type d'équipement thermique, qui présente des niveaux de température de fonctionnement similaires aux chaudières, y compris les fours industriels et les moteurs diesel, mais à l'exclusion des turbines à gaz, qui se caractérisent par des niveaux de température particulièrement élevés et exigent des conditions spécifiques d'inhibition.

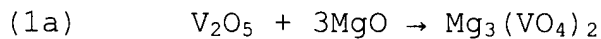
Tout intervalle décrit dans la présente description est supposé comprendre toute plage au sein de cet intervalle. Tout intervalle décrit dans la présente description est supposé comprendre tout point au sein de cet intervalle.

De manière usuelle, la température du gaz ou T_g d'une installation de combustion, comme une chaudière, dans une zone de chauffage donnée, se réfère à la température du gaz de combustion chaud. « T_w » se réfère à la température de paroi des tubes dans une zone de chauffage donnée de la chaudière et elle est

inférieure à « Tg » à cause de la circulation de l'eau de la chaudière à l'intérieur des tubes.

La corrosion décrite ci-dessus est dite « corrosion au vanadium » et elle est due à la formation dans les flammes, de composés du vanadium d'étage d'oxydation 5, qui se distinguent par de faibles points de fusion T_m , qui se situent sous la température de paroi des tubes T_w dans certaines zones de la chaudière, comme le pentoxyde de vanadium (V_2O_5 : $T_m = 675^\circ C$) ou des composés impliquant des métaux alcalins, comme des métavanadates de métal alcalin ($NaVO_3$: $T_m = 628^\circ C$; KVO_3 : $T_m = 517^\circ C$; le mélange eutectique de ces deux sels : $T_m = 475^\circ C$) et les mélanges V_2O_5/Na_2SO_4 (eutectique à 40% en moles de Na_2SO_4 : $T_m = 500^\circ C$). Ainsi, il convient de noter que l'association des métaux alcalins (Na, K) avec V_2O_5 est particulièrement délétère à cause de la formation de composés qui sont plus fusibles et en outre, plus fluides et plus conducteurs à l'état fondu. Ces composés sont transportés sous forme liquide par les gaz de combustion et ils peuvent se déposer sur les tubes dans le four (tubes de chaudière) ou ils peuvent passer des les passages de convection et se déposer sur le surchauffeur, le réchauffeur, la chaudière ou les tubes économiseurs de l'installation. La fraction qui se dépose sur les tubes de chaudière, et le surchauffeur, la chaudière et les zones d'économiseur peut résulter en une attaque électrochimique vigoureuse caractéristique des milieux électrolytiques fondus associés aux agents oxydants, dans ce cas, le vanadium à l'étage d'oxydation 5 lui-même, le soufre à l'étage

d'oxydation (SO₃ et sulfates) provenant du combustible, et tout oxygène résiduel présent dans les gaz de combustion. La corrosion par le vanadium peut être inhibée par le piégeage chimique du V₂O₅ dans des composés réfractaires et chimiquement stables, qui éliminent le milieu électrolytique fondu et *ipso facto*, cette forme de corrosion à haute température. Les inhibiteurs possibles du vanadium sont des composés à base de métaux alcalino-terreux, tels que les sels de calcium et de magnésium. Ces inhibiteurs, injectés dans le four des installations de combustion à protéger, réagissent avec les composés du vanadium pour former des orthovanadates, des pyrovanadates et des métavanadates, leurs points de fusion étant supérieurs aux points de fusion du V₂O₅ et des espèces vanadates de sodium correspondantes. L'orthovanadate peut être écrit sous la forme M₃(VO₄)₂, où M représente un métal alcalino-terreux. Dans le cas particulier du magnésium, l'orthovanadate (OV) de magnésium, avec un point de fusion de 1074°C, est formé selon la réaction suivante :



Le pyrovanadate peut être écrit sous la forme M₂(V₂O₇), où M représente un métal alcalino-terreux. Dans le cas particulier du magnésium, le pyrovanadate (PV) de magnésium, avec un point de fusion de 980°C, est formé selon la réaction suivante :



Le métavanadate peut être écrit sous la forme $M(VO_3)_2$, où M représente un métal alcalino-terreux. Dans le cas particulier du magnésium, le métavanadate (MV) de magnésium, avec un point de fusion de 742°C, est formé selon la réaction suivante :



Les réactions (1a), (1b) et (1c) sont écrites avec Mg comme métal M mentionné ci-dessus. Cependant, les réactions (1a), (1b) et (1c) peuvent également être écrites avec le calcium ou le nickel à la place du magnésium, et l'oxyde de calcium et l'oxyde de nickel peuvent être utilisés à la place du MgO dans la présente invention, bien que le MgO soit préféré. Dans la présente description, le Mg sera utilisé comme exemple, mais d'autres métaux alcalino-terreux comme le calcium ou le baryum, peuvent prendre sa place.

Les rapports molaires (MO/V_2O_5) correspondant aux orthovanadates, pyrovanadates et métavanadates sont de 3, 2 et 1, respectivement.

Ce mode d'inhibition, qui consiste en l'élimination des dérivés corrosifs du vanadium depuis les surfaces exposées et en leur piégeage dans des composés réfractaires réputés stables, permet de protéger efficacement tous les matériaux, qu'ils soient métalliques, céramiques ou composites. L'inhibiteur doit être injecté en quantité suffisante pour d'une part, piéger tout le vanadium introduit par le combustible et d'autre part, former les espèces

vanadates désirées sur base des conditions de fonctionnement du four. Dans les installations de combustion, comme les systèmes de chaudière à vapeur, les espèces ortho- et pyrovanadate ont un point de fusion suffisamment élevé pour effectuer la protection souhaitée. Pour autant que la forme métavanadate soit envisagée, il convient de noter que les couches de cendres déposées sur les parois sont exposées à une température (« Td ») située dans l'intervalle allant de la température de peau (« Tw ») du métal et la température des gaz de combustion « Tg ». Par conséquent, le point de fusion (742°C) du métavanadate, qui est supérieur à Tw, suffit pour éviter la formation d'une boue corrosive fusible sur la paroi métallique, ce qui fait du métavanadate de magnésium également, un produit d'inhibition approprié ; cependant, vu que la Tg peut dépasser 742°C (par exemple, dans le four ou dans des parties du surchauffeur), toute couche de cendres, qui contiendrait une quantité sensible de Mg(VO₃)₃ peut présenter une fusion partielle et un frittage sur ses parties extérieures, ce qui conduit à des dépôts qui ne sont pas faciles à éliminer.

En pratique, le rapport (Mg/V) ciblé pour l'inhibition de la corrosion vanadique dans les installations de combustion, tels que les chaudières, est de 1 en poids, ce qui correspond à un rapport atomique (Mg/V) de 2,09 et un rapport molaire (MgO/V₂O₅) d'environ 4,2. De tels dosages de MgO doivent permettre en théorie, la formation d'orthovanadate de très haut point de fusion, qui exige

un rapport molaire ($\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) de 3, selon la réaction (1a).

Tous les procédés d'inhibition ont l'inconvénient commun de ne pas réduire, mais au contraire, d'augmenter le volume des cendres qui quittent les flammes. Les cendres « magnésium-vanadium » formées pendant l'inhibition par le MgO se déposent partiellement sur les tubes du four, le surchauffeur, le réchauffeur et les tubes de chaudière, avec pour résultat que le traitement augmente la charge totale en cendres du système.

Le « taux de dépôt des cendres » peut être défini comme le rapport de la masse de cendres déposées dans le four à la masse entrant dans le four sur une période donnée. Ce « taux de dépôt des cendres », duquel résulte directement le taux d'encrassage et l'impact sur la performance des installations de combustion (tels que les chaudières), est un paramètre complexe ne pouvant être établi que par l'expérience vu que, outre la température et la vitesse du courant gazeux et des particules de cendre en suspension dans celui-ci, il dépend de nombreux autres facteurs difficiles à déterminer, comme : la nature chimique des cendres (sur base de la composition du combustible) ; la distribution de la taille particulaire des cendres ; l'angle d'impact des particules par rapport au substrat ; l'état du substrat (rugosité, étage d'oxydation) ; la dureté de la particule par comparaison à celle des surfaces d'impact (ces surfaces d'impact sont initialement les parois métalliques nues de l'installation de combustion, ou un revêtement de

surface sur celles-ci, ou les couches qui se forment progressivement sur celles-ci). Les propriétés physiques de ces couches sont elles-mêmes susceptibles de changer suite à une transformation physique (compaction ou densification) ou une transformation chimique des cendres. En particulier, les particules de cendre sont également soumises à un « frittage ». Ce dernier phénomène, qui est essentiel dans le processus de vieillissement de tout dépôt, affecte tout solide cristallin chauffé à haute température pendant de longues périodes : les matières solides tendent à se densifier par réduction de sa porosité, à recristalliser et à durcir. Par conséquent, indépendamment du procédé d'inhibition, le long temps de séjour des cendres sur des composants chauds peut résulter en des dépôts progressivement frittés et devenant potentiellement plus difficiles à éliminer. De plus, le frittage est accéléré en présence d'une phase fondue, qui accélère la diffusion atomique interne.

Pour atténuer les pertes de performance provoquées par un fonctionnement excessivement dégradé de la chaudière, il est essentiel que ces dépôts soient périodiquement éliminés des zones susceptibles aux dépôts. Dans les installations de combustion, comme les systèmes de chaudière, le nettoyage est réalisé à la fois via des procédures en ligne et hors ligne. La méthodologie en ligne est effectuée de différentes manières. La méthodologie principale est l'utilisation du ramonage. Le ramonage est effectué en soufflant des jets d'air, de vapeur ou parfois d'eau (exempte de sels corrosifs) sur les dépôts pour aider à leur

élimination. Les appareils de ramonage sont positionnés en des emplacements qui sont susceptibles à l'accumulation des dépôts et qui sont contrôlés manuellement ou par un régime automatisé. Dans certains cas, le ramonage est complémenté d'une lance manuelle, qui peut être utilisée pour nettoyer des trajets qui sont de portée de l'appareil de ramonage.

Là où le ramonage de routine est inefficace, un « refroidissement et soufflage » peut être effectué. Ce processus entraîne une réduction ou un arrêt de l'alimentation en combustible, qui résulte en un chauffage plus faible et des températures du système réduites. La température réduite aide à solidifier les dépôts liquides, s'il y en a, et à déstabiliser la couche de dépôt due à l'effet d'expansion différentielle entre les cendres et la paroi et améliorer l'efficacité globale d'élimination du ramonage.

Les deux processus combinent un effet mécanique avec le potentiel de dissoudre et d'évacuer les dépôts de cendres. La dissolution suppose que les dépôts comprennent une phase soluble (comme le sulfate de magnésium) en une quantité suffisante pour déstabiliser, pendant sa dissolution, la couche entière de dépôt, qui sera alors transportée et collectée dans la trémie de cendres.

Le nettoyage hors ligne est effectué pendant les arrêts pour la maintenance annuelle et lorsque des problèmes fonctionnels (y compris si dicté par une formation excessive d'inclusions) l'exigent ou le permettent. Ces procédés peuvent comprendre un lavage à

l'eau important après l'arrêt et le refroidissement de l'installation de combustion comme une chaudière, ou une série de procédés mécaniques utilisés pour éliminer physiquement les incrustations accumulées et les dépôts du four.

5

Vu que les procédés en ligne et hors ligne résultent en une perte de génération de vapeur ou une capacité de fonctionnement réduite, ces procédés de restauration e la performance peuvent avoir un impact sensible sur la disponibilité du système et sur la production.

10

Les inhibiteurs à base de métaux alcalino-terruex (par exemple, magnésium et calcium) sont très efficaces pour la protection contre la corrosion par le vanadium. Cependant, la très faible solubilité dans l'eau du sulfate de calcium (CaSO_4), ainsi que la dureté et la forte adhésion des dépôts qui se forment, rendent plus difficiles les procédés de nettoyage mentionnés ci-dessus. Les dérivés du calcium sont donc moins susceptibles d'être utilisés en pratiques comme inhibiteurs du vanadium.

15

20

Les inhibiteurs au magnésium, qui sont des additifs commerciaux très largement utilisés, ont trois inconvénients principaux dans les applications en chaudière.

25

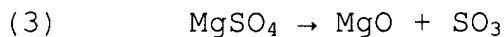
Le premier inconvénient provient du fait que les cendres à base de magnésium résultent intrinsèquement en un « taux de dépôt de cendres » élevé sur les parties chaudes et donc, résulte en un encrassement particulièrement rapide des parties chaudes. C'est une caractéristique des systèmes sulfate de magnésium-

30

vanadate de magnésium, qui peut être confirmée par la simulation de tests effectués dans un « banc d'essai de combustion », mais comme indiqué ci-dessus, elle ne peut pas être déduite par une approche purement théorique.

Le deuxième inconvénient est du à la stabilité thermique limitée du $MgSO_4$, vu qu'à haute température, un équilibre sulfatation/désulfatation selon l'équation (3) s'établit :

10



Avec la température qui augmente, cet équilibre est déplacé dans la direction endothermique, à savoir vers la droite et le $MgSO_4$ tend donc à se décomposer. Sur les tubes de chaudière, cet effet affecte essentiellement la partie extérieure des dépôts par l'existence du gradient de température déjà mentionné ($T_g - T_w$). Ainsi, la couche extérieure du dépôt fait face au chauffage par radiation du four alors que la partie interne est refroidie par le courant s'écoulant à l'intérieur du tube. Vu que le MgO a une masse spécifique plus élevée que le $MgSO_4$ (3600 kg/m^3 par rapport à 2600 kg/m^3), il existe également une contraction physique et une agglomération du dépôt. Donc, ce dernier perd sa porosité et devient plus difficile à dissoudre ou à être désintégré mécaniquement, alors que sa tendance à être fritté augmente par cette densification. De plus, vu que c'est pas partie extérieure des dépôts qui est affectée, la formation d'une telle couche réfractaire, rebelle de

30

MgO, agissant comme une barrière physique, diminue l'efficacité de la vapeur ou de l'eau utilisée pour nettoyer le milieu vu qu'elle ne peut pas atteindre le cœur des dépôts. Le sulfate de magnésium soluble dans l'eau est ainsi remplacé par l'oxyde de magnésium, qui n'est pas soluble dans l'eau, ni dans aucun des réactifs compatibles avec l'intégrité des matériaux de la chaudière.

Le troisième inconvénient de l'inhibition à l'aide de MgO repose en la sensibilité des cendres magnésium-vanadium au sodium. Toute trace de sodium présente dans le combustible (les combustibles des installations de combustion, comme les chaudières, ne sont habituellement pas lavés pour éliminer le sodium) ou dans l'air (poussières de Na_2SO_4 dans un environnement industriel ou brouillards riches en NaCl dans un environnement marin) est convertie en Na_2SO_4 dans les flammes et est incorporée dans les cendres de magnésium, sous forme de sulfate mixte $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, qui fond à 670°C , ou par la forte affinité existant entre le sodium et le vanadium, sous forme de vanadate mixte $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$, qui fond à 570°C . Ces deux composés rendent les cendres plus fusibles et aggravent le phénomène de frittage, mais ils sont également potentiellement corrosifs.

A cause de ce sodium « parasites » et de ces effets de désulfatation du MgSO_4 , l'inhibition à l'aide du magnésium semble en fait, être un processus relativement complexe, dont l'équilibre réel ne dépend pas simplement de celui des réactions (1a) à (1c), mais implique la chimie importante du système (oxyde de

magnésium, vanadates de sodium/magnésium et sulfates de sodium/magnésium), conduisant au besoin de surdosages sensibles en magnésium par rapport à l'exigence théorique minimale. Ceci explique pourquoi, en pratique, bien que le rapport (Mg/V) typique utilisé pour l'inhibition de la corrosion vanadique dans les chaudières soit de 1 en poids, ce qui correspond à un rapport molaire (MgO/V₂O₅) d'environ 4,2, on ne forme pas d'orthovanadate Mg₃V₂O₈ (équation 1a), mais des mélanges contenant en majorité MgSO₄ et Mg₂V₂O₇ (équation (1b)) avec des teneurs mineures en Mg₃V₂O₈, MgV₂O₆ (équations (1a) et (1c)) et MgO et des traces des vanadates et sulfates doubles Mg/Na.

Au vu des limitations des procédés actuels d'inhibition, il est donc désirable d'avoir un procédé d'inhibition amélioré, satisfaisant les trois objectifs suivants : (i) piégeage efficace du vanadium ; (ii) dépôt d'une quantité minimale de cendres, qui peuvent être facilement éliminées, de préférence par un procédé en ligne (comme le ramonage) ; et finalement (iii) mise en oeuvre de ces deux fonctions jusqu'à une limite de température la plus élevée possible.

A présent, la demanderesse a montré que l'association d'oxyde borique (B₂O₃), dénommé ci-dessous « second oxyde » avec le MgO (constituant le « premier oxyde ») permet d'atteindre ces objectifs en réduisant fortement le sodium « parasite » et les effets de désulfatation du MgSO₄ mentionnés ci-dessus.

Chimiquement, l'oxyde borique B₂O₃ réagit rapidement et quantitativement lorsqu'il est chaud avec le MgO, pour former en fonction du rapport atomique

(Mg/B), le tétraborate de magnésium MgB_4O_7 (« TB »), le pyroborate de magnésium ($Mg_2B_2O_5$ (« PB ») ou l'orthoborate de magnésium $Mg_3B_2O_6$ (« OB »). Ces sels peuvent également être écrits sous forme de $MgO-2B_2O_3$,
 5 $2MgO-B_2O_3$, et $3MgO-B_2O_3$, respectivement, et ils résultent des réactions suivantes :

(4) $MgO + 2B_2O_3 \rightarrow MgB_4O_7$: tétraborate de magnésium (TB)
 10

(5) $3MgO + B_2O_3 \rightarrow Mg_3B_2O_6$: orthoborate de magnésium (OB)

(6) $2MgO + B_2O_3 \rightarrow Mg_2B_2O_5$: pyroborate de magnésium (PB)
 15

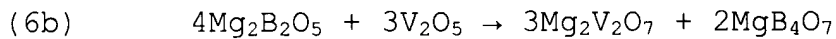
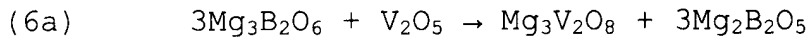
De manière intéressante, B_2O_3 est capable également de réagir avec le sulfate de magnésium $MgSO_4$ avec dégagement de SO_3 :

(4b) $MgSO_4 + 2B_2O_3 \rightarrow MgB_4O_7 + SO_3$
 20

(5b) $3MgSO_4 + B_2O_3 \rightarrow Mg_3B_2O_6 + 3SO_3$

(5b) $2MgSO_4 + B_2O_3 \rightarrow Mg_2B_2O_5 + 2SO_3$
 25

Le pentoxyde de vanadium réagit à son tour, rapidement et quantitativement, avec l'orthoborate de magnésium et le pyroborate de magnésium pour donner des vanadates de magnésium :
 30



5 L'orthoborate et le pyroborate de magnésium sont donc des inhibiteurs du vanadium selon les réactions (6a) et (6b). La rapidité de toutes ces réactions permet de stabiliser rapidement la composition des cendres dans les gaz de combustion.

10 L'utilisation de B_2O_5 présente cinq avantages.

 Le premier avantage de l'utilisation de B_2O_5 comme « second oxyde » repose dans le fait que, par les réactions (4a) à (6b), on réduit considérablement la formation de MgSO_4 et on prévient la formation
15 secondaire du MgO insoluble et encrassant par le processus de désulfatation. En fait, contrairement au MgSO_4 , l'orthoborate, le pyroborate et le tétraborate de magnésium sont thermiquement très stables et ont également des points de fusion élevés (1312°C , 1330°C
20 et 995°C , respectivement), qui dépassent sensiblement les températures de paroi (T_w) rencontrées dans les installations de combustion, comme les chaudières, ce qui rend leur utilisation particulièrement avantageuse et ce qui prévient fortement tout effet de frittage de
25 la couche de cendre. Ce dernier effet bénéfique augmente la proportion de cendre de borate de magnésium dans le dépôt global.

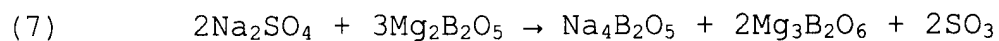
 Le deuxième avantage de l'utilisation de B_2O_5 repose en le faible point de fusion (450°C) de cet
30 oxyde, qui est proche de celui du V_2O_5 . Dans la flamme et immédiatement après la flamme, la présence d'une

fraction supplémentaire de liquide, représentée par le B_2O_3 fondu, en plus du V_2O_5 fondu, favorise les cinétiques de réaction entre les différentes espèces par accélération de la diffusion interatomique, un effet bien connu souvent utilisé en synthèse inorganique (par exemple, la synthèse de la ferrite $NiFe_2O_4$, qui est difficile lorsque l'on part des oxydes et qui est fortement facilitée lorsque l'on utilise un mélange de nitrates de nickel et de fer fondus). En particulier, la formation des vanadates de magnésium souhaités se trouve elle-même accélérée par cet effet cinétique. Ceci est d'une aide considérable dans le cas des installations de combustion, comme les chaudières, où il existe des zones possibles de température plus faible, dans lesquelles les cinétiques de réaction entre MgO et V_2O_5 peuvent devenir l'étape limitante du processus d'inhibition.

Le troisième avantage de l'utilisation de B_2O_5 repose dans les propriétés anti-dépôt des cendres remarquables, développées à haute température par le pyroborate de magnésium et l'orthoborate de magnésium, propriétés qui ont été découvertes par la demanderesse. Ces propriétés assurent des taux particulièrement faibles de dépôt de cendres sur les composants chauds. Les tests effectués sur un banc d'essai sur une période de 250 à 500 heures avec des dosages typiques pour des chaudières, comme indiqué ci-dessous, ont montré par exemple, des taux de dépôt en moyenne 4 fois plus faibles dans le cas de l'inhibition avec le bore que pour l'inhibition sans le bore (à savoir, pendant une inhibition effectuée avec MgO seul).

Le quatrième avantage des inhibiteurs magnésium-bore se situe dans la texture très poreuse et friable des cendres riches en borate de magnésium, qui explique dans une large mesure, le faible taux de dépôt et permet l'élimination de ces dépôts en utilisant des
5 procédés physiques moins agressifs, y compris le ramonage, sachant que l'effet d'entraînement mécanique de l'eau et de la vapeur est également suffisant pour les éliminer.

10 Le cinquième avantage considérable des inhibiteurs magnésium-bore, plus particulièrement en comparaison avec le MgO seul, se situe dans le fait que leur performance est maintenue en présence d'une quantité appréciable de sodium. Spécifiquement, lorsque le
15 sodium est présent dans le combustible (ou dans l'air de combustion) et après la combustion, il est incorporé dans les cendres sous forme de Na₂SO₄, il peut réagir avec B₂O₅, même en présence de magnésium, pour former le borate de sodium Na₂B₂O₅, qui n'est pas corrosif,
20 contrairement aux sulfates et vanadates doubles formés dans l'inhibition par le MgO. Cette réaction peut être écrite de la manière suivante :



25

Ainsi, il a été découvert que dans les conditions de fonctionnement des installations de combustion telles que des chaudières, la protection par l'inhibiteur magnésium-bore reste efficace pour un
30 rapport molaire (Na₂SO₄/V₂O₅) de jusqu'à 0,7 (à savoir, un rapport atomique (Na/V) se situant également jusqu'à

0,7) et que les cendres formées restent friables et non adhérentes, malgré un léger durcissement. De plus, plus la teneur en borate de magnésium est élevée dans les cendres, moins cet effet de durcissement est perceptible. Cette capacité de neutralisation du sodium et d'élimination de ses effets nuisibles est un avantage considérable des inhibiteurs magnésium-bore.

La demanderesse a identifié les dosages appropriés du magnésium et du bore dans les installations de combustion tels que des chaudières. Ici, « b » est le rapport molaire du bore (en équivalents B_2O_3) au vanadium sous forme de V_2O_5 , à savoir le rapport (B_2O_3/V_2O_5) et « m » est le rapport molaire du magnésium (en équivalents MgO) au vanadium sous forme de V_2O_5 , à savoir le rapport (MgO/V_2O_5). Les équivalents de B_2O_3 comprennent les suivants : les précurseurs ajoutés à l'installation de combustion, qui forment B_2O_3 dans l'installation de combustion, le B_2O_3 qui est ajouté sous forme de B_2O_3 , les produits de réaction du B_2O_3 , comme les borates de magnésium, qui sont ajoutés à l'installation de combustion, et les précurseurs de ces produits de réaction du B_2O_3 . Les équivalents du MgO comprennent les suivants : les précurseurs ajoutés à l'installation de combustion, qui forment MgO dans l'installation de combustion, le MgO qui est ajouté sous forme de MgO , les produits de réaction du MgO , comme les borates de magnésium, qui sont ajoutés à l'installation de combustion, et les précurseurs de ces produits de réaction du MgO . En d'autres termes, chaque équivalent de B_2O_3 représente l'addition, directement ou indirectement, d'un B_2O_3 et chaque équivalent de MgO

représente l'addition, directement ou indirectement d'un MgO. Les équivalents du CaO sont les mêmes que les équivalents du MgO avec un Ca à la place d'un Mg. Si tout le magnésium est ajouté sous forme de B₂O₃ (chaque B₂O₃ étant un équivalent de B₂O₃), alors « b » est strictement le rapport molaire (B₂O₃/V₂O₅) et « m » est strictement le rapport molaire (MgO/V₂O₅).

Cependant, si le bore et le magnésium sont ajoutés sous d'autres formes, comme Mg₃B₂O₆ (connu également comme 2MgO-B₂O₃, qui consiste en deux équivalents de MgO et un équivalent de B₂O₃), alors « b » et « m » vont incorporer ce fait. Ainsi, dans le cas de l'addition d'une mole de B₂O₃ (un équivalent de B₂O₃) et de une mole de MgO (un équivalent de MgO) et de une mole de Mg₃B₂O₆ (trois équivalents de MgO et un équivalent de B₂O₃) et de une mole de Mg₂B₂O₅ (deux équivalents de MgO et un équivalent de B₂O₃), b est égal à 3/(V₂O₅), qui est 3 équivalents molaires de B₂O₃ divisés par le nombre de moles de V₂O₅ générées du combustible. De manière similaire, m est égal à 6/(V₂O₅), qui est 6 équivalents molaires de MgO divisés par le nombre de moles de V₂O₅ générées du combustible. Dans un graphique (b, m), les points (b, m) appropriés représentent les équivalents MgO et B₂O₃, situés de préférence dans la zone définie par la figure 1, de la manière suivante :

Le point représentatif est de préférence, au-dessus de la droite $m = 2 + b$ pour assurer une bonne protection anticorrosion, et b est de préférence égal ou excède 0,5 pour obtenir un effet sensible du bore.

Ce domaine est donc l'angle supérieur droit délimité par les droites $b = 0,5$ et $m = 2 + b$ dans le plan (b, m) et est dénommé ci-dessous, « domaine d'application ». Les cendres résultantes peuvent
5 contenir : le pyrovanadate de magnésium, l'orthovanadate de magnésium, le pyroborate de magnésium et le tétraborate de magnésium, éventuellement l'orthoborate de magnésium en fonction de la position du point (b, m) à l'intérieur de cette
10 zone et éventuellement, du borate de sodium si du sodium est présent.

La demanderesse a encore identifié un « domaine d'application préféré », défini dans le plan (b, m) de la figure 2, de la manière suivante :

15 $m \geq 2 + b$ (pour assurer une bonne protection anti-corrosion)

$b \geq 0,5$ (pour obtenir un effet sensible du bore)

$m \leq 3 + 2b$, pour éviter la formation d'un excès de $MgSO_4$ lorsque tout le bore et tout le vanadate ont déjà
20 été combinés en espèces orthoborate et orthovanadate, respectivement, et qu'ils ne peuvent plus réagir avec plus de MgO .

Finalement, le « domaine d'application le plus préféré » est représenté par le trapèze de la figure 2,
25 défini par :

$m \geq 2 + b$

$b \geq 0,5$

$b \leq 0,15$ pour optimaliser le rapport effet/coût du bore,

30 $m \leq 5$ pour limiter le coût du composant magnésium de l'inhibition.

Dans la présente demande, b peut se situer dans l'intervalle allant de 0,25 à 2,5 (ou toute plage au sein de cet intervalle). De préférence, b se situe dans l'intervalle allant de 0,5 à 1,5. De même, dans la présente demande, m peut se situer dans l'intervalle allant de 2,25 à 8 (ou toute plage dans cet intervalle). De préférence, m se situe dans l'intervalle allant de 2,5 à 5. La présente demande envisage la mise en œuvre dans tout intervalle ou plage défini par les intervalles suivants et est supposée supporter un fonctionnement en tout point au sein des plages suivantes :

$$2+b \leq m \leq 3+2b$$

$$2,25 \leq m \leq 8 \text{ (de préférence, } 2,5 \leq m \leq 5)$$

$$0,25 \leq b \leq 2,5 \text{ (de préférence, } 0,5 \leq b \leq 1,5).$$

Concernant la préparation des inhibiteurs à base de MgO et de B_2O_3 , deux procédés de préparation sont possibles :

Dans le premier procédé, la synthèse de l'oxyde mixte $MgO-B_2O_3$ ou des précurseurs de celui-ci, est réalisée en amont de la chambre de combustion de l'installation. En partant des réactifs chimiques, l'oxyde mixte $MgO-B_2O_3$ ou un précurseur de cet oxyde mixte est synthétisé et stocké en amont de l'installation de combustion. Le terme « précurseur » se réfère à une combinaison (ou à un certain nombre de combinaisons), qui contient du magnésium et du bore, qui n'est pas nécessairement un composé chimique défini du magnésium et du bore et qui produit l'oxyde mixte $MgO-B_2O_3$ désiré dans les flammes. De tels précurseurs sont par exemple, des sol-gels ou autre structures

nanométriques. L'oxyde mixte $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ ou son précurseur, préparé de cette manière et stocké, est injecté en une quantité appropriée, directement dans la chambre de combustion ou en un point dans le circuit de combustible, où il est mélangé intimement au combustible avec un mélangeur statique ou dynamique. Pour obtenir une efficacité d'inhibition optimale, l'oxyde mixte $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ peut être sous forme nanométrique. Il peut être particulièrement avantageux de synthétiser les oxydes mixtes $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ ou les précurseurs sous la forme de substances oléosolubles ou de particules très finement divisées, ou de préférence, sous la forme de substances nanostructurées.

Dans le deuxième procédé, la synthèse de l'oxyde mixte $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ est réalisée in situ, à savoir directement dans la chambre de combustion de l'installation de combustion, par réaction de deux réactifs introduits en amont de ladite chambre de combustion (par exemple, une solution aqueuse de MgSO_4 et une solution de B_2O_3 dans le diéthylèneglycol) ou par la transformation dans la chambre de combustion d'un précurseur de l'oxyde mixte $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ (par exemple, formes oléosolubles du magnésium et du bore). Il convient de noter que les précurseurs de MgO ou l'oxyde mixte $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ peuvent être pris en compte dans le calcul de « b » et de « m » ci-dessus, vu qu'ils résultent en espèces MgO et $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ mixte dans la chambre de combustion. Dans ce cas, les réactifs chimiques ou les précurseurs sont stockés en amont de la chambre de combustion de l'installation de combustion et injectés, en proportions et quantités

appropriées, en un point dans le circuit du combustible où ils peuvent être mélangés intimement au combustible à l'aide d'un mélangeur statique ou dynamique, ou directement dans la chambre de combustion. Le concept de « proportions appropriées » se réfère aux rapports du magnésium au B_2O_3 , alors que le concept de « quantités appropriées » se réfère au rapport de dosage Mg/V. Un cas particulier intéressant est la préparation d'un précurseur oléosoluble, dont le point de départ peut être un dérivé du magnésium de type « sulfonate surbasique » ou « carboxylate surbasique ». Un tel composé surbasique du magnésium peut être boraté par introduction d'acide borique en proportions appropriées et mélange pendant plusieurs heures entre 50 et 200°C. En variante, un précurseur oléosoluble approprié peut être obtenu par addition d'un composé du bore oléosoluble, comme un borate d'alkyle de formule générale $(Alk)_3B$, par exemple le borate d'éthyle $(C_2H_5)_3B$, au composé surbasique du magnésium.

Selon un aspect de la présente invention, le procédé décrit ci-dessus est utilisé pour inhiber la corrosion vanadique de l'installation de combustion, éventuellement en présence de sodium. Selon l'invention, les matériaux métalliques, céramiques ou composites d'une installation de combustion, par exemple une installation de combustion telle qu'une chaudière brûlant un combustible contaminé par le vanadium, qui peut être associé ou non au sodium, sont protégés de la corrosion par le vanadium par introduction ou formation dans la chambre de combustion de ladite installation, d'un inhibiteur formé par un

mélange de borates de magnésium, de sorte que le point représentatif de la paire (b, m) se situe dans les domaines définis ci-dessus.

5 Le procédé primaire de nettoyage de l'installation est le nettoyage à sec par ramonage, comme décrit ci-dessus, un lavage à l'eau étant une manière secondaire de nettoyage de l'installation.

Pour mieux illustrer l'invention, plusieurs formes de réalisation sont décrites ci-dessous.

10

Exemple 1 :

Une installation de combustion, telle qu'une chaudière, a une température de four de 570°C et produit de la vapeur en brûlant une moyenne de
15 2000 kg/heure d'une série de pétrole brut lourd très dégradé, contenant 200 ppm de vanadium en masse (générant ainsi, 3,926 moles/heure de V_2O_5). Une telle chaudière est traitée avec un inhibiteur oléosoluble contenant 15,5% en poids de magnésium et 3,45% en poids
20 de bore. Le débit d'injection de l'inhibiteur est de 2,46 kg/heure, ce qui représente :

0,381 kg/heure ou 15,67 moles/heure de magnésium, et donc : $m = 15,67/3,926 = 4,00$

0,085 kg/heure ou 7,87 moles/heure de bore, à
25 savoir 3,93 moles/heure de B_2O_3 et donc : $b = 3,93/3,926 = 1,0$.

Ces conditions d'addition satisfont la relation « $m = 2 + 2b$ » se situant dans le « domaine d'application le plus préféré ».

30 Pendant une période de fonctionnement de 1200 heures, la puissance thermique moyenne de la

chaudière est potentiellement de 19,59 MW thermiques, ce qui signifie une efficacité moyenne d'environ 86%. Après cette période, l'encrassement des tubes de chaudière est solide et friable. L'encrassement et le
5 dépôt du surchauffeur sont contrôlés par un ramonage de routine et une procédure de refroidissement et soufflage après six semaines.

Exemple comparatif 1 :

10 La même chaudière brûlant une moyenne de 2100 kg du même pétrole brut lourd contenant une moyenne de 190 ppm de vanadium (générant ainsi, 3,916 moles/heure de V_2O_5) est traitée avec un inhibiteur oléosoluble contenant 20% en poids de magnésium et pas de bore. Le
15 débit d'injection de l'inhibiteur est de 1,91 kg/heure, ce qui représente 0,382 kg/heure ou 15,71 moles/heure de magnésium.

Ainsi, dans le deuxième traitement par inhibition, on a : $m = 15,71/3,916 = 4,01$ (ce qui correspond à un
20 taux d'injection de magnésium très proche de celui de l'exemple 1) et $b = 0$.

Pendant une période de fonctionnement de 1150 heures, la production moyenne de la chaudière est potentiellement de 19,37 MW thermiques, ce qui signifie
25 une efficacité moyenne d'environ 81%. Après cette période, l'encrassement est solide, mais difficile à éliminer par un ramonage de routine. L'accumulation des dépôts de cendres du surchauffeur et l'encrassement du four exigent une procédure de refroidissement et
30 soufflage après moins de quatre semaines.

Une comparaison de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 montre un gain potentiel de l'exemple 1 de 5% absolus (6,2 relatifs) de l'efficacité de la chaudière en moyenne sur 1200 heures de fonctionnement (50 jours), ce qui représente une économie d'environ 37 tonnes métriques de combustible par année de fonctionnement continu (à savoir, environ US\$ 10 000) et évite 121 tonnes métriques de CO₂ libérées dans l'atmosphère.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de mise en œuvre d'une installation de combustion comprenant l'alimentation à l'installation de combustion, d'un combustible contaminé par du vanadium et l'alimentation à une chambre de combustion de l'installation de combustion, d'un ou de plusieurs composés du bore et d'un ou de plusieurs composés du magnésium, en des quantités telles que le rapport molaire des équivalents MgO ajoutés à la chambre de combustion par rapport aux moles de V_2O_5 formées dans la chambre de combustion à partir du vanadium présent dans le combustible, est le rapport molaire m , et le rapport molaire des équivalents B_2O_3 ajoutés à la chambre de combustion par rapport aux moles de V_2O_5 formées dans la chambre de combustion à partir du vanadium présent dans le combustible, est le rapport molaire b et où les rapports molaires b et m satisfont les conditions suivantes : (i) $m \geq 2+b$ et (ii) $b \geq 0,5$.

2. Procédé selon la revendication 1, où les rapports molaires b et m satisfont la condition supplémentaire : $m \leq 3 + 2b$.

3. Procédé selon la revendication 2, où les rapports molaires b et m satisfont les conditions supplémentaires : (i) $m \leq 5$ et (ii) $b \leq 1,5$.

4. Procédé selon la revendication 1, où au moins une partie du bore et du magnésium alimentés à la chambre de combustion a la forme d'un oxyde mixte de bore et de magnésium.

5. Procédé selon la revendication 4, où l'oxyde mixte de bore et de magnésium est sous forme nanométrique.

5 6. Procédé selon la revendication 1, où au moins une partie de l'oxyde mixte magnésium-bore est formée dans la chambre de combustion à partir d'au moins un précurseur introduit en amont de la chambre de combustion.

10 7. Procédé selon la revendication 6, où l'oxyde mixte magnésium-bore est sous forme nanométrique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, où l'installation de combustion est mise en œuvre à une température des gaz de combustion allant de 300°C à 1050°C.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, où l'installation de combustion est mise en œuvre à une pression allant de 300 psig à 2650 psig.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, où l'installation de combustion est mise en œuvre à une température des gaz de combustion allant de 300°C à 1050°C et à une pression allant de 300 psig à 2650 psig.

25 11. Procédé selon la revendication 1, où le combustible alimenté à l'installation de combustion comprend du soufre et éventuellement, du sodium.

12. Procédé selon la revendication 1, où l'installation de combustion est une chaudière à vapeur.

30 13. Procédé selon la revendication 1, où le ou les composés du bore comprennent B_2O_3 , MgB_4O_7 , $Mg_3B_2O_6$ et/ou $Mg_2B_2O_5$, et le ou les composés du magnésium comprennent

MgO, MgB₄O₇, Mg₃B₂O₆ et/ou Mg₂B₂O₅, et où les équivalents molaires de MgO et les équivalents molaires de B₂O₃ sont basés sur les moles de MgO, B₂O₃, MgB₄O₇, Mg₃B₂O₆ et/ou Mg₂B₂O₅ ajoutées à l'installation de combustion.

5 14. Procédé selon la revendication 1, où le ou les composés du bore comprennent B₂O₃, Mg₃B₂O₆ et/ou Mg₂B₂O₅, et le ou les composés du magnésium comprennent MgO, Mg₃B₂O₆ et/ou Mg₂B₂O₅, et où les équivalents molaires de MgO et les équivalents molaires de B₂O₃ sont basés sur
10 les moles de MgO, B₂O₃, Mg₃B₂O₆ et/ou Mg₂B₂O₅ ajoutées à l'installation de combustion.

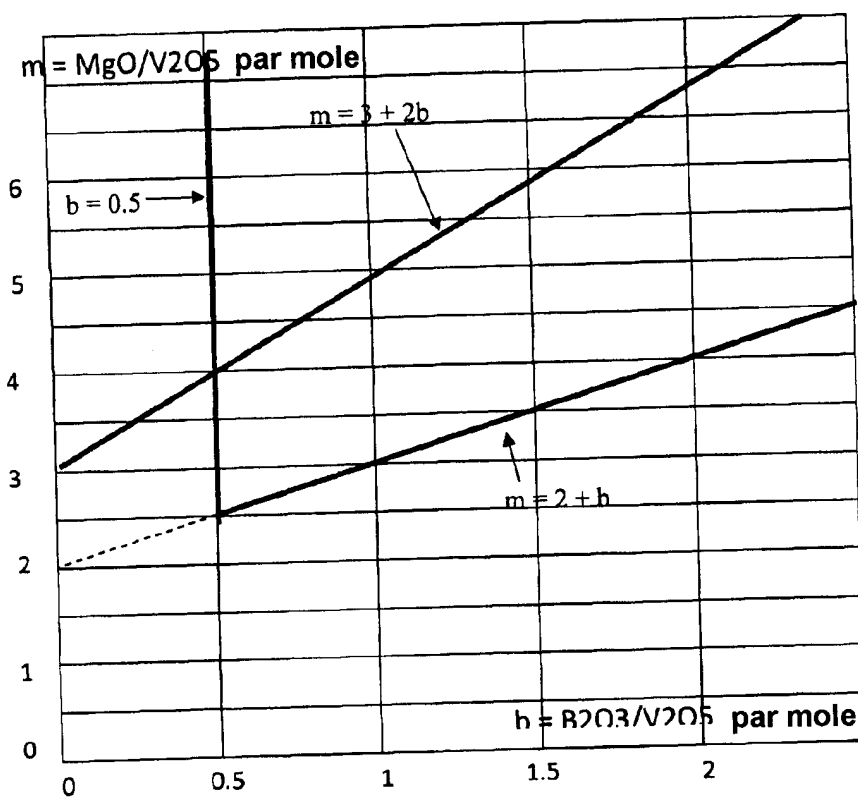
15 15. Procédé selon la revendication 1, où le ou les composés du bore comprennent B₂O₃, et le ou les composés du magnésium comprennent MgO, et où b est le rapport molaire B₂O₃/V₂O₅ et où m est le rapport molaire MgO/V₂O₅.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, où les rapports molaires b et m satisfont la condition supplémentaire : $m \leq 3 + 2b$.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, où les rapports molaires b et m satisfont les conditions supplémentaires : (i) $m \leq 5$ et (ii) $b \leq 1,5$.

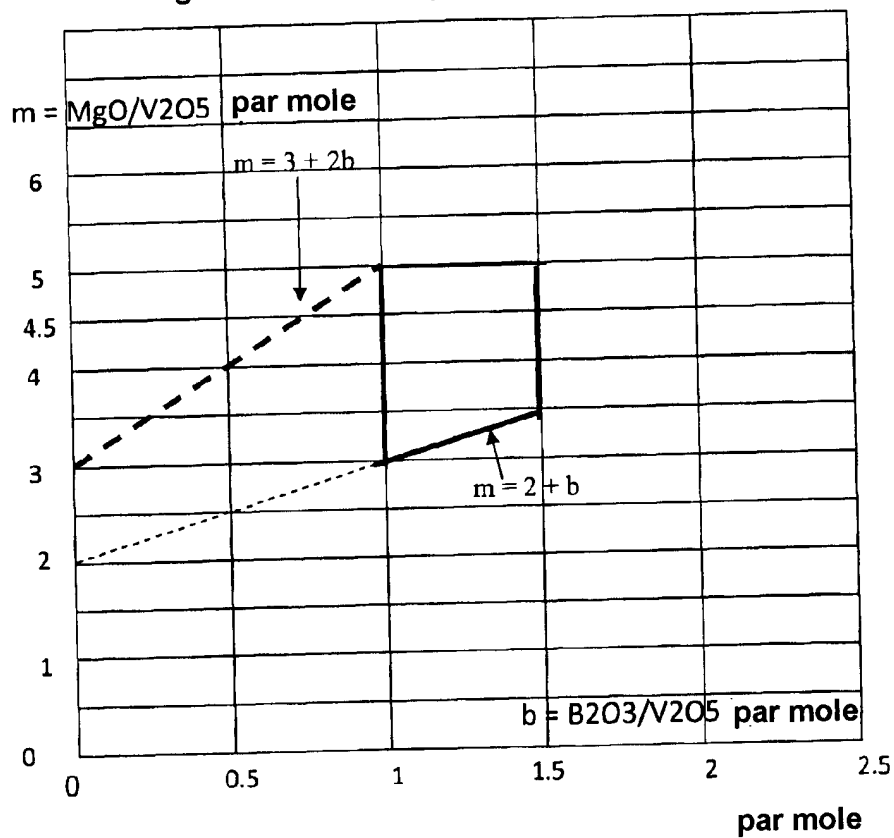
18. Procédé selon la revendication 15, où B₂O₃ et/ou MgO sont sous forme nanométrique.

Figure 1 : Domaine (b, m) de l'invention



2.5

Figure 2 : Domaine (b, m) le plus préféré



12