



⑪ Numéro de publication : **0 526 351 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92420240.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **F23D 14/18**

㉔ Date de dépôt : **17.07.92**

③① Priorité : **31.07.91 FR 9109973**

④③ Date de publication de la demande :
03.02.93 Bulletin 93/05

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE

⑦① Demandeur : **APPLICATION DES GAZ**
173, rue de Bercy
F-75012 Paris (FR)

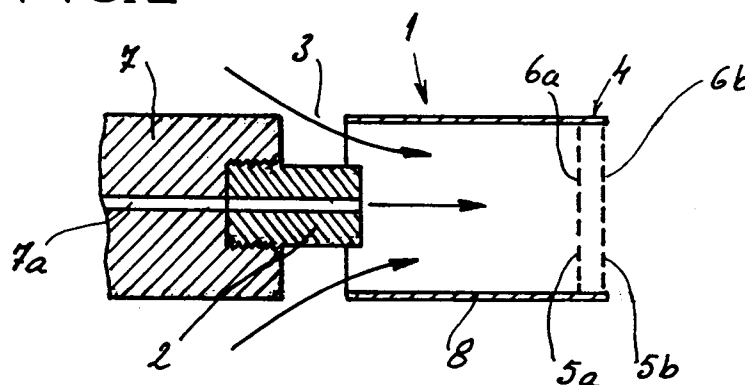
⑦② Inventeur : **Pivot, Jean-Claude**
7 impasse Montbel
F-69390 Vourles (FR)
Inventeur : **Barbier, Jaques**
24 allée des Foussettes
F-86360 Montamisé (FR)
Inventeur : **Marecot, Patrice**
Le Peu
F-86130 St Georges Les Baillargeaux (FR)

⑦④ Mandataire : **Guerre, Dominique et al**
Cabinet Germain et Maureau 20 Boulevard
Eugène Deruelle BP 3011
F-69392 Lyon Cédex 03 (FR)

⑤④ **Brûleur catalytique de combustion, et appareil incorporant un tel brûleur.**

⑤⑦ Brûleur catalytique (1) pour la combustion d'un mélange gazeux composé d'hydrocarbures et d'air comburant, ledit brûleur comprenant deux catalyseurs successifs dans le sens de circulation des gaz, à savoir un catalyseur amont (6a) comportant un support perméable (5a), inerte et réfractaire, et du platine déposé sur ledit support, et un catalyseur aval (6b), distinct et séparé du catalyseur amont, comportant un support (5b) perméable, inerte et réfractaire, et du palladium déposé sur ledit support, **caractérisé en ce que** les catalyseurs amont et aval sont disposés de manière adjacente, notamment superposés, à une distance l'un de l'autre au plus égale à une distance de référence, en deçà de laquelle lesdits catalyseurs fonctionnent ensemble de manière unitaire comme une seule et même structure catalytique, et au-delà de laquelle lesdits catalyseurs fonctionnent en série de manière séparée.

FIG. 2



La présente invention concerne les brûleurs catalytiques d'un gaz combustible tel que propane ou butane, c'est-à-dire brûlant un mélange gazeux composé uniquement dudit gaz combustible et d'air comburant.

Conformément au document EP-A-0 380 705, dans le cadre d'un appareil domestique de chauffage, du type radiant, on a décrit et proposé un brûleur catalytique pour la combustion d'un mélange gazeux à brûler composé, d'une part de vapeurs d'un hydrocarbure léger normalement à l'état liquide, en l'occurrence du kérosène, et d'autre part d'air comburant, en l'occurrence de l'air sous convection forcée. Ce brûleur comprend deux catalyseurs séparés, successifs dans le sens de circulation des gaz, à savoir un catalyseur amont, principal par sa surface de contact avec le mélange gazeux, de combustion de ce dernier, et un catalyseur aval, auxiliaire par sa surface de contact beaucoup plus faible, de post-combustion des constituants non brûlés, ou non complètement oxydés par le catalyseur amont, tels que monoxyde de carbone et hydrocarbures imbrûlés. Le catalyseur aval est disposé à une distance relativement importante du catalyseur amont, et à l'écart de ce dernier, puisque disposé au-dessus de lui et dans un plan perpendiculaire à celui du catalyseur amont. Chaque catalyseur comprend un support inerte et réfractaire, perméable au gaz, en l'occurrence un matériau alvéolaire, du type "nid d'abeille", dont la face interne des canaux est revêtue par une matière réfractaire à grande surface spécifique du type "washcoat". Des catalyseurs de combustion différents sont déposés sur le support réfractaire des catalyseurs amont et aval respectivement, à savoir du platine pour le catalyseur amont, et du palladium, éventuellement mélangé à du platine pour le catalyseur aval.

Un brûleur catalytique tel que précédemment décrit apparaît inadapté à la combustion complète d'un mélange gazeux, composé d'hydrocarbures saturés tels que butane et d'hydrocarbures insaturés tels que butène, par exemple du butane commercial composé majoritairement de butane et minoritairement de butène.

En effet, compte tenu de la distance séparant le catalyseur aval à base de palladium, du catalyseur amont à base de platine, et en raison aussi du refroidissement des fumées entre les deux catalyseurs, le catalyseur aval fonctionne à une température relativement basse, et en tout cas beaucoup plus basse que celle du catalyseur amont. Dans ces conditions, si le catalyseur amont à base de platine est à même d'oxyder pratiquement complètement les hydrocarbures saturés, à l'exclusion des hydrocarbures insaturés, le catalyseur aval ne peut oxyder les hydrocarbures insaturés que de manière limitée, dans une zone de températures comprises entre la température ambiante et 500°C. A la limite, pour un mélange gazeux très riche en hydrocarbures insaturés, les fumées de combustion comprennent une partie de ces dernières à l'état non brûlé, ce qui pour certaines applications des brûleurs catalytiques est inacceptable.

De plus, et toujours en considérant le brûleur catalytique décrit par le document EP-A-0 380 705, la combustion d'un gaz combustible constitué pour l'essentiel d'hydrocarbures insaturés conduit à la limite à l'inactivation du catalyseur amont et au seul fonctionnement du catalyseur aval, lequel n'est pas conçu et construit pour cela, puisque de surface plus faible que celle du catalyseur amont, d'une part, et puisqu'il est prévu comme un catalyseur de post-combustion ou épuration des fumées, et donc disposé à un endroit de l'appareil de chauffage, inadapté à une dissipation ou utilisation de la chaleur rayonnée, d'autre part.

La présente invention a pour objet un brûleur catalytique tel que décrit précédemment, permettant une combustion complète et donc hygiénique d'un mélange gazeux à brûler comprenant des hydrocarbures insaturés.

Selon la présente invention, on a découvert qu'une telle spécificité pouvait être conférée au brûleur catalytique tel que défini et discuté précédemment, en disposant les catalyseurs amont et aval de manière adjacente, notamment en les superposant, à une distance l'un de l'autre au plus égale à une distance de référence prédéterminée, y compris au contact l'un de l'autre, distance en deçà de laquelle lesdits catalyseurs fonctionnent ensemble de manière unitaire comme une seule et même structure catalytique, et au-delà de laquelle lesdits catalyseurs fonctionnent en série de manière séparée.

Conformément à l'invention, et à partir du protocole décrit ci-après, on a effet démontré que c'est dans ces conditions que les catalyseurs amont et aval conservent leur spécificité, respectivement vis-à-vis des hydrocarbures saturés et des hydrocarbures insaturés, sans que le catalyseur aval inhibe le catalyseur amont, et ceci en ayant globalement le même fonctionnement, et en particulier la même température de combustion, ce qui place chaque catalyseur dans la zone de travail optimum, comprise entre 600°C et 1200°C.

Par "fonctionnement unitaire", on entend le fait que pendant le fonctionnement du brûleur catalytique, on ne peut pas différencier le fonctionnement du catalyseur amont de celui du catalyseur aval, lesquels sont en symbiose thermique. La conversion des hydrocarbures s'effectue en une seule fois, et non en deux temps. En particulier, selon la composition du mélange à brûler, le front réactionnel se répartira indifféremment sur le catalyseur amont ou le catalyseur aval.

Par "distance de référence", on entend une distance répondant à la définition précédente, et qui peut donc être déterminée aisément par des essais de routine, selon les catalyseurs amont et aval effectivement utilisés. En pratique, cette distance peut être comprise par exemple entre 0 mm et quelques mm.

Un brûleur catalytique selon l'invention apparaît donc indifférent à la composition hydrocarbures satu-

rés/hydrocarbures insaturés du mélange à brûler, et apporte une combustion quasi-totale pour des compositions à brûler comprises entre 0 et 100 % d'hydrocarbures insaturés.

La présente invention s'intéresse aux brûleurs catalytiques dits "à air induit", comprenant :

- un injecteur permettant d'éjecter un jet calibré du gaz combustible sous pression ;
- un organe d'admixtion d'air comburant au jet du gaz combustible, pour obtenir le mélange à brûler ;
- la structure catalytique telle que définie précédemment, recevant par sa face amont le mélange à brûler, et évacuant par sa face aval les gaz brûlés.

Différents supports inertes et réfractaires, perméables aux gaz, sont utilisés selon l'invention, au rang desquels on peut citer :

- des tissus ou papiers de fibres minérales réfractaires, par exemple d'alumine, présentant une surface spécifique importante ;
- des matériaux alvéolaires, du type "nid d'abeille", obtenus en céramique, et dont la face interne des canaux est revêtue par une matière réfractaire à grande surface spécifique ("washcoat"), etc...

Par "platine" ou "palladium", on entend que de

- tels éléments peuvent être déposés sur le support inerte et réfractaire des catalyseurs amont et aval respectivement, aussi bien à l'état métallique, qu'à au rang desquelles on peut citer les petits appareils portatifs, comportant une réserve de gaz combustible, et utilisés pour la soudure, comme fer à friser, sèche-cheveux, pour la cuisson et le chauffage, comme grils, etc..

En pratique, un brûleur catalytique selon la présente invention apparaît particulièrement bien adapté à la combustion de butane commercial et de propane commercial. En effet, le butane commercial et le propane commercial apparaissent être un mélange de plusieurs hydrocarbures saturés et insaturés :

- pour le butane commercial : n-butane, isobutane, butène-1, butène-2, et isobutène ;
- pour le propane commercial : propane, propène.

La présente invention a été mise en évidence à partir du protocole expérimental suivant.

- On a tout d'abord expérimenté selon la procédure décrite ci-après, une structure catalytique avec du platine et/ou du palladium, sur un ou deux supports séparés.

Les supports inertes et réfractaires, utilisés pour le dépôt du ou des catalyseurs de combustion, sont chacun un papier constitué de fibres d'alumine, produites par la Société ICI et commercialisées sous la marque SAFFIL. Ce support, représenté à la figure 1 sous la référence numérique 5, présente les caractéristiques suivantes :

- densité : de l'ordre de 700 g/m²
- diamètre moyen de fibres : 3 µm
- aire spécifique théorique : 150 m²/g,
- mesurée : 139 m²/g
- teneur en alumine supérieure à 95 % en poids
- épaisseur de 5 mm.

De manière à présenter une perméabilité aux gaz, et une faible perte de charge, conformément à la figure 1, des perforations de 1,5 mm, montrées sous la référence numérique 5c, sont espacées régulièrement selon les deux dimensions de la feuille 5, avec un entraxe de 2,4 mm.

- Le catalyseur de combustion, qu'il s'agisse du platine et/ou du palladium est déposé à raison de 1 % en poids par rapport au support inerte et réfractaire, décrit précédemment. Ce dépôt est obtenu par imprégnation du papier avec une solution d'un sel du métal catalytique, suivi d'un séchage à une température de 120°C.

Des disques ou galettes de diamètre 12 mm sont découpés dans la structure catalytique, telle qu'obtenue précédemment, et différent d'un essai à l'autre par la composition ou nature du catalyseur de combustion. Ces différents disques sont essayés, en ce qui concerne le taux de conversion obtenu, en étant disposés dans un brûleur catalytique tel que représenté à la figure 2, et comprenant :

- un corps métallique 7 traversé par un conduit 7a, pour amener un courant de gaz combustible sous pression, à partir d'une source non représentée ;
- un injecteur 2 permettant d'éjecter un jet du gaz combustible sous pression ;
- un organe 3 d'admixtion d'air comburant au jet du gaz combustible pour obtenir le mélange à brûler ; cet organe d'admixtion consiste en un simple tube 8, pour la circulation du mélange à brûler, dont l'extrémité amont est disposée en vis-à-vis de l'injecteur, mais à distance de ce dernier pour permettre une arrivée d'air périphérique ;

- le disque de la structure catalytique 4 étant disposé à l'extrémité aval du tube 8, pour recevoir par sa face amont le mélange à brûler, et évacuer par sa face aval les gaz brûlés.

Pour le fonctionnement du brûleur catalytique précédemment décrit, les paramètres suivants sont retenus :

- 5 - le gaz combustible est soit de l'isobutane, soit du butène ; son débit correspond à la puissance indiquée dans le tableau ci-après, ramenée au centimètre carré de la surface de la structure catalytique, cette puissance étant calculée à partir du pouvoir calorifique inférieur du gaz combustible retenu ;
- l'air est introduit dans le brûleur, à raison de 1,05 fois le débit nécessaire à une combustion stoechiométrique du gaz combustible ;
- 10 - les structures catalytiques sont essayées sur des puissances de 30, 40 et 50 watts par cm^2 ;
- pour chaque puissance, le catalyseur fonctionne pendant 20 à 25 heures d'affilée.

La pureté de l'isobutane ou du butène-1, essayé en tant que gaz combustible, est supérieure à 95 %.

- Pour établir un régime catalytique, la structure catalytique est chauffée au moyen d'un petit four électrique annulaire, jusqu'à amorçage de la réaction catalytique ; puis on retire alors le four pour laisser la combustion se poursuivre sans flamme. Les gaz de combustion sont captés à la sortie, c'est-à-dire sur la face aval de la structure catalytique, en vue de doser leurs constituants et calculer le pourcentage d'imbrûlés obtenu. Les essais 1 à 5 correspondent à des structures catalytiques constituées par un seul et même support, et différent les unes des autres par le catalyseur de combustion :

- pour l'essai N° 1, seul le platine est déposé dans la proportion de 1 % en poids par rapport au support ;
- pour l'essai N° 2, seul le palladium est déposé, toujours dans la proportion de 1 % en poids ;
- 20 - pour l'essai N° 3, le platine et le palladium sont déposés en mélange, dans la proportion de 0,5 % en poids pour chaque métal ;
- pour l'essai N° 4, le platine a d'abord été déposé, dans la proportion de 0,5 % en poids, puis séché ; et ensuite le palladium est déposé, dans la proportion de 0,5 % en poids ;
- pour l'essai N° 5, c'est l'inverse, le palladium étant d'abord déposé dans la proportion de 0,5 % en poids, puis séché ; et ensuite le platine est déposé, également dans la proportion de 0,5 % en poids.
- 25

Le tableau ci-après donne pour chaque essai la proportion de gaz imbrûlés, contenue dans les produits de combustion.

30

35

40

45

50

55

Essai	Gaz ----- Cata/P.w/cm ²	Isobutane ----- 30 40 50	Butène ----- 30 40 50	% en poids du catalyseur
1	Pt	2.6 3 4.6	3.6 52 57	1
2	Pd	29 ne tient pas	1.3 3 5.6	1
3	Pd + Pt	30 ne tient pas	6.6 16.7 14.5	0,5 + 0,5
4	Pt->Pd	7.2 ne tient pas	5.2 14.4 19.2	0,5 + 0,5
5	Pd->Pt	9.7 0,5 (flamme)	1.1 4.6 17	0,5 + 0,5
6	Pd.am//Pd.av	7 18 30	30 10.5 17	0,83 + 0,83
7	Pt.am//Pd.am	1.5 1.9 2.2	5.7 10.5 16	0,83 + 0,83

Par comparaison des essais 1 à 5, on vérifie que le platine est effectivement actif pour l'isobutane, et nettement moins pour le butène, et que le palladium présente des caractéristiques inverses.

Comme le montrent les essais 3 à 5, et de manière inattendue, l'association des deux métaux, à savoir platine et palladium, quel que soit son mode de préparation et dépôt sur un même support, d'une part ne permet pas de retrouver la spécificité du platine vis-à-vis du butane, et d'autre part présente une spécificité voisine de celle du palladium, vis-à-vis du butène. Dans l'association platine/palladium, tout se passe donc comme si uniquement le palladium était actif, et imposait ses caractéristiques de combustion, au détriment du platine.

Dans ces conditions, pour une combustion complète du butane commercial, constitué comme dit précédemment d'hydrocarbures saturés et insaturés, il apparaît a priori impossible d'utiliser le mélange platine/palladium, alors que l'homme de métier pouvait s'attendre à obtenir une combustion complète, compte tenu des propriétés propres à chacun de ces deux catalyseurs de combustion, connues par ailleurs.

La solution selon l'invention consiste, conformément à la figure 2, à prévoir une structure catalytique 4, comprenant dans le sens de circulation des gaz, un catalyseur amont 6a comportant un support perméable 5a, inerte et réfractaire, et du platine déposé sur ledit support, et un catalyseur aval 6b, distinct et séparé du catalyseur amont, comportant aussi un support 5b perméable, inerte et réfractaire, et du palladium disposé sur ledit support. Les essais 6 et 7 du tableau précité, rapportés ci-après montrent que, d'une part la séparation physique des deux métaux catalytiques, tout en conservant un contact fonctionnel entre ces derniers, et d'autre part le sens de cette séparation, à savoir palladium situé en aval du platine selon le sens de circulation, permettent une combustion complète et de l'isobutane et du butène, et partant d'un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés.

Selon les essais 6 et 7, les paramètres suivants sont modifiés par rapport à ceux précédemment exposés pour les essais 1 à 5 :

- conformément à la figure 1, le support unique est remplacé par deux feuilles 5a et 5b, de 3 mm, superposées et toujours obtenues chacune dans un papier d'alumine découpé selon une galette de 12 mm de diamètre ;
- selon l'essai 6, la galette 5a est imprégnée de palladium, et la galette 5b de platine ;
- selon l'essai 7, la galette 5a est imprégnée de platine, et la galette 5b de palladium ;
- de manière à permettre une comparaison, les quantités de platine et palladium sont équivalentes à celles utilisées pour les essais 3 à 5.

L'essai 6 montre que la séparation physique du palladium et du platine n'est pas suffisante, puisqu'en particulier on retrouve les performances dégradées des essais 3 à 5, vis-à-vis de l'isobutane. Seul le sens de séparation mis en oeuvre selon l'essai 7, permet de retrouver, d'une part les performances du platine seul vis-à-vis de l'isobutane, et d'autre part les performances du palladium seul vis-à-vis du butène. On notera d'ailleurs que la solution selon l'invention, matérialisée par l'essai 7, permet d'améliorer les performances du platine par rapport à l'isobutane, de manière surprenante.

La présente invention présente en outre les caractéristiques secondaires suivantes :

- chacun des supports inertes et réfractaires, perméables aux gaz, des catalyseurs amont et aval, présente une aire spécifique au moins égale à 100 m²/g ;
- le support du catalyseur amont est le même que celui du catalyseur aval ;
- le poids de platine de la structure catalytique est du même ordre que le poids du palladium de la même structure ;
- la somme des poids de platine et de palladium, rapportée à la somme des poids des supports de la structure catalytique, est de l'ordre de 1 %.

Pour terminer, il faut ajouter que la solution selon l'invention permet de réduire dans des proportions importantes le coût de la structure catalytique, puisque le poids de palladium substitué au poids correspondant du platine est beaucoup moins cher que ce dernier.

Revendications

1. Brûleur catalytique (1) pour la combustion d'un mélange gazeux composé d'hydrocarbures et d'air comburant, ledit brûleur comprenant deux catalyseurs successifs dans le sens de circulation des gaz, à savoir un catalyseur amont (6a) comportant un support perméable (5a), inerte et réfractaire, et du platine déposé sur ledit support, et un catalyseur aval (6b), distinct et séparé du catalyseur amont, comportant un support (5b) perméable, inerte et réfractaire, et du palladium déposé sur ledit support, **caractérisé en ce** que les catalyseurs amont et aval sont disposés de manière adjacente, notamment superposés, à une distance l'un de l'autre au plus égale à une distance de référence, en deçà de laquelle lesdits catalyseurs fonctionnent ensemble de manière unitaire comme une seule et même structure catalytique, et au-delà de la-

quelle lesdits catalyseurs fonctionnent en série de manière séparée.

- 5
2. Brûleur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend :
- un injecteur (2) permettant d'éjecter un jet du gaz combustible sous pression
 - un organe (3) d'admixtion d'air comburant au jet du gaz combustible, pour obtenir le mélange à brûler.
- 10
3. Brûleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support des catalyseurs amont (6a) et aval (6b) est un tissu ou papier de fibres minérales réfractaires, par exemple d'alumine.
4. Brûleur catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacun des supports inertes et réfractaires des catalyseurs amont et aval présente une aire spécifique au moins égale à 100 m²/g.
5. Brûleur catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support du catalyseur amont est le même que celui du catalyseur aval.
- 15
6. Brûleur catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poids de platine de la structure catalytique est du même ordre que le poids de palladium de la même structure.
7. Brûleur catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la somme des poids de platine et de palladium, rapportée à la somme des poids des supports de la structure catalytique, est de l'ordre de 1 %.
- 20
8. Application d'un brûleur catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, à la combustion d'un mélange d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures saturés, notamment à titre majoritaire, et des hydrocarbures insaturés, notamment à titre minoritaire en pourcentage volumique.
- 25
9. Appareil incorporant un brûleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est par ailleurs agencé pour l'une quelconque des utilisations ou applications suivantes, à savoir soudure, fer à friser, sèche-cheveux, réchaud de cuisson, chauffage radiant, gril.

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

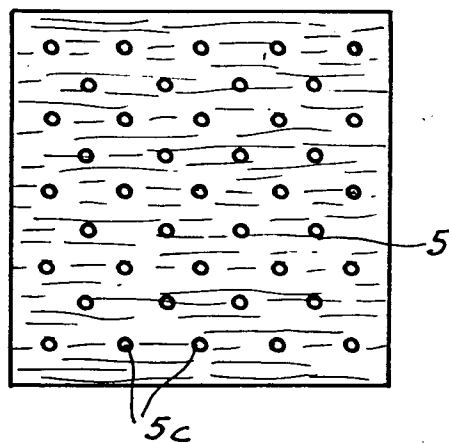
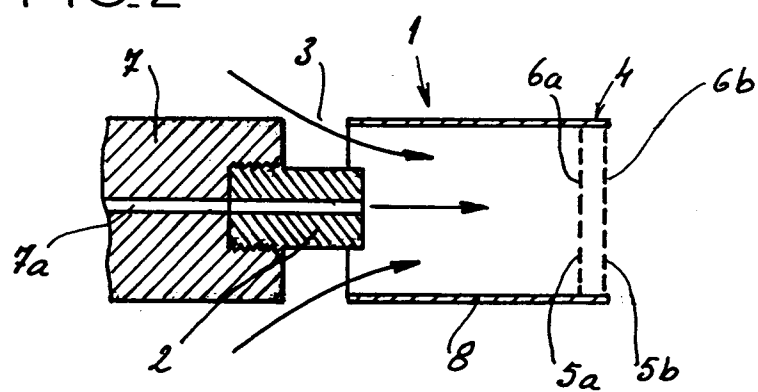


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0240

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 380 705 (MATSUSHITA) * page 4, ligne 18 - page 5, ligne 2 * * page 11, ligne 22 - page 12, ligne 22 * * page 18, ligne 11 - page 19, ligne 5 * * page 23, ligne 2 - ligne 8 * * figures 2,3 *	1,2,5,6	F23D14/18
A	---	8,9	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 100 (M-470)(2157) 16 Avril 1986 & JP-A-60 233 413 (MATSUSHITA) 20 Novembre 1985 * abrégé *	1,2,5,6	
A	---		
A	US-A-3 441 359 (KEITH) ---		
A	CH-A-436 623 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) ---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 78 (M-675)11 Mars 1988 & JP-A-62 218 728 (TOKYO ELECTRIC POWER) 26 Septembre 1987 * abrégé *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	---		F23D F23C F23R
A	FR-A-2 367 247 (PARIENTE) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 NOVEMBRE 1992	Examineur LEITNER J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)