



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 784 187 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
16.07.1997 Bulletin 1997/29

(51) Int. Cl.⁶: **F23C 11/00**, F23C 6/04

(21) Numéro de dépôt: **96402804.7**

(22) Date de dépôt: **19.12.1996**

(84) Etats contractants désignés:
DE DK FI GB NL SE

(30) Priorité: **15.01.1996 FR 9600512**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

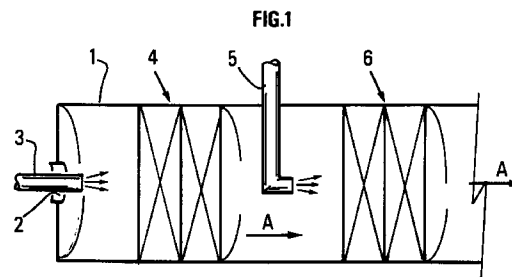
(72) Inventeurs:

- **Le Gal, Jean-Hervé**
75014 Paris (FR)
- **Martin, Gérard**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
- **Euzen, Patrick**
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(54) **Système de combustion catalytique à injection étagée de combustible**

(57)

- La présente invention concerne un système de combustion catalytique comprenant une enveloppe (1) ayant une entrée (2) pour un comburant tel que de l'air, plusieurs moyens d'injection (3, 5 ; 7) de combustible destinés à réaliser une injection étagée de combustible, et au moins un premier élément monolithe (4) susceptible d'être recouvert d'un catalyseur de combustion et placé en aval d'un premier moyen d'injection de combustible (3) relativement au sens de progression d'un mélange air-combustible dans le système, ledit premier moyen d'injection réalisant une injection partielle de combustible, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un deuxième élément monolithe (6) disposé en aval d'un deuxième moyen d'injection (5), ledit deuxième élément monolithe (6) étant destiné à stabiliser la combustion. Le deuxième élément monolithe (6) peut être recouvert d'un catalyseur de combustion.



EP 0 784 187 A1

Description

La présente invention concerne un système de combustion catalytique avec injection étagée de combustible et utilisant un catalyseur d'oxydation non-sélective.

La combustion conventionnelle, réalisée en présence d'une flamme, habituellement utilisée dans les procédés de combustion d'hydrocarbures, tels que le gaz naturel, est un processus difficilement contrôlable. Elle se produit dans un domaine de concentrations air/hydrocarbure bien déterminé et conduit, outre à la formation de dioxyde de carbone et d'eau, à la production de polluants tels que le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

En raison de la sévrisation accélérée des contraintes environnementales sur les polluants (oxydes d'azote, hydrocarbures imbrûlés, monoxyde de carbone) émis par les procédés de combustion, il devient nécessaire de trouver de nouvelles technologies permettant de diminuer fortement les émissions de ceux-ci. Plusieurs solutions conventionnelles sont bien connues de l'homme de l'art :

- La réduction sélective des gaz d'échappement (SCR) : ainsi la réduction sélective des oxydes d'azote par l'ammoniaque permet de réduire les teneurs en NO_x à environ 10 ppm. Mais cette solution nécessite la mise en place d'un réacteur particulier, le stockage et l'utilisation d'ammoniaque ; les frais d'installation et de fonctionnement d'un tel système sont donc élevés.
- L'injection d'eau ou de vapeur d'eau : une telle injection abaisse la température atteinte par les gaz de combustion réduisant ainsi de façon significative les teneurs en NO_x à environ 50 ppm. Le coût de l'addition d'un tel dispositif est faible. Mais les coûts de fonctionnement d'une telle installation sont élevés en raison notamment de la purification de l'eau préalablement à l'injection ; par ailleurs la surconsommation de combustible due à un abaissement du rendement énergétique élève aussi le coût de fonctionnement. En outre, si l'injection d'eau suffit pour passer les normes actuelles, elle ne permettra pas de satisfaire aux normes futures sur les NO_x .
- Une zone primaire à mélange pauvre : cette technologie repose sur l'amélioration de l'homogénéité du mélange air/combustible. Elle permet de faire chuter les émissions de NO_x à environ 50 ppm mais cette diminution se fait au détriment des émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbure imbrûlés, qui se trouvent accrues.

La combustion catalytique est une solution séduisante pour répondre à la sévrisation croissante des normes sur les polluants. En effet, la chambre de com-

bustion catalytique remplace avantageusement les brûleurs conventionnels car elle autorise un meilleur contrôle de l'oxydation totale dans un large domaine des valeurs du rapport air/hydrocarbure réduisant ainsi fortement les émissions des d'oxydes d'azote, d'hydrocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone. On peut également mentionner qu'elle permet de brûler une très grande variété de composés.

Ainsi que le décrivent notamment D.Reay dans "Catalytic Combustion : Current Status and Implications for Energy Efficiency in the Process Industries. Heat Recovery Systems & CHP, 13. n°5, pp 383-390, 1993" et D. Jones et S.Salfati dans "Rev. Gén. Therm. Fr. n°330-331, pp 401-406, Juin-Juillet 1989", les applications de la combustion catalytique sont multiples : panneaux et tubes radiants, réchauds catalytiques, turbines à gaz, cogénération, brûleurs, manchons catalytiques pour tubes de vapo-reformage, production de gaz chauds dans le domaine du chauffage par contact direct et réacteurs à plaques catalytiques.

Concernant les systèmes de combustion catalytique utilisés dans les domaines de la production d'énergie et de la cogénération, la configuration de réacteur la plus répandue est un réacteur comportant plusieurs zones catalytiques: le(s) catalyseur(s) d'entrée étant plus spécifiquement dédié à l'amorçage de la réaction de combustion, les suivants servant à stabiliser la réaction de combustion à haute température ; le nombre d'étages (ou de zones) catalytiques étant ajusté en fonction des conditions imposées par l'application envisagée.

Les catalyseurs de combustion sont généralement préparés à partir d'un substrat monolithique, en céramique ou en métal, sur lequel on dépose une fine couche de support constituée d'un ou plusieurs oxydes réfractaires de surface et de porosité supérieures à celles du substrat monolithique. Sur cet oxyde est dispersée la phase active composée essentiellement des métaux du groupe du platine.

Ainsi qu'il est connu de l'homme de l'art, les métaux du groupe du platine présentent la plus haute activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures et amorcent donc la combustion à plus basse température que les oxydes des métaux de transition. Ils sont donc utilisés de façon préférée dans les premières zones catalytiques. Toutefois, en raison des températures élevées atteintes soit lors des phases de démarrage ou soit en régime établi, ces catalyseurs subissent une dégradation qui réduit leurs performances catalytiques. Le frittage du support à base d'alumine ainsi que le frittage de la phase métallique active et/ou son encapsulation par le support font partie des causes les plus couramment citées pour expliquer cette dégradation.

Il est connu que l'on peut stabiliser efficacement la chute de surface spécifique des supports à base d'alumine par un dopant approprié. Les terres rares et la silice sont souvent cités parmi les stabilisants les plus performants de l'alumine. Les catalyseurs préparés par cette technique sont décrits entre autres dans le brevet

US-A- 4 220 559. Dans ce document, le catalyseur comprend des métaux du groupe du platine ou des métaux de transition déposés sur de l'alumine, un oxyde d'un métal choisi dans le groupe constitué par le baryum, le lanthane et le strontium et un oxyde d'un métal choisi dans le groupe constitué par l'étain, le silicium, le zirconium et le molybdène.

En outre, afin de limiter le frittage de la phase métallique active, il a été proposé d'ajouter divers stabilisants à base essentiellement d'oxydes de métaux de transition tels que décrits par exemple dans brevet US-A- 4 857 499.

Parmi les documents représentatifs des réacteurs de combustion comportant plusieurs zones catalytiques, on connaît notamment :

- la demande de brevet européen EP-A-198 948 qui décrit une première zone catalytique : Pd et Pt et NiO; et une deuxième zone catalytique : Pt et Pd ;
- la demande de brevet japonais JP-A-04/197 443 qui enseigne une première zone catalytique : Pd et/ou Pt ; une deuxième zone catalytique : $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$; et une troisième zone catalytique : $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$;
- les demandes de brevet international WO-A-92/9848 et WO-A-92/9849 montrent une première zone catalytique : Pd et (Pt ou Ag) ; une deuxième zone catalytique : Pd et (Pt ou Ag); et une troisième zone catalytique : pérovskite ABO_3 ou oxyde de métal du groupe V(Nb ou V), du groupe VI (Cr) ou du groupe VIII (Fe, Co, Ni).

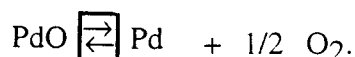
Le point critique des procédés multi-étages connus réside dans le contrôle de la température au sein des différents étages catalytiques. Si la réaction de combustion s'emballe, la température du catalyseur peut atteindre rapidement la température adiabatique de flamme. Or, il est important de couvrir l'intégralité de la plage de charge de la turbine à gaz. Depuis le processus d'inflammation jusqu'à la pleine charge en passant le ralenti, le rapport air-combustible peut varier dans des proportions importantes. L'utilisation d'une telle chambre de combustion catalytique peut donc s'avérer délicate.

On connaît par ailleurs le brevet américain US-A-4 731 989 de Furuya et al. qui décrit un procédé de combustion comportant comme caractéristique majeure une injection étagée de combustible. Le système associé dit "hybride" est composé d'une zone catalytique où est brûlée une fraction de combustible, cette zone catalytique étant suivie d'une zone de post-combustion en phase homogène où le reste du combustible est mélangé aux gaz chauds sortant du catalyseur et est brûlé sous forme de flamme de prémélange. Le rapport air/combustible du mélange entrant dans la zone catalytique est ajusté de façon à ce que la température adiabatique des gaz ne dépasse pas environ 1000°C en

sortie de cette zone catalytique. Le reste du mélange est injecté en aval de la zone catalytique afin d'atteindre une température de gaz de combustion compatible avec les exigences des procédés de combustion actuels soit 1200°C à 1500°C. En raison de la limitation des températures de matériaux à 1000°C, le catalyseur ne subit pas de désactivation.

Ce procédé est intéressant dans la mesure où il offre une sécurité supérieure à celle d'un procédé où le contrôle de la température s'opère uniquement par la géométrie du monolithe ou de l'ensemble des monolithes. Dans les phases de démarrage, il est également plus souple à mettre en oeuvre.

Toutefois, plus récemment, dans un article de Furuya et al., "A study on combustion catalyst for gas turbine", Second Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT), Tokyo, 21-26 août 1994, I.38, page 129-130, les auteurs indiquent que l'activité catalytique d'un catalyseur à base de palladium oscille entre 800°C et 1000°C en raison de l'équilibre suivant :



Ce comportement instable du palladium est observé en cours de fonctionnement dans un tel réacteur de combustion à injection étagée ; Furuya et al. ajoutent que si ce problème d'instabilité des formulations à base de palladium peut être résolu, un catalyseur à base de palladium sera particulièrement adapté pour ce procédé à injection étagée.

Une approche globale de la combustion catalytique prenant en compte à la fois les avantages et les inconvénients de la configuration du réacteur catalytique et la formulation catalytique devient donc nécessaire.

Par ailleurs, le problème de la combustion non étagée, où le combustible est injecté en un seul endroit (en amont du ou des étages catalytiques) est que les parois du réacteur atteignent alors la température adiabatique de la flamme ; ceci conduit rapidement à une désactivation du catalyseur.

Afin d'éviter ces températures élevées, il a déjà été proposé des procédés et des systèmes de combustion catalytique étagée, avec un fractionnement (ou étagement) de l'injection en combustible. Ainsi, le brevet US 4 731 989 déjà cité peut apparaître comme une solution à ce problème. Cependant, l'inconvénient cité plus haut concernant le comportement du palladium peut aboutir à la désactivation complète de ce dernier.

En outre la détérioration observée du catalyseur pose le problème du décalage de sa température d'amorçage. La fiabilité du procédé se trouve donc remise en cause.

Ainsi, la présente invention a pour objet un système de combustion catalytique comprenant une enveloppe ayant une entrée pour un comburant tel que de l'air, plusieurs moyens d'injection de combustible destinés à

réaliser une injection étagée de combustible, et au moins un premier élément monolithe susceptible d'être recouvert d'un catalyseur de combustion placé en aval d'un premier moyen d'injection de combustible relativement au sens de progression d'un mélange air-combustible dans le système, ledit premier moyen d'injection réalisant une injection partielle de combustible.

Selon l'invention, ledit système comprend en outre un deuxième élément monolithe disposé en aval d'un deuxième moyen d'injection, ledit deuxième élément monolithe étant destiné à stabiliser la combustion. Le deuxième élément monolithe peut être recouvert d'un catalyseur de combustion, tel qu'un hexaaluminate.

Conformément à l'invention, le premier ou le deuxième monolithe peut comprendre une pluralité de monolithes élémentaires recouverts de catalyseurs à base de métaux précieux.

La quantité de combustible introduite par le deuxième moyen d'injection est telle que la température adiabatique de flamme ne dépasse pas 1100°C. En outre la quantité de combustible introduite par le premier moyen d'injection est telle que la température adiabatique de flamme ne dépasse pas 900°C.

Par ailleurs, le premier élément monolithe est tel que le catalyseur qui le recouvre est susceptible de supporter des températures inférieures à 900°C et que la température des gaz en sortie du premier élément monolithe est inférieure à environ 800°C.

Le deuxième élément monolithe est tel que le catalyseur qui le recouvre est susceptible de supporter des températures inférieures à 1100°C et que la température des gaz en sortie du deuxième élément monolithe est inférieure à 1000°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le système de combustion catalyseur comprend un troisième élément monolithe placé en aval du deuxième élément monolithe, avec un troisième moyen d'injection de combustible est disposé entre le deuxième et le troisième élément monolithe.

Avantageusement ledit catalyseur consiste essentiellement en une formule décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français FR-A-2 721 837, ladite formule étant : $A_{(1-x)}B_yC_zAl_{(12-y-z)}O_{(19-d)}$ dans laquelle A représente au moins un élément de valence X sélectionné dans le groupe formé par le baryum, le strontium et les terres rares ; B représente au moins un élément de valence Y sélectionné dans le groupe formé par Mn, Co et Fe ; C représente au moins un élément sélectionné dans le groupe formé par Mg et Zn ; x ayant une valeur de 0 à 0,25, y ayant une valeur de 0,5 à 3 et z ayant une valeur de 0,01 à 3 ; la somme y + z ayant une valeur maximale de 4 et d a une valeur qui, déterminée en fonction des valences X et Y respectives des éléments A et B et de la valeur de x, y et de z, est égale à $1-1/2 \{(1-x)X + yY - 3y - z\}$.

De façon particulière, le catalyseur recouvrant le premier élément monolithe comprend de l'oxyde de palladium.

Plus précisément, le catalyseur recouvrant le pre-

mier élément monolithe peut comprendre un support d'oxyde réfractaire et une phase active comprenant en pourcentage poids par rapport audit support : de 0,3 à 20 % de cérium, de 0,01 à 3,5 % de fer et de 1 à 10 % d'au moins un élément choisi parmi la platine et le palladium.

Selon l'invention, l'enveloppe est essentiellement cylindrique, l'entrée pour le comburant et le premier moyen d'injection est située à l'une de ses extrémité sur une section transversale, lesdits deuxième et/ou troisième moyen d'injection débouchent longitudinalement dans ledit cylindre.

L'un au moins des éléments monolithes peut être annulaire ; par exemple le premier et le deuxième élément monolithes peuvent être annulaires.

Sans sortir du cadre de l'invention, l'un au moins des éléments monolithes est cylindrique et occupe toute la section transversale dudit cylindre.

Selon l'un de ses modes de réalisation, tous les éléments monolithes sont cylindriques.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention les éléments monolithes annulaires sont disposés concentriquement entre un disque d'extrémité équipé des entrées de comburant et de combustible et un fond autorisant la sortie des gaz, le disque d'entrée présentant une surface plus grande que le fond, de sorte que le mouvement des gaz à l'intérieur dudit cylindre est essentiellement radial.

D'autres caractéristiques, avantages et détails de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, faite à titre illustratif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- La figure 1 est une coupe longitudinale simplifiée d'un premier mode de réalisation de l'invention;
- La figure 2 est une coupe longitudinale simplifiée d'un deuxième mode de réalisation de l'invention;
- Les figures 3 et 4 présentent des courbes de température en différents points de réacteurs selon l'art antérieur;
- La figure 5 montre des courbes de température en différents points du mode de réalisation de l'invention illustré par la figure 2;
- la figure 6 est une coupe longitudinale simplifiée d'un autre mode de réalisation de l'invention; et
- les figures 7A et 7B illustrent respectivement par une coupe longitudinale et une coupe radiale, encore un autre mode de réalisation de l'invention.

Selon la figure 1, une enveloppe 1 présente une entrée 2 par laquelle sont introduits un premier fluide comburant (ici de l'air) et un combustible via un premier moyen d'injection 3. Le premier moyen d'injection 3 permet d'injecter une partie seulement du combustible

nécessaire à la combustion totale.

En aval du premier moyen d'injection 3, relativement au sens de progression des fluides dans l'enveloppe 1 et indiqué par les flèches A, est disposé un premier élément monolithe 4.

L'élément monolithe peut comprendre n tranches (ou sections) espacées ou non les unes des autres. Le substrat du monolithe peut être céramique ou métallique, d'une géométrie en nid d'abeille. Le substrat est recouvert d'une couche catalytique en métaux précieux tels que du palladium.

Le premier élément monolithe 4 permet ainsi une augmentation progressive des températures du gaz qui le traverse et de la couche catalytique. On n'y brûle qu'une fraction du combustible.

En aval du premier élément monolithe, est disposé un deuxième moyen d'injection de combustible 5 destiné à injecter, selon ce mode de réalisation de l'invention, le reste du combustible nécessaire à la combustion totale.

En outre un deuxième élément monolithe 6 est placé en aval du deuxième moyen d'injection de combustible 5. Le deuxième élément monolithe 6 peut comprendre m tranches (ou sections) espacées ou non les unes des autres. Le substrat peut être céramique ou métallique et être recouvert d'une couche catalytique préférentiellement constituée d'hexaaluminates. Le catalyseur du deuxième élément monolithe doit pouvoir supporter des températures pouvant atteindre 1100°C, afin de pouvoir porter les gaz qui traversent le deuxième monolithe jusqu'à leur température d'auto-inflammation, soit vers 1000°C.

Avec cette configuration du deuxième monolithe, les températures d'amorçage de la combustion (au niveau du premier monolithe) sont alors de l'ordre de 700°C. presque température supérieure à 600°C.

Ainsi, de façon préférentielles, le premier étage catalytique doit être tel que la température des gaz à sa sortie est comprise entre 650°C et 800°C.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le catalyseur utilisé dans le premier élément monolithe 4 comprend de l'oxyde de palladium. Sachant que celui-ci se réduit en palladium métallique au-dessus d'environ 900°C (valeur variable avec la pression), on régule le débit de combustible en 3 de telle sorte que la température du catalyseur déposé soit inférieure à environ 900°C, afin d'éviter la transformation de l'oxyde de palladium. On cherchera simultanément à ne pas atteindre l'auto-inflammation dans le monolithe 4 ; ainsi la température des gaz en sortie dudit monolithe doit alors être inférieure à environ 800°C.

Plus précisément, le catalyseur qui recouvre le premier élément monolithe comprend un support d'oxyde réfractaire et une phase active comprenant en pourcentage poids par rapport audit support : de 0,3 à 20 % de cérium, de 0,01 à 3,5 % de fer et de 1 à 10 % d'au moins un élément choisi parmi la platine et le palladium.

Ce catalyseur a été décrit dans la demande de brevet EN. 94/13739 déposée au nom de la demande-

resse.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, illustré par la figure 2, le deuxième étage de combustion 5, 6 est suivi (relativement au sens de progression des gaz dans l'enveloppe 1) d'un troisième étage de combustion.

Plus précisément, un troisième moyen d'injection de combustible 7 est alors placé derrière le deuxième élément monolithe 6. En aval du troisième moyen d'injection de combustible, on dispose un troisième élément monolithe 8 qui n'est préférentiellement pas revêtu de catalyseur.

Le troisième étage de combustion ainsi défini est essentiellement destiné à stabiliser la combustion lorsque le deuxième élément monolithe 6 est lui-même recouvert de catalyseur.

Dans ce qui suit, des exemples comparatifs vont être donnés afin de montrer les différences entre l'art antérieur et la présente invention, et les avantages qui en découlent.

Exemple 1 (art antérieur) :

L'élément monolithe présenté ici est constitué de trois monolithes céramiques à structure en nid d'abeille, d'une densité de 350 cellules/pouces² soit environ 54 cellules/cm² juxtaposés les uns aux autres à l'intérieur d'une enveloppe. Les parois des canaux des monolithes présentent une épaisseur d'environ 0,14 mm. Chaque monolithe a une longueur de 5 cm et un diamètre de 20 cm. Le premier monolithe est recouvert d'un catalyseur à base d'oxyde de palladium sur alumine stabilisée, les deux derniers sont recouverts d'un hexaaluminate.

L'air qui arrive sur le premier monolithe est préchauffé à 380°C sous une pression de 15 bars. Le combustible injecté en totalité en amont du premier monolithe est du gaz naturel (exemple de composition : 98% CH₄, 2 % C₂ H₆) de telle manière que la richesse du mélange soit égale à 0,4. Le débit d'air entrant dans le système de combustion est égal à 2880 kg/h. Le débit de gaz naturel est de 67 kg/h.

La figure 3 présente les profils axiaux de température du gaz et du substrat pour cet exemple.

Les courbes B et D concernent les températures du mélange qui traverse les monolithes : entre 0 et 0,05 m dans le premier monolithe ; entre 0,05 et 0,10 m dans le deuxième monolithe ; et entre 0,10 et 0,15 m dans le troisième monolithe.

Les courbes A et C donnent les températures du substrat c'est-à-dire du catalyseur et du support, à travers les trois tranches de monolithes précitées.

Les courbes A et B vont d'abord être analysées :

La courbe A montre en effet que la température du substrat est toujours supérieure à 900°C, ce qui va entraîner la désactivation du catalyseur du monolithe par la transformation



La courbe A montre que la température du substrat est supérieure à 900°C. Ceci entraîne la décomposition de l'oxyde de palladium, qui constitue la phase active du catalyseur, en palladium métallique nettement moins actif et, en conséquence, la chute rapide de la conversion du méthane.

D'autre part, les températures du substrat dans le deuxième monolithe (distance axiale comprise entre 0,05 et 0,10 m) sont supérieures à 1350°C; ceci va entraîner la désactivation du catalyseur des deuxième et troisième monolithes.

En outre, après 50 heures de fonctionnement dans ces conditions, la température d'amorçage du système est passée de 290°C à 450°C. C'est-à-dire qu'il n'est plus possible d'amorcer le catalyseur dans les conditions de fonctionnement d'une turbine.

Une solution pour réduire la température du catalyseur aurait pu être de faire varier la vitesse de l'air à l'entrée du système de combustion (par exemple en diminuant le diamètre de la chambre). Les courbes C et D montrent qu'en multipliant la vitesse de l'air par 4, on n'obtient pas de variation significative de la température du substrat, notamment au niveau du premier monolithe. Cette solution n'est donc pas à retenir, d'autant qu'elle augmente considérablement les pertes de charge (x16), à un niveau non réaliste.

Exemple 2 (art antérieur) :

Dans cet exemple, illustré par la figure 4, les conditions opératoires sont les mêmes que celles de l'exemple 1. Cependant, la disposition de la chambre de combustion est différente. Elle est toujours composée de trois monolithes identiques à ceux décrits dans l'exemple 1, mais tout le combustible n'est pas injecté en entrée du réacteur. Une partie du combustible, soit ici 55 kg/h est injectée avant le premier monolithe, les 12 kg/h restants sont injectés immédiatement en aval de la troisième et dernière tranche de monolithe.

La courbe A montre que la conversion s'auto-régule dans les monolithes 4 et 6 puisque la température y est supérieure à 900°C.

Le complément de combustible injecté dans les gaz chauds en sortie de réacteur permet d'obtenir l'auto-inflammation du mélange et donc la conversion complète.

Cependant, comme dans l'exemple 1, après 50 heures de fonctionnement les monolithes 4 et 6 se sont dégradés et le système permet d'assurer la conversion de seulement 30 % du combustible injecté par le premier injecteur. Au moment de la deuxième injection la température des fumées n'est pas assez élevée pour assurer l'auto-inflammation du mélange.

Le même inconvénient que dans l'exemple 1 persiste donc.

Exemple 3 (selon l'invention) :

Dans cet exemple illustré par la figure 5, les condi-

tions opératoires sont identiques à celles des deux exemples précédents. La chambre de combustion est composée de deux éléments monolithes. Le premier comprend deux tranches de monolithes de 5 cm de longueur chacune revêtue d'un catalyseur à base d'oxyde de palladium (et ayant une même densité de cellules...). Le système présente ensuite un espace de 2,5 cm dans lequel on réalise une injection de combustible, puis un deuxième monolithe de 2,5 cm de longueur recouvert d'un catalyseur de la famille des hexaaluminates : la figure 1 illustre une telle structure.

L'injection de combustible est séparée en deux : 33,5 kg/h, soit la moitié du combustible, est injecté en amont de la première tranche de catalyseur, le reste est injecté avant la dernière tranche.

Selon l'invention, l'injection minimale à chaque étage (ou tranche) monolithique est d'environ 20 % de la charge totale. Ceci permet de réaliser plus facilement le mélange du combustible avec l'air ou les fumées.

Vis-à-vis des systèmes précédents, l'amélioration constatée concerne la température du substrat qui ne dépasse pas 900°C dans les deux premières tranches. De même, dans la dernière tranche, les températures ne dépassent pas 1100°C, température maximale que peuvent supporter les hexaaluminates sans désactivations importantes. La combustion est achevée en phase homogène immédiatement en aval de la dernière tranche. Dans ces conditions, le système a fonctionné 400 heures sans qu'on note de désactivation significative du catalyseur ou de variation de la température d'amorçage.

Ainsi la présente invention, en abaissant significativement les températures des monolithes, permet de préserver leur intégrité. Par ailleurs, la combustion catalytique, qui ne peut s'opérer que pour des températures inférieures à 900°C est donc, selon l'invention, réalisée dans presque tous les monolithes.

La figure 6 concerne un mode de réalisation de l'invention qui ne diffère de celui de la figure 2 que par la forme des deux premiers monolithes 4 et 6 : au lieu d'être cylindriques ils sont ici annulaires avec une zone 12 centrale empêchant l'écoulement. Ceci permet un cheminement différent du mélange, qui sera préféré si le réacteur doit être utilisé avec des conditions opératoires différents de celles de la figure 2.

Enfin les figures 7A et 7B montrent un mode de réalisation de l'invention selon lequel les premier et deuxième éléments monolithes 4, 6 sont tous deux annulaires, concentriques et traversés radialement par le mélange air-combustible. Plus précisément, l'enveloppe 1 est un cylindre présentant une faible hauteur vis-à-vis de son diamètre. L'entrée pour l'air est située sur le disque d'entrée 9, près de l'axe dudit cylindre de même que le premier moyen d'injection 3. Les éléments monolithes sont disposés concentriquement entre les deux disques d'extrémité (9, 10) du cylindre 1. Le disque d'entrée 9 a une surface plus grande que le fond 10.

Ainsi, le mélange air-combustible est dévié radialement à travers le premier élément monolithe annulaire

4. Le deuxième moyen d'injection 5 comprend ici plusieurs moyens d'injection qui débouchent tous dans l'espace annulaire 11 délimité par le premier élément monolithe 4 et le deuxième élément monolithe 6.

Comme dans les modes de réalisation présentés ci-avant, les moyens d'injection 5 permettent d'achever la combustion. De même, le deuxième élément monolithe 6 permet de stabiliser la combustion.

En aval du deuxième monolithe, le mélange gazeux sort de l'enveloppe cylindrique 1 comme indiqué par les flèches A' sur la figure 7A c'est-à-dire par l'extrémité opposée à l'entrée 2 ; ceci est rendu possible par le fait que le fond 10 recouvre le deuxième élément monolithe 6 et que le disque d'entrée 9 présente une surface plus grande que le fond 10.

Ce mode de réalisation de l'invention sera préférentiellement choisi lorsque des problèmes d'encombrement empêchent de choisir les modes de réalisations décrits en relation avec les figures 1 à 6.

Revendications

1. Système de combustion catalytique comprenant une enveloppe (1) ayant une entrée (2) pour un comburant tel que de l'air, plusieurs moyens d'injection (3, 5 ; 7) de combustible destinés à réaliser une injection étagée de combustible, et au moins un premier élément monolithe (4) susceptible d'être recouvert d'un catalyseur de combustion et placé en aval d'un premier moyen d'injection de combustible (3) relativement au sens de progression d'un mélange air-combustible dans le système, ledit premier moyen d'injection réalisant une injection partielle de combustible, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un deuxième élément monolithe (6) disposé en aval d'un deuxième moyen d'injection (5), ledit deuxième élément monolithe (6) étant destiné à stabiliser la combustion, le deuxième élément monolithe (6) étant recouvert d'un catalyseur de combustion choisi parmi les hexaaluminates.

2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un troisième élément monolithe (8) placé en aval du deuxième élément monolithe (6) et en ce qu'un troisième moyen d'injection de combustible (7) est disposé entre le deuxième (6) et le troisième élément monolithe (8).

3. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier ou le deuxième monolithe (4) comprend une pluralité de monolithes élémentaires recouverts de catalyseurs à base de métaux précieux.

4. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième élément monolithe (6) est tel que le catalyseur qui le recouvre est susceptible de supporter

des températures inférieures à environ 1100°C, et que la température des gaz en sortie du deuxième élément monolithe est inférieure à environ 1000°C.

5. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur consiste essentiellement en une formule $A_{(1-x)}B_yC_zAl_{(12-y-z)}O_{(19-d)}$, dans laquelle A représente au moins un élément de valence X sélectionné dans le groupe formé par le baryum, le strontium et les terres rares ; B représente au moins un élément de valence Y sélectionné dans le groupe formé par Mn, Co et Fe ; C représente au moins un élément sélectionné dans le groupe formé par Mg et Zn ; x ayant une valeur de 0 à 0.25, y ayant une valeur de 0.5 à 3 et z ayant une valeur de 0.01 à 3 ; la somme y + z ayant une valeur maximale de 4 et d a une valeur qui, déterminée en fonction des valences X et Y respectives des éléments A et B et de la valeur de x, y et de z, est égale à $1-1/2 \{(1-x)X + yY - 3y - z\}$.

6. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur recouvrant le premier élément monolithe (4) comprend de l'oxyde de palladium.

7. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend un support d'oxyde réfractaire et une phase active comprenant en pourcentage poids par rapport audit support : de 0,3 à 20 % de cérium, de 0,01 à 3,5 % de fer et de 1 à 10 % d'au moins un élément choisi parmi la platine et le palladium.

8. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier élément monolithe (4) est tel que le catalyseur qui le recouvre est susceptible de supporter des températures inférieures à environ 900°C, et que la température des gaz en sortie dudit premier élément monolithe est inférieure à environ 800°C.

9. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'enveloppe (1) est essentiellement cylindrique, l'entrée (2) pour le comburant et le premier moyen d'injection (3) est située à l'une de ses extrémité sur une section transversale, lesdits deuxième et/ou troisième moyen d'injection (5, 7) débouchent longitudinalement dans ledit cylindre (1).

10. Système selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'un au moins des éléments monolithes est annulaire.

11. Système selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'un au moins des éléments monolithes (4 ; 6 ; 8) est cylindrique et occupe toute la section transversale dudit cylindre (1).

12. Système selon la revendication 10, caractérisé en ce que tous les éléments monolithes (4, 6 ; 4, 6, 8) sont cylindriques.
13. Système selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le premier élément monolithe (4) et le deuxième élément monolithe (6) sont annulaires. 5
14. Système selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le troisième élément monolithe (8) est cylindrique. 10
15. Système selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que les éléments monolithes (4, 6) annulaires sont disposés concentriquement entre un disque d'extrémité (9) équipé des entrées de comburant (2) et de combustible (3) et un fond (10) autorisant la sortie des gaz, le disque d'entrée (9) présentant une surface plus 15
grande que le fond (10), de sorte que le mouvement des gaz à l'intérieur dudit cylindre (1) est essentiellement radial. 20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

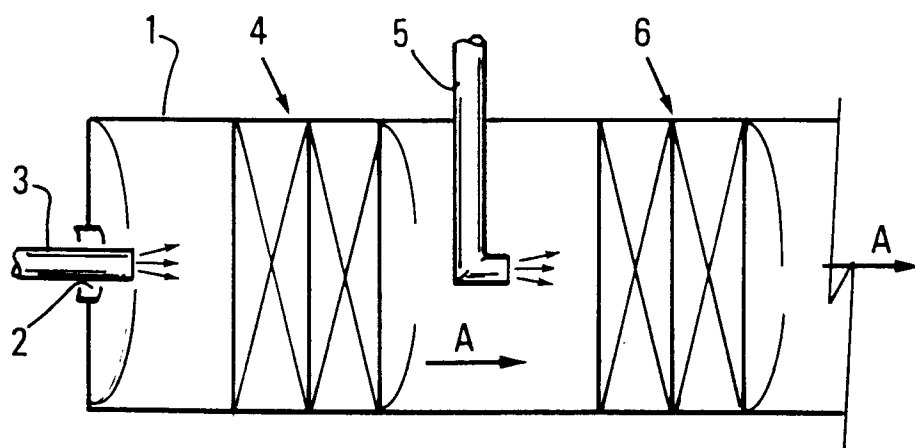
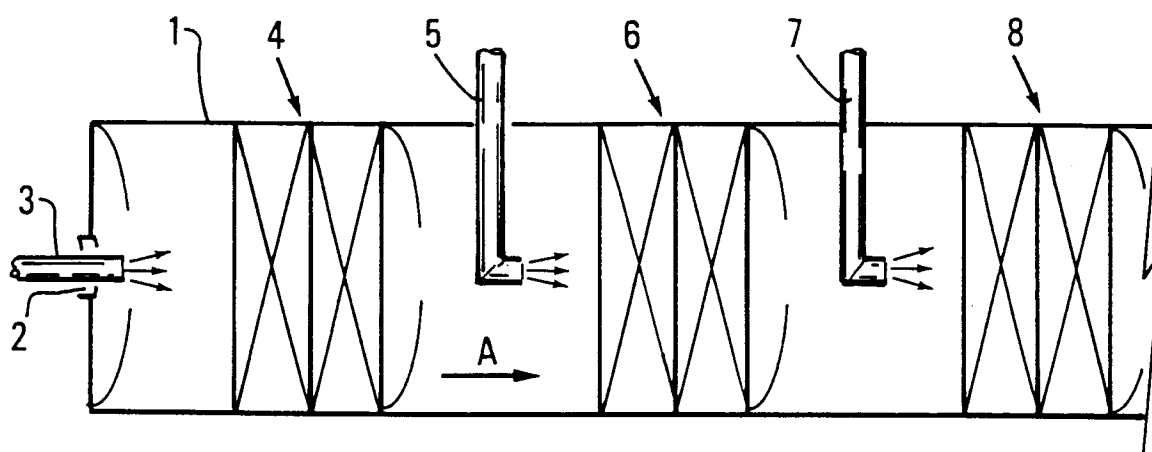
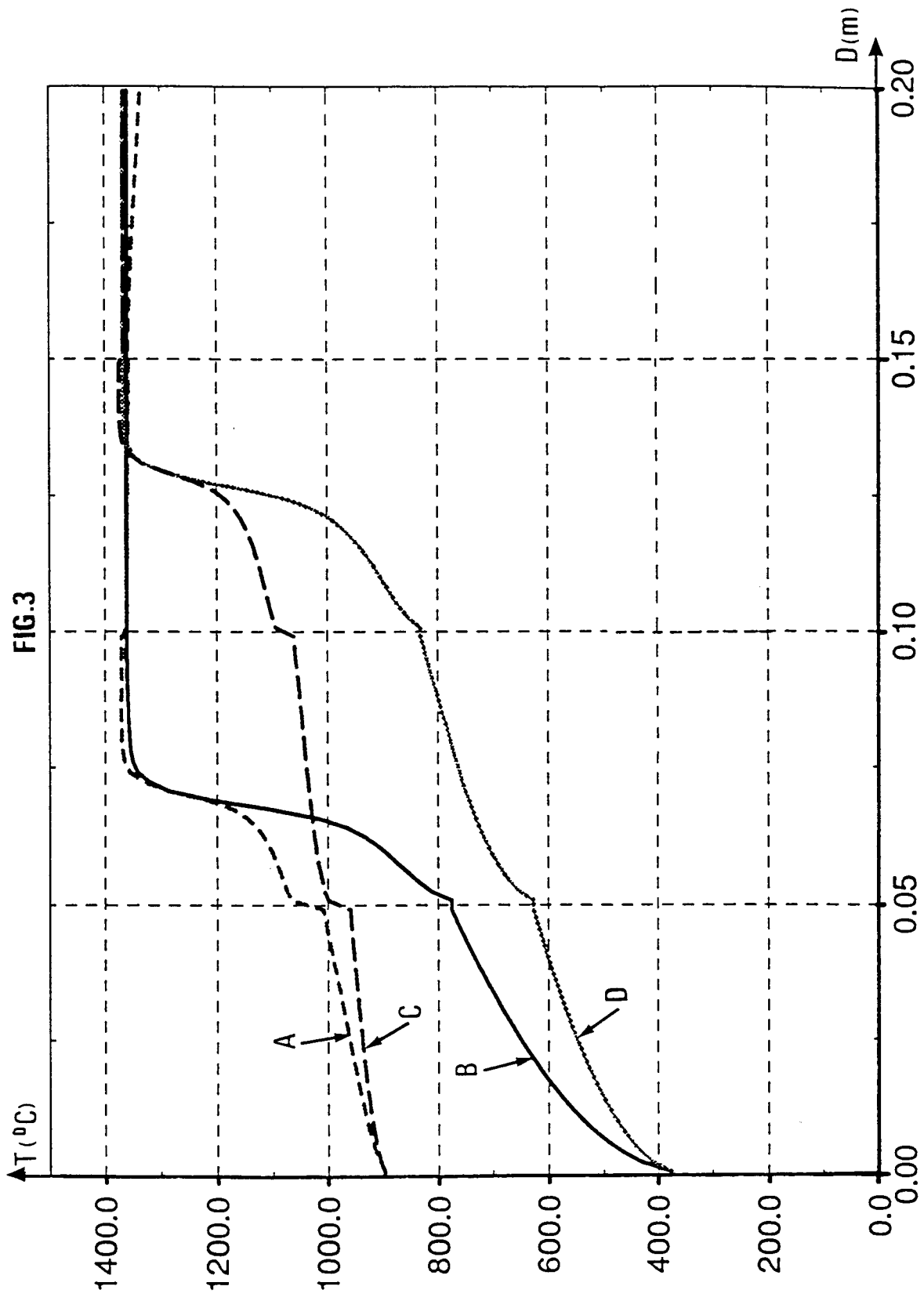
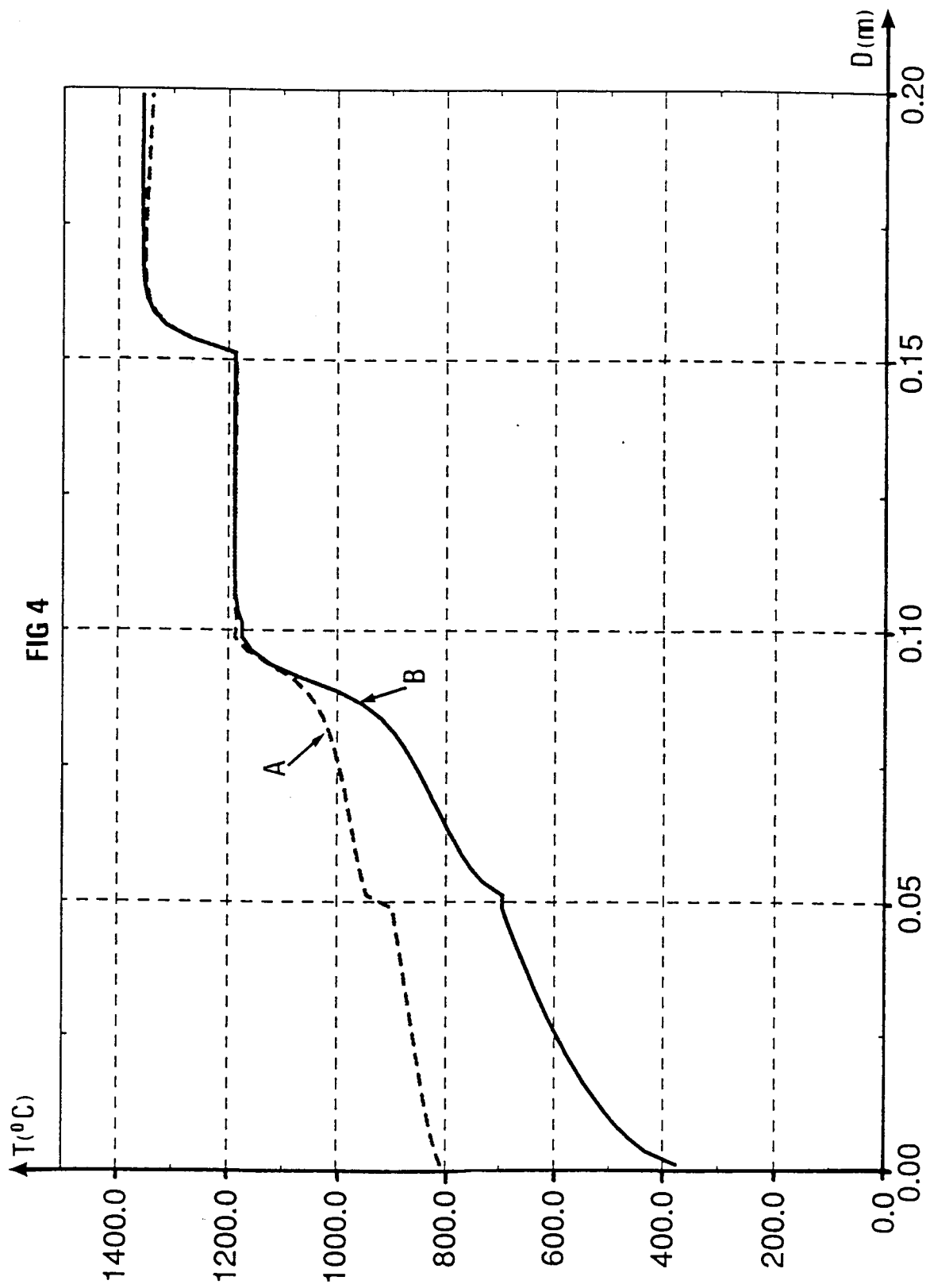


FIG.2







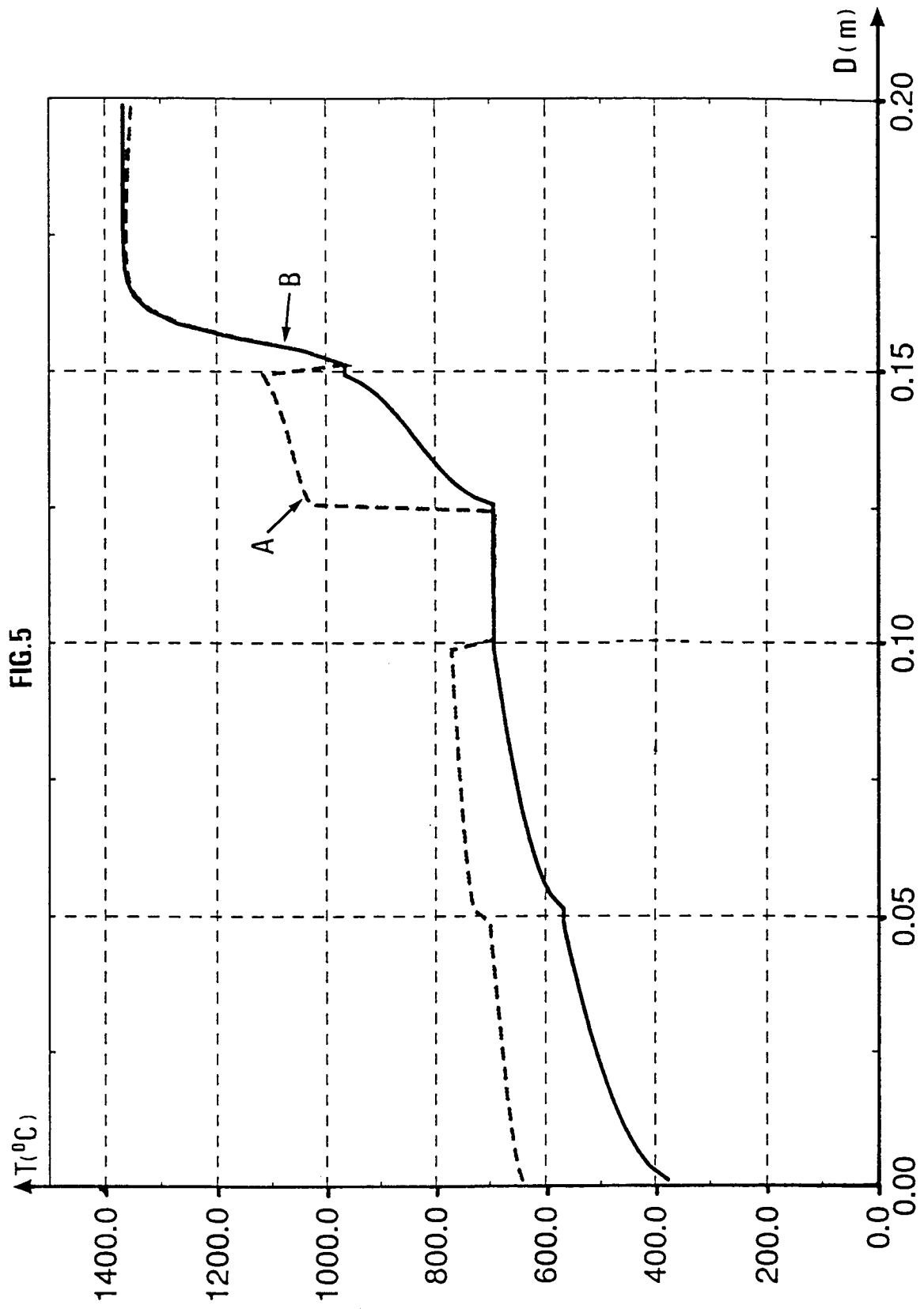


FIG. 6

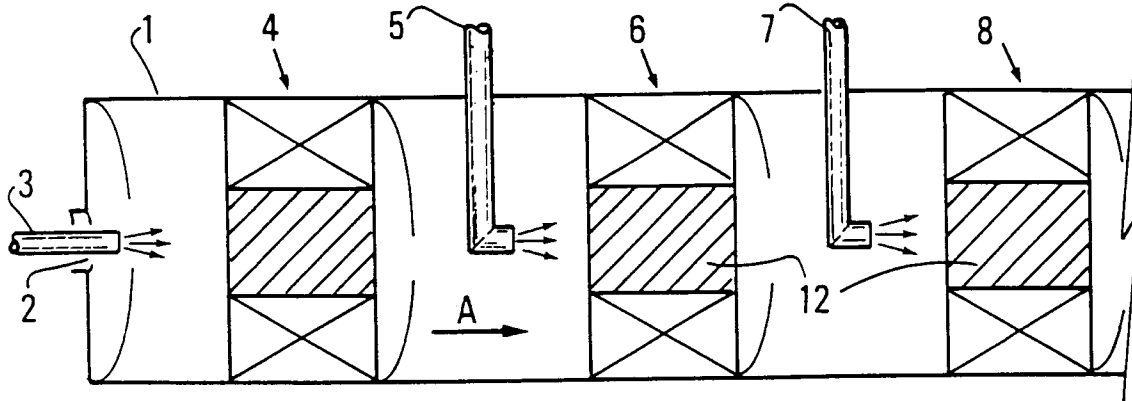


FIG. 7A

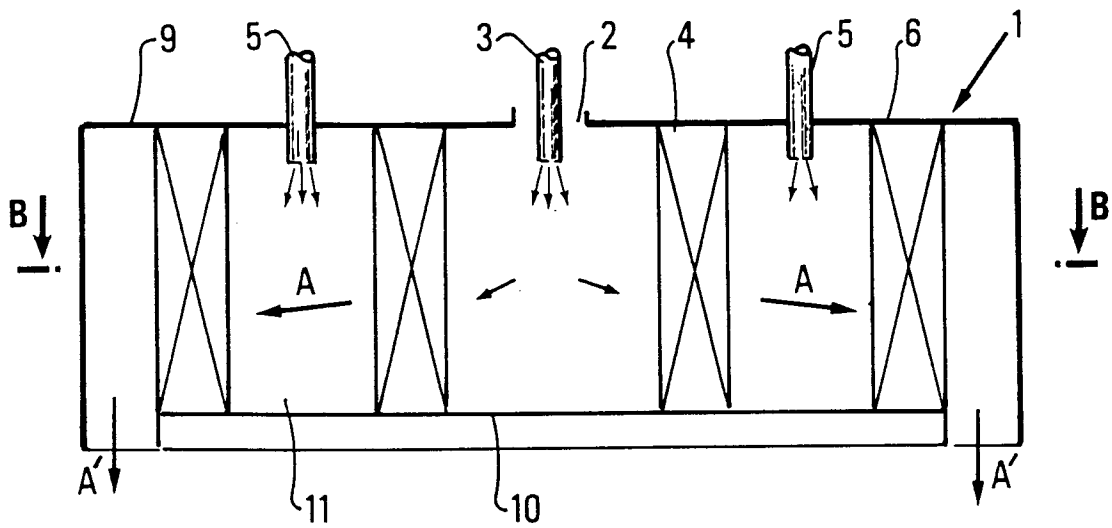
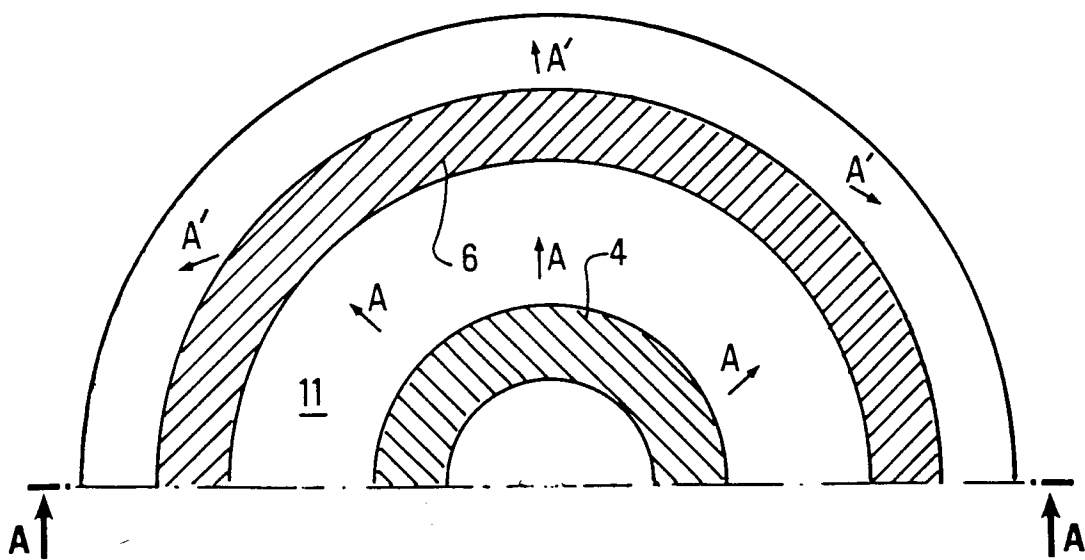


FIG. 7B





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 2804

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 021 (M-555), 21 Janvier 1987 & JP 61 195215 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 29 Août 1986, * abrégé *	1-15	F23C11/00 F23C6/04
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 055 (M-458), 5 Mars 1986 & JP 60 202206 A (TOSHIBA KK), 12 Octobre 1985, * abrégé *	1	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 076 (M-569), 7 Mars 1987 & JP 61 231318 A (BABCOCK HITACHI KK), 15 Octobre 1986, * abrégé *	1,9,10	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 038 (M-358), 19 Février 1985 & JP 59 180220 A (TOSHIBA KK), 13 Octobre 1984, * abrégé *	1,9,11, 12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 591 (M-913), 26 Décembre 1989 & JP 01 247902 A (BABCOCK HITACHI KK), 3 Octobre 1989, * abrégé *	1,14	F23C
A	--- WO 94 20789 A (ENGELHARD CORP) 15 Septembre 1994 * revendications 1,7; figure 2 *	3,6	
	--- -/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		9 Avril 1997	Coli, E
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 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 2804

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 105 (M-577), 3 Avril 1987 & JP 61 252408 A (KIKAI SYST SHINKO KYOKAI), 10 Novembre 1986, * abrégé *	4,8	
A	FR 2 721 837 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 5 Janvier 1996 * le document en entier *	1,5	
A	FR 2 321 941 A (ENGELHARD MIN & CHEM) 25 Mars 1977 * page 6, ligne 22 - ligne 26; figure 2 *	13	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		9 Avril 1997	Coli, E
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 (P4/C02)