

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 803 580 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.10.1997 Bulletin 1997/44

(51) Int Cl.6: C21D 1/76

(21) Numéro de dépôt: 97400801.3

(22) Date de dépôt: 08.04.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI GR IT LI LU NL PT SE

- Pourtalet McSweeney, Pascale
78350 Les Loges en Josas (FR)
- Poynot, Philippe
91190 Gif Sur Yvette (FR)

(30) Priorité: 23.04.1996 FR 9605106

(71) Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75321 Paris Cédex 07 (FR)

(74) Mandataire: Vesin, Jacques et al
L'AIR LIQUIDE, S.A.,
Service Propriété Industrielle,
75 quai d'Orsay
75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeurs:
• Bucker, Klaus, c/o Air Liquide GmbH
40210 Dusseldorf (DE)

(54) Procédé et installation d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique

(57) L'invention concerne un procédé d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique, par réaction catalytique, entre un premier mélange gazeux (12) comportant de l'oxygène et un second mélange gazeux (26) comportant un hydrocarbure, dans un réacteur catalyti-

que (16), se caractérisant en ce que le réacteur catalytique est disposé en position sensiblement verticale et en ce que l'on fait entrer les mélanges réactionnels dans le réacteur catalytique par le bas (19) du réacteur, pour récupérer l'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction par le haut (20) du réacteur.

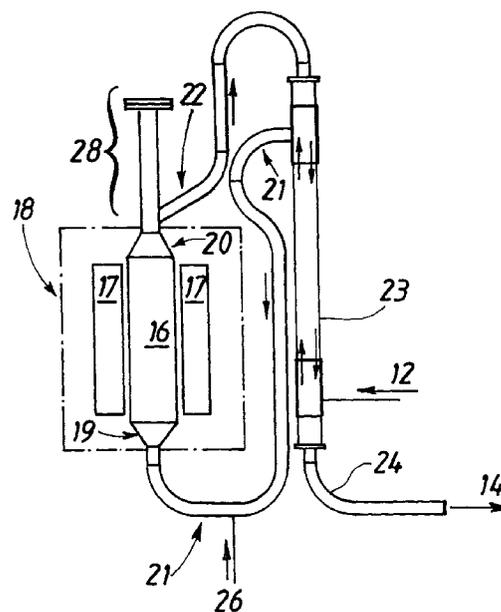


FIG.2

EP 0 803 580 A1

Description

La présente invention concerne le domaine des atmosphères utilisées dans les fours de traitement thermique. Elle s'intéresse plus particulièrement aux atmosphères obtenues par désoxygénation d'un mélange gazeux comportant de l'oxygène (tel que par exemple constitué d'air, ou d'un mélange d'air et d'azote obtenu par voie cryogénique, ou encore d'un azote impur produit par séparation d'air par perméation ou adsorption), par réaction de ce mélange avec un hydrocarbure dans un réacteur catalytique de désoxygénation.

Ces atmosphères contiennent le plus souvent une espèce majoritaire qui est généralement l'azote, complété le cas échéant, selon le type de traitement thermique pratiqué et la nature des matériaux traités, par des espèces additionnelles plus ou moins actives telles que H₂, CO, H₂O, CO₂, ou encore des hydrocarbures.

La Demanderesse avait proposée, dans le document EP-A-482,992, un procédé d'élaboration de telles atmosphères de traitement thermique par voie catalytique, la réaction azote impur + hydrocarbure étant réalisée sur un catalyseur à base de métal précieux, à une température se situant entre 400 et 900°C.

Les travaux qu'a poursuivis la Demanderesse sur ce sujet ont montré qu'il était nécessaire d'améliorer les performances de ce procédé notamment sur les points suivants :

- la composition de l'atmosphère élaborée pour tenter de diminuer si nécessaire la concentration des espèces oxydantes et décarburantes que sont CO₂ et H₂O ;
- les conditions de fonctionnement du catalyseur en vue d'améliorer sa durée de vie.

La Demanderesse a pu par ses travaux démontrer qu'il était possible d'apporter une solution technique à ses deux objectifs par la mise en oeuvre d'une configuration particulière du réacteur catalytique. Cette configuration particulière, qui sera décrite plus en détails ci-dessous, permet :

- un meilleur contrôle des réactions intervenant au sein du réacteur catalytique ;
- une distribution de température plus favorable au sein du catalyseur, permettant de prolonger sa durée de vie et d'en améliorer les performances.

Selon cette configuration, le réacteur catalytique est positionné sensiblement verticalement, les mélanges gazeux entrants (comportant l'oxygène et l'hydrocarbure) abordent le réacteur en sa partie basse, l'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction entre les deux espèces étant récupérée et évacuée par le haut du réacteur.

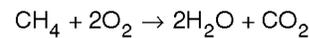
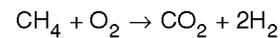
Les points techniques développés ci-dessous permettent de tenter de proposer une explication des

meilleurs résultats obtenus grâce à cette configuration particulière, explication qui se veut non limitative compte tenu de la complexité du système.

Rappelons tout d'abord que le processus réactionnel intervenant au sein du réacteur catalytique, entre l'oxygène et l'hydrocarbure, comporte en fait plusieurs réactions élémentaires.

Une partie de l'hydrocarbure réagit tout d'abord avec l'oxygène pour donner essentiellement du dioxyde de carbone et de l'eau. Tout l'oxygène de l'atmosphère est alors consommé. Il faut noter que les réactions qui interviennent durant cette première étape réactionnelle sont des réactions de type exothermique.

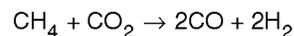
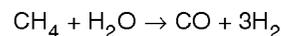
A titre illustratif, dans le cas du gaz naturel composé majoritairement de méthane, on assiste durant cette première étape réactionnelle aux deux réactions suivantes :



Il est nécessaire de chauffer quelque peu les gaz réactifs entrant dans le réacteur pour initier les réactions exothermiques précédentes.

Durant un second temps (seconde étape réactionnelle), l'hydrocarbure résiduel de l'atmosphère réagit avec le dioxyde de carbone et l'eau formés durant les réactions ci-dessus mentionnées. Les réactions qui interviennent au cours de cette seconde étape réactionnelle sont fortement endothermiques. Afin de permettre la bonne réalisation de cette réaction endothermique, on chauffe traditionnellement le réacteur catalytique à une température pouvant atteindre plusieurs centaines de °C voire plus de 1 000 °C selon le type de catalyseur utilisé.

Toujours à titre illustratif, dans le cas du gaz naturel, on rencontre durant cette seconde étape réactionnelle en particulier les deux réactions suivantes :



Considérons maintenant le cas d'un réacteur catalytique positionné verticalement, qui serait alimenté en réactifs par le haut du réacteur catalytique. Dans un tel cas, les réactions exothermiques précédemment évoquées prennent place immédiatement dans la partie supérieure du réacteur, alors que les réactions endothermiques prennent place dans la partie inférieure du réacteur.

Une telle configuration présente alors deux inconvénients majeurs :

-i) La chaleur apportée par les résistances électriques de chauffage du réacteur a naturellement tendance à se diriger du bas du réacteur vers le haut du réacteur (convection naturelle).

La partie supérieure du réacteur est alors celle qui est la plus fortement chauffée. Or, à cette chaleur due au chauffage électrique, se rajoute la chaleur dégagée par les réactions exothermiques intervenant précisément dans la partie supérieure du réacteur.

Cette partie supérieure du réacteur est donc soumise à des températures particulièrement élevées, qui peuvent entraîner un phénomène de frittage des grains de catalyseur, donc une altération pouvant conduire à une baisse de réactivité du catalyseur ;

-ii) Par ailleurs, cette chaleur qui s'accumule donc dans la partie haute du réacteur s'accumule en fait dans la zone où se produisent les réactions exothermiques peu consommatrices d'énergie, ce qui en conséquence ne favorise pas les réactions endothermiques qui comme on l'a vu sont essentiellement localisées dans la partie inférieure du réacteur.

On le voit donc, cette configuration « favorise » les réactions de fabrication de CO_2 et H_2O au lieu de favoriser les réactions de production de CO et H_2 qui sont les deux espèces fondamentales recherchées pour le traitement thermique.

La configuration du réacteur catalytique selon l'invention permet de palier à ces deux inconvénients. En effet, dans cette configuration, les gaz réactifs (mélange comportant l'oxygène et mélange comportant l'hydrocarbure) sont injectés dans la partie basse du réacteur catalytique, alors que l'atmosphère de traitement thermique élaborée est récupérée dans la partie haute du réacteur, le réacteur étant placé en position sensiblement verticale. Les réactions exothermiques ont lieu essentiellement dans la partie basse du réacteur alors que les réactions endothermiques prennent place essentiellement dans la partie haute du réacteur, la chaleur accumulée dans la partie haute du réacteur du fait de la convection naturelle peut ainsi directement bénéficier à ces réactions endothermiques.

On obtient donc ainsi à la fois l'avantage de favoriser les réactions endothermiques de production d'hydrogène et de CO mais également d'éviter une surchauffe du catalyseur dans cette région puisque la chaleur qui monte dans la partie supérieure du réacteur y est au moins partiellement consommée par les réactions endothermiques.

Comme développé plus loin dans le cadre d'exemples, une telle configuration conduit :

- à un profil de température plus homogène au sein du catalyseur, limitant ainsi la formation de points chauds ;
- à un abaissement des teneurs en dioxyde de carbone et vapeur d'eau de l'atmosphère élaborée ;
- toutes les autres conditions de fonctionnement étant maintenues identiques, au fait de pouvoir si

nécessaire abaisser la consigne de température de chauffe du catalyseur de quelques dizaines de degrés, ce qui représente incontestablement un avantage économique.

Le procédé selon l'invention, d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique, par réaction catalytique, entre un premier mélange gazeux comportant de l'oxygène et un second mélange gazeux comportant un hydrocarbure, dans un réacteur catalytique, se caractérise alors en ce que le réacteur catalytique est en position sensiblement verticale et en ce que l'on fait entrer les mélanges gazeux dans le réacteur catalytique par le bas du réacteur, pour récupérer l'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction par le haut du réacteur catalytique.

On emploiera dans tout ce qui suit le qualificatif simplifié « verticale » pour qualifier le positionnement du réacteur catalytique dans l'installation, en gardant à l'esprit que l'on ne sort pas du cadre de l'invention en utilisant un réacteur très légèrement incliné (en pratique quelques degrés), le point essentiel étant de pouvoir définir un point bas d'entrée des gaz réactifs et un point haut de sortie de l'atmosphère de traitement thermique élaborée.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le réacteur catalytique contient un catalyseur à base d'un métal précieux tel que le platine ou le palladium, et l'on réalise la réaction à une température comprise entre 400°C et 900°C .

Selon une autre des mises en oeuvre de l'invention, le réacteur catalytique contient un catalyseur à base d'un métal non noble tel que le nickel, et l'on réalise la réaction à une température comprise entre 800 et 1200°C .

Le premier mélange comportant de l'oxygène pourra par exemple être constitué d'un azote impur produit sur site par séparation d'air par voie membranaire ou par voie d'adsorption, la teneur résiduelle en oxygène d'un tel premier mélange gazeux est alors avantageusement comprise entre 0,5 et 7%, préférentiellement entre 2 et 7% volumiques.

Toujours à titre illustratif, le premier mélange gazeux, comportant de l'oxygène pourra également être constitué d'un mélange d'air et d'azote d'origine cryogénique.

Le second mélange gazeux comportant un hydrocarbure pourra par exemple être constitué de gaz naturel, ou encore de propane, ou encore d'un mélange d'hydrocarbures.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le second mélange gazeux est un sous-produit de récupération d'un site industriel, comportant majoritairement du CO , de l'hydrogène, et un hydrocarbure (le plus souvent du méthane), la teneur globale du second mélange en ces trois composants étant d'au moins 50% volumique. Ces mélanges de récupération comporte traditionnellement outre le CO , l'hydrogène, et l'hydrocarbure,

des hydrocarbures lourds (typiquement quelques %), du CO₂ (typiquement quelques % également), mais également des traces d'azote et du sulfure.

Si ces sous-produits industriels constituent alors une atmosphère acceptable pour certains traitements thermiques tels que la cémentation, il sont trop riches en espèces carburantes pour être utilisés pour des applications de protection. Dans ce dernier cas, et afin d'obtenir l'atmosphère inerte requise, il est alors nécessaire de réduire la teneur en CO, méthane, et autres hydrocarbures supérieurs, ce qui peut être efficacement réalisé à l'aide du procédé selon l'invention.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, on réalise un échange thermique entre les deux milieux gazeux suivants :

- l'atmosphère de traitement thermique issue du réacteur catalytique, entre la sortie de ce réacteur et l'arrivée de l'atmosphère dans un poste utilisateur ou encore dans un poste de stockage;
- le premier mélange gazeux comportant de l'oxygène, avant son entrée dans la partie basse du réacteur catalytique.

Un tel échange thermique pourra par exemple être réalisé dans un échangeur gaz/gaz du type échangeur à plaques.

Dans ce cas d'échange thermique entre l'atmosphère élaborée et le premier mélange gazeux, il est avantageux de faire circuler le second mélange gazeux comportant l'hydrocarbure dans une canalisation qui durant une partie de son trajet entre la source de second mélange gazeux et le réacteur, longe une paroi extérieure de l'échangeur, ceci afin de tirer partie de la température de l'échangeur (même extérieur) pour préchauffer le second mélange gazeux (ce préchauffage « extérieur » devant se faire dans des conditions raisonnables de température pour éviter tout risque de craquage de l'hydrocarbure avant que celui-ci n'entre dans le réacteur).

L'invention concerne également une installation d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique comportant :

- une source d'un premier mélange gazeux comportant de l'oxygène ;
- une source d'un second mélange gazeux comportant un hydrocarbure ;
- un réacteur catalytique de désoxygénation d'un gaz ;
- une canalisation entrante apte à alimenter le réacteur catalytique en premier mélange gazeux et en second mélange gazeux ;
- une canalisation sortante apte à évacuer du réacteur catalytique l'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction dans le réacteur entre le premier mélange gazeux et le second mélange gazeux ;

se caractérisant en ce que le réacteur catalytique est disposé dans l'installation en position sensiblement verticale, et en ce que la canalisation entrante est connectée en sa partie aval avec le bas du réacteur, la canalisation sortante étant connectée en sa partie amont avec le haut du réacteur.

La première source de mélange gazeux comportant de l'oxygène pourra par exemple être constituée d'un séparateur d'air par perméation ou adsorption, ou encore être constituée d'un mélange d'air et d'azote d'origine cryogénique.

Selon un aspect de l'invention, l'installation comporte par ailleurs un échangeur gaz/gaz possédant au moins une première voie et une seconde voie, l'entrée de gaz de la première voie étant connectée à la sortie de gaz du réacteur catalytique, l'entrée de gaz de la seconde voie étant connectée à la source de premier mélange gazeux, la sortie de gaz de la seconde voie étant connectée au point bas du réacteur catalytique.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description suivante de modes de réalisation donnée à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec les dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'une installation d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique par voie catalytique mettant en oeuvre un réacteur catalytique avec entrée des gaz réactifs par le haut du réacteur ;
- la figure 2 est une représentation schématique d'une installation convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention (entrée des gaz réactifs par le bas du réacteur) ;
- la figure 3 est une représentation schématique partielle illustrant un mode de réalisation de la partie haute du réacteur catalytique ;
- la figure 4 est une vue de détail de la bride de fermeture et d'alimentation en catalyseur du réacteur catalytique de la figure 3 ;
- la figure 5 est un exemple de profil thermique obtenu dans le réacteur catalytique dans le cas d'une injection des gaz réactifs par le haut du réacteur catalytique ;
- la figure 6 est un exemple de profil thermique obtenu à l'intérieur du réacteur catalytique dans le cas d'une injection des gaz réactifs selon l'invention (par le bas du réacteur).

Sur la figure 1, le réacteur catalytique 1 est alimenté en gaz par deux sources :

- une source 2 d'un premier mélange gazeux comportant de l'oxygène (par exemple un générateur d'azote on-site par perméation ou adsorption), et une source 3 d'un mélange gazeux comportant un hydrocarbure (par exemple du gaz naturel).

Le premier mélange gazeux est acheminé via la ligne 4, vers l'entrée d'une des voies d'un échangeur à plaques 5, d'où il ressort via la ligne 6 pour rejoindre l'entrée supérieure 7 du réacteur catalytique 1. On adjoint au premier mélange gazeux, avant son arrivée dans le réacteur catalytique, du second mélange gazeux 3 via la ligne de raccordement 9.

L'atmosphère résultant de la réaction à l'intérieur du réacteur catalytique entre les deux mélanges gazeux est évacuée, par le point bas 8 du réacteur catalytique, via la ligne 10, vers une autre des voies de l'échangeur 5, où elle échange des calories avec le premier mélange gazeux 2 comportant l'oxygène.

Après échange dans l'échangeur 5, l'atmosphère de traitement thermique est dirigée, via la ligne de gaz 11, vers un poste utilisateur 14.

Sur la figure 2, qui illustre de façon schématique et partielle une installation convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le mélange gazeux 12 qui comporte de l'oxygène est, après avoir transité dans une des voies d'un échangeur à plaques 23, dirigé, via une canalisation 21, vers le point bas 19 d'un réacteur catalytique 16. On adjoint à ce premier mélange gazeux, avant son arrivée dans le réacteur catalytique, le second mélange gazeux 26 qui comporte un hydrocar-

bure. L'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction entre les deux mélanges à l'intérieur du réacteur 16 est évacuée, via le point haut 20 du réacteur catalytique, par une ligne de gaz 22, connectée à une autre voie de l'échangeur 23, d'où elle ressort par une conduite 24 pour être dirigée vers le poste utilisateur 14.

On a symbolisé par la référence 17 les résistances chauffantes entourant le réacteur catalytique, et par la référence 18 une isolation thermique entourant le réacteur.

On a symbolisé par le nombre 28 un aménagement avantageux de la partie supérieure permettant l'alimentation de ce réacteur en catalyseur, et qui sera détaillé plus loin dans le cadre des figure 3 et 4.

Du fait des températures pratiquées au niveau du réacteur catalytique (quelques centaines de °C), et afin de maintenir une parfaite étanchéité à ce niveau de l'installation, il est avantageux d'éviter la présence de joints et brides entre les différentes parties constituant le réacteur catalytique ou encore entre ce réacteur et les pièces venant s'y raccorder. La Demanderesse a pu en effet constater que de tels joints et brides à ce niveau de l'installation travaillent inmanquablement sur un plan mécanique, entraînant des pertes notables étanchéité, ce qui n'est pas sans présenter des risques en termes de sécurité lorsque l'on considère la composition typique des atmosphères transitant dans le réacteur (présence d'hydrogène, de CO, d'hydrocarbure, etc.).

Dans ce contexte, il est très avantageux de lier par soudage les différentes parties du réacteur entre elles ou encore les pièces se raccordant au réacteur. Mais l'utilisation de soudures (i.e. leur caractère « définitif »

pose alors le problème de pouvoir effectuer aisément le changement de catalyseur et l'alimentation du réacteur en catalyseur frais.

Les figures 3 et 4 illustrent précisément une configuration tout particulièrement avantageuse de la partie supérieure du réacteur permettant l'alimentation en catalyseur frais du réacteur, dans de bonnes conditions de sécurité et de facilité de manipulation (dans des conditions où comme on l'a déjà signalé, on assiste à une convection des gaz chauds vers le haut du réacteur). On reconnaît sur la figure 3, la partie supérieure conique du réacteur 16, à laquelle vient se raccorder une conduite sortante 30 dont une bifurcation 22 permet d'évacuer l'atmosphère de traitement thermique résultante de la réaction effectuée à l'intérieur du réacteur catalytique.

De façon avantageuse, tous les points de raccord entre les différentes parties du réacteur ou encore entre le réacteur et les conduites de gaz se raccordant à ce réacteur sont effectués par soudage. Il est alors possible, par la bride 31 et la conduite 30, d'aspirer du catalyseur usagé pour réintroduire le catalyseur frais. La figure 4 permet de mieux visualiser la structure de tige 29 solidaire de la partie supérieure de la bride 31 et localisée à l'intérieur de la conduite 30, et qui permet en quelque sorte de décapsuler cette partie de l'installation : la tige 29 est solidaire de la partie supérieure de la bride 31, ainsi que du joint 33, et entraîne avec elle, lorsqu'elle est tirée vers le haut, la succession d'un isolant 34, d'une brique réfractaire 35, et d'un écran grillagé 36 dont la fonctionnalité sera détaillée plus loin.

La bride 31 étant relativement éloignée du parcours d'évacuation des gaz, la température à laquelle elle est soumise est relativement faible (voisine en général de 100°C). Elle travaille donc assez peu et est de ce fait compatible avec l'obtention d'une bonne étanchéité.

La structure d'isolant 34 et de brique réfractaire 35 dont elle est solidaire permet d'améliorer encore ces performances d'isolation assurant une température basse au niveau de la bride et du joint.

Il est alors aisé, grâce à ce système, d'aspirer le catalyseur usagé et d'ajouter du catalyseur frais dans le réacteur tout en maintenant d'excellentes performances d'étanchéité de l'ensemble du réacteur.

Lorsque le système 28 est en place, l'écran grillagé 36 se trouve, au sein de la conduite 30, en regard du point 38 où la dérivation 22 se connecte à cette même conduite 30. La présence de cet écran grillagé 36 offre l'avantage d'intercepter au passage les grains de catalyseur qui pourraient potentiellement être entraînés avec l'atmosphère élaborée dans le réacteur dans sa remontée du bas vers le haut du réacteur et son évacuation via la conduite 22.

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, si la description précédente de l'ensemble 28 a été effectuée en termes de « canalisation sortante 22 se raccordant à la conduite 30 », elle pourrait tout aussi clairement s'effectuer, et sans sortir du cadre de l'invention, en termes de « conduite 30 se raccordant à la ca-

nalisation sortante 22 », le point important résidant en fait, au delà des appellations, dans le fait que le système de bride se trouve dans une position relativement éloignée des points chauds et travaille donc assez peu mécaniquement.

De même, si ces figures illustrent tout particulièrement le cas où la conduite 30 est équipée d'un système de bride permettant aisément l'aspiration du catalyseur usagé et l'alimentation en catalyseur frais, on pourrait également, sans sortir du cadre de la présente invention, utiliser de façon plus générale tout autre système permettant d'ouvrir et de fermer la conduite 30, tel qu'un bouchon ou encore un bouchon.

Les figures 5 et 6 illustrent les résultats comparatifs de profils thermiques mesurés au sein de la cartouche du catalyseur selon que l'injection des gaz réactifs s'effectue par le haut du réacteur (figure 5) ou bien par le bas du réacteur (figure 6).

Est représenté en abscisses la distance au sein de la cartouche de catalyseur, l'extrémité de l'échelle d'abscisses (« 100% ») représentant l'extrémité de la cartouche.

Les courbes ont été obtenues dans les conditions suivantes :

- la consigne de température donnée aux résistances extérieures 17 était voisine de 950°C ;
- le premier mélange gazeux comportant de l'oxygène était un azote pur à 3% d'oxygène résiduel obtenu par séparation d'air par perméation, alors que le second mélange gazeux comportant un hydrocarbure était du méthane, intervenant dans le mélange global à hauteur de 6% volumique ;
- le débit global d'atmosphère ainsi élaboré était voisin de 50 Nm³/h ;
- le point 0 de l'échelle de distances en abscisse représente dans les deux cas le point bas de la cartouche de catalyseur.

L'observation de ces deux profils thermiques permet alors de faire les remarques suivantes :

- on observe clairement en mode d'injection par le haut l'existence d'un pic de température, d'une hauteur de près de 100°C, situé dans la partie haute du catalyseur. Ces observations viennent corroborer les considérations effectuées plus haut sur le sens de circulation des gaz par convection naturelle, ainsi que sur la localisation des réactions endothermiques dans la cartouche de catalyseur dans ce cas.
- en moyenne, pour une même consigne de chauffe appliquée, la température du catalyseur relevée sur la longueur de la cartouche est, dans le cas d'une injection par le bas, plus faible d'environ une cinquantaine de °C.

La composition de l'atmosphère de traitement thermique obtenue dans le cas de l'injection par le bas était

la suivante :

- N₂ ≅ 84,4%
- CO ≅ 5%
- 5 - H₂ ≅ 10%
- CH₄ ≅ 0,4%
- CO₂ ≅ 0,1%
- H₂O = point de rosée ≅ -25°C
- O₂: < 10 ppm

10

A titre de comparaison, l'atmosphère de traitement thermique résultant de telles conditions opératoires dans le cas d'une injection des gaz réactifs par le haut se caractérisait par une concentration résiduelle en CO₂ de l'ordre de 0,2%, et un point de rosée voisin de -20°C, donc des conditions d'espèce oxydantes clairement dégradées.

15

On observera d'ailleurs que l'injection des gaz réactifs par le bas du réacteur, outre qu'elle favorise la tenue des réactions endothermiques dans la partie la plus favorable thermiquement du réacteur, semble par ailleurs limiter quelque peu le phénomène de tassement des grains de catalyseur (probablement en leur imprimant un certain mouvement), ce qui limite quelque peu l'augmentation de pression dans le réacteur. La pression étant thermodynamiquement favorable aux réactions exothermiques de ce système réactionnel, l'injection par le bas permet donc par ce contrôle de la pression ici encore de favoriser les réactions endothermiques de production de l'hydrogène et du CO.

25

30

Revendications

35

1. Procédé d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique, par réaction catalytique, entre un premier mélange gazeux (12) comportant de l'oxygène et un second mélange gazeux (26) comportant un hydrocarbure, dans un réacteur catalytique (16), caractérisé en ce que le réacteur catalytique est disposé en position sensiblement verticale et en ce que l'on fait entrer lesdits mélanges gazeux dans le réacteur catalytique par le bas (19) du réacteur, pour récupérer ladite atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction par le haut (20) du réacteur.

40

45

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre dans le réacteur un catalyseur à base de métal précieux, et en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 400°C et 900°C.

50

55

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre dans le réacteur un catalyseur à base de métal non précieux, et en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 800°C et 1200°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit premier mélange gazeux est un azote impur produit par séparation d'air par voie membranaire ou par adsorption, dont la concentration résiduelle en oxygène est supérieure ou égale à 0,5%. 5
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration résiduelle en oxygène est comprise entre 2 et 7%. 10
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit premier mélange gazeux est un mélange d'air et d'azote d'origine cryogénique. 15
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit second mélange gazeux est un sous-produit industriel dont la teneur globale en CO, H₂, et un hydrocarbure est d'au moins 50% volumique. 20
8. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise un échange thermique entre les deux milieux gazeux suivants : 25
- ladite atmosphère de traitement thermique, entre sa sortie du réacteur catalytique et son arrivée à un point utilisateur ;
 - ledit premier mélange gazeux comportant de l'oxygène, avant son entrée dans le réacteur catalytique. 30
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit échange thermique est réalisé dans un échangeur à plaques (23) à au moins 2 voies. 35
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on fait circuler le second mélange gazeux comportant l'hydrocarbure dans une canalisation qui durant une partie de son trajet entre la source de second mélange gazeux et le réacteur, longe une paroi extérieure de l'échangeur. 40
11. Installation d'élaboration d'une atmosphère de traitement thermique convenant notamment pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10, comportant : 45
- une source (12) d'un premier mélange gazeux comportant de l'oxygène ; 50
 - une source (26) d'un second mélange gazeux comportant un hydrocarbure ;
 - un réacteur (16) catalytique de désoxygénation d'un gaz ;
 - une canalisation entrante (21) apte à alimenter le réacteur catalytique en un mélange du premier et du second mélange gazeux ; 55
- une canalisation sortante (22/30) apte à évacuer du réacteur catalytique l'atmosphère de traitement thermique résultant de la réaction dans le réacteur entre ledit premier mélange gazeux et ledit second mélange gazeux; 5
- caractérisée en ce que le réacteur catalytique est disposé dans l'installation en position sensiblement verticale, et en ce que ladite canalisation entrante est connectée, en sa partie aval, avec le bas (19) du réacteur, alors que ladite canalisation sortante est connectée, en sa partie amont, avec le haut (20) du réacteur.
12. Installation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la source de premier mélange gazeux est un séparateur d'air par perméation ou adsorption, apte à produire de l'azote dont la concentration résiduelle en oxygène est située entre 0,5 % et 7%. 15
13. Installation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la source de premier mélange gazeux est un mélange d'air et d'azote cryogénique. 20
14. Installation selon l'une des revendication 11 à 13, caractérisée en ce que la source de second mélange gazeux est un site industriel produisant un sous-produit gazeux comportant de l'azote, de l'hydrogène, du CO, et un hydrocarbure, la teneur globale du mélange en H₂, CO et l'hydrocarbure étant au moins égale à 50%. 25
15. Installation selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend un échangeur gaz/gaz à au moins deux voies, dont une première voie est apte à faire transiter l'atmosphère de traitement thermique produite par le réacteur catalytique, et dont une seconde voie est apte à faire transiter ledit premier mélange gazeux avant son arrivée dans le réacteur catalytique. 30
16. Installation selon l'une des revendication 11 à 15, caractérisée en ce que le réacteur est constitué de plusieurs parties et en ce que les raccordements entre ces différentes parties sont réalisés par soudage sans intervention de joints ou autres brides de liaison. 35
17. Installation selon l'une des revendication 11 à 16, caractérisée en ce que les dites canalisations entrante et sortante sont raccordées au réacteur par soudage, sans intervention de joints ou autres brides de liaison. 40
18. Installation selon l'une des revendication 11 à 17, caractérisée en ce qu'elle comporte une conduite (30), dont une extrémité se raccorde à la canalisation sortante (22), et qui est munie en son autre ex-

trémité d'un système (29/31/33) permettant l'ouverture et la fermeture de la conduite, afin le cas échéant de permettre, au travers de ce système, l'aspiration hors du réacteur de catalyseur usagé et/ou l'introduction à l'intérieur du réacteur de catalyseur frais. 5

19. Installation selon la revendication 18, caractérisée en ce que le dit système comporte une bride (31). 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

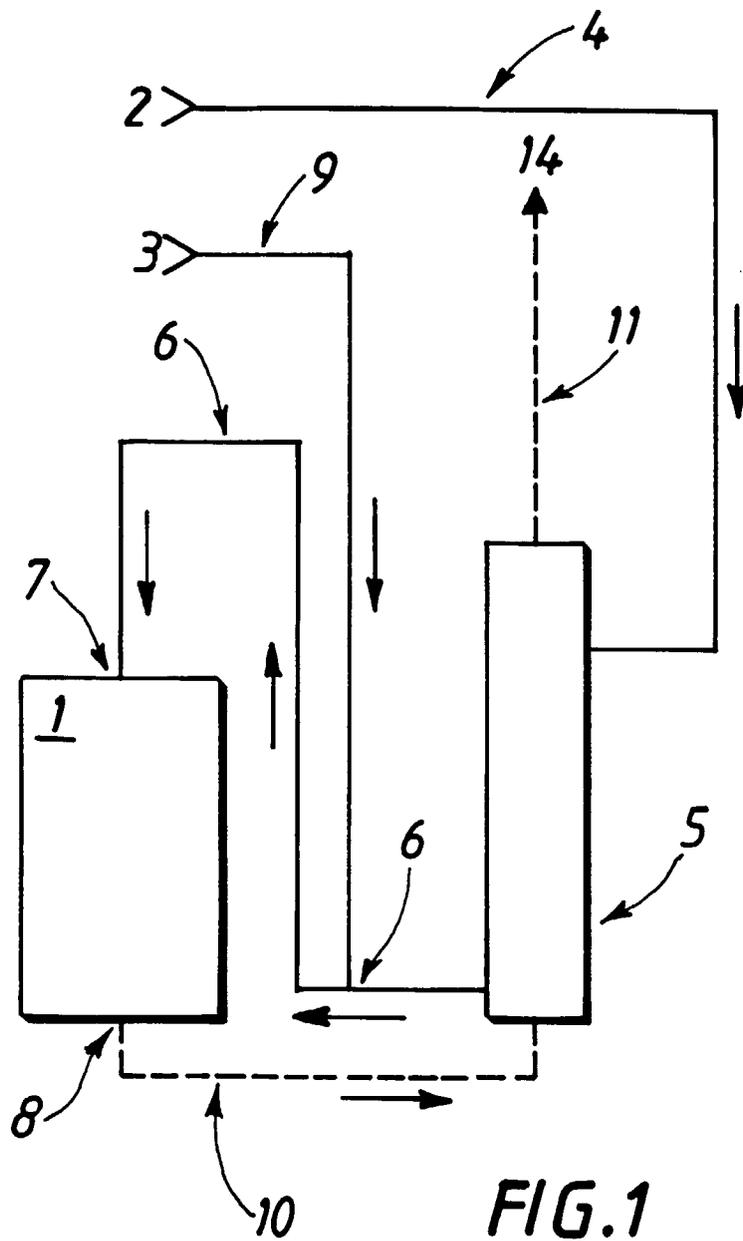


FIG.1

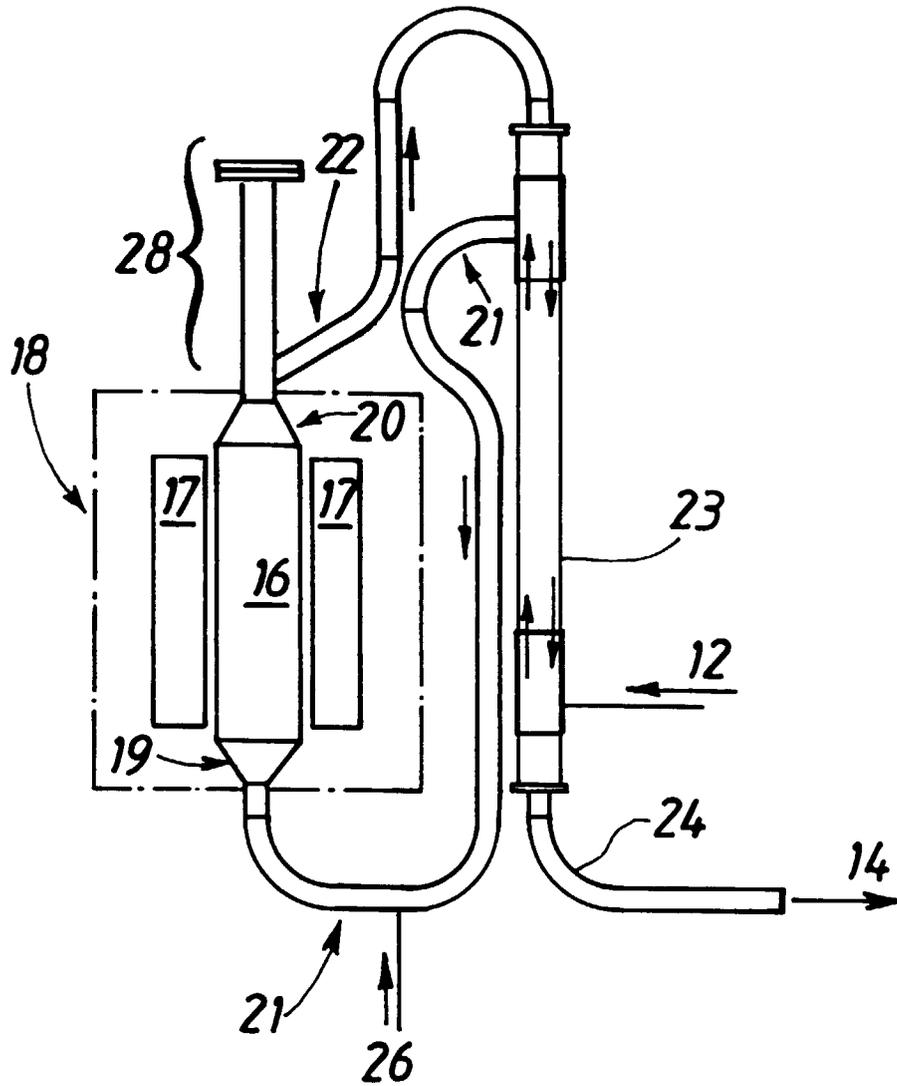
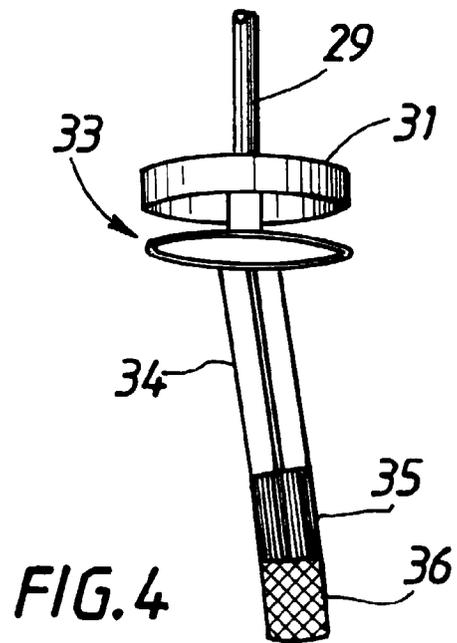
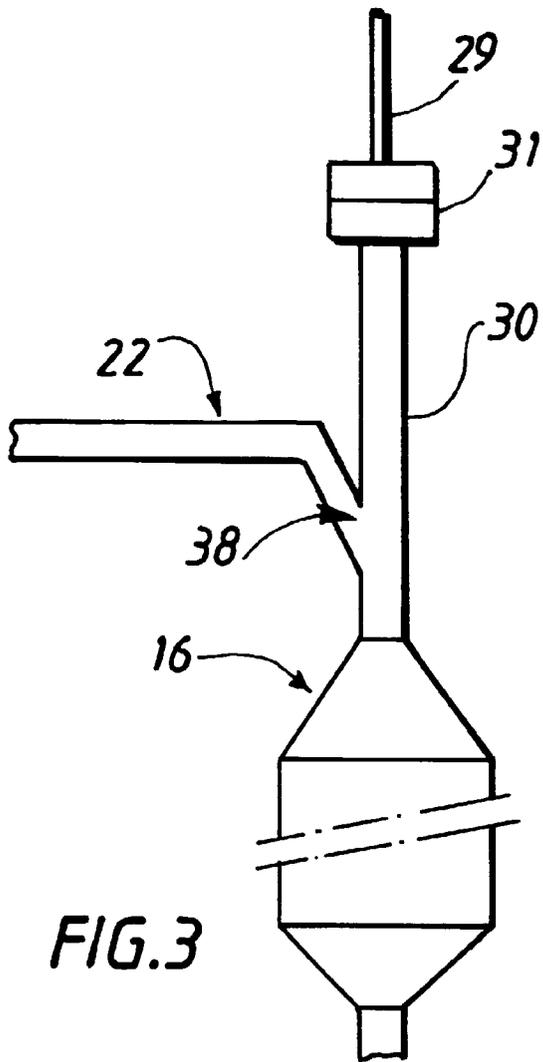
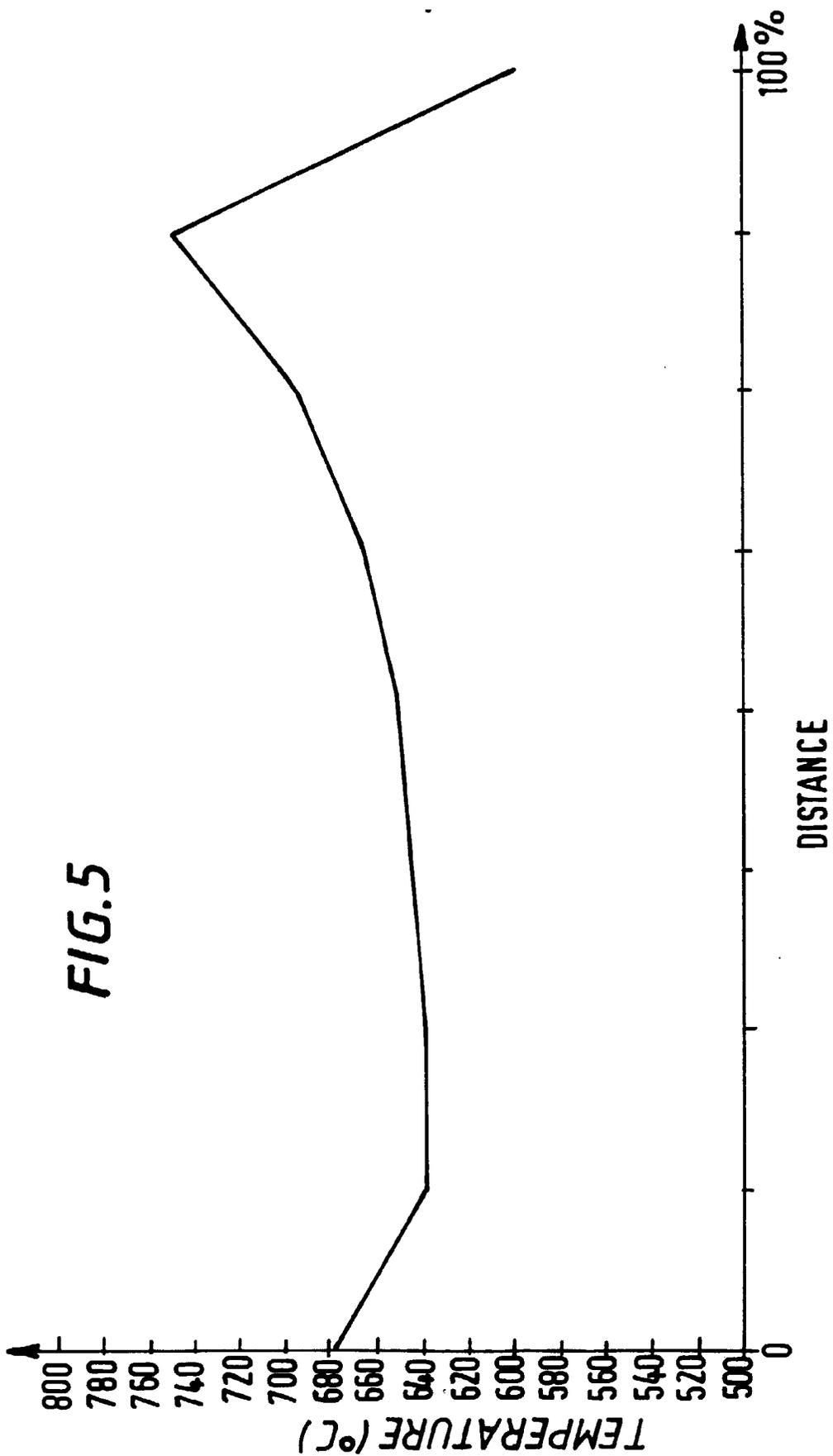
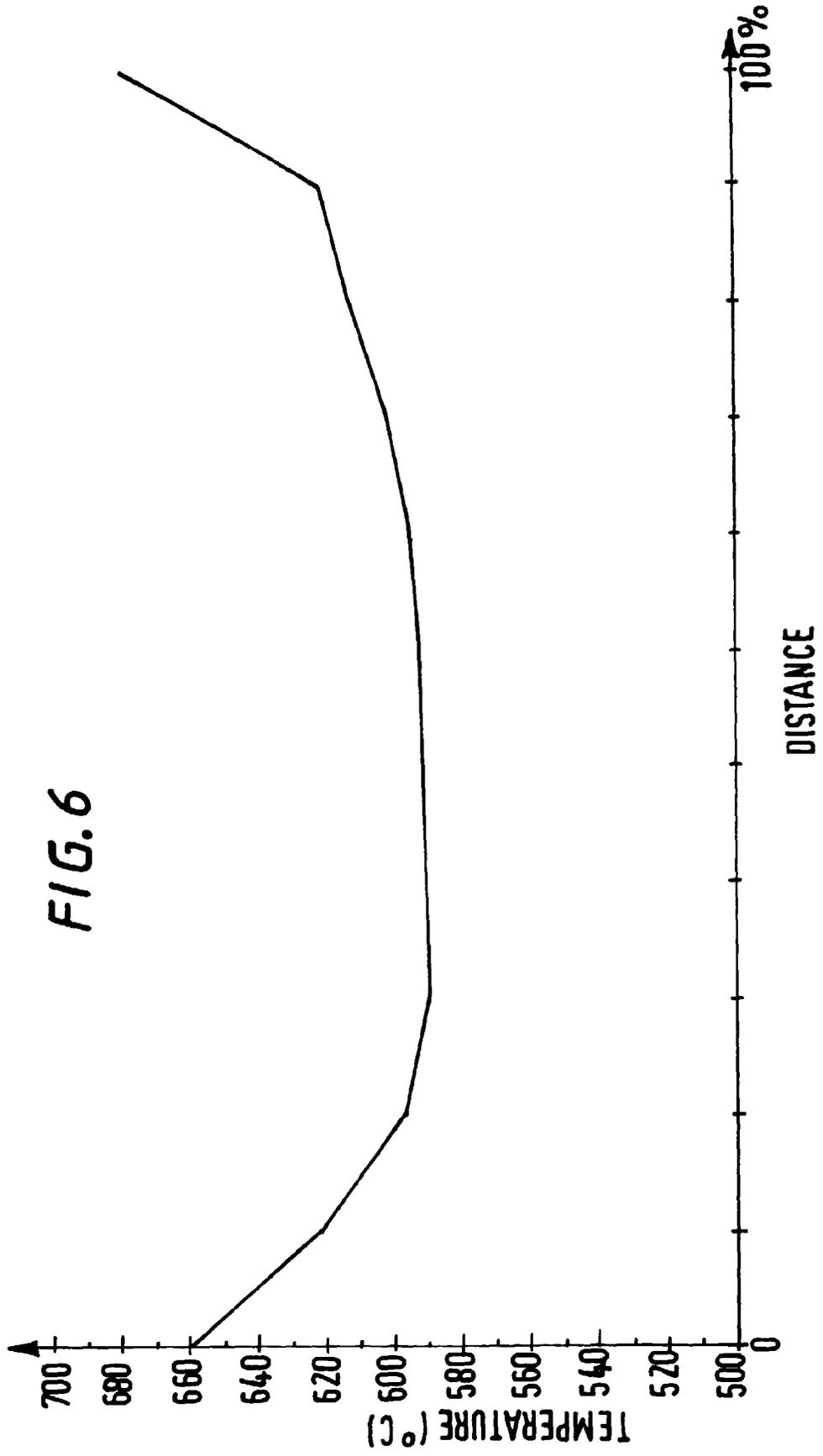


FIG.2









Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0801

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)
X	WO 93 21350 A (MESSER GRIESHEIM GMBH ;GROSS GERHARD (DE); VETTER JOHANNES (DE)) 28 Octobre 1993 * revendications; figures 1,3 * ---	1-5,11	C21D1/76
X	FR 2 286 789 A (CMS A VANZO ET C) 30 Avril 1976 * revendications; figures 1-3 * ---	1,11	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 176 (C-426), 5 Juin 1987 & JP 62 004439 A (NGK INSULATORS LTD), 10 Janvier 1987, * abrégé * ---	1,11	
A	EP 0 692 545 A (AIR LIQUIDE) 17 Janvier 1996 ---		
A	EP 0 598 384 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 25 Mai 1994 ---		
A,D	EP 0 482 992 A (AIR LIQUIDE) 29 Avril 1992 -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C21D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 Août 1997	Examineur Mollet, G
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 01.82 (P/4C02)