Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2603821 A1 2006/10/12

(21) 2 603 821

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/04/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/10/12
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/10/04
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2006/050292
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/106259
(30) Priorité/Priority: 2005/04/05 (FR05 03381)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 3/36* (2006.01),
B01J 19/24 (2006.01)

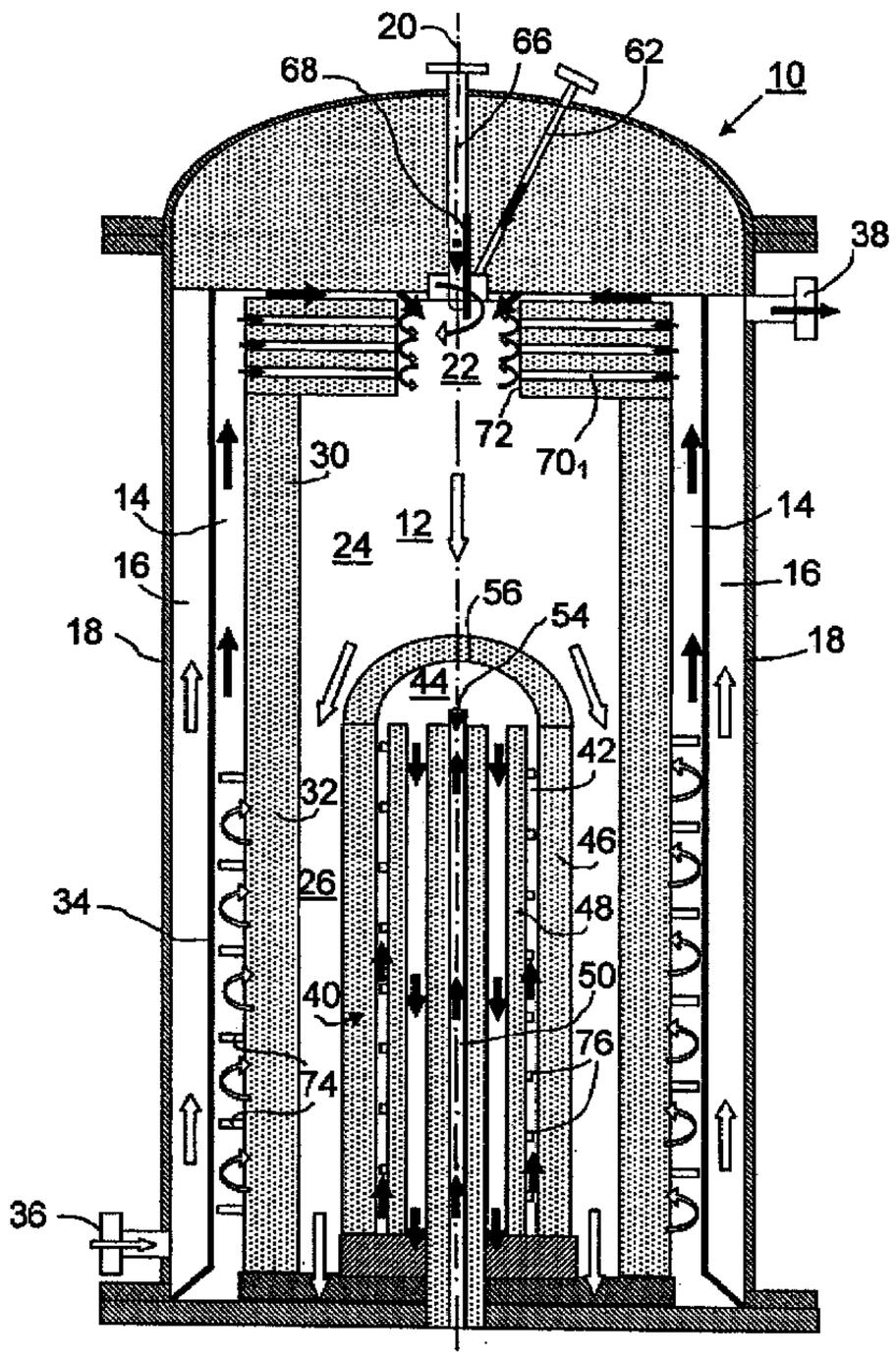
(71) Demandeurs/Applicants:
N GHY, FR;
DCN, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
GROUSET, DIDIER, FR;
HOGUET, JEAN-CHRISTOPHE, FR;
LECOQ, SAMUEL, FR;
CALVEZ, JEAN, FR;
QUEMENEUR, MARC, FR;
JODET, LIONEL, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : ENCEINTE DE REACTION ET D'ECHANGES THERMIQUES POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURE, D'EAU ET D'OXYGENE ET DISPOSITIF GENERATEUR D'HYDROGENE

(54) Title: DEVICE FOR GENERATING HYDROGEN FROM HYDROCARBON, WATER AND OXYGEN COMPRISING A REACTION AND HEAT EXCHANGE CHAMBER



(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un dispositif (10) générateur d'hydrogène à partir d'un hydrocarbure liquide ou gazeux, notamment du gazole, d'oxygène et d'eau. Il comprend : - une chambre de réaction (12) dans laquelle sont introduits les 5 fluides réactifs pour

(21) 2 603 821

(13) A1

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
réaliser une réaction de reformage qui produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone à partir des réactifs, cette réaction étant réalisée à haute température, - une première zone (14) sensiblement cylindrique entourant la chambre de réaction et dans laquelle circule un mélange de vapeur d'eau et 10 d'hydrocarbure à introduire dans la chambre de réaction, à l'exclusion des produits de la réaction, cette zone étant séparée de la chambre de façon à récupérer, au moins en partie, la chaleur perdue par la chambre de réaction, de façon à préchauffer le mélange circulant dans la première zone, le ou les réactif(s) étant en contact direct avec les parois (30, 32) 15 de cette première zone pour réaliser des échanges thermiques, - une seconde zone (16) sensiblement cylindrique entourant la première zone et dans laquelle circule de l'eau afin de la vaporiser, l'eau étant en contact direct avec les parois (18, 34) de cette seconde zone, la séparation (34) entre la première et la seconde zone étant telle que l'eau 20 circulant dans la seconde zone récupère de la chaleur de la première zone afin de préchauffer l'eau, et - des moyens pour mélanger l'eau de la seconde zone à l'hydrocarbure avant d'introduire le mélange sous forme de vapeur dans la première zone.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106259 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/36 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050292

(22) Date de dépôt international : 3 avril 2006 (03.04.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05 03381 5 avril 2005 (05.04.2005) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **N GHY** [FR/FR]; 54 rue Gustave Eiffel, F-81000 Albi (FR). **DCN** [FR/FR]; 2 rue Sextius Michel, F-75015 Paris (FR).

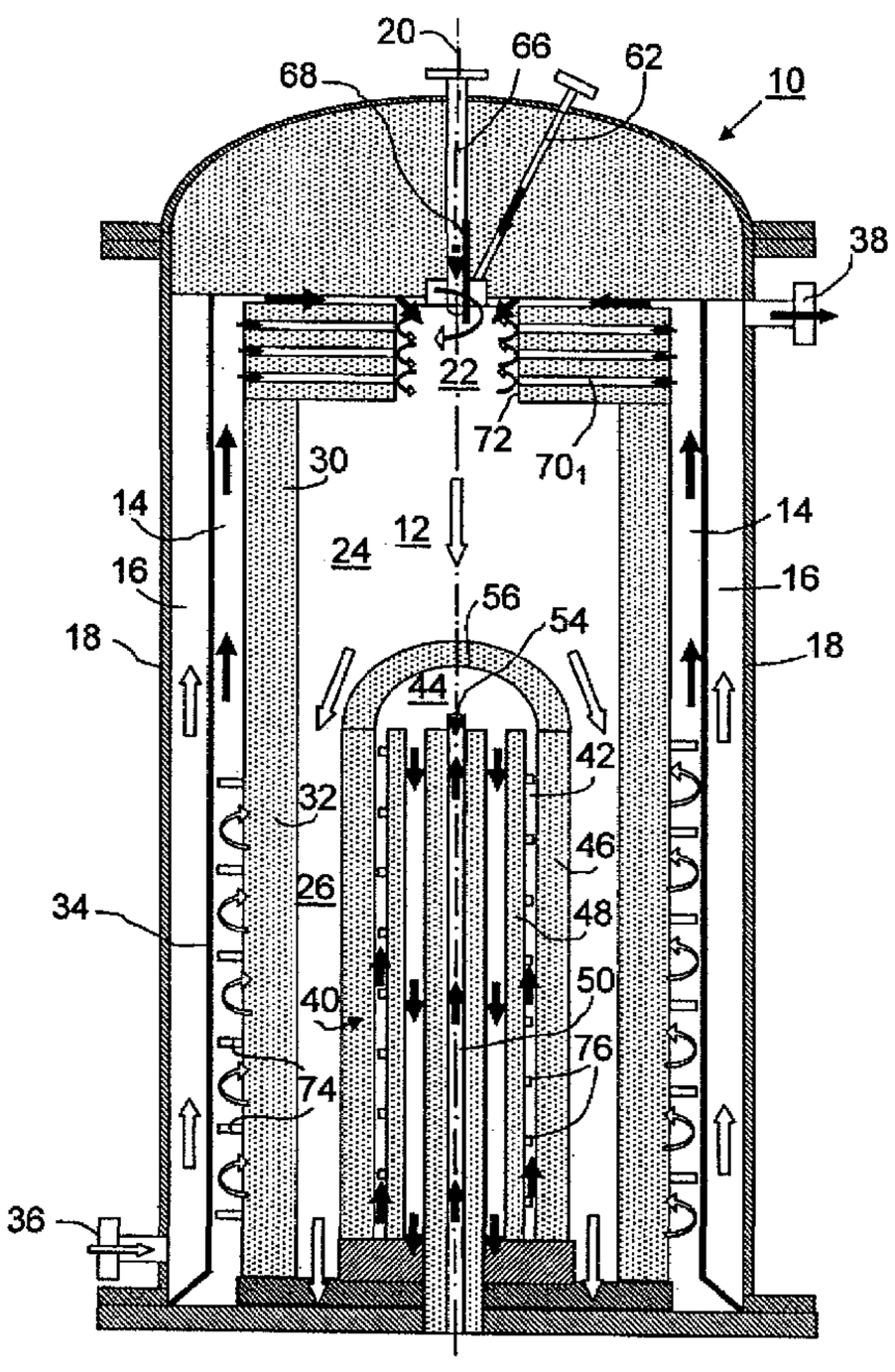
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GROUSET, Didier** [FR/FR]; 10 rue Armand Alès, F-81000 Albi (FR). **HOGUET, Jean-Christophe** [FR/FR]; La courtade basse, F-81600 Riviere (FR). **LECOQ, Samuel** [FR/FR]; 16 rue croix de la Paix, F-81000 Albi (FR). **CALVEZ, Jean** [FR/FR]; 9 rue Jean-Paul Sartre, F-44800 Saint Herblain (FR). **QUEMENEUR, Marc** [FR/FR]; 33 rue de Mourzouc, F-44300 Nantes (FR). **JODET, Lionel** [FR/FR]; 13 rue prairie d'aval, F-44200 Nantes (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** DEVICE FOR GENERATING HYDROGEN FROM HYDROCARBON, WATER AND OXYGEN COMPRISING A REACTION AND HEAT EXCHANGE CHAMBER

(54) **Titre :** DISPOSITIF GENERATEUR D ' HYDROGENE A PARTIR D ' HYDROCARBURE , D ' EAU ET D ' OXYGENE COMPRENANT UNE ENCEINTE DE REACTION ET D ' ECHANGES THERMIQUES



(57) Abstract: The invention concerns a device (10) generating hydrogen from a liquid or gaseous hydrocarbon, in particular diesel fuel, oxygen and water. It comprises: a reaction chamber (12) wherein the reactive fluids are introduced to perform a reforming reaction which produces hydrogen and carbon oxides from reagents, said reaction being carried out at high temperature; - a first substantially cylindrical zone (14) surrounding the reaction chamber and wherein circulates a mixture of water vapour and hydrocarbon to be introduced into the reaction chamber, excluding the reaction products, said zone being separated from the reaction chamber so as to recover, at least partly, the heat lost by the reaction chamber, in order to preheat the mixture circulating in the first zone, the reagent(s) being in direct contact with the walls (30, 32) of said first zone to produce heat exchanges; - a substantially cylindrical second zone (16) surrounding the first zone and wherein circulates water to be vaporized, the water being in direct contact with the walls (18, 34) of said second zone, the separation (34) between the first zone and the second zone being such that the water circulating in the second zone recovers the heat of the first zone to preheat the water; and means for mixing the water of the second zone with the hydrocarbon prior to introducing the mixture in water vapour form into the first zone.

(57) Abrégé : L'invention concerne un dispositif (10) générateur d'hydrogène à partir d'un hydrocarbure liquide ou gazeux, notamment du gazole, d'oxygène et d'eau. Il comprend : - une chambre de réaction (12) dans laquelle sont introduits les 5 fluides réactifs pour réaliser une réaction de reformage qui produit de l'hydrogène et des oxydes

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/106259 A1

(74) **Mandataire : Cabinet GRYNWALD**; 16 Rue de la paix, F-75002 Paris (FR).

(81) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* **:** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* **:** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

---

de carbone à partir des réactifs, cette réaction étant réalisée à haute température, - une première zone (14) sensiblement cylindrique entourant la chambre de réaction et dans laquelle circule un mélange de vapeur d'eau et 10 d'hydrocarbure à introduire dans la chambre de réaction, à l'exclusion des produits de la réaction, cette zone étant séparée de la chambre de façon à récupérer, au moins en partie, la chaleur perdue par la chambre de réaction, de façon à préchauffer le mélange circulant dans la première zone, le ou les réactif(s) étant en contact direct avec les parois (30, 32) 15 de cette première zone pour réaliser des échanges thermiques, - une seconde zone (16) sensiblement cylindrique entourant la première zone et dans laquelle circule de l'eau afin de la vaporiser, l'eau étant en contact direct avec les parois (18, 34) de cette seconde zone, la séparation (34) entre la première et la seconde zone étant telle que l'eau 20 circulant dans la seconde zone récupère de la chaleur de la première zone afin de préchauffer l'eau, et - des moyens pour mélanger l'eau de la seconde zone à l'hydrocarbure avant d'introduire le mélange sous forme de vapeur dans la première zone.

DISPOSITIF GENERATEUR D' HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURE, D'EAU ET D'OXYGENE COMPRENANT UNE ENCEINTE DE REACTION ET D'ECHANGES THERMIQUES

L'invention est relative à un dispositif générateur d'hydrogène à partir d'oxygène, d'eau et d'un hydrocarbure gazeux ou liquide.

Elle concerne plus particulièrement un dispositif de reformage pour générer de l'hydrogène.

On sait que l'hydrogène est le gaz utilisé pour l'alimentation des piles à combustibles qui constituent des générateurs d'électricité de rendement élevé. La généralisation de l'utilisation des piles à combustibles devrait contribuer à réduire l'effet de serre.

La génération d'hydrogène nécessaire aux piles à combustible ou à d'autres applications industrielles peut être obtenue en faisant réagir un hydrocarbure et de l'eau. L'hydrocarbure, le plus souvent utilisé pour produire de l'hydrogène, est le gaz naturel (principalement constitué de méthane, mais aussi d'éthane ou propane), dans un réacteur de vaporeformage catalytique. Mais de l'hydrogène peut également être produit à partir d'autres hydrocarbures, notamment des coupes pétrolières telles que du gazole, le naphta, le kérosène, l'essence, le gaz de pétrole liquéfié (propane, butane), et des

bio combustibles tels que les biogaz, les huiles végétales ou leurs esters, l'éthanol ou le méthanol, en adaptant les conditions de température et les catalyseurs à l'hydrocarbure et au procédé qui peut être un vaporeformage, une oxydation partielle ou encore un vaporeformage autotherme.

L'hydrogène est produit en général en deux étapes.

Au cours d'une première étape appelée « reformage », le carbone de l'hydrocarbure se combine avec l'oxygène de l'eau pour fournir principalement le monoxyde de carbone CO et dégager de l'hydrogène. Ensuite, au cours d'une seconde étape, le monoxyde CO est encore combiné avec l'eau pour fournir le dioxyde CO_2 et de l'hydrogène H_2.

L'opération de reformage qui produit CO + H_2 est une réaction endothermique, c'est-à-dire une réaction à laquelle il faut apporter de la chaleur. A cet effet, on utilise une réaction exothermique qui est constituée par la combustion d'une fraction du flux de l'hydrocarbure avec un flux oxygéné. Ainsi, une fraction de l'hydrocarbure constitue un combustible pour apporter de la chaleur et la fraction complémentaire de l'hydrocarbure constitue le réactif principal qui va fournir l'hydrogène. On comprend donc qu'il faut minimiser la fraction d'hydrocarbure brûlée pour maximiser la fraction d'hydrocarbure reformée.

Les gaz de reformage sont produits à haute température et la chaleur qu'ils contiennent peut être récupérée pour préchauffer les fluides entrant dans la chambre de réaction, ou réactifs, à savoir l'eau, l'hydrocarbure et le flux oxygéné (qui peut être l'oxygène de l'air ou de l'oxygène pur, ou un mélange). Ainsi, la réaction de reformage est effectuée avec des réactifs chauds, ce qui permet de diminuer la fraction d'hydrocarbure brûlé.

Un but de l'invention est de fournir un dispositif permettant de minimiser les pertes thermiques vers l'environnement extérieur et donc d'améliorer le rendement du générateur d'hydrogène.

Un autre but est de réduire le volume du dispositif générateur d'hydrogène en rassemblant les différentes étapes dans une même enceinte afin notamment de faciliter son intégration mécanique.

Un autre but encore est de limiter ou supprimer les connections de fluides ou réactifs chauds entre les différents modules ou étapes du procédé de génération d'hydrogène (préchauffage de l'eau, évaporation, surchauffe, préchauffage du flux oxygéné, préchauffage de l'hydrocarbure, mélange et réaction chimique, refroidissement des gaz de reformage...), diminuant ainsi les pertes thermiques et les problèmes thermomécaniques des liaisons chaudes entre plusieurs enceintes sous pression.

Le dispositif de reformage conforme à l'invention est destiné à produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbure, notamment du gazole, d'eau et d'oxygène. Il peut également fonctionner à partir d'autres hydrocarbures mentionnés ci-dessus tels que le kérosène, le naphta, l'essence, le gaz de pétrole liquéfié, le gaz naturel et des biocombustibles tels que les huiles végétales ou leurs esters, l'éthanol. Il peut également être adapté pour utiliser de l'air ou un autre flux oxygéné à la place de l'oxygène pur. Il comprend :

- une chambre de réaction dans laquelle sont introduits les fluides réactifs pour réaliser une réaction de reformage qui produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone à partir des réactifs, cette réaction étant réalisée à haute température,

- une première zone sensiblement cylindrique entourant la chambre de réaction et dans laquelle circule un mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure à introduire dans la chambre de réaction, à l'exclusion des produits de la réaction, cette zone étant séparée de la chambre de réaction de façon à récupérer, au moins en partie, la chaleur perdue par la chambre de réaction, de façon à préchauffer le mélange circulant dans la première zone, le ou les réactif(s) étant en contact direct avec les

parois de cette première zone pour réaliser des échanges thermiques,

- une seconde zone sensiblement cylindrique entourant la première zone et dans laquelle circule de l'eau afin de la préchauffer et de la vaporiser, l'eau étant en contact direct avec les parois de cette seconde zone, la séparation entre la première et la seconde zone étant telle que l'eau circulant dans la seconde zone récupère de la chaleur perdue par la première zone afin de préchauffer l'eau, et

- des moyens pour mélanger l'eau de la seconde zone à l'hydrocarbure avant d'introduire le mélange sous forme de vapeur dans la première zone,

l'ensemble étant tel que la face interne de la paroi externe du dispositif, qui est constituée par la face interne de la paroi externe de la seconde zone, en contact avec l'eau, soit à une température sensiblement inférieure à la température de la chambre de réaction.

Ainsi, la température de la chambre de réaction qui est de l'ordre de 800 à 1 400°C, selon les hydrocarbures, là où s'effectue le reformage, est entourée par la première zone dans laquelle circule un mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure dont la température est de l'ordre de 500 à 900°C, la chaleur de ce mélange de fluides étant apportée par la chambre de réaction et cette première zone est entourée elle-même par la seconde zone à une température par exemple de l'ordre de 270°C quand la pression dans le dispositif est de l'ordre de 55 bars. Toutefois, le dispositif peut être adapté pour un fonctionnement à d'autres pressions, dans la plage de 1 à 100 bars.

La chambre de réaction est thermiquement isolée de l'extérieur par les enveloppes que constituent les deux zones et la face interne de la paroi extérieure est à une température de l'ordre de 270°C, c'est-à-dire à une température très nettement inférieure à celle de la réaction. Il n'y a que très peu de pertes thermiques et le rendement énergétique est optimisé. Dans ces conditions, le choix des matériaux constitutifs de cette

paroi externe, qui doit en général résister à la pression, est plus aisé que si la paroi externe était à une température du même ordre de grandeur que la température de la chambre de réaction ou encore de la première zone.

Dans une réalisation, la chambre de réaction comporte deux parties dont la première est le siège de la réaction et la seconde constitue un canal d'évacuation des produits de la réaction, ces deux parties étant telles que l'échange thermique entre la seconde partie de la chambre de réaction, la plus proche de la sortie des produits de la réaction, et la première zone est sensiblement plus important que l'échange thermique entre la première partie de la chambre de réaction et la première zone.

De préférence, dans cette réalisation, le canal d'évacuation est de configuration sensiblement rectiligne et les produits ne circulent que dans un seul sens dans ce canal d'évacuation. Ainsi, il n'y a pas d'obstacle à l'évacuation et de cette manière, l'évacuation s'effectue de façon rapide et simple. Du fait de la configuration du dispositif, la réalisation est aisée et peu onéreuse. De plus, la fiabilité du dispositif est importante puisqu'il n'existe pas de paroi transversale soumise à un flux de chaleur trop important. En particulier, il n'existe pas de serpentin, ni de faisceau de tubes, ni d'ailette immergé dans l'écoulement des produits chauds. Ainsi, les contraintes mécaniques sont minimisées, en particulier parce que la température est plus homogène et, en moyenne, plus basse. Du fait de cette température plus basse, la corrosion est minimisée. En conséquence, la durée de vie est augmentée.

De préférence, dans ce cas, le dispositif comporte une troisième zone à l'intérieur de la seconde partie de la chambre de réaction, cette troisième zone étant destinée à récupérer par échange thermique de la chaleur de cette seconde partie de la chambre de réaction, afin de préchauffer des réactifs ou des fluides qui circulent dans cette troisième zone, la paroi

séparant les réactifs ou fluides, d'une part, et les produits de la réaction à haute température, d'autre part, étant sensiblement cylindrique et lisse. Cette troisième zone comporte, dans une réalisation :

- des moyens pour surchauffer la vapeur d'eau,
- des moyens pour vaporiser un hydrocarbure liquide et le mélanger à la vapeur d'eau, et
- éventuellement, des moyens pour surchauffer le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure.

En variante, l'hydrocarbure est gazeux et la troisième zone comporte :

- des moyens pour faire circuler de l'eau afin de la surchauffer,
- des moyens pour mélanger l'hydrocarbure gazeux avec la vapeur d'eau, et
- éventuellement, des moyens pour surchauffer le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure gazeux.

Dans une réalisation, le dispositif comprend :

- des moyens pour créer de fines gouttelettes d'hydrocarbure liquide,
- des moyens pour mélanger ces gouttelettes avec de la vapeur d'eau, la température de la vapeur d'eau permettant la vaporisation d'une fraction au moins des gouttelettes, et
- une surface chaude, notamment chauffée par échange thermique avec la chambre de réaction, à une température suffisante pour vaporiser la fraction des gouttelettes non vaporisées par mélange avec la vapeur d'eau,
- les moyens de création de gouttelettes projetant ces dernières vers la surface chaude.

Ainsi, on obtient un moyen de vaporisation rapide de l'hydrocarbure qui évite la cokéfaction, c'est-à-dire le craquage de l'hydrocarbure avec production de suie. Ce moyen peut d'ailleurs être utilisé indépendamment de la structure du dispositif de génération d'hydrogène faisant l'objet de la présente demande.

Cette disposition de l'invention permet d'accorder le débit de liquide avec le débit de vapeur. En particulier, on s'assure que l'intégralité de l'hydrocarbure liquide introduit est vaporisée de façon quasi-instantanée.

La pulvérisation en gouttelettes permet de maximiser la surface d'échange du liquide avec l'environnement gazeux chaud et contribue au résultat d'égalité entre les débits instantanés de liquide introduit et de liquide vaporisé.

Selon encore une autre disposition de l'invention, qui peut s'utiliser indépendamment des dispositions exposées ci-dessus, on prévoit un espace annulaire, par exemple dans l'une des zones, comportant des moyens pour assurer une circulation hélicoïdale du fluide, afin d'homogénéiser la température des parois et du fluide circulant dans cet espace annulaire, ces moyens de circulation hélicoïdale étant en outre agencés pour réaliser une fonction d'entretoise entre les parois de cet espace annulaire.

De préférence, dans ce cas, l'espace annulaire constitue un espace d'échange thermique, agencé pour que le pas de la circulation hélicoïdale soit tel que les échanges thermiques soient optimisés.

Selon une réalisation, la chambre de réaction comporte une partie de combustion dans laquelle s'effectue une combustion pour laquelle la température est sensiblement supérieure à la température dans le reste de la chambre de réaction, cette partie ayant une forme sensiblement cylindrique, et le dispositif comporte :

- des moyens pour injecter dans la partie de combustion le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure de façon sensiblement tangentielle le long des parois, et
- des moyens pour injecter l'oxygène en direction de l'axe de la partie de combustion,
- l'ensemble étant tel que le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure injecté de façon sensiblement tangentielle constitue une protection thermique de la paroi cylindrique de la

partie de combustion, la combustion se produisant au voisinage de l'axe et la protection étant réalisée par constitution d'un écran de gaz protégeant la paroi contre la chaleur produite tant par convection que par rayonnement.

On notera que cette réalisation peut aussi être utilisée indépendamment des autres dispositions de l'invention. En particulier, elle peut être utilisée indépendamment de la structure du dispositif à chambre de réaction entourée par deux zones annulaires.

Dans une réalisation, le dispositif comprend à une extrémité, à laquelle aboutissent la chambre de réaction et les première, seconde et troisième zones, un bloc comportant :

- des moyens pour canaliser les fluides et assurer les connexions des zones entre elles ou avec l'environnement externe,
- des moyens pour fixer certaines des parois séparant les différentes zones et la chambre de réaction et assurer l'étanchéité entre ces zones, la chambre de réaction et l'environnement extérieur, et
- des moyens pour permettre le démontage d'au moins certaines desdites parois.

De préférence, les fluides réactifs sont introduits dans les différentes zones et dans la chambre de réaction à une pression sensiblement supérieure à la pression atmosphérique.

Dans ce cas, la seconde zone peut être délimitée par, d'une part, une paroi extérieure résistant à la pression et, d'autre part, une paroi intérieure qui est solidaire de cette paroi extérieure.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront avec la description de certains de ses modes de réalisation, cette description étant effectuée en se référant aux dessins ci-annexés sur lesquels :

la figure 1 est un schéma d'une partie d'un dispositif de reformage conforme à l'invention,

la figure 2 est un schéma d'une partie du dispositif montré sur la figure 1,

la figure 3 est un schéma d'une autre partie du dispositif de reformage selon l'invention, et

la figure 4 est un schéma montrant l'assemblage des parties du dispositif montrées sur les figures 1 et 3.

On va maintenant décrire en relation avec les figures un mode de réalisation d'un dispositif générateur d'hydrogène (ou reformeur). Ce dispositif produit un mélange principalement de H_2 et de CO, contenant également CO_2 et H_2O qui est introduit dans un autre dispositif (non montré) qui produit encore de l'hydrogène à partir de l'action de H_2O sur le CO pour le transformer en CO_2.

Conformément à l'invention, le dispositif 10 représenté sur la figure 1 comporte une partie centrale ou cœur constituant la chambre de réaction 12, ou le reformeur lui-même, sa température étant adaptée au reformage du gazole, entre 1 000 et 1 400°C, et ce cœur est entouré par une première zone annulaire 14 dans lequel circule un mélange eau + gazole à une température de 400 à 900°C (typiquement 700°C) qui récupère la chaleur perdue par le reformeur 12.

La première zone annulaire 14 est elle-même entourée par une seconde zone annulaire 16 constituant un préchauffeur et vaporiseur d'eau. La pression régnant dans le dispositif étant, dans l'exemple, de 55 bars, la température du vaporisateur d'eau est 270°C, c'est-à-dire la température d'ébullition de l'eau à cette pression de 55 bars. Le vaporisateur 16 récupère la chaleur cédée par le mélange eau + gazole dans la première zone annulaire 14.

Ainsi, la paroi extérieure 18 du dispositif est à une température de 270°C, ce qui permet la sélection d'un métal résistant à la température modérée de l'enveloppe et à la pression élevée régnant dans le dispositif.

Le dispositif présente une forme générale cylindrique d'axe 20 représenté verticalement sur la figure.

La chambre de réaction 12 comporte dans sa partie haute une chambre de combustion 22 de diamètre plus réduit que celui de la chambre 12.

La chambre de réaction ou reformeur 12 comporte deux parties 24 et 26. Dans la première partie 24 s'effectue la réaction de reformage à une température élevée, de 1000 à 1 400°C dans la réalisation du dispositif présentée ici. Cette partie 24 contient dans sa partie supérieure la chambre de combustion 22.

La seconde partie 26 de la chambre 12 constitue principalement une partie d'évacuation des produits de réaction, les gaz de reformage, et d'échanges thermiques avec les fluides réactifs à préchauffer avant leur entrée dans la chambre 12. La hauteur de la partie 26 est optimisée pour que les échanges thermiques soient suffisants ; dans la réalisation présentée ici, elle est supérieure à celle de la zone 24. En partie inférieure, les gaz de reformage ont ainsi été refroidis à une température de l'ordre de 350 à 450°C.

La paroi cylindrique externe 30 de la partie supérieure 24 de la chambre 12 a principalement une fonction d'isolation thermique tandis que la paroi cylindrique 32 de la partie inférieure 26 de la chambre 12 a principalement pour fonction l'échange thermique avec la zone annulaire 14.

La paroi 34 séparant les zones annulaires 14 et 16 a principalement une fonction d'échange thermique entre ces zones. La paroi 34 est solidaire de la paroi extérieure 18.

La seconde zone annulaire 16, la plus éloignée de l'axe 20, présente à sa partie inférieure des ouvertures 36 recevant de l'eau à la température ambiante, soit 25°C environ et en partie supérieure, cette zone 16 présente des ouvertures d'évacuation 38 de vapeur, l'eau s'étant vaporisée dans cette zone 16 à la température de 270°C. La vaporisation est obtenue par la chaleur récupérée de la zone 14.

La vapeur d'eau sortant de la zone 16 est introduite dans une zone centrale 40 occupant sensiblement la hauteur de la partie inférieure 26 de la chambre 12. Cette zone centrale constitue une troisième zone de récupération de chaleur.

Cette troisième zone comporte elle-même une zone annulaire externe 42 dans laquelle la vapeur d'eau, introduite en partie inférieure à 270°C, est surchauffée pour atteindre en partie supérieure la température de 500 à 700°C. La surchauffe de la vapeur d'eau est obtenue grâce à la paroi échangeuse externe 46 de la zone 40 qui est en contact avec les gaz de reformage.

A l'intérieur de la paroi cylindrique interne 48 de la zone annulaire 42, se trouve une canne 50 d'introduction du gazole constituée par un tube de diamètre sensiblement inférieur à celui du tube 48. La canne 50 est constituée de matériau thermiquement isolant de façon à éviter l'échauffement et la cokéfaction du gazole qui circule dans le tube 48.

Cette canne présente à son extrémité supérieure 54 un gicleur qui pulvérise en fines gouttelettes le gazole introduit en partie inférieure. Ainsi, le gazole entre en contact avec la vapeur d'eau surchauffée. Il se vaporise quasi-immédiatement. Si des gouttelettes de gazole ne sont pas vaporisées par mélange avec la vapeur d'eau surchauffée, elles le sont par contact avec la paroi concave 56 de la partie supérieure 44 de la zone 40.

Le volume de cette partie supérieure 44 de la zone centrale 40 forme donc le mélangeur/évaporateur. Ce volume est minimisé grâce à l'évaporation du gazole résiduel contre la paroi 56.

La réalisation du mélange eau + gazole dans la partie supérieure 44 de la zone 40 évite la cokéfaction, c'est-à-dire le craquage du gazole et la production de particules de carbone sous forme de suie qui risquerait d'encrasser les diverses canalisations ou zones annulaires.

Le mélange de vapeur eau + gazole qui se présente ainsi en partie supérieure 44 de la zone 40 a une température de

400 à 550°C. Il est ensuite évacué par la zone annulaire entre le tube 50 et le tube 48. La paroi cylindrique 48 constitue elle-même une paroi d'échange thermique avec la zone annulaire 42, dans laquelle circule la vapeur d'eau. Les échanges thermiques permettent ainsi de démarrer la surchauffe du mélange eau+gazole.

Le mélange eau + gazole est ensuite introduit en partie inférieure de la première zone annulaire 14 entourant la chambre de réaction pour être finalement introduit en partie supérieure dans la chambre de combustion 22.

Lorsque le mélange remonte dans la zone annulaire 14, il se réchauffe par échange thermique avec la paroi 32 et la paroi 30 à une température de 600 à 900°C (typiquement 700°C). Bien entendu, l'échauffement du mélange eau + gazole s'effectue principalement grâce à la paroi 32 de la partie 26. Toutefois, autour de la paroi 30, l'échauffement continue mais à un degré moindre car la paroi 30, tout en étant principalement isolante, laisse cependant passer un peu de chaleur.

Dans la chambre de combustion, le mélange eau + gazole entre à une température de 700°C typiquement.

De l'oxygène pur est introduit dans la chambre de combustion 22 par l'intermédiaire d'une ou plusieurs canalisations 62 en direction de l'axe 20. Cette (ces) canalisation(s) 62 est (sont) légèrement inclinée(s) en direction de l'axe 20 de façon à générer un écoulement de gaz autour de cet axe.

Egalement en partie supérieure du dispositif 10, au-dessus de la chambre de combustion 22, on prévoit un gicleur rétractable 66 pour l'introduction de gazole au démarrage du fonctionnement du dispositif. Dans la partie supérieure du dispositif 10, au voisinage de l'axe 20, on prévoit aussi une bougie d'allumage rétractable 68 dont l'extrémité se trouve dans la chambre 22. Cette disposition permet de faire démarrer l'ensemble en réalisant une combustion du gazole afin de produire la chaleur nécessaire à la montée en température des

parois des différentes zones du dispositif. Ensuite, comme on l'a vu plus haut, c'est le fonctionnement même du dispositif qui produit la chaleur permettant de préchauffer les fluides introduits dans la chambre 12.

Entre la partie supérieure de la zone annulaire 14, dans laquelle circule le mélange eau + gazole, et la chambre de combustion 22, on prévoit des canalisations 70_1, 70_2, … orientées de façon telle (figure 2) que ce mélange eau + gazole circule le long des parois circonférentiellement autour de l'axe 20. Autrement dit, les canalisations 70_1, 70_2, etc. n'ont pas une direction radiale mais une direction proche d'une direction tangentielle.

Ainsi, l'arrivée quasi tangentielle du mélange eau + gazole crée un film au voisinage de la paroi 72 de la chambre de combustion 22, tandis que l'oxygène est injecté en direction de l'axe de la chambre en quantité insuffisante pour brûler tout l'hydrocarbure. Il en résulte que la combustion s'effectue pratiquement selon l'axe 20 de la chambre de combustion et non au voisinage des parois. Dans ces conditions, cette paroi 72 est isolée par rapport à la flamme. En conséquence, la paroi 72 est à une température sensiblement inférieure à celle résultant de la combustion. En effet, la combustion s'effectue à une température de l'ordre de 2 500°C à 3 000°C et les parois 72 sont à une température de l'ordre de 1000 à 1 600°C. Cette protection de la paroi 72 est aussi renforcée par le fait que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement de la flamme. Autrement dit, la paroi 72 est protégée de la chaleur de la combustion tant pour la chaleur transférable par convection que pour la chaleur transférable par rayonnement.

Dans l'espace annulaire 14 ainsi que dans l'espace annulaire 42, on prévoit une nervure arrangée en hélice ayant la référence 74 dans l'espace annulaire 14 et la référence 76 dans l'espace annulaire 42.

La nervure hélicoïdale 74 dans la zone annulaire 14 est solidaire de la paroi d'échange 32 tandis que la nervure

hélicoïdale 76 dans la zone annulaire 42 est solidaire du tube 48.

Ces nervures hélicoïdales permettent d'augmenter les échanges thermiques. En effet, on sait que les échanges thermiques sont d'autant plus efficaces que le diamètre hydraulique est petit. Le diamètre hydraulique est égal à 4S/P, S étant la section de passage du gaz et P le périmètre correspondant à cette section S. La section de passage est délimitée par les deux parois de chaque anneau et le pas de l'hélice. Ainsi, un choix convenable de la distance entre les parois en regard et du pas de l'hélice permet de minimiser le diamètre hydraulique.

En outre, la nervure hélicoïdale permet d'augmenter la vitesse de passage des gaz, ce qui améliore encore l'échange thermique dans la zone annulaire où se trouve la nervure.

Ainsi, la paroi d'échange 32 est quasiment à la température régnant dans l'espace annulaire 14. En effet, le coefficient d'échange du côté de la chambre de réaction, qui est dépourvue de nervure hélicoïdale, est moins élevé. Autrement dit, la paroi est portée à une température proche de celle du fluide circulant du côté où les coefficients d'échanges thermiques sont les plus élevés.

Les nervures hélicoïdales présentent aussi l'avantage de permettre une meilleure homogénéisation circonférentielle de la température autour de l'axe 20 car les gaz ne s'écoulent pas selon une seule génératrice mais circulent tout autour de l'axe. Il en résulte qu'il n'y a pas de déformation qui serait due à des différences de températures circonférentielles ou des différences de débit circonférentielles.

Enfin, les nervures hélicoïdales constituent des entretoises entre les parois cylindriques, par exemple entre la paroi 32 et la paroi 34 pour la zone annulaire 14, ce qui augmente la rigidité et maintient constante la distance entre les parois en regard et évite donc encore les déformations axiales ou circonférentielles et les hétérogénéités

circonférentielles de température et de débit qui en résulteraient.

Les nervures hélicoïdales peuvent être réalisées à partir d'un profil rond (plein ou creux) d'un diamètre supérieur à l'espace annulaire. Ce profil rond est soudé à l'une des parois et la partie opposée est tronquée, par exemple par usinage, pour que le profil puisse être logé dans l'espace annulaire. Il faut cependant prendre en compte les dilatations thermiques différentielles entre les deux parois. Un usinage serré et un soudage du profil aux parois introduirait des contraintes thermomécaniques fortes. L'usinage est donc tel qu'il laisse un jeu suffisant entre le sommet tronqué de la nervure et la paroi opposée (à laquelle n'est pas soudé le profil) pour absorber les dilatations thermiques différentielles. Ce jeu induit un écoulement de fuite pour le gaz. Mais le caractère laminaire de l'écoulement de fuite dans cet espace très réduit contribue aussi significativement à l'échauffement du gaz, ce qui limite l'effet négatif de cette partie de l'écoulement dont le parcours n'est pas hélicoïdal.

En variante, la nervure hélicoïdale est réalisée par l'usinage de la paroi dans laquelle on forme donc une rainure hélicoïdale. Le canal est alors fermé par soudage point par point de la paroi complémentaire.

La réalisation dans laquelle on usine la paroi est plus particulièrement avantageuse pour des hauteurs de nervures de 0,5 à 1,5 mm alors qu'une réalisation à l'aide d'un profil est préférable pour des hauteurs de nervures de 1,5 à 4 mm.

La paroi externe 46 de la zone 40, c'est-à-dire la paroi assurant l'échange thermique entre la chambre de réaction et la vapeur d'eau surchauffée, est métallique du côté interne. Du côté externe, c'est-à-dire du côté en contact avec la chambre de réaction, elle est revêtue de céramique réfractaire conductrice afin que cette paroi soit protégée contre l'effet des gaz de reformage chauds.

De même, la paroi 32 de la seconde partie de la chambre de reformage est, du côté extérieur, métallique et du côté intérieur, c'est-à-dire du côté de la chambre de réaction, elle est protégée par une céramique réfractaire conductrice.

On va maintenant décrire en relation avec la figure 3 l'organe qui se trouve à la base du dispositif 10.

Cet organe 100 assure la distribution et l'étanchéité des fluides entre les différentes zones, la chambre de réaction et l'environnement externe. Il assure aussi la fixation des échangeurs. En outre, il est agencé pour permettre le démontage du dispositif 10. Il assure aussi l'évacuation des gaz de la chambre de reformage.

Dans la réalisation présentée sur la figure 3, on prévoit trois disques dont chacun est affecté à un fluide particulier.

Ainsi, le disque inférieur 102 a pour but de mener la vapeur d'eau issue de la sortie 38 de la zone annulaire 16 vers la zone 42 de la partie 40 du dispositif.

Le disque intermédiaire 104 a pour but de canaliser le mélange eau + gazole depuis l'espace annulaire entre le tube 48 et la canne 50 vers la zone annulaire 14.

Le disque supérieur 106 est destiné à la collecte du gaz de reformage pour son évacuation vers l'extérieur.

Les trois disques sont traversés par le tube (canne) 50 d'injection de gazole.

Par ailleurs (figure 4), le disque 102 est solidaire du tube 48 constituant la paroi interne de la zone 42. Par contre, la paroi externe 46 de la partie 40 est portée par le disque 104.

Le disque 106 est solidaire de la paroi 32, c'est-à-dire la paroi interne de l'espace annulaire 14 servant à préchauffer le mélange eau + gazole.

On a représenté sur la figure 4 une vue d'ensemble de la partie inférieure du dispositif 10 qui comprend, outre l'organe 100, une bride de base 120 qui présente à sa partie

supérieure un logement 122 pour l'organe 100. Cette bride 120 est fixée à une contre bride 124 soudée à la paroi externe 18 à sa partie supérieure. Bien entendu, la bride 120, la contre bride 124 et la paroi 18 sont telles qu'elles permettent de résister à la pression importante régnant dans le dispositif 10.

REVENDICATIONS

1. Dispositif (10) générateur d'hydrogène à partir d'un hydrocarbure liquide ou gazeux, notamment du gazole, d'oxygène et d'eau comprenant :

- une chambre de réaction (12) dans laquelle sont introduits les fluides réactifs pour réaliser une réaction de reformage qui produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone à partir des réactifs, cette réaction étant réalisée à haute température,

- une première zone (14) sensiblement cylindrique entourant la chambre de réaction et dans laquelle circule un mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure à introduire dans la chambre de réaction, à l'exclusion des produits de la réaction, cette zone étant séparée de la chambre de réaction de façon à récupérer, au moins en partie, la chaleur perdue par la chambre de réaction, de façon à préchauffer le mélange circulant dans la première zone, le ou les réactif(s) étant en contact direct avec les parois (30, 32) de cette première zone pour réaliser des échanges thermiques,

- une seconde zone (16) sensiblement cylindrique entourant la première zone et dans laquelle circule de l'eau afin de la préchauffer et de la vaporiser, l'eau étant en contact direct avec les parois (18, 34) de cette seconde zone, la séparation (34) entre la première et la seconde zone étant telle que l'eau circulant dans la seconde zone récupère de la chaleur de la première zone afin de préchauffer l'eau, et

- des moyens pour mélanger l'eau de la seconde zone à l'hydrocarbure avant d'introduire le mélange sous forme de vapeur dans la première zone,

l'ensemble étant tel que la face interne de la paroi externe (18) du dispositif, qui est constituée par la face interne de la paroi externe de la seconde zone, en contact avec

l'eau, soit à une température sensiblement inférieure à la température de la chambre de réaction.

2. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel la chambre de réaction comporte deux parties dont la première (24) est le siège de la réaction et la seconde (26) constitue un canal d'évacuation des produits de la réaction, ces deux parties étant telles que l'échange thermique entre la seconde partie de la chambre de réaction, la plus proche de la sortie des produits de la réaction, et la première zone est sensiblement plus important que l'échange thermique entre la première partie de la chambre de réaction et la première zone.

3. Dispositif selon la revendication 2 dans lequel le canal d'évacuation est de configuration sensiblement rectiligne, les produits ne circulant que dans un seul sens dans ce canal d'évacuation.

4. Dispositif selon la revendication 2 ou 3 comportant une troisième zone (40) à l'intérieur de la seconde partie de la chambre de réaction, cette troisième zone étant destinée à récupérer de la chaleur de cette seconde partie de la chambre de réaction, afin de préchauffer des réactifs ou des fluides qui circulent dans cette troisième zone, la paroi (46) séparant les réactifs ou fluides, d'une part, et les produits de la réaction à haute température, d'autre part, étant sensiblement cylindrique et lisse.

5. Dispositif selon la revendication 4 dans lequel la troisième zone comporte :

- des moyens pour surchauffer la vapeur d'eau,
- des moyens pour vaporiser de l'hydrocarbure liquide et le mélanger à la vapeur d'eau, et
- de préférence des moyens pour surchauffer le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure.

6. Dispositif selon la revendication 4 dans lequel l'hydrocarbure est gazeux et la troisième zone comporte :

- des moyens pour faire circuler de l'eau afin de la surchauffer,

- des moyens pour mélanger de l'hydrocarbure gazeux avec la vapeur d'eau, et

- de préférence des moyens pour surchauffer le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure gazeux.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes comprenant :

- des moyens (54) pour créer de fines gouttelettes d'hydrocarbure liquide,

- des moyens pour mélanger ces gouttelettes avec de la vapeur d'eau, la température de la vapeur d'eau permettant la vaporisation d'au moins une fraction des gouttelettes, et

- une surface chaude (56), notamment chauffée par échange thermique avec la chambre de réaction, à une température suffisante pour vaporiser la fraction des gouttelettes non vaporisées par mélange avec la vapeur d'eau,

- les moyens de création des gouttelettes projetant celles-ci vers la surface chaude.

8. Dispositif selon l'une des revendications précédentes comprenant un espace annulaire, par exemple dans l'une des zones, comportant des moyens (74, 76) pour assurer une circulation hélicoïdale de fluide destiné à être introduit dans la chambre de réaction afin d'homogénéiser la température dans cet espace annulaire, ces moyens de circulation hélicoïdale étant en outre agencés pour réaliser une fonction d'entretoise entre les parois de cet espace annulaire et une fonction d'échange thermique dans la zone annulaire où se trouvent les moyens de circulation hélicoïdale.

9. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel la chambre de réaction comporte une partie de combustion (22) dans laquelle s'effectue une combustion pour laquelle la température est sensiblement supérieure à la température dans le reste de la chambre de réaction, cette partie ayant une forme sensiblement cylindrique,

et dans lequel le dispositif comporte :

- des moyens (70_1, 70_2) pour injecter dans la partie de combustion le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure de façon sensiblement tangentielle le long des parois, et

- des moyens (62) pour injecter l'oxygène en direction de l'axe de la partie de combustion, l'ensemble étant tel que le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure injecté de façon sensiblement tangentielle constitue une protection thermique de la paroi cylindrique (72) de la partie de combustion, la combustion se produisant au voisinage de l'axe (20) du dispositif et la protection étant réalisée par constitution d'un écran de gaz protégeant la paroi contre la chaleur produite tant par convection que par rayonnement.

10. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, comprenant à une extrémité, à laquelle aboutissent la chambre de réaction et au moins les première et seconde zones, un bloc comportant :

- des moyens (102, 104, 106) pour canaliser les fluides et assurer les connexions des zones entre elles et avec l'environnement extérieur,

- des moyens pour fixer certaines des parois séparant les différentes zones et la chambre de réaction et assurer l'étanchéité entre ces zones, la chambre de réaction et l'environnement extérieur, et

- des moyens pour permettre le démontage d'au moins certaines desdites parois.

11. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fluides réactifs sont introduits dans les différentes zones et la chambre de réaction à une pression sensiblement supérieure à la pression atmosphérique.

12. Dispositif selon la revendication 11 dans lequel la seconde zone est délimitée par, d'une part, une paroi extérieure (18) résistant à la pression et, d'autre part, une paroi (34) qui est solidaire de cette paroi extérieure.

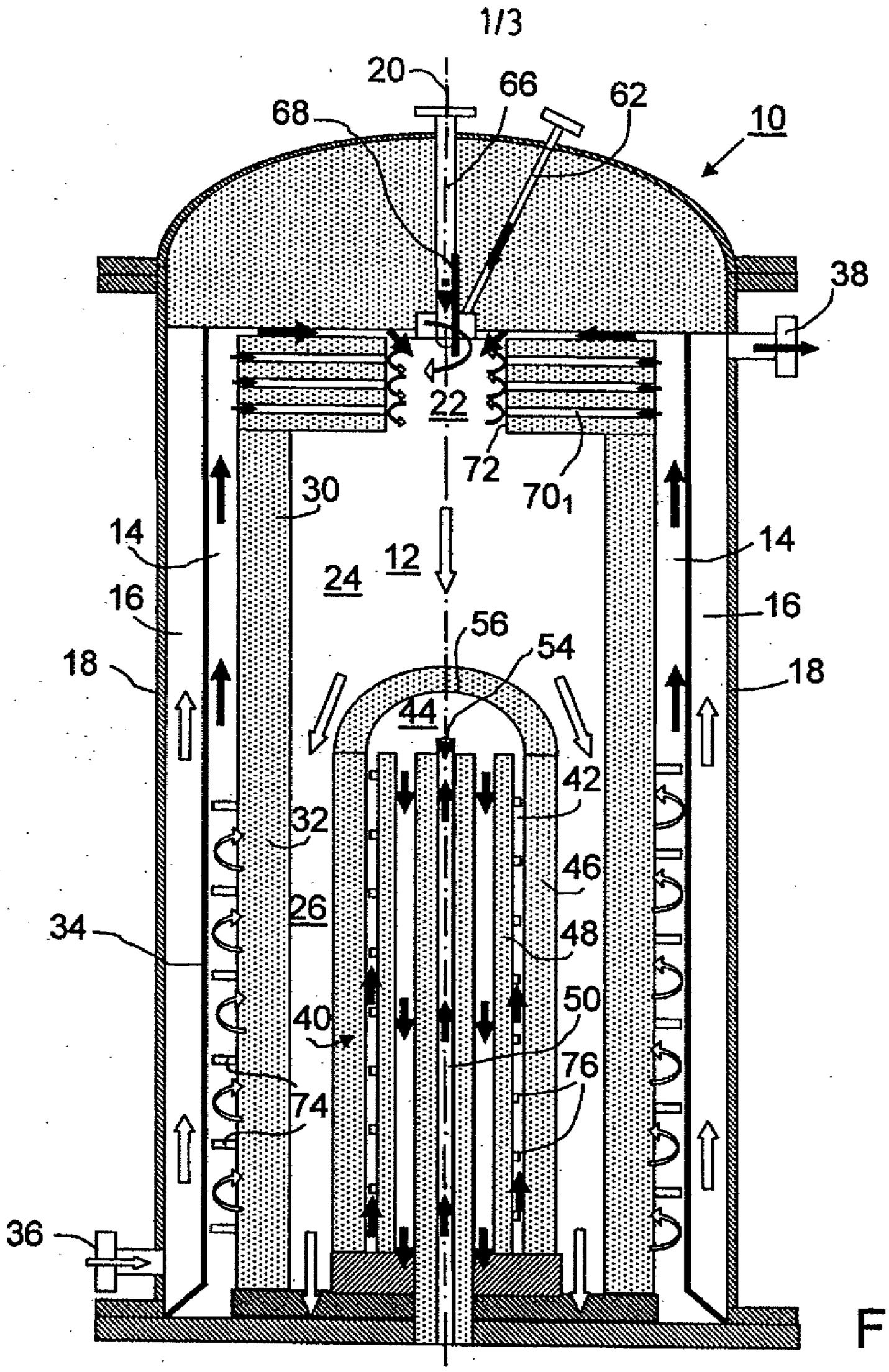

20
66
62
68
10
38
22
72
70_1
30
14
12
24
16
56
54
18
44
42
32
46
26
34
48
40
50
76
74
36

FIG.1

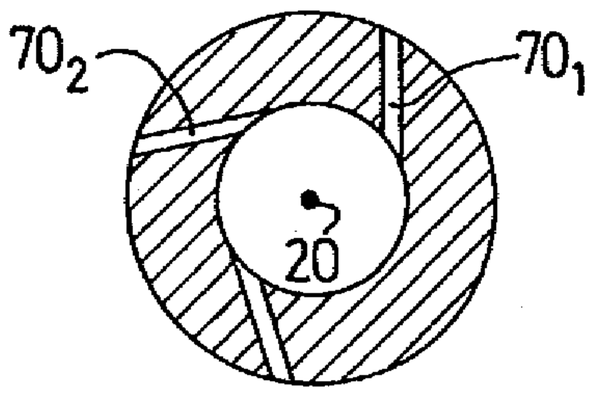

70_2
70_1
20

FIG.2

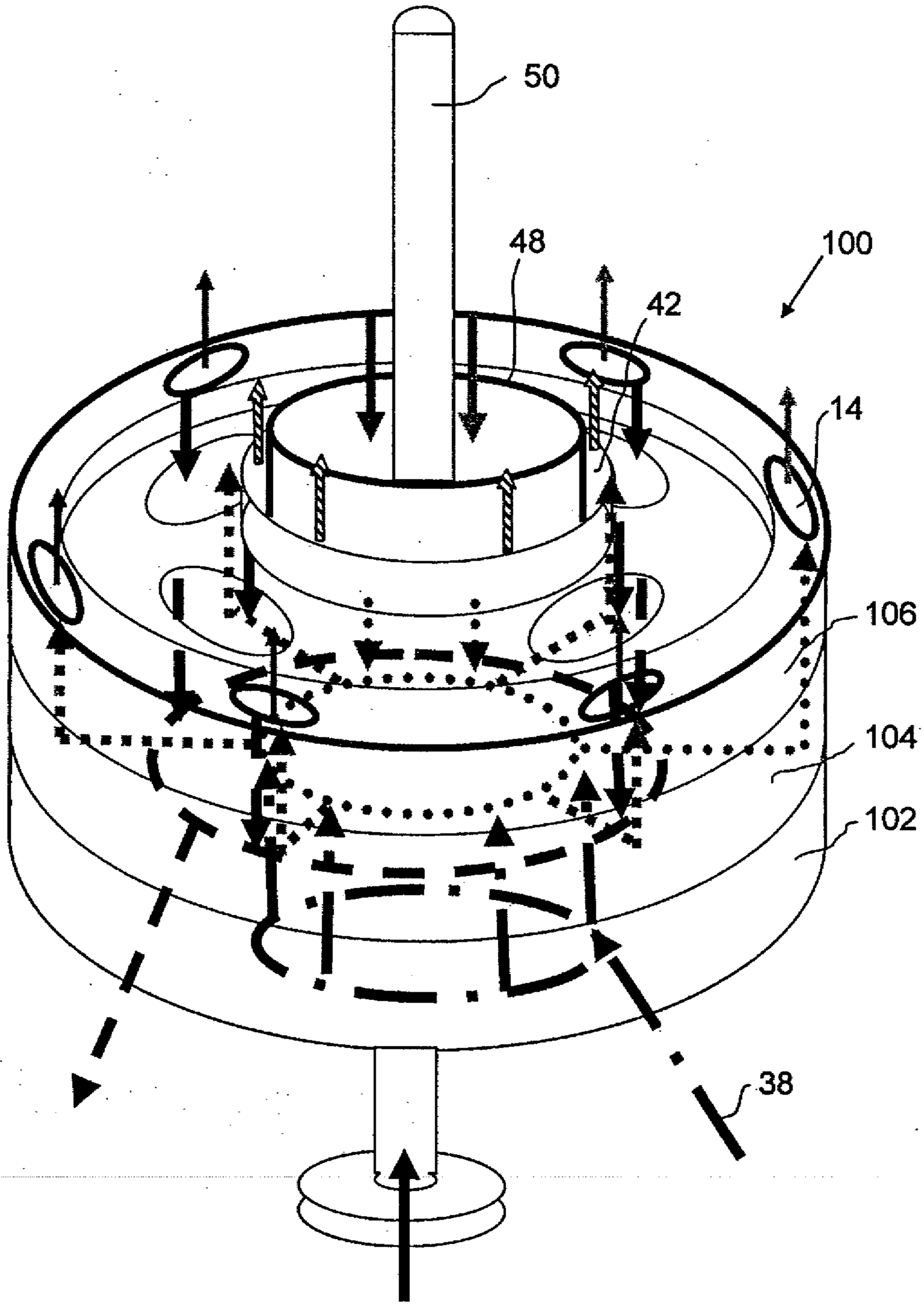


FIG.3

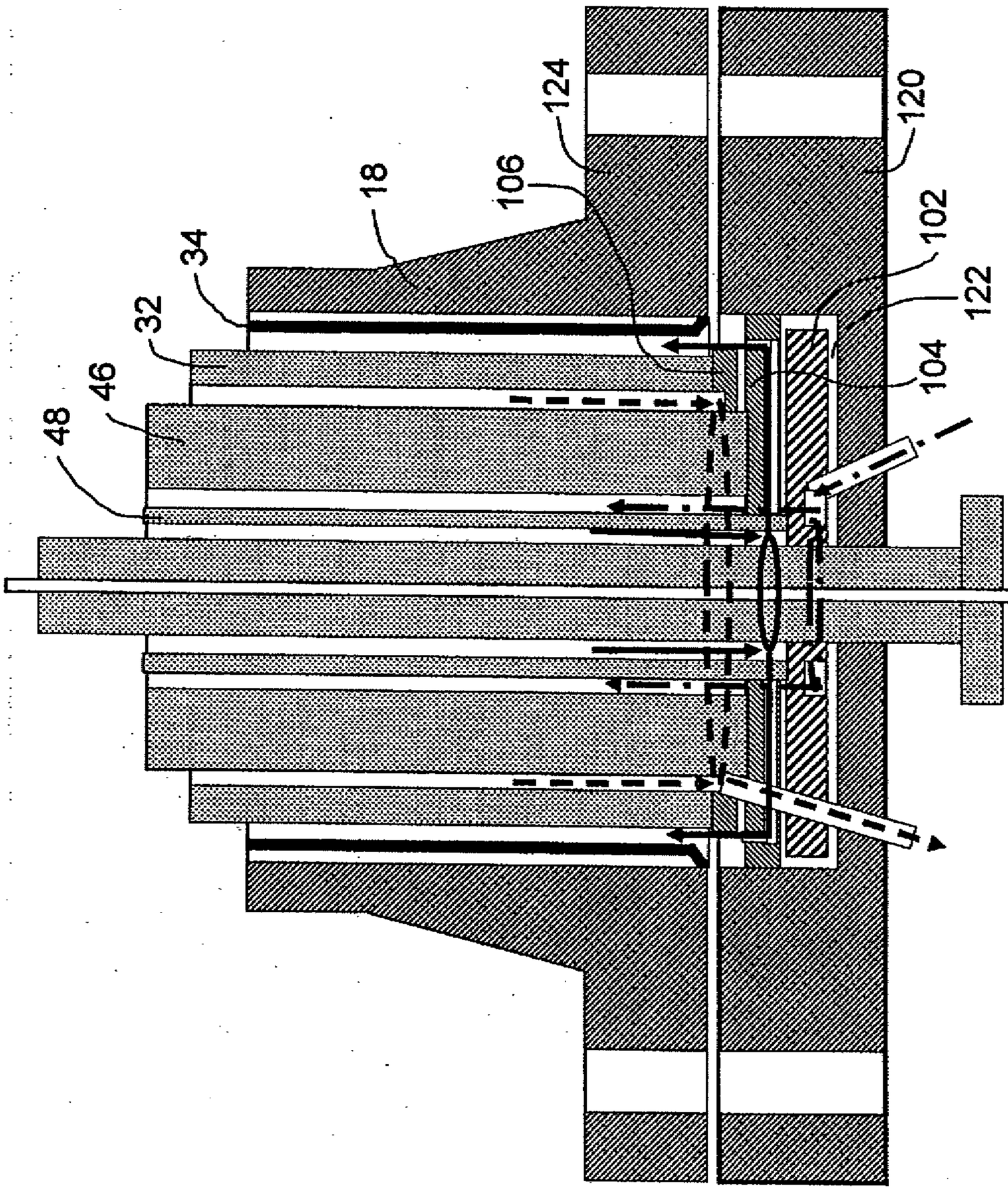
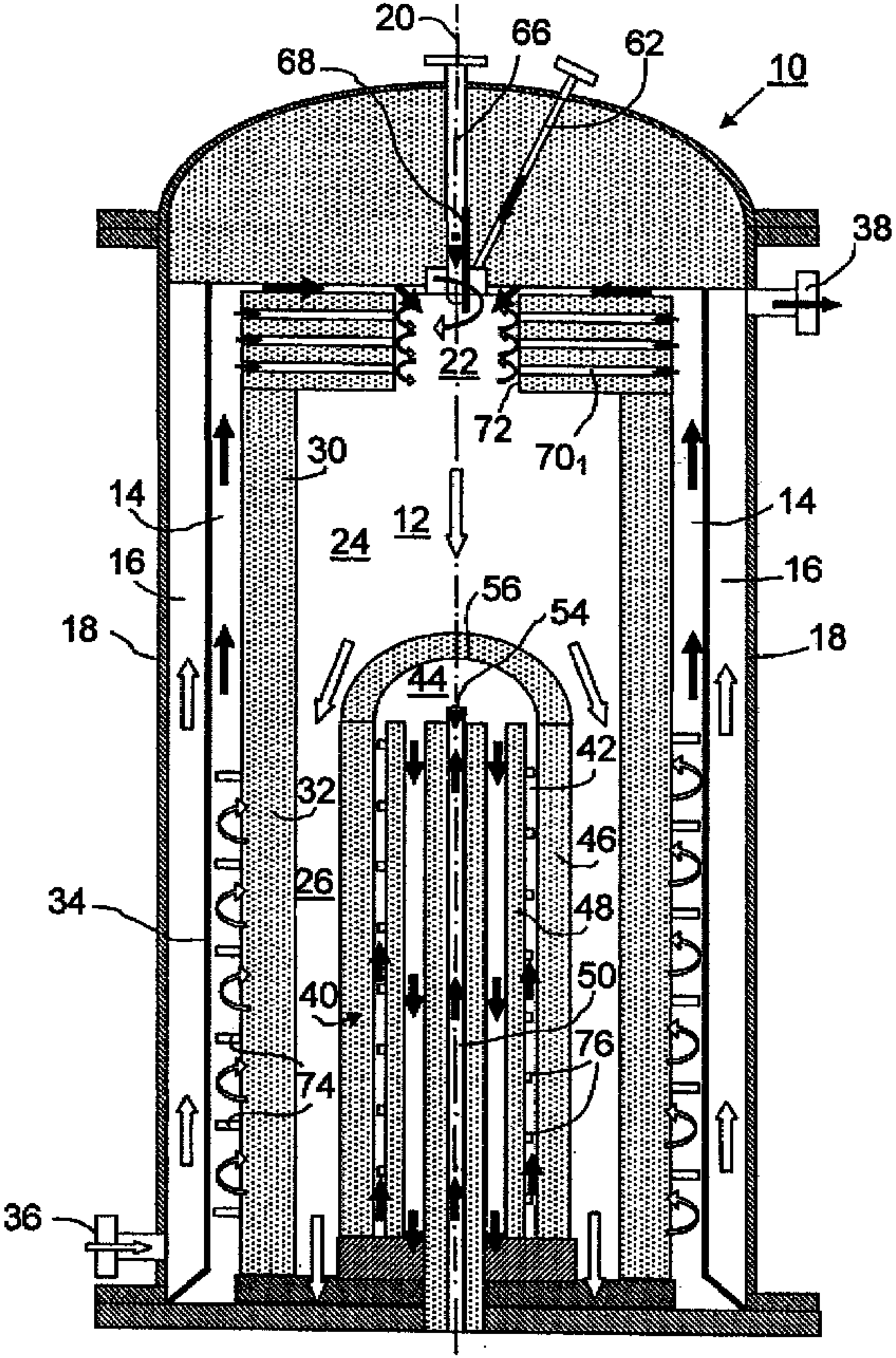


FIG.4


20
66
62
68
10
38
22
72
70_1
30
14
12
24
16
56
54
18
44
42
32
46
26
34
48
40
50
76
74
36