



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: B 01 J 23/00
F 23 D 13/18

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

(11)

638 692

(21) Numéro de la demande: 3142/79

(22) Date de dépôt: 04.04.1979

(30) Priorité(s): 25.04.1978 FR 78 12878

(24) Brevet délivré le: 14.10.1983

(45) Fascicule du brevet
publié le: 14.10.1983

(73) Titulaire(s):
Société Lyonnaise des Applications Catalytiques,
Rillieux-La-Pape/Rhône (FR)

(72) Inventeur(s):
Roger Paul Pierre Risse, Caluire/Rhône (FR)

(74) Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

(54) Masse de contact pour catalyse hétérogène.

(57) La masse de contact comprend un support constitué de fibres silico-alumineuses composées essentiellement de silice et d'alumine en proportions sensiblement égales. Le catalyseur est constitué par au moins un élément et un oxyde d'un élément choisis parmi les groupes III, VI, VIIIb, VIIIc et terres rares de la classification périodique des éléments.

Cette masse de contact est utilisable dans des appareils de chauffage par catalyse.

REVENDEICATIONS

1. Masse de contact pour catalyse hétérogène comportant un support constitué de fibres silico-alumineuses composées essentiellement de silice et d'alumine en proportions sensiblement égales, et pratiquement exemptes d'impuretés, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par au moins un élément, un oxyde d'un élément choisis parmi les groupes III, VI, VIIIb, VIIIc et terres rares de la classification périodique des éléments.

2. Masse de contact selon la revendication 1, caractérisée en ce que la densité du support est comprise entre 0,04 et 0,1, sa stabilité thermique n'entraîne aucune modification de structure ou de texture pour une exposition prolongée à une température de l'ordre de 900° C, et la surface spécifique des fibres est comprise entre 0,5 et 1 m²/g.

3. Masse en contact selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par des éléments choisis parmi l'aluminium, le chrome, le cobalt, le platine, le palladium et le cérium.

4. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine et de l'alumine, le rapport des masses catalyseur/support étant compris entre 0,00705 et 0,0105 pour le platine et 0,032 et 0,125 pour l'alumine.

5. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ et de l'oxyde de cobalt Co₂O₃, le rapport des masses catalyseur/support étant compris entre 0,0024 et 0,00705 pour le platine, de l'ordre de 0,052 pour l'oxyde de chrome Cr₂O₃ et de l'ordre de 0,050 pour l'oxyde de cobalt Co₂O₃.

6. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du palladium et de l'oxyde de cérium CeO₂, le rapport des masses catalyseur/support étant de l'ordre de 0,012 pour le palladium et de 0,043 pour l'oxyde de cérium CeO₂.

7. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine, du palladium et de l'oxyde de cérium CeO₂, le rapport des masses catalyseur/support étant de l'ordre de 0,0071 pour le palladium, 0,0008 pour le platine et 0,0228 pour l'oxyde de cérium CeO₂.

8. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine et de l'oxyde de cérium, le rapport des masses catalyseur/support étant de l'ordre de 0,0076 pour le platine et 0,028 pour l'oxyde de cérium CeO₂.

9. Masse de contact selon la revendication 3, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine et de l'oxyde de chrome Cr₂O₃, le rapport des masses catalyseur/support étant compris entre 0,00240 et 0,00705 pour le platine, et de l'ordre de 0,103 pour l'oxyde de chrome.

10. Utilisation de la masse de contact, selon l'une des revendications 1 à 9 pour la catalyse hétérogène d'hydrocarbures, caractérisée par son utilisation dans des appareils destinés à produire de l'énergie calorifique sans flamme et à basse température.

La présente invention a pour objet une masse de contact pour catalyse hétérogène.

L'efficacité d'une masse de contact en catalyse hétérogène ne peut être réelle que si le support de catalyseur et le catalyseur lui-même se complètent dans leur association. Autrement dit, un support de catalyseur mal adapté peut diminuer, voire annihiler dans certaines zones l'activité d'un catalyseur, de même qu'un support satisfaisant pour certains catalyseurs ne donne pas de réaction intéressante avec d'autres catalyseurs.

Cette spécificité du catalyseur pour le support est d'autant plus importante que la réaction à conduire est délicate et fait appel à des

moyens énergiques du fait, par exemple, de la faible affinité des réactants dans certaines conditions de température de pression, de concentration, ou autres.

En combustion catalytique, les composés comme l'éthane, le butane, le propane, et l'heptane, sont oxydés dans des conditions de température et de concentration pouvant être relativement larges. Le méthane, quant à lui, n'est oxydé que très difficilement. Cela est dû en grande partie à la faible affinité qu'ont le méthane et l'oxygène en présence d'un catalyseur, dans des conditions de température relativement basse.

La réaction d'oxydation peut être améliorée par l'emploi de supports de catalyseurs réalisés à partir de matériaux à grande surface spécifique et de structure spécialement adaptée, tels que la laine d'alumine. Une telle masse catalytique peut conduire une réaction d'oxydation du méthane avec un rendement voisin de l'unité, dans des conditions de température modérée, compatible avec l'utilisation dans le cadre d'un appareil de chauffage par catalyse, ou d'autres appareils dont la qualité première est la combustion sans flamme à basse température.

Cependant, les fibres d'alumine et la masse de contact en dérivant posent un certain nombre de problèmes qui ne peuvent être surmontés que difficilement, tels que la migration de certains éléments catalytiques sur les fibres ou la rétention sur les fibres de certains sels en solution comportant les éléments actifs.

Ces phénomènes d'ordre physique enlèvent à la masse de contact une grande partie de son efficacité s'ils ne sont pas contrôlés rigoureusement. De ce fait, le prix de revient d'une telle masse est relativement élevé.

Il est possible d'utiliser comme supports d'autres matériaux réfractaires, tels que l'amiante, la laine de silice, des toiles métalliques qui, en fait, conviennent assez mal à l'oxydation catalytique du méthane.

Généralement, l'insuffisance d'activité de la masse catalytique se traduit par de fortes productions de gaz non oxydé et parfois par l'émission d'oxyde de carbone accompagné de composés de degré d'oxydation intermédiaire, tels que des aldéhydes et acides. Ce défaut d'activité catalytique est dû essentiellement au manque de surface spécifique des matériaux constitutifs des supports et également, pour certains, à une texture non adaptée, ce qui fait que la surface de contact offerte aux réactants est réduite.

Il a également été proposé d'utiliser des supports présentant une texture plus avantageuse, tels que des fibres silico-alumineuses dans lesquelles la silice et l'alumine étaient présents en proportions sensiblement égales. Si ce support donne des résultats convenables pour l'oxydation catalytique de propane et de butane par exemple, il n'est pas satisfaisant pour l'oxydation catalytique du méthane. Ce défaut d'activité catalytique peut être compensé partiellement en augmentant sensiblement les proportions de catalyseur entrant dans la masse catalytique ou en utilisant uniquement des éléments catalytiques nobles tels que le platine. Dans ce cas, compte tenu du coût des composants du catalyseur, le prix de la masse catalytique devient prohibitif pour une exploitation industrielle.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients en fournissant un catalyseur qui, destiné à être associé à un support de fibres silico-alumineuses composé de silice et d'alumine en proportions sensiblement égales et pratiquement exemptes d'impuretés telles que le fer, permet l'oxydation complète du méthane, tout en étant d'un prix de revient peu élevé.

A cet effet, ce catalyseur est constitué par au moins un élément et un oxyde d'un élément choisis parmi les groupes III, VI, VIIIb, VIIIc et terres rares de la classification périodique des éléments. Les proportions respectives de silice et d'alumine sont comprises entre 40 et 60%.

Les fibres sont arrangées en nappe et dépourvues de liant organique. La densité de la masse ainsi constituée est comprise entre 0,04 et 0,1 et, de préférence, de l'ordre de 0,06. La stabilité thermique des fibres est telle qu'aucune modification de structure ou de texture de la nappe n'apparaît à des températures pouvant atteindre 900° C.

En ce qui concerne la longueur des fibres silico-alumineuses, elle n'est pas imposée, l'essentiel étant que ces fibres soient suffisamment longues pour permettre la formation d'un matelas.

En ce qui concerne le catalyseur, il est de préférence constitué à partir d'éléments choisis parmi l'aluminium, le chrome, le cobalt, le platine, le palladium et le cérium.

Il est donné, ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, plusieurs compositions catalytiques pouvant être déposées sur un matelas de fibres silico-alumineuses:

– le catalyseur est constitué par du platine et de l'alumine Al_2O_3 .

Selon une première possibilité, de l'alumine est tout d'abord déposée sur la nappe, jouant le rôle de complément au premier support.

Selon une autre possibilité, il est procédé à un dépôt simultané de platine et d'alumine, de façon à obtenir une forme syncristallisée de l'ensemble.

Le rapport des masses catalyseur/support est compris entre:

– 0,00705 et 0,0105 pour le platine,

– 0,032 et 0,125 pour l'alumine.

Cette composition convient parfaitement pour l'oxydation de méthane, butane, propane et heptane.

– Le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de l'oxyde de cobalt Co_2O_3 . Il est procédé à une syncristallisation de l'ensemble sur le support silico-alumineux.

Le rapport des masses catalyseur/support est:

– compris entre 0,0024 et 0,00705 pour le platine,

– de l'ordre de 0,050 pour l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ,

– de l'ordre de 0,050 pour l'oxyde de cobalt Co_2O_3 .

Cette composition catalytique est particulièrement intéressante pour la réalisation de l'oxydation de butane, propane et heptane.

– Le catalyseur est constitué par du palladium et de l'oxyde de cérium CeO_2 . Il est procédé à la syncristallisation de l'ensemble sur le support silico-alumineux.

Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de:

– 0,012 pour le palladium,

– 0,043 pour l'oxyde de cérium CeO_2 .

Cette composition catalytique est plus spécialement adaptée à l'oxydation du méthane.

– Le catalyseur est constitué par du platine, du palladium, et de l'oxyde de cérium CeO_2 .

Il est procédé à la syncristallisation de l'ensemble sur le support silico-alumineux.

Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de:

– 0,0071 pour le palladium,

– 0,0008 pour le platine,

– 0,0228 pour l'oxyde de cérium CeO_2 .

Cette composition est plus spécialement destinée à l'oxydation de méthane.

– Le catalyseur est constitué par du platine et de l'oxyde de cérium CeO_2 .

Il est procédé à la syncristallisation de l'ensemble sur le support silico-alumineux.

Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de:

– 0,0076 pour le platine,

– 0,028 pour l'oxyde de cérium CeO_2 .

Cette composition est bien adaptée à l'oxydation du méthane.

– Le catalyseur est constitué par du platine et de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Selon une première possibilité, il est tout d'abord procédé à un premier dépôt d'oxyde de chrome jouant le rôle de complément pour le support.

Selon une autre possibilité, il est procédé à une syncristallisation de l'ensemble sur le support silico-alumineux.

Le rapport des masses catalyseur/support est:

– compris entre 0,00240 et 0,00705 pour le platine,

– de l'ordre de 0,103 pour l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Cette composition est bien adaptée à l'oxydation du méthane.

Le matériau de diffusion du gaz, associé à la masse de contact précitée, peut être de même nature que le support de catalyseur ou de nature moins noble selon le type de combustible utilisé.

Il est important d'éviter toute réaction secondaire pouvant affecter le bilan final de la réaction d'oxydation et aussi le diffuseur doit être exempt de certains éléments ou composés, tels que l'oxyde de fer par exemple.

Le diffuseur dont le rôle premier est de répartir de façon homogène le gaz combustible fait également fonction d'élément de calorifuge, ce qui est intéressant en ce sens que le maintien de la température de travail à un certain niveau permet une réaction d'oxydation efficace.

L'élément de distribution du gaz placé en amont de la couche de diffusion est de type connu. Cet élément peut être constitué par un serpentin métallique présentant des orifices dont le nombre et le diamètre sont fonction de la nature du combustible alimentant la masse de contact. Un tel agencement est représenté à la fig. 1 du dessin schématique annexé, qui est une vue éclatée de plusieurs éléments dont 2 est le corps de chauffe comprenant un serpentin métallique 3 de distribution du gaz, dont 4 est une grille, 5 le panneau de diffusion et 6 la masse catalytique.

L'élément de distribution pourrait également avoir la forme générale d'une pomme d'arrosoir dont la répartition des trous est également fonction de la nature du combustible alimentant la masse de contact, comme montré à la fig. 2.

Dans le cas d'un combustible liquide dans les conditions normales de température et de pression, tel l'heptane, la masse catalytique est alimentée par les vapeurs de ce combustible grâce au dispositif représenté à la fig. 3.

Le combustible liquide est véhiculé du réservoir 7 au corps de chauffe 8 par une mèche 9, qui est choisie dans un matériau doué de bonnes propriétés capillaires. Le carburant se vaporise au niveau supérieur de la mèche et sa vapeur remplit le corps de chauffe et la nappe de diffusion 10. La légère pression ainsi obtenue permet à cette vapeur de traverser la masse catalytique 12 où la réaction de combustion s'opère selon le principe déjà énoncé. Au-dessus de la masse catalytique est montée, de façon connue, une grille 13.

La combustion se prolonge aussi longtemps que le réservoir contient du carburant, et cela grâce à la température élevée qui règne au niveau supérieur de la mèche et dans le corps de chauffe.

Dans des conditions normales de fonctionnement, la masse de contact associée à de tels dispositifs de diffusion et de distribution du gaz permet d'atteindre, à l'interface entre masse de contact et panneau de diffusion, une température comprise entre 570 et 615° C. Il a été constaté que cette température est plus élevée lorsque la masse de contact a une alimentation en gaz correspondant à un régime faible du brûleur catalytique, ce qui est un facteur extrêmement favorable.

Cette masse de contact permet une alimentation en gaz combustible correspondant à des vitesses spatiales de 88 à 146 pour le méthane et de 20 à 42 pour d'autres hydrocarbures, tels que le butane et le propane. Dans ces conditions, la réaction d'oxydation est conduite à son terme ultime avec des rendements compris entre 0,95 et 0,97 en fonction de la masse sélectionnée pour tel ou tel type de gaz.

Cette masse de contact de conception simple, de prix de revient peu élevé et possédant un champ d'application extrêmement large peut être destinée à l'équipement des appareils de chauffage ou d'autres appareils dont le but est de produire de l'énergie calorifique par combustion sans flamme à température relativement modérée.

Comme il va de soi, l'invention ne se limite pas aux seules compositions de cette masse de contact décrites ci-dessus à titre d'exemples; elle embrasse, au contraire, toutes les variantes de composition.

