

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 05.12.02.

30 Priorité : 05.12.01 DE 10159735.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.06.03 Bulletin 03/23.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : DAIMLERCHRYSLER AG Aktiengesellschaft — DE.

72 Inventeur(s) : DOCTER ANDREAS, VOGEL BERNHARD et WIELAND STEFFEN OLIVER.

73 Titulaire(s) :

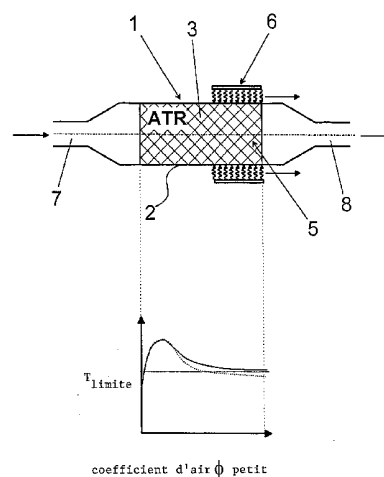
74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 REACTEUR POUR LE REFORMAGE AUTOOTHERME D'HYDROCARBURES.

57 On propose un réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures, qui permet une réduction du coefficient d'air ϕ lors du reformage, sans qu'une transformation réduite des hydrocarbures dans la région terminale de la zone de réaction du réacteur ait lieu.

A cet effet, le réacteur comprend au moins une zone de réaction (1) dans laquelle est agencé au moins un catalyseur (3, 4) pour le reformage, de sorte que les éduits participant au reformage sont transformés lorsqu'ils traversent la zone de réaction (1).

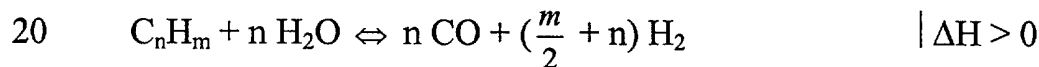
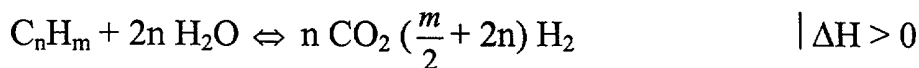
Conformément à l'invention, on prévoit en outre des moyens de chauffage pour chauffer la région terminale (5) de la zone de réaction (1), afin d'accélérer la transformation des hydrocarbures.



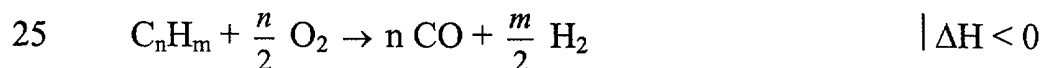
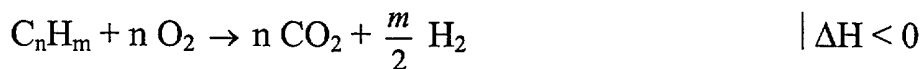
L'invention concerne un réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures avec au moins une zone de réaction dans laquelle est agencé au moins un catalyseur pour le reformage, de sorte que les éduits participant au reformage sont transformés lorsqu'ils traversent la zone de réaction.

De tels réacteurs conviennent en particulier pour des applications avec des exigences élevées posées à la vitesse de variation en charge, comme par exemple dans des systèmes de cellule à combustible, car ils se distinguent de par une haute dynamique et par une bonne capacité de démarrage à froid.

Lors du reformage autotherme catalytique d'hydrocarbures, le combustible est transformé avec de l'oxygène de l'air et de la vapeur d'eau en un mélange gazeux contenant de l'hydrogène. Dans ce cas, outre les réactions de reformage endothermes des hydrocarbures avec la vapeur d'eau

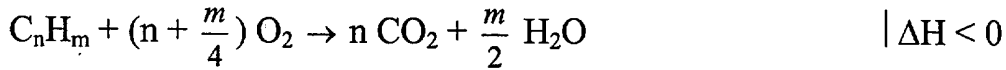


qui se déroulent quasiment de façon adiabatique et qui sont donc liées à une baisse de température, il se produit des réactions d'oxydation exothermes dites partielles,



qui compensent au moins partiellement la baisse de température par les réactions endothermes. L'énergie thermique nécessaire pour le reformage endotherme des hydrocarbures peut donc être mise à disposition par l'oxydation partielle exotherme des hydrocarbures qui se déroule simultanément.

L'oxydation complète d'un hydrocarbure C_nH_m peut généralement être décrite comme suit :



- 5 Cette oxydation complète est caractérisée en ce que le coefficient dit d'air ϕ prend la valeur 1 ($\phi = 1$). Le coefficient d'air ϕ est défini comme suit :

10
$$\phi = \frac{\text{quantité d'oxygène amenée à la réaction}}{\text{quantité d'oxygène nécessaire pour une oxydation complète}}$$

Lors d'un reformage autotherme, l'oxygène est amené habituellement de façon sous-stœchiométrique. Le coefficient d'air ϕ est typiquement dans la plage de

15
$$0,25 < \phi < 0,35$$

- 20 Théoriquement, à une température constante, les rendements de H_2 et de CO sont plus élevés à des coefficients d'air plus petits. Dans la pratique cependant, une température plus basse s'établit à des coefficients d'air plus petits, ce pourquoi le rendement de H_2 et de CO baisse de nouveau dans le cas limite à cause de la vitesse de réaction plus faible.

- 25 Du CO non désiré qui se forme est transformé pendant le traitement de gaz suivant avec H_2O dans une réaction de conversion catalytique pour donner du CO_2 et du H_2 :



- 30 En raison d'une cinétique de réaction plus rapide, les réactions d'oxydation exothermes ont lieu de façon intensifiée dans la zone d'entrée du réacteur, ce qui est lié à une nette augmentation de température dans cette zone. Les réactions de reformage endothermes

s'effectuent en majeure partie dans la zone de réaction qui suit dans laquelle la température baisse par conséquent.

5 Ce qui est décisif pour la transformation complète des hydrocarbures au niveau du catalyseur, c'est une vitesse de réaction suffisante qui, pour un espace de réaction donné, dépend de sa constante de vitesse k et de la concentration des composants éduits. La constante de vitesse k dépend de la température, la dépendance de température pouvant être décrite au moins approximativement avec l'équation de Arrhenius

10
$$k = A \cdot (e)^{-(E_a/RT)}$$

(A = facteur de Arrhenius, E_a = énergie d'activation, R = constante de gaz, T = température). Dans la zone d'entrée du réacteur, les vitesses de réaction des hydrocarbures sont en règle générale suffisamment élevées en raison des concentrations d'éduits importantes et des réactions d'oxydation rapides qui s'y déroulent. Le dégagement de chaleur en raison des réactions d'oxydation peut mener ici à des températures de 15 900 – 1000°C. Contrairement à ceci, les vitesses de réaction dans la zone de sortie du réacteur sont relativement faibles, ce qui résulte des concentrations d'éduits réduites dues à la transformation et des 20 températures plus faibles dans cette zone.

Pour des coefficients d'air plus faibles, par exemple $\phi = 0,25$, l'augmentation de température est moins prononcée dans la zone d'entrée du réacteur. De plus, dans ce cas, la température dans la zone 25 de sortie peut baisser si fortement en raison du reformage endotherme que les vitesses de réaction élevées nécessaires pour la transformation complète des hydrocarbures ne sont plus atteintes. Dans ce cas, le rendement de H_2 baisse et des hydrocarbures résiduels restent dans le gaz produit.

30 La transformation des hydrocarbures résiduels pourrait être favorisée de façon cinétique par injectionn d'air secondaire, donc par augmentation du coefficient d'air ϕ dans la zone terminale du réacteur. À cet effet, l'air secondaire devrait cependant être comprimé, ce qui 35 serait lié à un surplus d'énergie électrique pour un compresseur correspondant, dont on ne dispose pas directement.

Ceci s'avère problématique en particulier également lors de l'utilisation de tels réacteurs pour le reformage autotherme d'hydrocarbures dans le cadre de systèmes de cellule à combustible sous pression. Ici, on doit
5 comprimer, outre l'air des cellules à combustible, également l'édult de reformage qu'est l'air par une compression exigeant beaucoup d'énergie pour atteindre la pression du système. La propre consommation électrique du compresseur nécessaire à cet effet fait baisser le rendement du système électrique des cellules à combustible que l'on
10 pourrait atteindre.

La conception conforme à l'invention d'un réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures permet une réduction du coefficient d'air ϕ lors du reformage et ainsi une réduction de l'énergie nécessaire pour la
15 compression d'air, sans qu'il se produise une réduction de la transformation des hydrocarbures dans la région terminale de la zone de réaction.

Conformément à l'invention, on obtient ceci en prévoyant des moyens de chauffage pour chauffer la région terminale de la zone de réaction, afin d'accélérer la transformation des hydrocarbures.
20

Conformément à l'invention, on propose donc une conception hybride selon laquelle on combine un réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures avec des moyens de chauffage externes. La chaleur
25 dégagée par ces moyens de chauffage externes n'est pas générée directement dans la zone de réaction à l'emplacement des réactions de reformage, contrairement à la chaleur générée par voie autotherme, mais elle doit être transférée à travers des parois conductrices de chaleur jusque dans la zone de réaction. Conformément à l'invention,
30 un tel apport de chaleur doit avoir lieu dans la région terminale de la zone de réaction, car en particulier dans la région terminale de la zone de réaction les concentrations d'édults et la chaleur générée par voie autotherme ne suffisent souvent pas pour une transformation complète des hydrocarbures. De plus, on a reconnu que la transformation des
35 hydrocarbures peut être favorisée de façon cinétique non seulement par

augmentation du coefficient d'air ϕ , mais également par apport d'énergie thermique.

5 Cette disposition conforme à l'invention s'avère avantageuse à de nombreux égards. Elle favorise la transformation complète des hydrocarbures résiduels dans la région terminale de la zone de réaction et elle procure par conséquent un rendement H_2 élevé. Etant donné que le réacteur conforme à l'invention peut fonctionner à un coefficient d'air ϕ relativement faible, relativement peu d'azote inerte parvient dans le

10 gaz produit, ce qui mène dans l'ensemble à des concentrations de H_2 plus élevées. Finalement, on notera encore que l'on peut réduire l'énergie électrique pour une compression d'air éventuelle grâce à la disposition conforme à l'invention.

15 Fondamentalement, il y a des possibilités différentes pour réaliser un réacteur conforme à l'invention pour le reformage autotherme d'hydrocarbures et en particulier pour la réalisation et pour l'agencement des moyens de chauffage externes.

20 Il est particulièrement avantageux que les moyens de chauffage externes comprennent un brûleur radiant catalytique. Un tel brûleur peut être alimenté par exemple par les courants de gaz d'échappement d'une unité de traitement de gaz qui est agencée en aval du réacteur, comme par exemple par le retentat d'unités à membrane ou par le

25 courant de rinçage d'adsorbeurs à alternance de pression. Grâce à ceci, on peut exploiter thermiquement les courants de gaz d'échappement tandis que l'on minimise simultanément les émissions du système. Lorsque le réacteur conforme à l'invention fait partie d'un système de cellule à combustible, on peut également exploiter les courants de gaz

30 hors ligne dilués contenant encore du gaz combustible provenant de l'anode de la cellule à combustible pour la chauffe externe de la zone de réaction à l'aide d'un brûleur radiant catalytique. Dans ce cas également, le brûleur radiant catalytique contribue à une minimisation des émissions du système.

35

Comme le montrent déjà les explications précédentes, il y a des possibilités différentes pour réaliser et développer l'enseignement de la présente invention de manière avantageuse. À cet effet, on se rapporte à la description qui suit de plusieurs exemples de réalisation de l'invention illustrés dans les dessins. Les figures montrent :

- 5 figure 1, une première variante d'un réacteur conforme à l'invention en association avec l'évolution de température qualitative associée en direction du chemin de réaction ;
- figure 2, une deuxième variante d'un réacteur conforme à l'invention ;
- 10 figure 3, une troisième variante d'un réacteur conforme à l'invention ; et
- figure 4, une quatrième variante d'un réacteur conforme à l'invention.

15 Les quatre variantes décrites dans ce qui suit d'un réacteur conforme à l'invention sont illustrées schématiquement en coupe dans les figures 1 à 4. Elles se distinguent essentiellement par l'agencement et par la réalisation des moyens de chauffage externes.

20 Toutes les quatre figures illustrent chacune un réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures, qui comprend une zone de réaction 1. Dans la zone de réaction 1 est agencée au moins une structure de catalyseur respective 3, 4, de sorte que les éduits participant au reformage sont transformés lorsqu'ils traversent la zone de réaction 1.

25 Conformément à l'invention, on prévoit dans toutes les quatre variantes illustrées des moyens de chauffage externe pour chauffer la région terminale 5 de la zone de réaction 1, afin d'accélérer et ainsi d'améliorer la transformation des hydrocarbures.

30 Fondamentalement, dans le cadre de l'invention, on peut chauffer la région terminale 5 de la zone de réaction 1 avec des moyens de chauffage quelconques. Dans tous les quatre cas illustrés, ces moyens de chauffage comprennent un brûleur radiant catalytique 6.

- Dans la variante illustrée dans la figure 1 d'un réacteur conforme à l'invention, un brûleur radiant catalytique 6 est agencé sur le côté extérieur de la paroi 2 entourant la zone de réaction 1, et ceci uniquement dans la région terminale 5 de la zone de réaction 1. La condition préalable pour un apport de chaleur optimal dans la zone de réaction 1 est le gradient de température du brûleur radiant 6 vers la paroi 2 et une bonne conductivité thermique radiale de la structure de catalyseur 3, 4 ou une faible dilation radiale de celle-ci.
- Comme déjà mentionné, la figure 1 montre dans la partie inférieure l'évolution de température qualitative en direction du chemin de réaction, qui est associée au réacteur illustré dans la partie supérieure de la figure 1. Le profil qui s'établit pour un réacteur conventionnel pour le reformage autotherme d'hydrocarbures est illustré en tirets.
- La partie inférieure de la figure 1 montre que les températures dans la région de départ de la zone de réaction sont supérieures à cette température limite T_{limite} qui doit se présenter au minimum pour une transformation complète des hydrocarbures. Ceci est dû d'une part aux concentrations d'édults élevées dans la région de départ et d'autre part aux réactions d'oxydation exothermes qui se déroulent ici rapidement et lors desquelles une quantité de chaleur si élevée est dégagée que l'on peut atteindre des températures de 900 – 1000°C.
- Contrairement à ceci, la vitesse de réaction dans la région terminale 5 de la zone de réaction 1 dans des reformeurs de l'état de la technique ne suffit pas pour une transformation complète des hydrocarbures (courbe en tirets). Ceci est dû aux températures relativement faibles au-dessous d'une température limite T_{limite} de 650 – 700°C et à une réduction de la concentration d'édult due à la transformation dans cette région. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour des petits coefficients d'air de par exemple $\phi = 0,25$.
- Conformément à l'invention, la température dans la région terminale 5 de la zone de réaction 1 est augmentée par une chauffe externe, suite à quoi les températures dans cette région sont augmentées pour passer

au-dessus de la température limite T_{limite} et la transformation des hydrocarbures résiduels est accélérée (ligne en trait plein).

5 Dans la variante illustrée dans la figure 2 d'un réacteur conforme à l'invention, des tubes de transfert de chaleur 10 sous forme d'un faisceau tubulaire sont intégrés dans la structure de catalyseur 4 agencée dans la région terminale 5 de la zone de réaction 1. Dans ce cas, il peut s'agir des tubes à gaz d'échappement d'un brûleur radiant catalytique, de sorte que les tubes de transfert de chaleur 10 sont
10 traversés par des gaz d'échappement chauds du brûleur catalytique. En variante, les tubes de transfert de chaleur 10 peuvent également faire office eux-mêmes de brûleur radiant catalytique lorsqu'un catalyseur correspondant est agencé à l'intérieur de ceux-ci. À cet effet, la paroi intérieure des tubes de transfert de chaleur 10 pourrait par exemple être
15 revêtue d'un catalyseur approprié. À l'aide des tubes de transfert de chaleur 10 intégrés dans la structure de catalyseur 4, on peut chauffer par voie externe également des réacteurs de sections plus grandes, même si les différences de température entre les tubes de transfert de chaleur et la zone de réaction ne sont pas trop élevées.

20 Dans la variante illustrée dans la figure 3 d'un réacteur conforme à l'invention, seule la section de sortie de la zone de réaction 1 est chauffée par une plaque de radiation 11 agencée en correspondance. Celle-ci est en contact thermique avec la région de sortie 8 et elle est
25 maintenue à la température nécessaire par les gaz d'échappement d'un brûleur radiant catalytique 6. Ce brûleur est agencé à l'extérieur de la zone de réaction 1. Ce qui est décisif pour le flux de chaleur transféré, ce sont ici les paramètres spécifiques à la radiation que sont le facteur d'émission et le facteur apparent de la région terminale 5 de la zone de
30 réaction 1.

Dans le réacteur illustré dans la figure 4, la zone de réaction 1 comprend une première zone partielle 12 et une deuxième zone partielle 13 agencée en aval. Des moyens de chauffage pour une
35 chauffe intermédiaire du courant de reformat sont agencés en avant de la deuxième zone partielle 13. Les moyens de chauffage comprennent

- 5 ici également un brûleur radiant catalytique 6 et un échangeur de chaleur gaz/gaz 14 agencé entre la première zone partielle 12 et la deuxième zone partielle 13, auquel on amène les gaz d'échappement du brûleur radiant catalytique 6. De cette manière, la température du flux de reformat dans la deuxième zone partielle 13 est augmentée. Pour assurer des taux de transfert élevés dans cette variante, on doit établir une chute de température active et une surface de transfert suffisante et/ou des coefficients de passage de chaleur élevés.

Liste des références

	1	zone de réaction
	2	paroi
5	3	structure de catalyseur
	4	structure de catalyseur
	5	région terminale
	6	brûleur radiant catalytique
	7	région d'entrée
10	8	région de sortie
	10	tubes de transfert de chaleur
	11	plaque de radiation
	12	première zone partielle
	13	deuxième zone partielle
15	14	échangeur de chaleur gaz/gaz

Revendications

- 5 1. Réacteur pour le reformage autotherme d'hydrocarbures avec au moins une zone de réaction (1) dans laquelle est agencé au moins un catalyseur (3, 4) pour le reformage, de sorte que les éduits participant au reformage sont transformés lorsqu'ils traversent la zone de réaction (1), caractérisé en ce qu'il est prévu des moyens de chauffage pour chauffer la région terminale (5) de la zone de réaction (1), afin d'accélérer la transformation des hydrocarbures.
- 10 2. Réacteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de chauffage sont agencés sur le côté extérieur de la paroi (2) entourant la zone de réaction (1).
- 15 3. Réacteur selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les moyens de chauffage comprennent au moins un brûleur radiant catalytique (6).
- 20 4. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens de chauffage comprennent des tubes de transfert de chaleur (10) qui sont agencés dans la structure de catalyseur (4) dans la région terminale (5) de la zone de réaction (1).
- 25 5. Réacteur selon la revendication 4, caractérisé en ce que les tubes de transfert de chaleur (10) sont des tubes à gaz d'échappement d'un brûleur radiant catalytique.
- 30 6. Réacteur selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'au moins un catalyseur est agencé dans les tubes de transfert de chaleur (10), de sorte qu'ils font office de brûleurs radiants catalytiques.
7. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les moyens de chauffage sont agencés à l'extérieur de la zone de

réaction (1) en contact thermique avec la région de sortie (8) de la zone de réaction (1).

- 5 8. Réacteur selon la revendication 7, caractérisé en ce que les moyens de chauffage comprennent un brûleur radiant catalytique (6) dont les gaz d'échappement chauffent une plaque de radiation (11) qui est en contact thermique avec la région de sortie (8).
- 10 9. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la zone de réaction (1) comprend une première zone partielle (12) et une deuxième zone partielle (13) agencée en aval, caractérisé en ce qu'en avant de la deuxième zone partielle (13) sont prévus des moyens de chauffage pour la chauffe intermédiaire du courant de reformat.
- 15 10. Réacteur selon la revendication 9, caractérisé en ce que les moyens de chauffage pour la chauffe intermédiaire comprennent un brûleur radiant catalytique (6) et un échangeur de chaleur gaz/gaz (14) agencé entre la première zone partielle (12) et la deuxième zone partielle (14), auquel sont amenés les gaz d'échappement du brûleur radiant
- 20 catalytique (6).
11. Application d'un réacteur selon l'une des revendications 1 à 10 dans un système de cellule à combustible.

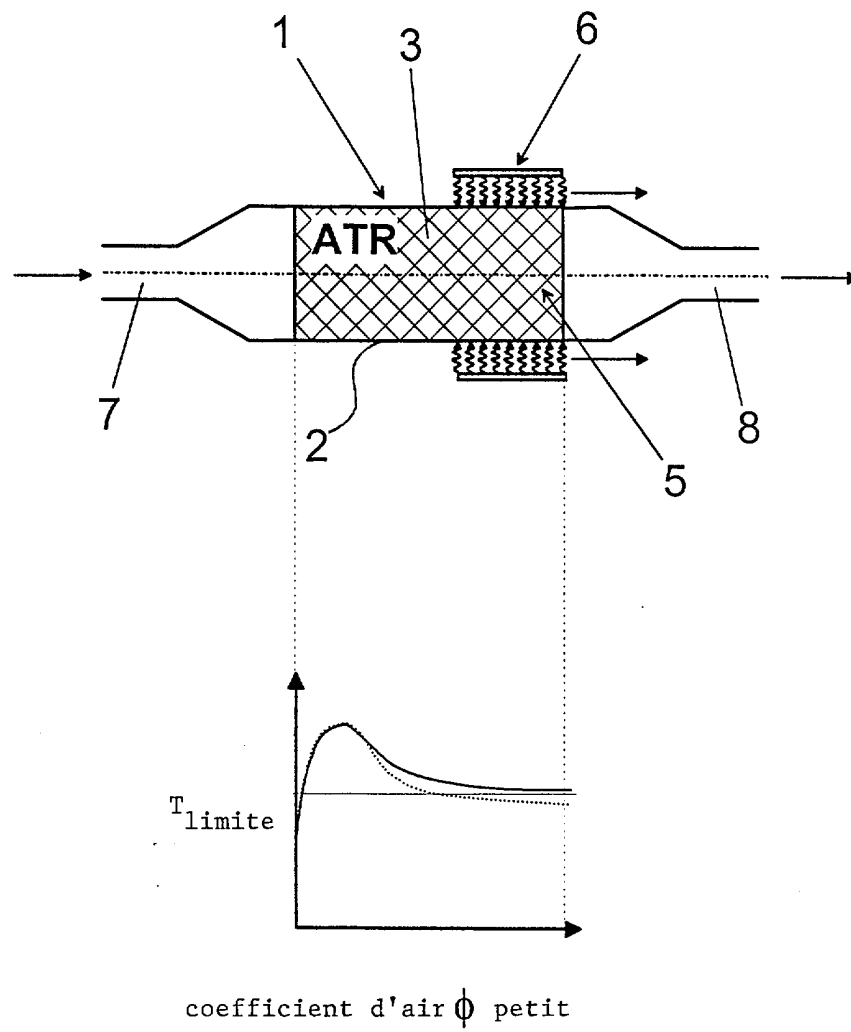


Fig. 1

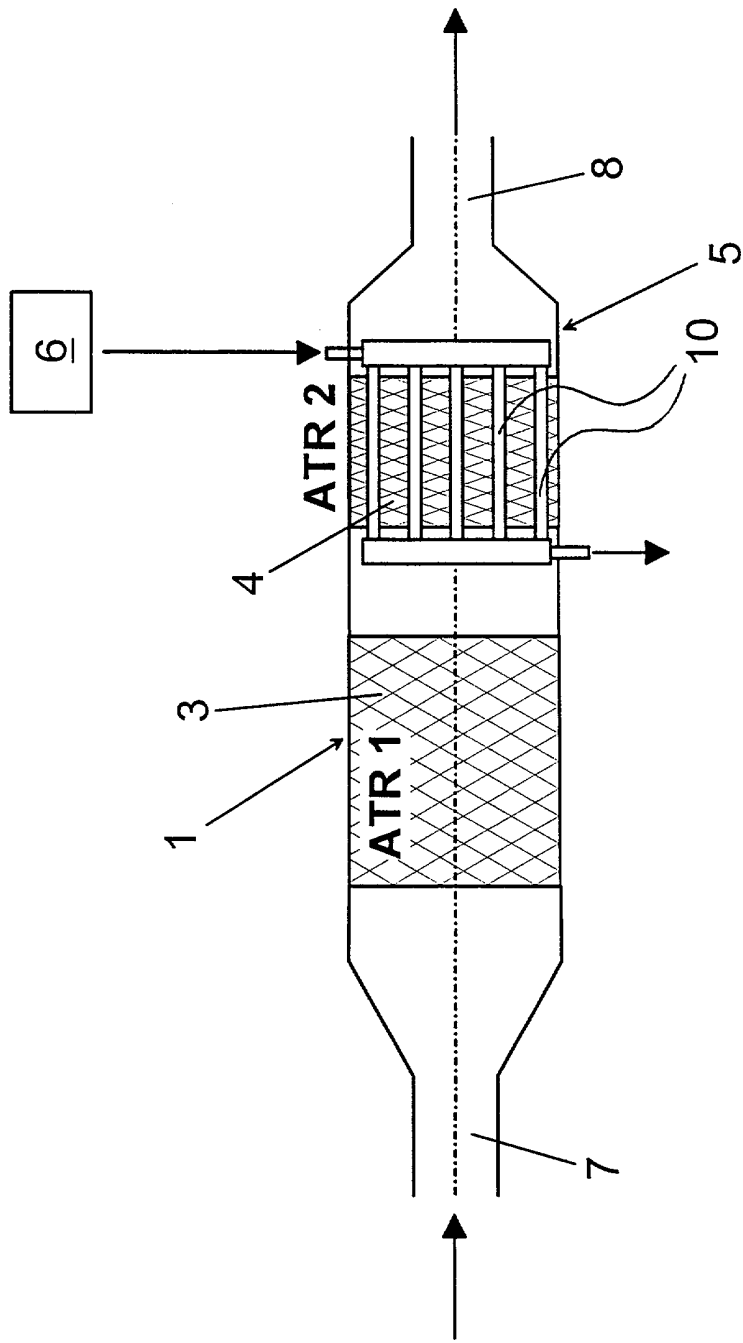


Fig. 2

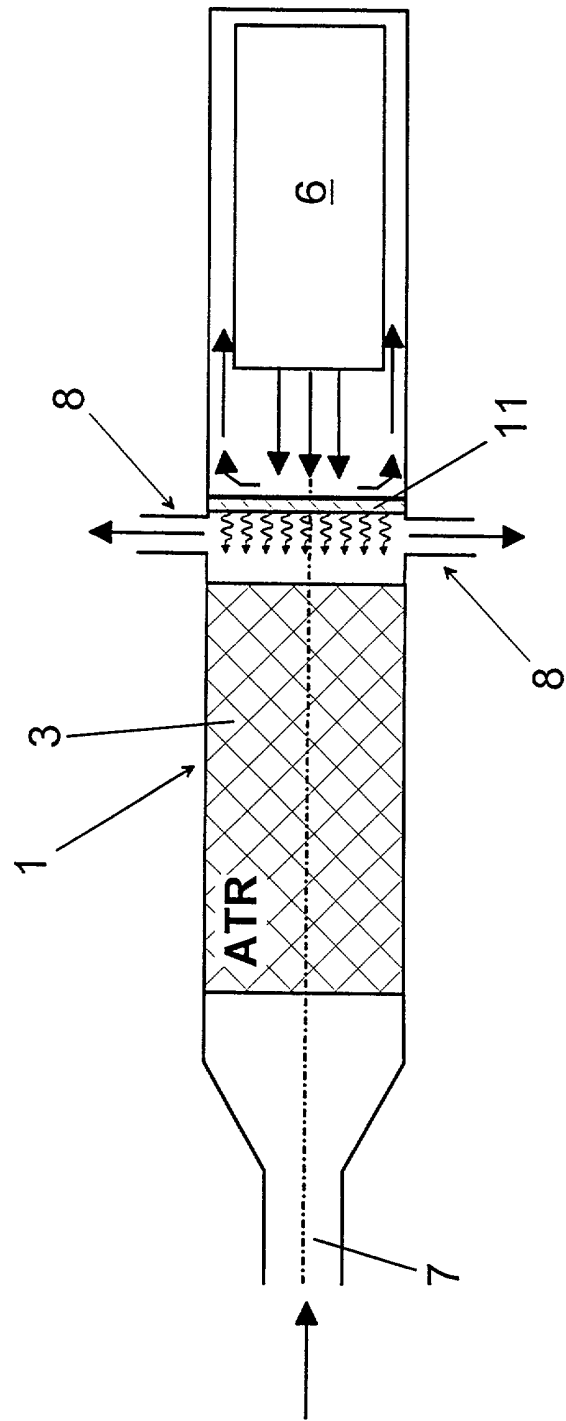


Fig. 3

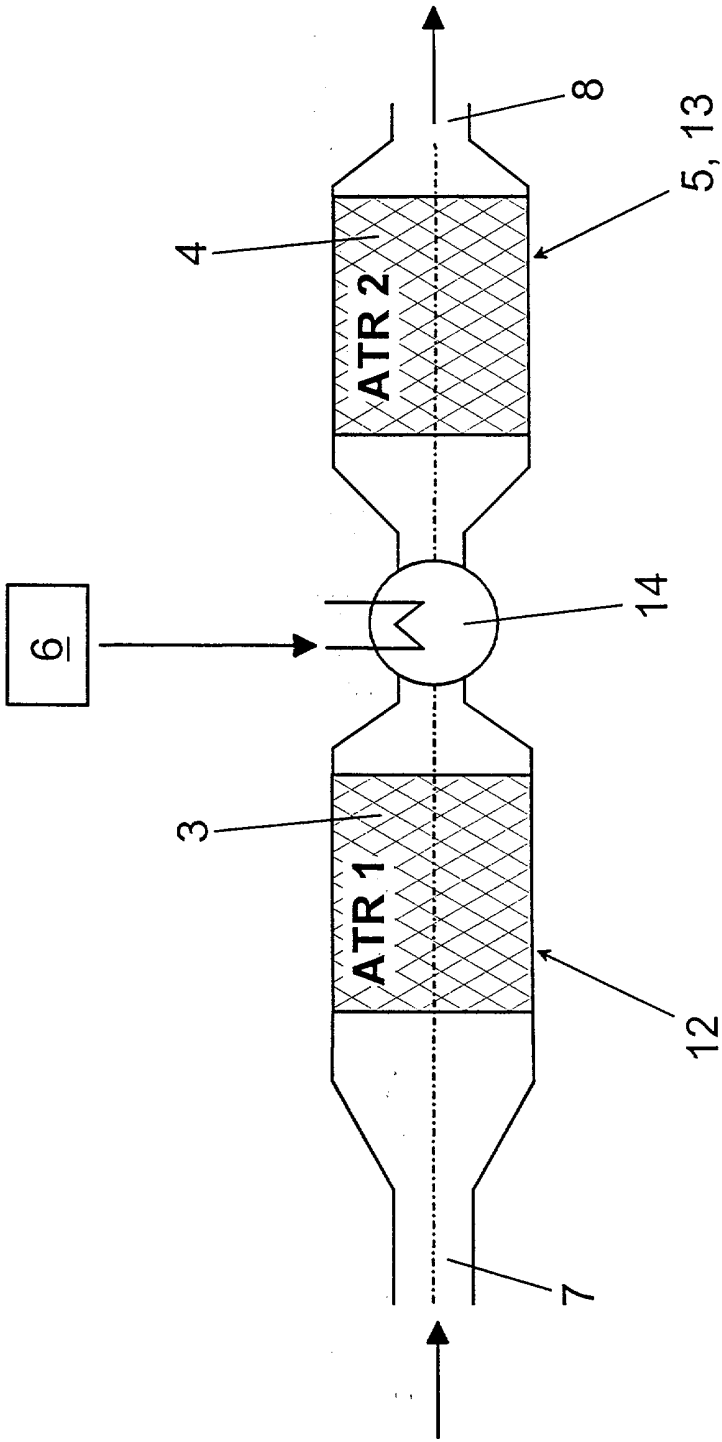


Fig. 4