

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.07.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.02.23 Bulletin 23/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : Actinov sas — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Sauterau Jean Noel.

⑦3 Titulaire(s) : Actinov sas.

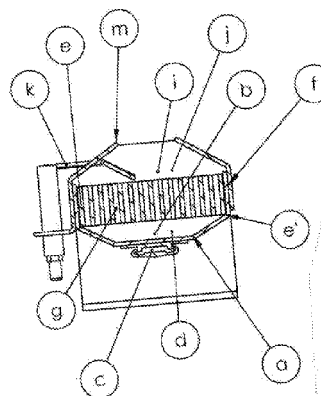
⑦4 **Dispositif de bruleur à éthanol faisant appel à un
procédé de catalyse d'éthanol.**

⑦5 Dispositif de bruleur à éthanol faisant appel à un procé-

dé de catalyse d'éthanol, placé dans la chambre de combustion d'un poêle à éthanol, caractérisé par :- Une cuvette (a) qui reçoit l'éthanol(b), cette cuvette (a) est chauffée par le biais d'au moins une résistance électrique (c), - Le gaz d'éthanol (d)

produit monte naturellement et traverse un catalyseur (e), le catalyseur(e) recouvrant l'ensemble de la cuvette,- catalyseur (e) composé d'une céramique à l'Iridium et au rhodium supportés par du cérium, - au-dessus du catalyseur, se positionnent des électrodes (k) et une arrivée d'air comburant (l), qui produisent cette combustion des gaz (i et j), - Au-dessus de cet ensemble, un réducteur métallique (m) entoure cet ensemble et canalise la sortie des gaz (i et j) dans la chambre de combustion.- Un asservissement électronique contrôle les débits d'air, d'alcool et de températures par l'intermédiaires de sondes.

Figure pour l'abrégé [Fig. 2]



Description

Titre de l'invention : Dispositif de bruleur à éthanol faisant appel à un procédé de catalyse d'éthanol

- [0001] L'invention est relative à un dispositif de poêle à éthanol par catalyse, technologie jusqu'alors étrangère aux poêles à combustion. Il convient de rappeler que la catalyse d'éthanol existe pour produire de l'hydrogène dans de grands complexes industriels. Le but de notre invention est de produire de l'hydrogène pour la consommer immédiatement, en adaptant cette technologie pour rendre possible son application dans des poêles domestiques.
- [0002] **Etat des connaissances** : Les méthodes actuellement connues de production d'hydrogène à partir d'éthanol consistent en l'utilisation de réacteurs catalytiques. Ces procédés industriels sont adaptés pour produire de grandes quantités d'hydrogène en vue d'être stockés pour une utilisation ultérieure dans des piles à combustible par exemple, et non pas pour être brûlé à des fins de chauffage.
- [0003] Nous distinguerons ci-après :
- (a) L'état de la science en matière de catalyse d'éthanol,
 - (b) L'état de la technologie dans le domaine de la production de la catalyse d'éthanol,
 - (c) L'état de la technologie dans le domaine des poêles.
- [0004] **a) L'état de la science en matière de catalyse d'éthanol,**
- [0005] « Franckearts et Froment » ont étudié la réaction de déshydrogénation catalytique de l'éthanol et ont constaté, pour une température inférieure à 300 °C et pour un catalyseur à base d'oxyde de cuivre contenant 5 % d'oxyde de cobalt et 1 % d'oxyde de chrome, qu'elle obéissait uniquement au schéma stœchiométrique suivant : « $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ ».
- [0006] Pour réaliser ce type de réaction, il est nécessaire de concevoir un réacteur de large section ; à l'inverse, pour éviter d'avoir un profil de température trop marqué dans le réacteur, ce dernier devrait avoir un petit diamètre. Afin de satisfaire simultanément ces deux conditions, la solution consiste à utiliser un réacteur à faisceau tubulaire. Ce réacteur est constitué d'un nombre très important de petit réacteurs tubulaires à lit fixe placés en parallèle à l'intérieur d'une calandre dans laquelle circule le fluide caloporteur. Afin de pouvoir faire l'hypothèse d'un écoulement piston au sein du lit catalytique, il faut - pour éviter des écoulements préférentiels aux parois - que le rapport entre le diamètre du réacteur et la dimension des grains de catalyseur soit au minimum supérieur à 10.
- [0007] Pour déterminer la conversion à la sortie de ce réacteur, il convient d'écrire un

système d'équations différentielles prenant en compte les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement.

[0008] Il existe un autre procédé connu pour réaliser la déshydrogénation de l'éthanol en utilisant un catalyseur à l'iridium et au rhodium sur une céramique en cérium. Le principe est celui de systèmes catalytiques stables, actifs et sélectifs pour les réactions de vaporeformage, oxyvaporeformage et oxydation partielle de l'éthanol en vue de produire de l'hydrogène avec une concentration réduite de monoxyde de carbone. Deux formulations principales, « Ir/CeO₂ et Rh/CeO₂ », sont utilisées dans le mécanisme des réactions de surface de l'éthanol adsorbé par « FT-IR » et « TPD » et pour être testées en microréacteur structuré. La Cérine joue un rôle déterminant quant à la dispersion de la phase active en évitant son frittage lors de la réaction et quant à l'inhibition du cokage du fait de ses propriétés Rédox. Par ailleurs, la dispersion de ce support qui peut décroître lors de tests de longue durée détermine le niveau de conversion de l'éthanol et le vieillissement du catalyseur. Les principales étapes élémentaires du mécanisme réactionnel ont été identifiées, liées à la formation de produits intermédiaires dans les régimes transitoires et/ou lorsque la conversion de l'éthanol reste partielle (à basse température, faibles temps de contact). Pour les trois réactions réalisées, les excellentes performances obtenues en réacteur microstructuré proviennent essentiellement d'une meilleure gestion des effets thermiques, ce qui permet une application industrielle.

[0009] Le processus de reformage de l'éthanol pour la production d'hydrogène peut être généralement classé en trois groupes :

- 1 Reformage à la vapeur (SR)
- 2 Oxydation partielle (POX)
- 3 Vapeur oxydante réforme (OSR).

[0010] 1° : Pour le reformage à la vapeur : SR est de loin la voie la plus étudiée car elle produit le rendement d'hydrogène le plus élevé. Son équation de réaction chimique peut être écrite en considérant arbitrairement le plus haut possible l'hydrogène, en supposant une conversion complète du « CO en CO₂ » : « CH₃CH₂OH + 3H₂O → 6H₂ + 2CO₂ » ; « ΔH°₂₉₈ = + 347 kJmol⁻¹ Eq1 ». La « production » la plus élevée de gaz de synthèse peut également être prise en compte pour évaluer la rapport « H₂ / CO » le plus élevé possible : « CH₃CH₂OH + HO → 4H₂ + 2CO », « ΔH°₂₉₈ = + 298 kJmol⁻¹ Eq2 ». Ainsi, SR peut générer un rapport H₂ / CO de 2 mais il présente l'inconvénient d'être un processus endothermique et nécessite donc un apport d'énergie important pour conduire les réactions. De plus, la formation de coke peut être favorisée dans les conditions SR.

[0011] 2° L'Oxydation partielle : Alternativement, l'hydrogène peut être obtenu par oxydation partielle de l'éthanol selon la réaction suivante : « CH₃CH₂OH + 1,5O₂ →

$3\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$ », « $\Delta H^\circ_{298} = -509\text{kJmol}^{-1}$ Eq3» ; ou alors « $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$ », « $\Delta H^\circ_{298} = + 57\text{kJmol}^{-1}$ Eq4 », conduisant à un maximum « H_2 / CO de $3/2$ ». En raison de leur caractère exothermique, les systèmes POX permettent un démarrage rapide et un temps de réponse court, ce qui les rend attractifs pour les applications.

[0012] Des opérations fréquentes transitoires avec des charges variant rapidement. De plus, un POX réacteur est plus compact qu'un reformeur à vapeur, car il n'a pas besoin de l'alimentation indirecte de chaleur via des échangeurs de chaleur. Cependant, le rendement en hydrogène pour le POX de l'éthanol reste en effet relativement faible. En revanche, la formation de coke est de loin moins favorisée sous cette oxydation environnement.

[0013] 3° Le reformage à la vapeur oxydative : L'OSR de l'éthanol est une combinaison des réactions SR et POX, visant à un processus plus économe en énergie. Idéalement, l'oxydation partielle exothermique de l'éthanol fournir la chaleur nécessaire au reformage endothermique à la vapeur de l'éthanol. Ainsi, en nourrissant $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O et O_2 dans un rapport approprié, la réaction globale est opérée dans un proche d'état thermiquement neutre (ATR), tandis que « H_2 et CO_2 » pourraient être obtenus comme produits finaux : « $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1,8\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 \rightarrow 4,8\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$ », « $\Delta H^\circ_{298} = + 4,4\text{kJmol}^{-1}$ Eq5 ». Ces équations selon que l'« OSR » ne prend pas seulement en charge une, mais conduit également à une production d'hydrogène encore raisonnablement élevé. De plus, l'« OSR » semble présenter une bonne alternative pour réduire le taux de dépôt de carbone et plus un équilibre thermique favorable entre la génération de chaleur et la perte de chaleur dans le processus peut être créé en fonction de l'apport d'oxygène.

[0014] Bien que le dioxyde de carbone produit à partir du bioéthanol ne contribue pas à augmenter sa concentration dans l'atmosphère, il semble pertinent d'envisager le reformage de l'éthanol avec « CO_2 » pour un recyclage éventuel du « CO_2 » produit à partir de sources fossiles. Le reformage à sec de l'éthanol avec Le « CO_2 » peut générer un rapport « H_2 / CO de 1 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 3\text{CO}$ Eq6 ».

[0015] Le reformage à sec à l'éthanol n'a été que rarement observé. « Tsiakaras et coll. » ont étudié la thermodynamique du reformage à sec de l'éthanol, mais n'a effectué aucun travail expérimental. C'est sur cette base scientifique que nos travaux se sont posés.

[0016] **(b) L'état de la technologie dans le domaine de la production de catalyse d'éthanol :**

[0017] Dans les réactions mentionnées ci-dessus, les catalyseurs jouent un rôle crucial à la fois pour conduire l'éthanol conversion vers les limites thermodynamiques « ie » (conversion complète) mais aussi pour atteindre une production maximale d'hydrogène avec les résultats plus élevés possibles (c'est à dire correspondant à une réaction WGS

équilibrée).

- [0018] Plus en détail, les réactions de reformage de l'éthanol comprennent plusieurs étapes publiées la nécessité de surface catalytique capable de : « i » déshydrogéner et / ou déshydrater l'éthanol en intermédiaires conduisant ensuite à des produits d'acétaldéhyde et d'éthylène « ii » clivent la liaison carbone-carbone d'intermédiaires de surface « C2 » pour produire « CO x et CH 4 » et « iii » reformer ces produits « C 1 » pour générer de l'hydrogène. Le choix du catalyseur et son environnement d'ingénierie (mise en forme, type de réacteur, conditions de fonctionnement) sont des facteurs clés pour répondre aux exigences ci-dessus. Les technologies connues sont relatées ci-après :
- [0019] Catalyseurs pour le reformage à la vapeur d'éthanol : Compte tenu des principaux résultats rapportés dans la littérature, les métaux nobles et non nobles sont employés :
- [0020] Systèmes à base de métaux nobles : Les catalyseurs de métaux nobles sont bien connus pour leur activité catalytique élevée dans tout type de l'activation de l'activation d'hydrocarbures, en particulier lorsqu'une formation de coke par la fissuration excessive doit être évitée. Pour l'éthanol, « SR, Rh, Ru, Pd et Pt » ont été élargis étudier, en combinaison avec des supports non réductibles conventionnels comme l'alumine ou l'oxydoréduction matériaux capables de stocker / libérer l'oxygène comme les systèmes à base de cérium.
- [0021] Le groupe de « Duprez »® a examiné l'inclusion du métal noble « Rh, Pt » et le rôle du support (« Al₂O₃, Al₂O₃ -CeO₂, CeO₂, Ce 0,63 Zr 0,37 O₂ ») pour la vapeur d'éthanol réformateur. Sur un test que l'activité du catalyseur dans le « SR » augmentait avec la mobilité du groupe « OH » à la surface du catalyseur et que la sélectivité du catalyseur vis-à-vis du « CO₂ » diminue avec l'augmentation de l'efficacité du catalyseur dans le « WGS » inverse (RWGS) réaction. Ils ont également étudié une autre formule originale : »Rh / Mg x Ni 1-x Al₂O₃ » oxyde spinelle, afin de combiner diverses fonctions des métaux nobles et non nobles avec un basicité du support bien ajustée. Les performances obtenues pour « SR » à 700 °C de 1 à 11atm (Rapport molaire H₂O / éthanol de 4, vitesse spatiale 24000 h⁻¹) les propriétés de la base des matériaux sont des paramètres cruciaux dans la mesure où ils ont un impact sur le contrôle de la sélectivité primaire en éthylène ou acétaldéhyde.
- [0022] Dans une étude récente, « Breen et al.» ont étudié l'effet de soutien de la vapeur d'éthanol reformage sur Rh, Pt et Pd supporté sur les systèmes « Al₂O₃ et CeO₂ » . Supporté à l'alumine les catalyseurs se sont révélés très actifs à des températures relativement basses (400 °C) pour la déshydratation d'éthanol en éthylène qui a été converti en « H₂, CO et CO₂ » comme produits principaux et « CH₄ » comme un mineur à des températures plus élevées (au-dessus de 600 °C). L'activité était « Rh> Pd> Pt ». Avec le catalyseur à support ceria, la formation d'éthylène n'a pas été testée et l'ordre

d'activité à des températures élevées (au-dessus de 600 °C) était « Pt > Rh > Pd ». La nature du « Il » a également été affiché que le soutien joue un rôle important dans le fonctionnement à long terme des catalyseurs.

- [0023] « Frusteri et coll. » ont évalué les performances catalytiques du « Pd, Rh, Ni » supporté par « MgO et Co » pour la production d'hydrogène par reformage à la vapeur d'éthanol. « Rh / MgO » a montré la meilleure performance en termes de conversion et de stabilité de l'éthanol. Le taux de formation de coke sur « Rh / MgO » était très faible car le « MgO » était basique. Il a également été constaté que la désactivation était principalement due à frittage du métal.
- [0024] « Liguras et coll. » comparé les performances catalytiques des catalyseurs « Rh, Ru, Pt et Pd » en la plage de températures de 600 à 850 °C avec une charge de métal de 0 à 5% en poids ; « Rh » s'est avérée donner la conversion d'éthanol et le rendement d'hydrogène les plus élevés. Bien qu'inactif à faibles charges, « Ru » ont montré une activité catalytique comparable à « Rh » à forte charge (5% en poids). Le 5% « Ru / Al₂O₃ » pourrait convertir complètement l'éthanol en gaz de synthèse avec une sélectivité en hydrogène supérieure à 95%.
- [0025] Catalyseurs à base de métaux non nobles : Les catalyseurs utilisant des métaux non nobles ont également été élargis pour la vapeur d'éthanol reformage, essentiellement pour leur moindre coût par rapport à ceux contenant des métaux nobles. Le « Ni » est utilisé dans l'industrie comme catalyseur de métaux non nobles à faible coût pour un certain nombre de processus de réaction chimique. Pour le reformage de l'éthanol, « Ni » fonctionne également bien car il favorise « CC » rupture. « Fatsikostas et coll. » ont comparé l'activité catalytique de catalyseurs « Ni » supportés sur l' « La₂O₃, Al₂O₃, YSZ et MgO ». L'activité et la stabilité supérieure de « Ni / Y₂O₃ » ont été attribuées à la formation d'espèces oxycarbonates de lanthane « La₂O₂CO₃ » capables de réagir avec la surface carbone déposé au cours de la réaction et empêchant ainsi la désactivation du « Ni ». « Sun et coll. » a également comparé l'activité catalytique de « Ni / Y₂O₃ » et « Ni / La₂O₃ » pour l'hydrogène produit par reformage à la vapeur d'éthanol. Les catalyseurs ont été préparés en utilisant l'oxalate de nickel comme précurseur et dans une méthode d'imprégnation – décomposition-réduction. Fonctionnement à température ambiante pression et à 320 °C, la conversion de l'éthanol en utilisant « Ni / Y₂O₃ » et « Ni / La₂O₃ » était de 93,1% et 99,5%, respectivement, tandis que la sélectivité de l'hydrogène était de 53,2% et 48,5%, respectivement. A titre de comparaison, la sélectivité de l'hydrogène pour un catalyseur « Ni / Al₂O₃ » atteint un maximum de 47,7% à 300 °C . La sélectivité rapportée pour l'hydrogène était relativement faible, probablement en raison du faible rapport molaire eau / éthanol utilisé. Il a été confirmé que l'augmentation du rapport molaire eau / éthanol pourrait augmenter la sélectivité en hydrogène.

- [0026] Outre « La_2O_3 et Al_2O_3 », d'autres oxydes ont également été étudiés comme supports alternatifs pour catalyseur Ni. « Yang et coll. » ont montré qu'à 650 °C et avec une charge de Ni de 10% en poids, presque une conversion de 100% de l'éthanol a été atteinte avec une sélectivité en hydrogène classée comme : « $\text{Ni} / \text{ZnO} = \text{Ni} / \text{La}_2\text{O}_3 > \text{Ni} / \text{MgO} > \text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ».
- [0027] « Frusteri et coll. » ont étudié l'effet de l'addition d'alcali (par exemple « Li », « Na », « K ») sur le comportement d'un catalyseur « Ni / MgO » dans le reformage à la vapeur du bio-éthanol. « Li » et « Na » ont été trouvés à favoriser la réduction de « NiO » mais aggravent la dispersion de la phase « Ni », alors que « K » n'a pas affecté significativement la morphologie ou la dispersion du « Ni ». « Li » et « K » ont amélioré la stabilité de « Ni / MgO » principalement en inhibant le frittage à long terme du « Ni ».
- [0028] Le cobalt, ayant des propriétés proches de Ni, a en effet également fait l'objet de recherches approfondies. « Cavallaro et al. » ont influencé sur la stabilité du support catalytique de plusieurs catalyseurs supportés. Ils ont développé que les catalyseurs « $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ » étaient désactivés après 2-3h dans l'éthanol « SR » (650 °C), et « MgO » représentait un support plus approprié pour Co catalyseur en raison de sa plus faible acidité par rapport à « Al_2O_3 ». Comme on le suppose global, la désactivation a été attribuée à l'oxydation du cobalt et à la formation de coke.
- [0029] Outre la nature du métal et du support, les conditions de synthèse sont également comme des paramètres importants déterminants l'activité et la stabilité des catalyseur. Préparé par la technique d'humidité naissante ou d'imprégnation (IMP), la méthode sol-gel (SG) et combinaison des deux méthodes (ISG), « Co / SiO_2 et $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ » présentaient diverses surfaces, compositions de surface et dispersions moyennes, résultant en une différence apparente dans les activités catalytiques. Avec une charge de 8% en poids de « Co », un maximum d'hydrogène une sélectivité de 62% et 67% a été obtenue avec « Co / SiO_2 » préparé par « ISG » et « $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ » préparé par « IMP ». Différences de dispersion de phase métallique liées à différentes interactions avec le support pourraient expliquer ces effets de préparation.
- [0030] Catalyseurs à base d'alliages bi (multi) métalliques : En tant que tendance générale vérifiée dans le criblage des formulations de catalyseurs, en plus de des formules monométalliques, des compositions bi ou multi-métalliques ont également été étudiées.
- [0031] Réaction de reformage de l'éthanol : « Marino et coll. » ont examiné l'activité catalytique des catalyseurs « $\text{Cu-Ni-K} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ». De la comparaison avec les systèmes monométalliques, la déshydrogénation de l'éthanol et la rupture de liaison « CC » étaient facilement sur « Cu » et « Ni », respectivement. De plus, « K » a réduit la possibilité de formation coke par sites acides neutralisés d'« Al_2O_3 ».
- [0032] « Baltaciogiu et coll. » ont étudié l'effet des teneurs en « Pt » et « Ni » sur la réaction « SR » caractéristiques du catalyseur bimétallique. La meilleure performance a été

obtenue sur 0,3% en poids « Pt »-15% en poids « Ni / Al₂O₃ » probablement en raison d'une meilleure dispersion du « Pt » et du « Ni » et de l'abondance de sites « Ni » favorisant la réaction de reformage. L'énergie d'activation apparente du « SR ».la réaction au-dessus de 0,3% en poids de « Pt »-15% en poids de « Ni / Al₂O₃ » a été calculé comme $59,3 \pm 2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- [0033] Pour résumer, la « RS » a été élargie ces dernières années. « Rh » et « Ni » sont à ce jour, le meilleur actif phasé pour la réaction « SR » ciblant la production d'hydrogène.la sélection d'un support approprié et la méthode de préparation du catalyseur affectent également de manière significative les performances catalytiques. Jusqu'à présent, le développement d'un catalyseur pour le reformage de l'éthanol est essentiellement une approche par essais et erreurs. Le principal défi est la désactivation causée par le coke formation. Des systèmes catalytiques stables, actifs, sélectifs et à faible coût pour le SR sont toujours requis pour les applications pratiques.
- [0034] Catalyseurs pour l'oxydation partielle de l'éthanol : Comme pour l'éthanol « SR », une variété de métaux ont été étudiés pour « POX », en se concentrant également sur le rôle du support, mais avec une tendance spécifique à considérer également les systèmes redox comme Ceria prend en charge une base censée jouer un rôle majeur dans la gestion de l'oxygène.
- [0035] Systèmes à base de métaux non nobles : « Wang et coll. » ont évalué l'effet du rapport « Ni / Fe » sur la performance du « Ni » et Catalyseurs à base de « Fe » (Ni 90 Fe 10, Ni 70 Fe 30, Ni 50 Fe 50, Ni 30 Fe 70, Ni 10 Fe 90) à 300 °C et O₂ / éthanol = 1,5. Tous les catalyseurs ont présenté une bonne performance dans l'oxydation partielle de l'éthanol. Cependant, « Ni 50 Fe 50 » a montré la conversion d'éthanol la plus élevée (86,91%) et « H₂ » sélectivité (50,66%). La bonne performance des catalyseurs « Ni-Fe » était liée à la présence des alliages à structure spinelle (Ni, Fe) « Fe₂O₄ et FeNi₃ », prévu comme espèces pour l'oxydation partielle de l'éthanol.
- [0036] Systèmes à base de métaux nobles : « Salge et coll. » ont étudié l'oxydation partielle de l'éthanol sur les métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt) supporté sur l'oxyde de cérium revêtu d'alumine mousses à 700 °C et C / O = 0,7. Catalyseurs « Rh-Ce / Al₂O₃ » effectué plus stable que ceux avec les métaux nobles seuls. Concernant le « H₂ » sélectivité, « Rh-Ce / Al₂O₃ » a présenté les meilleures performances. Parmi les métaux nobles, « Pt » et « Pd » a montré l'activité catalytique la plus faible. Les sous-produits étaient « CH₄ », « C₂H₄ » et l'acétaldéhyde pour tous les catalyseurs. Cependant, « Pt », « Pd » et « Rh » supportés sur « Al₂O₃ » présentaient une sélectivité plus élevée pour « CH₄ » et « C₂H₄ » que « Rh-Ce / Al₂O₃ ». La meilleure performance de « Rh-Ce / Al₂O₃ » a été attribuée à propriétés redox de Ceria.
- [0037] « Noronha et coll. » ont évalué l'effet de la nature métallique sur les performances de catalyseurs sur support ceria dans l'oxydation partielle de l'éthanol à 300 °C et d'un « O

₂ / éthanol rapport molaire de 0,5 ». Les résultats ont révélé que le catalyseur « Pt / CeO₂ » avait une activité initiale plus élevée (taux de conversion de 80%) et la distribution des produits a été fortement affectée par la nature du métal. L'acétaldéhyde était pratiquement le seul produit formé sur le catalyseur « Co/CeO₂ », tandis qu'il y avait également formation de méthane sur les catalyseurs « Pt / CeO₂ » et « Pd / CeO₂ ».

[0038] Pour résumer, il apparaît clairement qu'une phase active métallique (noble ou non noble) ne peut pas être considérée comme intrinsèquement meilleur mais qui présentait des performances fortement liées à la nature de son support, en particulier pour les systèmes à base de Ceria. Ce dernier a tendance à limiter la coke formation en raison de sa capacité à générer des espèces actives d'oxygène. Cependant, d'autres recherches devraient se concentrer sur la stabilité du métal actif en raison des forts effets thermiques (points chauds) se produisant dans des conditions POX.

[0039] Catalyseurs pour le reformage à la vapeur par oxydation à l'éthanol : Ces dernières années, l'éthanol « OSR » a attiré de plus en plus d'attention, pour l'évidence les avantages de la gestion de l'énergie soulignés au début de cet examen. Plusieurs des études de criblage de catalyseurs ont été rapportées pour cette réaction, qui tendait logiquement à intégrer des formulations liées à la fois au reformage à la vapeur et à l'oxydation partielle.

[0040] « Kugai et coll. » ont étudié l'« OSR » à l'éthanol sur des catalyseurs « Ni-Rh / CeO₂ » à des températures au-dessous de 400 °C. On a constaté que la dispersion « Rh » augmentait tandis que celle de « Ni » diminuait diminution de la taille des cristallites de « CeO₂ ». Augmentation de la conversion de l'éthanol et de la sélectivité « H₂ dix » et la sélectivité pour les sous-produits indésirables diminuait avec l'augmentation du métal Rh dispersion. Ces observations tendent à lier fortement le métal et la dispersion de soutien pour cette cas particulier. Pour obtenir une vue d'ensemble plus générale, cette dernière observation sera examinée pour d'autres catalyseurs au cours de ces travaux.

[0041] En l'état des connaissances relatives à ces technologies de catalyse d'éthanol employées sur des équipements industriels d'envergure, si les bases technologiques représentent un support, ils ne constituaient pas une solution évidente pour l'homme du métier souhaitant mobiliser ce domaine technologique à l'objet de poêles domestiques à catalyse d'éthanol, notamment en raison des dimensions compatibles à un poêle domestique, et d'une exigence d'utilisation sans aucune contrainte par un usager lambda.

[0042] **c) L'état de la technologie dans le domaine des poêles :**

[0043] Nous distinguerons les technologies conventionnelles, et celle dite « Delaite » qui se rapproche de la technologie de catalyse d'éthanol :

[0044] -Les poêles conventionnels à éthanol : Les brûleurs à éthanol installés dans les poêles et cheminées ne font pas appel à la catalyse, il s'agit simplement d'une combustion

classique. L'équation de combustion de l'éthanol est : « $C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ ». Ces brûleurs sont la plupart du temps rudimentaires, ils sont constitués d'une cuve métallique dans laquelle est versé de l'éthanol liquide (l'alimentation peut éventuellement être effectuée avec une pompe), un couvercle dont la fermeture est réglable permet de contrôler sommairement la combustion. Comme on peut le voir dans la formule, cette combustion produit une quantité d'eau assez importante, ainsi qu'une quantité non négligeable de gaz carbonique. La combustion ne pouvant être réalisée dans des conditions strictement stœchiométrique et l'oxygène comburant étant amené par l'air ambiant, d'autres gaz nocifs sont produits comme l'oxyde de carbone « CO » et des oxydes d'azote « NO_x ». Pour des questions de sécurité une norme française la NF D 35 386 a été établie afin d'éviter les accidents. Elle stipule notamment que ce type d'appareil ne doit pas dépasser une puissance de 4.5 kW et ne doit pas fonctionner en continu. Il en résulte qu'ils ne peuvent en fait être utilisés que pour un appoint ponctuel, ne s'agissant pas réellement d'un véritable appareil de chauffage.

[0045] Le Brevet Delaite : brevet DELAITE (enregistré à l'INPI sous le N° FR 10/00787) décrit un brûleur à éthanol capable de produire une puissance relativement élevée. Il consiste en une cuvette en vé dans laquelle est positionnée une lame métallique dans le fond du vé. Au-dessus de la cuvette en vé est positionnée une chambre de combustion qui permet de concentrer les températures. La réaction qui s'en suit n'est pas connue, les températures de combustion sont beaucoup plus élevées que lors de la combustion normale de l'éthanol ce qui peut provenir d'un début de catalyse réalisé uniquement grâce à la chaleur, voir éventuellement à un début de craquage de l'eau qui est produite lors de la combustion, sans toutefois optimiser la fonction de catalyse en raison de la température atteinte inférieure à celles de la production de la catalyse. Par ailleurs ce système produit une quantité non négligeable de « CO », largement supérieure à la valeur autorisée dans la norme NF D 35 386, ce qui est un inconvénient majeur. Ce qui indique que les appareils équipés d'un tel brûleur ne pouvant pas être installés sans être raccordés à un conduit de fumée. Le présent demandeur avait développé un brevet d'invention déposé sous le n° FR2006408 pour une technologie reposant sur ce brûleur, qui apportait un avantage certain par la gestion précise de l'arrivée de l'air comburant et de celle de l'éthanol. Toutefois, si nous parvenions par ce brevet à limiter les rejets nocifs, la nature même de ce brevet ne permettrait pas d'obtenir des températures assurant une catalyse parfaite du fait que le début de catalyse est réalisé uniquement grâce à la chaleur, voir éventuellement à un début de craquage de l'eau qui est produite lors de la combustion, sans intégrer la technologie décrite ci-dessus pour assurer la production de catalyse d'éthanol (le brevet « Delaite » n'employant pas les matériaux utiles au craquage par exemple).

[0046] En conséquence, si l'état scientifique et technologique de production de catalyse

d'éthanol permettaient d'envisager une possibilité d'application dans le domaine d'un poêle domestique, aucune solution n'était connue ou évidente à mettre en œuvre pour un homme du métier.

[0047] **Présentation de l'invention** : L'invention est relative à un dispositif de bruleur à éthanol faisant appel à un procédé de catalyse d'éthanol, qui est placé dans la chambre de combustion d'un poêle à éthanol, le dit poêle étant par ailleurs pourvu : d'une chambre de combustion, de moyens d'échanges d'air chaud mécaniquement ventilés. L'invention se caractérise par :

- Une cuvette (a) qui reçoit l'éthanol(b), cette cuvette (a) est chauffée par le biais d'au moins une résistance électrique (c), ceci aux fins de gazéifier(d) l'éthanol contenu dans la cuvette, et sans combustion de ce dernier,

- Le gaz d'éthanol (d) produit monte naturellement et traverse un catalyseur (e), le catalyseur(e) recouvrant l'ensemble de la cuvette,

- Le catalyseur (e) est composé d'une céramique à l'Iridium et au rhodium supportés par du cérium.

- au-dessus du catalyseur(e), se positionnent :

- = des électrodes (k) qui provoquent la combustion des gaz (i et j) produits (flammes),

- = une arrivée d'air comburant (l) qui favorise ladite combustion des gaz (i et j).

- Au-dessus de cet ensemble catalyseur (e) électrodes (k) et arrivée d'air comburant (l), un réducteur métallique (m) entoure cet ensemble et canalise la sortie des gaz (i et j) dans la chambre de combustion; dans ces conditions, le réducteur (k) est chauffé par la présence des flammes,

- Un asservissement électronique qui contrôle les débits d'air, d'alcool et de températures par l'intermédiaires de sondes.

[0048] Le catalyseur (e) est composé d'une céramique à l'Iridium et au rhodium, le gaz d'éthanol qui traverse le catalyseur est modifié chimiquement par la présence de l'iridium -du rhodium et du Cérium pour produire de l'hydrogène (i) ; cette modification provoque une oxydation partielle de l'éthanol gazéifié (d).

[0049] Le catalyseur(e) se présente dans sa forme en ce qu'il dispose de trous en nid d'abeille(g) qui traversent toute son épaisseur (h), ces trous (g) étant placés verticalement dans ladite épaisseur, et sur toute la surface du catalyseur (e).

[0050] Les trous (g) ont chacun est dimension d'environ 1mm2 de section.

[0051] Le passage de l'éthanol gazéifié (d) dans le catalyseur(e) produit principalement de l'hydrogène (i) et de l'éthanal (j). L'objet du dispositif est ainsi de produire de l'hydrogène en raison de son pouvoir calorifique 6 fois supérieur à celui de l'éthanol.

[0052] La cuvette(a) et le catalyseur(e) sont jointoyés (f)de façon à être étanches sur le périmètre de jonction de ces deux pièces, ceci pour forcer le gaz d'éthanol (d) à passer en totalité par le catalyseur.

- [0053] Le réducteur (m) se caractérise lui-même dans sa forme en ce :
- qu'il est raccordé mécaniquement à la cuvette (a) d'éthanol, et au support (e') de catalyseur de façon à conduire la chaleur au catalyseur (e) aux fins d'accélérer la réaction chimique dans le catalyseur,
 - qu'il est solidarisé mécaniquement sur la cuvette (a), aux fins d'apporter de la chaleur suffisante, pour gazéifier l'éthanol sans qu'il soit nécessaire de maintenir en service la résistance électrique (c) de la cuvette (a).
- [0054] Pour gérer cet ensemble, le dispositif est doté d'un asservissement électronique qui contrôle les débits d'air, d'alcool et de températures par l'intermédiaires de sondes.

Brève description des dessins

- [0055] [Fig.1] Vue générale du dispositif placé dans un poêle
 [Fig.2] Vue détaillée du brûleur
 [Fig.3] Vue détaillée en plan de masse du catalyseur
- [0056] **Glossaire :**
- a) cuvette
 - b) éthanol
 - c) résistance électrique
 - d) gaz d'éthanol
 - e) catalyseur
 - e') support de catalyseur
 - f) jointoiement périphérique du catalyseur avec la cuvette
 - g) trous du catalyseur
 - h) épaisseur du catalyseur
 - i) hydrogène
 - j) éthanal
 - k) électrodes
 - l) arrivé de l'air comburant
 - m) réducteur

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif de bruleur à éthanol faisant appel à un procédé de catalyse d'éthanol, placé dans la chambre de combustion d'un poêle à éthanol, caractérisé par :
- Une cuvette (a) qui reçoit l'éthanol(b), cette cuvette (a) est chauffée par le biais d'au moins une résistance électrique (c), ceci aux fins de gazéifier(d) l'éthanol contenu dans la cuvette, et sans combustion de ce dernier,
 - Le gaz d'éthanol (d) produit monte naturellement et traverse un catalyseur (e), le catalyseur(e) recouvrant l'ensemble de la cuvette,
 - Le catalyseur (e) est composé d'une céramique à l'Iridium et au rhodium supportés par du cérium.
 - au-dessus du catalyseur, se positionnent :
 - = des électrodes (k) qui provoquent la combustion des gaz (i et j) produits (flammes),
 - = une arrivée d'air comburant (l) qui favorise ladite combustion des gaz (i et j).
 - Au-dessus de cet ensemble catalyseur (e) électrodes (k) et arrivée d'air comburant (l), un réducteur métallique (m) entoure cet ensemble et canalise la sortie des gaz (i et j) dans la chambre de combustion; dans ces conditions, le réducteur (k) est chauffé par la présence des flammes,
 - Un asservissement électronique qui contrôle les débits d'air, d'alcool et de températures par l'intermédiaires de sondes.
- [Revendication 2] Dispositif de bruleur à catalyse d'éthanol selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz d'éthanol qui traverse le catalyseur(e) est modifié chimiquement par la présence de l'iridium -du rhodium et du Cérium dans le catalyseur, ceci pour produire de l'hydrogène (i) ; cette modification provoque une oxydation partielle de l'éthanol gazéifié (d).
- [Revendication 3] Dispositif de bruleur à catalyse d'éthanol selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur(e) se présente dans sa forme en ce qu'il dispose de trous en nid d'abeille(g) qui traversent toute son épaisseur (h), ces trous (g) étant placés verticalement dans ladite épaisseur, et sur toute la surface du catalyseur (e).
- [Revendication 4] Dispositif de bruleur à catalyse d'éthanol selon la Revendication 3, caractérisé en ce que les trous (g) ont chacun une dimension d'environ 1mm² de section.
- [Revendication 5] Dispositif de bruleur à catalyse d'éthanol selon la revendication 1, ca-

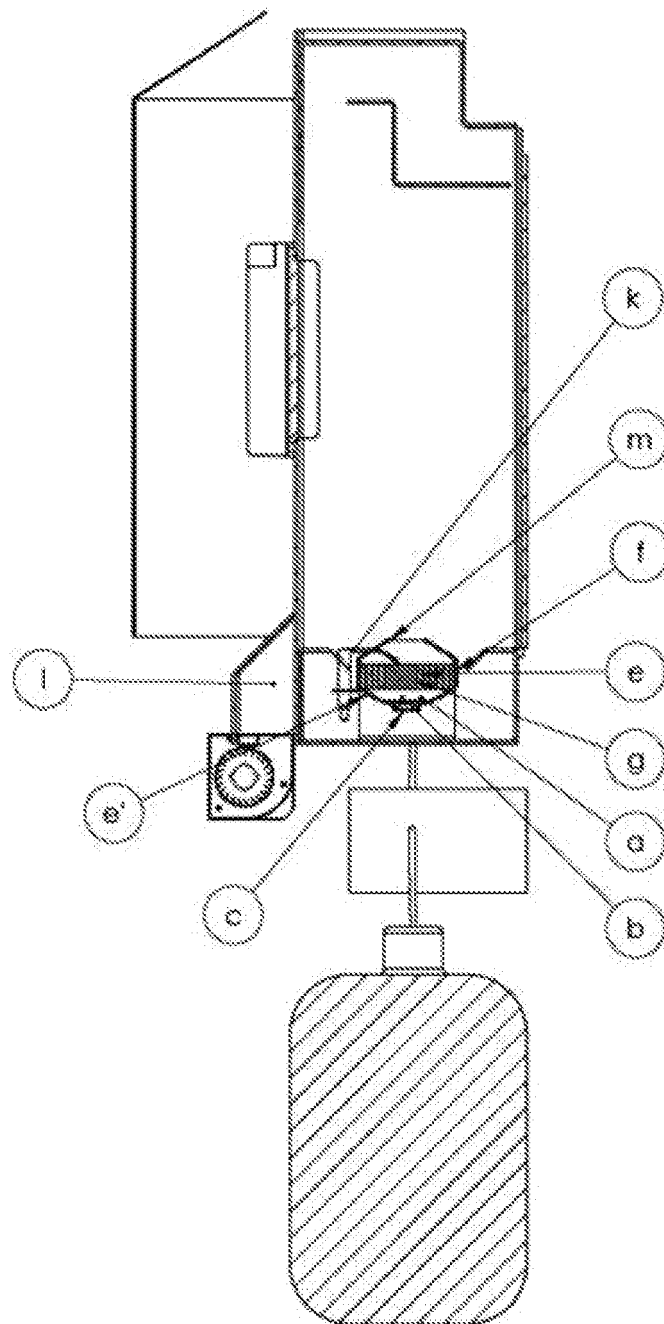
[Revendication 6]

caractérisé en ce que la cuvette(a) et le catalyseur(e) sont jointoyés (f) de façon à être étanches sur le périmètre de jonction de ces deux pièces, ceci pour forcer le gaz d'éthanol (d) à passer en totalité par le catalyseur.

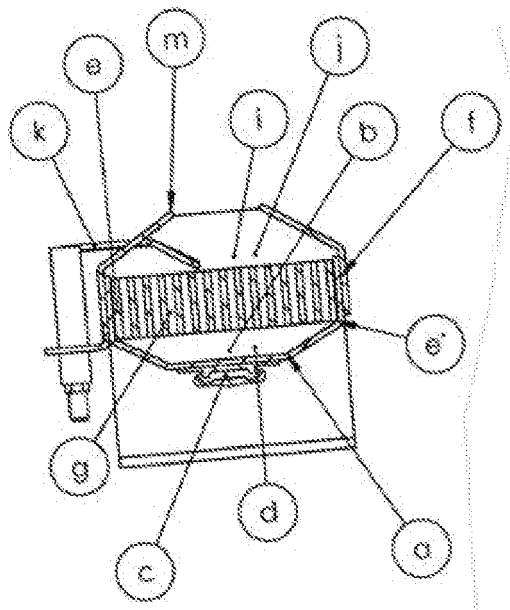
Dispositif de bruleur à catalyse d'éthanol selon la revendication 1, en ce que le réducteur (m) se caractérise lui-même dans sa forme en ce :

- qu'il est raccordé mécaniquement à la cuvette (a) d'éthanol, et au support (e') de catalyseur de façon à conduire la chaleur au catalyseur (e) aux fins d'accélérer la réaction chimique dans le catalyseur,
- qu'il est solidarisé mécaniquement sur la cuvette (a), aux fins d'apporter de la chaleur suffisante, pour gazéifier l'éthanol sans qu'il soit nécessaire de maintenir en service la résistance électrique (c) de la cuvette (a).

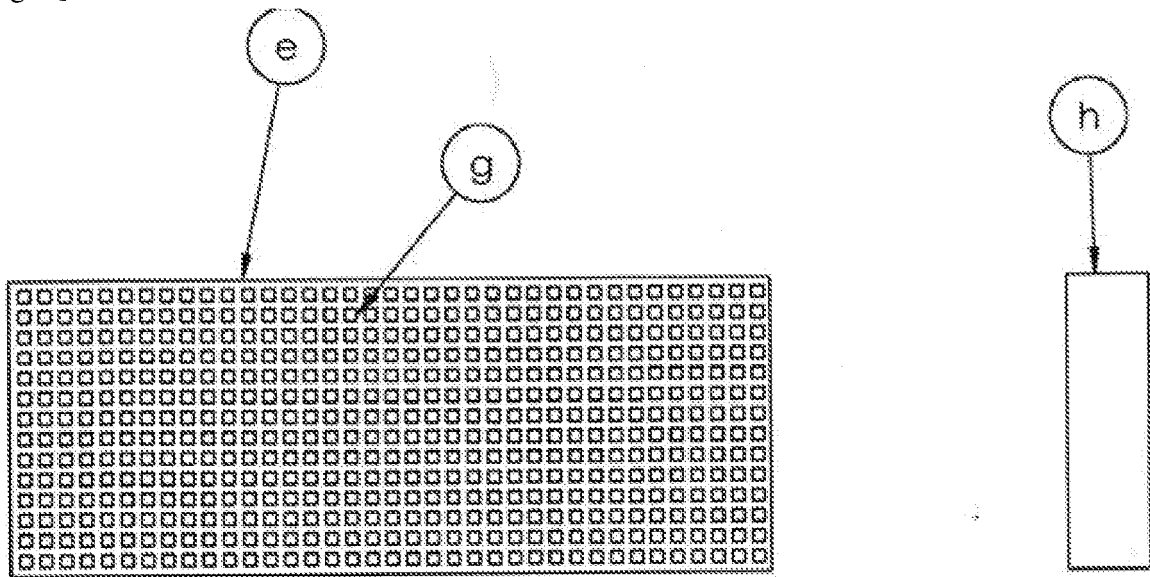
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 898589
FR 2108239

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2003/022118 A1 (SUZUKI MOTOHIRO [JP] ET AL) 30 janvier 2003 (2003-01-30) * alinéa [0041] - alinéa [0126]; figures 1-4 * -----	1-6	F23D5/12
A	EP 1 126 216 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 22 août 2001 (2001-08-22) * alinéa [0012] - alinéa [0150]; figures 1-8 * -----	1-6	
A	Cai Weijie: "Hydrogen production from ethanol over ceria supported iridium and rhodium catalysts", , 18 décembre 2008 (2008-12-18), pages 1-148, XP055913142, Extrait de l'Internet: URL:https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-0430733/document [extrait le 2022-04-15] * le document en entier * -----	1-6	
A	JP 2001 141211 A (CORONA CORP) 25 mai 2001 (2001-05-25) * le document en entier * -----	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) F23D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 avril 2022		Theis, Gilbert	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2108239 FA 898589**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-04-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003022118 A1	30-01-2003	CN	1386181 A	18-12-2002
		EP	1306615 A1	02-05-2003
		JP	4798932 B2	19-10-2011
		KR	20020032630 A	03-05-2002
		US	2003022118 A1	30-01-2003
		WO	0210644 A1	07-02-2002

EP 1126216 A1	22-08-2001	EP	1126216 A1	22-08-2001
		JP	4608161 B2	05-01-2011
		KR	20010085935 A	07-09-2001
		US	6632085 B1	14-10-2003
		US	2004161717 A1	19-08-2004
		WO	0114793 A1	01-03-2001

JP 2001141211 A	25-05-2001	AUCUN		
