

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.11.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.05.06 Bulletin 06/18.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : ISORC Société à responsabilité limi-
tée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : KHOURI GHASSAN.

⑦3 Titulaire(s) :

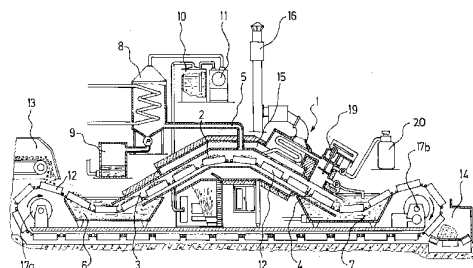
⑦4 Mandataire(s) : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤4 PROCÉDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE MATIÈRES SOLIDES CARBONÉES, PAR
DECOMPOSITION THERMIQUE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement de ma-
tières solides carbonées, par décomposition thermique,
dans lequel on utilise un four (1) ayant une enceinte (2) con-
nectée à une conduite d'introduction (3) de matières solides
carbonées à traiter, une conduite d'évacuation (4) de soli-
des pyrolytiques. Selon l'invention, on réalise un trempage
desdites matières solides carbonées à traiter avant de les
charger dans le four (1) et, pour minimiser le risque de perte
de chaleur et de rejet de particules volatiles, relatifs à cette
étape de chargement, on introduit les matières solides car-
bonées à traiter dans ledit four (1) par une ouverture de la
conduite d'introduction (3) immergée dans un bain de com-
position aqueuse.

Par ailleurs, pour minimiser les risques de perte de cha-
leur et de fuite de particules volatiles, relatifs à l'étape de dé-
chargement du four en solides pyrolytiques, on évacue les
solides pyrolytiques par une extrémité de la conduite d'éva-
cuation (4) également immergée dans un bain de composi-
tion aqueuse.

L'invention s'étend à une installation et un four indus-
triels permettant la mise en oeuvre d'un procédé de traite-
ment conforme à l'invention.



PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE MATIERES SOLIDES CARBONEES, PAR DECOMPOSITION THERMIQUE

L'invention se rapporte à un traitement des déchets organiques solides et matières solides à forte teneur en caoutchouc, comme notamment les pneumatiques, par décomposition thermique -notamment par pyrolyse-.

Dans tout le texte, on désigne par "matières solides carbonées", aussi bien des matières solides d'origine organique -notamment des déchets organiques- que des matières solides au moins en partie formées de composés de type élastomère, naturel ou non, éventuellement volcanisées.

La pyrolyse des matières solides carbonées est définie comme une modification chimique provoquée par l'action de la chaleur. Il s'agit d'un procédé de distillation destructive effectuée dans une atmosphère idéalement exempte d'oxygène. Outre l'avantage de générer une pollution moindre, par rapport aux méthodes d'incinération, la pyrolyse permet la récupération et la valorisation d'une partie non négligeable des produits de dégradation.

De manière très schématique, les installations de traitement des matières solides carbonées se composent généralement, entre autres, d'un four de pyrolyse comprenant classiquement une enceinte hermétique à l'air et apte recevoir et à traiter par pyrolyse les déchets qui y sont introduits.

Une cheminée, disposée en partie haute de l'enceinte, permet d'accumuler et d'évacuer les composants gazeux formés. Ces composants gazeux, dits gaz pyrolytiques, directement tirés de l'enceinte de chauffage, se composent d'une fraction condensable (huiles : vapeurs d'essence et d'eau) et d'une fraction non condensable (essentiellement des hydrocarbures et de l'hydrogène). Eventuellement, lors d'étapes ultérieures, la fraction condensable pourra être fractionnée en huiles lourdes (constituant principal de la fraction condensable) et en hydrocarbures (essentiellement du méthane et de l'éthane).

Quant aux solides résiduels, débarrassés des composants gazeux et qu'on désigne usuellement par "solides pyrolytiques", ils se composent essentiellement de cendres et de matières minérales qui n'ont pas été détruites par la chaleur (métaux ferreux et non ferreux, inertes, verre, céramiques...), et d'une

quantité prépondérante de carbone. A la sortie du four, les solides pyrolytiques subissent un ensemble de traitements (refroidissement, lavage, déchloration, tri...) en vue d'une valorisation spécifique de certains de ses composants.

L'évacuation de ces solides pyrolytiques hors du four est
5 réalisée, selon le modèle de four envisagé, soit par la même ouverture que pour le chargement, soit par une ouverture distincte, ménagée le plus souvent sur la paroi opposée.

Dans ce dernier cas, le chargement et le déchargement pouvant être réalisée de manière simultanée, les fours présentent l'intérêt de pouvoir
10 fonctionner en continu. L'enceinte de ces fours de pyrolyse à fonctionnement en continu peut alors avantageusement être inclinée pour faciliter le cheminement par gravité des déchets, d'une extrémité du four à son autre extrémité. Dans le même objectif, l'enceinte peut renfermer un dispositif mécanique de poussée des déchets tel qu'un rotor équipé de pales orientées ou encore une vis sans fin.

15 Egalement, l'enceinte des fours de pyrolyse, de forme globalement cylindrique, peut avantageusement être entraînée en rotation autour de son axe longitudinal pour une meilleure répartition de la chaleur et une meilleure homogénéité de traitement. On parle alors de fours du type four à tambour.

On connaît d'autres types de fours de pyrolyse à
20 fonctionnement en continu, qui disposent d'ouvertures distinctes pour le chargement et le déchargement, notamment des fours dits du type four-tunnel avec lesquels les déchets à traiter sont chargés, à une extrémité du four, sur des moyens de convoyage sur lesquels ils pénètrent dans le four en traversant une première galerie (ou tunnel) avant d'atteindre l'enceinte du four où a lieu la pyrolyse, pour en
25 ressortir après traitement en traversant une deuxième galerie.

Quel que soit le type de four de pyrolyse considéré, que son fonctionnement soit ou non en continu, un inconvénient majeur réside dans la conception des ouvertures destinées aux chargements et aux déchargements des fours.

30 Ces ouvertures peuvent être munies de portes ou de volets. Lors de chacune de leurs ouvertures, ces fours et, plus particulièrement, leurs

enceintes subissent une perturbation brutale des conditions de fonctionnement, en particulier, chute de la température et perturbation de la pression, avec infiltration d'oxygène, entraînant ainsi une chute importante au niveau de l'efficacité du traitement. Le retour au régime stationnaire de fonctionnement, défini notamment
5 par des conditions de température et de pression particulières, peut requérir un temps et une énergie considérables.

Certains fours du type four-tunnel ne présentent ni porte ni volet pour obturer les ouvertures destinées aux chargements et déchargements des fours. Ces fours qui correspondent ainsi à des systèmes en permanence ouverts, se
10 distinguent par une fuite de chaleur constante et une infiltration d'oxygène non maîtrisée. Ces installations requièrent un apport énergétique très important, en grande partie consacré uniquement au maintien de la température de réaction.

Plus important encore, qu'ils disposent ou non de portes ou de volets pour obstruer momentanément les ouvertures consacrées aux chargements et
15 aux déchargements, une partie non négligeable de gaz pyrolytiques et de poussières (particules volatiles) plus ou moins nocifs, s'échappent fatalement dans le milieu ambiant à travers ces ouvertures à un moment ou à un autre, et contribuent lourdement à la pollution atmosphérique.

L'invention a pour objectif l'amélioration des procédés et
20 installations actuels de traitement de matières solides carbonées, par décomposition thermique. L'invention vise en particulier à remédier, au moins en partie, aux inconvénients précédemment évoqués.

Pour ce faire, l'invention vise en premier lieu à proposer un procédé de traitement thermique de matières solides carbonées, plus respectueux de
25 l'environnement en ce qu'il permet une réduction notable des risques de rejet, dans l'atmosphère, de gaz pyrolytiques et/ou de particules volatiles issues de la décomposition thermique des matières carbonées. En particulier, l'invention vise à réduire les fuites de polluants habituellement constatées au niveau des ouvertures destinées au chargement et/ou au déchargement des fours traditionnels.

30 Un autre objectif principal de l'invention consiste à proposer une installation, comprenant entre autres un four de conception particulière et

adaptée pour permettre la mise en œuvre du procédé ci-dessus imaginé, notamment selon un fonctionnement en continu.

Tout aussi important que les préoccupations d'ordre écologique, l'invention a également pour objectif l'amélioration des traitements traditionnels de décomposition thermique de matières carbonées, en termes de consommation d'énergie et de rentabilité. A cet effet, l'invention vise à proposer une installation de traitement qui, pendant toute la durée de fonctionnement, puisse être maintenue à un niveau de fonctionnement, quasi constant, proche du régime stationnaire de fonctionnement prédéterminé et ce, pour une consommation d'énergie relativement modérée.

L'invention concerne ainsi un procédé de traitement thermique de matières solides carbonées, dans lequel :

- on utilise un four ayant une enceinte adaptée pour maintenir un milieu réactionnel à une température adaptée pour entraîner une décomposition thermique de matières carbonées, et connectée à :
 - une conduite d'amenée de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction de matières à traiter dans ledit four, et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte,
 - une conduite d'évacuation de solides présentant une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte, et une extrémité distale correspondant à une sortie du four,
 - une conduite de récupération de gaz, disposée en partie haute de ladite enceinte,
- au niveau de ladite enceinte dudit four, où s'effectue une décomposition thermique des matières solides carbonées expédiées dans ladite enceinte par la conduite d'introduction, on récupère des solides pyrolytiques et des gaz pyrolytiques formés en les évacuant, respectivement, par ladite conduite d'évacuation de solides et par ladite conduite de récupération de gaz.

Dans un procédé selon l'invention, également :

- on réalise un trempage des matières solides carbonées avant de les charger dans le four et, pour minimiser le risque de perte de chaleur et de rejet de particules volatiles, relatifs à cette étape de chargement, on introduit lesdites matières solides carbonées à traiter dans ledit four par ladite extrémité distale de la conduite d'introduction qui se trouve immergée dans un bain de composition aqueuse ; lesdites étapes de trempage et de chargement sont réalisées simultanément à travers ledit bain de composition aqueuse, et
- on décharge ledit four en solides pyrolytiques et, pour minimiser les risques de perte de chaleur et de fuite de particules volatiles, relatifs à cette étape de déchargement, on évacue lesdits solides pyrolytiques par l'extrémité distale de la conduite d'évacuation de solides qui se trouve immergée dans un bain de composition aqueuse.

Selon l'invention, chaque bain de composition aqueuse, dans lequel se trouve immergée une ouverture du four destinée au chargement ou au déchargement, forme entre le milieu extérieur et l'enceinte du four une barrière bien particulière, parfaitement hermétique aux gaz et aux composés volatils. Cette barrière permet non seulement d'éviter le rejet intempestif, dans l'atmosphère, de composés polluants en provenance de l'enceinte, elle permet aussi d'éviter toute pénétration, dans l'enceinte du four, d'air extérieur chargé en oxygène parasite et propice à perturber le processus de pyrolyse. Par ailleurs, grâce à cette barrière liquide, les pertes de chaleurs sont considérablement réduites.

La barrière liquide que forme chaque bain de composition aqueuse, faisant obstacle aux gaz et aux particules volatiles, présente également l'avantage d'autoriser un chargement/déchargement permanents des matières solides (solides à traiter/solides pyrolytiques), et donc un fonctionnement en continu.

L'invention repose ainsi essentiellement sur une utilisation singulière et judicieuse d'une hauteur d'eau comme barrière sélective à la matière selon son état physique (solide, gaz, liquide), et comme barrière à la chaleur.

Avantageusement et selon l'invention, on charge le four en matières solides carbonées à traiter et on le décharge en solides pyrolytiques selon un régime en continu.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise deux bains distincts de composition aqueuse, dits bain d'entrée et bain de sortie, à l'intérieur desquels on immerge respectivement l'extrémité distale de la conduite d'introduction et celle de la conduite d'évacuation des solides.

5 Egalement et de façon toute aussi importante que l'obstruction sélective, le bain d'entrée à l'intérieur duquel plongent les matières solides carbonées à traiter avant de pénétrer dans l'enceinte, réalise un lavage, qui même rapide et très succinct, contribue tout de même à éliminer les impuretés de ces matières solides carbonées, rendant de ce fait plus efficace le traitement thermique
10 subséquent de ces solides une fois dans l'enceinte.

De même, à la sortie du four, les solides pyrolytiques qui généralement sont chargés en particules de noir de charbon ainsi que d'autres particules fines et volatiles, en sont ici efficacement débarrassés ; le bain de sortie permet de capter et de retenir ces particules.

15 Les avantages apportés par un procédé selon l'invention sont considérables et ne résident pas seulement en une amélioration des moyens de contrôle des rejets des polluants dans l'atmosphère et/ou de la perte calorifique des fours de traitement thermique. En effet, les inventeurs ont également identifié deux autres avantages, et non des moindres, à un tel trempage/mouillage des matières
20 solides, préalablement à leur traitement. Il a ainsi été constaté que la présence d'eau sur les matières solides conduit à une meilleure transmission de la chaleur, aussi bien en terme de vitesse qu'en terme d'homogénéité. Le mouillage permet d'amener les matières solides carbonées à traiter à la température de destruction (250-500°C) avec un effet favorable sur la cinétique de chauffage.

25 Avantageusement et selon l'invention, les gaz pyrolytiques formés sont évacués hors de l'enceinte à travers la conduite de récupération de gaz, disposée en partie haute de ladite enceinte, puis sont transférés vers une colonne de refroidissement, à l'intérieur de laquelle ces gaz pyrolytiques sont fractionnés en une fraction condensable et en une fraction non condensable.

30 Dans le cas de l'invention, la fraction condensable est essentiellement formée d'un liquide pyrolytique organique (huiles) mais également

d'une quantité non négligeable d'eau. Dans le cas d'une pyrolyse classique, dans la fraction condensable, l'eau est uniquement présente à l'état de trace.

Dans l'enceinte chauffée du four, ces liquides pyrolytiques se trouvent sous forme de gaz (ou d'aérosol). Maintenus à des températures
5 suffisamment élevées, ils peuvent être directement utilisés comme carburant (ou combustible) gazeux pour alimenter le four.

La fraction non condensable est composée, quant à elle, essentiellement d'hydrocarbures de faible poids moléculaire et de dihydrogène.

Au vu des résultats obtenus par les inventeurs, il apparaît que
10 l'eau, qui provient des différents bains de composition aqueuse et qui se trouve transférée dans l'enceinte du four, sous l'effet de la chaleur, se vaporise et se mêle aux gaz pyrolytiques dégagés. La présence d'eau dans cette phase gazeuse facilite la condensation de la fraction condensable -en particulier, celle du liquide pyrolytique- et favorise ainsi la séparation entre les fractions condensable et non condensable.

15 Avantageusement et selon l'invention, on élimine l'eau de la fraction condensable en procédant à une décantation, pour en récupérer un liquide pyrolytique organique.

Ce liquide pyrolytique (après condensation) peut être conservé en vue d'une utilisation ultérieure comme combustible. En particulier, il peut être
20 avantageusement employé sur site pour initialiser le fonctionnement ultérieur des installations (notamment des fours) et/ou pour maintenir l'état stationnaire de fonctionnement de ces installations.

Concernant les solides pyrolytiques, qui contiennent des cendres, des matières minérales qui n'ont pas été détruites par la chaleur du four
25 (métaux ferreux et non ferreux, inertes, verre, céramiques...) et une quantité prépondérante de carbone, ils sont évacués hors de l'enceinte à travers la conduite d'évacuation de solides. Avantageusement et selon l'invention, ces solides pyrolytiques peuvent ultérieurement subir un ensemble de traitements classiques (refroidissement, lavage, déchloration, tri...) notamment en vue d'une valorisation
30 de certains de leur constituants. Il peut par exemple s'agir de recueillir les métaux résiduels.

Avantageusement et selon l'invention, avant la mise en marche des moyens de chauffage de l'enceinte du four, on vidange ladite enceinte de son contenu gazeux initial. A cet effet, avantageusement et selon l'invention, on déplace ledit contenu gazeux initial en injectant dans l'enceinte un gaz inerte, par exemple de l'azote. Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, on élimine l'air, et son oxygène, initialement contenu dans l'enceinte, de façon à instaurer rapidement après la mise en marche du four, un régime pyrolytique total, sans phénomène de combustion parasite comme fréquemment rencontré avec des fours de pyrolyse plus traditionnels.

Avantageusement et selon l'invention, on alimente en continu l'enceinte en matières solides carbonées à traiter. A cet effet, on utilise avantageusement des moyens de convoyage servant à recevoir et à acheminer des matières solides à travers le four. Ces moyens de convoyage, qui se déplacent le long d'un circuit fermé, permettent de transporter les matières solides, d'une zone au niveau de laquelle elles sont transférées sur des moyens mobiles formant réceptacles, jusqu'à une zone au niveau de laquelle, le contenu de ces moyens mobiles formant réceptacles se trouve déchargé.

Le parcours emprunté par ces moyens mobiles formant réceptacles, décrit avantageusement un circuit fermé passant, successivement et dans un sens unique, à travers le bain d'entrée, la conduite d'introduction, l'enceinte, la conduite d'évacuation de solides et le bain de sortie, avant de revenir au point de départ (c'est-à-dire dans la zone dans laquelle les matières solides carbonées sont transférées sur ces moyens mobiles formant réceptacles) en formant une boucle.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de convoyage utilisés consistent en un ensemble de wagonnets, ou chariots, montés sur des moyens de roulement et attelés les uns derrière les autres.

Avantageusement et selon l'invention, lesdits wagonnets présentent des alésages traversants ménagés au travers de leurs parois pour permettre l'évacuation des liquides.

Avantageusement et selon l'invention, on maintient l'enceinte du four à une température au moins de l'ordre de 250°C, notamment de l'ordre de 350-450°C.

Avantageusement et selon l'invention, on maintient à
5 l'intérieur de l'enceinte du four une pression typiquement comprise entre 0,90 et 0,98 atm.

Avantageusement et selon l'invention, la vapeur d'eau présente dans l'enceinte est surchauffée à une température au moins de l'ordre de 200°C.

Avantageusement et selon l'invention, préalablement au
10 traitement thermique dans l'enceinte du four, on réduit la taille des matières solides carbonées à traiter, notamment par broyage. Dans le cas d'un traitement de pneumatiques usagés, on procède avantageusement à un découpage desdits pneumatiques par leur section transversale.

Avantageusement et selon l'invention, pour maintenir le
15 régime stationnaire de fonctionnement du four, on utilise la fraction non condensable des gaz pyrolytiques à titre de carburant pour alimenter le four. Eventuellement, en complément, on peut utiliser au moins une partie de la fraction condensable pour maintenir le régime stationnaire de fonctionnement du four, notamment dans le cas où la production de carburant gazeux (fraction non
20 condensable) ne suffirait pas.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise 25 à 30 % en volume, de la fraction condensable formée pour alimenter le four en carburant et maintenir le régime stationnaire de fonctionnement de celui-ci.

Bien entendu, une certaine quantité de combustible exogène
25 au système est nécessaire pour initier la pyrolyse et atteindre le régime stationnaire de fonctionnement désiré. Avantageusement et selon l'invention, les liquides pyrolytiques organiques recueillis à l'occasion d'une précédente mise en œuvre d'un procédé conforme à l'invention, sont utilisés comme carburant pour accomplir au moins en partie cette initialisation. Le déroulement de la réaction produira par la
30 suite au moins une partie de l'énergie nécessaire à l'entretien de la réaction de pyrolyse, c'est-à-dire au fonctionnement du four.

L'invention s'étend également à une installation industrielle destinée au traitement de matières solides carbonées, notamment de pneumatiques, et ayant une conception particulière et spécifique à la mise en œuvre d'un procédé de traitement conforme à l'invention telle que précédemment décrite.

5 L'invention concerne ainsi également une installation de traitement de matières solides carbonées par décomposition thermique, comprenant un four ayant une enceinte adaptée pour maintenir un milieu réactionnel à une température adaptée pour entraîner une décomposition thermique de matières carbonées, et connectée à :

- 10 - une conduite d'amenée de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction de matières à traiter dans ledit four, et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte,
- une conduite d'évacuation de solides, présentant une extrémité proximale en
15 continuité avec ladite enceinte, et une extrémité distale correspondant à une sortie du four,
- une conduite de récupération de gaz disposée en partie haute de ladite
enceinte.

Selon l'invention, l'extrémité distale de la conduite
20 d'introduction et l'extrémité distale de la conduite d'évacuation de solides plongent à l'intérieur d'un bain de composition aqueuse.

Avantageusement et selon l'invention, les extrémités distales des conduites d'introduction et d'évacuation de solides sont immergées dans deux bains distincts de composition aqueuse, dits respectivement bain d'entrée et bain de
25 sortie.

Avantageusement, le four d'une installation conforme à l'invention est avantageusement du type four-tunnel qui comprend deux galeries formant lesdites conduites d'introduction et d'évacuation de solides. Les extrémités distales, par rapport à l'enceinte, des ces deux conduites sont ouvertes et plongent à
30 l'intérieur des bains d'entrée et de sortie, sous la surface de la composition aqueuse.

Avantageusement et selon l'invention, la configuration desdites galeries est adaptée pour permettre un chargement de matières solides à traiter dans l'enceinte selon une direction globalement ascendante, et un déchargement des solides pyrolytiques hors de l'enceinte selon une direction globalement descendante ; les extrémités distales de la galerie formant la conduite d'introduction et de la galerie formant la conduite d'évacuation de solides sont disposées à une hauteur inférieure à celle de leurs extrémités proximales.

Avantageusement et selon l'invention, il s'agit d'une installation de fonctionnement en continu, notamment pourvue de moyens de convoyage servant à recevoir et à acheminer les matières solides carbonées à traiter à travers le four.

Avantageusement, les moyens de convoyage pouvant être utilisés dans la conception d'une installation conforme à l'invention, permettent de déplacer des composés solides d'une zone au niveau de laquelle des matières solides carbonées à traiter sont transférées sur des moyens mobiles formant réceptacles, constitutifs desdits moyens de convoyage, jusqu'à une zone au niveau de laquelle le contenu desdits moyens mobiles formant réceptacles est déchargé. Selon l'invention, lesdits moyens mobiles formant réceptacles traversent successivement le bain d'entrée, la conduite d'introduction, l'enceinte du four, la conduite d'évacuation de solides, le bain de sortie. Avantageusement et selon l'invention, le parcours emprunté par lesdits moyens mobiles formant réceptacles décrit un circuit fermé traversant dans un sens unique le four de traitement, avant de revenir au point de départ (c'est-à-dire la zone dans laquelle les matières solides carbonées sont transférées sur ces moyens de convoyage), en formant ainsi une boucle.

Avantageusement et selon l'invention, ces moyens mobiles formant réceptacles qui composent lesdits moyens de convoyage consistent en des wagonnets, ou chariots, montés sur des moyens de roulement et attelés les uns derrière les autres. Avantageusement et selon l'invention, les wagonnets présentent des alésages traversants ménagés au travers de leurs parois pour permettre l'évacuation de liquides.

Avantageusement, une installation selon l'invention comprend également des moyens permettant de vidanger l'enceinte de son contenu gazeux initial. A cet effet, il s'agit notamment d'un dispositif permettant d'injecter dans l'enceinte un gaz inerte, par exemple de l'azote.

5 Avantageusement, dans une installation de traitement conforme à l'invention, une colonne de refroidissement est raccordée à la conduite de récupération de gaz du four. Elle permet de refroidir et de fractionner les gaz pyrolytiques en une fraction condensable et en une fraction non condensable.

 Avantageusement, une installation selon l'invention comprend
10 également un décanteur qui permet de séparer du liquide pyrolytique organique, l'eau contenue dans la fraction condensable.

 L'invention s'étend enfin à un four de conception bien particulière, telle que précédemment décrit, et adapté pour la mise en œuvre d'un procédé de traitement de matières solides carbonées, conforme à l'invention. En
15 l'occurrence, et selon les caractéristiques les plus générales, il s'agit d'un four, notamment du type four-tunnel, adapté pour maintenir dans une enceinte une température propice à la décomposition thermique de matières carbonées. Selon l'invention, ladite enceinte est connectée à :

- 20 - une conduite d'amenée de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction de matières à traiter dans ledit four, et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte,
- une conduite d'évacuation de solides présentant une extrémité proximale en continuité avec l'enceinte, et une extrémité distale
25 correspondant à une sortie du four,
- une conduite de récupération de gaz disposée en partie haute de ladite enceinte.

 Selon l'invention, ladite extrémité distale de la conduite d'introduction et ladite extrémité distale de la conduite d'évacuation de solides
30 plongent à l'intérieur d'un bain de composition aqueuse. En particulier, les extrémités distales des conduites d'introduction et d'évacuation de solides sont

avantageusement immergées dans deux bains distincts de composition aqueuse, dits respectivement bain d'entrée et bain de sortie.

L'invention concerne également un procédé de traitement de matières solides carbonées par décomposition thermique, ainsi qu'un four et une installation industriels de conception particulière et adaptée à la mise en œuvre dudit procédé selon l'invention, caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques ci-dessus et ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'un mode de réalisation particulier de l'invention, et qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique d'une installation permettant de mettre en œuvre un procédé de traitement de matières solides carbonées par décomposition thermique, conformément à l'invention,
- la figure 2 est une représentation schématique illustrant la structure d'un wagonnet constitutif de moyens de convoyage adaptés à la réalisation de l'invention.

Comme l'illustre la figure 1 et de façon similaire aux installations industrielles traditionnelles de traitement thermique de matières solides carbonées, une installation conforme à l'invention se compose notamment :

- d'un four 1, notamment de pyrolyse, adapté pour maintenir, dans son enceinte 2, une température propice à la décomposition thermique des matières carbonées expédiées dans ladite enceinte 2,
- une colonne (ou tour) de refroidissement 8 permettant de condenser les gaz pyrolytiques et d'obtenir, à partir de ces gaz pyrolytiques, une fraction condensable et une fraction non condensable,
- une cuve 9 permettant un stockage temporaire de la fraction condensable, éventuellement cette cuve 9 peut également correspondre à une cuve de décantation qui permet d'éliminer l'eau présente dans la fraction condensable, et de récupérer un liquide pyrolytique idéalement anhydre,
- une cuve 10 permettant le stockage transitoire/temporaire de la fraction non condensable extraite à partir des gaz pyrolytiques,

- un dispositif de pompage 11 permettant d'initier et, éventuellement, d'entretenir un effet d'aspiration suffisant pour imprimer aux gaz pyrolytiques, qui se forment dans l'enceinte 2, un mouvement en direction de la colonne de refroidissement 8, et pour diriger la fraction non condensable en provenance de la colonne de refroidissement 8 vers la cuve 10 ; le dispositif de pompage 11 peut permettre également de créer un vide plus ou moins poussé dans l'enceinte,

- des moyens de convoyage décrivant un circuit fermé et assurant le transport de matières solides, d'une zone au niveau de laquelle les matières solides carbonées à traiter sont transférées, par des moyens de distribution/dosage 13, sur des moyens mobiles formant réceptacles (en l'occurrence des wagonnets 12), vers une zone 14 de déchargement des solides pyrolytiques.

De façon également similaire à des fours traditionnels dans cette industrie particulière, le four 1 comprend une enceinte 2 en communication avec une conduite d'introduction 3 à travers laquelle les matières solides carbonées sont chargées dans le four 1, et d'une conduite d'évacuation des solides 4 à travers laquelle les solides pyrolytiques formés ressortent du four 1. De façon également similaire aux fours traditionnels, le four 1 présente aussi une conduite de récupération des gaz 5 en connexion avec une partie haute de l'enceinte 2, permettant de recueillir et d'évacuer les gaz et tout autre composé volatil de densité suffisamment faible.

Tel qu'illustré par la figure 1, le four 1 présente une double enveloppe définissant un espace interstitiel 15, venant entourer l'enceinte 2, et à l'intérieur duquel circule un courant de chaleur dégagé par la combustion d'un carburant, notamment gazeux. Le dioxyde de carbone généré par cette combustion est évacué par une cheminée 16.

Concernant les moyens de convoyage, il s'agit de wagonnets 12, ou chariots, montés sur des moyens de roulement 18 et attelés les uns derrières les autres. L'attelage de l'ensemble de ces wagonnets 12 forme un circuit fermé qui traverse successivement la zone de chargement des matières solides carbonées, le bain d'entrée 1, le four 1 (en passant successivement dans la conduite d'introduction

3, dans l'enceinte 2, dans la conduite d'évacuation de solides 4), dans le bain de sortie 7, dans la zone 14 de déchargement des solides pyrolytiques, avant de revenir à la zone de chargement en empruntant une galerie souterraine.

Les wagonnets 12 sont entraînés en mouvement, le long de ce circuit fermé, par la rotation synchronisée des rouleaux d'entraînement 17a et 17b. La figure 2 illustre de manière plus détaillée un wagonnet 12 localisé dans l'enceinte 2 d'un four 1.

La particularité d'une installation conforme à l'invention repose sur les moyens mis en œuvre pour réduire les rejets de polluants habituellement constatés au niveau des ouvertures destinées aux chargements et/ou déchargements des fours traditionnels, ainsi que pour réduire la perte de chaleur qui se produit au niveau de ces mêmes ouvertures.

La particularité d'une installation conforme à l'invention réside ainsi essentiellement dans la présence des baigns 6 et 7 de composition aqueuse, singulièrement positionnés de façon à ce que les extrémités distales des conduites d'introduction 3 et d'évacuation de solides 4 du four 1 puissent plonger sous la surface de leur contenu liquide.

Les avantages apportés par la présence de ces baigns d'entrée 6 et de sortie 7 ne sont pas restreints à une amélioration du contrôle des rejets de polluants dans l'atmosphère, ni à une minimisation de la perte calorifique des fours de traitement thermique. Ces baigns 6 et 7 de composition aqueuse, et en particulier le bain d'entrée 6, contribuent également à améliorer le fonctionnement même des installations de traitement des matières solides carbonées par décomposition thermique.

Les avantages apportés par l'invention au fonctionnement de ce type d'installation seront mieux appréhendés avec la description ci-après qui se rapporte au processus de décomposition thermique de matières solides carbonées et au devenir des produits générés par cette réaction, dans le cadre d'une mise en œuvre d'un procédé de traitement conforme à l'invention et qui, en particulier, fait appel à une installation de conception particulière comme ci-précédemment détaillée.

Avant la mise en marche et l'augmentation de la température de l'enceinte 2 du four 1, l'air initialement présent dans l'enceinte 2 est chassé par injection d'un flux d'azote provenant d'une bouteille 20 de gaz comprimé.

Un vide plus ou moins poussé peut être instauré dans
5 l'enceinte 2 en faisant fonctionner le dispositif de pompage 11.

Les matières solides carbonées, éventuellement préalablement broyées pour en réduire la taille et ainsi accélérer la décomposition thermique, sont chargées sur les wagonnets 12, sur lesquels, elles vont plonger dans la composition aqueuse du bain d'entrée 6 pour en ressortir, à l'intérieur du four 1, sommairement
10 rincées/lavées et accumulant une certaine quantité d'eau.

Une fois dans l'enceinte 2 surchauffée du four 1, les matières solides carbonées subissent une décomposition thermique au contact d'une vapeur d'eau, portée à une température de l'ordre 200°C, présente dans cette enceinte 2 ; l'enceinte 2 est quant à elle chauffée à des températures de l'ordre de 350-500°C.

15 La présence d'eau sur les matières solides carbonées améliore la transmission de la chaleur, aussi bien en terme de vitesse qu'en terme d'homogénéité. Les matières solides carbonées à traiter sont amenées à la température de destruction (250-500°C) avec un effet favorable sur la cinétique de chauffage.

20 La vapeur d'eau présente dans l'enceinte 2 provient essentiellement de l'évaporation de l'eau chargée dans l'enceinte 2 par l'intermédiaire des matières solides carbonées. Elle provient également de l'évaporation de l'eau du bain d'entrée 6 sous l'effet de la chaleur non négligeable qui règne dans la conduite d'alimentation 3. La vapeur d'eau de l'enceinte 2 provient
25 également du bain de sortie 7, sous l'effet de la chaleur qui règne dans la conduite d'évacuation de solides 4, mais surtout sous l'effet des solides pyrolytiques brûlants plongeant dans cette composition aqueuse.

Non illustré par les figures annexées, on peut envisager un apport supplémentaire de vapeur d'eau, notamment portée à une température bien
30 précise, grâce à l'emploi d'une chaudière à vapeur.

Le four 1, tel que représenté sur la figure 1, comprend aussi un dispositif de ventilation 19 permettant une meilleure répartition de la chaleur et de la vapeur d'eau à travers l'enceinte 2. En particulier, le dispositif de ventilation 19 permet de déplacer la vapeur d'eau, présente au niveau de la conduite d'évacuation des solides 4, vers une partie plus centrale de l'enceinte 2.

Sous l'effet de la vapeur d'eau surchauffée, les matières solides carbonées se décomposent.

Les gaz pyrolytiques formés sont évacués hors de l'enceinte 2 à travers la conduite de récupération de gaz 5, puis transférés dans la colonne de refroidissement 8. La vapeur d'eau mêlée aux gaz pyrolytiques dégagés facilite la condensation de la fraction condensable et favorise ainsi la séparation entre les fractions condensable et non condensable.

Les solides pyrolytiques formés restent, quant à eux, sur les wagonnets 12 et poursuivent leur chemin à travers le four 1 avant d'en ressortir par la conduite d'évacuation de solides 4 et à travers le bain de sortie 7 qui refroidit cette matière solide résiduelle et piège les particules solides volatiles.

Les wagonnets 12 une fois sortis du four 1 et du bain de sortie 7 sont alors déchargés de leur contenu solide. Ces solides pyrolytiques pourront alors être soumis à divers traitements traditionnels.

Les gaz organiques produits par cette réaction sont dirigés vers le brûleur du four 1 pour être utilisés comme carburant permettant de maintenir le fonctionnement de l'installation de manière constante selon un régime stationnaire de fonctionnement bien défini.

A partir de matières solides carbonées, à forte teneur en caoutchouc, en particulier à partir de pneumatiques usagés, la décomposition thermique menée selon un procédé conforme à l'invention, en utilisant une installation adéquate avec un four 1 réglé pour porter l'enceinte à une température de l'ordre de 350-450°C, se caractérise par une productivité (en kg/heure) suivante :

- carbone solide : 900
- gaz organiques : 600
- métaux : 75

Les paramètres physiques des produits de réaction ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

Carbone solide	
densité	1780 kg/m ³
proportion volumique en cendres	5,2 %
proportion volumique en soufre	0,31 %
chaleur de combustion	8600 kcal/kg
fraction condensable (anhydre)	
densité à 20°C	920 kg/m ³
proportion volumique en cendres	néant
proportion volumique en soufre	0,83 %
température d'inflammation	51°C dans un creuset fermé 96°C dans un creuset ouvert
chaleur de combustion	9875 Kdj/kg

Tableau 1

REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de traitement thermique de matières solides carbonées, dans lequel :

- 5 - on utilise un four (1) ayant une enceinte (2) adaptée pour maintenir un milieu réactionnel à une température adaptée pour entraîner une décomposition thermique de matières carbonées, et connectée à :
 - 10 - une conduite d'amenée (3) de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction de matières à traiter dans ledit four (1), et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte (2),
 - une conduite d'évacuation de solides (4) présentant une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte (2), et une extrémité distale correspondant à une sortie du four (1),
 - 15 - une conduite de récupération de gaz (5) disposée en partie haute de ladite enceinte (2),
- au niveau de ladite enceinte (2) dudit four (1), où s'effectue une décomposition thermique des matières solides carbonées expédiées dans ladite enceinte (2) par la conduite d'introduction (3), on récupère des solides pyrolytiques et des gaz pyrolytiques formés en les évacuant, respectivement, par ladite conduite
- 20 d'évacuation de solides (4) et par ladite conduite de récupération de gaz (5), caractérisé en ce que dans ledit procédé, également :
 - on réalise un trempage des matières solides carbonées avant de les charger dans le four (1) et, pour minimiser le risque de perte de chaleur et de rejet de particules volatiles, relatifs à cette étape de chargement, on introduit lesdites
 - 25 matières solides carbonées à traiter dans ledit four (1) par ladite extrémité distale de la conduite d'introduction (3) qui se trouve immergée dans un bain de composition aqueuse, et
 - on décharge ledit four (1) en solides pyrolytiques et, pour minimiser les risques de perte de chaleur et de fuite de particules volatiles, relatifs à cette
 - 30 étape de déchargement, on évacue lesdits solides pyrolytiques par l'extrémité

distale de la conduite d'évacuation de solides (4) qui se trouve immergée dans un bain de composition aqueuse.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on charge le four (1) en matières solides carbonées à traiter et qu'on le décharge
5 en solides pyrolytiques selon un régime en continu.

3/ - Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise deux bains distincts de composition aqueuse, dits bain d'entrée (6) et bain de sortie (7), à l'intérieur desquels on immerge respectivement l'extrémité distale de la conduite d'introduction (3) et celle de la conduite d'évacuation de
10 solides (4).

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les gaz pyrolytiques formés sont évacués hors de l'enceinte (2) à travers la conduite de récupération de gaz (5) puis sont transférés vers une colonne de refroidissement (8), à l'intérieur de laquelle ces gaz pyrolytiques sont fractionnés
15 en une fraction condensable et en une fraction non condensable.

5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on élimine l'eau de la fraction condensable en procédant à une décantation, pour en récupérer un liquide pyrolytique organique.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,
20 caractérisé en ce que, avant de mettre en marche le chauffage de l'enceinte (2) du four (1) et d'y introduire les matières solides carbonées à traiter, on vidange ladite enceinte (2) de son contenu gazeux initial.

7/ - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on déplace ledit contenu gazeux initial en injectant dans l'enceinte (2) du four (1)
25 un gaz inerte.

8/ - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le gaz inerte utilisé est de l'azote.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise des moyens de convoyage servant à recevoir et à
30 acheminer les matières solides carbonées à traiter à travers le four (1).

10/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on maintient l'enceinte (2) du four (1) à une température au moins de l'ordre de 250°C.

11/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on maintient l'enceinte (2) du four (1) à une température de l'ordre de 350-450°C.

12/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on maintient l'enceinte (2) du four (1) à une pression typiquement comprise entre 0,90 et 0,98 atm.

13/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la vapeur d'eau présente dans l'enceinte (2) est surchauffée à une température au moins de l'ordre de 200°C.

14/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on réduit la taille des matières solides carbonées à traiter avant de les introduire dans l'enceinte (2) du four (1).

15/- Procédé selon l'une des revendications 3 à 14, caractérisé en ce que, pour maintenir un régime stationnaire de fonctionnement du four (1), on utilise la fraction non condensable des gaz pyrolytiques à titre de carburant pour alimenter le four 1.

16/- Installation pour le traitement de matières solides carbonées par décomposition thermique, comprenant un four (1) ayant une enceinte (2) adaptée pour maintenir un milieu réactionnel à une température adaptée pour entraîner une décomposition thermique de matières carbonées, et connectée à :

- une conduite d'amenée (3) de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction de matières à traiter dans ledit four (1), et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte (2),
- une conduite d'évacuation de solides (4), présentant une extrémité proximale en continuité avec l'enceinte, et une extrémité distale correspondant à une sortie du four (1),

- une conduite de récupération de gaz (5) disposée en partie haute de ladite enceinte (2),
- caractérisée en ce que l'extrémité distale de la conduite d'introduction (3) et l'extrémité distale de la conduite d'évacuation des solides (4) plongent à l'intérieur d'un bain de composition aqueuse.

17/- Installation selon la revendication 16, caractérisée en ce que les extrémités distales des conduites d'introduction (3) et d'évacuation de solides (4) sont immergées dans deux bains distincts de composition aqueuse, dits respectivement bain d'entrée (6) et bain de sortie (7).

- 18/- Installation selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit four est du type four-tunnel comprenant deux galeries (3, 4) formant lesdites conduites d'introduction et d'évacuation de solides, et dont les extrémités distales, par rapport à l'enceinte (2), sont ouvertes et plongent à l'intérieur des bains d'entrée (6) et de sortie (7).

- 19/- Installation selon la revendication 18, caractérisée en ce que la configuration desdites galeries (3, 4) est adaptée pour permettre un chargement des matières solides carbonées à traiter dans l'enceinte (2) selon une direction globalement ascendante, et un déchargement des solides pyrolytiques hors de l'enceinte (2) selon une direction globalement descendante ; les extrémités distales de la galerie (3) formant la conduite d'introduction et de la galerie (4) formant la conduite d'évacuation de solides sont disposées à une hauteur inférieure à celle de leurs extrémités proximales.

- 20/- Installation selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisée en ce qu'elle est pourvue de moyens de convoyage permettant de recevoir et d'acheminer les matières solides carbonées à traiter à travers le four (1).

- 21/- Installation selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce qu'elle est pourvue de moyens de convoyage permettant de déplacer des composés solides d'une zone au niveau de laquelle des matières solides carbonées à traiter sont transférées sur des moyens mobiles formant réceptacles, constitutifs desdits moyens de convoyage, jusqu'à une zone (14) au niveau de laquelle, le contenu desdits moyens mobiles formant réceptacles est déchargé ;

lesdits moyens mobiles formant réceptacles (12) traversent successivement le bain d'entrée (6), la conduite d'introduction (3), l'enceinte (2) du four (1), la conduite d'évacuation de solides (4), le bain de sortie (7).

22/ - Installation selon la revendication 21, caractérisée en ce que lesdits moyens mobiles formant réceptacles qui composent les moyens de convoyage consistent en des wagonnets (12) montés sur des moyens de roulement (18) et attelés les uns derrière les autres.

23/ - Installation selon la revendication 22, caractérisée en ce que lesdits wagonnets 12 présentent des alésages traversants sur leurs parois pour permettre l'évacuation de liquides.

24/ - Installation selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour vidanger l'enceinte de son contenu gazeux initial, par injection dans l'enceinte d'un gaz inerte.

25/ - Installation selon la revendication 24, caractérisée en ce que ledit gaz inerte est de l'azote.

26/ - Installation selon l'une des revendications 16 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend une colonne de refroidissement (8) permettant de refroidir et de fractionner les gaz pyrolytiques en provenance de la conduite d'accumulation de gaz (5) et une cuve de décantation (9) permettant de séparer du liquide pyrolytique organique, l'eau de la fraction condensable.

27/ - Four de traitement des matières solides carbonées par décomposition thermique, adapté pour maintenir dans une enceinte (2) une température propice à la décomposition thermique de déchets matières solides carbonées, ladite enceinte (2) étant connectée à :

- une conduite d'amenée (3) de matières solides à traiter, dite conduite d'introduction, présentant une extrémité distale correspondant à une ouverture permettant l'introduction des matières à traiter dans ledit four (1), et une extrémité proximale en continuité avec ladite enceinte (2),
- une conduite d'évacuation de solides (4) présentant une extrémité proximale en continuité avec l'enceinte, et une extrémité distale correspondant à une sortie du four (1),

- une conduite de récupération de gaz (5) disposée en partie haute de ladite enceinte (2),

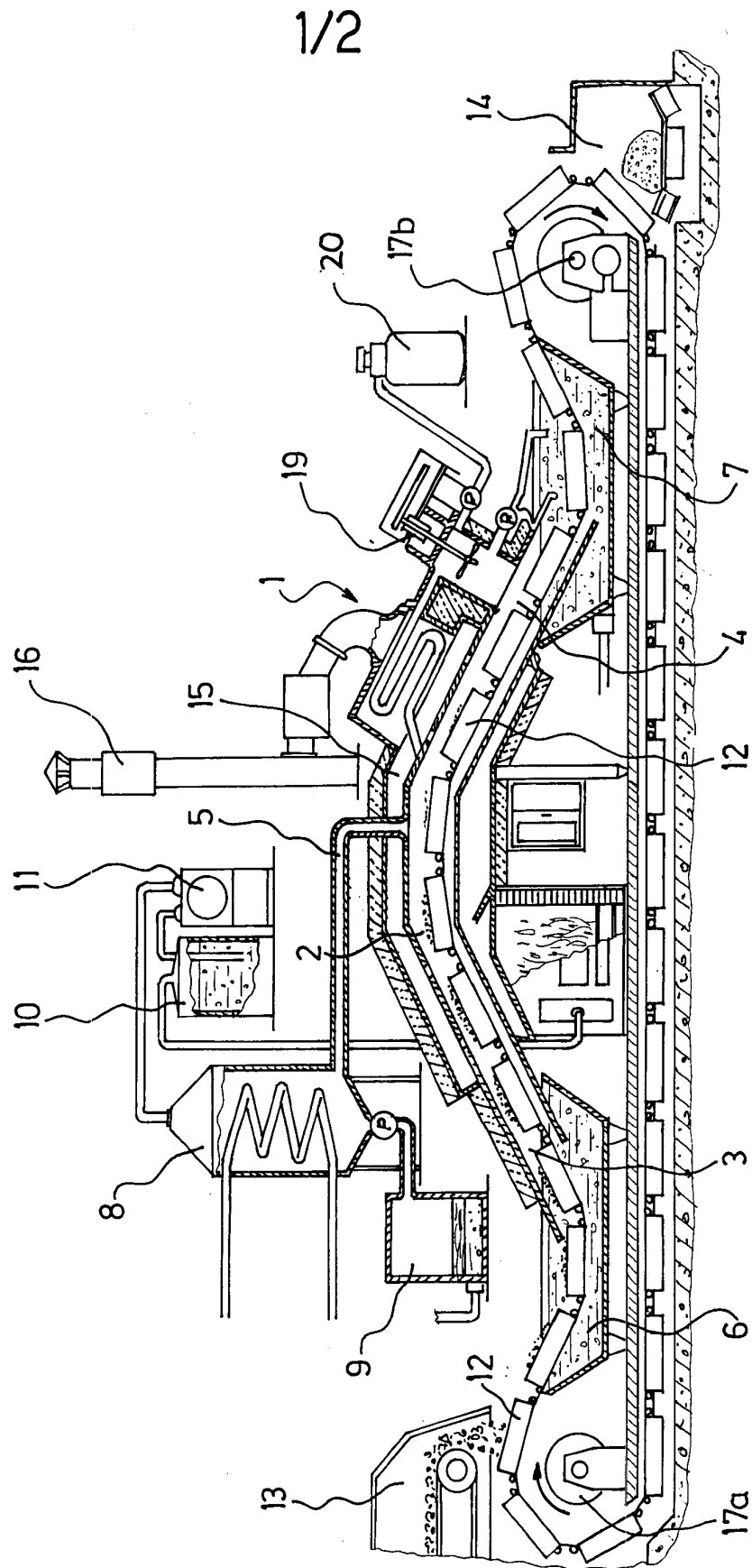
caractérisée en ce que l'extrémité distale de la conduite d'introduction (3) et l'extrémité distale de la conduite d'évacuation de solides (4) plongent à l'intérieur
5 d'un bain de composition aqueuse.

28/ - Four selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un four (1) du type four-tunnel comprenant deux galeries (3, 4) formant lesdites conduites d'introduction et d'évacuation de solides, et dont les extrémités distales, par rapport à l'enceinte (2), sont ouvertes et plongent à l'intérieur de deux
10 bains distincts, dits bain d'entrée (6) et bains de sortie (7).

29/ - Four selon l'une des revendications 27 ou 28, caractérisé en ce que la configuration desdites galeries (3, 4) est adaptée pour permettre un chargement des matières solides carbonées à traiter dans l'enceinte (2) selon une direction globalement ascendante, et un déchargement des solides
15 pyrolytiques hors de l'enceinte (2) selon une direction globalement descendante ; les extrémités distales de la galerie (3) formant la conduite d'introduction et de la galerie (4) formant la conduite d'évacuation de solides sont disposées à une hauteur inférieure à celle de leurs extrémités proximales.

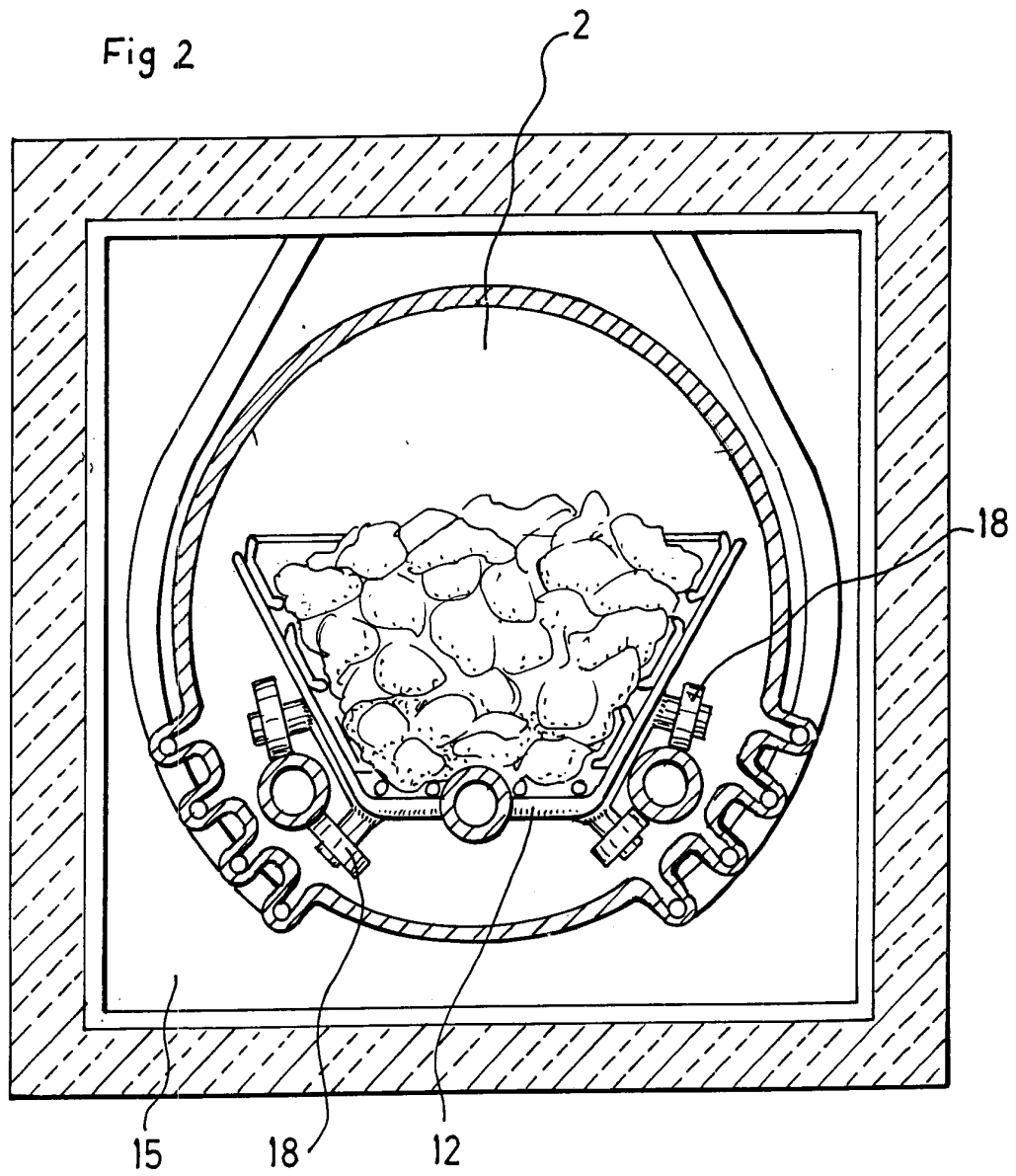
30/ - Four selon l'une des revendications 28 ou 29,
20 caractérisé en ce que des moyens de convoyage permettent le déplacement de composés solides à travers ledit four (1), en passant successivement dans le bain d'entrée (6), la conduite d'introduction (3), l'enceinte (2), la conduite d'évacuation de solides (4), le bain de sortie (7).

Fig. 1



2/2

Fig 2





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 657828
FR 0411715

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		
X	US 1 593 209 A (CULMER HARRY H) 20 juillet 1926 (1926-07-20) * le document en entier *	1-30	F27B9/39 C10B53/00 F27B9/26 F27B9/38
X	US 6 051 110 A (DELL'ORFANO ET AL) 18 avril 2000 (2000-04-18)	16,17, 20-23, 26,27,30	
A	* le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juin 2005		Zuurdeeg, B	
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 0411715 FA 657828

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 **07-06-2005**

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 1593209	A	20-07-1926	AUCUN

US 6051110	A	18-04-2000	AUCUN
