α ш (19)RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) No de publication :

2 831 532

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) No d'enregistrement national :

01 13892

(51) Int CI⁷: **C 01 B 3/32**, C 01 B 3/48 // H 01 M 8/00

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

- **22) Date de dépôt :** 26.10.01.
- Priorité :

- (71) Demandeur(s): ARMINES ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCESSUS INDUSTRIELS Association loi de 1901 - FR et RENAULT - FR.
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.05.03 Bulletin 03/18.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- 69 Références à d'autres documents nationaux apparentés:
- (72) Inventeur(s): GROUSSET DIDIER, MARTY PHILIPPE, FALEMPE MICHEL et BOUDJEMAA FABIEN.
- (73**)** Titulaire(s) :
- (74**) Mandataire(s)**: CABINET GRYNWALD.
- PROCEDE ET DISPOSITIF DE GENERATION D'HYDROGENE PAR CONVERSION A HAUTE TEMPERATURE AVEC DE LA VAPEUR D'EAU.

L'invention concerne un dispositif destine à la génération d'hydrogène par réaction sur de la vapeur d'eau d'un ou plusieurs combustibles.

Le dispositif comprend:

- un réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage

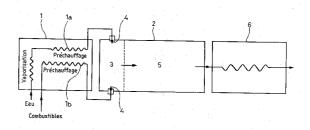
(1) des combustibles et de la vapeur d'eau, - un réacteur de conversion (2) des combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, des combustibles avec la vapeur d'eau.

Le réacteur de conversion (2) comporte une première zone (3) dans laquelle au moins une fraction des combustibles et de la vapeur d'eau est injectée (4) à grande vitesse.

On initie ainsi la réaction de conversion.

Le réacteur de conversion (2) comporte en outre une se-conde zone (5) dans laquelle lesdits combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment longtemps pour que les réactions atteignent l'équilibre thermodynamique.

Le dispositif comprend en outre un réacteur de refroidissement (6) des produits de la conversion.





PROCEDE ET DISPOSITIF DE GENERATION D'HYDROGENE PAR CONVERSION A HAUTE TEMPERATURE AVEC DE LA VAPEUR D'EAU

Préambule de la description

Domaine concerné, problème posé

Les technologies de piles à combustible connaissent actuellement de grands développements pour des applications futures diverses comme le véhicule électrique ou la cogénération de chaleur et d'électricité dans le tertiaire ou le résidentiel. La plupart des technologies de piles à combustible sont alimentées par de l'hydrogène. Cet hydrogène est produit soit de manière centralisée pour être distribué aux revendeurs et utilisateurs locaux, soit localement, par reformage d'un hydrocarbure, juste en amont de la pile à combustible, et pour une utilisation immédiate par celle-ci.

10

15

20

Il y a donc un besoin émergent pour des technologies de production locale d'hydrogène, de petite taille et à faible temps de réponse.

De plus, pour des applications locales et décentralisées, il y a un besoin de production d'hydrogène à partir de carburants usuels : essence, diesel ou de combustibles disponibles localement : butane, propane commercial et gaz naturel. Or les technologies de génération d'hydrogène ou reformage catalytique sont le plus souvent adaptées à un seul combustible spécifique. Changer de combustible, par exemple passer du gaz naturel à l'essence ou de l'essence au diesel, demande de nouveaux développements technologiques longs et coûteux.

Art antérieur

Le reformage est une technologie en soi connue pour produire de l'hydrogène. Le reformage d'un combustible consiste à le convertir en un mélange d'hydrogène et monoxyde de carbone, en le faisant réagir avec de la vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur, à température relativement peu élevée. L'équation chimique du reformage est la suivante :

10

15

20

25

CnHmOp + (n -p) H2O ---> nCO + (m/2 +n-p) H2

Cette réaction permet de produire de l'hydrogène, à des fins énergétiques (combustion dans un moteur à gaz ou une pile à combustible) ou chimiques (hydrogénation des coupes pétrolières en raffinerie par exemple).

Le reformage est utilisé de manière courante en pétrochimie où la production d'hydrogène à partir de gaz naturel est courante. Il nécessite un catalyseur à base de Nickel, adapté aux molécules à reformer (méthane et hydrocarbures légers). Le reformage est effectué à une température de 850 à 950°C, sous des pressions de 15 à 25 bar et des rapports H2O/C compris entre 2 et 4 (IFPTM). Les réactions chimiques, endothermiques, sont réalisées dans de grands fours (KTITM, TOPSOETM) où des faisceaux de tubes parallèles, garnis de catalyseurs, et chauffés extérieurement (principalement par rayonnement), sont parcourus par le mélange à reformer.

Pour d'autres hydrocarbures, les conditions et les catalyseurs sont différents. Pour des hydrocarbures plus lourds que le méthane, les températures sont plus faibles (inférieures à 850°C). Par exemple, le méthanol est reformé à des températures de 250°C. Le catalyseur employé est à base de 35 Cu/Zn/Al. Les hydrocarbures contenant du soufre nécessitent une

désulfuration préalable car le catalyseur serait empoisonné par le soufre.

La technique connue du reformage implique l'utilisation de catalyseurs adaptés au combustible.

Une alternative au reformage à la vapeur d'eau pour la production d'hydrogène met en oeuvre une oxydation partielle du combustible, selon l'équation chimique :

CnHmOp + (n - p) /2 O2 ---> nCO + m/2 H2

Cette réaction est exothermique. Elle produit moins d'hydrogène que le reformage. De plus elle a tendance à produire du carbone solide qui peut encrasser et colmater les tubes et échangeurs. Par exemple, pour le gazole, cette réaction est conduite entre 950 et 1200°C (brûleurs TexacoTM -ShellTM). Cette technique a été décrite par la société HBTTM.

La combinaison du reformage et de l'oxydation partielle (avec injection d'eau et d'air) permet de produire une réaction globalement athermique. Cette opération est connue sous le nom de reformage autotherme. Il est également connu, dans le cas des hydrocarbures lourds de réaliser une opération de préreformage, vers 500°C, en lit fixe, en présence d'un catalyseur composé d'un alcali sur une base de magnésie. Cette opération de pré-reformage conduit à la production de mélange CH4/H2/CO/CO2. On procède ensuite à une opération de reformage classique, dans les mêmes conditions que pour les hydrocarbures légers.

25

30

35

5

10

15

20

Solution

Procédé

L'invention concerne un procédé de génération d'hydrogène en faisant réagir en phase homogène avec de la vapeur d'eau un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gazole et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des esters méthyliques de colza, des alcools. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- une étape de vaporisation de l'eau et de préchauffage des combustibles et de la vapeur d'eau,
- une étape de conversion des combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, des combustibles avec la vapeur d'eau.

Il résulte de la combinaison des traits techniques températures élevées de réaction, la cinétique réactionnelle est suffisamment rapide pour éviter l'utilisation de catalyseur. Il résulte également de la combinaison des traits techniques qu'aux températures élevées de réaction, les polyaromatiques contenus dans les combustibles sont éliminés ou que la formation de poly-aromatiques, en tant qu'intermédiaires minoritaires de la réaction, n'est pas relevée. On évite ainsi la formation de suie ou de carbone solide. Il résulte en outre de la combinaison des traits techniques que, en l'absence de catalyseur spécifique, la conversion peut être réalisée dans le même réacteur de conversion avec une grande variété combustibles.

10

15

20

30

Le procédé comprend en outre une étape de refroidissement des produits de la conversion.

De préférence, selon l'invention le procédé comprend en outre :

- l'étape de récupérer l'énergie thermique de 25 refroidissement des produits de la conversion pour préchauffer les combustibles et pour vaporiser de l'eau.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre l'étape de chauffer les combustibles et la vapeur d'eau à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction des combustibles. De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation, l'oxydation exothermique des combustibles est réalisée avec de l'air préchauffé.

De préférence, selon l'invention, le procédé comprend 35 en outre l'étape de mélanger, préalablement et/ou pendant le préchauffage, au moins une fraction des combustibles et au moins une fraction de l'eau nécessaire à la conversion. Il en résulte que l'on évite ainsi la cokéfaction des combustibles lors de la montée en température. Il en résulte également que l'on peut ainsi démarrer la conversion pendant l'étape de préchauffage.

De préférence, selon l'invention, le procédé est tel que la réaction endothermique de conversion est réalisée dans une gamme de température comprise entre 1600K et 2400K.

De préférence, selon l'invention, le procédé est tel 10 que la durée de l'étape de conversion est comprise entre 1ms et 1s.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le procédé est tel qu'à la température de réaction choisie et au terme de l'étape de conversion, le mélange des réactifs contient encore des hydrocarbures légers. Dans ce cas, le procédé comprend en outre une étape complémentaire de conversion des hydrocarbures légers en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Cette conversion est réalisée par réaction endothermique des hydrocarbures légers avec de la vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur spécifique.

15

20

25

30

Selon une variante de réalisation préférentielle de l'invention, le procédé de génération d'hydrogène met en oeuvre une réaction de conversion endothermique faisant réagir en phase homogène avec de la vapeur d'eau un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gazole et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- l'étape de vaporiser de l'eau et de préchauffer lesdits combustibles et de la vapeur d'eau,
- l'étape de mélanger, pendant le préchauffage, au moins une fraction desdits combustibles et au moins une fraction de l'eau et de démarrer ladite réaction de conversion.

On évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température.

Dans le cas de cette variante de réalisation, le procédé selon l'invention comprend en outre :

- l'étape de chauffer lesdits combustibles et la vapeur d'eau à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction desdits combustibles,
- l'étape de convertir lesdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau.

Il résulte de cette combinaison de traits techniques qu'aux températures élevées de réaction, la cinétique réactionnelle est suffisamment rapide pour éviter l'utilisation de
catalyseur. Il résulte également de cette combinaison de traits
techniques qu'aux températures élevées de réaction, les polyaromatiques desdits combustibles ou les produits intermédiaires
de la conversion sont éliminés. On évite ainsi la formation de
suie ou de carbone solide. Grâce à l'invention, en l'absence de
catalyseur spécifique, la conversion peut être réalisée avec une
grande variété de combustibles.

Dans le cas de cette variante de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de refroidissement des produits de la conversion.

25

30

5

10

15

20

Dispositif

L'invention concerne également un dispositif destiné à la génération d'hydrogène par réaction sur de la vapeur d'eau d'un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gazole et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des esters méthyliques de colza, des alcools. Le dispositif comprend :

- un réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage des combustibles et de la vapeur d'eau,
- un premier réacteur de conversion des combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, des combustibles avec la vapeur d'eau.

Le premier réacteur de conversion comporte une première zone dans laquelle au moins une fraction des combustibles et de la vapeur d'eau est injectée à grande vitesse.

10

15

20

30

35

Il résulte de cette combinaison de traits techniques que l'on met ainsi rapidement en contact et de manière homogène les combustibles et la vapeur d'eau. Il résulte également de cette combinaison de traits techniques que l'on initie ainsi la réaction de conversion.

Le premier réacteur de conversion comporte en outre une seconde zone dans laquelle les combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment longtemps pour que les réactions atteignent l'équilibre thermodynamique. Le dispositif comprend en outre un réacteur de refroidissement des produits de la conversion.

De préférence, selon l'invention, le dispositif comprend en outre :

- un circuit de récupération de l'énergie thermique de 25 refroidissement des produits de la conversion, et
 - un circuit de réchauffage, connecté au circuit de récupération, pour vaporiser de l'eau et pour préchauffer les combustibles et la vapeur d'eau ainsi produite, dans le réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le dispositif comprend en outre des moyens de chauffage pour chauffer les combustibles et la vapeur d'eau à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction des combustibles dans le premier réacteur de conversion. De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation,

l'oxydation exothermique des combustibles est réalisée en injectant de l'air préchauffé dans le premier réacteur de conversion.

De préférence, selon l'invention, le dispositif comprend en outre un mélangeur mélangeant, préalablement et/ou pendant le préchauffage, les combustibles et une fraction de l'eau nécessaire à la conversion. Il en résulte que l'on évite ainsi la cokéfaction des combustibles lors de la montée en température. Il en résulte que la conversion démarre pendant l'étape de préchauffage.

De préférence, selon l'invention, le dispositif est tel que la seconde zone du premier réacteur de conversion comporte une surface externe importante permettant des échanges de chaleur avec l'extérieur, notamment des apports de chaleur nécessaires à la réalisation de la réaction de conversion.

10

15

20

25

30

35

De préférence, selon l'invention, le dispositif est tel que le premier réacteur de conversion comporte des entrées permettant d'injecter de manière étagée les combustibles et/ou la vapeur d'eau dans la première zone du premier réacteur de conversion et dans la seconde zone du premier réacteur de conversion. Il résulte de cette combinaison de traits techniques qu'il est ainsi possible d'ajuster le profil des concentrations ou le profil de température à l'intérieur du réacteur.

De préférence, selon l'invention, le dispositif est tel que le temps de séjour du mélange des réactifs dans le premier réacteur de conversion est compris entre 1ms et 1s.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le dispositif est tel qu'à la température de réaction choisie et au terme de l'étape de conversion, le mélange des produits de la conversion contient encore des hydrocarbures légers. Dans le cas de cette variante de réalisation, le dispositif comprend en outre, un second réacteur de conversion inséré dans le réacteur de refroidissement. Le second réacteur de conversion réalise la conversion des hydrocarbures légers en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique,

en présence d'un catalyseur spécifique, des hydrocarbures légers avec de la vapeur d'eau.

Selon une variante de réalisation préférentielle, l'invention également un dispositif destiné à la génération d'hydrogène par réaction de conversion endothermique de vapeur d'eau sur un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gazole et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools. Dans le cas de cette variante réalisation, le dispositif comprend un réacteur de vaporisation de l'eau, de préchauffage desdits combustibles et de la vapeur d'eau et de pré-conversion. Ledit réacteur de vaporisation de de préchauffage et de pré-conversion comporte mélangeur mélangeant au moins une fraction desdits combustibles et une fraction de l'eau. On évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température.

15

20

25

30

Dans le cas de certaine de réalisation, le dispositif comprend en outre un premier réacteur de conversion desdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau. Le premier réacteur de conversion comporte une première zone dans laquelle:

- au moins une fraction desdits combustibles et de la vapeur d'eau est injectée à grande vitesse,
- ladite fraction desdits combustibles et la vapeur d'eau injectée est chauffée à température élevée en réalisant une oxydation exothermique, avec de l'air préchauffé, d'au moins une fraction desdits combustibles;

On met ainsi rapidement en contact et de manière homogène lesdits combustibles, la vapeur d'eau et l'air. L'oxydation s'effectue rapidement, porte le mélange à

température élevée et élimine les hydrocarbures poly aromatiques. On accélère ainsi ladite réaction de conversion.

Dans le cas de cette variante de réalisation, le premier réacteur de conversion comporte en outre une seconde zone dans laquelle lesdits combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment longtemps pour que les réactions de conversion atteignent l'équilibre thermodynamique.

5

10

15

20

25

35

Dans le cas de cette variante de réalisation, le dispositif comprend en outre un réacteur de refroidissement des produits de la conversion.

Description détaillée

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'une variante de réalisation de l'invention donnée à titre d'exemple indicatif et non limitatif, et des figures :

- figure 1 qui représente une première variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
- figure 2a et figure 2b qui représentent une deuxième variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
 - figure 3 qui représente une troisième variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
 - figure 4 qui représente une quatrième variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
- figure 5 qui représente une cinquième variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
 - figure 6 qui représente une sixième variante de réalisation du dispositif de génération d'hydrogène,
- figure 7 qui représente une septième variante de 30 réalisation du dispositif de génération d'hydrogène.

Les dispositifs représentés sur les figures 1 à 7 sont destinés à la génération d'hydrogène par réaction en phase homogène avec de la vapeur d'eau d'un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gazole et/ou au groupe des combustibles

disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des esters méthyliques de colza, des alcools, selon la réaction chimique générique :

CnHmOp + (n -p) H2O ---> nCO + (m/2 +n-p) H2

Cette réaction de conversion en monoxyde de carbone et hydrogène peut être suivie par la réaction équilibrée de conversion du gaz à l'eau :

nCO + n H2O ---> nCO2 + n H2.

5

15

20

25

30

A haute température, cet équilibre est déplacé vers la persistance de monoxyde de carbone.

La quantité d'eau nécessaire à la conversion totale de l'hydrocarbure en hydrogène et dioxyde de carbone est dans un rapport molaire eau / carbone calculable par la formule : $s_{\rm eau}$ = H20/C= 2 - p/n. L'eau est systématiquement fournie en excès par rapport à cette stoechiométrie. Le facteur d'eau fe, supérieur à 1 quantifie cet excès. Des facteurs d'eau de l'ordre de 1,5 à 2,5 sont utilisés. On désigne par facteur d'eau fe le rapport entre la quantité d'eau injectée et la quantité d'eau nécessaire.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 1, le dispositif comprend un réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage 1 des combustibles et de la vapeur d'eau. Le réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage 1 comporte un circuit 1a de vaporisation et de préchauffage de l'eau et un circuit 1b de préchauffage des combustibles.

Le dispositif comprend en outre un premier réacteur de conversion 2 des combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, des combustibles avec la vapeur d'eau.

Le dispositif comprend en outre un réacteur de refroidissement 6 des produits de la conversion.

La pression interne aux réacteurs est de 3 bar. Une augmentation de ce niveau de pression dans la plage 3 à 10 bar est envisageable ; la pression agit directement sur la masse volumique des gaz et donc réduit considérablement le volume des réacteurs. Toutefois l'augmentation du niveau de pression est relativement peu favorable aux réactions de conversion.

Le premier réacteur de conversion 2 comporte une première zone 3 dans laquelle au moins une fraction des combustibles et de la vapeur d'eau est injectée 4 à grande vitesse. Ainsi pour une pression de fonctionnement de 3 bar dans la zone 3 de diamètre 110 mm, un débit de propane de 1 g/s est injecté à une vitesse de 200 m/s par six orifices de 0,9 mm de diamètre tandis qu'un débit de vapeur d'eau de 3,67 g/s, correspondant à un facteur d'eau de 1.5, est injecté, à une vitesse de 25 m/s par six orifices de 8,2 mm de diamètre. Il est ainsi possible de mettre rapidement en contact et de manière homogène les combustibles et la vapeur d'eau. Il résulte également de cette combinaison de traits techniques que l'on initie ainsi la réaction de conversion.

Le premier réacteur de conversion 2 comporte en outre une seconde zone 5 dans laquelle les combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment longtemps pour que les réactions atteignent l'équilibre thermodynamique. Selon les combustibles et les rapports H2O/C et/ou O/C, la réaction endothermique de conversion est réalisée dans une gamme de température comprise entre 1600K et 2400K. Le temps de séjour du mélange des réactifs dans le premier réacteur de conversion 2 est alors compris entre 1ms et 1s. Ainsi, pour le propane, un temps de séjour de 1s à 1800K permet d'aboutir à un mélange qui ne contient plus que de 1'hydrogène, du monoxyde de carbone, un peu de dioxyde de carbone et de l'eau en excès.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 2a, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant à la figure 1. Dans le cas de cette variante de réalisation, le dispositif comprend en outre un circuit de

récupération 7 de l'énergie thermique de refroidissement des produits de la conversion. Le circuit de récupération 7 est connecté à un circuit de réchauffage 8. Ce circuit de réchauffage 8 permet de vaporiser de l'eau et de préchauffer les combustibles et la vapeur d'eau ainsi produite, dans le réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage 1.

L'idéal est de fournir, par le circuit de préchauffage 8 suffisamment d'énergie pour élever le combustible et l'eau aux températures de réaction souhaitées : 1600K ou plus.

On a représenté sur la figure 2b un autre manière de réaliser cette deuxième variante de réalisation. Les éléments 1, 6, 7 et 8 peuvent être conçus de manière à ne former qu'un seul système.

10

15

20

25

30

Atteindre un niveau de température de l'ordre de 1600 ou 1700K par un échange de chaleur à travers une paroi chaude implique des technologies adaptées. Une solution consiste à préchauffer les réactifs par échange externe iusqu'à température maximale admissible, fonction de la nature des parois (en matériau céramique ou en acier réfractaire Ni/Cr.) puis à amener le complément de la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de conversion par l'oxydation exothermique d'une partie du combustible.

C'est cette solution qui est mise en oeuvre dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 3. Sur la figure 3, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant aux figures 1 et 2. Dans le cas de cette variante de réalisation, les combustibles et la vapeur d'eau sont aussi chauffés à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction des combustibles dans le premier réacteur de conversion 2.

La réaction d'oxydation de l'hydrocarbure, exothermique, est la suivante : CnHmOp + (n + m/4 - p/2) O2 ---> nCO2 + m/2 H2O

La quantité d'oxygène nécessaire pour une oxydation 35 complète en dioxyde de carbone et en eau est dans un rapport

molaire : $s_{air} = O2/C = 1+m/4n-p/2n$. Toutefois, l'air toujours fourni en défaut par rapport à cette stoechiométrie. Le facteur d'air fa, inférieur à 1 quantifie ce défaut d'air. On désigne par facteur d'air fa, le rapport de la quantité d'air injectée et de la quantité d'air nécessaire à une oxydation complète. Des valeurs de fa de l'ordre de 0,2 à 0,4 sont utilisées dans le dispositif selon l'invention. La réaction d'oxydation étant rapide par rapport à la réaction conversion, toute quantité d'air introduite consommera une fraction fa du combustible et ne laissera disponible pour la conversion que la fraction 1-fa du combustible. En revanche, l'oxydation génère de l'eau et la quantité d'eau à injecter pour la conversion de la fraction 1-fa du combustible est alors plus faible : le rapport molaire stoechiométrique devient :

 s_{eau} = H20/C= (2 - p/n) * (1- fa) - fa * m/2.

10

15

20

25

30

35

A cet effet, l'oxydation exothermique des combustibles est réalisée en injectant de l'air préchauffé 9 dans le premier réacteur de conversion 2. Par exemple, 3,13 g/s d'air, correspondant à un facteur d'air de 0,2 pour 1 g/s de propane sont injectés à 50 m/s et 1400 K dans le réacteur 2 avec un effet de swirl (mise en rotation) par une fente annulaire de section 84 mm², entourant un orifice de 1,1 mm où on injecte une fraction égale à 20% du propane à 200 m/s. L'oxydation est quasi immédiate et la chaleur dégagée par la réaction exothermique permet d'élever la température du mélange des gaz injectés dans cette zone 3. Par exemple, lorsque propane, eau et air ont été pré-chauffés à 1400K avant d'être injectés dans cette zone 3, dans des proportions correspondant à fa=0,2 et fe=1,5, température après combustion et mélange atteint 1900K et les réactions de conversion endothermique peuvent alors rapidement démarrer. Elles progressent vers l'équilibre thermodynamique à 1700K tandis que les gaz parcourent la zone 5 en moins d'une seconde : le mélange ne comprend plus que CO, H2, un peu de CO2, l'eau en excès et l'azote de l'air injecté. Les hydrocarbures sont totalement consommés.

De plus, la montée rapide en température en zone 3 a un effet très bénéfique sur la qualité des produits : si le combustible a été partiellement craqué et a formé des hydrocarbures poly aromatiques (HPA) lors du préchauffage à haute température, alors ces HPA sont rapidement décomposés et oxydés à une température aussi élevée que 1900K.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 4, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant aux figures 1, 2 et 3. Dans le cas de cette variante de réalisation, le dispositif comprend en outre un mélangeur 10.

Dans le cas où le combustible serait gazeux ou a été pré-vaporisé, le mélangeur consiste en un ou plusieurs orifices injectant le combustible à grande vitesse dans la vapeur d'eau de manière à créer un mélange turbulent rapide entre les deux écoulements de gaz et de vapeur d'eau. Les orifices d'injection du combustible pourront être orientés orthogonalement au flux de vapeur d'eau pour accélérer le mélange. Dans le cas d'un combustible liquide, le mélangeur consiste en un ou plusieurs injecteurs qui pulvérisent le liquide en fines gouttelettes et à grande vitesse dans la vapeur d'eau. Les échanges de chaleur intenses entre la vapeur d'eau et les fines gouttelettes permettent une vaporisation du liquide et sa dispersion dans la vapeur d'eau. L'orientation des injecteurs pourra former un angle avec le flux gazeux à condition de ne pas faire impacter les gouttelettes sur les parois du mélangeur.

Ce mélangeur 10 permet de mélanger, préalablement au préchauffage, les combustibles ou une fraction des combustibles et l'eau, ou une fraction de l'eau nécessaire à la conversion. Cette opération de mélange peut être également réalisée pendant le préchauffage.

En mélangeant ainsi les combustibles avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, pour atteindre un rapport molaire H20/C supérieur à 2, on évite le cracking et la cokéfaction des combustibles lors de la montée en température. Il en résulte

également que l'on peut ainsi démarrer la conversion pendant l'étape de préchauffage. Ainsi, en pré-chauffant le mélange propane/vapeur d'eau à 1400K en 1 seconde le propane a quasiment disparu, à la sortie du réacteur de pré-chauffage 1. Le mélange contient également de grandes quantités de méthane et d'autres hydrocarbures légers et déjà 15% de l'hydrogène attendu en fin de conversion est formé. Le mélange peut aussi contenir des hydrocarbures polyaromatiques.

A titre d'exemple, précisons également que le préchauffage à 1400K d'un pré-mélange de 1g/s de propane et 2,61g/s de vapeur d'une part et de 3,13g/s d'air d'autre part peut être réalisé dans un échangeur à contre courant dont le fluide chaud a une température initiale de 1800K et présente un coefficient de déséquilibre de 0,95. L'échangeur, ayant un nombre d'unité thermique (NUT) égale à 5, a alors une efficacité de 0,85 et un volume de 14 litres. Il comporte, dans une section de 0,014m2 (200mm * 70mm), 184 tubes de diamètre 5 mm et de longueur 1000 mm. Le temps de transit dans cet échangeur est 1s.

10

15

20

25

30

Ce pré-mélange sortant du réacteur de préchauffage 1 à 1400K est injecté dans la zone 3 du premier réacteur de conversion 2 pour être mélangé avec l'air préchauffé, être chauffé par oxydation à une plus haute température : 1900K. Après cette phase d'oxydation, les réactions endothermiques de conversion peuvent se poursuivre. Les hautes températures ainsi générées, plus de 1900K, sont favorables à une conversion rapide et à la disparition de tous les hydrocarbures, y compris les hydrocarbures poly-aromatiques et donc à une non-formation de suie ou de carbone solide. Par cette technique, on réalise une succession d'étapes : pré-conversion endothermique (dans le réacteur de préchauffage), puis oxydation exothermique, puis conversion endothermique et on atteint facilement les niveaux de température souhaités pour une fin de conversion rapide, 1700K ou plus.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée 35 sur la figure 5, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant aux figures 1, 2, 3 et 4. Dans le cas de cette variante de réalisation, la seconde zone 5 du premier réacteur de conversion 2 comporte une surface externe 11 importante permettant des échanges de chaleur avec l'extérieur, notamment des apports de chaleur nécessaires à la réalisation de la réaction de conversion. Cette surface d'échange peut être créée soit par l'utilisation d'un grand rapport longueur/diamètre de cette seconde zone, soit par adjonction d'ailettes sur la paroi interne ou externe de cette zone du réacteur, soit en fractionnant cette zone du réacteur en plusieurs tubes traversés chacun par une partie du flux de gaz entrant dans cette zone, soit encore par combinaison de l'une de ces méthodes.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 6, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant aux figures 1, 2, 3, 4 et 5. Dans le cas de cette variante de réalisation, le premier réacteur de conversion 2 comporte des entrées 20 permettant d'injecter de manière étagée les combustibles et/ou la vapeur d'eau dans la première zone 3 du premier réacteur de conversion 2 et dans la seconde zone 5 du premier réacteur de conversion 2. Il est ainsi possible d'ajuster le profil des concentrations ou le profil de température à l'intérieur du réacteur.

On peut mettre en oeuvre un étagement de l'injection du combustible. Si la quantité d'eau préchauffée à haute température n'est pas suffisante pour assurer le bon rapport H2O/C dans le pré-mélange et éviter la cokéfaction, seule une première fraction du combustible est mélangée pour subir le préchauffage à haute température, tandis que le reste du combustible n'est préchauffé qu'à une température inférieure à 1000K, telle qu'il n'y a pas de risque de cracking. Ce reste est introduit dans le réacteur de conversion en deux autres fractions : une fraction est injectée en zone 3 pour générer un rapport air/combustible suffisamment élevé et une température de plus de 1900K, détruisant ainsi les éventuels HPA ou particules de suie formées lors du préchauffage. La dernière fraction de

combustible pourra être étalée en plusieurs injections au début de la zone 5, où les températures encore élevées conduiront à sa conversion rapide.

On peut proposer un étagement de l'injection de l'eau. Dans le cas où on ne disposerait pas de suffisamment d'énergie pour chauffer la totalité de l'eau à la température de préchauffage souhaitée, seule une fraction de l'eau subit ce préchauffage à haute température, tandis que le reste n'est préchauffé qu'à température modérée (800 à 1000K selon les possibilités) pour être injecté au bout de la zone 5 ou encore dans le réacteur de refroidissement 6, c'est à dire après la fin de conversion en CO et H2, dans les zones à plus basses températures, pour déplacer l'équilibre de la réaction du gaz à l'eau vers la production deH2.

10

15

20

25

30

35

Par contre, il n'est pas intéressant d'étager les injections d'air : celui-ci doit être injecté à un seul niveau à partir du moment où la température ne peut plus être élevée par échange externe, c'est à dire dans la zone 3 du premier réacteur de conversion 2.

Une configuration proche de l'idéal est la suivante, dans le cas d'un fonctionnement global à fa=0,2 et fe =1,5 : on préchauffe l'air à 1550K, on pré-mélange 50% du combustible et 70% de la vapeur d'eau et on les préchauffe à 1550K. On préchauffe le reliquat de vapeur d'eau et de combustible de manière séparée jusqu'à 1000K. On injecte dans la zone 3 du réacteur 2 tout l'air préchauffé à 1550K et 20% du combustible préchauffé à 1000K, ainsi que le pré-mélange pré-chauffé à 1550K. L'oxydation et la conversion mènent en 50ms à des températures de l'ordre de 2000K et à une disparition complète des HPA, hydrocarbures légers et méthane : seuls CO/H2/H2O/CO2 subsistent. On injecte ensuite progressivement, dans la zone 5 du réacteur 2, les 30% du combustible restant, préchauffés à 1000K. Leur conversion en CO et H2 se produit rapidement et la température chute vers 1680K en sortie de zone 5. On injecte le reliquat de vapeur d'eau pré-chauffé à 1000K progressivement

dans le réacteur de refroidissement 6 pour provoquer le déplacement de l'équilibre de la réaction de conversion du gaz à l'eau.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 7, on reconnaît la plupart des éléments décrits en se référant aux figures 1, 2, 3, 4 5 et 6. Dans le cas de cette variante de réalisation, à la température de réaction choisie et au terme de l'étape de conversion, le mélange des réactifs à la sortie du premier réacteur de conversion 2 contient encore des hydrocarbures légers. Le dispositif comprend en outre un second réacteur de conversion 12 inséré dans le refroidissement 6. Le second réacteur de conversion 12 réalise la conversion des hydrocarbures légers en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, en présence d'un catalyseur spécifique, des hydrocarbures légers avec de la vapeur d'eau.

10

15

20

25

30

35

Cette variante doit être utilisée lorsque conception du dispositif ne permet pas de dépasser températures de 1500 à 1600K dans la zone 5 du réacteur de conversion 2. Par exemple, un préchauffage à 1250K conduit, avec fe=1,5 et fa= 0,2, à une température de 1570K en sortie de la zone 5, un temps de séjour de 1s n'est alors pas suffisant pour atteindre l'équilibre de fin de conversion mais celle-ci a été initiée : les molécules complexes du combustible ont été cassées en hydrocarbures plus légers et le mélange de produits contient des produits tels que : H2, CH4, C2H2, C2H4, C2H6, CO, CO2, H2O... La présence de méthane et de C2H2/C2H4/C2H6 entraîne toutefois un déficit en hydrogène, respectivement, de 14% et 2%. Ce mélange peut être reformé dans un second réacteur de conversion équipé d'un catalyseur adapté aux hydrocarbures légers.

Soulignons enfin un autre avantage de la succession des étapes pré-conversion/oxydation/conversion à haute température mise en oeuvre dans la technique selon l'invention : elle offre la possibilité de raccourcir les temps de réponse du générateur d'hydrogène. En particulier le temps de montée en

température à partir d'un démarrage à froid peut être considérablement réduit : il suffit d'injecter plus d'air dans la zone 3 du réacteur de conversion 2 pour augmenter la puissance dégagée dans ce réacteur de conversion et échauffer ainsi l'ensemble du système. La production d'hydrogène démarre immédiatement et les températures nécessaires aux réactions de conversion sont rapidement atteintes sans avoir à attendre la disponibilité d'énergie dans les circuits de récupération 7 et 8. On obtient ainsi une grande flexibilité dans la conduite du reformeur.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de génération d'hydrogène en faisant réagir en phase homogène avec de la vapeur d'eau un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gasoil et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools ; ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape de vaporisation de l'eau et de 10 préchauffage desdits combustibles et de la vapeur d'eau,
 - une étape de conversion desdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau ;
- de sorte qu'aux températures élevées de réaction, la cinétique réactionnelle est suffisamment rapide pour éviter l'utilisation de catalyseur ;

de sorte qu'aux températures élevées de réaction, les poly-aromatiques desdits combustibles ou les produits intermédiaires de la conversion sont éliminés et l'on évite ainsi la formation de suie ou de carbone solide;

de sorte que, en l'absence de catalyseur spécifique, la conversion peut être réalisée avec une grande variété de combustibles;

ledit procédé comprenant en outre :

20

25

- une étape de refroidissement des produits de la conversion.
- ${\bf 2.}$ Procédé selon la revendication 1 ; ledit procédé comprenant en outre :
- l'étape de récupérer l'énergie thermique de refroidissement des produits de ladite conversion pour préchauffer lesdits combustibles et pour vaporiser de l'eau.
 - 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 ; ledit procédé comprenant en outre l'étape de chauffer

lesdits combustibles et la vapeur d'eau à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction desdits combustibles.

- 4. Procédé selon la revendication 3; ledit procédé étant tel que ladite oxydation exothermique desdits combustibles est réalisée avec de l'air préchauffé.
 - 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1à 4 ; ledit procédé comprenant en outre :
- l'étape de mélanger, préalablement et/ou pendant le 10 préchauffage, au moins une fraction desdits combustibles et au moins une fraction de l'eau nécessaire à ladite conversion;

de sorte que l'on évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température ;

de sorte que l'on peut ainsi démarrer la conversion 15 pendant l'étape de préchauffage.

- **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ; ledit procédé étant tel que ladite réaction endothermique de conversion est réalisée dans une gamme de température comprise entre 1600K et 2400K.
- 7. Procédé selon la revendication 6 ; ledit procédé étant tel que la durée de ladite étape de conversion est comprise entre 1ms et 1s.
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
 à 7; ledit procédé étant tel qu'à la température de réaction
 choisie, et au terme de l'étape de conversion, le mélange des réactifs contient encore des hydrocarbures légers;

ledit procédé comprenant en outre :

- une étape complémentaire de conversion desdits hydrocarbures légers en un mélange riche en hydrogène et en
 monoxyde de carbone par réaction, endothermique, en présence d'un catalyseur spécifique, desdits hydrocarbures légers avec la vapeur d'eau.
 - 9. Dispositif destiné à la génération d'hydrogène par réaction sur de la vapeur d'eau d'un ou plusieurs combustibles

appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gasoil et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools; ledit dispositif comprenant:

- un réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage (1) desdits combustibles et de la vapeur d'eau,
- un premier réacteur de conversion (2) desdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau;

10

25

ledit premier réacteur de conversion (2) comportant :

- une première zone (3) dans laquelle au moins une 15 fraction desdits combustibles et de la vapeur d'eau est injectée (4) à grande vitesse ;

de sorte que l'on met ainsi rapidement en contact et de manière homogène lesdits combustibles et la vapeur d'eau ;

de sorte que l'on initie ainsi ladite réaction de 20 conversion;

ledit premier réacteur de conversion (2) comportant en outre :

- une seconde zone (5) dans laquelle lesdits combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment long-temps pour que les réactions atteignent l'équilibre thermodynamique ;

ledit dispositif comprenant en outre :

- un réacteur de refroidissement (6) des produits de la conversion.
- 30 **10.** Dispositif selon la revendication 9; ledit dispositif comprenant en outre:
 - un circuit de récupération (7) de l'énergie thermique de refroidissement des produits de la conversion, et
- un circuit de réchauffage (8), connecté audit 35 circuit de récupération (7), pour vaporiser de l'eau et pour

préchauffer lesdits combustibles et la vapeur d'eau dans ledit réacteur de vaporisation de l'eau et de préchauffage (1).

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 ; lesdits combustibles et la vapeur d'eau étant chauffés à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction desdits combustibles dans ledit premier réacteur de conversion (2).

5

10

15

20

25

30

- 12. Dispositif selon la revendication 11 ; ladite oxydation exothermique desdits combustibles étant réalisée en injectant de l'air préchauffé (9) dans ledit premier réacteur de conversion (2).
- 13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 ; ledit dispositif comprenant en outre :
- un mélangeur (10) mélangeant, préalablement et/ou pendant le préchauffage, lesdits combustibles et une fraction de l'eau nécessaire à ladite conversion;

de sorte que l'on évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température ;

de sorte que l'on peut ainsi démarrer la conversion pendant l'étape de préchauffage.

- 14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 ; ledit dispositif étant tel que ladite seconde zone (5) dudit premier réacteur de conversion (2) comporte une surface externe (11) importante permettant des échanges de chaleur avec l'extérieur, notamment des apports de chaleur nécessaires à la réalisation de ladite réaction de conversion.
- 15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 14; ledit dispositif étant tel que ledit premier réacteur de conversion (2) comporte des entrées permettant d'injecter de manière étagée lesdits combustibles et/ou la vapeur d'eau dans ladite première zone (3) du premier réacteur de conversion (2) et dans ladite seconde zone (5) du premier réacteur de conversion (2);

de sorte qu'il est ainsi possible d'ajuster le profil des concentrations ou le profil de température à l'intérieur du réacteur.

- 16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 15 ; ledit dispositif étant tel que le temps de séjour du mélange des réactifs dans le premier réacteur de conversion (2) est compris entre lms et 1s.
- 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 16 ; ledit dispositif étant tel qu'à la température de réaction choisie, et au terme de l'étape de conversion, le mélange des produits de la conversion contient encore des hydrocarbures légers ;

ledit dispositif comprenant en outre :

10

15

20

25

30

- un second réacteur de conversion (12) inséré dans ledit réacteur de refroidissement (6);

ledit second réacteur de conversion (12) réalisant la conversion desdits hydrocarbures légers en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, en présence d'un catalyseur spécifique, desdits hydrocarbures légers avec de la vapeur d'eau.

- 18. Procédé de génération d'hydrogène en mettant en oeuvre une réaction de conversion endothermique faisant réagir en phase homogène avec de la vapeur d'eau un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gasoil et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools; ledit procédé comprenant les étapes suivantes:
- l'étape de vaporiser de l'eau et de préchauffer lesdits combustibles et de la vapeur d'eau,
- l'étape de mélanger, pendant le préchauffage, au moins une fraction desdits combustibles et au moins une fraction de l'eau et de démarrer ladite réaction de conversion ;

de sorte que l'on évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température ;

- l'étape de chauffer lesdits combustibles et la vapeur d'eau à température élevée en réalisant une oxydation exothermique d'une fraction desdits combustibles,

5

10

15

20

25

30

- l'étape de convertir lesdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau ;

de sorte qu'aux températures élevées de réaction, la cinétique réactionnelle est suffisamment rapide pour éviter l'utilisation de catalyseur;

de sorte qu'aux températures élevées de réaction, les poly-aromatiques desdits combustibles ou les produits intermédiaires de la conversion sont éliminés et l'on évite ainsi la formation de suie ou de carbone solide ;

de sorte que, en l'absence de catalyseur spécifique, la conversion peut être réalisée avec une grande variété de combustibles ;

ledit procédé comprenant en outre :

- une étape de refroidissement des produits de la conversion.
- 19. Dispositif destiné à la génération d'hydrogène par réaction de conversion endothermique de la vapeur d'eau sur un ou plusieurs combustibles appartenant au groupe des carburants usuels, notamment de l'essence, du gasoil et/ou au groupe des combustibles disponibles, notamment du butane, du propane commercial et/ou au groupe des gaz naturels et/ou au groupe des huiles végétales des ester méthylique de colza, des alcools;

ledit dispositif comprenant :

- un réacteur (1) de vaporisation de l'eau, de préchauffage desdits combustibles et de la vapeur d'eau et de pré-conversion;

ledit réacteur de vaporisation de l'eau, de 35 préchauffage et de pré-conversion comportant un mélangeur (10)

mélangeant au moins une fraction desdits combustibles et une fraction de l'eau ;

de sorte que l'on évite ainsi la cokéfaction desdits combustibles lors de la montée en température ;

ledit dispositif comprenant en outre :

5

10

15

25

30

- un premier réacteur de conversion (2) desdits combustibles en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone par réaction, endothermique, à haute température, sans catalyseur, desdits combustibles avec la vapeur d'eau;

ledit premier réacteur de conversion (2) comportant :

- une première zone (3) dans laquelle :
- au moins une fraction desdits combustibles et de la vapeur d'eau est injectée (4) à grande vitesse,
- ladite fraction desdits combustibles et la vapeur d'eau injectée est chauffée à température élevée en réalisant une oxydation exothermique, avec de l'air préchauffé, d'au moins une fraction desdits combustibles;

de sorte que l'on met ainsi rapidement en contact et de manière homogène lesdits combustibles, la vapeur d'eau et 20 l'air;

de sorte que l'oxydation s'effectue rapidement, porte le mélange à température élevée et élimine les hydrocarbures poly aromatiques

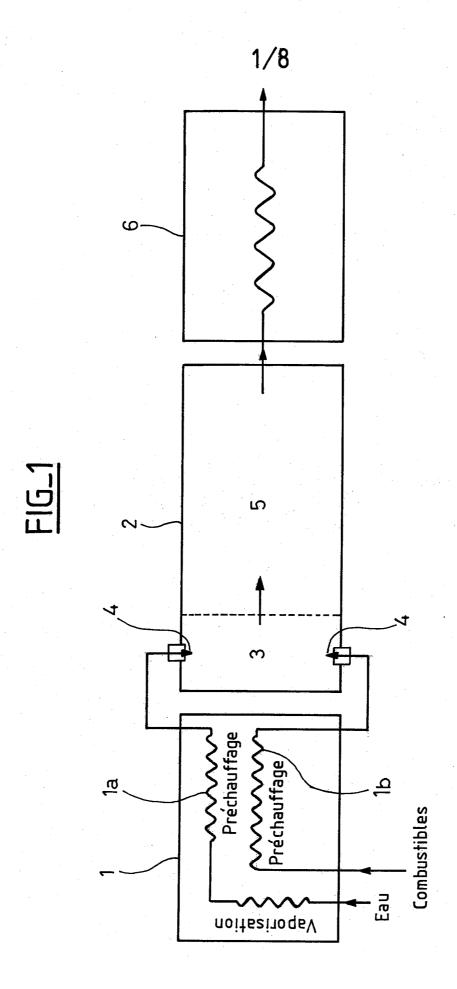
de sorte que l'on accélère ainsi ladite réaction de conversion;

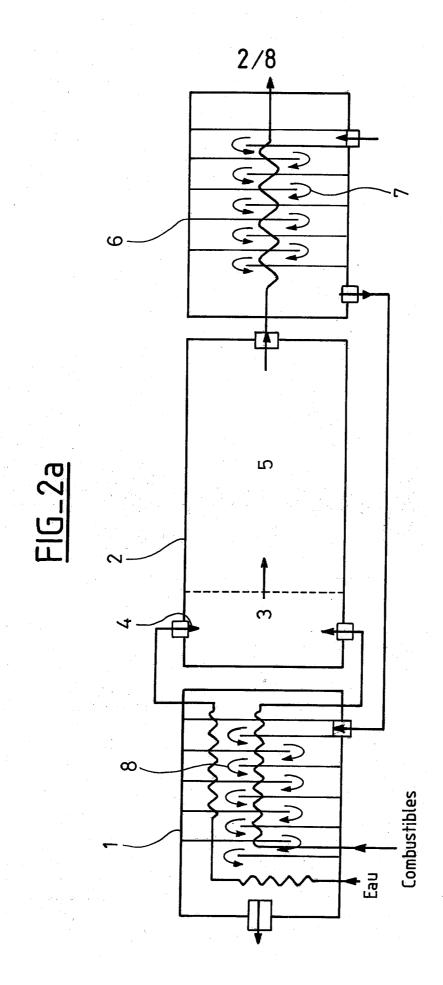
ledit premier réacteur de conversion (2) comportant en outre :

- une seconde zone (5) dans laquelle lesdits combustibles et la vapeur d'eau séjournent suffisamment longtemps pour que les réactions de conversion atteignent l'équilibre thermodynamique ;

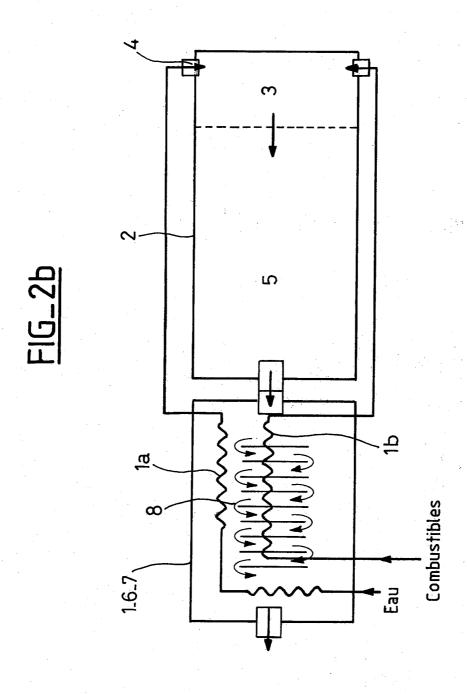
ledit dispositif comprenant en outre :

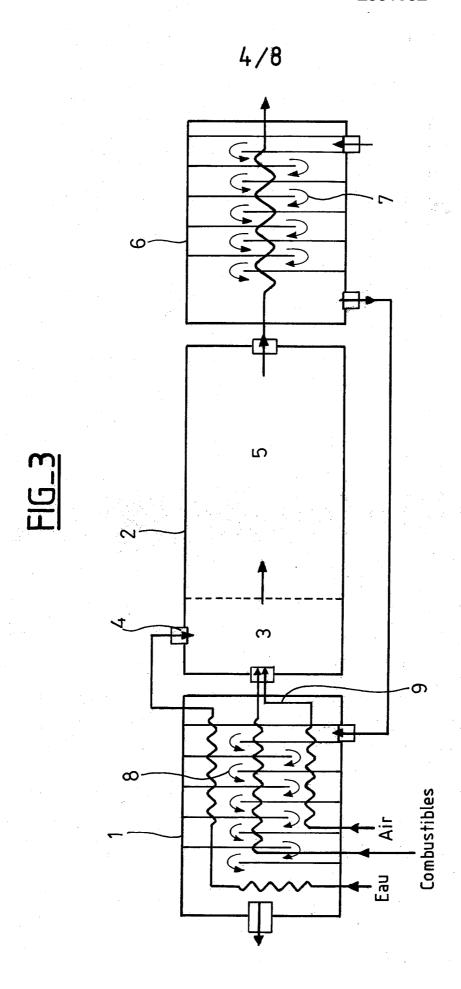
- un réacteur de refroidissement (6) des produits de la conversion.



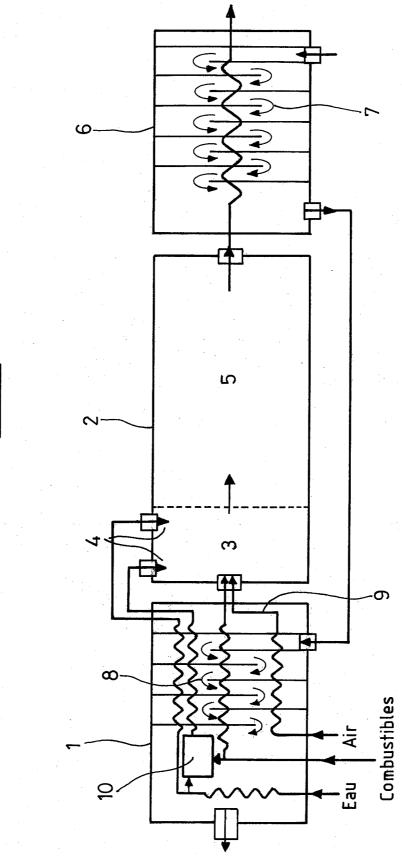


3/8

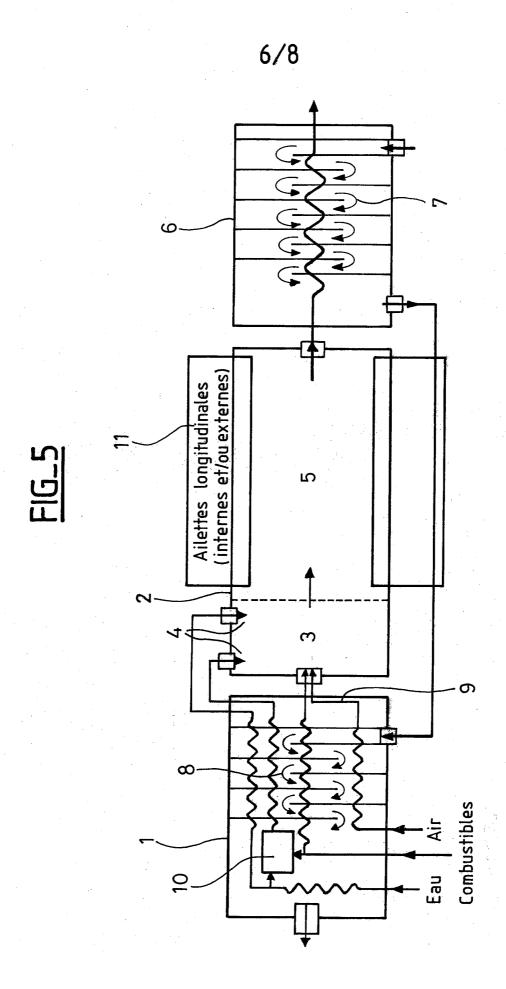




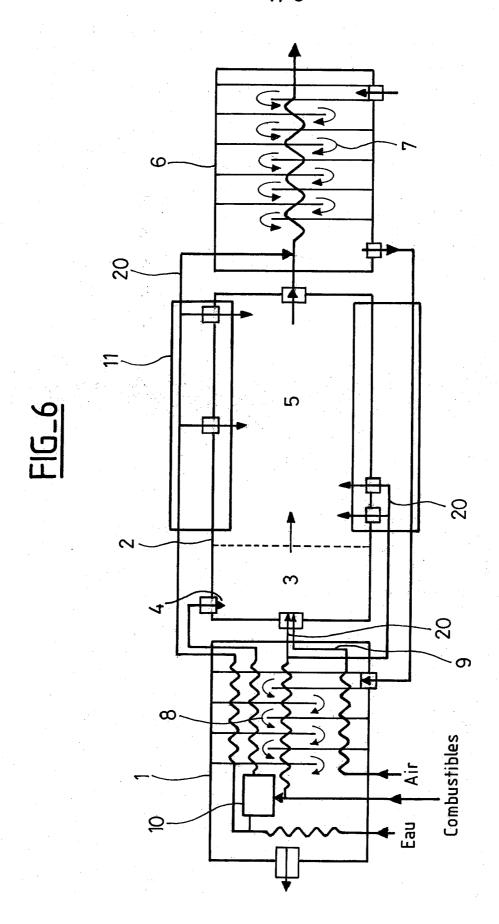


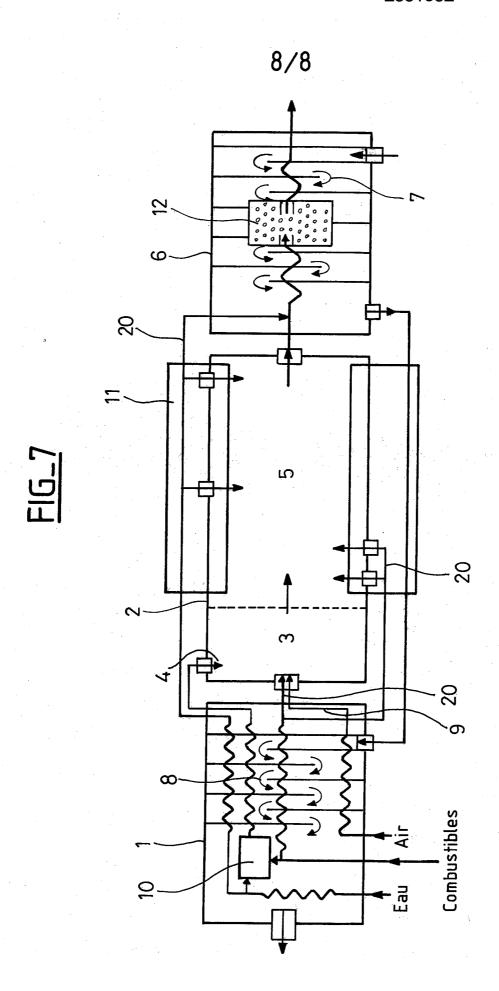


F1G_4











2831532

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 612785 FR 0113892

DOCL	IMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS	Revendication(s)	Classement attribué
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Concernee(s)	à l'invention par l'INPI
X	GB 2 187 751 A (SHELL INT RESEARCH) 16 septembre 1987 (1987-09-16) * le document en entier *	1-19	C01B3/32 C01B3/48
X	WO 01 21735 A (ELECTRIC POWER DEV CO; ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND (JP); JAPAN S) 29 mars 2001 (2001-03-29) * page 4, ligne 9 - page 7, ligne 21 * page 10, ligne 30 - page 13, ligne 16 * revendications; figures *	1–19	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198401 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1984-005105 XP002201389 & SU 1 002 229 A (FRIDLAND M I), 7 mars 1983 (1983-03-07) * abrégé *	1,9	
X	GB 2 172 011 A (SKF STEEL ENG AB) 10 septembre 1986 (1986-09-10) * revendications; figure *	1,9,10, 13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	US 3 945 805 A (COSTELLO NORMAN F ET AL) 23 mars 1976 (1976-03-23) * le document en entier *	9-12,14, 16	
	Ωate d'achèvement de la recherche	·	Evaminateur

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14

1

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

6 juin 2002

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

Van der Poel, W

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 0113892 FA 612785

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 d\(\mathbb{Q}6-06-2002\) 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
GB	2187751	Α	16-09-1987	AUCUN		
WO	0121735	Α	29-03-2001	AU	7316100 A	24-04-2001
				WO JP	0121735 A1 2001158885 A	29-03-2001 12-06-2001
SU	1002229	Α	07-03-1983	SU	1002229 A1	07-03-1983
GB	2172011	A	10-09-1986	 AU	5400886 A	04-09-1986
				CN	86101235 A	01-10-1986
				DE	3606108 A1	04-09-1986
				FR	2578237 A1	05-09-1986
				NL	8600429 A	01-10-1986
				NO	860746 A	02-09-1986
				SE	8501005 A	02-09-1986
US	3945805	Α	23-03-1976	AUCUN	 	