



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 29927 B1** (51) Cl. internationale : **B01J 8/02; B01F 5/06; C01B 3/38**
- (43) Date de publication : **03.11.2008**

-
- (21) N° Dépôt : **30895**
- (22) Date de Dépôt : **02.05.2008**
- (30) Données de Priorité : **21.10.2005 IT MI2005A002002**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2006/010049 18.10.2006**
- (71) Demandeur(s) : **ENI S.P.A, Piazzale E. Mattei, 1 I-00144 Roma (IT)**
- (72) Inventeur(s) : **BARTOLINI, Andrea ; BASINI, Luca ; GUARINONI, Alessandra ; BENNARDO, Antonio ; ONORATI, Nicola**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **DISPOSITIF DE MELANGE DE FLUIDE INSERE DANS OU COMBINE AVEC UN REACTEUR**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un dispositif permettant de mélanger deux fluides et qui est inséré dans ou combiné avec un réacteur, qui peut aussi être utilisé à des fins d'oxydation partielle catalytique et comprend essentiellement les deux zones suivantes: une première zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction, dans le sens axial, d'un premier fluide qui peut être gazeux dans les conditions de fonctionnement; une zone de distribution sous-jacente qui contient un faisceau de tuyaux, de préférence parallèles à l'axe à l'intérieur duquel le fluide est distribué uniformément; une deuxième zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction d'un deuxième fluide dans la zone de distribution contenant le faisceau de tuyaux de préférence parallèles et la distribution uniforme dudit fluide à l'extérieur desdits tuyaux; une zone de mélange, séparée de la zone de distribution par une plaque qui maintient les tuyaux parallèles, ladite plaque comportant des fentes ou des ouvertures permettant de décharger uniformément le deuxième fluide dans le sens axial dans la zone mélange, et lesdits tuyaux parallèles se déployant au-delà de la plaque dans la zone de mélange.

ABREGE

L'invention concerne un dispositif permettant de mélanger deux fluides et qui est inséré dans ou combiné avec un réacteur, qui peut aussi être utilisé à des fins d'oxydation partielle catalytique et comprend essentiellement les deux zones suivantes: une première zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction, dans le sens axial, d'un premier fluide qui peut être gazeux dans les conditions de fonctionnement; une zone de distribution sous-jacente qui contient un faisceau de tuyaux, de préférence parallèles à l'axe à l'intérieur duquel le fluide est distribué uniformément; une deuxième zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction d'un deuxième fluide dans la zone de distribution contenant le faisceau de tuyaux de préférence parallèles et la distribution uniforme dudit fluide à l'extérieur desdits tuyaux; une zone de mélange, séparée de la zone de distribution par une plaque qui maintient les tuyaux parallèles, ladite plaque comportant des fentes ou des ouvertures permettant de décharger uniformément le deuxième fluide dans le sens axial dans la zone mélange, et lesdits tuyaux parallèles se déployant au-delà de la plaque dans la zone de mélange.

WO 2007/045457

PCT/EP2006/010049

DISPOSITIF DE MELANGE DE FLUIDE
INSERE DANS OU COMBINE AVEC UN REACTEUR

5

La présente invention se rapporte à un dispositif permettant de mélanger deux fluides, de préférence un combustible hydrocarbure et un courant oxydant, tel que l'air, l'air enrichi ou l'oxygène, qui peut être utilisé, inséré dans ou combiné avec un réacteur, également dans des procédés d'oxydation catalytique partielle à court temps de contact.

L'oxydation catalytique partielle à court temps de contact (SCT-CPO) est un procédé utilisé pour la production de gaz de synthèse (syngas). Dans l'oxydation catalytique partielle à court temps de contact, des courants mélangés préalablement d'un combustible hydrocarbure, d'un oxydant (l'air, l'air enrichi ou l'oxygène) et sur option de la vapeur, sont chargés à des pressions allant de 1 à 80 ATM et à température peu élevée ($T < 400^{\circ}\text{C}$) sur une surface catalytique qui devient incandescente.

Les mélanges réactifs utilisés dans les procédés d'oxydation catalytique partielle à court temps de contact peuvent être inflammables. En vue d'éviter le déclenchement et la propagation de flammes, il est donc recommandable d'effectuer le mélange dans un volume limité, à des températures inférieures à la température de déclenchement des flammes et pendant des temps plus courts que les temps de retardement de flamme. Dans l'oxydation catalytique partielle, comme le gaz "froid" du courant préalablement

mélangé atteint un catalyseur qui est à une température élevée, il est également approprié pour les gaz réactifs d'avoir des vitesses linéaires élevées, afin de limiter les phénomènes de rétropropagation de la chaleur à partir de la surface catalytique vers le courant des réactifs gazeux. En outre, si les vitesses linéaires des gaz dépassent également la vitesse de propagation des flammes, ceci les éteint.

Les caractéristiques du système de mélange sont par conséquent cruciales dans ce type de procédé, comme, en général, dans tous les procédés dans lesquels il est nécessaire de mélanger un courant de combustible et un courant d'oxydant, en évitant les réactions des flammes.

Divers documents bibliographiques décrivent l'équipement pour mélanger des courants d'hydrocarbures et d'oxydants.

US 2005/0095186 revendique un appareil dans lequel le combustible et l'oxydant sont mélangés grâce au déplacement tangentiel du combustible. A notre avis, cette méthode n'empêche pas la génération locale des gradients de la concentration d'oxygène, qui sont potentiellement nuisibles étant donné qu'ils peuvent causer des réaction de flammes.

US 2004/0133057 décrit une méthode pour la production d'un mélangeur pouvant mélanger un courant d'oxydant et de combustible dans des conditions de sécurité, étant donné que le mélange est effectué dans un fluide maintenu sous mouvement turbulent et par conséquent seulement des micro-quantités de réactifs entrent en contact étroit, empêchant ainsi les réactions de flammes de

s'étendre à tout le mélange. A notre avis, non seulement cet appareil est difficile à produire et à faire fonctionner, mais il ne garantit pas non plus que les deux courants, à la sortie du mélangeur, aient été parfaitement mélangés.

5 US 2004/0067180 décrit un mélangeur consistant en micro-canaux dans lesquels l'oxydant et le combustible sont chargés séparément. Il est conseillable cependant pour son positionnement d'être à proximité de la zone catalytique, qui, à notre avis, peut poser de grands problèmes de rétropropagation de la chaleur, avec possibilité de déclenchement de réactions de flammes.

10 US 6,726,850 revendique un procédé CPO (oxydation catalytique partielle) dans lequel l'oxygène total est incrémentiellement fourni pendant plusieurs phases de réaction. Le brevet d'invention ne révèle rien pour ce qui concerne la géométrie de l'appareil d'injection, mais il indique des temps de contact court du mélange d'hydrocarbure/oxygène (moins de 10 msec dans la première phase et 1 msec dans les phases ultérieures).

20 US 5,883,138 revendique un appareil à partir duquel sont injectés les réactifs pressurisés et chauffés d'avance avec une force d'impulsion comparable par un mélangeur consistant en une série de canaux et trous qui sont ouverts vers la zone catalytique. Le brevet révèle que si le temps de séjour du mélange HC/O₂ est supérieur à 9 msec, les mélanges de méthane et d'oxygène peuvent amorcer des réactions non catalytiques non désirées dans la phase gazeuse. Les mêmes considérations faites pour US 2004/ 30 0067180 sont également valables pour le présent brevet.

US 6,863,867 revendique l'utilisation de groupes de mélangeurs diffusifs disposés afin d'introduire la charge aussi bien radialement que tangentiellement. Chaque mélangeur consiste en une série de conduites qui reçoivent la charge à partir d'une extrémité et la libèrent à l'extrémité opposée. Egalement dans ce cas le brevet d'invention ne révèle pas comment minimiser la formation des régions dans lesquelles le rapport oxygène/hydrocarbure se range dans les intervalles d'inflammabilité.

Un dispositif a été découvert maintenant, utilisant le principe de la sortie partialisée de l'un des deux courants d'alimentation, qui permet à surmonter les limites technologiques de l'art connu, satisfaisant les exigences ci-dessus mentionnées.

Le dispositif, objet de la présente invention, permettant de mélanger deux fluides, inséré dans, ou combiné avec un réacteur, comprend substantiellement les zones suivantes:

* une première zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction, dans le sens axial, d'un premier fluide qui peut être gazeux dans les conditions de fonctionnement;

* une zone de distribution sous-jacente qui contient un faisceau de tuyaux, de préférence parallèles à l'axe à l'intérieur duquel le fluide est distribué uniformément;

* une deuxième zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction d'un deuxième fluide dans la zone de distribution contenant le faisceau de tuyaux de préférence parallèles et la distribution uniforme dudit fluide à l'extérieur desdits tuyaux;

* une zone de mélange, séparée de la zone de distribution par une plaque qui maintient les tuyaux parallèles, ladite plaque comportant des fentes ou des ouvertures permettant de décharger uniformément le deuxième fluide dans le sens axial dans la zone de mélange, et lesdits tuyaux parallèles se déployant au-delà de la plaque dans la zone de mélange.

La portion finale des tuyaux parallèles est équipée de préférence de moyens convenables pour partialiser la sortie du fluide distribué axialement et/ou radialement et/ou transversalement dans la zone de mélange.

Les dits tuyaux parallèles, qui se déploient au-delà de la plaque, peuvent aussi avoir différentes longueurs.

Des éléments appropriés peuvent être disposés dans la zone de mélange, près de la plaque, en vue d'arrêter le retour de toutes flammes possibles.

Un élément poreux peut être placé dans la zone de mélange, directement sous la plaque, qui peut s'étendre au-delà des tuyaux.

Le dispositif, objet de l'invention, peut être situé à l'entrée du réacteur.

Le diamètre des tuyaux du fluide gazeux (oxydant) et des "fentes" est calculé de telle sorte que les vitesses linéaires des deux courants empêchent la recirculation des zones des courants eux-mêmes, qui, même si, d'une part, peuvent être utiles pour le mélange, d'autre part elles augmentent le temps de contact du gaz dans les zones de mélange, augmentant ainsi les chances des phénomènes de déclenchement et la propagation de la réaction des flammes.

La distance entre les éléments de blocage des retours de flammes possibles et les extrémités du faisceau

des tuyaux, est de nature à minimiser la formation de tourbillons qui pourraient générer la recirculation d'une portion de combustible à l'intérieur du courant oxydant, augmentant ainsi les chances de formation de flammes.

5 Le dispositif, objet de l'invention, peut être de préférence inséré à l'entrée du réacteur, ou combiné avec un réacteur: en particulier, le réacteur décrit dans la demande de brevet IT-MI96A000690 peut être utilisé.

10 Le dit dispositif peut également faire partie du réacteur lui-même et dans ce cas l'équipement incluant le dit dispositif est un autre objet de la présente invention.

15 L'appareil permettant d'effectuer l'oxydation catalytique partielle d'hydrocarbures est caractérisé en ce qu'il comprend le dispositif de mélange comme décrit ci-dessus, et en ce qu'il comprend également une zone de réaction (R), consistant en un lit catalytique, avec une section constante ou accrue le long de l'axe de l'appareil.

20 Un autre objet de la présente invention se rapporte au procédé d'oxydation catalytique de combustibles gazeux ou liquides, effectué par le moyen d'équipement ayant le dispositif décrit ci-dessus.

25 Ce procédé d'oxydation catalytique partielle de combustibles gazeux choisis parmi des composés d'hydrocarbures, de gaz naturel et/ou LPG, est effectué par le moyen d'un système catalytique approprié utilisant l'appareil décrit ci-dessus et par les phases suivantes:

- le prémélangeage et éventuellement le chauffage des réactifs consistant en les dits combustibles et en oxygène ou air ou air enrichi d'oxygène, à des

températures allant de 25 à 400°C, éventuellement en présence de vapeur et/ou CO₂;

- la mise en réaction des réactifs dans la zone catalytique, à des températures d'entrée allant de 5 à 500°C, à des taux de vitesse spatiale allant de 1.000 à 1.000.000 NI réactifs/L cat. x h, atteignant des températures allant de 450 à 1.500°C.

En particulier, le procédé selon l'invention peut être effectué pour obtenir du syngas ou des hydrocarbures non saturés (éthylène, styrène, etc..) à partir de combustibles liquides ou gazeux.

Les catalyseurs peuvent consister en supports d'oxyde sur lesquels sont déposés des métaux nobles, tels que Rh, Ru, Ir, Pt et/ou d'autres métaux de transition tels que Ni, Fe, Co. Les supports d'oxyde peuvent consister en éponges métalliques à différentes géométries, ou supports fibreux métalliques sur lesquels sont déposés les mêmes métaux.

Les catalyseurs peuvent consister en nitrures ou oxy-nitrures contenant des métaux nobles et autres métaux de transition tels que Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Fe, Co. Ces métaux peuvent être supportés sur les espèces du nitrure en tant qu'agrégats métalliques, mais ils peuvent également être insérés dans la formule chimique du nitrure ou de l'oxy-nitrure (Une description plus détaillée de ces catalyseurs peut être trouvée dans la demande de brevet IT-MI2002A000214).

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de la présente invention peuvent être sous n'importe quelle forme, de préférence sous la forme d'un lit fixe perméable

à un fluid, en particulier à un gaz. Le lit fixe peut avoir n'importe quelle forme, et de préférence un degré de vide allant de 0,4 à 0,95, mieux encore de 0,6 à 0,9.

5 Quelques modes de réalisation préférés de la présente invention sont fournis à l'aide des figures 1-5.

10 Le dispositif représenté dans la figure 1 est équipé de deux différentes entrées, pour le combustible et pour l'oxydant. Plus spécifiquement, le courant oxydant entre par le haut du mélangeur et il est distribué dans une série de tuyaux ayant un diamètre réduit. Le combustible entre par le côté (plusieurs entrées peuvent être également présents) et il est radialement distribué dans la chambre de mélange qui enveloppe les tuyaux dans lesquels circule l'oxygène, entrant finalement dans la chambre de mélange par le moyen de "fentes" qui se trouvent dans la plaque.

15 Les tuyaux de l'oxydant, c.-à-d. l'air, l'air enrichi ou de préférence l'oxygène, s'étendent en longueur au-delà de la plaque, de telle sorte que l'oxydant soit libéré dans une atmosphère "riche" en combustible (le contraire est potentiellement dangereux).

20 La portion finale des tuyaux de l'oxydant est équipée d'éléments de restriction convenables, tels que, par exemple, des alliages métalliques ou des céramiques frittées, ou une série d'ouvertures ayant des dimensions appropriées, afin d'effectuer la partialisation le long de l'axe d'entrée de l'alimentation. L'avantage de la dite entrée partialisée consiste en le fait que la formation des mélanges est réduite dans les intervalles d'inflammabilité. Les entrées de l'oxydant et du combustible représentées dans la figure 1 sont seulement illustratives et ne

devraient pas être interprétées comme étant une limitation de l'invention; d'autres entrées sont possibles, par exemple le combustible à partir du haut, étant donné une séparation de la phase oxydant/combustible à l'intérieur du mélangeur et le positionnement relatif des sorties (l'oxydant en aval par rapport au combustible).

Comme représenté dans la figure 2, le courant contenant l'oxygène, à la sortie à partir des conduites (1) associées, coule à travers des éléments (2) appropriés capables de partialiser la charge en une série de courants qui croisent la phase (3) hydrocarbonée suivant les deux trajectoires perpendiculaire et parallèle, ou leurs combinaisons de vecteurs. Le mélange rapide des courants empêche la formation locale de compositions à l'intérieur de la région d'inflammabilité.

Le croisement des deux courants facilite en outre le mélange rapide des phases.

Un schéma alternatif du mélangeur, représenté dans la figure 3, prévoit des tuyaux d'oxydant à différentes longueurs, afin de partialiser davantage la libération de l'oxygène, avec tous les avantages consécutifs.

La figure 4 inclut des éléments convenables, dans l'appareil de la figure 2, capables d'arrêter les retours possibles des flammes.

Dans une autre configuration représentée dans la figure 5, un élément (5) poreux est mis en place à la sortie du courant d'hydrocarbures; les sorties du courant d'oxydant sont également situées à l'intérieur de l'élément poreux, éventuellement à différentes hauteurs et différents avals de l'entrée du courant d'hydrocarbures.

WO 2007/045457

PCT/EP2006/010049

REVENDICATIONS

- 5 1. Un dispositif permettant de mélanger deux fluides, inséré dans ou combiné avec un réacteur, comprenant substantiellement les zones suivantes:
- 10 * une première zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction, dans le sens axial, d'un premier fluide qui peut être gazeux dans les conditions de fonctionnement;
 - * une zone de distribution sous-jacente qui contient un faisceau de tuyaux parallèles à l'axe à l'intérieur duquel le dit fluide est distribué uniformément;
 - 15 * une deuxième zone d'alimentation équipée de moyens permettant l'introduction d'un deuxième fluide dans la zone de distribution contenant le faisceau de tuyaux parallèles et la distribution uniforme dudit fluide à l'extérieur desdits tuyaux;
 - 20 * une zone de mélange, séparée de la zone de distribution par une plaque qui maintient les dits tuyaux parallèles,
la dite plaque comportant des fentes ou des ouvertures permettant de décharger uniformément le deuxième fluide
25 dans le sens axial dans la zone de mélange,
et les dits tuyaux parallèles se déployant au-delà de la dite plaque dans la zone de mélange.
2. Le dispositif selon la revendication 1, dans lequel la portion terminale des tuyaux est équipée de moyens pour

partialiser la sortie du fluide distribué axialement, radialement et/ou transversalement dans la zone de mélange.

3. Le dispositif selon la revendication 1, dans lequel les tuyaux qui se déploient au-delà de la plaque sont de différentes longueurs.

4. Le dispositif selon la revendication 1, dans lequel des éléments appropriés sont disposés dans la zone de mélange, près de la plaque pour arrêter tous retours de flammes possibles.

5. Le dispositif selon la revendication 1, dans lequel un élément poreux est mis en place dans la zone de mélange, directement derrière la plaque, qui s'étend au-delà des tuyaux eux-mêmes.

6. Un appareil pour effectuer les oxydations catalytiques partielles d'hydrocarbures, caractérisé en ce qu'il comprend le dispositif de mélange comme revendiqué dans au moins l'une des revendications 1 à 6 et en ce qu'il comprend également une zone de réaction (R), consistant en un lit catalytique, avec une section constante ou accrue le long de l'axe de l'appareil.

7. Un procédé d'oxydation catalytique partielle de combustibles gazeux, choisis parmi des composés d'hydrocarbures, de gaz naturel et/ou LPG, par le moyen d'un système catalytique approprié effectué avec l'équipement selon la revendication 6 et les phases suivantes:

- le prémélangeage et éventuellement le chauffage des réactifs consistant en les dits combustibles et en oxygène ou air ou air enrichi d'oxygène, à des températures allant de 25 à 400°C, éventuellement en présence de vapeur et/ou CO₂;

- la mise en réaction des réactifs dans la zone catalytique, à des températures d'entrée allant de 5 à 500°C, à des taux de vitesse spatiale allant de 1.000 à 1.000.000 Nl réactifs/L cat. x h, atteignant

5

150

1.000.000 Nl réactifs/L cat. x h

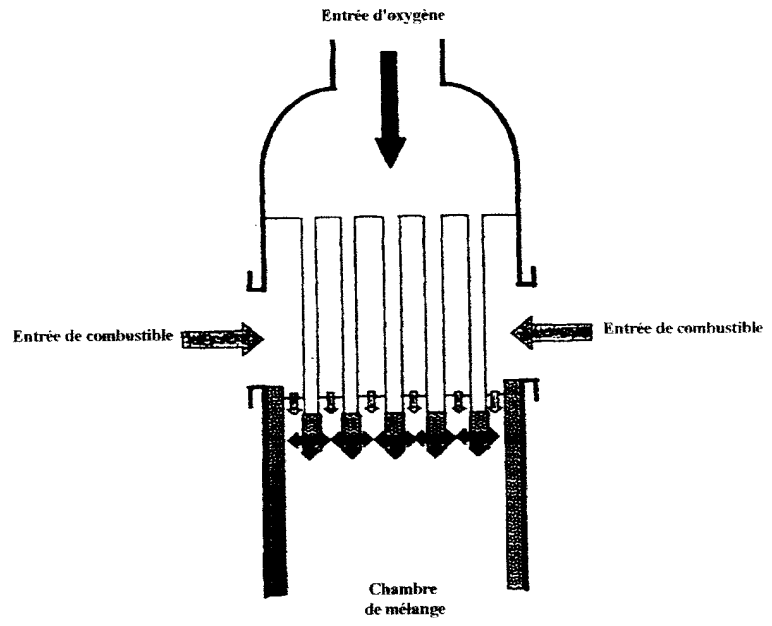


Fig. 1

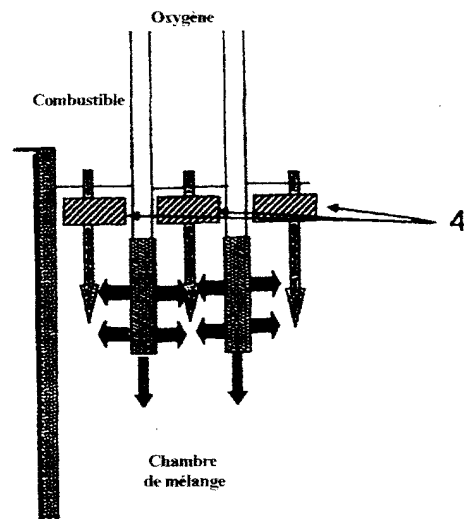


Fig. 4

5/5

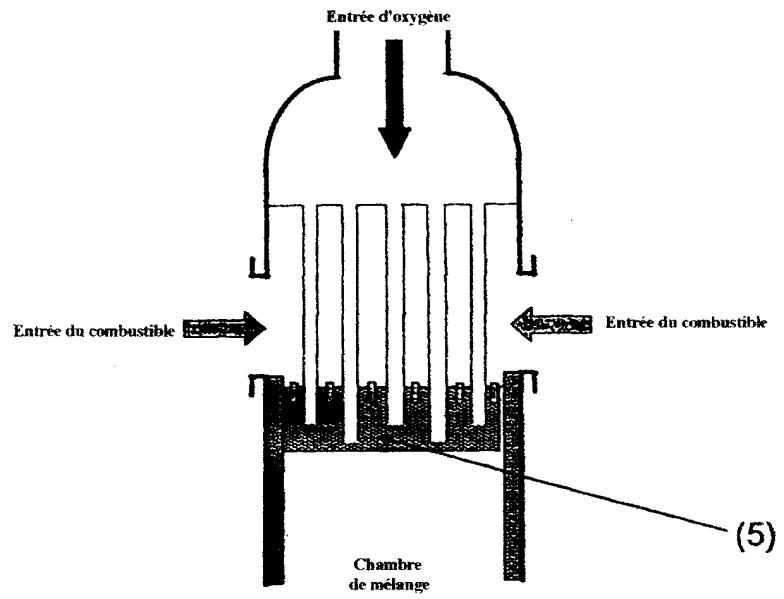


Fig. 5

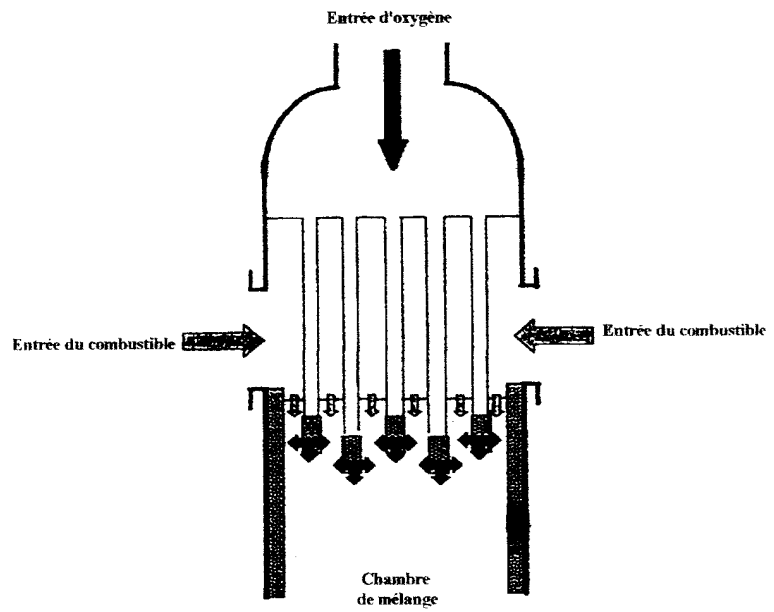


Fig. 3

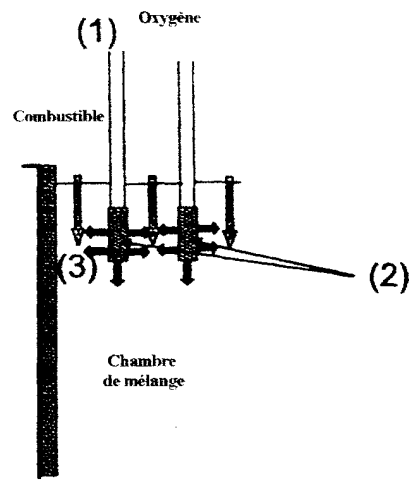


Fig. 2