



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2008/07/08
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2009/01/22
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2015/04/07
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2010/01/12
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2008/051274
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2009/010691
(30) **Priorité/Priority:** 2007/07/13 (FR0756492)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **B01D 53/02** (2006.01),
B01D 53/04 (2006.01), **B01D 53/26** (2006.01),
B01D 53/60 (2006.01), **B01D 53/75** (2006.01),
C01B 31/20 (2006.01), **F25J 3/00** (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
ALBAN, BRUNO, FR;
CLAEYS, CHRISTOPHE, FR;
COURT, PHILIPPE, FR;
DARDE, ARTHUR, FR;
DE SMEDT, GUILLAUME, FR;
...

(73) **Propriétaire/Owner:**

(54) **Titre :** PROCÉDE DE PURIFICATION D'UN GAZ CONTENANT DU CO₂ PAR INTEGRATION D'UNITE DE PURIFICATION PAR ADSORPTION

(54) **Title:** METHOD FOR THE PURIFICATION OF A GAS CONTAINING CO₂, USING AN ADSORPTION PURIFICATION UNIT

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂ et au moins une impureté choisie parmi l'eau, les SO_x et les NO_x, comprenant les étapes successives suivantes : a) étape de prétraitement; b) étape de compression; c) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, à l'état liquide, gazeuse ou supercritique; caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification dans lequel on met en uvre au moins un premier lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NO_x et/ou des SO_x et ayant des propriétés d'adsorption permettant l'élimination au moins partielle de l'eau

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** HA, BAO, US; HASANOV, VLADIMIR, FR; JALLAIS, SIMON, FR; MONEREAU, CHRISTIAN, FR; MOREAU, SERGE, FR; RENOU, ELISE, FR; SANCHEZ-MOLINERO, IVAN, FR; TRANIER, JEAN-PIERRE, FR

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**

L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, FR

(74) **Agent:** NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2009 (22.01.2009)(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/010691 A3(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/02 (2006.01) **F25J 3/00** (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)Lilas, F-92370 Chaville (FR). **SANCHEZ-MOLINERO, Ivan** [ES/FR]; 30, avenue de Paris, F-78000 Versailles (FR). **TRANIER, Jean-Pierre** [FR/FR]; 15, sentier des Jardins, F-94240 L'hay-les-roses (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051274(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide Sa, Département Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(22) Date de dépôt international : 8 juillet 2008 (08.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0756492 13 juillet 2007 (13.07.2007) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ALBAN, Bruno** [FR/FR]; Résidence les Deux Rivières, 32, allée Albert Thomas, F-91300 Massy (FR). **CLAEYS, Christophe** [FR/FR]; 17, rue Fégui, F-91470 Limours (FR). **COURT, Philippe** [FR/FR]; 33, rue d'Avron, F-75020 Paris (FR). **DARDE, Arthur** [FR/FR]; 32, boulevard Saint-Marcel, F-75005 Paris (FR). **DE SMEDT, Guillaume** [FR/FR]; 49, rue de Châtenay, F-92160 Antony (FR). **HA, Bao** [US/US]; 208 Dandelion Lane, San Ramon, 94583 (US). **HASANOV, Vladimir** [AZ/FR]; 10, place Gabriel Péri, F-92270 Bois-colombes (FR). **JALLAIS, Simon** [FR/FR]; 8, route du Pavé des Gardes, F-92370 Chaville (FR). **MONEREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). **MOREAU, Serge** [FR/FR]; 22, rue du Général Exelmans, F-78140 Velizy Villacoublay (FR). **RENOU, Elise** [FR/FR]; 6, rue des(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 19 mars 2009

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF A GAS CONTAINING CO₂, USING AN ADSORPTION PURIFICATION UNIT(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'UN GAZ CONTENANT DU CO₂ PAR INTEGRATION D'UNITE DE PURIFICATION PAR ADSORPTION(57) Abstract: The invention relates to a method for the purification of a feed gas stream containing CO₂ and at least one impurity selected from water, SO_x and NO_x, comprising the following successive steps: a) a pre-treatment step; b) a compression step; and c) a step in which the CO₂-enriched purified gas stream is recovered in liquid, gaseous or supercritical form. The invention is characterised in that a purification step is performed between steps (a) and (c), using at least a first bed of NO_x- and/or SO_x-neutral adsorbents having adsorption properties enabling at least the partial elimination of the water.(57) Abrégé : Procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂ et au moins une impureté choisie parmi l'eau, les SO_x et les NO_x, comprenant les étapes successives suivantes : a) étape de prétraitement; b) étape de compression; c) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, à l'état liquide, gazeuse ou supercritique; caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification dans lequel on met en œuvre au moins un premier lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NO_x et/ou des SO_x et ayant des propriétés d'adsorption permettant l'élimination au moins partielle de l'eau

WO 2009/010691 A3

**Procédé de purification d'un gaz contenant du CO₂
par intégration d'unité de purification par adsorption**

5

L'invention porte sur un procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂ et de l'eau, et au moins une impureté choisie parmi les NOx et les SOx, caractérisé par l'intégration d'une étape de purification permettant l'élimination préférentielle de l'eau.

10

Il s'agit plus précisément de développer un procédé complet de traitement du CO₂ provenant d'une oxy-combustion (combustion à l'oxygène pur ou avec un gaz plus pauvre en azote que l'air) à caractère industriel, permettant de le conditionner pour son transport et son stockage pour des différentes utilisations.

En effet, les gaz de combustion de combustibles fossiles et/ou de biomasse ou d'incinération de déchets ou les gaz issus de fours verriers contiennent majoritairement des métaux lourds tels que mercure arsenic, fer, nickel..., des polluants organiques et des composés type SOx ou NOx.

Des solutions existent pour le traitement à la pression atmosphérique de polluants sur lesquels les rejets atmosphériques sont réglementés (SO₂, NOx, Hg et CO par exemple).

Par exemple, le document EP-A-1332786 décrit un procédé pour purifier un flux gazeux en éliminant NOx, SOx, Hg et HgO par oxydation avec de l'ozone.

Par ailleurs, il est connu du document EP-A-1308198 d'éliminer le mercure par contact gaz-liquide en présence de H₂S. Un flash de la phase liquide fourni un gaz enrichi en mercure, qui est piégé par adsorption sur Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, charbon actif ou zéolite, dopés en composés soufrés.

Cependant, ces procédés ne garantissent pas une élimination poussée des polluants traités, mais visent une teneur limite de rejet à l'atmosphère, tel qu'exigé par les normes anti-pollution mises en place.

D'autre part, ils traitent des fumées de combustion à l'air, moins concentrées car contenant majoritairement de l'azote. En effet, si l'on considère la stœchiométrie des réactions de combustion, la quantité d'oxygène (comburant) à apporter est conditionnée à la

30

quantité de carburant. Aussi, si l'on utilise de l'air et pas de l'oxygène pur, étant donné qu'il n'y a que 21% d'oxygène dans cet air, il est nécessaire d'entrer un débit bien supérieur pour garantir une concentration identique en oxygène afin d'effectuer cette combustion dans de bonnes conditions. Ainsi, les flux sont plus dilués et on trouve donc
5 l'azote en grande quantité dans les fumées puisqu'il est le composé majoritaire de l'air (~78%).

Or, l'application capture et stockage du CO₂ issu d'une oxy-combustion crée des besoins supplémentaires de purification d'autres composés et/ou de ces mêmes composés dans des proportions différentes.

10 En effet, cette application capture et stockage du CO₂ issu d'une oxy-combustion nécessite non un traitement pour enlever des grandes quantités de composants non minoritaires mais un traitement de purification approfondie (polissage) du produit qui vise à éliminer les impuretés préjudiciables à l'ensemble du procédé ainsi qu'au stockage de ce CO₂ dans les couches géologiques appropriées.

15 En particulier, l'eau doit être arrêtée jusqu'à une teneur telle que sa présence ne pose pas de problème de bouchage soit dans le cas d'un traitement à basse température < 0°C, soit lors du transport ou du stockage du CO₂.

Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé amélioré de purification d'un flux de gaz contenant du CO₂, c'est-à-dire un procédé garantissant une
20 élimination poussée des polluants traités, en particulier une élimination poussée de l'eau.

La solution de l'invention est alors un procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂ et au moins une impureté choisie parmi l'eau, les SO_x et les NO_x, comprenant les étapes successives suivantes :

a) étape de prétraitement du flux de gaz d'alimentation visant à éliminer au moins
25 partiellement une des impuretés choisies parmi l'azote, l'oxygène, l'argon, les gaz rares, les SO_x, CS₂, H₂S, NO_x, HCN, HCl, CHCl₃, HF, les composés organiques volatils, les métaux suivants : le mercure, l'arsenic, le sélénium, le cadmium, le fer et le nickel, et les composés issus de ces métaux;

b) étape de compression du flux de gaz prétraité à une pression comprise entre 10 et
30 50 bars ;

c) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, à l'état liquide, gazeuse ou supercritique;

caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification dans laquelle on met en œuvre au moins un lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NO_x et/ou des SO_x et ayant des propriétés d'adsorption permettant l'élimination au moins partielle de l'eau en présence de NO_x et/ou SO_x.

On entend par propriétés d'adsorption d'un adsorbant permettant l'élimination préférentielle d'un constituant le fait que l'adsorbant présente une capacité d'adsorption à l'équilibre et une cinétique d'adsorption telle qu'il est possible de retirer l'essentiel de ce constituant d'un flux gazeux et de ce fait d'épurer au moins partiellement ledit flux gazeux en ce constituant.

Ainsi, le séchage d'un flux de CO₂ pourrait de ce point de vue s'effectuer sur alumine activée, charbon actif, gel de silice, sur la grande majorité des zéolites industrielles de type A, X, Y..., sur les CMS (Carbon molecular sieve = tamis moléculaire carboné).

On entend par adsorbant neutre vis-à-vis des NO_x et des SO_x un adsorbant résistant aux acides issus des NO_x et/ou des SO_x ou qui n'adsorbe pas les NO_x et/ou les SO_x.

On entend par adsorbant n'adsorbant pas les NO_x et les SO_x, un adsorbant dont le diamètre des pores est tel qu'il ne permet pas la diffusion des dites molécules vers les sites actifs de l'adsorbant, c'est-à-dire compte tenu des caractéristiques des molécules en question, ayant des pores de diamètre inférieur à 0,4 nm. Compte tenu que ces adsorbants doivent présenter des propriétés d'adsorption vis-à-vis de l'eau, le diamètre de ces pores doit être également supérieur à 0,28 nm.

Généralement, les adsorbants performants sont constitués d'un matériau actif possédant une porosité interne très importante, en général supérieure à 50 m²/g et même, souvent, supérieurs à 200 m²/g. L'accès des molécules adsorbables à cette porosité est possible grâce à la structure poreuse qui doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des molécules. Pour empêcher des molécules de s'adsorber, il suffit donc de disposer d'une structure poreuse suffisamment fermée pour que les dites molécules ne puissent pas y pénétrer. Ainsi, la zéolithe de type 3A, avec une ouverture de pore d'environ 3 Å n'accepte pratiquement que les molécules d'eau, qui s'y adsorbent très fortement. D'autres méthodes sont aussi possibles, telles que le dépôt chimique d'une couche de

surface en vue de réduire l'ouverture de la porosité sans en modifier notablement le volume total.

La détermination de la taille de pore minimale pour empêcher une molécule de pénétrer dans la porosité dépend notablement de sa forme. Ainsi, le diamètre cinétique de la molécule n'est pas toujours le bon critère, car en s'adsorbant la molécule peut s'orienter par rapport aux pores, par exemple en longueur et, dans ce cas, elle passera mieux que ne le laisse supposer son diamètre cinétique, ou bien en largeur, et c'est alors le contraire. L'orientation dépendra des forces responsables de l'adsorption, qui dépendront des propriétés moléculaires telles que polarité, polarisabilité, masse moléculaire.

Un des moyens de tester l'accessibilité ou pas d'une molécule aux sites actifs d'un adsorbant est de procéder expérimentalement.

De nombreuses méthodes existent qui sont décrites dans les ouvrages ou articles relatifs à ce sujet. Par exemple, on peut retenir un test de type courbe de percée facile à mettre en œuvre et à interpréter.

On place l'adsorbant dans une colonne ayant un rapport longueur sur diamètre compris entre 10 et 15, et un diamètre compris entre 10 et 20 fois la plus grande dimension des particules si ce ne sont pas des billes, ou bien le diamètre moyen dans ce dernier cas. Le remplissage est effectué en pluie, pour obtenir une densité maximale et reproductible.

On reproduit la manipulation avec une colonne identique remplie d'un matériau inerte non poreux, donc non adsorbant par nature, de même granulométrie, comme par exemple du verre, de la céramique non poreuse, etc. Par matériau inerte, on entend donc un matériau qui n'adsorbe pas l'impureté que l'on étudie, typiquement des billes de verre non poreuses.

On fait passer de bas en haut un mélange constitué d'hélium contenant 1% en volume du composé gazeux à étudier. La température est de 20°C, la pression totale de 1 bar abs. On mesure la concentration en sortie du composé gazeux en fonction du temps, ce que l'on appelle la courbe de percée.

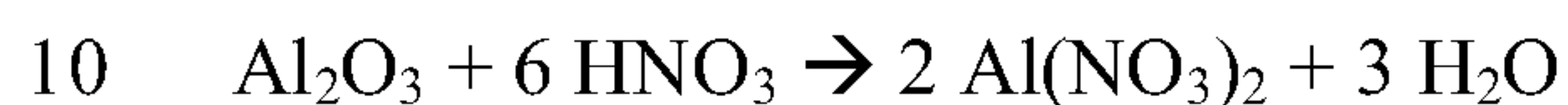
On commence par la colonne remplie d'inerte. On adapte le débit gazeux de telle sorte que le front de percée à 50% de la concentration initiale soit de l'ordre de la minute.

On mesure dans les mêmes conditions la courbe de percée avec l'adsorbant d'intérêt. L'adsorbant est considéré comme n'adsorbant pas si le temps correspondant à la

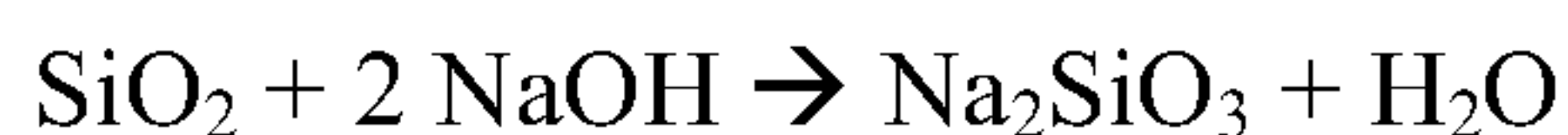
sortie de la concentration à 50% de l'entrée est inférieur à 1,5 fois celui obtenu avec le matériau inerte.

Les adsorbants résistants aux acides sont tels qu'une réaction chimique de la charpente ne soit pas possible. Par charpente, on entend la matrice solide continue dont est
5 constitué le matériau. Cette matrice, dans le cas des adsorbants, est poreuse, et c'est dans ces pores, ou à leur surface, que se fait l'adsorption.

Par exemple, la majorité des zéolites, qui sont des aluminosilicates, et les alumines activées ne sont pas résistantes aux acides car l'alumine forme des sels stables, par exemple le nitrate d'aluminium:



Le gel de silice est résistant aux acides, car la silice est un composé lui-même acide, et il forme des silicates, par exemple de sodium :



mais jamais de sels de silicium.

15 La réaction de la silice avec le fluorure d'hydrogène ne forme pas un sel à proprement parler, car le composé obtenu SiF_4 n'est pas ionique comme le prouve sa forme moléculaire rencontrée dans la forme solide et sa forte volatilité.

De manière générale, nous nous intéressons seulement l'acidité de Brönstedt, où un acide est un composé donneur de H^+ , et une base un receveur. Les composés obtenus par
20 ces réactions acide-base forment des cristaux ioniques.

Certains composés sont amphotères, comme par exemple l'alumine, qui peut réagir avec des acides pour former des sels d'aluminium, et avec des bases pour former des aluminates. Ceci n'est pas le cas pour la silice et autres adsorbant résistants aux acides.

En pratique, les adsorbants utilisables sont réduits à quelques familles :

- 25
- les gels de silice macro et microporeux, contenant éventuellement quelques % d'alumine ;
 - les charbons actifs, pour les acides non oxydants dans les conditions d'utilisation, c'est-à-dire de préférence non-concentré et/ou en basse température ;
 - les zéolithes décationées à haut rapport Si/Al telles que mordénite, chabazite,
- 30 clinoptilolite, ferrièreite, offretite, USY... Ces zéolites peuvent avoir subi un

traitement de déalumination supplémentaire pour amener le rapport Si/Al au dessus de 5, de préférence au-dessus de 20 ou même au dessus de 50 ;

- les verres poreux ;
- des argiles activées à haut rapport Si/Al.

5 Selon le cas, le procédé selon l'invention peut présenter l'une des caractéristiques suivantes :

- après l'étape c), le flux de gaz est à l'état liquide et stocké, ou à l'état supercritique et transporté et/ou stocké, ou à l'état gazeux et transporté ;
- les adsorbants neutres vis-à-vis des NOx et/ou des SOx sont résistants aux acides issus des
10 NOx et/ou des SOx ou n'adsorbent pas les NOx et/ou les SOx ;
- le lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NOx et/ou des SOx est constitué de gel de silice, de verre poreux ou de zéolite à rapport $\text{Si/Al} \geq 5$ et/ou de zéolite 3A ;
- la zéolite est choisie parmi la mordénite, la chabazite, la clinoptilolite, la ferrierite, l'offrerite, ou l'USY, ces zéolites pouvant être partiellement dé-aluminées ou non ;
- 15 - la zéolite est caractérisée par un rapport $\text{Si/Al} \geq 20$, préférentiellement ≥ 50 ;
- à l'étape de purification on met en œuvre un deuxième lit d'adsorbants d'efficacité plus grande pour arrêter l'eau que les adsorbants du premier lit ;
- le deuxième lit d'adsorbants est constitué de gel de silice et/ou de zéolite 3A ;
- à l'étape de purification on met en œuvre un troisième lit d'adsorbants constitué de zéolite
20 3A ;
- à l'étape de purification on met en œuvre trois lits d'adsorbants d'efficacité croissante pour arrêter l'eau, de préférence un premier lit de verre poreux ou de gel de silice, un second lit de gel de silice et un troisième lit de zéolite 3A ;
- à l'étape de purification on met en œuvre un premier lit d'adsorbants résistants aux acides
25 issus des NOx et/ou des SOx de manière à éliminer au moins partiellement les dits NOx et/ou SOx et au moins partiellement l'eau ;
- le dit premier lit d'adsorbants résistants aux acides issus des NOx et/ou des SOx est suivi d'un lit d'adsorbants choisis parmi les alumines activées, les alumines activées imprégnées, les zéolites A ou X, pour éliminer au moins partiellement l'eau ;

- à l'étape de purification on met en œuvre en aval du premier lit d'adsorbants un lit d'adsorbants permettant l'élimination préférentielle des composés issus du mercure, de l'arsenic, du sélénium, du cadmium, du fer et du nickel ;
- entre les étapes b) et c) on réalise une étape d'élimination au moins partielle à une température $< 5^{\circ}\text{C}$ d'au moins une impureté, présente dans le flux gaz comprimé, choisie parmi l'azote, l'oxygène l'argon et les gaz rares à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs ;
- l'étape de purification est réalisée entre l'étape a) et l'étape b) ;
- l'étape de purification est réalisée après l'étape b) ;
- 10 - l'étape de compression b) comprend des phases de compression successives et l'étape de purification est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape de compression b) ;
- l'étape de purification est réalisée à une pression ≤ 20 bars, de préférence ≤ 10 bars, de préférence encore ≤ 6 bars et les phases de compressions en aval de l'étape de purification sont réalisées dans des compresseurs en acier carbone ;
- 15 - l'unité de purification mise en œuvre à l'étape de purification est de type TSA ou VSA ou PSA ou une combinaison, préférentiellement de type TSA ;
- après l'étape de purification le verre poreux ou le gel de silice mis en œuvre dans le premier lit est régénéré par lavage à l'eau ou à la vapeur d'eau suivi d'un chauffage sous balayage de gaz à une température comprise entre 80 et 200°C , préférentiellement entre 100 et 180°C ;
- le flux de gaz d'alimentation correspond à des fumées d'oxy-combustion ;
- l'étape de prétraitement comprend au moins l'un des traitements suivants : catalyse, filtration, lavage et désulfuration, avec le lavage pouvant être couplé avec un refroidissement du flux de gaz d'alimentation.
- 25

On entend par efficacité d'un adsorbant pour arrêter l'eau, sa cinétique d'adsorption et/ou sa capacité d'adsorption de l'eau. En pratique, on dira que l'adsorbant d'un deuxième lit est plus efficace que l'adsorbant utilisé dans un premier lit, si le fait de placer dans la deuxième partie de l'adsorbeur un deuxième adsorbant différent de celui utilisé dans la première partie de l'adsorbeur permet d'améliorer la séparation, c'est-à-dire si dans les mêmes conditions opératoires, la percée d'eau se fait ultérieurement.

30

On entend par le terme « oxycombustion » une combustion au cours de laquelle le charbon est brûlé dans un fluide pauvre en azote pouvant aller de l'oxygène pur (> 95 %) à un fluide contenant la même quantité d'oxygène que l'air (environ 21%) obtenu par mélange d'oxygène pur (>95%) avec des fumées recyclées riches en CO₂.

5 Le verre poreux est un matériel chimiquement inerte, résistant bien en particulier aux bases et aux acides et présentant de bonnes caractéristiques physiques (écrasement, attrition).

Il est composé essentiellement de SiO₂, généralement >90% poids, pref > 95% et peut contenir de façon minoritaire B₂O₃, Na₂O, Al₂O₃, ZrO₂ et/ou d'autres oxydes
10 métalliques.

Ce verre poreux a la particularité comme son nom l'indique d'avoir un taux de vide interne important, généralement supérieur à 25% en volume, sous forme de pores de dimensions variables suivant les produits, ce qui lui permet de développer des surfaces internes de plusieurs centaines de m² au gramme.

15 A titre d'exemple, on peut citer VYCOR Brand Porous Glass 7930 de Corning Incorporated qui présente 28% de volume poreux, 250 m²/gramme de surface interne pour un diamètre moyen de pore de 40 Å (4 nanomètres).

Les produits de ce type se comportent comme des adsorbants vis-à-vis de l'eau en particulier et présentent des isothermes similaires à celles que l'on peut obtenir avec des
20 alumines activées avec généralement une condensation de type capillaire dans les mésopores à partir d'humidité relative de l'ordre de 80%.

L'invention va à présent être décrite plus en détail.

La figure 1 représente un dispositif permettant d'effectuer un procédé selon la présente invention caractérisé par la localisation de l'étape de purification en fin du cycle
25 de compression, c'est-à-dire entre les étapes (b) et (c).

La première étape (a) de la présente invention vise à traiter les fumées en utilisant des procédés connus faisant partie de l'état de la technique. On trouve couramment des lavages, qui mettent en œuvre différents liquides (ou solvants) tels que l'eau, les alcools (méthanol par exemple), les solutions d'amines, les solutions basiques... ce sont les plus
30 classiques mais il y en a bien d'autres, ou bien des unités de désulfuration, ou encore des unités de filtration.

Le gaz issu de l'étape (a) peut contenir en général :

- une grande majorité de CO₂ (en général supérieur à 80%) ;
- des oxydes d'azote, appelés NO_x, tels que NO, NO₂, N₂O₄... ;
- des oxydes de soufre, appelés SO_x, tels que SO₂, SO₃, H₂SO₄... ;
- 5 - de l'eau à la saturation (aux conditions de température et de pression du flux). En effet, les procédés de traitement en première étape imposent presque tous la mise en contact du gaz avec une solution aqueuse ;
- de l'oxygène à hauteur de quelques pourcents (issu de l'excès par rapport à la stœchiométrie nécessaire à assurer une bonne efficacité d'oxy-combustion) ;
- 10 - du CO (imbrulés de combustion) ;
- des incondensables vis-à-vis du CO₂ : azote, argon, oxygène et gaz rares provenant majoritairement des entrées d'air sur la chaudière d'oxy-combustion et de la pureté de l'oxygène;
- les composés issus de métaux lourds : AsCl₃, AsO, AsH₃, AsN ; B(OH)₃, HBO₂, BH₃ ; BaCl₂, BaO ; Be(OH)₂ ; CdO, CdS, CdSO₄, CdCl₂ ; CoCl₂, CoO, Co₂[(CO)₄]₂ ; CuCl₂, CuCl, CuO, CuH ; HgO, HgCl₂, CH₃HgCl, HgH, HgS, HgSe ; MoO, MoO₂, MoO₃, MoCl₂, Mo(CO)₆ ; NiO, NiCl₂, Ni(CO)₄ ; P₂O₅, PO₂, PCl₃, P₄O₆ ; PbCl₂, PbO, PbS, PbCl ; Sb₂O₃, SbCl, SbH₃, H₃SbO₄, HSbO₃ ; SeO, SeO₂, SeO₃, H₂Se, COSe ; SnO, SnS, SnH ; SrCl₂ ; V₂O₅, V(CO)₄ ; ZnCl₂, ZnS
- 15
- 20 - les composés organiques volatils (COV), et les hydrocarbures imbrulés. les composés organiques volatils sont de préférence choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide formique, l'acroléine, et l'acide acétique.

Ensuite, lors de la seconde étape (b), le flux de gaz est comprimé jusqu'à un niveau de pression suffisante pour pouvoir d'une part séparer une partie des composés indésirables ce faisant (séparateurs en général situés immédiatement après chaque étape de compression suivie d'un échange de chaleur pour refroidir le flux de gaz pour éliminer les condensables apparus lors de ce refroidissement : eau par exemple) et d'autre part pour amener le gaz dans les bonnes conditions (de température et de pression) afin de préparer l'élimination des autres impuretés au cours des étapes suivantes.

30 Une éventuelle avant dernière étape verra l'élimination des incondensables. Il est connu que cette troisième étape peut être optimisée si elle est réalisée à basse température,

c'est-à-dire à une température $< 5^{\circ}\text{C}$, de préférence à une température négative, de préférence encore entre -20°C et -60°C à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs dans un cycle froid.

La quatrième étape (c) vise alors à récupérer un flux de gaz purifié, enrichi en CO_2 .

5 Ainsi, l'eau présente dans le flux de gaz doit être arrêtée jusqu'à ce qu'à une teneur telle que sa présence ne pose pas de problème de bouchage soit dans le cas d'un traitement à basse température $< 0^{\circ}\text{C}$ (cas par exemple de l'éventuelle avant-dernière étape), soit lors du transport ou du stockage du CO_2 .

10 Cette teneur en eau peut-être inférieure au ppm mais aussi bien atteindre quelques dizaines de ppm suivant les conditions de traitement, de stockage ou de transport.

Les NO_x et les SO_x présents dans le gaz à traiter peuvent ou non être acceptables suivant d'une part leur teneur, et d'autre part les normes concernant le CO_2 produit ou les procédés envisagés pour le traitement du CO_2 .

15 Cependant, même si les NO_x et les SO_x sont acceptables, ils peuvent être adsorbés et/ou se dissoudre dans la phase aqueuse lors de l'étape de purification et entraîner par la suite la détérioration des adsorbants.

Ainsi, il apparaît que l'étape de purification au moyen d'adsorbants neutres vis-à-vis des SO_x et des NO_x est indispensable.

20 Cette étape de purification peut être placée tout au long de la seconde étape b) qui vise à comprimer progressivement les gaz des alentours de la pression atmosphérique à la pression requise pour la séparation des inertes.

De là, le choix de la localisation de l'étape de purification va être fonction d'un certain nombre de critères tels que l'investissement, le type de matériaux dans la seconde étape b), la nature et la concentration des impuretés...

25 La première possibilité est de placer l'étape de purification au début de l'étape b), c'est-à-dire de réaliser la purification à basse pression.

Cependant, cette position entraîne deux inconvénients, à savoir :

- d'une part une purification, non optimale, car plus la pression opératoire est faible et plus la quantité d'impuretés fixées est faible; et
- 30 - d'autre part la non utilisation des séparations liquide/gaz qui seront systématiquement disposés derrière chaque étage de compression composant le train de compression (2^{ème}

étape b)). En effet, ces séparations peuvent permettre de récupérer une bonne quantité de molécules condensables qui ont été condensées pendant la compression, telles que par exemple le reste d'eau et de composés organiques volatils. Ce faisant, la quantité d'impuretés à éliminer à la suite de b) sera bien plus faible. Il en résultera forcément des avantages non négligeables en termes d'investissement sur cette étape de purification.

En revanche, la position de l'étape de purification en amont du train de compresseur constituant la seconde étape b) permet d'envisager d'enlever les impuretés préjudiciables au reste du procédé : c'est dire l'eau, et éventuellement les NOx, les composés organiques volatils, les composés à base de métaux...aussi, il peut en résulter un avantage certain quant à la nature des matériaux à utiliser dans la suite, en particulier dans les étapes de compressions.

En effet, les fumées de combustion sont chargées en CO₂ et autres gaz acides et bien sûr humides.

Cela implique l'utilisation d'acier inoxydable pour tous les matériaux métalliques en contact avec ces gaz.

C'est notamment le cas lorsqu'on comprime ces fumées. Le surcoût pour le compresseur est très important.

Ainsi, la présente invention propose par exemple de sécher le gaz en début de compression soit à une pression d'environ 4 bars et de mettre en œuvre en aval du séchage des compresseurs en acier carbone.

De plus, une basse pression ≤ 6 bars peut conduire à mettre avantageusement en œuvre des lits radiaux capables de traiter de gros débits de gaz pour le séchage au lieu des lits horizontaux.

La deuxième possibilité est de placer l'étape de purification entre deux étages de compression de la seconde étape b).

Cette deuxième possibilité permet en effet de disposer du gaz à une pression intermédiaire entre celle qui est proche de l'atmosphérique (début de la deuxième étape b)) et celle maximale qui est requise dans la troisième étape du procédé. Il en résulte forcément une réduction importante du volume installé et donc du coût de l'unité.

Ceci est d'autant plus vrai que l'on déplace l'étape de purification vers la fin de la deuxième étape. En effet, l'eau risque de constituer l'élément clef du dimensionnement de

l'unité de purification mise en œuvre à l'étape de purification (dans le cas de l'adsorption cyclique par exemple). D'une part, toutes les étapes de compression en amont de l'étape de purification permettent de liquéfier une bonne partie de l'eau contenue dans le gaz de départ. D'autre part, l'augmentation de la pression s'accompagne d'une réduction du
5 volume installé pour purifier le gaz.

En revanche, l'inconvénient majeur viendra de la quantité d'impuretés qui sera contenue dans les étages de compression en amont de l'étape c). Il est probable donc qu'il faille adapter les compresseurs aux types d'impuretés.

Enfin, la troisième possibilité est de placer l'étape de purification à la fin de la
10 seconde étape b).

Ainsi, dans ce cas présent, le volume de l'unité de purification sera minimale mais l'ensemble de la seconde étape b) de compression sera réalisé avec le flux de gaz non purifié.

Le choix de la localisation de l'étape de purification sera alors réalisé en tenant
15 compte des impuretés (liée en grande partie à la matière première engagée à dans l'oxycombustion, à savoir la nature du charbon donc), de leur impact possible sur l'étape 2 du procédé (compression) et du volume du procédé à installer.

La purification est réalisée par adsorption. On notera que le choix des adsorbants est fondamental puisqu'il s'agit de réaliser un traitement de polissage approfondi du flux de
20 gaz au cours de l'étape b) du procédé selon l'invention.

Or, de nombreux critères interviennent alors dans le choix de la succession des adsorbants à utiliser telles que :

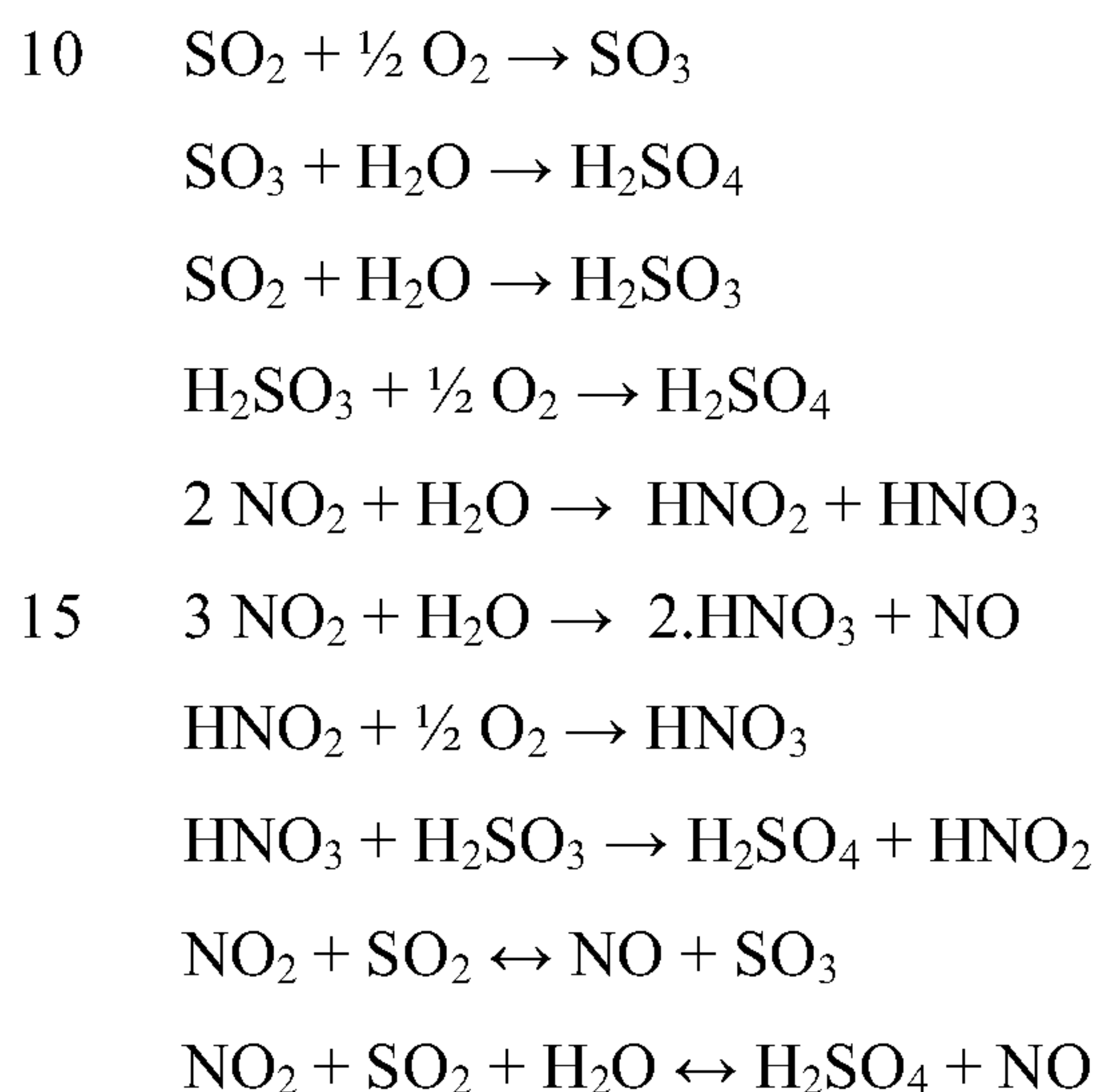
- la concentration des molécules à éliminer
- le niveau d'adsorption des différentes molécules : faible pour NO alors qu'elle est
25 importante pour le NO₂... ;
- la réactivité des différentes impuretés SO_x et NO_x ont souvent tendance, en présence d'eau, à se stabiliser sous forme d'acides particulièrement forts tels que HNO₃ et H₂SO₄ ;
- les NO_x s'adsorbent fortement en général sur des matrices carbonées ce qui peut conduire à des mélanges explosifs (carburant et comburant concentrés au sein d'un réseau poreux) ;
- 30 - les métaux ou leurs dérivés sont connus pour s'adsorber correctement sur des matériaux carbonés.

De plus, dans le cas de la présente invention, on veut éliminer l'eau et éventuellement les NOx et SOx sans que l'adsorbant choisi subisse une dégradation importante des propriétés d'adsorption.

En effet, les acides et leurs dérivés, étant très polaires, vont se dissoudre dans la phase aqueuse, l'eau permettant même de convertir les précurseurs en acides véritables.

Dans le cas des acides dits oxygénés, la présence supplémentaire d'oxygène peut aussi conduire à l'oxydation des acides présents jusqu'à leurs formes de degré d'oxydation maximal, qui sont, en général, les plus forts.

Il est bien connu que les différentes espèces peuvent réagir suivant les réactions suivantes :



20 Ces réactions sont d'autant plus lentes que les composés sont dilués, particulièrement en phase gazeuse.

Dans l'invention, nous utilisons la réactivité chimique des différents composants pour les éliminer.

Les acides nitrique et sulfurique ont une pression de vapeur suffisamment faible pour s'adsorber très efficacement.

L'adsorbant idéal doit pouvoir adsorber tous les constituants indésirables, notamment l'eau pour former une phase aqueuse, et résister aux conditions oxydantes et acides rencontrées. Il doit pouvoir aussi être régénérable facilement et adsorber peu de dioxyde de carbone.

30 Parmi les adsorbants idéaux dans le cadre de la présente invention se trouve le gel de silice. En effet, le gel de silice peut adsorber jusqu'à 40% de son poids en eau, et résister

très bien aux acides et aux oxydants. Il peut être régénéré à une température comprise entre 100 et 180 °C, de préférence entre 125 °C et 150 °C. Le gel de silice est fabriqué par polymérisation du monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ obtenu par neutralisation d'un silicate de sodium par un acide comme, par exemple l'acide sulfurique, ou bien par hydrolyse d'un composé du genre alcoxyde de silicium tel que $\text{Si}(\text{EtO})_4$, de manière à obtenir une phase aqueuse liquide appelée sol de silice qui gélifie ensuite. On peut aussi partir d'un sol de silice du commerce que l'on fait gélifier en en modifiant le pH ou en ajoutant un électrolyte. Il existe deux formes de gel de silice, la microporeuse et la macroporeuse, qui diffèrent par la densité et la taille des pores ; leur aire massique est comprise entre 200 m^2/g et 850 m^2/g .

Le gel de silice est constitué d'une matrice siliceuse poreuse hydroxylée (Si-OH) en surface des pores. Il existe des gels de silice contenant de l'alumine qui ont l'avantage de bien résister (sans se fracturer) au contact avec l'eau liquide. Le gel de silice adsorbe les composés grâce aux liaisons hydrogène qu'il forme avec eux. La liaison O-H très polaire des acides sulfurique et nitrique est donc très favorable à leur fixation par adsorption.

La régénération du gel de silice saturé en acides peut être effectuée par lavage à l'eau ou à la vapeur d'eau suivi d'un chauffage sous balayage de gaz à 150°C environ. Les acides ainsi récupérés sont à l'état concentré et, donc, plus faciles à traiter.

Eventuellement, le milieu très acide et oxydant ainsi réalisé dans l'adsorbant peut servir à éliminer d'autres impuretés, telles les composés organiques du mercure ou de l'arsenic, en les minéralisant.

Dans le cas où le flux gazeux ne contient que des traces de composés acides que l'on veut éliminer jusqu'à un niveau très élevé de pureté sur le gaz, on peut charger le gel de silice d'un composé tel que le carbonate de sodium qui fixera les acides sous forme de sels ioniques fixes, suivant la réaction suivante :



D'autres candidats susceptibles d'être utilisés sont les verres poreux, et certaines zéolithes, éventuellement dé-aluminées, présentant un rapport Si/Al supérieur à 5, préférentiellement supérieur à 20, encore préférentiellement supérieure à 50.

Les différents lits mis en œuvre dans l'étape de purification seront dimensionnés de manière à éviter aux espèces visées de se transmettre à l'adsorbant suivant. Aussi, leur

dimensionnement dépendra de la quantité de flux gazeux à traiter et de la teneur en impuretés.

Il pourra être intéressant d'utiliser un adsorbant résistant aux NOx et au SOx pour les éliminer, éventuellement conjointement avec une partie de l'eau, pour terminer le séchage avec un adsorbant classique ne présentant pas de résistance particulière vis-à-vis des NOx et/ou SOx, par exemple des alumines activées imprégnées, des zéolites X ou A adsorbants classiquement utilisés pour le séchage industriel du CO₂.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂, de l'eau et au moins une impureté choisie parmi les SO_x et les NO_x, comprenant les étapes successives suivantes :

a) étape de prétraitement du flux de gaz d'alimentation visant à éliminer au moins partiellement une des impuretés choisies parmi l'azote, l'oxygène, l'argon, les gaz rares, les SO_x, CS₂, H₂S, NO_x, HCN, HCl, CHCl₃, HF, les composés organiques volatils, les métaux suivants : le mercure, l'arsenic, le sélénium, le cadmium, le fer et le nickel, et les composés issus de ces métaux;

b) étape de compression du flux de gaz prétraité à une pression comprise entre 10 et 50 bars;

c) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, à l'état liquide, gazeux ou supercritique;

caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification dans laquelle on met en oeuvre au moins un premier lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NO_x et/ou des SO_x et ayant des propriétés d'adsorption permettant l'élimination au moins partielle de l'eau en présence de NO_x et/ou SO_x.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'après l'étape c), le flux de gaz est :

- à l'état liquide et stocké; ou
- à l'état supercritique et transporté et/ou stocké; ou
- à l'état gazeux et transporté.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le lit d'adsorbants neutres vis-à-vis des NO_x et/ou des SO_x est constitué de gel de silice, de verre poreux ou de zéolite à rapport Si/Al ≥ 5 et/ou de zéolite 3A.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la zéolite est choisie parmi la mordenite, la chabazite, la clinoptilolite, la ferrierite, l'offrerite, ou l'USY, ces zéolites pouvant être partiellement dé-aluminées ou non.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la zéolite est caractérisée par un rapport $\text{Si/Al} \geq 20$.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en oeuvre un deuxième lit d'adsorbants d'efficacité plus grande que les adsorbants du premier lit pour arrêter l'eau.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le deuxième lit d'adsorbants est constitué de gel de silice et/ou de zéolite 3A.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en oeuvre un troisième lit d'adsorbants constitué de zéolite 3A.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en oeuvre trois lits d'adsorbants d'efficacité croissante pour arrêter l'eau.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les trois lits d'adsorbants mis en oeuvre sont un premier lit de verre poreux ou de gel de silice, un second lit de gel de silice et un troisième lit de zéolite 3A.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le dit premier lit d'adsorbants résistants aux acides issus des NO_x et/ou des SO_x est suivi d'un lit d'adsorbants choisis parmi les alumines activées, les alumines activées imprégnées, les zéolites A ou X, pour éliminer au moins partiellement l'eau.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en oeuvre en aval du premier lit d'adsorbants un lit d'adsorbants permettant l'élimination préférentielle des composés issus du mercure, de l'arsenic, du sélénium, du cadmium, du fer et du nickel.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'entre les étapes b) et c) on réalise une étape d'élimination au moins partielle à une température $< 5^\circ\text{C}$ d'au moins une impureté, présente dans le flux gaz comprimé,

choisie parmi l'azote, l'oxygène, l'argon et les gaz rares à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée entre l'étape a) et l'étape b).

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée après l'étape b).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'étape de compression b) comprend des phases de compressions successives et en ce que l'étape de purification est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape de compression b).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée à une pression ≤ 20 bars et en ce que les phases de compressions en aval de l'étape de purification sont réalisées dans des compresseurs en acier carbone.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la pression de purification est ≤ 10 bars.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que la pression de purification est ≤ 6 bars.

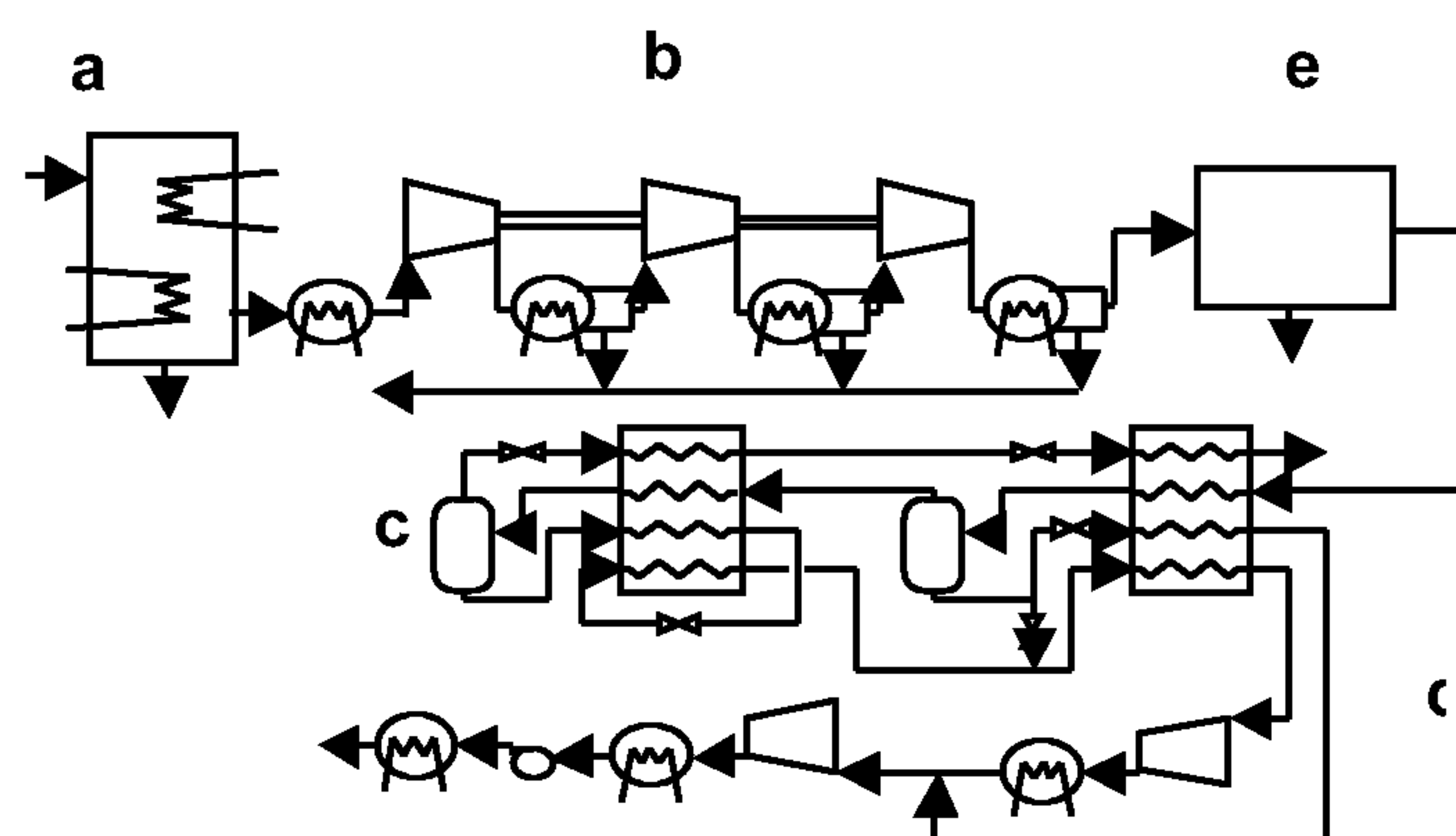
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'unité de purification mise en oeuvre à l'étape de purification est de type TSA ou VSA ou PSA ou une combinaison.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'après l'étape de purification le verre poreux ou le gel de silice mis en oeuvre dans le premier lit est régénéré par lavage à l'eau ou à la vapeur d'eau suivi d'un chauffage sous balayage de gaz à une température comprise entre 80 et 200°C.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le flux de gaz d'alimentation correspond à des fumées d'oxy-combustion.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que l'étape de prétraitement comprend au moins l'un des traitements suivants : catalyse, filtration, lavage et désulfuration, avec le lavage pouvant être couplé avec un refroidissement du flux de gaz d'alimentation.

1/1

**Figure 1**