

(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 2009/010690 A2

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 53/02 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
F25J 3/00 (2006.01) B01D 53/75 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01) B01D 53/50 (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01)

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 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/FR2008/051273

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 0756491 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 Fégu, 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

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide SA, Département Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(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.

(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 :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF A GAS CONTAINING CO₂

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'UN GAZ CONTENANT DU CO₂

WO 2009/010690 A2

(57) Abstract: The invention relates to a method for the purification of a feed gas stream containing CO₂ and at least one impurity, comprising the following successive steps: a) a pre-treatment step; b) a compression step; c) a step comprising the elimination of at least one impurity contained in the compressed gas stream, selected from nitrogen, oxygen, argon and noble gases, using exchangers combined with separators in a cold cycle, i.e. temperature < 5°C and preferably below zero; and d) 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) in order to eliminate at least partially at least one impurity selected from nitrogen oxides and water.

(57) Abrégé : Procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO₂ et au moins une impureté, comprenant les étapes successives suivantes : a) étape de prétraitement; b) étape de compression; c) étape d'élimination d'au moins une impureté, présente dans le flux de gaz comprimé, choisie parmi l'azote, l'oxygène l'argon et les gaz rares à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs dans un cycle froid, c'est-à-dire à une température < 5°C, de préférence négative; d) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, sous forme liquide, gazeuse ou supercritique; caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification permettant d'éliminer au moins partiellement au moins une impureté choisie parmi les NOx et l'eau.

Procédé de purification d'un gaz contenant du CO₂

5 L'invention porte sur un procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant au moins du CO₂ et au moins une impureté caractérisé par l'intégration d'une étape de purification, permettant l'élimination au moins partielle de l'eau.

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 10 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 15 composés type SO_x ou NO_x.

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

Par exemple, le document EP-A-1332786 décrit un procédé pour purifier un flux 20 gazeux en éliminant NO_x, SO_x, 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.

25 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 normatives en place.

D'autre part, ils traitent des fumées de combustion à l'air, moins concentrées car 30 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 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 l'azote en grande quantité dans les fumées puisqu'il est le composé majoritaire de l'air (~78%).

5 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.

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 10 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.

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 15 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, l'azote, l'oxygène, l'argon, les gaz rares, les SO_x, CS₂, H₂S, NO_x, HCN, HCl, CHCl₃, HF, les 20 composés organiques volatils et les métaux suivants : le mercure, l'arsenic, le fer, le nickel, l'étain, le plomb, le cadmium, le vanadium, le molybdène et le sélénium, et les composés issus de ces métaux, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) étape de prétraitement du flux de gaz d'alimentation visant à éliminer au moins partiellement une des impuretés ;
- b) étape de compression du flux de gaz prétraité à une pression comprise entre 25 10 et 50 bars ;
- c) étape d'élimination à une température < 5°C d'au moins une impureté, présente dans le flux de gaz comprimé, choisie parmi l'azote, l'oxygène l'argon et les gaz rares à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs ;
- d) étape de récupération d'un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂, à l'état liquide, 30 gazeuse ou supercritique;

caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification permettant d'éliminer au moins partiellement l'eau contenue dans le flux gazeux.

L'étape de prétraitement a) peut-être une quelconque épuration destinée à enlever au moins un constituant solide, liquide ou gazeux. Cette épuration est située à l'amont 5 d'au moins une phase de compression ; et si le flux de gaz d'alimentation est une fumée d'oxycombustion, cette épuration est également située en aval de la chaudière d'oxycombustion.

Par séparateurs, on entend à la fois des séparateurs gaz/liquide de types variés (séparateurs par gravité, avec ou sans système coalesceur, cyclones...) et/ou des colonnes 10 à distiller de tout type (strippeur, de distillation, de lavage, dephlegmateur...) dont les sorties peuvent être sous forme liquide ou vapeur. Il peut s'agir également de séparation par dépôt volontaire solide ensuite cycliquement revaporisé.

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

- 15 - après l'étape d), 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 ;
- l'étape de purification permet d'éliminer au moins partiellement au moins une autre impureté choisi 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 20 mercure, l'arsenic, le sélénium, le cadmium, le fer et le nickel de carbonyle, et les composés issus de ces métaux, de préférence au moins partiellement les SO_x ;
- l'étape de purification est réalisée entre l'étape a) et l'étape b) ;
- l'étape de purification est réalisée entre l'étape b) et l'étape c) ;
- l'étape de compression b) comprend des phases de compression successives et en ce que 25 l'étape de purification est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape de compression b) ;
- que l'étape de purification est réalisée à une pression comprise entre 2 bars absous et 25 bar absous, préférentiellement entre 3 et 9 bar absous, encore préférentiellement entre 3,5 et 6 bar absous ;
- 30 - à l'étape de purification, on met en œuvre un ou plusieurs matériaux organiques ou inorganiques pour éliminer au moins partiellement l'eau contenue dans le flux gazeux;

- à l'étape de purification, on met également en œuvre un ou plusieurs matériaux organiques ou inorganiques, identiques ou différents de ceux pour éliminer l'eau, pour éliminer au moins partiellement au moins une impureté choisie 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, de préférence au moins partiellement les SO_x ;
- les matériaux organiques ou inorganiques sont des matériaux adsorbants ;
- les matériaux adsorbants sont mis en œuvre dans au moins un réacteur à lit fluidisé ;
- les matériaux adsorbants sont mis en œuvre dans au moins un réacteur à lit fixe ;
- à chaque réacteur à lit fluidisé en phase d'adsorption correspond au moins un réacteur à lit fluidisé ou à lit tombant en phase de régénération ;
- tous les réacteurs sont soumis à un même cycle de type PSA, VSA ou TSA ;
- au moins un des réacteurs est soumis à un cycle TSA et au moins un des réacteurs est soumis à un cycle PSA ;
- au moins un réacteur est soumis à la fois à un cycle TSA et à un cycle PSA ;
- au moins un gaz résiduaire est récupéré lors de l'étape de purification ;
- à l'étape de purification on récupère un premier gaz résiduaire ayant une teneur en NO_x T1 et un deuxième gaz résiduaire ayant une teneur en NO_x T2 tel que T2 < T1 ;
- le premier gaz résiduaire est recyclé dans une oxy-chaudière ;
- au moins un gaz résiduaire, préférentiellement le premier gaz résiduaire est recyclé en amont de l'étape de purification dans le flux principal ; En fait, le gaz résiduaire recyclé peut être recyclé n'importe où en amont de la dernière sortie d'eau liquide. Cette sortie d'eau liquide peut être dans le ou les lavages basse pression de l'étape de prétraitement, dans les condenseurs situés entre deux phases de compressions ou dans une tour de lavage éventuelle à haute pression, située en aval de l'étape de compression ;
- le second gaz résiduaire est soit rejeté directement à l'atmosphère, soit traité puis rejeté à l'atmosphère ;
- le second gaz résiduaire est traité par lavage et/ou réfrigération suivie d'une séparation gaz-liquide ;

- au moins une partie du flux de gaz enrichi en CO₂ issu de l'étape de purification permet de régénérer au moins en partie les matériaux adsorbants de l'unité de purification ;
 - à l'étape de purification on met en œuvre un lit de charbon puis ledit charbon usagé est mélangé au combustible d'une chaudière d'oxy-combustion ;
- 5 - le flux de gaz d'alimentation est une fumée d'oxy-combustion ;
- les composés organiques volatils sont choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide formique, l'acroléine, et l'acide acétique ;
 - 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
- 10 refroidissement du gaz d'alimentation.

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.

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

A titre d'exemple un procédé TSA de purification d'un mélange gazeux peut comprendre les étapes suivantes :

- 1) purification d'un mélange gazeux par adsorption des impuretés à pression super-atmosphérique et à température ambiante,
- 20 2) dépressurisation de l'adsorbeur jusqu'à la pression atmosphérique,
- 3) régénération de l'adsorbant à pression atmosphérique à une température habituellement entre 100 et 250°C au moyen d'un ou plusieurs échangeurs thermiques,
- 4) refroidissement à température ambiante de l'adsorbant,
- 5) repressurisation de l'adsorbeur.

25 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 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

30 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

classiques mais il y en a bien d'autres, ou bien des unités de désulfuration ou encore des unités de filtration. On notera également qu'un lavage, en particulier un lavage à l'eau, peut-être couplé avec le refroidissement partiel du flux de gaz d'alimentation, assurant alors la triple fonction de condensation des composés les plus lourds, d'adsorption des 5 composés les plus solubles et de rétention de particules solides, en particulier contenant des composés métalliques.

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 NOx, tels que NO, NO₂, N₂O₄... ;
- 10 - des oxydes de soufre, appelés SOx, tels que SO₂, SO₃, H₂SO₄... ;
- 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 15 stœchiométrie nécessaire à assurer une bonne efficacité de combustion) ;
- du CO (imbrûlés 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 ;
- 20 - les métaux lourds tels que le mercure, l'arsenic, le fer, le nickel, l'étain, le plomb, le cadmium, le vanadium, le molybdène, le sélénium et les composés issus de ces métaux ;
- les composés organiques volatils (COV), et les hydrocarbures imbrûlés.

Ensuite, lors de la seconde étape b), le flux de gaz est comprimé jusqu'à un 25 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 30 préparer l'élimination des autres impuretés au cours des étapes suivantes.

Une avant-dernière étape c) verra l'élimination des composés incondensables. Cette troisième étape peut être optimisée si elle est réalisée à basse température, c'est-à-dire à une température < 5°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 5 cycle froid.

La quatrième étape d) vise alors à récupérer un flux de gaz purifié, enrichi en CO₂.

Cependant, au niveau de la troisième étape c), le niveau de température généralement utilisé inférieure à 0°C impose une réduction de la teneur en eau, et 10 éventuellement de certains autres composés non suffisamment retenus lors de l'étape de pré-traitement ou lors des compressions et condensations éventuelles successives. En effet, la présence d'eau ou de ces autres composés susceptibles de se déposer dans les équipements comme par exemple les hydrocarbures lourds, composés soufrés ou azotés...interdirait d'atteindre dans l'avant dernière étape c) les niveaux de température 15 suffisamment froids, préférentiellement compris entre -20°C et -60°C, pour produire efficacement un flux de CO₂ de teneur conforme aux normes en vigueur. Par produire efficacement, on entend à coût global englobant l'investissement et l'énergie liée à cette production industriellement acceptable, aligné avec les attentes des organisations internationales.

20 Ainsi, il apparaît que l'étape de purification (ou dite de polissage) est indispensable entre la première étape a) qui permet de prétraiter le flux de gaz d'alimentation en vue de leur traitement ultérieur et la troisième étape c) qui permet de séparer les composés incondensables du CO₂ contenu dans le flux de gaz.

Cette étape de purification peut être placée tout au long de la seconde étape b) qui 25 vise à comprimer progressivement les gaz des alentours de la pression atmosphérique à la pression requise principalement en vue de séparer les inertes du CO₂ majoritaire.

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...

30 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 que peut retenir un adsorbant est faible, si l'on utilise un procédé d'adsorption par exemple ; et

5 - 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 10 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 à dire l'eau, les composés organiques volatils, 15 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.

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

20 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 c) du procédé. Il en résulte forcément une réduction importante du volume installé et donc du coût de l'unité par rapport à une installation en amont de l'étape de compression.

25 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 e) (dans le cas de l'adsorption cyclique par exemple). D'une part, la ou les étapes de compression en amont de l'étape de purification permettent de condenser de l'eau, diminuant d'autant la quantité d'eau à 30 arrêter au niveau de l'étape de purification et donc le volume d'adsorbant de ladite purification. D'autre part, l'augmentation de la pression permet de diminuer le volume

réel de gaz à traiter et permet d'optimiser section de passage et/ou pertes de charge par rapport à une purification en basse pression.

L'étape b) de compression permet d'amener le flux de gaz d'alimentation à une pression telle que l'on puisse éliminer au moins un des gaz condensables. Cette pression 5 est comprise entre 10 et 50 bars suivant la quantité d'incondensable et la spécification en impuretés du CO₂ produit. La pression en amont de l'étape de compression est proche de la pression atmosphérique.

Dans le cas général où l'étape de compression b) comprend des phases de compression successives et où on place l'étape de purification entre deux étapes de 10 compression successives, la dite purification sera opérée entre 2 et 25 bars abs, préférentiellement entre 3 et 9 bar abs encore préférentiellement entre 3,5 et 6 bar abs. Le ou les types de compresseurs seront choisis en fonction du débit et des pressions parmi 15 les types de compresseurs classiques. L'étagement exact des pressions, la présence systématique ou pas de réfrigérant après chaque étage de compression sera optimisé en fonction du type des machines et des conditions économiques locales.

On notera que dans le cas où l'étape de purification permettant de retirer l'eau du flux de gaz d'alimentation est située entre 2 étages de compression, il est toujours possible de rajouter un moyen d'épuration supplémentaire, de préférence à l'aval de ladite étape de purification, par exemple un moyen de piéger au moins un métal lourd ou 20 un composé issu d'un métal lourd à la pression finale de compression.

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 25 seconde étape b).

Ainsi, dans ce cas présent, le volume de l'unité de purification mise en œuvre à l'étape 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 30 compte des impuretés (liée en grande partie à la matière première engagée dans l'oxycombustion, à savoir par exemple la nature du charbon), de l'efficacité du pré-

traitement, de leur impact possible sur l'étape b) du procédé (compression) et du volume du procédé à installer.

Le procédé de purification sera choisi en fonction de la (ou des) impureté à arrêter, de sa quantité et de considérations économiques qui peuvent être propre au projet 5 (existence d'utilités, synergie avec des unités voisines...). Les procédés les plus classiques pour retirer des impuretés d'un gaz qui va être soumis à un traitement en basse température sont les lavages (absorption), une réfrigération / condensation et/ou cristallisation à température ambiante, la catalyse, la chimie-sorption et l'adsorption.

Dans la majorité des cas, l'adsorption apparaît comme la solution la plus 10 compétitive. Il n'est pas exclu que l'étape de purification soit constituée par plusieurs sous étapes, une sous étape étant par exemple basée sur un procédé par adsorption.

Par ailleurs, différentes technologies peuvent être mises en œuvre pour mettre en contact les molécules de gaz et les matériaux adsorbants de l'étape de purification. Chacune de ces technologies peut présenter des avantages et des inconvénients qui 15 peuvent les rendre intéressantes dans un procédé de traitement d'un flux de gaz contenant du CO₂ issu d'oxycombustion, selon l'invention.

On peut mettre en œuvre trois types de technologies.

La première technologie réside dans la mise en œuvre d'une adsorption en lit fixe. Le gaz à purifier traverse un empilement de grains d'adsorbants, appelé aussi lit fixe, qui 20 vont progressivement retenir des molécules et ce faisant, purifier le gaz. Plusieurs types ou qualités d'adsorbants peuvent être utilisés en mélange ou en couches superposées, en fonction des impuretés à éliminer et de leurs proportions, de façon à utiliser au mieux les propriétés d'adsorption/désorption de chaque adsorbant. Il ne reste plus après qu'à régénérer l'adsorbant, c'est-à-dire lui enlever les molécules retenues pour qu'il puisse 25 adsorber de nouveau. Ainsi, tous les procédés qui utilisent l'adsorption ont une nature intrinsèquement cyclique ; les deux étapes d'adsorption et de régénération constituant les deux principales étapes du cycle.

Ces procédés peuvent aussi être caractérisés et nommé en fonction du moyen de régénération des adsorbants. Le moyen de régénération est en général imposé par la 30 nature des liaisons qui vont d'établir entre les molécules et l'adsorbant. Plus elles seront fortes et plus l'énergie apportée pour la rompre devra être forte.

Ainsi parmi les procédés d'adsorption, on trouve :

- les procédés de type PSA (Pressure Swing Adsorption = adsorption à pression modulée). Ainsi, le moteur de la désorption est la différence de pression entre la phase d'adsorption et celle de régénération. La pression de cette dernière est alors au-delà de la 5 pression atmosphérique.
- les procédés de type VSA (Vacuum Swing Adsorption = adsorption à pression modulée avec une étape de mise sous vide). En utilisant le même principe que vu précédemment, il s'agit exacerber la différence de pression en maintenant une pression de régénération encore plus basse, donc sous la pression atmosphérique.
- 10 - les procédés de type TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption avec variation de température). Dans ce cas, on utilise le fait que l'élévation de la température va diminuer la quantité adsorbée.

Ces différents procédés d'adsorption de flux gazeux comprennent de préférence au moins deux adsorbeurs, fonctionnant de manière alternée, c'est-à-dire que l'un des 15 adsorbeurs est en phase de production, pendant que l'autre est en phase de régénération.

Le procédé de type TSA est en général le moyen le plus sûr de régénérer parfaitement un adsorbant pollué et demeure un procédé assez simple.

En revanche, les procédés PSA et VSA peuvent être compliqués et ce faisant, optimisés à loisir. Les cycles sont en général munis de nombreuses étapes 20 complémentaires toutes connues de l'homme de l'art (telles que des équilibrages entre bouteilles...). Leur modulation et leur enchaînement permettent d'optimiser tout type de procédé.

Les procédés PSA et VSA peuvent même être combinés puisqu'on peut parler de VPSA. On augmente la « force motrice » du procédé en montant la pression à 25 l'adsorption P et en diminuant celle de la régénération en utilisant le vide V.

Dans le cas de la présente invention, il peut aussi être intéressant de combiner l'effet de la température et celui la pression. On pourrait alors parler de PTSA. En effet, une température élevée peut s'avérer indispensable pour régénérer un adsorbant pollué par de l'eau. De manière générale, des molécules polaires ou bien peu volatiles 30 s'adsorberont fortement sur les adsorbants qui leur sont spécifiques ; ainsi par exemple, les liaisons hydrogènes qui vont s'établir pour retenir l'eau sur un adsorbant tel que

l'alumine ou le gel de silice, ou bien l'interaction de l'eau avec les cations dans le cas d'une zéolite ne peuvent être rompues que par un apport d'énergie importante ; ce sera l'objectif d'un gaz chaud donc à température haute qui sera envoyé à contre courant. Néanmoins, les autres molécules peuvent ne pas nécessiter cette température et alors, la 5 pression seule suffit. Ainsi, en combinant astucieusement les différents éléments du procédé, il sera possible d'optimiser les performances du procédé.

Deux solutions peuvent être mises en œuvre pour combiner un TSA et un PSA

La première solution consiste à mettre en œuvre au moins un adsorbeur soumis à un cycle TSA et au moins un adsorbeur soumis à un cycle PSA. Le principal avantage 10 réside dans l'utilisation de deux modes différents de régénération. Ainsi, comme seul le TSA sera régénéré en température, l'énergie dépensée pour l'ensemble de la séparation sera minimisée. En revanche, cela sera réalisé au détriment des coûts d'investissement liés à la mise en œuvre de deux procédés différents, et de l'opération qui sera plus délicate étant donné qu'il s'agit de deux procédés indépendants.

15 La deuxième solution consiste à mettre en œuvre au moins un adsorbeur soumis à la fois à un cycle TSA et à la fois à un cycle PSA. Ainsi, le ou les matériaux adsorbants contenus dans ledit adsorbeur seront régénérés à la fois par la pression (dépressurisation) et par la température (élation chaude). Le principal inconvénient viendra de l'énergie dépensée pour régénérer l'ensemble des lits d'adsorbants (et pas seulement celui qui le 20 nécessiterait pour adsorber l'eau). Un autre inconvénient provient de l'obligation d'utiliser des adsorbants tous capables de supporter la température haute de régénération. Par contre, les avantages en termes d'investissement et d'opération sont indéniables.

25 Une variante possible à cette deuxième solution consiste à diviser ledit adsorbeur en deux parties et à régénérer l'une des parties selon le mode TSA et à régénérer l'autre partie selon le mode PSA.

Les avantages de l'utilisation d'un procédé mettant en œuvre une adsorption en lit fixe réside essentiellement dans une énergie moindre de mise en œuvre étant donné que le contact gaz-solide est réalisé en statique, donc sans mise en mouvement du solide. D'ailleurs, celui-ci n'a pas besoin d'avoir des propriétés mécaniques très recherchées 30 puisqu'il ne subit que son propre poids dans le lit d'adsorbant qui est et demeure immobile.

Le gros désavantage de la technologie en lit fixe réside dans le fait que des gradients vont s'établir autour et dans les grains d'adsorbants qui sont immobiles. Ce faisant, on rencontre un certain nombre de résistances aux transferts de matière et de chaleur, ainsi que des pertes de charge qui nuisent aux performances de l'adsorption. On 5 peut alors pallier ce problème en utilisant la deuxième technologie.

La deuxième technologie réside dans la mise en œuvre d'une adsorption en lit fluidisé.

Le gaz à purifier traverse un lit fluidisé, c'est-à-dire un lit au sein duquel l'adsorbant est en mouvement permanent. Alors, le renouvellement permanent des 10 molécules à la surface des grains d'adsorbants permettent de maximiser les gradients et ce faisant, de maximiser les flux de transferts de matière et de chaleur.

Les performances de ce type de procédé sont meilleures que celles des procédés mettant en œuvre des lis fixes.

Toutefois, le principal désavantage vient de ce que les grains d'adsorbants doivent 15 présenter des caractéristiques physiques assez poussées pour être mis en mouvement assez facilement et pour éviter qu'ils ne s'usent en générant de la poussière de matériau adsorbant. On parle alors d'attrition. En effet, il faut qu'ils aient une taille adéquate pour que le gaz puisse les porter, c'est-à-dire que la vitesse du gaz doit provoquer une force ascendante sur le grain supérieure à son poids.

20 Par ailleurs, la technique du lit fluidisé s'assimile au réacteur homogène qui présente une fonction de transfert différente d'un réacteur en lit fixe, notamment en ce qui concerne sa capacité à conduire à un gaz très pur.

De plus, le lit fluidisé mis en œuvre doit être arrêté pour être régénéré. C'est pour pallier ce problème que l'on peut utiliser la troisième technologie.

25 La troisième technologie réside dans la mise en œuvre d'au moins un adsorbeur contenant au moins un lit fluidisé et d'au moins un réacteur de régénération.

Ainsi, à chaque adsorbeur en phase d'adsorption correspond un réacteur en phase de régénération. Le taux de circulation de l'adsorbant permet de régler la pureté du gaz.

30 Le réacteur en phase de régénération peut contenir un simple lit tombant. Autrement dit, le matériau adsorbant chute et se régénère au contact du gaz de régénération.

L'avantage du lit tombant réside dans la simplicité de la régénération. Cependant, le temps de séjour pour la régénération sera limité par la taille de l'appareil. De là, on observe une performance limitée pour ce type de lit.

Une autre possibilité est de mettre en œuvre un réacteur en phase de régénération 5 à lit fluidisé.

Contrairement, au lit tombant, le lit fluidisé permet de maîtriser le temps de séjour pour la régénération et de fait d'augmenter les performances.

D'autre part, il est possible d'intégrer les sorties de l'unité de purification au sein de la chaîne de traitement du CO₂.

10 Par exemple, une partie (e1) du flux de gaz issu de l'étape de purification peut être utilisée pour régénérer l'unité de purification mise en œuvre dans cette même étape.

Le gaz de régénération lui-même, après avoir enlevé les impuretés piégées dans l'unité de purification, peut être recyclé tout ou en partie dans le procédé global.

15 L'exemple suivant correspond au cas où l'unité de purification est une unité d'adsorption de type TSA, c'est-à-dire pour laquelle l'effet prépondérant pour assurer la régénération de l'adsorbant est une élévation de température. Comme indiqué précédemment, la dite régénération comprendra une étape de chauffage, de façon très générale une étape de refroidissement et éventuellement une étape de dépressurisation si la régénération s'effectue à une pression inférieure à celle de la phase d'épuration. A ces 20 étapes classiques peuvent se rajouter des étapes complémentaires telle par exemple qu'un balayage du lit d'adsorbant à température ambiante. De même, la température finale de chauffage peut être atteinte progressivement via des paliers successifs ou une rampe. A titre d'exemple, pour désorber l'eau du gel de silice, la température finale (HT) sera à priori dans la fourchette 120/200°C et préférentiellement entre 140 et 175°C.

25 L'étape de régénération dans le cas d'un TSA va durer d'une à quelques heures, probablement au minimum 4 heures dans la majorité des cas. Suivant leur affinité avec les adsorbants mis en jeu, les impuretés arrêtées pendant la phase de purification vont se désorber plus ou moins facilement et sortir préférentiellement pendant une période de la phase de régénération. Par exemple, l'eau arrêtée sur du gel de silice ne va être évacuée 30 en grande quantité que lorsque le front de chaleur aura parcouru à contre-courant la majeure partie du lit d'adsorbant (d'après la forme du front d'eau dans l'adsorbeur, la

majorité de l'eau piégée se trouve près de l'entrée côté adsorption). Les impuretés moins fortement adsorbées seront sorties préalablement ou simultanément avec le début de la sortie de l'eau. A l'inverse, les impuretés les plus adsorbées comme certains acides qui peuvent se former lors du piégeage de l'eau (l'acide sulfurique par exemple) peuvent 5 sortir postérieurement à l'eau quand le gaz de régénération devient sec et se rapproche de la température d'entrée (HT). Lors du refroidissement, le flux sortant de l'adsorbeur a une composition voisine du flux entrant et contient peu d'impuretés. Partant de là, il peut être intéressant de fractionner le flux issu de l'adsorbeur pendant les phases de régénération et d'envoyer telle ou telle partie, au moins partiellement, dans des 10 équipements différents. Les fractions e2 riches en impuretés seront dirigées vers la combustion et les fractions e3 pauvres en impuretés pourront être soit être rejetées à l'atmosphère soit traitées puis ensuite rejetées.

Après éventuellement condensation et séparation de l'eau liquide, une fraction du gaz de régénération, s'il s'agit de CO₂ initialement épuré, peut être recyclé dans le flux 15 principal de CO₂. Ce dit flux sera recyclé en un point adéquat compte tenu de sa pression, de sa température et de sa teneur en impuretés. Une fraction riche en impuretés pourra être recyclée par exemple à l'amont du prétraitement alors qu'une fraction sans impureté pourra être réinjecté à l'étage de compression correspondant à sa pression. On pourra adapter par exemple la ou les pressions de régénération pour utiliser au mieux les 20 différentes possibilités offertes par l'étape de compression, par exemple effectuer le refroidissement – ou une partie du refroidissement- à une pression plus élevée que le chauffage

Ainsi, d'une part on se débarrassera de certaines impuretés gênantes dans la combustion et on n'aura pas à traiter l'ensemble du flux désorbé.

25 De plus, parmi les composants sortant de l'unité de purification et pouvant être introduits de façon avantageuse dans l'oxy-chaudière, on notera :

- l'eau dont l'acidité naturelle sera compensée dans les produits de combustion par l'alcalinité naturelle des cendres produites. En même temps, les espèces dissoutes seront détruites ou diluées dans ces mêmes cendres, qui constituent une purge naturelle du 30 système. Une autre possibilité est de mélanger ces eaux avec le combustible : dans par exemple sous la forme d'un slurry ou d'une émulsion pour les combustibles liquides.

- l'oxygène qui peut être utilisé comme comburant.

- les composés azotés : NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₅, HCN, N₂O₄. Ce type de composés peut être détruit par la flamme de l'oxy-chaudière. Dans les chaudières air existantes équipées de « brûleur », une fraction des composés azotés produits dans la combustion principale

5 est effectivement détruite lors d'une post-combustion.

- les composés organiques seront détruits dans la flamme s'ils sont introduits dans la chaudière. Ces composés, concentrés dans l'unité de purification, sont pour la plupart toxiques, mutagènes et cancérogènes.

- d'autres espèces non oxydées ou en stade intermédiaire d'oxydation, tel le CO, peuvent 10 être réintroduites dans la chaudière pour être oxydées lors de la combustion.

- les métaux lourds et les composés les comprenant, une fois réintroduits dans la chaudière, se retrouveront distribués dans les cendres, qui en contiennent usuellement déjà la majeure partie. En effet, la plupart des éléments trace métallique reste dans les cendres, et seulement une partie très minoritaire continue son parcours dans les fumées

15 vers l'unité de purification de CO₂.

Comme mentionné ci-dessus, les composés organiques, concentrés dans l'unité de purification sont pour la plupart toxiques, mutagènes et cancérogènes. Aussi, si l'étape de purification repose sur de l'adsorption, les adsorbants arrêtant les composés organiques doivent être traités après usage. Un traitement usuel à cette fin est son incinération.

20 De là, une possibilité est de mettre en œuvre à l'étape de purification une succession de lits d'adsorption comprenant notamment un lit de charbon. Une fraction des composants traces : métaux lourds, composés organiques et organométalliques présents dans les fumées y sont arrêtés. Après avoir servi comme adsorbant, le charbon utilisé est ensuite mélangé périodiquement au combustible dans la chaudière d'oxy-combustion et donc valorisé comme combustible.

25

Revendications

1. Procédé de purification d'un flux de gaz d'alimentation contenant du CO de l'eau et au moins une impureté choisie parmi l'azote, l'oxygène, l'argon, les gaz rares, les SO_x, CS₂

5 H₂S, NO_x, HCN, HCl, CHCl₃, HF, les composés organiques volatils, les métaux suivants : le mercure, l'arsenic, le fer, le nickel, l'étain, le plomb, le cadmium, le vanadium, le molybdène et le sélénium, et les composés issus de ces métaux, comprenant les étapes successives suivantes :

10 a) étape de prétraitement du flux de gaz d'alimentation visant à éliminer au moins partiellement une des impuretés ;

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

15 c) étape d'élimination à une température < 5°C d'au moins une impureté, présente dans le flux de gaz comprimé, choisie parmi l'azote, l'oxygène l'argon et les gaz rares à l'aide d'échangeurs combinés à des séparateurs;

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

20 caractérisé en ce qu'entre les étapes a) et c) on réalise une étape de purification permettant d'éliminer au moins partiellement l'eau contenue dans le flux gazeux et au moins partiellement au moins une autre impureté choisi 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, de préférence au moins partiellement les SO_x.

25

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

- à l'état liquide et stocké ; ou

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

30 - à l'état gazeux et transporté.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée entre l'étape a) et l'étape b).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée entre l'étape b) et l'étape c).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'étape de compression b) comprend des phases de compression successives et en ce que l'étape de purification est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape de compression b).
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de purification est réalisée à une pression comprise entre 2 bars absous et 25 bar absous, préférentiellement entre 3 et 9 bar absous, encore préférentiellement entre 3,5 et 6 bar absous.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en œuvre un ou plusieurs matériaux organiques ou inorganiques pour éliminer au moins partiellement l'eau contenue dans le flux gazeux.
- 20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification, on met également en œuvre un ou plusieurs matériaux organiques ou inorganiques, identiques ou différents de ceux pour éliminer l'eau, pour éliminer au moins partiellement au moins une impureté choisie 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 de carbonyle, et les composés issus de ces métaux, de préférence au moins partiellement les SO_x.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les matériaux organiques ou inorganiques sont des matériaux adsorbants.
- 30

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les matériaux adsorbants sont mis en œuvre dans au moins un réacteur à lit fluidisé.

5 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les matériaux adsorbants sont mis en œuvre dans au moins un réacteur à lit fixe.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'à chaque réacteur à lit fluidisé en phase d'adsorption correspond au moins un réacteur à lit fluidisé ou à lit tombant en phase de régénération.

10

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que tous les réacteurs sont soumis à un même cycle de type PSA, VSA ou TSA.

15

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'au moins un des réacteurs est soumis à un cycle TSA et au moins un des réacteurs est soumis à un cycle PSA.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'au moins un réacteur est soumis à la fois à un cycle TSA et à un cycle PSA.

20

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un gaz résiduaire est récupéré lors de l'étape de purification.

25

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on récupère un premier gaz résiduaire ayant une teneur en NOx T1 et un deuxième gaz résiduaire ayant une teneur en NOx T2 tel que $T2 < T1$.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le premier gaz résiduaire est recyclé dans une oxy-chaudière.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'au moins un gaz résiduaire, préférentiellement le premier gaz résiduaire, est recyclé en amont de l'étape de purification dans le flux principal.

5 20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que le second gaz résiduaire est soit rejeté directement à l'atmosphère, soit traité puis rejeté à l'atmosphère.

21. Procédé selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que le second gaz résiduaire est traité par lavage et/ou réfrigération suivie d'une séparation gaz-liquide.

10 22. Procédé selon l'une des revendications 9 à 21, caractérisé en ce qu'au moins une partie du flux de gaz enrichi en CO₂ issu de l'étape de purification permet de régénérer au moins en partie les matériaux adsorbants de l'unité de purification.

15 23. Procédé selon l'une des revendications 9 à 22, caractérisé en ce qu'à l'étape de purification on met en œuvre un lit de charbon puis ledit charbon usagé est mélangé au combustible d'une chaudière d'oxy-combustion.

20 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux de gaz d'alimentation est une fumée d'oxy-combustion.

25 25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques volatils sont choisis parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide formique, l'acroléine, et l'acide acétique.

26. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de prétraitement a) 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

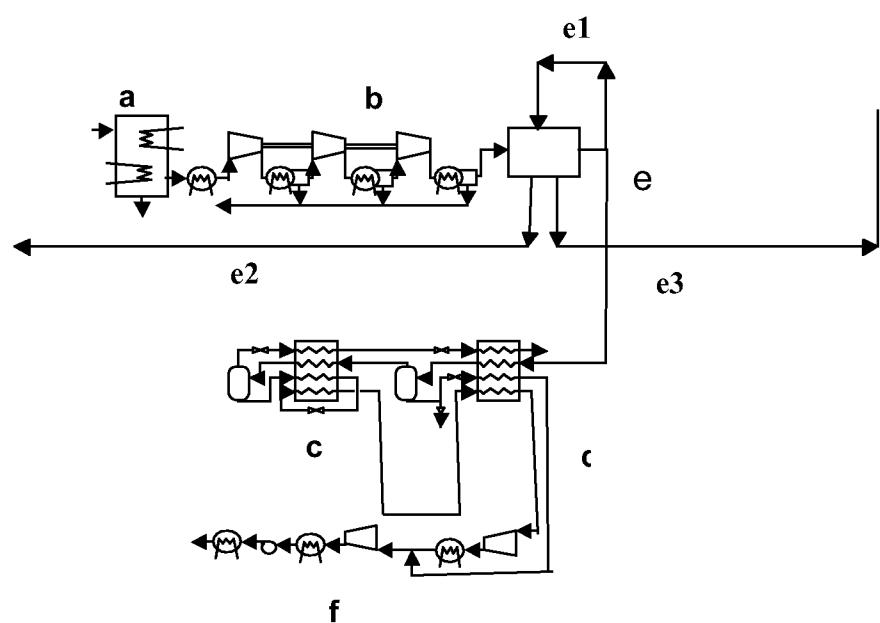


Figure 1