

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2010 (02.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/136698 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/56 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050952

(22) Date de dépôt international :
18 mai 2010 (18.05.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0953546 29 mai 2009 (29.05.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BRIGLIA, Alain** [FR/FR]; Les Epineaux, F-49140 Corze (FR). **GRANADOS, Ludovic** [FR/FR]; 24, rue de l'Oasis, F-92800 Puteaux (FR). **MONEREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). **RENOU, Elise** [FR/FR]; 6, rue des Lilas, F-92370 Chaville (FR).

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide S.A., Direction de la 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (règle 48.2.g))

(54) Title : SCRUBBING A GAS CONTAINING NITROGEN OXIDES

(54) Titre : "ÉPURATION D'UN GAZ CONTENANT DES OXYDES D'AZOTE"

(57) Abstract : The invention relates to a method for removing nitrogen monoxide (NO) and nitrogen oxides (NO_x with x>1) from a gas stream, implementing a device including a catalytic bed for converting a portion at least a part of the NO into NO_x with x>1, and a unit for reducing the NO_x with x>1, and in which the gas stream is placed into contact with the catalytic bed before entering the unit for reducing the NO_x with x>1.

(57) Abrégé : Procédé pour éliminer le monoxyde d'azote NO et les oxydes d'azote NO_x avec x > 1 d'un flux gazeux, mettant en œuvre un dispositif comprenant un lit catalytique permettant la conversion d'au moins une partie du NO en NO_x avec x > 1, et une unité d'abattement des NO_x avec x > 1, et dans lequel, le flux gazeux est mis en contact avec le lit catalytique avant d'entrer dans l'unité d'abattement des NO_x avec x > 1.



WO 2010/136698 A2

"Epuration d'un gaz contenant des oxydes d'azote"

La présente invention se rapporte à un procédé de purification d'un flux gazeux comprenant du monoxyde d'azote NO et des oxydes d'azote NOx par une unité de purification
5 avec conversion du monoxyde d'azote sur lit catalytique, préalablement à ladite purification.

Les oxydes d'azote (NOx) sont des polluants généralement émis lors de la combustion de combustibles fossiles. Les NOx dans l'atmosphère créent de l'ozone troposphérique, qui est toxique lorsqu'il est inhalé. De plus, les NOx contribuent à la formation des pluies acides, ce qui est préjudiciable à la vie végétale et animale, ainsi que des biens.

10 Lors des étapes de traitement et de purification, notamment de la compression (suivie d'une réfrigération), les NOx vont générer des condensats acides, notamment : acide nitrique, nitreux, ...

Il est donc préférable de mettre en œuvre un procédé de lavage des fumées permettant d'éliminer une partie de ces impuretés en amont d'autres étapes de purification des fumées.

15 L'arrêt des oxydes d'azote peut être réalisé en utilisant :

- une colonne de lavage basse pression avec additif chimique ou non, ou
- une colonne de lavage à l'eau, de préférence sous pression, ou
- la séparation cryogénique, en distillant les fumées de combustion riches en CO₂ comprenant des oxydes d'azote (NOx) où les oxydes d'azote dont l'oxydation est supérieure à celle du NO
20 sont séparés des fumées.

En particulier, deux types de procédés sont disponibles pour le traitement des NOx: la réduction sélective non catalytique (SNCR) et la réduction sélective catalytique (SCR). Tous deux utilisent l'ammoniac (ou un dérivé comme l'urée) pour réduire les oxydes d'azote en azote moléculaire. La différence entre ces deux procédés étant le catalyseur : il réduit la
25 température opératoire et la consommation de réactif, il augmente le coût d'investissement, mais il élève aussi sensiblement l'efficacité

Le procédé SNCR est caractérisé par :

- des températures opératoires élevées : entre 850 et 1050°C (selon utilisation d'additifs ou non et le rapport NH/NO initial) ;
- 30 - un taux maximum de dénitrification théorique de 90% mais dans la pratique, on observe une efficacité entre 40 et 65%.

- une possible augmentation des émissions de protoxyde d'azote, de CO et d'ammoniac (compte tenu de l'utilisation d'ammoniac comme réactif).

Le procédé SCR est caractérisé par :

- l'utilisation d'ammoniac ou d'urée mélangé à de l'air. Le gaz chargé de NH_3 traverse ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre 250 et 380°C. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des oxydes métalliques sur support TiO_2 ou Al_2O_3 .
- un taux de réduction élevé, souvent supérieur à 90%,
- une température opératoire d'autant plus élevée que la quantité initiale en SO_2 est importante dans le gaz à traiter (entre 170°C et 540°C).
- des coûts d'investissement assez élevés.

Cependant, dans chacun des procédés de l'état de la technique, les oxydes d'azote sous forme de monoxyde d'azote NO ne sont pas arrêtés et peuvent ainsi tout au long du procédé continuer leur conversion lente vers une forme plus oxydée causant des problèmes dans le procédé aval. En effet, les NOx peuvent conduire, en milieu fortement concentré en eau (voir saturé) comme dans le cas d'un gaz produit par une combustion, à la génération d'acides forts (nitrique essentiellement) capables d'induire des problèmes importants de tenue des matériaux utilisés (corrosion par exemple). Ceci est d'autant plus marqué lorsque les conditions du gaz (température et pression) sont modifiées, par exemple lorsque ce gaz sera comprimé en vue d'une utilisation ultérieure (purification supplémentaire par adsorption par exemple...).

Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé amélioré de purification d'un flux gazeux comprenant du monoxyde d'azote NO et des oxydes d'azote NOx avec $x > 1$.

Une solution de l'invention est un dispositif pour éliminer le monoxyde d'azote NO et les oxydes d'azote NOx avec $x > 1$ d'un flux gazeux comprenant :

- un lit catalytique permettant la conversion d'au moins une partie du NO en NOx avec $x > 1$, et
 - une unité d'abattement des NOx avec $x > 1$,
- le lit catalytique étant situé en amont de l'unité d'abattement et l'unité d'abattement étant une unité de séparation cryogénique.

Selon le cas, le dispositif selon l'invention peut comprendre l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes :

- le lit catalytique permet la conversion d'au moins 60% du NO en NOx avec $x > 1$, de préférence d'au moins 80 %, plus préférentiellement d'au moins 90%,

- le lit catalytique est un lit de gel de silice ;
- le lit catalytique est un lit de charbon actif dopé au soufre ;
- le lit catalytique est un lit d'alumine dopée au soufre.

La présente invention a également pour objet un procédé pour éliminer le monoxyde d'azote NO et les oxydes d'azote NO_x avec $x > 1$ d'un flux gazeux, mettant en œuvre un dispositif selon l'une des revendications 1 à 5 et dans lequel, le flux gazeux est mis en contact avec le lit catalytique de manière à convertir au moins une partie du NO en NO_x avec $x > 1$ avant d'entrer dans l'unité d'abattement des NO_x avec $x > 1$.

Le taux de conversion du monoxyde d'azote est compris entre 25 et 100%, de préférence entre 50 et 100% de conversion, plus préférentiellement entre 80 et 100%.

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

- le flux gazeux est un flux de fumées de combustion ;
- la conversion du NO en NO_x avec $x > 1$ est réalisée à une température comprise entre 5 et 150°C, de préférence comprise entre 5 et 120°C, encore plus préférentiellement comprise entre 50°C et/ou à une pression comprise entre 1.3 et 100 bars abs ;
- le temps de contact du flux gazeux avec le lit catalytique est inférieur à 120 secondes, de préférence inférieur à 40 secondes.

Par temps de contact, on entend le ratio du volume du lit catalytique sur le débit volumique du flux gazeux à purifier.

Le lit catalytique associé à l'unité d'abattement des NO_x permet d'arrêter les oxydes d'azote aussi bien sous forme de NO que sous forme de NO_x ($x > 1$).

En effet, le gaz sera d'autant plus purifié de son contenu en oxyde d'azote que la conversion NO vers NO_x ($x > 1$) aura été avancée en amont de l'unité d'abattement des NO_x. Et l'élimination des NO_x du gaz sera d'autant plus incomplète que la quantité de monoxyde d'azote en entrée de l'unité d'abattement des NO_x sera grande.

Dans le cas particulier où la purification des NO_x est réalisée par une unité de séparation cryogénique, l'utilisation d'un lit de gel de silice en amont de la séparation à froid présente le double avantage :

- de convertir fortement le NO en NO_x ($x > 1$), et
- d'adsorber l'humidité du gaz à traiter avant l'entrée dans la zone cryogénique du procédé.

Enfin si le flux gazeux comprend du mercure, l'utilisation d'un lit de charbon actif dopé au soufre ou d'un lit d'alumine dopée au soufre permet :

- de convertir le NO en NO_x ($x > 1$), et
- d'arrêter le mercure.

5 L'invention va être décrite de manière plus précise à l'aide des exemples ci-dessous.

Exemple 1 :

Un mélange contenant 97% de CO₂ et 3% d'oxygène, artificiellement pollué avec 800 ppm de NO et 200 ppm de NO₂, est mis en contact avec un lit catalytique de 150 cm³ composé de
10 particules de gel de silice, à une pression de 30 bar et une température de 10°C et avec un débit de 35 NL/min.

La composition du gaz à la sortie du lit catalytique est mesurée et le taux de conversion du NO en NO₂ obtenu est de 90%. Ainsi, seulement environ 80 ppm, soit 8% des NO_x totaux, sont encore sous forme de NO une fois le lit catalytique traversé.

15 Le NO₂ initial et le NO₂ formé par oxydation du NO pourront être retirés du flux gazeux par une unité d'abattement des NO_x.

Dans le cas présent si on utilise en aval une unité de séparation cryogénique, on observe un taux d'abattement total du NO et des NO_x présents dans le mélange initial d'environ 95%.

20 Exemple 2 :

Un mélange contenant 95% de CO₂ et 5% d'oxygène, artificiellement pollué avec 1500 ppm de NO, est mis en contact avec un lit catalytique de 150 cm³ composé de particules de charbon actif dopé au soufre, à une pression de 5 bar et une température de 120°C et avec un débit de 15
NL/min.

25 La composition du gaz à la sortie du lit catalytique est mesurée et le taux de conversion du NO en NO₂ obtenu est de 66%.

De même que dans l'exemple 1, le NO₂ formé pourra être retiré du flux gazeux par une unité d'abattement des NO_x.

Dans le cas présent si on utilise en aval une unité de séparation cryogénique, on observe un
30 taux d'abattement total du NO et des NO_x présents dans le mélange initial d'environ 83 %.

Revendications

1. Dispositif pour éliminer le monoxyde d'azote NO et les oxydes d'azote NO_x avec $x > 1$ d'un flux gazeux comprenant :

- 5 - un lit catalytique permettant la conversion d'au moins une partie du NO en NO_x avec $x > 1$, et
- une unité d'abattement des NO_x avec $x > 1$,

le lit catalytique étant situé en amont de l'unité d'abattement et l'unité d'abattement étant une unité de séparation cryogénique.

- 10 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le lit catalytique permet la conversion d'au moins 60% du NO en NO_x avec $x > 1$, de préférence d'au moins 80 %, plus préférentiellement d'au moins 90%.

- 15 3. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le lit catalytique est un lit de gel de silice.

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le lit catalytique est un lit de charbon actif dopé au soufre.

- 20 5. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le lit catalytique est un lit d'alumine dopée au soufre.

- 25 6. Procédé pour éliminer le monoxyde d'azote NO et les oxydes d'azote NO_x avec $x > 1$ d'un flux gazeux, mettant en œuvre un dispositif selon l'une des revendications 1 à 5 et dans lequel, le flux gazeux est mis en contact avec le lit catalytique de manière à convertir au moins une partie du NO en NO_x avec $x > 1$ avant d'entrer dans l'unité d'abattement des NO_x avec $x > 1$.

- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le flux gazeux est un flux de fumées de combustion.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que la conversion du NO en NO_x avec $x > 1$ est réalisée à une température comprise entre 5 et 150°C et/ou à une pression comprise entre 1.3 et 100 bar.

- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le temps de contact du flux gazeux avec le lit catalytique est inférieur à 120 secondes, de préférence inférieur à 40 secondes.