

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **2 931 204**

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

②① N° d'enregistrement national : **09 51607**

⑤① Int Cl⁸ : **F 02 C 3/00** (2017.01), F 02 C 3/34, 6/18, 7/141

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ REDUCTION CATALYTIQUE TRIFONCTIONNELLE A SEC DES NOX D'UNE TURBINE A GAZ.

②② Date de dépôt : 13.03.09.

③③ Priorité : 15.05.08 US 12153231.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 20.11.09 Bulletin 09/47.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.03.18 Bulletin 18/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : GENERAL ELECTRIC COMPANY
— US.

⑦② Inventeur(s) : ANAND ASHOK KUMAR, WEST
JAMES ANTHONY, KRAEMER GILBERT OTTO,
KARIM HASAN UI, DRAPER SAM DAVID et BERRY
JONATHAN DWIGHT.

⑦③ Titulaire(s) : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

FR 2 931 204 - B1



B09-0896FR

Société dite : **GENERAL ELECTRIC COMPANY**

Réduction catalytique trifonctionnelle à sec des NO_x d'une turbine à gaz

Invention de : **ANAND Ashok Kumar**
WEST James Anthony
KRAEMER Gilbert Otto
KARIM Hasan Ui
DRAPER Sam David
BERRY Jonathan Dwight

**Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
15 mai 2008 sous le n° 12/153.231**

Réduction catalytique trifonctionnelle à sec des NO_x d'une turbine à gaz

5 La présente invention est relative à la réduction et/ou la suppression d'émissions de gaz depuis des centrales électriques, en particulier des composés constitués d'oxydes d'azote présents dans les flux d'échappement de centrales qui produisent de l'électricité à partir d'un fluide de travail sous la forme d'un gaz. Plus particulièrement, l'invention est relative à un système de production d'électricité par turbine à gaz à cycle combiné utilisant un fluide de travail gazeux qui a été comprimé, brûlé et détendu afin d'entraîner une turbine à gaz, au moins une partie des rejets de la turbine à gaz étant amenés à recirculer dans la chambre de combustion sous la forme d'un flux de recirculation de gaz d'échappement ("RGE"). L'invention est également relative à un procédé pour traiter les gaz d'échappement à l'aide d'un catalyseur trifonctionnel afin d'éliminer efficacement certains polluants (en particulier les NO_x) sans incidence défavorable sur la quantité de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et d'autres constituants du flux d'échappement qui peuvent eux aussi être séparés et traités.

15 20 En fonctionnement normal, les centrales électriques à turbine à gaz à cycle combiné produisent de grandes quantités d'oxydes d'azote (NO_x) et de CO₂ dans le cadre du processus de combustion. Depuis quelques années, la suppression d'émissions, en particulier, des NO_x, est une préoccupation croissante d'organismes publics et fédéraux chargés de la réglementation, tels que l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Ainsi, de gros moyens ont été consacrés à la réduction et/ou la suppression de ces émissions indésirables. Lors de la combustion d'hydrocarbures, en particulier liquides, les oxydes d'azote qui résultent de l'envoi d'air dans la chambre de combustion, ainsi que les composés azotés présents dans le combustible lui-même (notamment la pyridine), créent des polluants dont la quantité doit être réduite ou qui doivent être éliminés avant le rejet dans l'atmosphère.

Les turbines à gaz fonctionnent ordinairement suivant ce qu'on appelle le "cycle de Brayton ouvert" dans lequel de l'air est introduit dans un compresseur pour accroître la pression des gaz, puis est brûlé en mélange avec un hydrocarbure, généralement du gaz naturel, afin de
5 produire un fluide de travail à haute température, les principaux produits de combustion étant du dioxyde de carbone, de l'eau (vapeur), de l'oxygène et de l'azote libres, ainsi que des produits indésirables tels que du monoxyde de carbone, des oxydes d'azote et des hydrocarbures imbrûlés. Normalement, la combustion s'effectue dans des conditions
10 relativement "pauvres", c'est-à-dire avec plus que la quantité stoechiométrique d'oxygène nécessaire pour une combustion complète des constituants de l'hydrocarbure afin de maintenir la température de combustion en deçà de certaines limites pratiques (qui, si elles sont trop élevées, risquent d'avoir des conséquences préjudiciables sur le coût et
15 la durée de vie des matériaux de construction).

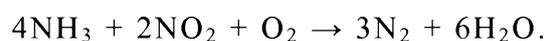
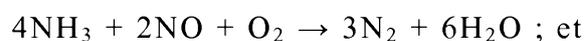
Le fluide de travail à haute température et haute pression issu d'une chambre de combustion est envoyé dans la turbine à gaz où le fluide de travail se détend et la température du gaz baisse. Dans la plupart des applications, la turbine à gaz entraîne le compresseur ainsi
20 qu'un générateur qui produit de l'électricité. Dans un cycle simple de Brayton ouvert, le fluide de travail sort de la turbine à une température relativement haute et peut ainsi servir à générer de la vapeur dans un générateur de vapeur à récupération de chaleur ("GVRC") avant d'être rejeté ou traité en aval, notamment pour la réduction des NO_x par
25 réduction catalytique sélective ("RCS"). La vapeur créée par le générateur de vapeur à récupération de chaleur peut servir dans le cadre d'une centrale à cycle combiné pour entraîner une turbine à vapeur telle que celle présente dans la plupart des centrales électriques à vapeur à cycle de Rankine fermé, ce qui accroît donc le rendement de production
30 d'électricité de toute la centrale.

Un grand défaut des systèmes de turbines à gaz à cycle de Brayton ouvert et à cycle combiné est que les gaz d'échappement contiennent divers oxydes d'azote (NO_x) et une grande quantité de dioxyde de carbone (CO_2), tous faisant maintenant l'objet d'une

surveillance croissante de la part des pouvoirs publics sous l'angle de leurs possibles effets écologiquement nocifs. Ainsi, de par le passé, on a cherché de diverses manières à réduire la quantité de NO_x générés par les systèmes de turbines à gaz avant que les NO_x ne doivent être séparés et traités. Par exemple, la concentration nominale des NO_x peut être réduite en utilisant, comme principale source d'oxygène disponible pour la combustion, les gaz d'échappement d'une chambre de combustion préliminaire (qui contient moins d'azote libre et d'oxygène). On consultera, par exemple, les brevets des E.U.A. n° 3 792 581, 4 009 89 et 4 147 141. Le brevet des E.U.A. n° 3 969 892, au nom de Stettler, décrit de même un système de turbine à gaz dans lequel une partie des gaz d'échappement du brûleur sont amenés à recirculer en passant dans un échangeur de chaleur, puis sont renvoyés dans la chambre de combustion avec, de ce fait, une réduction des oxydes d'azote dans le flux d'échappement. Le brevet des E.U.A. n° 3 949 548, au nom de Lockwood, présente un système de recirculation de gaz d'échappement dans lequel une partie des gaz d'échappement est refroidie et amenée à recirculer dans un compresseur, là encore avec une légère réduction escomptée des oxydes d'azote.

Malgré ces progrès dans la réduction de la quantité de constituants tels que des NO_x présents dans les flux d'échappement des turbines à gaz, on continue à avoir besoin d'un procédé et d'un dispositif plus efficaces et moins coûteux pour traiter les émissions d'oxydes d'azote, de CO₂ et autres polluants, même dans l'hypothèse où leurs concentrations dans les gaz d'échappement des turbines peuvent être légèrement réduites par des moyens classiques. Les procédés selon la technique antérieure pour l'élimination des NO_x dans les systèmes de turbines à gaz faisaient ordinairement intervenir un ou plusieurs des procédés suivants : RCS, réduction non catalytique sélective, décomposition catalytique ou absorption.

Les procédés à RCS reposent sur la réduction sélective de l'ammoniac à l'aide de NO_x, les réactions de base s'écrivant ainsi :



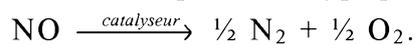
Avec le RCS, les concentrations des oxydes d'azote créés pendant la combustion peuvent être réduites à des valeurs acceptables par l'EPA. Cependant, ces procédés souffrent d'inconvénients connus, dont la possible formation d'autres composés azotés qui nécessitent un traitement supplémentaire avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Un flux de gaz d'échappement peut être "purifié" à l'aide de procédés qui convertissent les NO_x en azote libre ou qui séparent par voie physique les NO_x des gaz d'échappement. Cependant, ces opérations ont tendance à abaisser le rendement global de la turbine à gaz et ne réussissent pas à éliminer initialement du flux de gaz d'échappement des quantités suffisantes de NO_x. Beaucoup de systèmes à RCS impliquent aussi un chauffage pour maintenir une température de réduction régulée et présentent un risque d'émission de sulfate d'ammonium.

Les procédés de réduction non catalytique sélective selon la technique antérieure fonctionnent sans aucun catalyseur pour convertir les NO_x en azote et en eau par la réaction suivante avec l'ammoniac :



Malheureusement, les systèmes non catalytiques ont tendance à être limités par un intervalle étroit de températures de réaction et par le fait que les températures du processus peuvent changer avec les variations de charge de la turbine à gaz. De plus, le procédé ne réduit que 60 à 80 pour 100 des NO_x tout en nécessitant un grand volume molaire de NH₃.

En plus d'être coûteux et complexes, les systèmes de décomposition catalytique ont de même tendance à n'éliminer qu'environ 70 pour 100 des NO_x, en fonction de l'efficacité du catalyseur. Voici une réaction de décomposition typique :



La plupart des procédés d'absorption éliminent les SO_x et les NO_x à l'aide d'un composé à charbon actif. Le procédé est complexe, a un potentiel d'élimination de NO_x limité à environ 40 à 60 pour 100 et nécessite des manipulations de matières solides chaudes.

Ainsi, les procédés existants pour supprimer les NO_x dans les flux d'échappement de turbines à gaz présentent des insuffisances bien connues du point de vue du coût et de l'efficacité.

5 Une autre préoccupation majeure dans la conception et le fonctionnement de centrales électriques à turbine à gaz réside dans l'isolement et l'efficacité de l'élimination du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Comme indiqué plus haut, de grandes quantités de CO_2 sont normalement produites dans les systèmes à cycle combiné où le CO_2 constitue l'un des principaux produits de combustion du gaz naturel avec l'air. Eliminer le CO_2 nécessite qu'il soit tout d'abord
10 séparé de l'azote et autres constituants gazeux du fluide de travail (par exemple par réaction chimique et/ou absorption physique). Bien que des techniques de séquestration du CO_2 soient bien connues, on emploie beaucoup d'énergie pour séparer le CO_2 d'autres constituants tels que les
15 NO_x , et de ce fait le rendement du système de production d'électricité baisse s'il faut une telle séparation du CO_2 . Le CO_2 peut être piégé par contact direct entre les gaz d'échappement et un absorbant tel que la mono-éthanolamine (MEA). Cependant, les procédés de séparation à
20 systèmes de séparation à amine selon la technique antérieure ont invariablement des coûts d'exploitation et d'investissements élevés, en fonction de la présence d'autres composés dans le flux d'échappement et de la concentration du CO_2 dans le volume d'effluents gazeux.

Ces dernières années, la Recirculation des Gaz d'Echappement (RGE) est devenue une technologie utile pour accroître la concentration
25 du CO_2 dans les gaz d'échappement de turbines à gaz, en facilitant l'isolement du CO_2 présent dans les effluents gazeux. D'autre part, l'utilisation de la RGE nécessite un équilibrage minutieux des conditions du procédé afin d'éviter un accroissement d'autres émissions (dont les
30 NO_x) prohibées pour des raisons écologiques, qui risquent d'être produites dans un milieu pauvre en oxygène du fait d'une combustion incomplète. Des niveaux de RGE bien inférieurs à 40 % sont ordinairement recommandés en raison des faibles concentrations d'oxygène dans la chambre de combustion. Autrement, du CO

indésirable peut être produit en raison d'une oxydation incomplète en CO_2 dans des flammes riches. De même, au moins une certaine dissociation du CO_2 en CO ou du NO_2 en NO peut survenir aussi bien lors de combustions stoechiométriques que de celles de combustibles "pauvres", selon les conditions spécifiques de combustion et de RGE en jeu.

Or, on a constaté qu'il est possible d'obtenir un certain nombre d'avantages notables en utilisant la RGE dans les conditions de procédé décrites plus loin. En particulier, une réduction de la quantité de NO_x dans les gaz d'échappement peut être obtenue à des niveaux de RGE plus élevés tout en en accroissant la concentration de CO_2 et en réduisant simultanément fortement la quantité d'oxygène restant dans le flux de gaz d'échappement, c'est-à-dire à des pourcentages égaux ou inférieurs à 4 %. Plus important encore, dans les conditions de RGE décrites plus haut, on a découvert que le flux de gaz d'échappement peut être traité d'une manière bien plus économique et efficace, en l'occurrence en utilisant un catalyseur trifonctionnel sec pour éliminer les NO_x .

De récentes études conduites par General Electric font ressortir que, dans des conditions de procédé minutieusement régulées, une réduction des NO_x atteignant 50 % en utilisant des hauts niveaux de RGE est maintenant possible. Par exemple, des taux de RGE atteignant 35 % et 40 % peuvent être utilisés sans accroître notablement la quantité de constituants indésirables (tels que CO ou NO) dans les gaz d'échappement. On a aussi constaté que les chambres de combustion des turbines à gaz peuvent fonctionner à de grands rendements du combustible et encore réduire la quantité de NO_x en utilisant un pourcentage de RGE élevé, tout en maintenant un pourcentage acceptable (voire accru) de CO_2 , là encore sans accroissement notable de la formation de CO ou NO .

Tout aussi important, l'utilisation de la RGE dans les conditions de procédé régulées décrites ici réduit, jusqu'à 4 % ou moins en volume, la quantité d'oxygène libre restant dans les gaz d'échappement. Ainsi, un exemple de procédé utilisant la RGE aboutit à des seuils inhabituellement bas (voire approchant les 0 %) de quantité d'oxygène

restant dans les gaz d'échappement, tout en réduisant la concentration des NO_x et en accroissant simultanément le pourcentage de CO₂. Pour la première fois, la faible quantité d'oxygène présente dans le flux de recirculation a rendu possible l'utilisation d'un catalyseur trifonctionnel sec pour éliminer les NO_x dans le flux final de gaz d'échappement sortant de la centrale.

L'invention sera mieux comprise à l'étude de la description détaillée d'un mode de réalisation pris à titre d'exemple non limitatif et illustré par les dessins annexés sur lesquels :

10 - la figure 1 est un schéma de principe illustrant l'agencement classique d'une centrale utilisant la RGE, comprenant les exemples des principaux équipements nécessaires à la mise en œuvre d'un procédé à RGE ;

15 - la figure 2 est une représentation graphique sous la forme d'une famille de courbes illustrant la concentration de l'oxygène dans les gaz d'échappement d'une turbine pour différentes températures de flammes dans la chambre de combustion, la quantité d'oxygène dans les gaz d'échappement étant comparés, à diverses valeurs de pourcentages de RGE (20, 40 et 50 %), 0 % représentant les gaz d'échappement de la turbine d'un système sans RGE selon la technique antérieure ;

20 - la figure 3 est un schéma de principe d'un procédé illustrant les étapes et équipements de base servant à mettre en œuvre le traitement par RGE et catalyseur trifonctionnel selon l'invention, comprenant des exemples d'étapes pour parvenir au faible pourcentage d'oxygène souhaitable dans les gaz d'échappement et à l'élimination de constituants tels que des NO_x ;

25 - la figure 4 est un schéma de principe d'un procédé pour une autre forme possible de réalisation de l'invention illustrée sur la figure 2, qui comprend certaines variantes quant aux apports à l'entrée de la chambre de combustion ;

30 - la figure 5A est un schéma d'un procédé illustrant les caractéristiques d'une autre forme possible de réalisation de l'invention utilisant un flux de gaz d'échappement de RGE "chauds" qui contient une partie des gaz de combustion à haute température amenés à

recirculer en passant dans la chambre de combustion de gaz pour améliorer l'efficacité globale du système par rapport aux quantités de CO_2 , de CO et de NO_x à traiter finalement ;

5 - la figure 5B illustre sous une forme graphique la température $T_{3.0}$ de l'air à l'entrée de la chambre de combustion en fonction de la longueur du parcours dans la chambre de combustion, ainsi que la température "TRC" de refoulement du compresseur, qui est figurée à des fins de comparaison avec la température des gaz de combustion sur le parcours dans la chambre de combustion ;

10 - la figure 6 est une représentation graphique de la quantité d'oxygène restant dans les gaz d'échappement de fait de l'utilisation de pourcentages variables de RGE selon l'invention, dans des conditions de procédé régulées ; et

15 - la figure 7 est une représentation graphique comparant les quantités relatives attendues de CO_2 et de NO_x produites en utilisant différents pourcentages de RGE à des températures variables des flammes dans la chambre de combustion.

Un exemple de forme de réalisation du système de production d'électricité selon l'invention comprend les organes de base suivants : un compresseur de gaz qui accroît la pression de l'air ambiant fourni au système ; une chambre de combustion capable de brûler un mélange de combustible (tel qu'un hydrocarbure ou un gaz de synthèse) et d'air ambiant comprimé pour créer un flux de gaz d'échappement à haute température ; une turbine à gaz classique en aval de la chambre de combustion avec des aubes mobiles de turbine pouvant être mues par la force des gaz d'échappement détendus, à haute température ; un flux de RGE à taux élevé fourni à la chambre de combustion ; un réacteur catalytique trifonctionnel en aval de la turbine à gaz, qui est au contact d'un flux de gaz d'échappement contenant moins de 4 % en volume d'oxygène et élimine une quantité notable (normalement environ 70 %) des constituants tels que les NO_x ; un générateur de vapeur à récupération de chaleur (GVRC) ; un refroidisseur (échangeur de chaleur) pour abaisser la température d'une partie des gaz d'échappement sortant du GVRC afin de former un flux de RGE refroidi ; un

20

25

30

compresseur de flux de RGE qui accroît la pression du flux de RGE refroidi ; et un générateur électrique couplé à la turbine à gaz pour produire de l'électricité. Le catalyseur trifonctionnel peut se trouver à tout emplacement en aval de la chambre de combustion où la concentration d'oxygène reste inférieure à environ 4 % et la température du gaz assure un niveau acceptable d'efficacité et de durabilité du catalyseur.

Dans l'exemple de système de production d'électricité ci-dessus, on a constaté qu'utiliser des taux élevés de RGE (plus de 35 % en volume) à des températures de flammes supérieures à la normale dans la chambre de combustion accroît la quantité nominale de CO₂ dans le flux de gaz d'échappement sortant de la centrale. De même, l'utilisation d'une RGE de 40 % à des températures de flammes supérieures à la normale aboutira à un pourcentage de 10 % de CO₂ dans les gaz d'échappement.

L'utilisation d'une RGE à haut pourcentage offre donc un certain nombre d'avantages notables. Les émissions de NO_x peuvent être réduites alors que la quantité de CO₂ est accrue (en réduisant de ce fait fortement la difficulté et le coût de l'isolement et de la séparation du CO₂ à l'aide de moyens classiques). De plus, la quantité d'oxygène peut être réduite à moins de 4 %, ce qui permet de traiter le flux de gaz d'échappement d'une manière inconnue auparavant dans la technique des turbines à gaz, en l'occurrence en mettant le courant de gaz d'échappement au contact d'un catalyseur trifonctionnel sec afin de réduire et/ou d'éliminer les NO_x.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, on a constaté que le volume de produits de combustion partielle potentiels indésirables, tels que NO et CO, peut être encore réduit par recirculation d'une partie des gaz de combustion renvoyés dans la chambre de combustion elle-même. Cette forme de réalisation à RGE "à chaud" a tendance à réduire la quantité de CO et d'hydrocarbures imbrûlés présents dans les gaz d'échappement sortant de la chambre de combustion, en plus de provoquer une légère réduction supplémentaire de la quantité d'oxygène résiduel dans les gaz finalement traités à l'aide d'un catalyseur trifonctionnel.

La figure 1 est un schéma de principe illustrant un agencement général de centrale utilisant la RGE (mais sans catalyseur trifonctionnel), comprenant les exemples d'équipements normalement utilisés pour mettre en œuvre un procédé à RGE. Comme l'indique la figure 1, le combustible 12 et un flux d'air comprimé 11 issu du compresseur 5 sont combinés et brûlés dans la chambre de combustion 6 pour créer un flux de gaz d'échappement à haute température qui sert de fluide de travail primaire pour entraîner la turbine 7. Les gaz d'échappement sortant de la turbine 7 (encore à une température relativement élevée) passent dans le générateur 9 de vapeur à récupération de chaleur (GVRC) et dans un refroidisseur 10 de gaz d'échappement, puis reviennent dans le compresseur 1 de flux de RGE sous la forme d'un flux de recirculation de gaz d'échappement 16 contenant un hydrocarbure imbrûlé, du CO, du CO₂, du NO_x, du NO, de l'oxygène et de l'azote libres, ainsi que d'autres polluants mineurs.

Le compresseur 1 de flux de RGE accroît la pression du flux de recirculation de gaz d'échappement 16, puis sépare les gaz de RGE comprimés en deux fractions refoulées depuis différents étages du compresseur, à savoir le flux 17 (approximativement 60 % en volume) qui est fourni au compresseur 2 avant d'être renvoyé dans la chambre de combustion 6. Une seconde partie du flux de gaz comprimé issu du compresseur 2 constitue une partie du fluide de travail pour la turbine 7 (cf. conduite 19). Le flux comprimé 18 venant du compresseur 1 de flux de RGE (approximativement 40 % en volume) entre dans des séparateurs 3 de dioxyde de carbone, le CO₂ séparé étant représenté à sa sortie du système en vue d'un autre traitement en 14. Les constituants autres que le CO₂ dans le flux 15 issu des séparateurs 3 constituent un fluide de travail supplémentaire pour entraîner la turbine 4, qui coopère avec le compresseur 5 et le générateur électrique 8 pour produire de l'électricité. Les gaz d'échappement de la turbine 4 (maintenant relativement exempts de CO₂) sont refoulés depuis le système via la conduite 13, en quantité très faible jusqu'à une cheminée d'évacuation de fumées ou un système en aval servant à empêcher la pollution de l'environnement.

La figure 2 est une représentation graphique de la concentration de l'oxygène dans les effluents d'une turbine à différentes températures de flammes dans la chambre de combustion (ce qu'on appelle parfois la "température d'allumage de turbine à gaz"), la quantité d'oxygène dans les gaz d'échappement étant comparée, à diverses valeurs de pourcentages de RGE (20, 40 et 50 %), 0 % représentant les rejets d'un système sans RGE selon la technique antérieure. Comme illustré sur la figure 1, l'utilisation de la RGE dans les exemples de formes de réalisation ci-dessus a tendance à réduire notablement le pourcentage d'oxygène libre dans les gaz d'échappement, tout en accroissant la quantité de dioxyde de carbone, et sans accroître la quantité de CO ou de NO_x. Ainsi, la proportion d'oxygène dans les gaz d'échappement à des taux de RGE supérieurs peut être réduite à 4 % ou moins (de préférence près de 0 %), ce qui rend possible l'élimination des NO_x du flux d'échappement à l'aide d'un catalyseur trifonctionnel sec.

Ainsi, la figure 2 illustre la différence escomptée entre la quantité d'oxygène résiduel restant dans un flux de gaz d'échappement à divers pourcentages de RGE, c'est-à-dire montrant que la concentration d'oxygène baisse fortement à des pourcentages de RGE plus élevés. Bien que chacun des systèmes illustrés sur la figure 2 ait tendance à réduire l'oxygène dans les gaz d'échappement à des températures plus élevées des flammes dans la chambre de combustion, l'utilisation de la RGE selon l'invention donne régulièrement une concentration d'oxygène très inférieure en comparaison des rejets d'une turbine classique sans RGE.

La figure 3 est un schéma de principe de procédé représentant les étapes et équipement de base du procédé, servant à mettre en œuvre le traitement par RGE et catalyseur trifonctionnel, dont les équipements et étapes pour parvenir à la faible concentration d'oxygène souhaitée dans les gaz d'échappement. Le module à catalyseur trifonctionnel peut contenir un catalyseur d'oxydation avant le catalyseur trifonctionnel afin d'abaisser la concentration d'oxygène au niveau souhaité et un catalyseur d'oxydation après le catalyseur trifonctionnel afin d'abaisser à la valeur voulue la concentration des produits de l'oxydation partielle de l'hydrocarbure. La figure 3 montre que de l'air ambiant entre dans le

compresseur 30 et pénètre, à une pression bien plus haute (et à une température légèrement accrue), dans la chambre de combustion 36 via la conduite d'alimentation 34. Comme indiqué plus haut en référence à la figure 1, la chambre de combustion 36 combine un constituant, en l'occurrence un hydrocarbure, avec de l'air pour créer un flux 37 de gaz d'échappement à haute température qui sert de fluide de travail principal pour la turbine 38. Comme représenté, la turbine 38 entraîne à son tour le compresseur 33 de flux de RGE et le compresseur 30. Le flux de RGE "froid" entre dans le compresseur de flux de RGE via la conduite 45 et sort, à une pression nettement supérieure, sous la forme d'un flux de recirculation comprimé. En même temps, les gaz d'échappement de la turbine 38 passent par un réacteur catalytique trifonctionnel 40 via une conduite 39 qui évacue les constituants tels que les NO_x .

Dans certaines conditions de fonctionnement dépendant de la température en différents points à l'intérieur de la turbine à gaz, il peut être souhaitable de disposer le catalyseur trifonctionnel à l'intérieur de la turbine elle-même plutôt que d'employer un réacteur catalytique séparé en aval. De plus, on pourrait employer des catalyseurs différents pour éliminer les NO_x à d'autres endroits en aval du réacteur catalytique (y compris même le GVRC), en fonction du régime de fonctionnement précis dans lequel les catalyseurs agissent à des niveaux acceptables. Ainsi, des catalyseurs trifonctionnels selon l'invention peuvent être disposés en divers points du procédé, à condition que l'endroit soit en aval de la chambre de combustion, que la concentration de l'oxygène reste suffisamment faible pour permettre aux catalyseurs d'éliminer efficacement les NO_x polluants et que les conditions du procédé n'aient pas d'effets préjudiciables sur les performances globales du catalyseur.

La figure 3 montre que le flux de gaz d'échappement chaud traité 36 passe dans le générateur 41 de vapeur à récupération de chaleur (GVRC). En 43, une fraction notable du flux de recirculation en 43 est ensuite refroidie à l'aide de l'échangeur de chaleur 44 et le flux de RGE refroidi 45 est renvoyé dans le compresseur 33 de flux de RGE comme indiqué plus haut. La figure 3 illustre aussi le fait qu'il peut être avantageux d'utiliser certaines parties du flux de RGE pour contribuer à

entraîner la turbine 38 et à fournir à celle-ci des flux auxiliaires (en améliorant de ce fait le rendement global de la centrale dans le but d'obtenir la proportion d'oxygène requise dans les gaz d'échappement), comme représenté par les conduites de refoulement 46, 47 et 48 partant de différents étages du compresseur 33 de flux de RGE.

La figure 4 est un schéma de principe d'un procédé pour une autre forme possible de réalisation de l'invention illustrée sur la figure 3 (utilisant les mêmes repères pour les éléments communs), avec des variantes quant aux apports à l'entrée de la chambre de combustion. La figure 4 montre que le flux refoulé depuis le compresseur de flux de RGE, en 49, peut être amené à passer par un réacteur catalytique riche ou pauvre avant d'entrer dans la chambre de combustion. Le réacteur élimine certains constituants du flux de recirculation (autres que les NO_x) afin d'améliorer le mélange de combustion et de donner une stabilité de combustion aux flammes riches en CO_2 . Un réacteur catalytique "riche" comprendrait, par exemple, un reformeur convertissant un hydrocarbure en mélange plus riche d'oxygène et de CO en accroissant ainsi la souplesse du fonctionnement de la chambre de combustion. La figure 4 illustre aussi le fait qu'un combustible liquide fourni à la chambre de combustion pourrait être prévaporisé en atmosphère non oxydante afin d'améliorer la combustion quand il le faudrait. L'air ambiant comprimé fourni à la chambre de combustion peut aussi être divisé comme représenté, une partie 73 subissant un traitement catalytique préliminaire avant d'être envoyé dans la chambre de combustion.

Les figures 5A et 5B liées illustrent les caractéristiques d'une autre forme possible de réalisation de l'invention utilisant un flux de RGE "chaud" de gaz d'échappement constitué d'une partie des gaz de combustion à haute température qui recirculent par passage dans la chambre de combustion elle-même pour améliorer l'efficacité globale du système en ce qui concerne la quantité de CO_2 , de NO_x et autres constituants indésirables des gaz d'échappement qui doivent être finalement traités et/ou éliminés.

La figure 5A est un schéma de procédé montrant qu'une partie du flux de RGE "chaud", c'est-à-dire avant son refroidissement et son envoi au compresseur de flux de RGE, peut être combinée à l'intérieur de la chambre de combustion avec de l'air comprimé, brûlée séparément et directement envoyée dans la turbine à gaz. L'hydrocarbure (indiqué en 5
51 et 52) est combiné, comme représenté, avec l'air principal refoulé par le compresseur (RC) et peut avoir un dispositif pilote 53, une partie recirculant via les orifices 54 et 55 (en fait "tirée" à travers les orifices du fait de la pression statique plus basse créées par la configuration de venturi inversé) et combinée avec une partie de l'air refoulé par le compresseur. Une fraction plus grande du flux "chaud" à faire recirculer est ensuite directement fournie à la turbine.

La figure 5B illustre sous une forme graphique la température T_{inlet} de l'air à l'entrée de la chambre de combustion en fonction de la longueur du parcours dans la chambre de combustion, c'est-à-dire la "longueur depuis le capot d'extrémité", T_{inlet} étant mesurée dans l'espace annulaire à l'extérieur de la chambre de combustion. La température de refoulement du compresseur, "TRC", est indiquée à des fins de comparaison avec la température des gaz de combustion sur le parcours dans la chambre de combustion. La valeur de TRC augmentera après mélange avec les gaz de combustion. Il faut souligner qu'on a constaté qu'accroître la température de l'air à l'entrée de la chambre de combustion tout en réduisant la longueur du parcours dans la chambre de combustion a tendance à réduire les concentrations des NO_x et de CO dans les gaz d'échappement.

La figure 6 est une représentation graphique de la quantité d'oxygène restant dans les gaz d'échappement par suite de l'utilisation de pourcentages variables de RGE selon l'invention dans des conditions de procédé régulées. Comme l'indique la figure 6, lorsqu'on utilise des niveau de RGE supérieurs à environ 45 % en volume, la concentration de l'oxygène dans les gaz d'échappement finals baisse au-dessous de 4 %, en permettant de ce fait l'utilisation d'un catalyseur trifonctionnel pour éliminer les constituants tels que les NO_x dans le flux d'échappement résultant. La figure 6 illustre aussi la façon dont la concentration de

l'oxygène des gaz d'échappement baisse nettement, dans des conditions comparables d'humidité spécifique d'entrée, passant d'une valeur haute d'environ 12 % à environ 1 % à mesure qu'augmente le pourcentage de RGE.

5 La figure 7 est une représentation graphique comparant les quantités relatives escomptées de CO₂ et de NO_x produites à l'aide de différents pourcentages de RGE à des températures variables des flammes à la sortie de la chambre de combustion. La figure illustre ainsi l'effet typique de la RGE sur les émissions de NO_x d'une chambre de combustion à prémélange pour une série de températures de flammes à la
10 sortie. La figure 7 met en évidence le fait qu'utiliser un fort pourcentage de RGE a réellement tendance à accroître la quantité de CO₂ présente dans les gaz d'échappement à traiter, ce qui facilite et rend moins coûteux l'isolement et l'élimination du CO₂ à l'aide de moyens
15 classiques. La figure 7 montre aussi que la quantité de NO_x diminue légèrement à mesure que baisse la température des flammes de la chambre de combustion. Ainsi, selon un aspect de l'invention, une plus grande efficacité du procédé peut résulter de la température des flammes dans la chambre de combustion et de niveaux de RGE qui n'ont pas
20 tendance à accroître la quantité de NO_x produite. Par conséquent, la figure 7 est un exemple illustrant la dépendance des NO_x par rapport à la température des flammes et le taux de RGE pour un exemple de système de combustion de turbine à gaz. Les valeurs réelles, spécifiques du procédé, dépendront du cycle particulier de turbine à gaz utilisé, du type
25 de combustible et même éventuellement de la conception de la chambre de combustion.

Des catalyseurs trifonctionnels secs de conversion, utiles pour la mise en œuvre de l'invention, c'est-à-dire réduisant et/ou éliminant les NO_x résiduels des gaz d'échappement, sont bien connus dans l'industrie
30 automobile mais, jusqu'à présent, n'ont pas été utilisés (voire suggérés, d'après ce qu'en savent les demandeurs) dans la technique des turbines à gaz, principalement parce que les catalyseurs ne sont simplement pas efficaces pour éliminer les constituants tels que les NO_x quand la teneur en oxygène dépasse environ 4 % en volume. Généralement parlant, les

catalyseurs trifonctionnels sont aptes à stimuler les réactions d'oxydation pour les hydrocarbures et le monoxyde de carbone (HC et CO), ainsi que la réaction de réduction des NO_x.

5 Les catalyseurs trifonctionnels connus utiles dans l'invention comportent un ou plusieurs métaux du groupe du platine dispersé(s) sur une base (de support) avec une surface bien développée en oxydes stables tels que $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, conjointement avec des oxydes de Zr ou Ce et un ou plusieurs oxydes des métaux alcalino-terreux Ba, Ca et Sr. La base du catalyseur peut être appliquée sous la forme d'un revêtement sur
10 un support tel qu'un bloc de céramique ou un feillard métallique enroulé en spirale, en Fe-Cr-Al ou en matières anti-corrosion sur une base de fer, ou d'autres façons connues des spécialistes de la technique des catalyseurs.

15 Outre les métaux du groupe du platine, les catalyseurs trifonctionnels qui contiennent un ou plusieurs oxydes d'éléments d ont tendance à accroître l'efficacité de catalyseurs du groupe du platine en maintenant la disponibilité de l'oxygène par l'intermédiaire de l'accumulation convertible d'oxygène pendant le cycle et en supprimant la production de gaz toxiques tels que H₂S et NH₃. D'autres
20 compositions de catalyseurs trifonctionnels connues des spécialistes de la technique des catalyseurs, mais non utilisées jusqu'à présent pour traiter des gaz d'échappement de turbines à gaz (par exemple, des catalyseurs à base de platine d'une génération plus récente), peuvent être employées pour traiter à l'aide du procédé décrit ici les gaz
25 d'échappement générés, à condition que de tels catalyseurs soient capables d'éliminer jusqu'à environ 4 % en volume de NO_x.

LISTE DES REPERES

- 1 – Compresseur de flux de RGE
- 5 2 – Compresseur
- 3 – Séparateurs/Séparateurs de dioxyde de carbone
- 4 – Turbine d'entraînement
- 5 – Compresseur
- 6 – Chambre de combustion
- 10 7 – Turbine d'entraînement
- 8 – Générateur électrique
- 9 – Générateur de vapeur à récupération de chaleur (GVRC)
- 10 – Refroidisseur de gaz d'échappement
- 11 – Flux d'air comprimé
- 15 12 – Combustible
- 13 – Conduite
- 14 – Traitement en 14
- 15 – Flux
- 16 – Flux de recirculation de gaz d'échappement
- 20 17 – Flux
- 18 – Flux comprimé
- 30 – Compresseur
- 33 – Compresseur de flux de RGE
- 34 – Conduite d'alimentation
- 25 37 – Flux de gaz d'échappement
- 38 – Turbine
- 39 – Conduite
- 40 – Réacteur catalytique trifonctionnel
- 43 – Fraction notable du flux de recirculation en 43
- 30 44 – Echangeur de chaleur
- 45 – Conduite / Flux de RGE
- 46, 47 et 48 – Conduites de refoulement
- 49 – Refoulement depuis le compresseur de flux de RGE en 49
- 51 et 52 – Hydrocarbure

53 – Dispositif pilote

54, 55 – Orifices

73 - Partie

REVENDICATIONS

1. Système de production d'électricité comprenant, en combinaison :

5 un compresseur de gaz ayant une entrée pour l'air ambiant, un moyen pour accroître la pression dudit air ambiant et une sortie pour l'air ambiant comprimé ;

10 une chambre de combustion (6) en aval dudit compresseur de gaz ayant des entrées pour ledit air ambiant comprimé et le combustible (12) et pouvant brûler un mélange dudit combustible (12) et dudit air ambiant comprimé pour générer des gaz d'échappement à haute température passant par une sortie de la chambre de combustion (6) ;

15 une turbine à gaz en aval de ladite chambre de combustion (6) ayant une entrée reliée à la sortie de ladite chambre de combustion (6), des aubes mobiles de turbine pouvant être mues par la force desdits gaz d'échappement à haute température détendus, et une sortie pour les gaz d'échappement partiellement usés contenant environ 4% ou moins d'oxygène ;

20 un réacteur catalytique trifonctionnel (40) en aval de ladite turbine à gaz ayant une entrée pour recevoir et être au contact des gaz d'échappement partiellement usés, ledit réacteur catalytique trifonctionnel (40) étant capable d'éliminer sensiblement la totalité des constituants tels que les NO_x présents dans lesdits gaz d'échappement ;

un générateur de vapeur à récupération de chaleur (GVRC) ;

25 un deuxième compresseur pour augmenter la pression d'un flux de recirculation de gaz d'échappement (RGE) et introduire ledit flux de recirculation dans ladite chambre de combustion ou dans ladite turbine ;

un générateur électrique (8) couplé à ladite turbine à gaz pour produire de l'électricité ; et

30 un moyen de refroidissement pour abaisser la température desdits gaz d'échappement afin de former un flux de recirculation de gaz d'échappement refroidis (16) amené à recirculer dans ladite chambre de combustion (6).

2. Système de production d'électricité selon la revendication 1, comprenant en outre un compresseur (1) de flux de RGE en aval dudit GVRC (9) ayant une entrée pour ledit flux de RGE refroidi (45) et une sortie reliée à ladite chambre de combustion (6), ledit compresseur étant
5 apte à accroître la pression dudit flux de RGE refroidi (45).

3. Système de production d'électricité selon la revendication 1, comprenant en outre, en aval dudit GVRC, un échangeur de chaleur (44) apte à abaisser la température d'une certaine partie desdits gaz d'échappement pour former ledit flux de RGE refroidi (45) et permettre
10 l'élimination de l'eau (vapeur) présente dans ledit flux de RGE avant le renvoi de celui-ci dans ladite chambre de combustion (6).

4. Système de production d'électricité selon la revendication 1, dans lequel le volume dudit flux de RGE est maintenu au-dessus d'environ 35 % en volume.

5. Système de production d'électricité selon la revendication 1, comprenant en outre des moyens pour faire recirculer une partie des gaz d'échappement à haute température générés par ladite chambre de combustion (6) afin d'accroître de taux d'oxydation après le mélange de ladite partie des gaz avec de l'air comprimé issu dudit compresseur d'air.
15

6. Système de production d'électricité selon la revendication 1, dans lequel ledit réacteur catalytique trifonctionnel (40) utilise un catalyseur comportant un ou plusieurs métaux du groupe du platine dispersé(s) sur une base de support ayant une surface en oxydes stables.
20

7. Procédé pour traiter à l'aide d'un catalyseur trifonctionnel les constituants tels que les NO_x présents dans les gaz d'échappement d'une turbine à gaz en commençant par réduire la quantité d'oxygène présente dans lesdits gaz d'échappement avant un traitement au moyen dudit catalyseur trifonctionnel, ledit procédé comprenant :
25

l'accroissement de la pression de l'air ambiant fourni à un compresseur à gaz;
30

l'envoi de l'air ambiant comprimé et d'un combustible (12) dans une chambre de combustion (6) de gaz ;

la combustion dudit air ambiant comprimé et dudit combustible pour créer un flux de gaz d'échappement à haute température (37) contenant moins d'environ 4% en volume d'oxygène ;

5 l'envoi desdits gaz d'échappement à haute température dans une turbine à gaz en aval de ladite chambre de combustion (6) de gaz, ladite turbine à gaz étant couplée à un générateur électrique (8) pour produire de l'électricité ;

10 la mise au contact des gaz d'échappement partiellement usés issus dudit générateur de turbine à gaz avec ledit catalyseur trifonctionnel disposé en aval de ladite turbine à gaz, ledit catalyseur trifonctionnel étant apte à éliminer sensiblement la totalité de constituants tels que les NO_x présents dans lesdits gaz d'échappement ;

15 l'introduction desdits gaz d'échappement après le contact avec ledit catalyseur trifonctionnel dans un générateur de vapeur à récupération de chaleur ; et

20 la séparation d'une partie desdits gaz d'échappement en aval dudit générateur à vapeur à récupération de chaleur pour former un flux de recirculation de gaz d'échappement (RGE), le refroidissement dudit flux de RGE et la compression du flux de recirculation refroidi avant l'introduction dudit flux de recirculation refroidi et comprimé dans ladite chambre de combustion avec ledit air ambiant comprimé et ledit combustible.

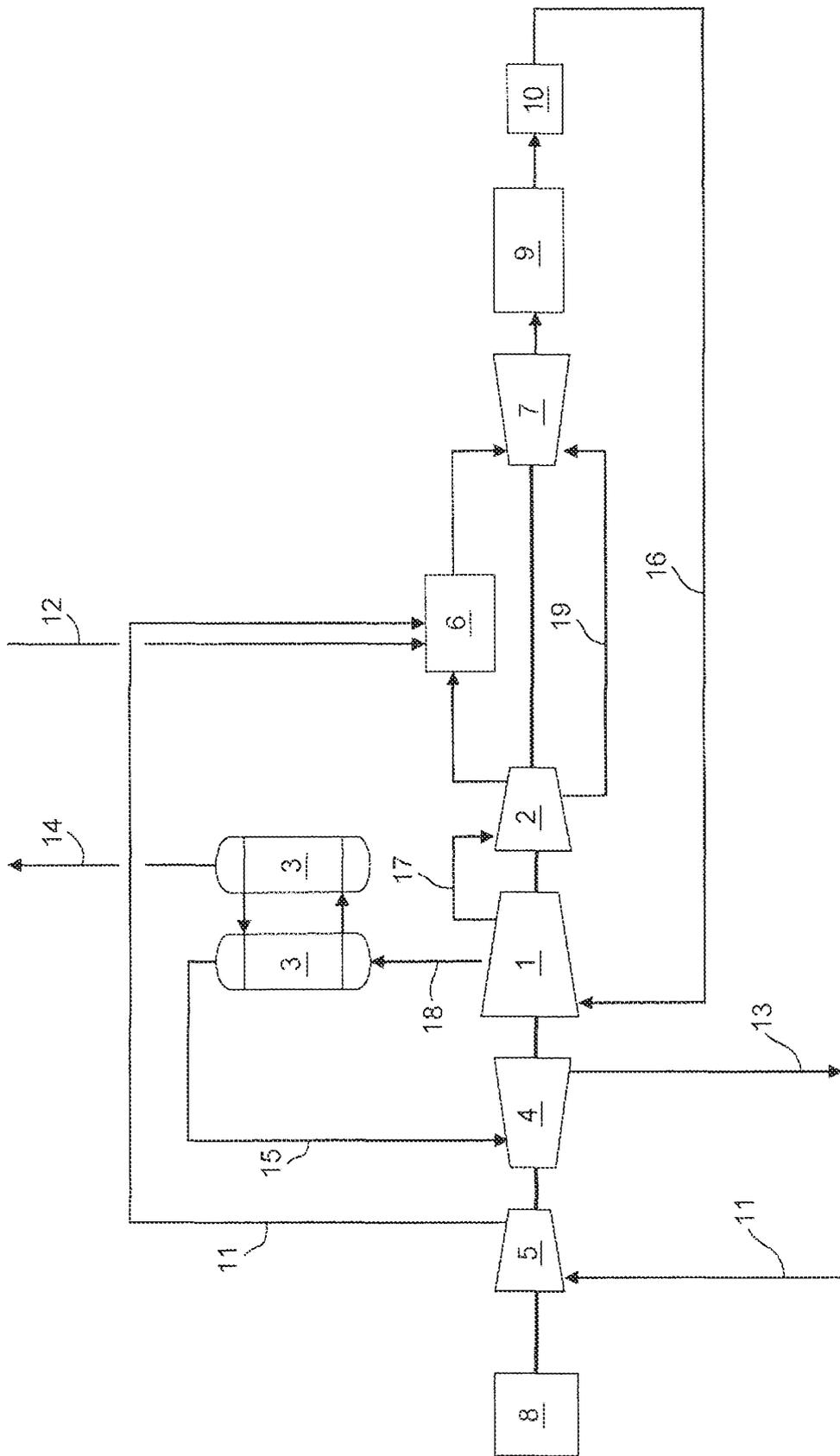


Fig.1

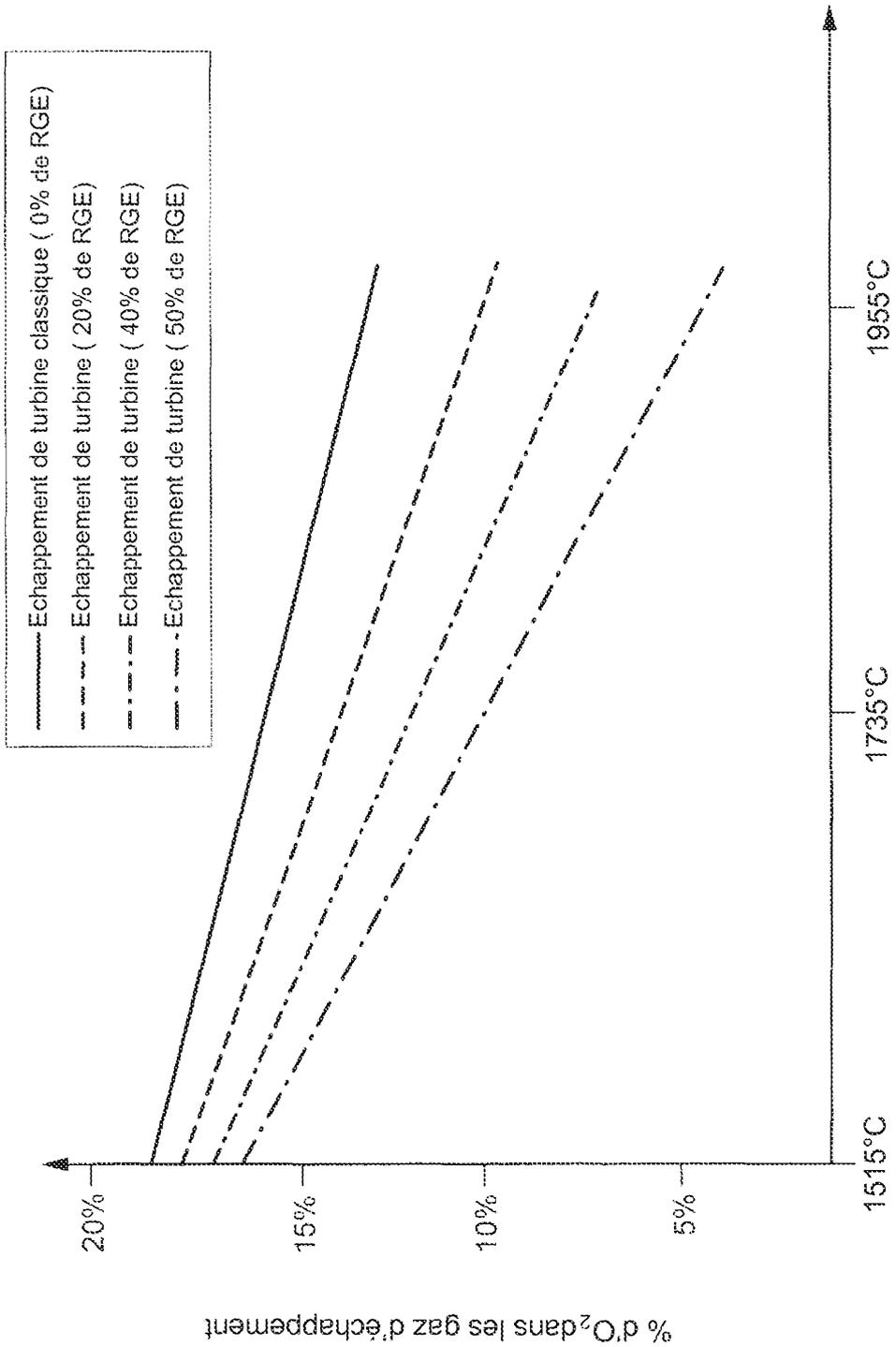


Fig.2

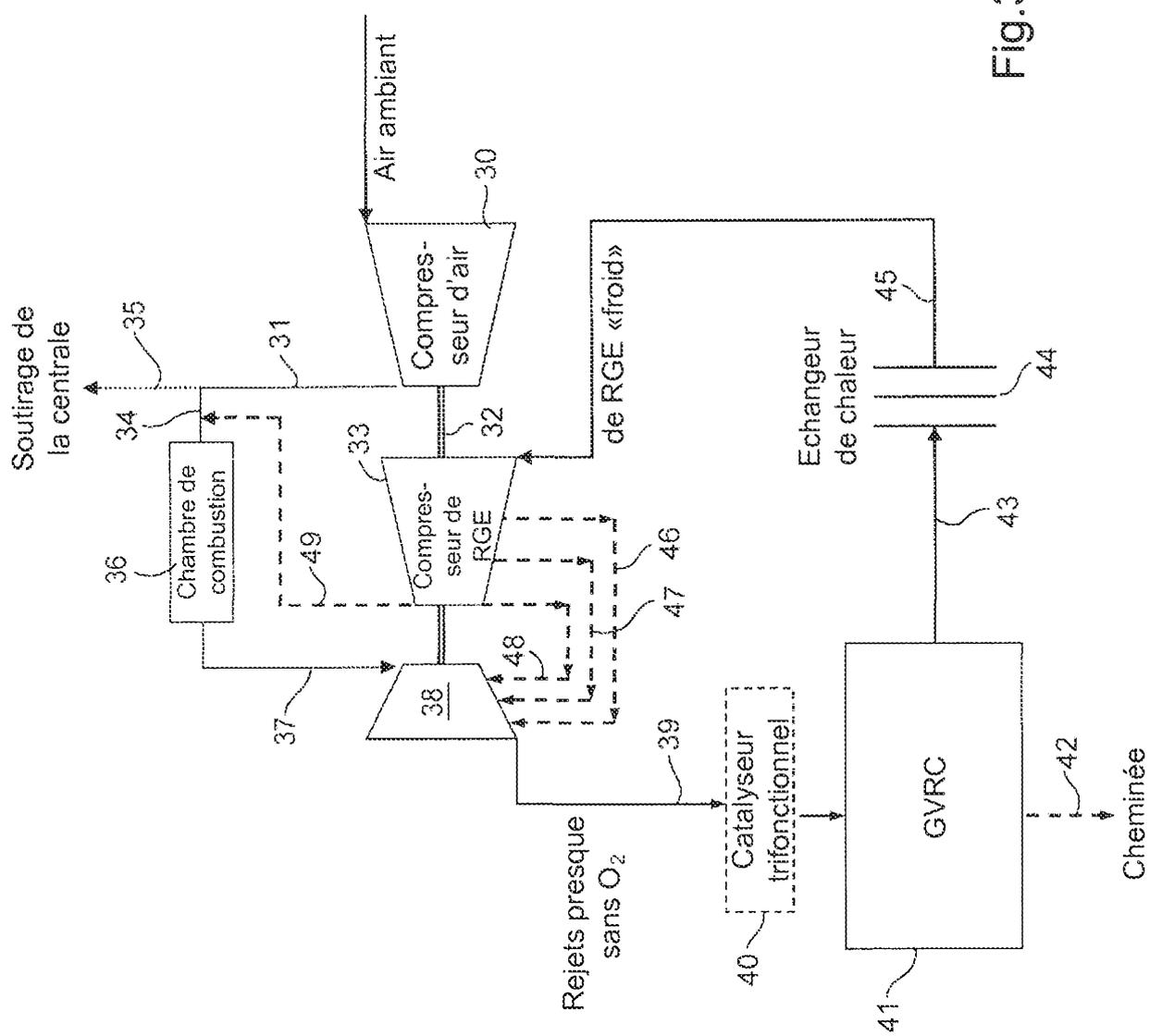


Fig.3

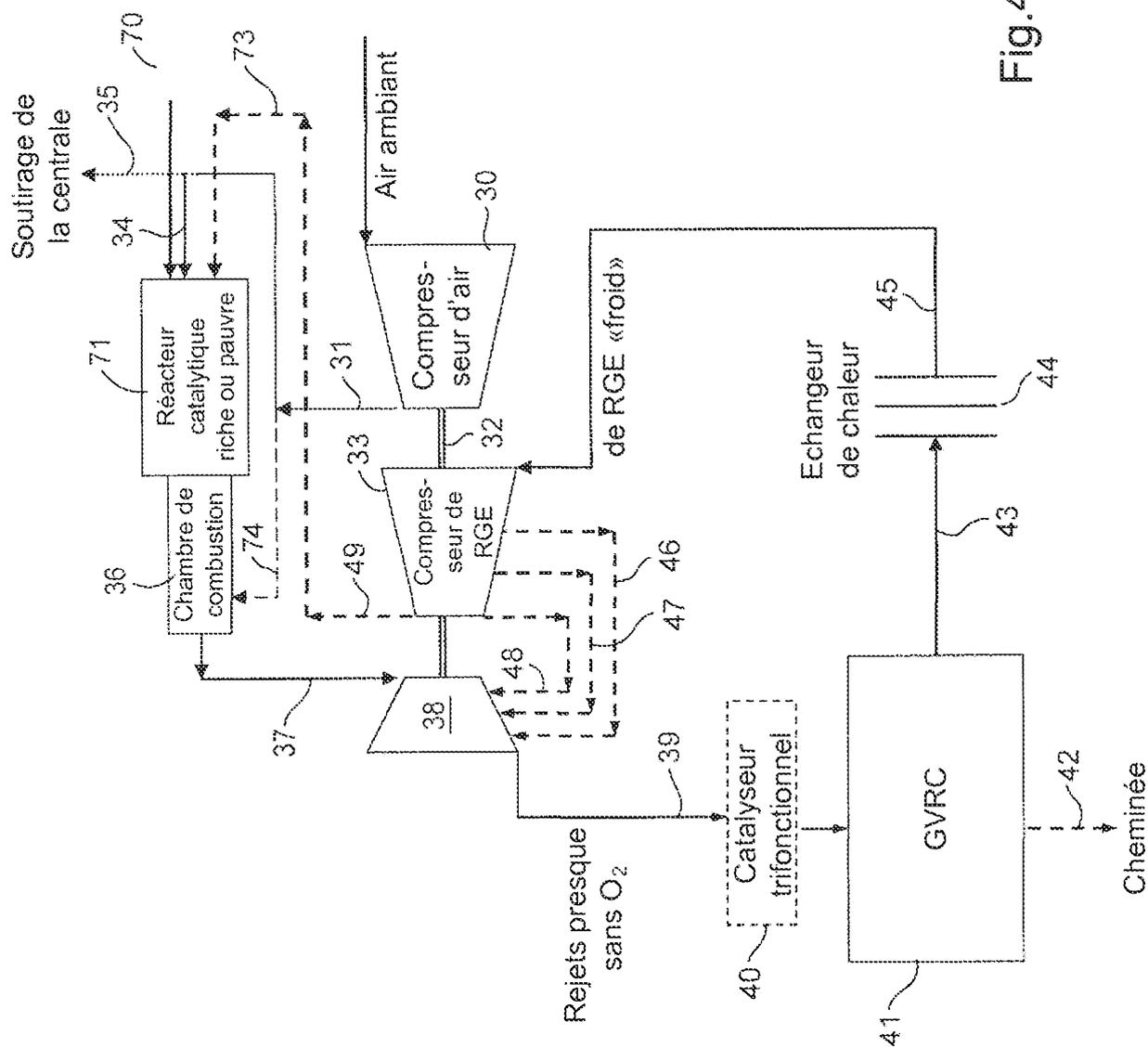


Fig.4

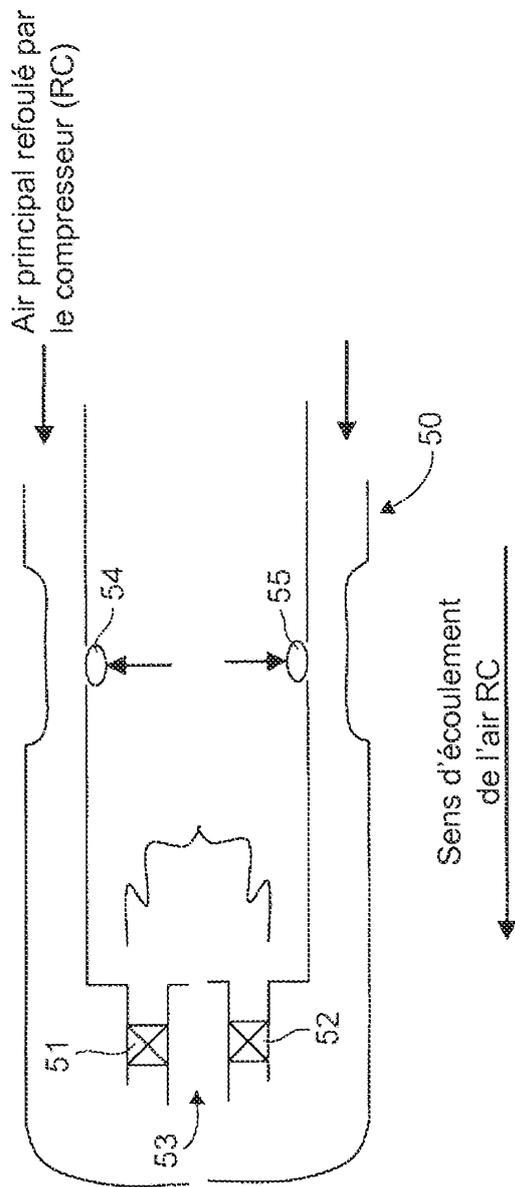


Fig.5a

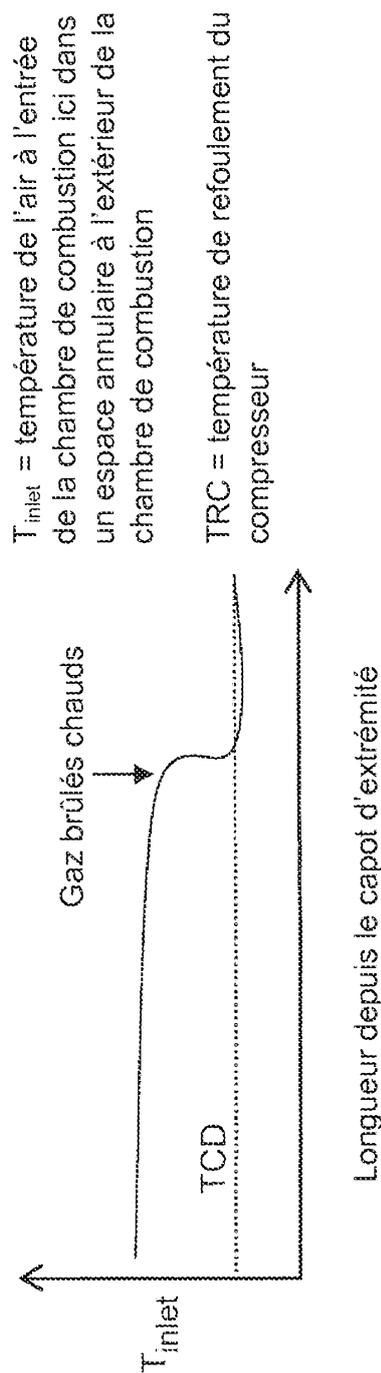
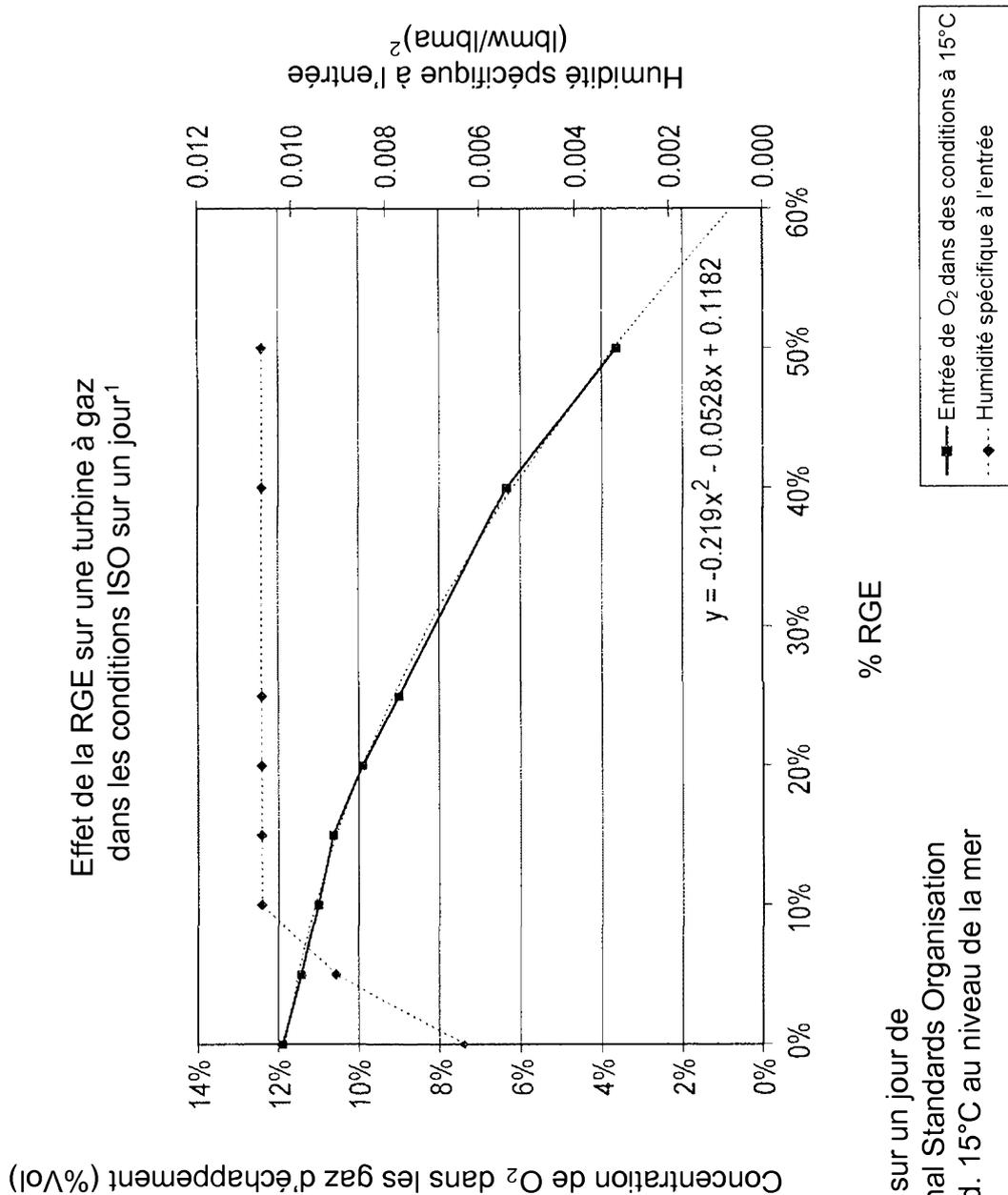


Fig.5b



¹ Conditions sur un jour de l'international Standards Organisation (ISO) c.-à-d. 15°C au niveau de la mer

² Livres de masse d'eau/livres de masse d'air

Fig.6

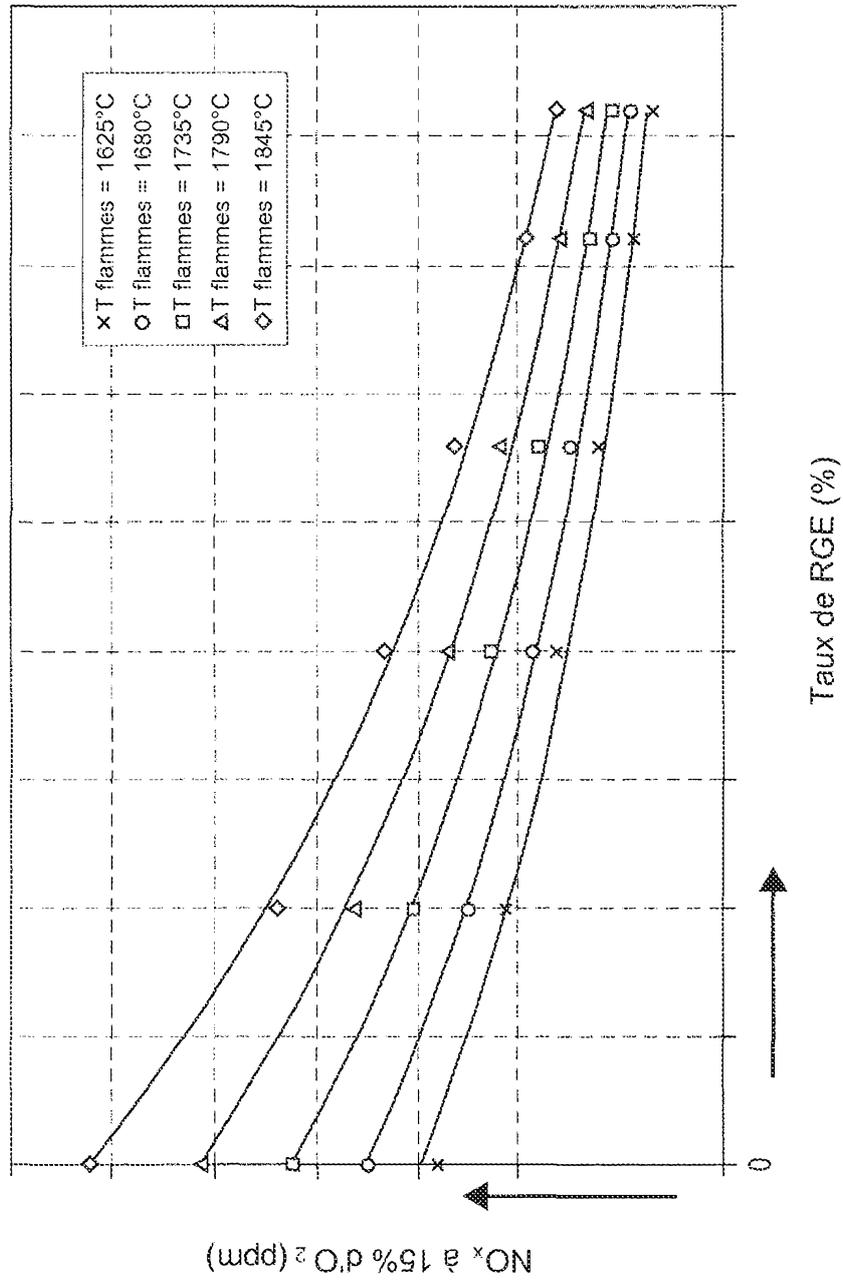


Fig.7

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2008309087 A1 (EVULET ANDREI TRISTAN [US] ET AL.)
18 décembre 2008 (2008-12-18)

EP 1719895 A1 (FIAT RICERCHE [IT])
08 novembre 2006 (2006-11-08)

EP 1900923 A2 (HONEYWELL INT INC [US])
19 mars 2008 (2008-03-19)

US 3949548 A (LOCKWOOD JR HANFORD N)
13 avril 1976 (1976-04-13)

US 3969892 A (STETTLER RICHARD J VERDOUW ALBERT T)
20 juillet 1976 (1976-07-20)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT