

12

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

22 Date de dépôt : 23.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.23 Bulletin 23/48.

56 Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME —
FR et AIR LIQUIDE FRANCE INDUSTRIE SOCIETE
ANONYME — FR.

72 Inventeur(s) : Bruno ALBAN, ARPENTINIER Philippe
et CAMPO Philippe.

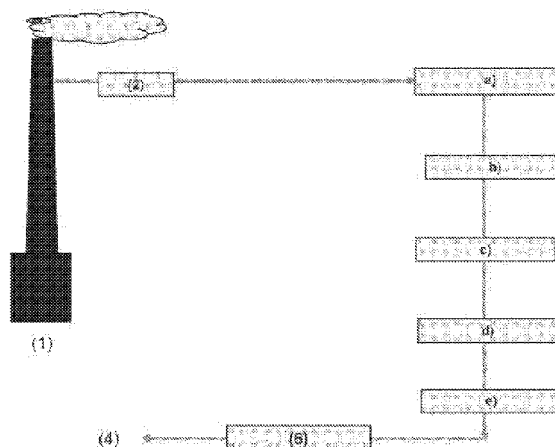
73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME,
AIR LIQUIDE FRANCE INDUSTRIE SOCIETE ANO-
NYME.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE.

54 Procédé de purification d'un flux gazeux mettant en œuvre de l'ozone.

57 L'invention concerne un procédé pour éliminer les NO_x, en particulier le NO, d'un flux gazeux comprenant au moins 50% de CO₂, ledit procédé comprenant successivement une étape de refroidissement du flux gazeux, une étape de premier lavage du flux gazeux de manière à éliminer au moins une partie des NO_x, une étape de compression du flux gazeux, une étape optionnelle de deuxième lavage du flux gazeux par mise en contact dudit flux gazeux avec la base forte pour éliminer au moins en partie les NO_x résiduels, une étape de séchage du flux gazeux de manière à éliminer l'eau, une étape de séparation cryogénique du CO₂. Selon l'invention, ledit procédé comprend en outre une étape de mise en contact dudit flux gazeux avec de l'ozone pour éliminer au moins une partie des NO_x par oxydation avec l'ozone.

Figure pour l'abrégé: Figure 1



Description

Titre de l'invention : Procédé de purification d'un flux gazeux mettant en œuvre de l'ozone

- [0001] La présente invention concerne un procédé pour éliminer les NO_x, en particulier le NO, d'un flux gazeux comprenant au moins 50% de dioxyde de carbone (CO₂). L'invention s'applique particulièrement à la purification d'un flux gazeux issu d'un procédé d'oxycombustion. L'invention vise en particulier à éliminer le NO du flux gazeux. En outre, l'invention peut permettre d'éliminer les SO_x dudit flux gazeux. Un procédé selon l'invention peut notamment être mis en œuvre dans une centrale thermique qui brûle des matières carbonées fossiles pour produire de l'énergie.
- [0002] Les changements climatiques constituent l'un des plus grands défis environnementaux. L'accroissement de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère est en très grande partie la cause du réchauffement global. Le CO₂ d'origine humaine est essentiellement émis dans l'atmosphère par la combustion des combustibles fossiles dans les centrales thermiques. Les centrales thermiques permettent par combustion de combustibles de dégager de la chaleur utilisable pour produire de la vapeur d'eau et éventuellement de l'énergie mécanique ou électrique.
- [0003] Les fumées de combustion dégagent des quantités importantes de CO₂ dans l'atmosphère. Le processus d'oxycombustion conduit particulièrement à la production de fumées comprenant principalement au moins 50% de CO₂, 30% d'eau, des gaz issus de l'air appelés aussi incondensables (N₂, Ar, O₂) et des gaz acides appelés NO_x et SO_x, qui sont les noms génériques qui regroupent l'ensemble des oxydes de soufres et l'ensemble des oxydes d'azote. Ces valeurs sont définies en base humide donc réelle (et pas en base sèche).
- [0004] Pour pouvoir récupérer du CO₂ pur des fumées d'oxycombustion, par exemple satisfaisant les spécifications de puretés du grade alimentaire, il est nécessaire d'éliminer ces contaminants.
- [0005] On connaît du document FR-A-2950819 un procédé de traitement de fumées d'oxycombustion basé sur un refroidissement des fumées, suivi d'un lavage permettant l'élimination des gaz acides tels que les SO_x et les NO_x, d'une compression et d'un séchage des fumées et d'une étape de séparation des gaz de l'air et de purification du CO₂ par séparation cryogénique préalablement à sa liquéfaction.
- [0006] Néanmoins, ce type de procédé présente toujours certains inconvénients. Ainsi, les étapes préalables à la compression sont fondamentales pour éviter des dysfonctionnements au cours des étapes de compression et de séparation cryogénique. Elles permettent de refroidir le gaz pour autoriser des traitements à température modérées

telles que des lavages avec des solvants ou solutions aqueuses. Elles visent en premier lieu à éliminer les SO_x, essentiellement le SO₂ (dioxyde de soufre) mais aussi en partie les NO_x.

- [0007] Si les NO_x autres que le NO (monoxyde d'azote) peuvent être assez facilement éliminés, l'élimination du NO est plus difficile. En effet, le NO n'est pas ou est peu absorbable et ce, quel que soit le solvant. Il est nécessaire d'attendre le temps nécessaire pour sa conversion lente en NO₂, grâce à l'oxygène présent dans les fumées, l'élimination du NO₂ étant plus facile. Il est alors souvent solubilisé avec l'eau condensée lorsqu'il y a un refroidissement et/ou une montée en pression, ce qui produit de l'acide nitrique concentré. On peut noter que cela est d'autant plus marqué que les NO_x sont essentiellement produits sous forme de NO à la combustion et ce, en quantité toujours notable quel que soit le moyen de combustion mis en œuvre.
- [0008] En outre, ces procédés recyclent une partie des gaz séparés de l'aval des procédés (partie froide) vers l'amont pour maximiser les rendements de purification et de production du CO₂. Ainsi, comme le NO ne peut pas être rapidement converti dans le procédé, à savoir avant d'arriver dans la partie froide, il a tendance à s'accumuler ce qui pose des problèmes de plus en plus importants dans le temps : perturbation des procédés d'élimination des autres contaminants, augmentation des volumes et concentrations des acides condensés...
- [0009] Il existe des procédés qui visent à favoriser l'oxydation des espèces en phase gaz comme le NO par exemple. Cependant, ces procédés ont toujours été développés pour des procédés de combustion à l'air et assez peu ont été développés pour l'oxycombustion de carburants fossiles tels que le charbon. En effet, l'oxycombustion permet d'augmenter significativement la température au sein du four mais il est impératif d'adapter la conception du four. Parmi les procédés connus visant l'élimination des NO_x dans des fumées d'oxycombustion en application de la production d'énergie à partir d'hydrocarbures solides tels que le charbon, on peut citer l'utilisation de composés oxydants tels que l'ammoniac en voie catalytique ou la réduction catalytique sélective (SCR). Néanmoins, cette oxydation en phase gazeuse nécessite une injection d'ammoniac et l'utilisation d'un réacteur catalytique en aval de la partie combustion car la température de mise en œuvre est élevée. Ce procédé est d'architecture complexe, sujet aux problèmes d'encrassement et assez coûteux.
- [0010] D'autres moyens existent pour éliminer les NO_x. Ils visent à utiliser une solution oxydo-acide pour combiner l'élimination de la plus grande partie des NO_x à celle de la totalité des SO_x. Si le procédé, plus ou moins compliqué, permet d'éliminer une grande partie des SO_x avec une part aussi importante des NO_x, une grande partie du NO reste en phase gazeuse et continue son chemin vers l'aval du procédé.
- [0011] Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé de purification

amélioré pour éliminer les NO_x, d'un flux gazeux comprenant une majorité de CO₂, et qui permette en particulier d'éliminer le NO de façon plus simple et plus efficace.

[0012] Une solution de l'invention est un procédé pour éliminer les NO_x, en particulier le NO, d'un flux gazeux comprenant au moins 50% de CO₂, ledit procédé comprenant suivantes :

- a. une étape de refroidissement du flux gazeux,
- b. une étape de premier lavage du flux gazeux par mise en contact avec une base forte soluble dans l'eau ou dans un solvant organique, de manière à éliminer au moins une partie des NO_x,
- c. une étape de compression du flux gazeux,
- d. une étape optionnelle de deuxième lavage du flux gazeux par mise en contact dudit flux gazeux avec la base forte de manière à éliminer au moins en partie les NO_x résiduels,
- e. une étape de séchage du flux gazeux de manière à éliminer au moins une partie de l'eau comprise dans ledit flux gazeux,
- f. une étape de séparation cryogénique d'au moins une partie du CO₂ compris dans le flux gazeux, caractérisé en ce que ledit procédé comprend en outre une étape de mise en contact dudit flux gazeux avec de l'ozone de manière à éliminer au moins une partie des NO_x par oxydation avec l'ozone.

[0013] La solution selon l'invention repose sur l'utilisation d'ozone afin de convertir plus rapidement le NO en NO_x de degré d'oxydation supérieur afin de les éliminer plus facilement. Ceci permet d'éviter la conversion lente du NO par l'oxygène en phase gazeuse. De préférence, la solution de l'invention est mise en œuvre en phase gazeuse. L'invention peut permettre de purifier un flux gazeux en éliminant en outre les NO_x, SO_x, Hg et HgO par oxydation avec de l'ozone.

[0014] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de mise en contact du flux gazeux avec de l'ozone est réalisée entre l'étape a) de refroidissement et l'étape b) de premier lavage.

[0015] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape c) de compression comprend plusieurs phases de compression successives et en ce que l'étape de mise en contact du flux gazeux avec de l'ozone est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape c) de compression.

[0016] Par base forte, on entend une base caractérisée en ce que, lorsqu'elle est mise en présence d'eau, une mole de base forte entraîne toujours la libération d'une mole d'ion hydroxyde. Les NO_x et les SO_x produisent en présence d'eau des espèces présentant un caractère acide. Toute base forte peut convenir comme réactif. Néanmoins, les bases fortes issues de la famille du potassium, de la famille du sodium ou de la famille du calcium présentes l'avantage de posséder une bonne solubilité et de conduire à des

produits présentant eux-mêmes une bonne solubilité. D'un point de vue coût, les bases fortes de la famille du calcium sont moins onéreuses que celles de la famille du potassium ou de la famille du sodium. Enfin, l'hydroxyde de calcium sera utilisé préférentiellement car il conduit par réaction avec les SO_x à la formation de gypse (CaSO₄) qui peut être utilisé dans de nombreuses applications en construction par exemple.

- [0017] Il est à noter que le premier lavage peut aussi bien être un lavage basique qu'un lavage oxydo-acide.
- [0018] Pour laver le flux gazeux, on peut utiliser un contacteur gaz/liquide, c'est-à-dire un dispositif permettant de mettre en contact le flux gazeux avec un liquide. Le choix d'un liquide adapté permet de s'assurer de la bonne élimination des contaminants, tout en limitant l'absorption du CO₂ qui est préjudiciable au rendement de production du CO₂. Le liquide choisi pour le lavage peut être un mélange d'acides forts tels que les acides nitrique et sulfurique. L'utilisation d'un acide fort est aussi envisageable.
- [0019] L'invention va maintenant être mieux comprise grâce à la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence à la figure ci-annexée.
- [0020] [Fig.1] schématise des étapes d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.
- [0021] Dans un premier temps, un flux gazeux qui est de préférence un flux de fumées issues d'un procédé d'oxycombustion 1. De façon facultative, le flux gazeux peut subir une étape de prépurification 2 visant à éliminer déjà une partie des SO_x et/ou des NO_x. Ce flux à pression proche de la pression atmosphérique, à température comprise entre 150°C et 250°C, et présentant une forte teneur en CO₂ va ensuite subir les étapes a) à f) afin de produire un flux 4 enrichi en CO₂.
- [0022] Selon un mode de réalisation particulier, le premier lavage peut être réalisé à une pression comprise entre 0,8 et 1,3 bar et/ou un deuxième lavage à une pression comprise entre 1,5 bar et 73 bar, de préférence entre 20 et 30 bar (la pression de 73 bar correspondant à la pression critique du CO₂). Notons que le deuxième lavage est facultatif. La deuxième étape de lavage à haute pression permet de retenir une grande partie des NO_x résiduels tout en limitant là aussi la capture de CO₂.
- [0023] La première étape de lavage permet principalement de capter les SO_x et une partie des NO_x tout en limitant la capture de CO₂. Elle permet en outre d'éviter l'effet des SO_x sur les matériaux des procédés en aval. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'une compression car l'augmentation de la pression et de la température conjointement peuvent conduire à la liquéfaction d'acides forts et à l'attaque exacerbée des matériaux.
- [0024] Selon un mode de réalisation particulier, le flux gazeux est refroidi à l'étape a) à une température inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 40 et 60°C.
- [0025] L'étape de compression permet d'augmenter la pression du gaz pour passer de la pression basse, proche de la pression atmosphérique, à quelques dizaines de bars.

- [0026] L'étape de séchage peut être une étape d'adsorption par exemple. L'étape dite cryogénique permet la séparation optimisée du CO_2 des incondensables résiduels. C'est l'utilisation d'une basse température et de matériaux adaptés qui implique l'absence d'eau et molécules corrosives. Ce faisant, la grande pureté maîtrisée du CO_2 autorise toute mise en forme possible ultérieure de ce produit pour différentes applications : état supercritique pour le transport par tuyaux par exemple. De là, le procédé selon l'invention permet d'enlever une partie des gaz acides tout en limitant les pertes de réactifs dues à l'absorption du CO_2 .
- [0027] L'idée est d'éliminer les NO_x , en particulier le NO , de façon plus simple et plus efficace en utilisant l'ozone, et ceci en phase gazeuse dans laquelle le NO a tendance à rester et à ne se transformer que cinétiquement en NO_x supérieurs qui sont eux éliminables par les opérations unitaires traditionnellement mises en œuvre dans ce type de procédé. L'idée est aussi d'éliminer aussi vite que possible, dans le procédé, ces NO_x comme les SO_x qui absorbés ou liquéfiés, et donnent des acides très forts préjudiciables à pratiquement tous les procédés.
- [0028] L'ozone présente la propriété de se dégrader d'autant plus rapidement que la température augmente. En outre, l'ozone peut être produit industriellement en quantité significative et à une pression totale supérieure à 2,5 bar absolus environ.
- [0029] Pour tenir compte de ces contraintes, la présente invention propose une injection de l'ozone dans le flux gazeux préalablement refroidi.
- [0030] Les procédés de capture de CO_2 issu d'une fumée d'oxycombustion comportent généralement un refroidissement avec une condensation préalable d'une partie de l'humidité contenue dans les fumées. En général, ce refroidissement produit un liquide acide (absorption d'une partie majeure des SO_x en général, concomitante à l'absorption d'une partie des NO_x supérieurs, c'est-à-dire de degré d'oxydation supérieur à celui du NO).
- [0031] Ceci est possible car le flux gazeux est en partie purifié (élimination préalable à ce traitement des particules qui pourraient consommer de l'ozone) et on assure, au sein de la tuyauterie, un temps de séjour suffisant pour que le NO réagisse massivement avec l'ozone. On peut noter un effet limité sur les autres constituants, en dehors du mercure ce qui va être également oxydé et donc plus facilement éliminable en aval.
- [0032] Notons que la mise en contact peut s'effectuer notamment par introduction du flux gazeux dans une zone de réaction avec injection de NO dans ladite zone de réaction.
- [0033] En particulier, deux positionnements peuvent être envisagés pour la mise en contact du flux gazeux avec l'ozone dans le cadre de l'invention.
- [0034] Selon un premier positionnement, la mise en contact du flux gazeux avec l'ozone peut avoir lieu entre l'étape de refroidissement et l'étape de premier lavage, quel que soit le moyen mis en œuvre pour éliminer initialement les SO_x (essentiellement le SO_2). En effet, la température moyenne suite à la condensation et au refroidissement de la

fumée n'est pas préjudiciable à la stabilité de l'ozone injecté directement au sein de la fumée.

- [0035] On note une décomposition limitée de l'ozone si la température est inférieure à 200°C, idéalement inférieure à 50°C. De préférence, l'ajout d'ozone se fait selon une quantité aussi proche que possible de la stœchiométrie de la réaction entre l'ozone et le NO, préférentiellement de 0,7 à 1,0, selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{NO}_2 + \text{O}_2$.
- [0036] Selon un mode de réalisation, le temps de séjour entre le NO et l'ozone dans la zone de réaction, i.e. le temps de mise en contact du flux gazeux et de l'ozone, est d'au moins 5 secondes.
- [0037] Selon un mode de réalisation, la mise en contact est réalisée à une température inférieure à 100 °C, la présence de SO₂ ne semble pas gêner l'oxydation du NO par l'ozone.
- [0038] On peut noter que ce positionnement est réalisé à basse pression, proche de la pression atmosphérique, et que par conséquent l'ozone produit en général aux alentours de 2,5 bar absolus peut être facilement injecté dans le flux gazeux.
- [0039] Ce faisant, on bénéficiera de l'abattement du reste d'ozone dans le procédé de lavage à basse pression réalisé en aval de la zone de réaction entre le NO et l'ozone (élimination du reste de l'ozone en plus des NO_x supérieurs formés et du SO₂ avec le mercure oxyde). Plus la solution, souvent aqueuse, sera basique et plus l'abattement sera efficace (dégradation plus rapide et poussée de l'ozone). D'autres moyens de lavage sont aussi utilisables.
- [0040] Selon un deuxième positionnement, la mise en contact du flux gazeux avec l'ozone peut avoir lieu au cours de l'étape c) de compression qui comprend dans ce cas au moins deux phases de compression successives, l'étape de mise en contact étant alors réalisée entre deux phases de compressions successives.
- [0041] En effet, en augmentant la pression totale, on augmente la pression partielle en ozone, étant donné que la concentration en aval des ozoneurs est généralement au maximum de l'ordre de 12 à 14% molaires, l'effet sera favorable à l'oxydation du NO. En effet, on trouve couramment $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ avec une vitesse $r = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$, l'ordre par rapport à chacun des réactifs étant égal à 1, c'est-à-dire au coefficient stœchiométrique de l'équation, où $k [\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,2 \cdot 10^{-12} \exp(-1430/T)$. Il faut aussi tenir compte de la réaction d'équilibre entre les différentes formes de NO_x : $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$.
- [0042] A une température donnée, la constante d'équilibre est donnée comme : $K_P = P_{\text{N}_2\text{O}_3} / (P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}})$ avec des exposants unitaires ou doubles. Les valeurs de constante peuvent être légèrement différentes.
- [0043] Pour ce faire, si la pression dans le procédé, c'est-à-dire au point d'injection, est supérieure à celle de délivrance de l'ozone en sortie de l'ozoneur, il est nécessaire de

prévoir un système d'aspiration de l'ozone tel qu'un venturi par exemple, dont la fumée sera le fluide moteur et l'ozone produit le fluide aspiré. Ensuite, les deux gaz sont intimement mélangés en ajoutant éventuellement un moyen d'augmenter le degré de mélange tel qu'un mélangeur statique par exemple et/ou en ajoutant une certaine longueur de tuyauterie pour assurer un temps de mélange.

- [0044] Un des bénéfices de ce deuxième positionnement de l'injection est d'utiliser une opération unitaire ajoutée à pression haute, en amont de la partie froide afin d'éliminer les traces résiduelles d'ozone. Cette opération unitaire à haute pression doit garantir un haut degré de pureté de la fumée avant son arrivée dans la partie finale du procédé de capture et de récupération de CO₂ issu de fumées d'oxycombustion souvent à basse température, i.e. inférieure à 0°C, ce qui nécessite au moins un séchage poussé des fumées, en particulier un procédé de séchage par adsorption, comme un procédé d'adsorption modulée en température (TSA), souvent une élimination poussée du mercure, par adsorption par exemple, car le procédé aval est souvent construit en aluminium qui peut conduire à la formation d'amalgames avec le mercure et favoriser la corrosion du système.
- [0045] La présente invention a également pour objet un dispositif pour éliminer les NO_x, en particulier le NO, d'un flux gazeux comprenant au moins 50% de CO₂, ledit dispositif comprenant au moins un système, tel un ozoneur, de mise en contact de l'ozone avec le flux gazeux dans une zone de réaction, et un système d'injection d'ozone dans ledit système avant mise en contact avec le flux gazeux.

Revendications

[Revendication 1] Procédé pour éliminer les NO_x, en particulier le NO, d'un flux gazeux comprenant au moins 50% de CO₂, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- une étape de refroidissement du flux gazeux,
- une étape de premier lavage du flux gazeux par mise en contact avec une base forte soluble dans l'eau ou dans un solvant organique, de manière à éliminer au moins une partie des NO_x,
- une étape de compression du flux gazeux,
- une étape optionnelle de deuxième lavage du flux gazeux par mise en contact dudit flux gazeux avec la base forte de manière à éliminer au moins en partie les NO_x résiduels,
- une étape de séchage du flux gazeux de manière à éliminer au moins une partie de l'eau comprise dans ledit flux gazeux,
- une étape de séparation cryogénique d'au moins une partie du CO₂ compris dans le flux gazeux,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend en outre une étape de mise en contact dudit flux gazeux avec de l'ozone de manière à éliminer au moins une partie des NO_x par oxydation avec l'ozone.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de mise en contact du flux gazeux avec de l'ozone est réalisée entre l'étape a) de refroidissement et l'étape b) de premier lavage.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape c) de compression comprend plusieurs phases de compression successives et en ce que l'étape de mise en contact du flux gazeux avec de l'ozone est réalisée entre deux phases de compressions successives de ladite étape c) de compression.

[Fig. 1]

