



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34257 B1** (51) Cl. internationale : **B01D 53/50; B01D 53/62**

(43) Date de publication :  
**02.05.2013**

---

(21) N° Dépôt :  
**35405**

(22) Date de Dépôt :  
**27.11.2012**

(30) Données de Priorité :  
**07.05.2010 LU 91 685**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/EP2011/057271 06.05.2011**

(71) Demandeur(s) :  
**CPPE Carbon Process & Plant Engineering S.A., Rue de la Cimenterie L-1337  
Luxembourg Dommeldange (LU)**

(72) Inventeur(s) :  
**STRICKROTH, Alain**

(74) Mandataire :  
**CABINET CHARDY**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION CATALYTIQUE DE DIOXYDE DE CARBONE ET DE  
DIOXYDE DE SOUFRE DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION CATALYTIQUE DE DIOXYDE DE CARBONE ET DE DIOXYDE DE SOUFRE DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT DANS UN RÉACTEUR CHARGÉ AVEC UN CATALYSEUR DE CHARBON ACTIF. LE PROCÉDÉ SELON L'INVENTION COMPREND LES ÉTAPES SUIVANTES : ¿ LA SATURATION DU CHARBON ACTIF AVEC SO<sub>2</sub>, ¿ LA SATURATION OU LA SATURATION PARTIELLE DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT AVEC DE L'EAU, ¿ L'INTRODUCTION DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DANS LE RÉACTEUR, ¿ LA TRANSFORMATION CATALYTIQUE DU SO<sub>2</sub> EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ET, EN PARALLÈLE, LA TRANSFORMATION CATALYTIQUE SUR LE MÊME CATALYSEUR DE CO<sub>2</sub> EN C ET O<sub>2</sub> AINSI QU'EN COMPOSÉS DE SOUFRE-CARBONE, ¿ LE RINÇAGE DU CATALYSEUR ET LE DÉCHARGEMENT DE L'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOUS FORME LIQUIDE ET DU C SOUS FORME SOLIDE ET/OU RELIÉ SUR DES COMPOSÉS DE SOUFRE.

## Abrégé

-----

La présente invention concerne un procédé pour  
5 l'élimination catalytique de dioxyde de soufre et de  
dioxyde de carbone à partir de gaz résiduaux dans un  
réacteur chargé par un catalyseur à base de charbon actif,  
caractérisé par les étapes suivantes :

- saturer le charbon actif par  $\text{SO}_2$  ;
- 10 • saturer ou saturer partiellement les gaz résiduaux par  
de l'eau ;
- introduire les gaz d'échappement dans le réacteur ;
- convertir par voie catalytique le  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et,  
parallèlement à ceci, convertir par voie catalytique le  
15  $\text{CO}_2$  en C et  $\text{O}_2$  et en composés de soufre-carbone sur le  
même catalyseur ;
- laver le catalyseur et décharger le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous la forme  
d'un liquide et le C sous la forme d'une matière solide  
ou/et lié à des composés du soufre.

20

(Figure 1)

( PV. 35405 )

VIANT DEUXIEME ET DERNIER FEUILLET  
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL  
RABAT, LE 27/11/2012

02 MAI 2013

PROCÉDÉ POUR L'ÉLIMINATION CATALYTIQUE DE DIOXYDE DE CARBONE ET DE DIOXYDE DE SOUFRE A PARTIR DE GAZ RÉSIDUAIRES

## 5 **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne d'une manière générale un procédé pour l'élimination catalytique de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre à partir de gaz  
10 résiduares.

### **Etat antérieur de la technique**

[0002] Les discussions sur le changement climatique ont  
15 clairement démontré au monde que les ressources disponibles pour nous sont limitées et que les substances nocives produites par les activités humaines ont un impact majeur sur l'environnement et conduisent à un changement climatique à long terme. Après que les émissions de soufre  
20 ont été le centre d'intérêt dans les années 1960, les émissions de dioxyde de carbone sont maintenant devenues le sujet clé. Des recherches approfondies sont effectuées depuis quelques années maintenant pour trouver de quelles manières la production de ce gaz peut être évitée si  
25 possible ou bien de quelles manières ce gaz peut être éliminé de l'atmosphère. En ce qui concerne cette dernière option, divers procédés ont été proposés pour lier le dioxyde de carbone provenant de l'atmosphère à des matières solides ou à des liquides, puis le stocker. De tels  
30 procédés sont connus, par exemple, par WO 2005108297 A, KR 200502862 A et WO 2004098740 A. Il a également été tenté de réduire le dioxyde de carbone par voie électrochimique, auquel cas l'énergie électrique peut être

obtenue à partir d'énergie solaire d'une manière écologique, comme décrit dans JP 4063115 A.

[0003] Cependant, ces procédés ont l'inconvénient de ne  
5 faire que déplacer le problème ou bien d'être à forte consommation d'énergie.

#### **Objectif de l'invention**

10 [0004] Un objectif de la présente invention est de proposer un procédé qui permet d'éliminer le dioxyde de carbone à partir de gaz résiduaux.

#### **Description générale de l'invention**

15

[0005] Cet objectif est atteint conformément à l'invention par un procédé pour l'élimination catalytique de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre à partir de gaz résiduaux dans un réacteur chargé d'un catalyseur à  
20 base de charbon actif, caractérisé par les étapes suivantes :

- saturer le charbon actif par  $\text{SO}_2$  ;
- saturer ou partiellement saturer les gaz résiduaux par de l'eau ;
- 25 • introduire les gaz d'échappement dans le réacteur ;
- convertir par voie catalytique le  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et, parallèlement à ceci, convertir par voie catalytique  $\text{CO}_2$  en C et  $\text{O}_2$  sur le même catalyseur et/ou ajouter C à des composés du soufre ;
- 30 • laver le catalyseur et décharger le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous la forme d'un liquide et le C sous la forme d'une matière solide et/ou lié aux composés du soufre.

[0006] Un avantage du procédé est que les produits de réaction  $H_2SO_4$  et C sont séparés de la phase gazeuse des gaz résiduaire et sont présents une fois que le procédé est achevé sous la forme d'un liquide ( $H_2SO_4$ ) et sous la forme  
5 d'un solide (C ou C sur des composés du soufre) et peuvent être ré-utilisés.

[0007] Le procédé rend possible de traiter des gaz résiduaire provenant d'installations industrielles qui  
10 contiennent du dioxyde de carbone et  $SO_2$  et pour éliminer à la fois les substances nocives en même temps et en parallèle, à savoir dans un seul procédé, soit complètement soit dans une mesure très importante à partir des gaz résiduaire.

15

[0008] Dans le procédé au moins 40 % du  $CO_2$  contenu dans les gaz résiduaire sont convertis, de préférence au moins 50 %, en particulier de préférence au moins 60 % et en particulier au moins 82 %.

20

[0009] Les composés du soufre-carbone sont entendus dans le contexte de la présente invention signifier des composés qui contiennent à la fois du soufre et du carbone, indépendamment du nombre, de l'état d'oxydation et de la  
25 présence d'autres éléments.

[0010] L'expression « saturation du charbon actif par  $SO_2/SO_3$  » doit être entendue dans le contexte de la présente invention signifier que le catalyseur à base de charbon actif a une énergie de conversion exothermique  
30 suffisante, laquelle est produite par la conversion de  $SO_2/SO_3/H_2SO_4$ , pour commencer ultérieurement une conversion

de CO<sub>2</sub>. Comme cela ressort de nos essais, ceci correspond à approximativement 20-50 kg de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de catalyseur.

[0011] L'expression « saturation des gaz résiduaire par de l'eau » doit être entendue dans le contexte de la présente invention signifier une introduction de très fines gouttelettes d'eau dans le gaz de fumée, réduisant la température et augmentant la teneur en eau jusqu'à ce qu'une humidité atmosphérique relative d'un maximum de 100 % soit produite dans le gaz de fumée. Cette saturation des gaz résiduaire par de l'eau est, de préférence, effectuée dans un refroidisseur à trempe ou un refroidisseur à injection. Le pH de cette eau peut être neutre, alcalin ou acide. Le pH de l'eau utilisée pour saturer les gaz résiduaire est, de préférence, entre 3 et 11 et, de façon particulièrement préférée, entre 5 et 9.

[0012] Ce procédé est quelque peu analogue au procédé « SULFACID » dans lequel SO<sub>2</sub> est converti en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur un catalyseur à base de charbon actif. Cependant, dans ce procédé, le dioxyde de carbone n'est pas converti en carbone et oxygène ou en composés de soufre-carbone étant donné que, dans ce procédé, l'énergie exothermique produite durant la conversion de SO<sub>2</sub> par l'intermédiaire de SO<sub>3</sub> pour former H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est fournie presque complètement à la couverture aqueuse dans le lit de catalyseur.

[0013] A partir des essais qui ont été effectués conjointement avec la recherche qui a conduit à cette invention, il a été établi qu'aucune séparation de CO<sub>2</sub> n'a été observée, soit dans les essais soit dans les applications industrielles, dans l'une quelconque des voies classiques possibles de mise en œuvre des procédés SULFACID

étant donné que, dans ce cas, l'énergie exothermique qui est produite durant la conversion de  $\text{SO}_2$  par l'intermédiaire de  $\text{SO}_3$  pour former  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est fournie à la couverture aqueuse dans le lit de façon à produire le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mentionné ci-dessus.

[0014] Les gaz résiduaux dans lesquels le rapport de  $\text{CO}_2$  à  $\text{SO}_2$  est entre 0,25 mole/mole et 0,58 mole/mole sont traités de façon préférée. Il va de soi qu'il est également possible de traiter des gaz résiduaux dans lesquels le rapport des deux substances nocives se situe en dehors de cette plage. Cependant, dans ce cas, la substance nocive qui se situe au-dessus de la limite mentionnée ci-dessus n'est pas complètement retirée des gaz résiduaux, mais est seulement retirée en partie.

[0015] Les températures d'entrée des gaz résiduaux se situent, de préférence, entre la température ambiante et  $150^\circ\text{C}$ . Des températures supérieures en fonctionnement continu pourraient endommager de façon permanente le catalyseur.

[0016] La teneur en oxygène des gaz résiduaux n'est pas réellement critique, mais devrait idéalement être d'au moins 5 % en volume. La teneur en  $\text{O}_2$  devrait, de préférence, être plus de 8 fois plus grande que la teneur en  $\text{SO}_2$ .

[0017] Les gaz résiduaux peuvent être saturés tout à fait aisément par de l'eau par refroidissement brusque ou par un procédé similaire. Les gaz résiduaux devraient contenir naturellement aussi peu que possible de matières solides, de poussière et similaires de façon à empêcher une

intoxication et un colmatage du catalyseur. Ce dépoussiérage des gaz résiduaire est effectué par une filtration classique avant que les gaz résiduaire ne soient ensuite introduits dans le refroidisseur.

5

[0018] Le facteur de purification de  $\text{SO}_2$  pour les gaz d'échappement se situe, de préférence, entre 0,4 et 0,6 à l'aide du catalyseur. Entre 40 % et 60 % du  $\text{SO}_2$  sont ainsi convertis par l'intermédiaire de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; le reste du  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  réagit pour former des composés de soufre-carbone et est déchargé dans l'air d'échappement sous la forme de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ . Exemple : avec 100 % de séparation de  $\text{SO}_2$  dans le procédé  $\text{CO}_2$ , ceci correspond à une conversion de 40-60 % en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et à une conversion de 60-40 % en composés du soufre-carbone (avec une surcharge de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , il n'y a de ce fait plus de conversion de 40-60 % en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'excès est déchargé dans l'air d'échappement sous la forme de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  - dans ce cas, la séparation de  $\text{CO}_2$  est également réduite ou arrêtée). Dans le procédé SULFACID, il y a une conversion de 70-90 % en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec 100 % de séparation de  $\text{SO}_2$  et une libération d'approximativement 30-10 % de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  dans l'air d'échappement. Avec une surcharge de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  dans le procédé SULFACID, la conversion de 70-90 % en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n'est pas augmentée, mais à la place l'excès réintroduit à nouveau les gaz d'échappement sous la forme de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ .

[0019] Par conséquent, dans le procédé selon l'invention, avec des écoulements à grand volume et/ou des concentrations élevées de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3/\text{CO}_2$ , plusieurs réacteurs peuvent être reliés en parallèle et/ou en série de façon à atteindre les valeurs requises.

**Brève description des Figures**



[0020] D'autres détails et avantages de l'invention peuvent être retirés de la description détaillée suivante d'un mode de réalisation possible de l'invention sur la base de la Figure 1 annexée. Sur les dessins :

- 5 - la Figure 1 est une vue schématique du dispositif ;
- la Figure 2 est un graphe montrant les valeurs mesurées pendant l'Essai 1 de la teneur en SO<sub>2</sub> des gaz résiduaire à l'entrée et à la sortie du réacteur ;
- la Figure 3 est un graphe montrant les valeurs mesurées pendant l'Essai 1 de la teneur en CO<sub>2</sub> des gaz résiduaire à l'entrée et à la sortie du réacteur ;
- 10 - la Figure 4 est un graphe montrant les valeurs mesurées pendant l'Essai 2 de la teneur en SO<sub>2</sub> des gaz résiduaire à l'entrée et à la sortie du réacteur ;
- 15 - la Figure 5 est un graphe montrant les valeurs mesurées pendant l'Essai 2 de la teneur en CO<sub>2</sub> des gaz résiduaire à l'entrée et à la sortie du réacteur.

#### **Description d'un mode de réalisation de l'invention**

20

[0021] Le dispositif d'essai représenté sur la Figure 1 de façon à illustrer l'invention comprend un réacteur d'essai 10, à la partie inférieure 12 duquel un gaz d'essai est introduit et dans la partie supérieure 14 duquel de 25 l'eau est pulvérisée.

[0022] Le gaz d'essai qui a été utilisé pour simuler les gaz résiduaire consiste en de l'air ambiant qui est chauffé dans un dispositif de chauffage 16 à 30 approximativement 80°C et auquel du SO<sub>2</sub> est par la suite ajouté en provenance d'un premier cylindre sous pression 18 ainsi que du CO<sub>2</sub> en provenance d'un second cylindre sous pression 20 par l'intermédiaire de soupapes correspondantes

22, 24. Un premier dispositif de mesure 26 analyse la composition (teneur en  $\text{SO}_2$ , teneur en  $\text{CO}_2$ , teneur en  $\text{O}_2$ ), la température, le volume d'écoulement et le débit du gaz d'essai.

5

[0023] Le gaz d'essai est ensuite refroidi jusqu'à la température de saturation dans un refroidisseur par trempe 28 par évaporation de l'eau. Le gaz d'essai est soutiré par l'intermédiaire du refroidisseur par trempe 28 pour être introduit dans le réacteur d'essai 10 par un ventilateur de gaz résiduaire 30. Un condensateur de vapeurs à la sortie du refroidisseur par trempe 28 collecte le brouillard.

15 [0024] Le gaz d'essai s'écoule à travers le réacteur d'essai 10 et le catalyseur à base de charbon actif 32 disposé dans celui-ci de la partie inférieure à la partie supérieure et est ensuite examiné une fois déchargé du réacteur d'essai 10 dans un second dispositif de mesure 34 pour les mêmes paramètres que dans le premier dispositif de mesure 26, à savoir la composition (teneur en  $\text{SO}_2$ , teneur en  $\text{CO}_2$ , teneur en  $\text{O}_2$ ), la température, le volume d'écoulement et le débit, et est ensuite libéré dans l'atmosphère.

25

[0025] L'eau requise dans le procédé est introduite à partir d'un conteneur de stockage 36 par l'intermédiaire d'un dispositif de mesure 38, où l'écoulement est mesuré, et une pompe 40 dans la partie supérieure 14 du réacteur d'essai 10, où l'eau s'écoule à travers le catalyseur à base de charbon actif 32 à contre-courant du gaz d'essai. L'eau requise pour le refroidisseur par trempe 28 vient

directement de l'alimentation en eau et est amenée à circuler à l'intérieur du cycle.

[0026] Cependant, en variante, l'eau requise dans le  
5 procédé peut également être introduite à travers le réacteur dans un écoulement à co-courant avec, à savoir dans la même direction que, le gaz d'essai. La sélection d'un procédé à co-courant ou à contre-courant dépend par exemple des conditions locales.

10

[0027] Le  $\text{SO}_2$  est converti par voie catalytique en  $\text{SO}_3$  sur le catalyseur à base de charbon actif, qui n'est pas additionnellement imprégné par des métaux, et est ensuite converti en acide sulfurique si de l'eau est ajoutée. Les  
15 matières de garnissage sont situées au-dessous du tamis moléculaire et distribuent le gaz et peuvent être dopées. L'acide sulfurique et les composés de carbone et de soufre-carbone formés sont retirés par rinçage par le catalyseur à base de charbon actif par pulvérisation intermittente avec  
20 de l'eau, en fonction du volume du catalyseur et de la concentration de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , à contre-courant du gaz. Dans le système pilote, une pulvérisation a été effectuée 1-4 fois/heure à l'aide d'une quantité d'eau de 2-15 L/heure. L'eau est recueillie dans un conteneur 42  
25 dans la partie inférieure 12 du réacteur d'essai 10 conjointement avec la solution aqueuse d'acide sulfurique produite pendant le procédé et les composés de carbone et de carbone-soufre en suspension dans celle-ci, et la teneur en acide est déterminée au moyen d'un dispositif de mesure  
30 44. La solution d'acide sulfurique est ensuite retirée par pompage par une pompe 46 et le volume d'écoulement est déterminé à l'aide d'un autre dispositif de mesure 48.

[0028] Dans le système décrit, le dioxyde de soufre des gaz résiduaux est converti par voie catalytique par l'intermédiaire de  $\text{SO}_3$  sur des particules de catalyseur humides pour former de l'acide sulfurique et le dioxyde de carbone est clivé en même temps ou en parallèle pour former du carbone et de l'oxygène. Cependant, une partie du carbone est également absorbée dans des composés du soufre.

[0029] Le procédé a été testé avec succès dans les conditions suivantes :

- saturation par l'eau des gaz résiduaux avant l'entrée dans le réacteur par refroidissement brusque ;
- teneur en  $\text{SO}_2$  des gaz résiduaux entre 300 ppm et 6 000 ppm. Dans ce cas, il devrait être noté que, dans la situation idéale et avec un fonctionnement continu, seuls 174 à 3 480 ppm de ce  $\text{SO}_2$  peuvent être convertis pendant la conversion de  $\text{CO}_2$ . L'excès de  $\text{SO}_2$  est, dans ce cas, utilisé pour la formation d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou est libéré dans l'atmosphère sous la forme de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  ;
- teneur en  $\text{CO}_2$  des gaz de fumée entre 0,1 % en volume (1000 ppm) et 15 % en volume (150 000 ppm) ;
- température de gaz entre 10 et 80°C ;
- teneur en  $\text{O}_2$  d'approximativement 20 % en volume ;
- saturation par l'eau et refroidissement des gaz résiduaux par refroidissement brusque ;
- les catalyseurs testés ont été fournis par NORIT Nederland B.V. de Postbus 105 NL-3800 AC Amersfoort sous les dénominations Norit\_PK1-3, Norit\_PK\_2-4 et Norit\_PK\_3-5.

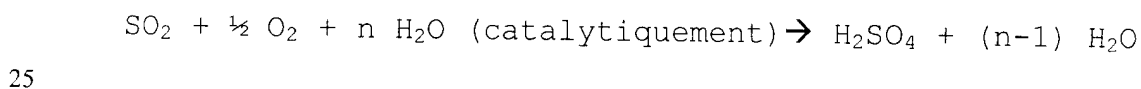
30

[0030] Ces catalyseurs sont un granulats de charbon actif ayant une dimension de particule entre 1-3 mm, 2-4 mm ou

3-5 mm et obtenue par une activation à la vapeur d'eau. Les propriétés générales suivantes sont garanties par le fabricant : indice d'iode 800 ; adsorption de bleu de méthylène 11 g/100 g ; surface interne (BET) 875 m<sup>2</sup>/g ;  
5 masse volumique apparente 260 kg/m<sup>3</sup> ; masse volumique après lavage à contre-courant 230 kg/m<sup>3</sup> ; facteur d'uniformité 1,3 - teneur en cendre 7 % en poids ; pH alcalin ; humidité (conditionnée) 2 % en poids.

10 [0031] Dans les essais, les dispositifs d'analyse de gaz de fumée de la marque Testo ont été utilisés. Les dispositifs sont de la plus récente génération (année de fabrication 2009) et ont été étalonnés par le fabricant. De plus, les données d'analyse de ces dispositifs d'analyse  
15 de gaz de fumée ont été confirmées par des mesures chimiques par voie humide effectuées en parallèle. Les résultats de toutes les mesures tombent dans les tolérances d'écart admissibles.

20 [0032] La progression de la conversion de SO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la surface de catalyseur correspond à l'équation totale suivante :



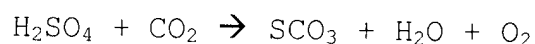
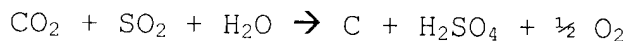
[0033] Sans vouloir être lié par une théorie particulière, il est supposé que :

- O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> migrent vers les centres actifs du catalyseur  
30 où ils sont convertis en SO<sub>3</sub> ;
- SO<sub>3</sub> migre des centres actifs du catalyseur et forme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec la couverture aqueuse autour du cœur de catalyseur ;

- SO<sub>2</sub> réagit avec l'oxygène et l'eau pour former de l'acide sulfurique conformément à l'équation réactionnelle ci-dessus ;
- la molécule de CO<sub>2</sub>, qui a approximativement la même dimension qu'une molécule de SO<sub>2</sub>, est également transportée dans les pores du cœur de catalyseur, où elle est séparée par l'addition d'énergies de formation et est adsorbée sur des composés de soufre. L'acide sulfurique concentré qui se forme dans la couverture aqueuse autour du cœur adsorbe la partie C de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> grâce à des tensions superficielles élevées (surface spécifique). Des « composés de carbone-soufre » sont ainsi obtenus.

Les réactions suivantes ont lieu, entre autres :

15



- la partie C située sur un composé de soufre est disposée à l'intérieur de l'acide sulfurique en tant que suspension ;
- les composés de carbone formés sont déchargés dans une suspension avec l'acide sulfurique à partir du catalyseur par lavage avec de l'eau, diluant ainsi l'acide sulfurique. Les composés de carbone formés précipitent après une courte période de temps.

[0034] De l'eau adoucie ou déminéralisée peut être utilisée pour laver le catalyseur.

30

[0035] On suppose, sans vouloir être lié par une théorie particulière, que le CO<sub>2</sub> est adsorbé à l'aide de l'énergie thermique qui est produite par l'oxydation de SO<sub>2</sub> pour

former  $\text{SO}_3$  et/ou durant la formation de l'acide sulfurique ( $\text{SO}_3$ -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'énergie exothermique qui est libérée pendant l'oxydation est  $\Delta\text{HR} = -98,77 \text{ kJ/mole}$  ; pour la formation d'acide sulfurique, cette valeur est

5  $\Delta\text{HR} = -123,23 \text{ kJ/mole}$  ; une énergie exothermique totale de  $\Delta\text{HR} = -231 \text{ kJ/mole}$  est ainsi disponible. L'énergie de  $+394,4 \text{ kJ/mole}$  qui est requise pour la conversion de  $\text{CO}_2$  peut être extraite d'une réaction exothermique provenant de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , ou peut être tirée des deux réactions

10 exothermiques de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  à  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci signifie qu'une énergie exothermique entre  $-98,77 \text{ kJ/mole}$  et  $-231 \text{ kJ/mole}$  est disponible.

[0036] De façon idéale, à savoir sans pertes d'énergie,

15 il est en conséquence possible de convertir, pendant l'oxydation,  $0,25 \text{ mole}$  de  $\text{CO}_2$  en  $\text{SO}_3$  par mole de  $\text{SO}_2$ . Cependant, un acide est également produit, d'où il résulte que, dans la situation idéale,  $0,58 \text{ mole}$  de  $\text{CO}_2$  est convertie par mole de  $\text{SO}_2$ , ou  $0,39 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2$  est converti

20 par  $\text{kg}$  de  $\text{SO}_2$  et  $1,53 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est produit simultanément. Cependant, il devrait être noté que d'autres réactions (peuvent) également avoir lieu ainsi que par exemple la formation décrite ci-dessus de composés de soufre-carbone.

25 [0037] Les réactions mentionnées ci-dessus de séparation de  $\text{CO}_2$  peuvent seulement avoir lieu une fois qu'un niveau spécifique de saturation avec  $\text{SO}_2$  a été obtenu dans les pores du catalyseur en ce qui concerne la formation d'acide sulfurique. Cet équilibre a lieu dans le réacteur une fois

30 que suffisamment de  $\text{SO}_2$  a été converti en  $\text{SO}_3$  et commence à former de l'acide sulfurique. Une telle condition est atteinte après qu'approximativement 20 à 100 heures de fonctionnement en fonction de l'approche adoptée (quantité

de SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> introduite). Cette condition est indépendante du pourcentage en poids de la formation d'acide. Pour cette raison, ce procédé peut également être effectué avec différents pourcentages en poids (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) d'acides.

5 Exemple : avec une séparation de 100 % de SO<sub>2</sub> dans le procédé de CO<sub>2</sub>, ceci correspond à une conversion de 40-60 % de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 60-40 % de SO<sub>2</sub> en composés de soufre-carbone.

10 **Essai 1**

[0038] Les essais ont effectués dans les conditions suivantes :

Ecoulement en volume de gaz brut	min.	200	m <sup>3</sup> /h
	max.	300	m <sup>3</sup> /h
Teneur en CO <sub>2</sub> (entrée)	min.	0,20	% en volume
	max.	1,50	% en volume
Teneur en SO <sub>2</sub> (entrée)	min.	300	ppm
	max.	4 500	ppm
Température des gaz résiduaire	min.	10	°C
	max.	12	°C
Température de point de rosée	saturé		
Teneur en O <sub>2</sub>		>20	% en volume

15

[0039] Le réacteur est fait de matière plastique renforcée par de la fibre de verre, a un volume d'approximativement 2 m<sup>3</sup> et est garni par 1 m<sup>3</sup> d'un catalyseur à base de charbon actif du type Norit\_PK\_2-4.

20

[0040] Dans une première phase, on a fait fonctionner le système d'essai pendant approximativement 50 heures avec l'addition de SO<sub>2</sub> à partir de cylindres de gaz, et dans ce



cas entre 3000 et 4000 ppm de SO<sub>2</sub> ont été ajoutés. De manière générale, le réacteur a été chargé par approximativement 45 kg de SO<sub>2</sub> (approximativement 45 kg de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de catalyseur). Conformément à cet essai, l'addition d'eau à 2 à 15 L/heure a été divisée en 1 à 4 parties/heure. Dans ce cas, contrairement au procédé SULFACID, aucune concentration significative d'acide sulfurique n'a été observée (4-6 % en poids), CO<sub>2</sub> a été dépoussiéré après approximativement 40 heures (approximativement 36 kg de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de catalyseur). La teneur en SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> des gaz résiduaux a été mesurée dans chaque cas à l'entrée et à la sortie du réacteur, comme illustré sur la Figure 1. Les mesures ont été prises toutes les 30 secondes et sont présentées sur des graphes sur les Figures 3 et 4. Les premières mesures présentées dans ce cas ont été prises après saturation du catalyseur, à savoir 40 heures après le démarrage du réacteur. La concentration en CO<sub>2</sub> a fluctué de façon répétée entre 1,0 % en volume et 1,55 % en volume et il a été établi que les valeurs de purification de CO<sub>2</sub> étaient en moyenne inférieures à 60 %. L'essai a été effectué en continu en l'espace d'approximativement 40 minutes. Sur toute cette période, les gaz résiduaux traités ne contenaient plus de SO<sub>2</sub>, comme on peut le voir sur la Figure 3.

25

[0041] Si le catalyseur à base de charbon actif est surchargé par SO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> peut être converti seulement en partie ou même ne pas être converti du tout. La quantité d'eau devrait également ne pas être ajoutée pendant le procédé étant donné que sinon la conversion de CO<sub>2</sub> sera réduite en faveur de la conversion de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> augmentés seront libérés dans l'air résiduaire. Il devrait être noté que, dans le cas d'un procédé SULFACID classique,

30

des quantités bien plus grandes d'eau sont ajoutées. Par exemple, dans un procédé SULFACID comparatif, approximativement 8-10 litres seront ajoutés régulièrement toutes les 15 minutes (32-40 L/heure/m<sup>3</sup> de catalyseur). Au contraire, dans le procédé CO<sub>2</sub>, un maximum de 15 litres (généralement 8 litres) est ajouté toutes les heures à des intervalles irréguliers.

**Essai 2**

10

Ecoulement en volume de gaz brut	min.	200	m <sup>3</sup> /h
	max.	300	m <sup>3</sup> /h
Teneur en CO <sub>2</sub>	min.	0,30	% en volume
	max.	1,00	% en volume
Teneur en SO <sub>2</sub> (entrée)	min.	300	ppm
	max.	500	ppm
Température des gaz résiduaire	min.	70	°C
	max.	80	°C
Température de point de rosée	saturé		
Teneur en O <sub>2</sub>		>20	% en volume

[0042] Le réacteur est fait de matière plastique renforcée par de la fibre de verre, a un volume d'approximativement 2 m<sup>3</sup> et est garni par 0,3 m<sup>3</sup> d'un catalyseur du type Norit\_PK\_2-4.

[0043] Dans une première phase, on a fait fonctionner le système d'essai pendant approximativement 50 heures avec l'addition de SO<sub>2</sub> provenant de cylindres de gaz, et dans ce cas, entre 300 et 500 ppm de SO<sub>2</sub> ont été ajoutés en raison du faible niveau de garnissage de catalyseur. De façon générale, le réacteur a été chargé par approximativement 15 kg de SO<sub>2</sub> (approximativement 50 kg de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de

catalyseur). Conformément à cet essai, de l'eau a été ajoutée de façon anticyclique. Entre 2 et 5 L/heure ont été ajoutés en 1 à 4 parties/heure, à savoir 6,6 à 16,6 L/heure/m<sup>3</sup> de catalyseur. Dans ce cas, contrairement  
5 au procédé Sulfacid, aucune concentration significative d'acide sulfurique n'a été observée (1-2 % en poids). CO<sub>2</sub> a été dépoussiéré après approximativement 40 heures (approximativement 40 kg de SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de catalyseur). La teneur en SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> des gaz résiduaire a été mesurée dans  
10 chaque cas à l'entrée et à la sortie du réacteur, comme illustré sur la Figure 1. Les mesures ont été prises toutes les 30 secondes et sont présentées sur les graphiques des Figures 4 et 5. Les premières mesures représentées dans chaque cas ont été prises après  
15 saturation du catalyseur, à savoir 40 heures après le démarrage du réacteur. La concentration en CO<sub>2</sub> a fluctué de façon répétée entre 0,8 % en volume et 0,3 % en volume et il a été établi que les valeurs de purification de CO<sub>2</sub> étaient en moyenne de plus de 85 %. L'essai a été effectué  
20 en continu en l'espace d'approximativement 2 heures. Sur toute cette période, une conversion de presque 100 % de SO<sub>2</sub> a été réalisée simultanément, comme on peut le voir sur la Figure 3.

25 [0044] Les essais qui ont été effectués conjointement avec l'invention ont révélé qu'un niveau spécifique de saturation du catalyseur avec SO<sub>2</sub> doit être présent de façon à commencer la séparation de CO<sub>2</sub> (voir essais). Jusqu'à ce que ce niveau de saturation soit atteint, il n'y  
30 a pas de séparation de CO<sub>2</sub> ou sinon seulement une séparation de CO<sub>2</sub> partielle avec un faible rendement de séparation, comme dans l'essai 1. On suppose que la quantité d'O<sub>2</sub> adsorbée dans ce cas a un effet positif sur

la conversion de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d'une manière telle que moins de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  est également libéré du réacteur et, si nécessaire, des quantités supérieures de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  peuvent être séparées. Contrairement au procédé SULFACID, l'énergie exothermique est utilisée pour séparer le  $\text{CO}_2$  et n'est pas libérée dans la couverture aqueuse dans le lit.

[0045] Un critère important pour une séparation de  $\text{CO}_2$  est le facteur de purification de  $\text{SO}_2$  du catalyseur. Celui-ci est de 0,7 et 0,9 sous opération continue normale pour la conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (en opération SULFACID). Ceci conduit également à une concentration d'acide de 10-15 % en poids. Pour une séparation de  $\text{CO}_2$ , le facteur de purification de  $\text{SO}_2$  du catalyseur est inférieur. Les essais ont indiqué qu'approximativement 40-60 % du  $\text{SO}_2$  sont convertis en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci confirme également que la concentration d'acide dans ces cas est entre 1 et 6 % en poids.

**20 Légende pour le dessin du réacteur d'essai 10 :**

10	réacteur d'essai
12	partie inférieure
14	partie supérieure
25 16	dispositif de chauffage
18, 20	cylindre sous pression
22, 24	soupape
26	premier dispositif de mesure
28	refroidisseur par trempe
30 30	ventilateur de gaz résiduaire
32	catalyseur à base de charbon actif
34	second dispositif de mesure
36	conteneur de stockage

38	dispositif de mesure
40	pompe
42	conteneur
44	dispositif de mesure
5 46	pompe
48	dispositif de mesure

## REVENDICATIONS

1 - Procédé pour l'élimination catalytique de dioxyde de soufre et de dioxyde de carbone à partir de gaz  
5 résiduaire dans un réacteur chargé par un catalyseur à base de charbon actif, caractérisé par les étapes suivantes :

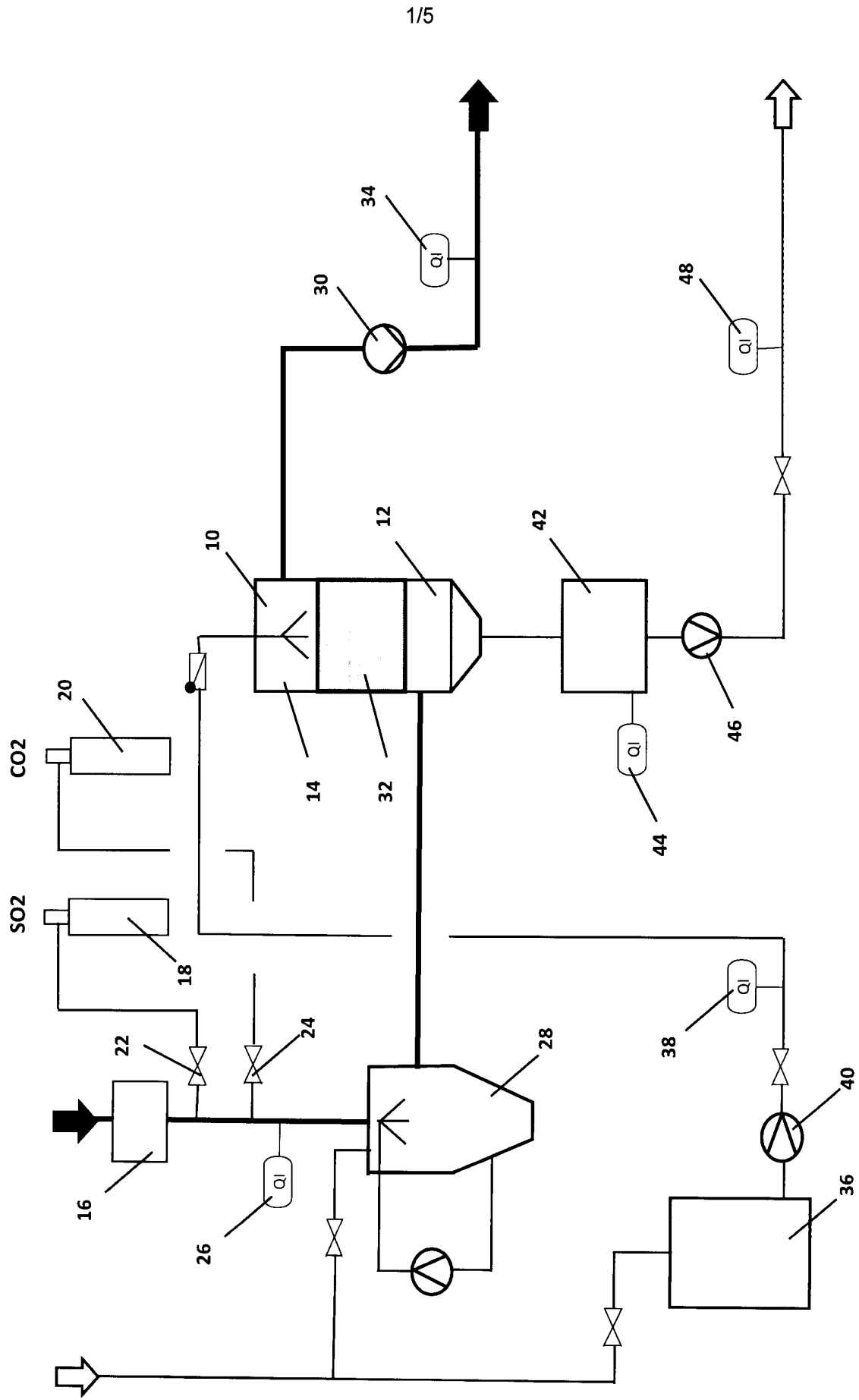
- saturer le charbon actif par  $\text{SO}_2$  ;
- saturer ou saturer partiellement les gaz résiduaire par  
10 de l'eau ;
- introduire les gaz d'échappement dans le réacteur ;
- convertir par voie catalytique le  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et, parallèlement à ceci, convertir par voie catalytique le  $\text{CO}_2$  en C et  $\text{O}_2$  et en composés de soufre-carbone sur le  
15 même catalyseur ;
- laver le catalyseur et décharger le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous la forme d'un liquide et le C sous la forme d'une matière solide ou/et lié à des composés du soufre.

20 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport de  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$  dans les gaz résiduaire est entre 0,25 et 0,58 mole/mole.

25 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que la température d'entrée des gaz résiduaire se situe entre la température ambiante et  $150^\circ\text{C}$ .

30 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la teneur en  $\text{O}_2$  des gaz résiduaire est d'au moins 5 % en volume.

- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la teneur en  $O_2$  est plus de 8 fois plus grande que la teneur en  $SO_2$ .
- 5            6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les gaz résiduaux sont saturés par de l'eau par refroidissement brusque.
- 10            7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que de l'eau adoucie ou déminéralisée est utilisée pour laver le catalyseur.
- 15            8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le catalyseur est lavé dans un écoulement à co-courant avec les ou à contre-courant des gaz résiduaux.
- 20            9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le facteur de purification de  $SO_2$  du catalyseur est entre 0,4 et 0,6.



1/5

Fig. 1

cf



Essai 1 de séparation de SO<sub>2</sub>

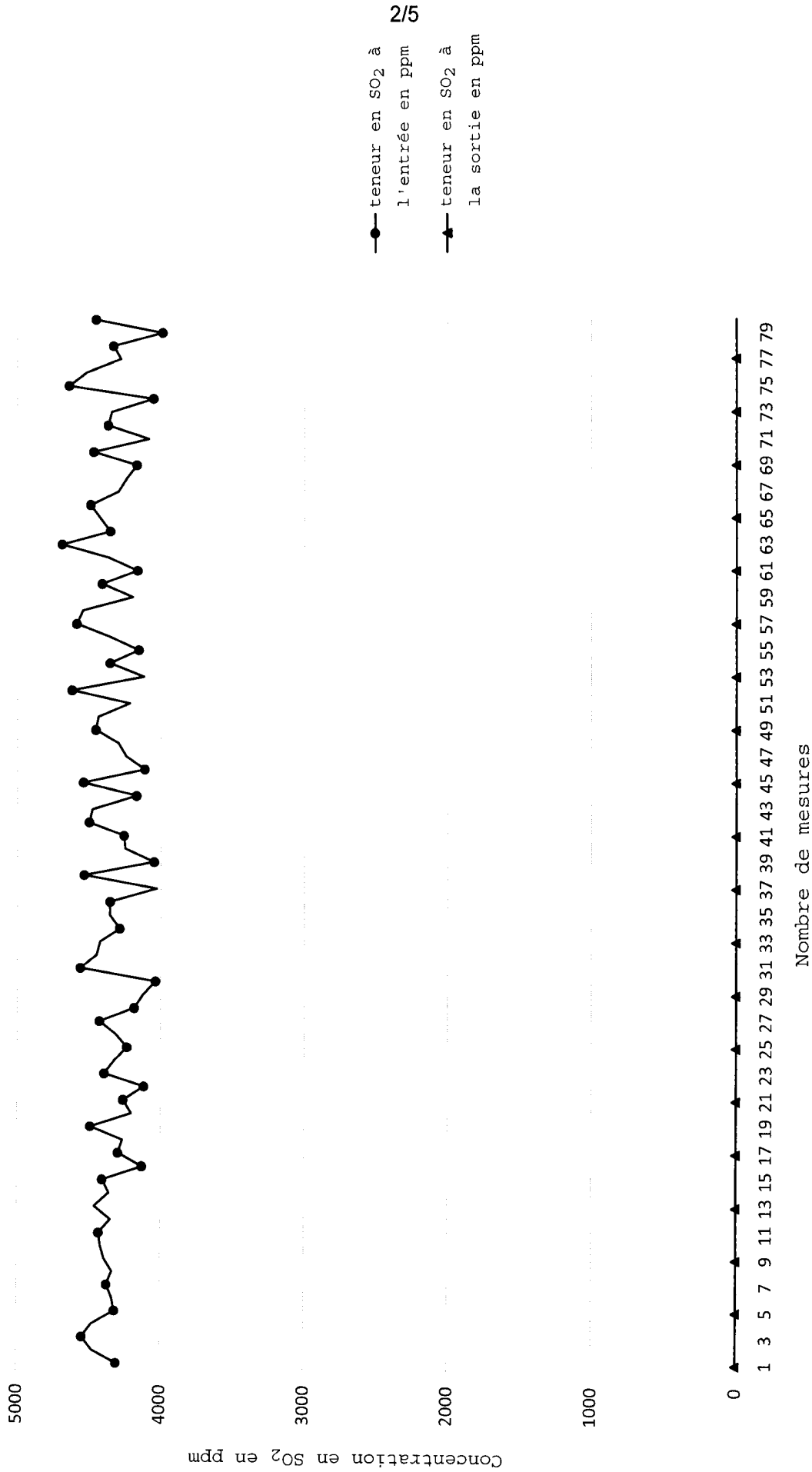
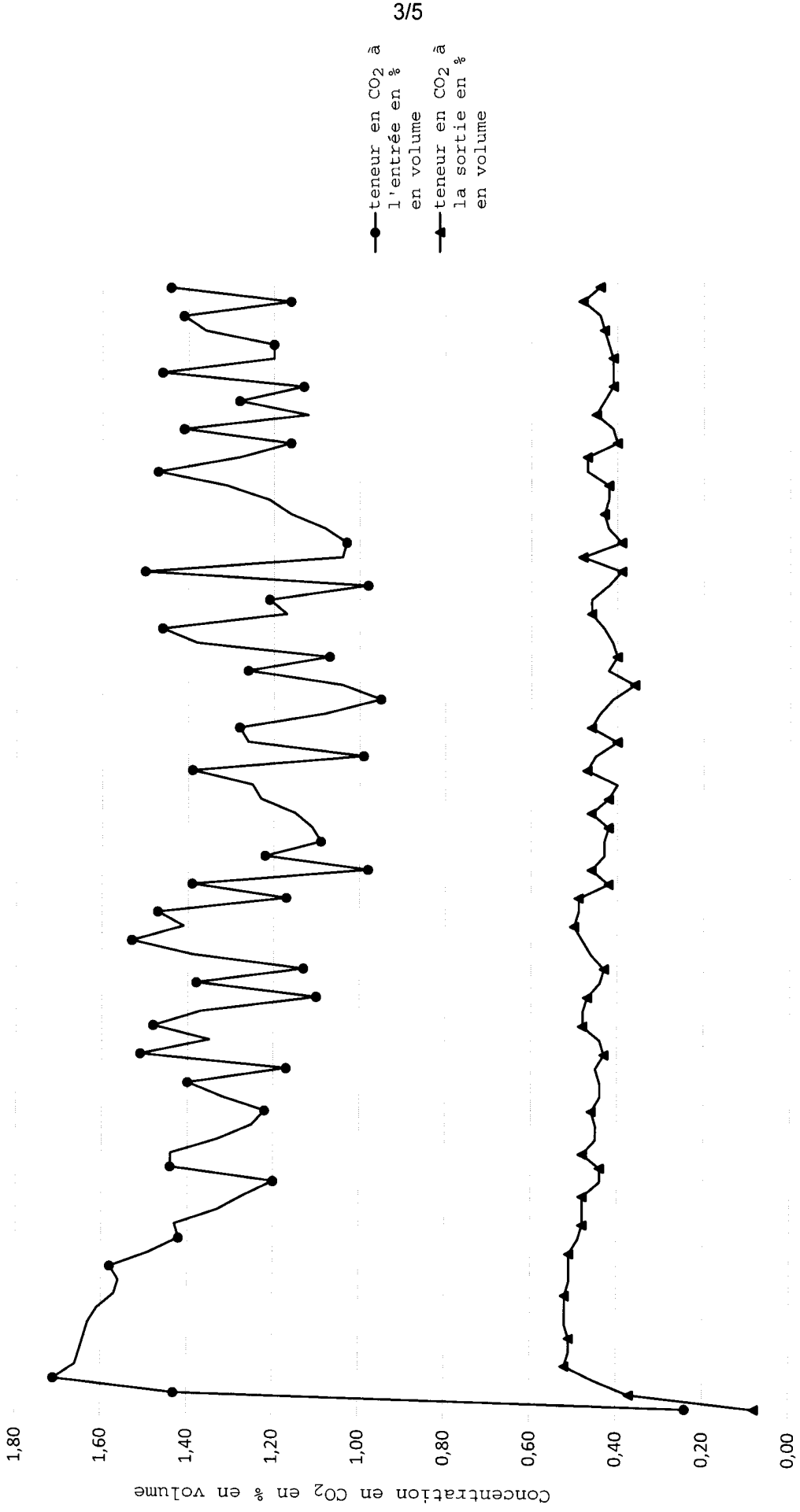


Fig. 2

64

Essai 1 de séparation de CO<sub>2</sub>



3/5

- teneur en CO<sub>2</sub> à l'entrée en % en volume
- ▲ teneur en CO<sub>2</sub> à la sortie en % en volume

1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75 77 79

Nombre de mesures

Fig. 3

Essai 2 de séparation de SO<sub>2</sub>

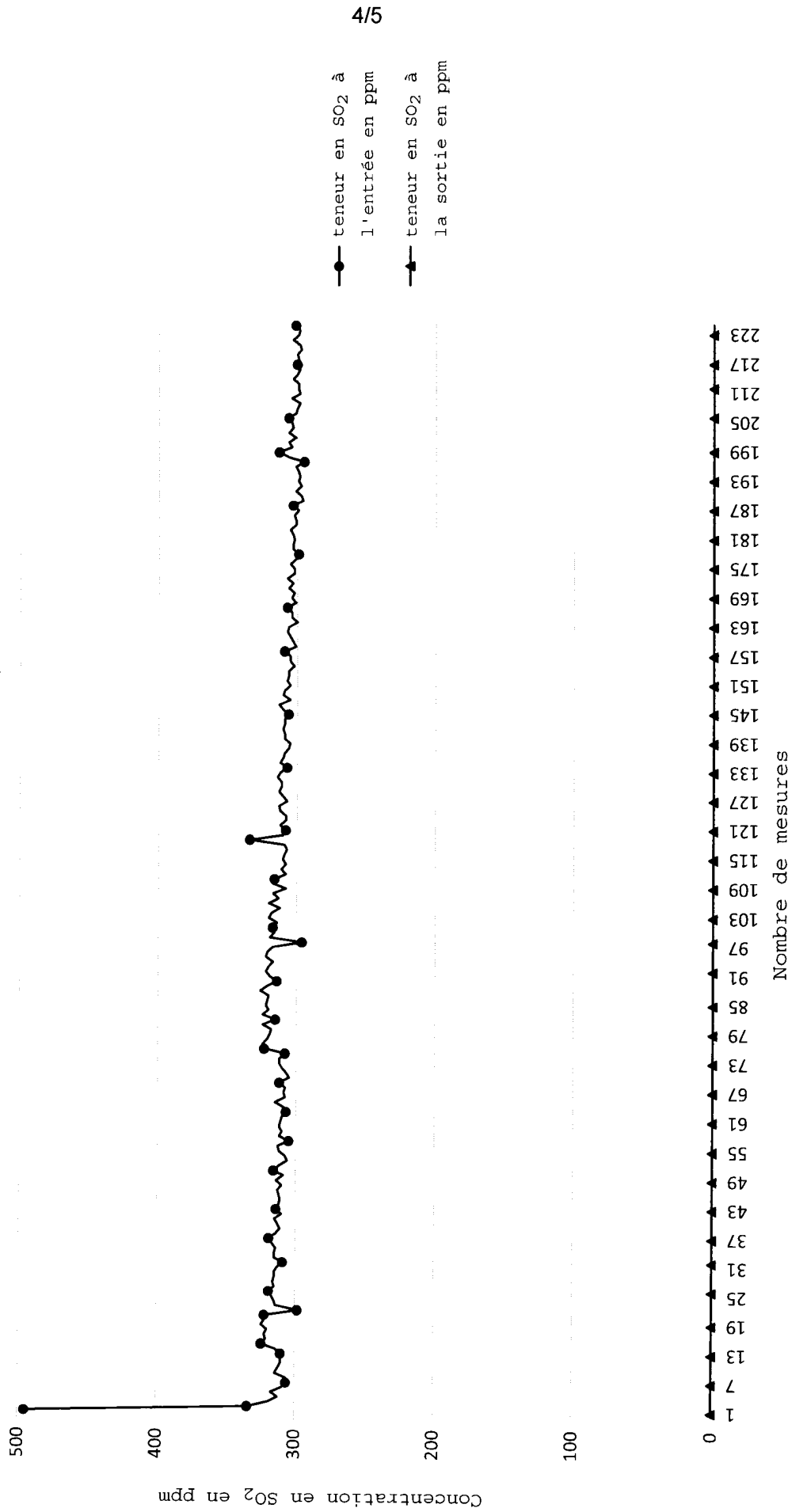


Fig. 4

Essai 2 de séparation de CO<sub>2</sub>

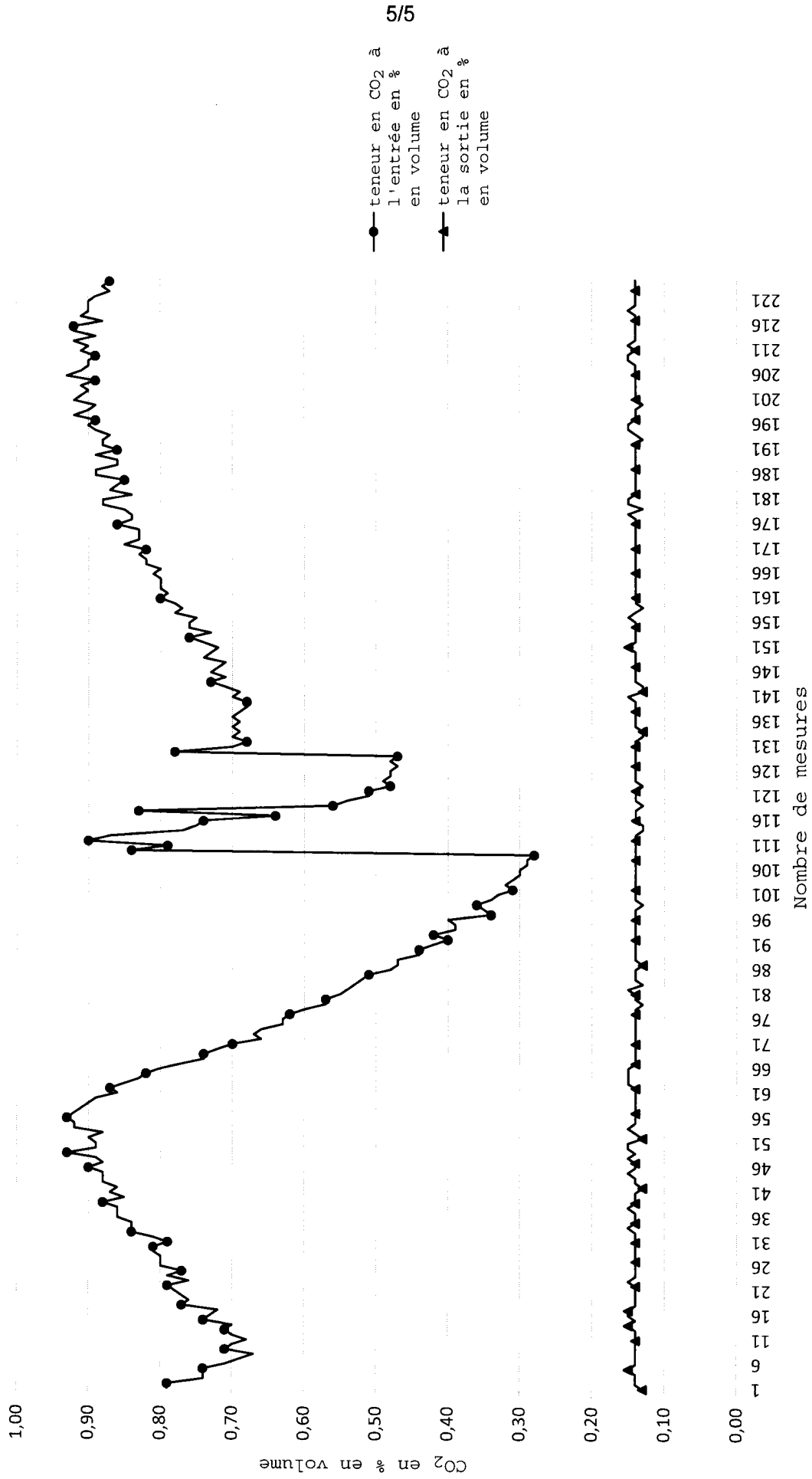


Fig. 5