

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 717 403**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **95 02975**
⑤1 Int Cl⁶ : B 01 D 53/32, 53/72, B 01 J 19/08B 01 D 185:10,
151:00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 10.03.95.

③0 Priorité : 15.03.94 PL 302622.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 22.09.95 Bulletin 95/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CZERNICHOWSKI Albin — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CZERNICHOWSKI Albin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 **Méthode d'élimination des hydrocarbures légers des mélanges gazeux.**

⑤7 L'invention concerne une méthode d'élimination des hydrocarbures légers contenus dans des mélanges gazeux pauvres par leur oxydation électro-chimique et leur transformation en CO₂ et H₂O à l'aide de décharges électriques de haute tension. Ce procédé est particulièrement efficace dans la gamme de températures de 300 à 700 K, sous pression atmosphérique ou sous des pressions allant jusqu'à 0,5 MPa.

FR 2 717 403 - A1



La présente invention concerne une méthode d'élimination des hydrocarbures légers contenus dans des mélanges gazeux pauvres, notamment dans les gaz de mines ou gaz industriels, ceci par leur oxydation électro-chimique et leur transformation en CO₂ et H₂O à l'aide de décharges électriques de haute tension.

La protection de l'environnement demande de plus en plus de prendre en compte des quantités grandissantes de gaz résiduels contenant des hydrocarbures produits par les industries. La toxicité de ces gaz ou vapeurs et leur stabilité dans l'atmosphère changent d'un gaz à l'autre; tous ont cependant des propriétés mutagènes et parfois cancérigènes. Ils contribuent également à l'effet de serre de façon beaucoup plus importante que le gaz carbonique. Les méthodes efficaces et peu énergivores pour l'annihilation de composés hydrocarbonés sont donc d'actualité.

La littérature nous renseigne sur des méthodes de neutralisation des hydrocarbures par incinération, pour lesquelles leur récupération ne présente aucun intérêt économique. Pour de faibles concentrations on utilise une combustion catalytique combinée avec des procédés d'absorption [voir T. Banaszak, M. Miller, W. Rybak, A. Zieba, Thermal-Catalytic Incineration of West Gases, First Int. Conf. on Combustion Technologies for a Clean Environment, Vilamoura, Portugal, 3-6 Septembre 1991, vol. 2, p. 13-19]. Pour des concentrations de l'ordre de 100 à 500 ppm on utilise des méthodes spécifiques d'absorption ou d'adsorption, par exemple par le benzène ou le styrène. Ces gaz sont souvent absorbés dans des solutions basiques ou carbonatées ou bien sur du charbon actif.

Les incinérateurs catalytiques ont également un rôle important pour l'élimination des hydrocarbures contenus dans des mélanges gazeux [voir A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, B. Mendyka, Dobor katalizatora do spalania specyficznych zanieczyszczen organicznych powietrza, I Symp. Ograniczania Zanieczyszczen do Atmosfery, Pol-Emis'92, Wyd. Inst. Ochrony Srodowiska Politechniki Wroclawskiej, p. 71-80]. Ces incinérateurs contiennent un lit catalytique (par exemple celui en platine-palladium sur γ -Al₂O₃ ou bien l'oxyde de vanadium V₂O₃ sur un support de Cu-Cr-Mn) qui peut seulement être actif dans la gamme de température entre 473 et 723 K. C'est pourquoi un préchauffage du gaz à traiter est indispensable comme celui basé sur la combustion d'un carburant énergétique supplémentaire comme le gaz naturel [voir J.E. Kuznetsov, K.J. Smat, S.J. Kuznetsov, Oborudovanye dla Sanitarnoi Ochistki Gazov, Tekhnika, Kiev, 1989].

De bons résultats d'élimination des hydrocarbures dans les gaz peuvent être obtenus par une chimisorption dans les tours de Krumeier ou dans des laveurs arrosés par de l'hypochlorite de sodium. Les deux approches présentent cependant l'inconvénient de rejeter du chlore dans l'atmosphère et de générer des produits résiduels [voir H. Pfeiffer, VDI-Ber., 561 (1985), 53].

La composition complexe des gaz à épurer est souvent une source de difficultés quant au choix de la méthode de purification. Les gaz contiennent souvent des composés ayant différentes propriétés chimiques ce qui rend difficile l'application d'un seul sorbant ou chimie-sorbant. Un excès d'humidité, la présence d'un brouillard, d'une poussière ou de gouttelettes (par exemple de polymères) peuvent empêcher l'utilisation de l'adsorption. Une combustion catalytique ou thermique peut être impossible à réaliser si la température du gaz à épurer est trop basse ou si l'effet calorifique de combustion est insuffisant à cause d'une trop faible concentration de la molécule combustible dans le gaz. L'hydrogène sulfuré est souvent présent dans le gaz à épurer ce qui limite ou empêche totalement l'emploi d'un catalyseur.

Une méthode originale d'épuration d'air à l'aide de biofiltres a également été proposée [voir M. Szklarczyk, J.D. Rutkowski, demande de brevet polonais N°153092 (1991)]. Le fonctionnement des biofiltres est basé sur deux processus parallèles : une sorption des impuretés contenues dans un gaz sur le support d'un matériel filtrant et une décomposition biologique de ces impuretés. Les impuretés adsorbées sur le support, principalement les molécules organiques, sont décomposées par des organismes vivants qui peuplent ce support. Comme résultat de ces transformations on obtient du gaz carbonique et de l'eau. Les molécules inorganiques, telles que l'hydrogène sulfuré ou l'ammoniac, sont également adsorbées et transformées, mais dans ce cas les produits de transformation tels que les acides sulfurique ou nitrique provoquent une désactivation du biofiltre. Un autre désavantage de la méthode est le très bas rapport nécessaire entre le débit du gaz à épurer et la surface du biofiltre, qui est compris entre 20 et 500 m³/h par m² de section droite du support (sans parler de la nécessité d'avoir des filtres à très grandes surfaces spécifiques).

Il est apparu de façon inattendue qu'on peut éliminer les hydrocarbures provenant de gaz de mines ou d'effluents gazeux industriels sans avoir besoin de préchauffer ces gaz et d'utiliser des lits catalytiques, ou sans avoir recours à de grandes surfaces bio-filtrantes et à des temps très longs de contact entre elles et les gaz à traiter. Selon la présente invention, une telle élimination des hydrocarbures légers (autrement dit : volatiles, ayant une concentration dépassant une cinquantaine de ppm en volume à température ambiante ou plus élevée) contenus dans les mélanges gazeux est possible à l'aide de décharges électriques glissantes.

Le procédé, selon l'invention, transforme électro-chimiquement les hydrocarbures contenus dans un gaz vers des composés non-toxiques, tels que CO₂ et H₂O. Les gaz traités ne contiennent plus ou peu d'hydrocarbures ce qui élimine ou limite fortement l'émission des hydrocarbures dans l'atmosphère.

Le procédé, selon l'invention, est conduit dans un réacteur muni d'un générateur de décharges électriques glissantes dans lesquelles s'effectue une oxydation électro-chimique des hydrocarbures C_nH_m.

Le procédé selon l'invention est particulièrement efficace dans la gamme de températures de 300 à 700 K, sous pression atmosphérique et pour des débits de gaz entre 30 et 120 Nl/min (Nl signifie ici les litres mesurés dans les condition normales); les débits indiqués sont adaptés au réacteur de petite taille décrit plus loin.

La décharge électrique glissante (1) s'installe entre au moins une paire d'électrodes (2a) et (2b) spécialement profilées et placées le long d'un flux de gaz (3) comme ceci est présenté sur la Figure 1. La décharge s'allume à l'endroit (4) où la distance entre les électrodes est la plus petite et elle se propage ensuite le long des électrodes, poussée par le flux de gaz, jusqu'à l'endroit (5) où elle disparaît. Le chemin parcouru par la décharge de sa naissance jusqu'à sa disparition dépend de la géométrie des électrodes, de la pression du gaz, de sa nature, de la vitesse linéaire du gaz, et des paramètres de l'alimentation électrique de la décharge. Sous l'influence de la décharge, plusieurs phénomènes physiques et électriques engendrent des transformations chimiques dans le gaz. La décharge est alimentée par une tension continue ou alternative. Le courant moyen de la décharge est compris entre 0,1 et 0,25 A (pour une paire d'électrodes) sous tension de 0,5 à 15 kV.

Ci-dessous nous donnons des exemples de la mise en oeuvre du procédé, sans que cela puisse limiter son étendue.

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en acier d'un volume de 2,7 l. Le gaz à traiter a été préchauffé jusqu'à des températures de 300 à 700 K. Dans le couvercle en céramique du réacteur on a logé trois paires d'électrodes connectées à une alimentation électrique spéciale de haute tension. La séparation réciproque des électrodes variait de 1 à 20 mm. Un mélange gazeux d'hydrocarbures et d'air (avec éventuellement de la vapeur d'eau ajoutée), dont le débit a été soigneusement mesuré à l'aide de débitmètres massiques, a été introduit dans le réacteur par une buse d'un diamètre de 2 mm. La pression du gaz dans le réacteur était maintenue à un niveau constant choisi entre 0,1 et 0,5 MPa.

Les compositions des gaz entrant et sortant ont été déterminées par analyse chromatographique en phase gazeuse avec un détecteur d'ionisation de flamme; les échantillons de gaz ont été transvasés pour analyse dans des ballons en caoutchouc. La quantité de vapeur d'eau dans les gaz a été mesurée en faisant passer un certain volume de gaz dans du CaCl₂ anhydre.

Selon l'invention ici présentée nous constatons une oxydation des hydrocarbures jusqu'à CO₂ et H₂O. Parmi les produits issus d'un tel traitement nous observons également des quantités minimales de CO et de C₂H₄ ainsi que du NO_x dont la teneur dépend de la concentration en oxygène du gaz entrant.

35 Exemple I.

Nous introduisons dans le réacteur un mélange d'air majoritaire et de méthane (0,98, 1,98 ou 2,98 % vol.) à la température de 300, 380 ou 450 K. Le débit du gaz entrant a été stabilisé à une valeur comprise entre 30 et 120 Nl/min. Sous l'effet de la décharge glissante électrique installée dans le réacteur nous avons pu observer la réaction :



qui a pu être confirmée par la présence de CO₂ dans le gaz sortant ainsi que par la présence de H₂O adsorbée sur la masse de CaCl₂. Nous avons également observé les réactions secondaires suivantes (bien que dans des proportions minimales) :



qui ont donné, à coté du CO₂ et de H₂O, de petites quantités de C₂H₄ et CO.

5 Les résultats de l'Exemple I sont présentés sur les Figures 2 à 4 qui montrent le taux de conversion du méthane dans l'air en fonction de l'énergie de la décharge ramenée à une unité de volume du gaz traité (l'énergie spécifique), la variable étant la température T du gaz entrant dans le réacteur. Les Figures 2, 3 et 4 présentent les taux de conversion pour des mélanges initiaux

10 de 0,98, 1,98 et 2,98 % de CH₄ dans l'air, respectivement. Nous constatons à partir de la Figure 2 que le taux de conversion du méthane augmente avec l'augmentation de la température du gaz entrant (qui est préchauffé dans un échangeur de chaleur). Une amélioration du taux de conversion est constatée quand on augmente l'énergie spécifique injectée au gaz.

15 Exemple II.

L'éthane (C₂H₆) est également contenu dans les gaz naturels et dans les gaz de mines. Nous avons donc examiné le comportement de cet hydrocarbure dans des expériences de combustion assistée par décharges glissantes d'un mélange méthane + éthane. Les conditions opératoires étaient identiques à celles

20 présentées dans l'Exemple I si ce n'est que le gaz entrant dans le réacteur était un mélange d'air pollué par 1,98 % CH₄ et 0,16 % C₂H₆. La Figure 5 présente les résultats de la conversion du C₂H₆; on y constate un taux de conversion proche de 90 %.

Exemple III.

25 Dans cette expérience nous montrons l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition assistée électriquement d'un mélange de méthane dans de l'air humide. Un mélange d'air sec contenant 2,07 % CH₄ a été introduit dans le réacteur sous pression atmosphérique et à la température initiale de 450 K. Dans ce mélange on a ajouté de la vapeur d'eau sous différents débits

30 contrôlés. Comme ceci est présenté sur la Figure 6, la présence de vapeur d'eau provoque une diminution du taux de conversion du méthane. Le temps de traitement du mélange dans le réacteur était de 1,62, 2,29 ou 4,26 s. Nous constatons également que la présence de H₂O dans la décharge contribue à la diminution du CO dans les produits sortants (voir Figure 7).

35 Exemple IV.

Dans cette expérience nous montrons l'influence de la pression du gaz dans le réacteur sur la réduction des hydrocarbures dans la décharge glissante. De l'air contenant 1,94 ou 2,07 % de CH₄ a été introduit dans le réacteur comme

40 dans les Exemples I à III. Ce mélange a été traité dans une décharge glissante qui dissipait une énergie de 0,17 ou 0,29 kWh par 1 Nm³ de gaz. Le débit du gaz était fixé à 90 Nl/min. En agissant sur les vannes du circuit de gaz, nous pouvions maintenir une pression constante durant l'expérience entre 0,1 et 0,5 MPa. Les résultats montrent qu'une augmentation de la pression jusqu'à 0,35 MPa contribue à l'augmentation du taux de conversion du méthane. Une pression encore plus haute provoque cependant une diminution de ce taux, comme

ceci est montré sur la Figure 8. L'introduction de vapeur d'eau ne semble pas influencer le taux de conversion du méthane.

5 Les résultats expérimentaux présentés dans les Exemples I à IV confirment l'efficacité du procédé, objet de la présente invention, de conversion des hydrocarbures légers dans des décharges glissantes. Les produits principaux de la conversion sont CO₂ et H₂O.

10 Il est apparu que l'élimination de l'éthane, malgré sa plus faible concentration, est plus marquée que la disparition du méthane pourtant plus concentré. En règle générale le taux de conversion de CH₄ est compris entre 80 et 90 %. Pour des hydrocarbures plus lourds, le taux de conversion sera encore supérieur. Plus les hydrocarbures sont lourds, plus ce taux augmentera du fait de l'instabilité thermodynamique grandissante de telles molécules.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élimination des hydrocarbures légers présents dans les mélanges gazeux, caractérisé par la décomposition de ces hydrocarbures dans une décharge électrique dans une gamme de températures comprises entre 300 et 700 K.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que cette décomposition est menée sous pression atmosphérique ou plus élevée allant jusqu'à 0,5 MPa.

1/4

FIG. 1

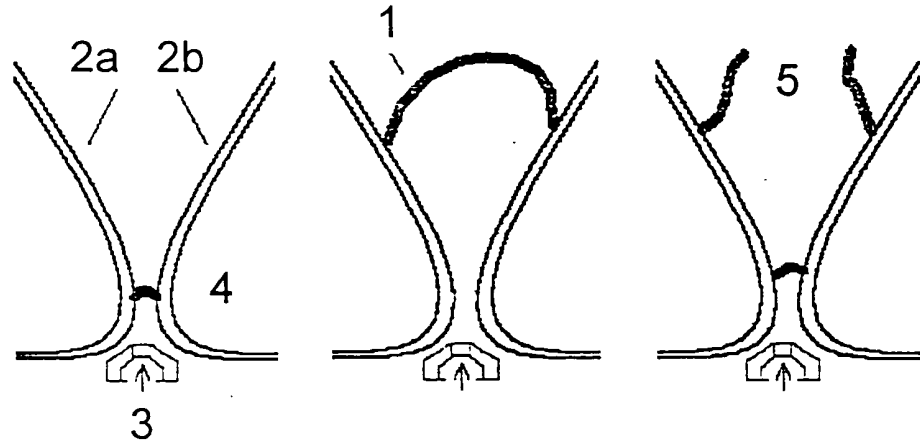


FIG. 2

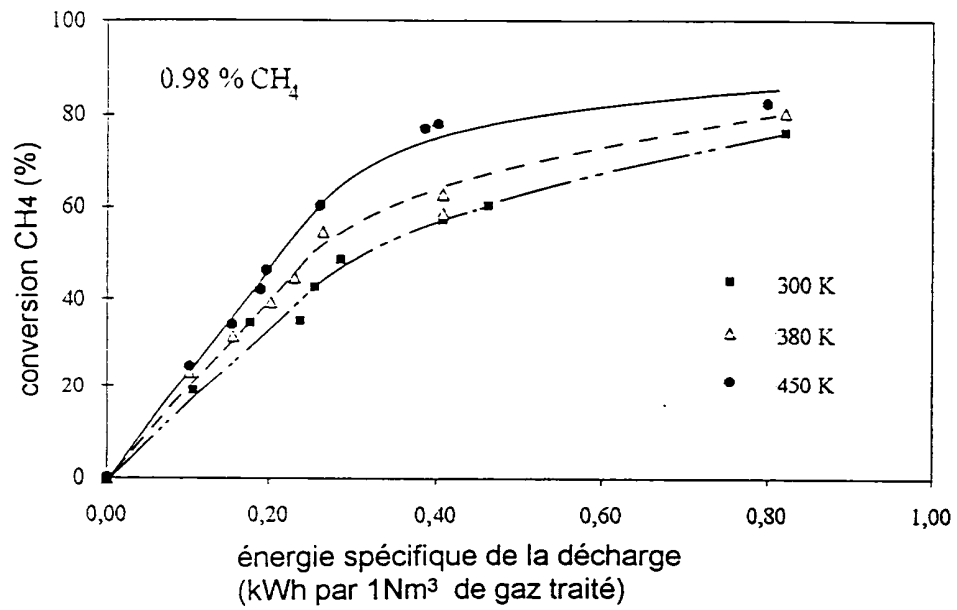
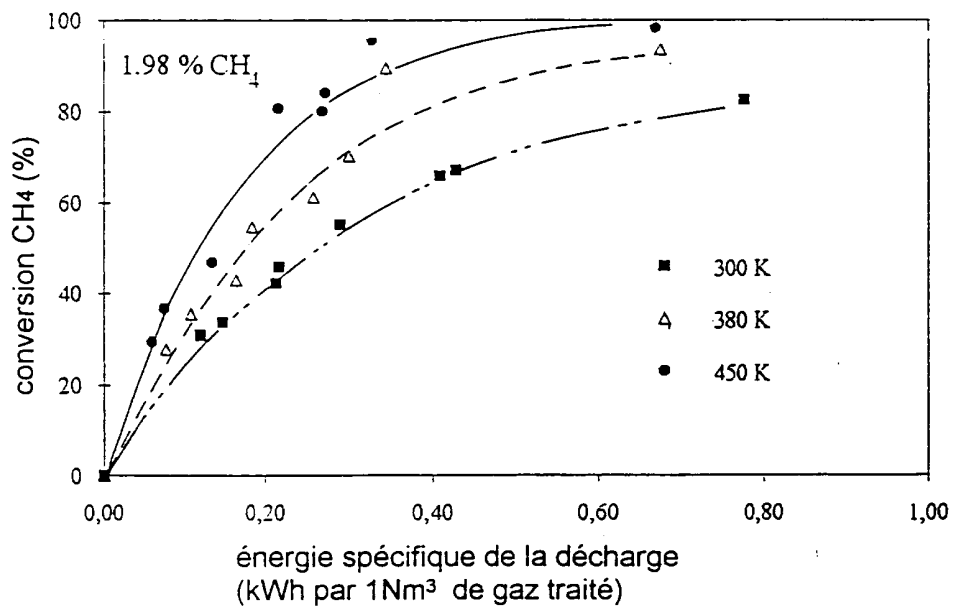


FIG. 3



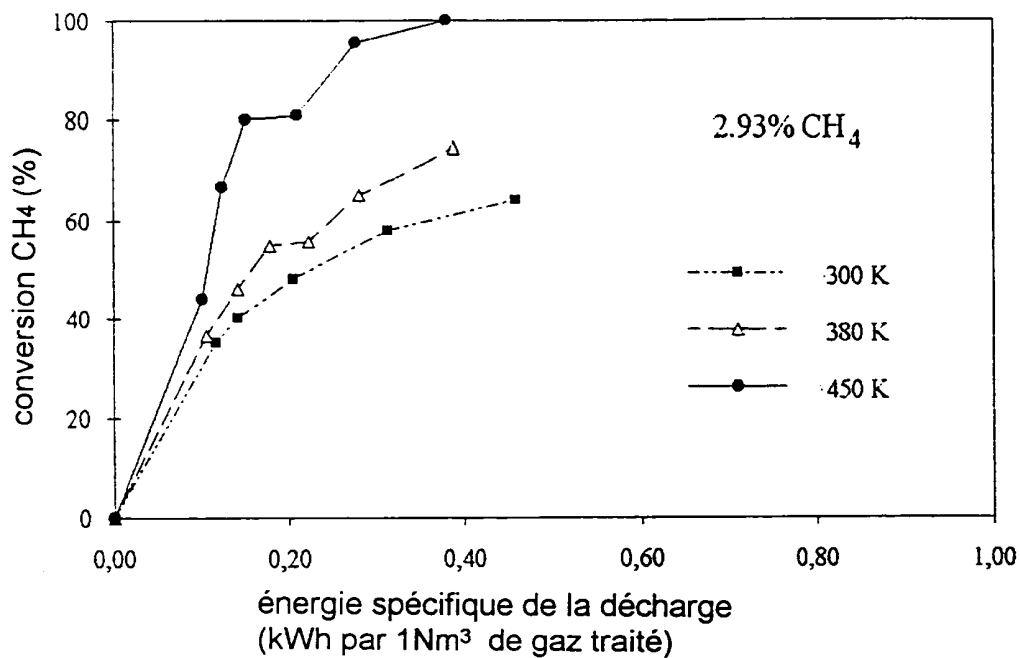


FIG. 4

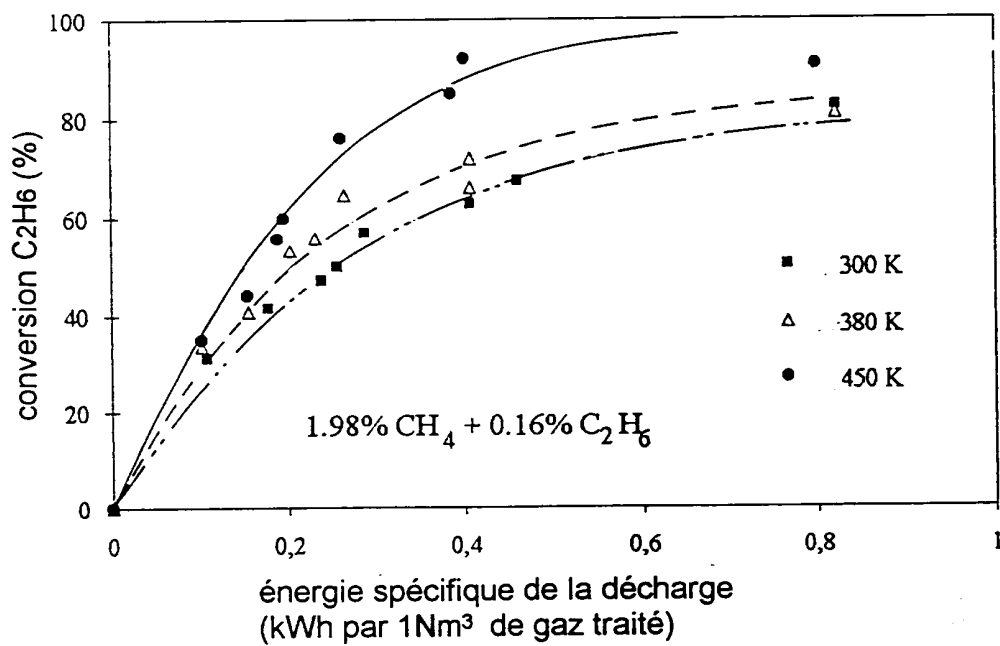


FIG. 5

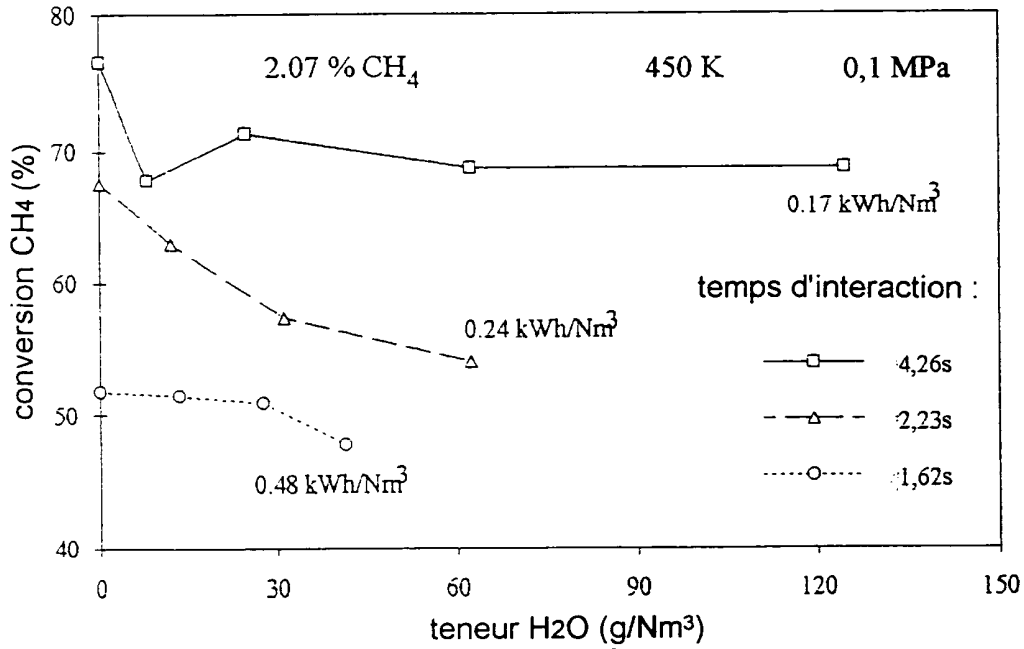


FIG. 6

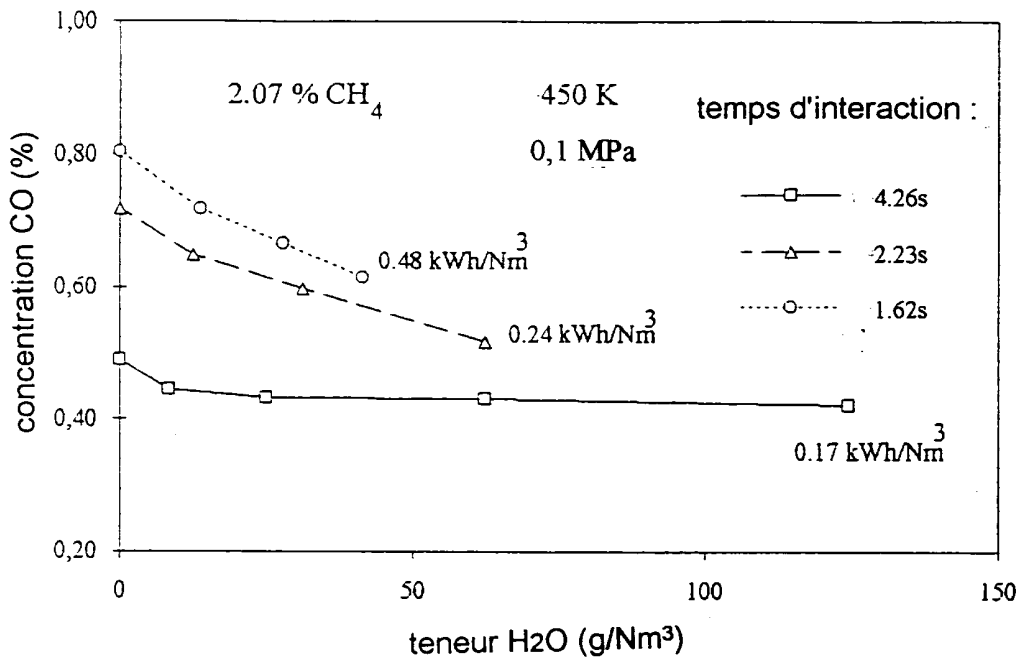


FIG. 7

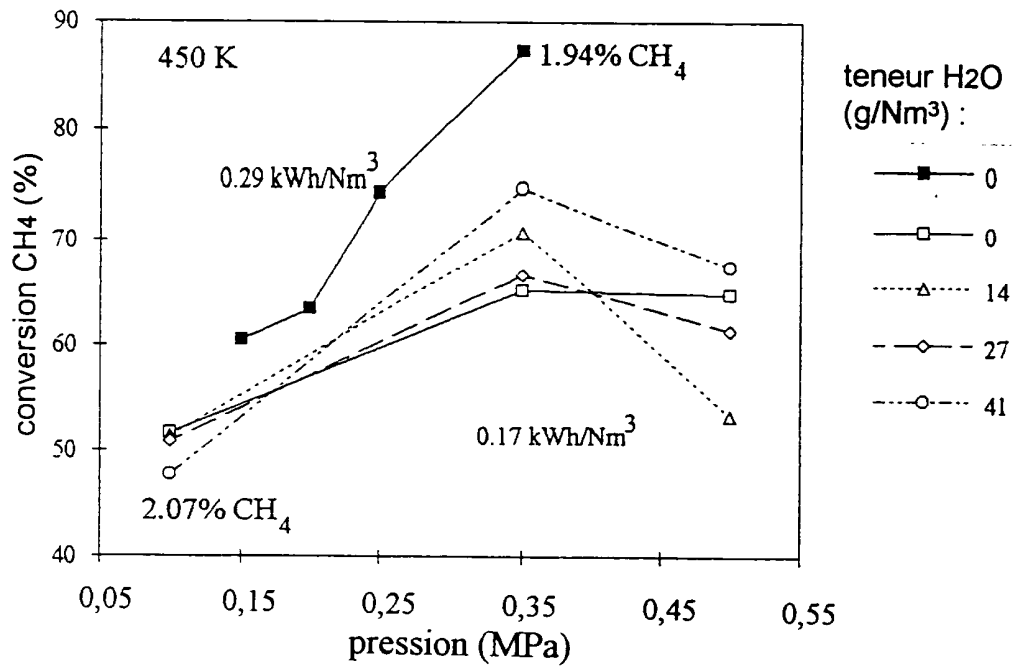


FIG. 8