



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2369331 A1 2003/07/28

(21) **2 369 331**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/01/28

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/07/28

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ B01D 53/84, B01D 53/00, C10K 1/34

(71) Demandeur/Applicant:
CO2 SOLUTION, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
DUTIL, FREDERIC, CA;
VILLENEUVE, CLAUDE, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : SYSTEME ENZYMATIQUE DE PURIFICATION DES GAZ ENERGETIQUES

(54) Title: ENZYME PURIFICATION SYSTEM FOR ENERGY GASES



SYSTÈME ENZYMATIQUE DE PURIFICATION DES GAZ ÉNERGÉTIQUES

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à la séparation d'un composé gazeux à partir d'un mélange de composés gazeux.

Art antérieur

Il existe des réserves substantielles de méthane gazeux de faible concentration soit entre 40 et 80 % (v/v). Les impuretés, c'est à dire les autres composants, peuvent être retirées de ce gaz pour former du gaz naturel contenant plus de 95 % de méthane. Ce gaz naturel peut servir comme source énergétique pour chauffer, faire de l'électricité, entrer dans la composition de produits chimiques plus complexes, etc. Cependant, cette purification, par les techniques conventionnelles, n'est pas toujours rentable ni efficace. Par contre, si le mélange de gaz est libéré à l'atmosphère, il contient des gaz à effet de serre et qui contribuent au réchauffement global de la planète.

Différentes technologies de séparation du CO₂ et du méthane ont été développées. L'approche conventionnelle dans l'industrie du gaz naturel est l'utilisation d'une amine en solution qui a la propriété d'absorber le CO₂. On utilise habituellement une colonne garnie ou une colonne d'aspersion pour favoriser le contact entre les phases liquide et gazeuse. Cette technique physico-chimique est applicable pour de grands volumes de gaz et est moins efficace en présence d'oxygène. L'oxygène est présent en concentrations variables dans les biogaz et les gaz produits lors de l'extraction du charbon. Un dérivé du glycol est aussi utilisé comme absorbant, celui-ci fonctionnant à des pressions élevées (jusqu'à 300 psi) ce qui augmente les coûts d'opération. La récupération des hydrocarbures composant le gaz recherché est, par la suite, obtenue par des procédés cryogéniques et de distillation qui ont le défaut d'être très énergivores. Une variante de ce procédé d'absorption physico-chimique conventionnelle consiste à faire passer le gaz de façon continue à l'intérieur de fibres creuses et poreuses. À l'extérieur de ce réseau de fibres se trouve l'absorbant en solution.

La séparation des gaz peut aussi être effectuée à l'aide d'une membrane de polymère poreuse agissant comme filtre. Cette membrane est composée de pores de dimension sélective aux gaz en présence et fonctionne sous un différentiel de pression. Cette méthode permet une certaine séparation mais l'obtention d'un gaz pur n'est pas atteinte. De plus, la température du gaz à traiter doit être inférieure à 200 °C. Cette technique, ainsi que l'approche physico-chimique avec absorbant est généralement choisie lorsque le mélange de gaz est disponible à haute pression (> 300 psi).

Un autre procédé de séparation de gaz est nommé PSA (Pressure Swing Adsorption). Cette technologie est basée sur l'adsorption sélective de certains gaz sur une matrice solide. La sélectivité d'adsorption est augmentée par la hausse de la pression. Lorsque la pression est diminuée, cette spécificité à adsorber un gaz diminue. Ces phénomènes, exploités en cycle de pressurisation / dépressurisation, permettent l'adsorption sélective et la désorption (régénération) d'un gaz contenu dans un mélange de gaz. Le solide utilisé a une surface spécifique élevée. Parmi les matrices les plus employées on retrouve le charbon activé, le gel de silice et les zéolites. Les pression (~1000 psia) et

température ($\sim 700^{\circ}\text{C}$) d'opération du procédé PSA dépendent de l'adsorbant utilisé celles-ci étant élevées ce qui s'ajoute au coût déjà important de l'achat de l'adsorbant. Une variante de ce procédé est le VSA (Vacuum Swing Adsorption) qui adsorbe à pression ambiante mais régénère l'adsorbant en pression négative. Les procédés PSA et VSA sont généralement utilisés lorsque la pression du mélange de gaz à traiter est faible (< 300 psi). La présence de vapeurs d'eau dans le gaz ou d'une température de gaz élevée diminue l'efficacité de cette technologie.

Finalement, lorsque qu'un mélange de gaz contient une concentration élevée de CO_2 , il est possible de le liquéfier en augmentant la pression et diminuant la température. Ce procédé revient à une distillation du mélange de gaz. Une importante quantité d'énergie est nécessaire à ce procédé. De plus, le mélange de gaz doit être préalablement asséché pour éviter la formation de glace dans l'équipement.

Un frein majeur à l'utilisation massive des biogaz ou des hydrocarbures gazeux faiblement concentrés comme source énergétique est le coût d'extraction des contaminants de ce gaz trop élevé. De plus, un système qui fonctionne sans contrainte de concentration, de température ou de présence d'humidité favoriserait l'acceptation de ce procédé à grande échelle. Il faut, de plus, un procédé d'épuration spécifique aux contaminants, rapide et qui n'utilise pas de composés toxiques pour l'environnement.

Sommaire

La présente invention a trait à l'application d'une méthode ainsi que l'équipement s'y rattachant pour la séparation d'au moins un composé gazeux à partir d'un mélange de composés gazeux.

Plus spécifiquement, cette séparation est basée sur l'utilisation de catalyseurs biochimiques dans la transformation chimique accélérée de composés spécifiques comme par exemple, le dioxyde de carbone, contenu dans un mélange de méthane, en bicarbonate. Le bicarbonate est ensuite précipité sous forme solide ou retransformé en CO_2 pur.

L'application de la présente invention peut permettre, entre autres, de récupérer de grandes quantités de gaz à potentiel énergétique tout en évitant des émissions de gaz à effet de serre et en permettant la valorisation ou la séquestration géologique du CO_2 .

Description de l'invention

Cette invention a trait à l'utilisation d'enzyme pour extraire un ou des composés d'un mélange de composés gazeux. Le gaz ou les gaz à extraire sont préalablement dissous dans une phase aqueuse nommée solvant pour ensuite être transformés par un ou des enzymes sous une forme ionique. Cet enzyme peut être immobilisé sur un support ou en suspension dans la solution. De cette façon, les contaminants peuvent être retirés du mélange gazeux à concentrer ou purifier. Le ou les gaz retirés et transformés en ions aqueux pourront être convertis en solide inerte ou reconvertis en gaz pur.

Chaque composé gazeux a une solubilité d'équilibre avec un solvant donné et la concentration maximale du composé solubilisé est dépendante des conditions de température et de pression partielle de ce gaz. Lorsque cette concentration maximale est atteinte, le transfert du composé entre

les deux phases s'interrompt. Le tableau 1 présente certains composés qui peuvent être retrouvés dans un biogaz provenant d'un lieu d'enfouissement sanitaire. Dans un contexte où l'on désire retirer le CO₂ de ce mélange gazeux et le transférer à une phase liquide, il est intéressant de constater que la solubilité, dans l'eau, du CO₂ est 24 fois supérieures à celle du méthane. Ainsi, le CO₂ sera préférentiellement absorbé dans l'eau par rapport au méthane. Si la concentration d'équilibre est atteinte pour le méthane mais ne l'est pas pour le dioxyde de carbone, seul le CO₂ de la phase gazeuse continuera à diffuser dans la phase liquide. Si un mécanisme physico-chimique permet de retirer le CO₂ à mesure qu'il est formé, l'équilibre ne sera jamais atteint et le CO₂ gazeux continuera à se solubiliser dans la phase aqueuse.

Dans le système proposé par cette invention, le mélange gazeux entre en contact avec un solvant à l'intérieur de systèmes conventionnels de transfert gaz / liquide tels une colonne garnie, une tour d'aspersion, une colonne triphasique ou tout autre système à film tombant (sans s'y limiter). Préférentiellement, la phase liquide contiendrait, en solution, le composé à purifier à une concentration d'équilibre, donc saturé, avec la phase gazeuse. De plus, ce solvant serait exempt du composé à extraire. À l'intérieur du système de transfert gaz/liquide serait présent un enzyme spécialement sélectionné pour catalyser la transformation du composé à extraire. Cette transformation pourrait engendrer des ions en solution.

Le solvant pourrait ensuite transiter dans une résine échangeuse d'ions où seuls les composés ioniques seraient piégés. Les composés non ioniques en solution, ceux qui ont des liens covalents forts, resteraient en solution. Une fois tous les sites actifs de la résine occupés, une régénération de la résine serait nécessaire. Une deuxième solution fortement chargée en ions serait obtenue.

Les ions en solution pourraient être précipités sous une forme solide et inerte par l'addition de cations ou d'anions complémentaires. Les ions produits pourraient aussi être retransformés en gaz à l'aide d'un changement de température et/ou de pression. Dans le deux cas, le solide et le gaz engendrés pourraient être valorisés.

Un des avantages de cette invention par rapport aux autres technologies disponibles est que le mélange de gaz ne nécessite aucun prétraitement (déshydratation, extraction préalable) avant son arrivée dans le système de transfert. Dans le cas où la température du gaz augmenterait celle du liquide à des valeurs supérieures à ce que l'enzyme peut tolérer, un système de refroidissement du liquide pourrait être nécessaire. L'utilisation d'un enzyme extrêmophile (température, pH, pression) pourrait aussi être envisagée.

Un autre avantage de cette invention est qu'elle s'opère à température et pression normales. Les coûts d'opération sont ainsi diminués par rapport aux autres technologies.

Si plusieurs gaz doivent être extraits du mélange de gaz initial, plusieurs types d'enzyme peuvent être présents dans le module de solubilisation. Il peut, aussi, être avantageux d'utiliser plusieurs modules en série qui auront pour tâche individuelle l'extraction d'un seul composé à la fois.

Un premier passage du mélange gazeux ne produira pas nécessairement un gaz pur exempt de contaminants. Cependant, pour augmenter la pureté du gaz traité, l'utilisateur peut refaire passer le gaz dans le module de solubilisation jusqu'à l'obtention de la concentration voulue.

Tableau 1: Solubilité dans l'eau de certains gaz pouvant être retrouvés dans les biogaz d'un L.E.S.

Gaz purs	Solubilité (Mole x/Mole totale) *
Éthane (C ₂ H ₄)	3,40 x 10 ⁻⁵
Méthane (CH₄)	2,55 x 10⁻⁵
Oxygène (O ₂)	2,29 x 10 ⁻⁵
Hydrogène (H ₂)	1,41 x 10 ⁻⁵
Azote (N ₂)	1,18 x 10 ⁻⁵
Hexane (C ₆ H ₁₄)	1,1 x 10 ⁻⁵
Propane (C ₃ H ₈)	2,73 x 10 ⁻⁵
Isobutane (C ₄ H ₁₀)	1,66 x 10 ⁻⁵
Dioxyde de carbone (CO₂)	6,15 x 10⁻⁴
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	1,85 x 10 ⁻³

Note : * Tiré de Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 80th edition, David R. Lide, pour des conditions de 298,15 K et 101,3 kPa .

Exemples

Les lieux d'enfouissement sanitaires

Le biogaz provenant des lieux d'enfouissement sanitaires (L.E.S.) est formé par la décomposition anaérobie des matières biodégradables enfouies. Ce gaz est principalement composé d'azote (N₂), de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane (CH₄). Des hydrocarbures volatiles ainsi que des composés sulfurés volatiles sont retrouvés en plus faibles concentrations. L'émanation vers l'atmosphère du CO₂ et du CH₄, reconnus comme étant les deux principaux gaz à effet de serre, aggrave le problème de réchauffement de la planète.

Dans un contexte de développement durable, le gaz issu de la biométhanation des matières organiques est une source d'énergie renouvelable au même titre que la valorisation énergétique de la biomasse. Le captage des biogaz et leur brûlage permet parfois une récupération énergétique pouvant produire, entre autres, de l'électricité ou de la vapeur. Pour ce faire, la concentration en méthane du biogaz doit être suffisamment élevée et l'équipement utilisé doit être adapté à ce type de mélange gazeux. De plus, l'utilisation d'un gaz faiblement concentré en méthane nécessite parfois l'utilisation de catalyseur ou d'un dosage adéquat d'oxygène et favorise une production élevée de NO_x due à une température de flamme élevée. Dans la plupart des cas, les génératrices de chaleur ou d'énergie ne peuvent pas fonctionner directement avec les biogaz, une séparation préalable du CO₂ est nécessaire.

Pour une application de cette technologie au traitement du biogaz d'un L.E.S., le gaz sera mis en contact avec un solvant contenant déjà du méthane en concentration d'équilibre avec la phase gazeuse. L'enzyme utilisé dans le module de solubilisation des gaz est l'anhydrase carbonique qui a la capacité de catalyser la transformation du CO₂ aqueux en bicarbonate sous forme ionique.

Le bicarbonate sera retiré de la solution par adsorption sur une résine anionique et, par la suite, concentré dans la solution de régénération de la résine. Le bicarbonate pourra être jumelé avec un cation tel le calcium pour former du carbonate de calcium solide ou calcaire. Ce précipité inerte pourra servir de matériaux de recouvrement au site d'enfouissement.

Le méthane purifié et retrouvé à des concentrations supérieures à 95 %, pourra être utilisé comme combustible. Le CO₂ issu de cette combustion pourrait être séquestré par un procédé enzymatique décrit dans les brevets détenus par CO2 Solution. Ainsi, aucun gaz à effet de serre ne serait émis à l'atmosphère.

Purification du gaz naturel

Le gaz naturel doit être purifié de son contenu en vapeur d'eau, en dioxyde de carbone et en d'autres contaminants avant sa liquéfaction. Ce gaz naturel brut peut provenir de l'extraction de charbon ou de pétrole. Une fois ce gaz liquéfié, il pourra être transporté par pipeline. Si ces étapes de purification sont trop coûteuses et rendent l'opération non rentable, le gaz sera brûlé en torchère produisant des gaz à effet de serre et sacrifiant ainsi une source d'énergie potentielle.

Pour extraire le CO₂ et d'autres contaminants contenus dans le mélange de gaz naturel, la technologie présentée par ce brevet peu être utilisée. Seule une étape de déshydratation finale sera nécessaire avant la liquéfaction du gaz. Le CO₂ ainsi séparé pourra être combiné à des cations pour former un précipité insoluble. Ce précipité pourra être valorisé sur le marché ou encore empilé dans des zones propices comme des carrières pour ainsi constituer une forme efficace, sécuritaire et non polluante de séquestration géologique du CO₂.

Dessins et schémas

La figure 1 présente le diagramme de procédé décrivant l'invention. Un mélange de gaz à traiter (1) est introduit dans un module de solubilisation (2) où s'écoule un solvant (3) et où se trouvent des enzymes spécifiques (4) capable de transformer le gaz à extraire. La sortie du module de solubilisation est composée d'une phase liquide soit le solvant usé (5) contenant le produit de la réaction enzymatique et une phase gazeuse qui est le gaz purifié (6) de ses contaminants.

Le solvant usé transite par une résine échangeuse d'ion (7) où les contaminants transformés sous forme d'ions en solution sont retirés. Le solvant retourne au module de solubilisation prêt à extraire les contaminants. Lorsque cette résine ne contient plus de site actif capable d'adsorber les ions, elle est régénérée avec un régénérant chimique (8). La solution obtenue sera concentrée en ions (9) et les ions pourront, par l'ajout d'ions complémentaires, être précipité (10) sous forme solide.

La figure 2 propose une méthode pour l'atteinte d'un gaz d'une pureté supérieure. Cette méthode peut aussi être utilisée dans le cas d'extraction de plusieurs contaminants différents. La figure 2 présente deux modules de solubilisation agencés en série où la sortie de gaz purifié (11) retourne dans un deuxième module de solubilisation. Celui-ci contiendrait le même enzyme que le premier ou un enzyme différent (12). Le reste de la séquence de traitement demeure le même qu'à la figure 1.

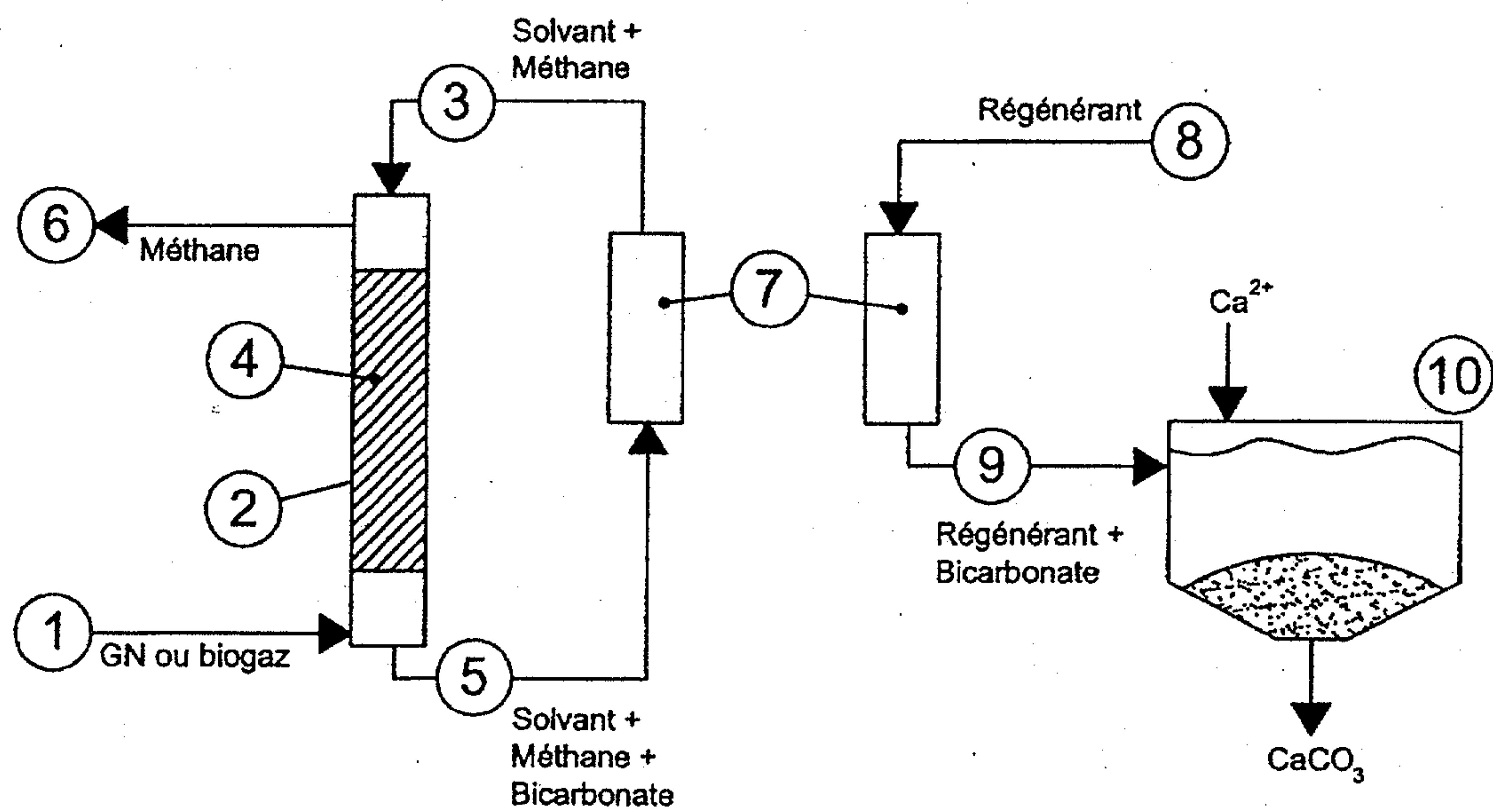


Figure 1

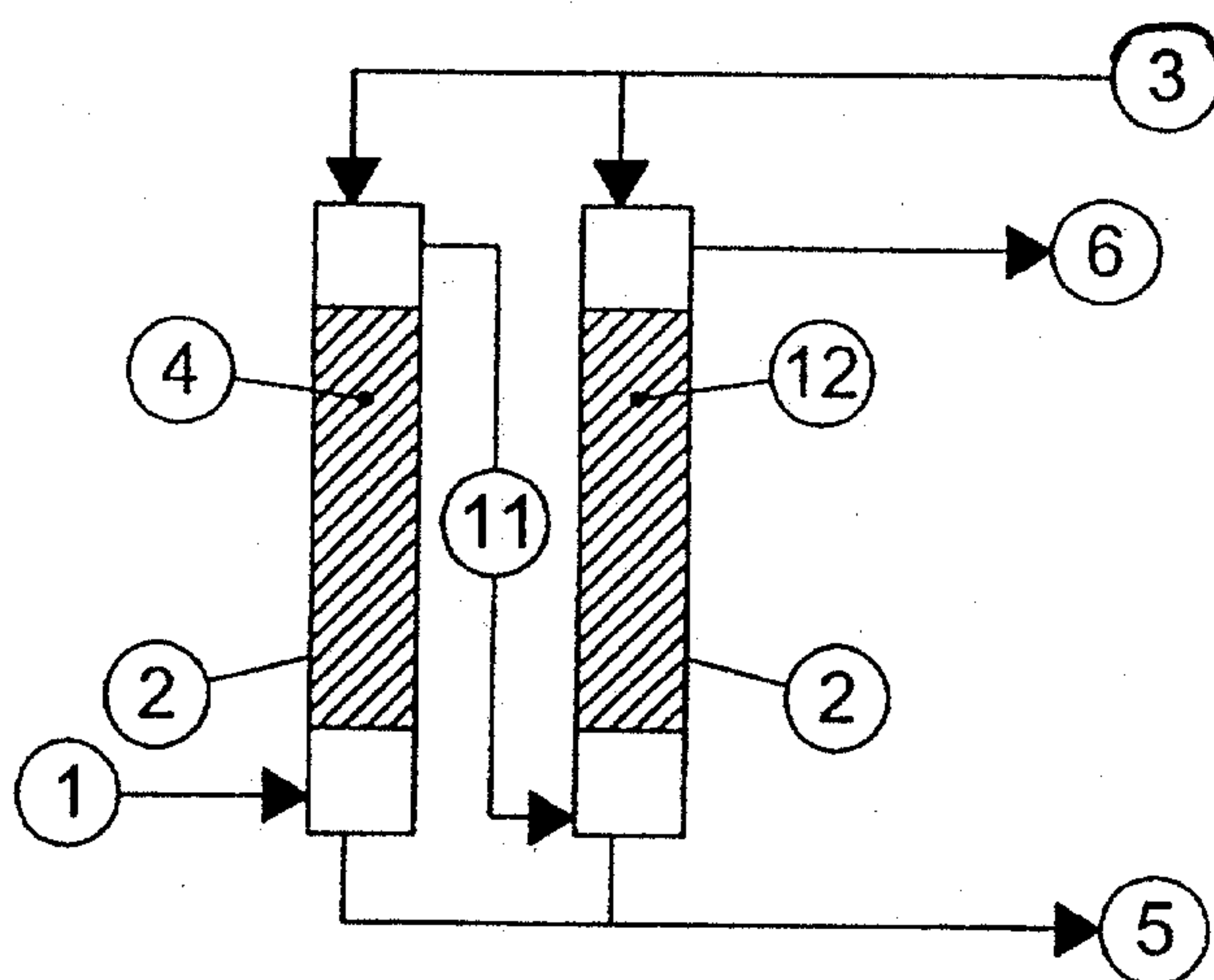


Figure 2