

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 942 145

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

②1 N° d'enregistrement national :

09 51049

⑤1 Int Cl⁸ : B 01 D 53/14 (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.02.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.08.10 Bulletin 10/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : FREMY GEORGES et PLEE DOMINI-
QUE.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 PROCÉDE DE RECUPERATION DE CO₂ D'UN GAZ INDUSTRIEL.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de captu-
re de dioxyde de carbone contenu dans un flux gazeux,
dans lequel le flux gazeux est mis en contact avec un sol-
vant comprenant un composé organométallique, de sorte
que ledit solvant capte le CO₂ pour former un solvant enri-
chi.

La présente invention concerne notamment l'utilisation
dudit procédé de capture dans des procédés postcombustion
ou précombustion.

La présente invention a également pour objet un procé-
dé de récupération de CO₂ d'une installation industrielle,
comprenant:

- ledit procédé de capture de CO₂;
- la régénération du solvant enrichi, de sorte que le CO₂
est libéré du solvant, le solvant régénéré et le CO₂ libéré
étant récupérés séparément.

FR 2 942 145 - A1



Description

Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de récupération de CO₂ d'une installation industrielle et notamment un procédé de capture de CO₂ contenu dans un flux gazeux en vue de stocker ce CO₂.

Technique antérieure

Le CO₂ entre dans la composition des gaz à effet de serre (GES) qui sont connus pour être impliqués dans le réchauffement climatique. Le protocole de Kyoto oblige les pays développés signataires à réduire de 5,2 % en moyenne leurs émissions de GES sur la période 2008-2012. Selon le Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat, il faudrait réduire de plus de moitié les émissions mondiales à l'horizon 2050 et, pour certains pays comme la France, cela se traduit par un facteur quatre sur les émissions.

La combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz) dans les transports, la production d'électricité et l'industrie ainsi que l'habitat, sont les principales sources de rejets de CO₂ dans l'atmosphère avec 25 milliards de tonnes par an à l'échelle mondiale.

La capture à la source du CO₂ des grands sites de production d'électricité et d'industrie lourde pour le stocker constitue, au niveau mondial, une des voies de recherche les plus prometteuses pour satisfaire aux critères de Kyoto. Pour de nombreux experts, la capture et le stockage du CO₂ apparaissent même comme la seule solution pour limiter à grande échelle ces émissions et sont un moyen de solutionner en partie la problématique du changement climatique.

Concernant les technologies de capture de CO₂ existantes, trois voies technologiques sont en compétition :

La première voie est la postcombustion, qui consiste à prélever le CO₂ au niveau des gaz de combustion rejetés en cheminée. Les gaz qui s'échappent

d'une centrale thermique sont constitués d'Azote, de CO₂ et d'impuretés de type NO_x ou de SO₂. La teneur en CO₂ est de 12 à 15% pour une centrale à charbon et de 6 à 8% pour une centrale au gaz. Dans certains procédés chimiques, tels que la fabrication de ciment, la teneur en CO₂ peut monter
5 jusqu'à 30%. La pression de ces effluents gazeux est proche de la pression atmosphérique.

La capture postcombustion a pour objectif d'extraire le CO₂ dilué et peut s'intégrer aux installations existantes, moyennant une re-conception de l'ensemble de l'unité. Toutefois, le fait d'intégrer une section de récupération
10 de CO₂ sur une unité existante ne constitue pas un optimum technologique et la meilleure manière de diminuer les coûts énergétiques de récupération passe par une intégration globale pensée dès le début du projet de l'installation. La postcombustion est actuellement la méthode la mieux maîtrisée mais aussi la plus coûteuse.

15 La deuxième voie possible est la précombustion, dont l'objectif est de capturer le CO₂ lors du processus de fabrication du combustible. Le combustible (charbon, gaz, biomasse) est converti en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. La technique utilisée est, soit le vaporéformage en présence d'eau, soit l'oxydation partielle en présence
20 d'oxygène. Le CO, présent dans le mélange, réagit avec l'eau pour former du CO₂ et de l'hydrogène. Le CO₂, qui est présent à des teneurs de 25 à 40% est alors séparé de l'hydrogène qui peut être utilisé pour produire de l'énergie sans émission de CO₂.

La troisième voie, l'oxycombustion, utilise l'oxygène pur comme comburant.
25 Cette technologie n'est pas à proprement parler une capture du CO₂. Il s'agit de produire une fumée concentrée à 90% de CO₂ en réalisant une combustion à l'oxygène pratiquement pur. Avec un recyclage d'une partie du CO₂ en substitution de l'azote de l'air, l'oxycombustion nécessite une redéfinition des

chaudières et des brûleurs. Un autre écueil de taille reste le prix de l'oxygène. L'oxycombustion est une technique encore au stade de la démonstration.

Concernant les procédés de capture de CO₂ existants, ils reposent sur au moins un des procédés suivants :

- 5 - absorption physique ou chimique dans un liquide ;
- adsorption sur un solide ;
- séparation par membrane ;
- cryogénie ;
- formation spécifique d'hydrates de gaz.

10 L'absorption chimique est le procédé le plus couramment utilisé en postcombustion. L'absorption chimique consiste en la capture du CO₂ par un solvant chimique, qui comporte en général des amines. L'utilisation d'amines est en effet connue depuis longtemps en désacidification des gaz. On traite ainsi des gaz naturels riches en H₂S et/ou en CO₂.

15 Par solvant chimique, on entend un solvant qui a une interaction chimique (réactivité) et une affinité fortes avec le CO₂. Un des inconvénients de ces solvants est que leur chaleur de réaction est élevée et que leur régénération nécessite par conséquent beaucoup d'énergie (chauffage typiquement à 120°C).

20 Dans un procédé classique de récupération de CO₂ utilisant l'absorption chimique en postcombustion, les fumées à traiter sont dirigées vers un absorbeur, dans lequel elles sont mélangées à un solvant chimique. Ayant plus d'affinité avec les molécules de CO₂ qu'avec les autres composants des fumées (azote notamment), le solvant capte le CO₂ (on parle

25 de solvant "enrichi") et les autres molécules sont rejetées de l'absorbeur (fumées traitées). Près de 90 % du CO₂ des fumées est ainsi capté par le solvant. Le solvant enrichi est ensuite dirigé vers un régénérateur. L'appareil est chauffé à 120° afin de casser les liaisons entre le CO₂ et le solvant. Le CO₂ est alors isolé, puis transporté vers son lieu de stockage. Le solvant, revenu à

sa forme initiale (solvant dit "appauvri"), est réinjecté dans l'absorbeur avec les fumées à traiter.

Il existe trois classes d'amines susceptibles de constituer un solvant chimique : amine primaire, secondaire et tertiaire. La monoéthanolamine
5 MEA est plus réactive que les amines plus encombrées stériquement, secondaires ou tertiaires et domine pour cette raison le marché. Les amines encombrées utilisées sont la 2-amino-2méthyl-1-Propanol (AMP) ou la 2-piperidine éthanol (PE) qui présentent une plus faible interaction avec le CO₂ et peuvent être plus faciles à régénérer. Les principales préoccupations avec
10 les amines résident dans leur point d'ébullition qui, s'il est trop bas, fait perdre beaucoup de solvant qu'il faut ensuite récupérer. Les problèmes de corrosion et l'oxydation en présence de O₂, SO₂ ou NO₂ sont également des inconvénients du procédé d'absorption chimique utilisant des amines.

Enfin, l'énergie de régénération des solvants chimiques est élevée et
15 peut représenter jusqu'à 80% de l'énergie du procédé de capture de CO₂.

Mis à part les amines, certains composés inorganiques peuvent être employés comme solvants chimiques. Le procédé Banfield consiste à piéger le CO₂ avec des sels de potassium ou de sodium. On utilise classiquement du carbonate de potassium en solution à 20-40% et des pressions de 2 à 3 Mpa.
20 Le principal inconvénient de ces composés inorganiques est qu'ils peuvent relarguer du Na, du K dans le gaz produit.

L'ammoniac permet aussi de piéger le CO₂. En particulier, il est susceptible de capter plus de CO₂ par kg de matière active et de présenter une régénération plus aisée que la MEA. L'ammoniac pose néanmoins des
25 problèmes de par sa volatilité.

En précombustion, l'absorption physique est la meilleure manière de récupérer le CO₂, compte tenu des pressions très différentes (pouvant aller de 2,5 et 50 Mpa) de celles de la post-combustion. L'absorption physique utilise des solvants physiques. Par solvant physique, on entend un solvant

qui a une interaction chimique modérée avec le CO₂. Les inconvénients et avantages sont à l'opposé de ceux des solvants chimiques.

En absorption physique, la capacité du solvant suit une loi de Henry pour des mélanges de gaz idéaux alors qu'en absorption chimique, la
5 capacité du solvant n'est pas linéaire avec la pression.

A titre d'exemples de solvants physiques, on peut citer le méthanol (Rectisol®), la N-méthylpyrrolidone (Purisol®), et le diméthylether de polyéthylène glycol (Selexol®).

Le choix d'une technologie dépend de nombreux facteurs : pression
10 partielle de CO₂, pourcentage de CO₂ à récupérer, sensibilité aux impuretés, présence de particules, coût des additifs pour minimiser la corrosion et l'encrassement.

On parle d'absorption hybride pour les procédés combinant des solvants chimiques et physiques. On connaît les procédés Sulfinol® de Shell
15 et Amisol® de Lurgi qui emploient respectivement un mélange de sulfolane, de DIPA et d'eau (une variante remplace la DIPA par la MDEA) et un mélange de méthanol et de MEA ou DEA. L'avantage des procédés hybrides se révèle quand le gaz à traiter a une pression élevée. En effet, la substitution dans ces conditions d'une partie du solvant chimique par un solvant
20 physique permet de diminuer globalement les coûts énergétiques de la régénération sans diminuer drastiquement la capacité d'absorption.

Néanmoins, même diminués, les coûts énergétiques de régénération d'un solvant hybride sont nettement plus élevés (en fonction du taux de solvant chimique dans le mélange) que pour un solvant physique pur.

25 S'agissant des procédés d'adsorption (par variation de pression et/ou de température), ils ne sont pas très adaptés car leurs capacités de capture de CO₂ sont faibles et ils nécessitent une énergie de régénération trop importante. On peut citer la régénération par désorption par induction électrique sur fibres de carbone microporeuses.

S'agissant de la cryogénie, cette technologie est employée pour les flux riches en CO₂ mais ne paraît pas adaptée pour des teneurs inférieures à 50% et reste une technique coûteuse.

La voie « membrane », basée soit sur des polymères, soit sur des
5 céramiques, a un intérêt pour les flux importants mais ne permet pas d'atteindre facilement des taux de capture de CO₂ très élevés. Elle peut néanmoins être utilisée en complément des autres techniques citées précédemment.

Après capture, le dioxyde de carbone est généralement déshydraté et
10 comprimé, pour être transporté vers son lieu de stockage.

Parmi les différentes technologies de stockage de CO₂ existantes, une première technologie de stockage consiste en l'injection de CO₂ dans les océans. Plusieurs méthodes sont citées dans la littérature :

- injection sous forme gazeuse à faibles profondeurs, qui présente un grand
15 risque de remontée et de diffusion dans l'atmosphère ;
- largage de neige carbonique depuis un bateau, appelé « Dry Ice » ;
- injection combinée [eau de mer - CO₂ comprimé (30 bars)] à des profondeurs moyennes (500 m) formant un courant de gravité descendant ;
- injection de CO₂ liquide à partir d'un tube collecteur partant de la surface et
20 suivant le plateau continental à environ 1000 m de profondeur formant un panache de gouttelettes ;
- injection de CO₂ liquide à partir d'un long tube remorqué par un bateau à environ 1000 m de profondeur formant un panache de gouttelettes appelé « Towed Pipe » ;
- 25 - injection de CO₂ liquide à très grandes profondeurs (plus de 3000 mètres de profondeur) dans des dépressions du sol sous marin pour former des "lacs", le CO₂ se transformant en hydrates ;

- injection sous forme d'hydrates de gaz directement formés en surface à des grandes profondeurs (à plus de 2000 mètres de profondeur), cette méthode nécessitant de l'énergie pour former les hydrates.

5 Une deuxième technologie de stockage consiste en la consommation du CO₂ par la biomasse marine. Pour stimuler la production de phytoplancton qui consommerait le CO₂ injecté, il faudrait « fertiliser » l'océan avec du fer et de l'azote. Cette technique est la seule à avoir fait l'objet d'une expérience (au large d'Hawaï) ; néanmoins, elle présente de grands risques de déséquilibre des écosystèmes.

10 Une autre technologie de stockage consiste en l'injection de CO₂ dans les formations géologiques. Le recensement des sites de stockage a déjà commencé et concerne les gisements de pétrole et de gaz éteints, les veines de charbon dont l'exploitation est terminée et les aquifères profonds.

15 Il existe aussi des techniques de stockage par les écosystèmes terrestres, les stockages chimiques et biochimiques.

L'enjeu principal pour que le stockage soit déployé à grande échelle consiste à diminuer la consommation énergétique des procédés de capture existants. En effet, dans le meilleur des cas, la capture, le transport et le stockage d'une tonne de CO₂ coûtent entre 60 et 70 euros dont 70% sont
20 consacrés à la phase de capture. En raison de leur coût d'investissement élevé, les techniques de capture du CO₂ sont plus adaptées aux sources d'émissions importantes et concentrées qu'aux sources de faible flux. C'est pourquoi la capture du CO₂ avec les procédés existants décrits ci-dessus n'est praticable que dans les centrales électriques thermiques, cimenteries,
25 raffineries, installations de production d'engrais, unités sidérurgiques, pétrochimiques, où la production de CO₂ est concentrée.

Dans les procédés actuels de récupération de CO₂, de l'énergie supplémentaire doit être consommée pour la capture du CO₂. Ceci signifie qu'un surplus de combustible doit être utilisé selon le type d'unité. Pour les

sites à charbon pulvérisé utilisant les technologies actuelles, le besoin supplémentaire en énergie varie de 20 à 30%, tandis que pour les unités à cycle combiné au gaz naturel (NGCC), le besoin se situe entre 10 et 20%. Pour les systèmes à cycle combiné de gazéification intégrée (IGCC), c'est plutôt
5 entre 12 et 20%. Cette dépense énergétique combinée aux problèmes d'oxydation de solvant, de corrosion des installations, de perte en phase vapeur, sont les principales raisons du coût des procédés actuels de récupération du CO₂.

Dans le cas de l'absorption chimique par des amines ou des mélanges
10 d'amines, une unité efficace équipée d'une capture de CO₂ doit respecter certaines limites énergétiques. La réglementation européenne impose que la quantité d'énergie dégagée ne doit pas dépasser 2 milliards de joules (chauffage à 120°C) par tonne de CO₂ capté. Une autre technique utilisant de l'ammoniac réfrigéré permettrait de récupérer 90% du CO₂ des fumées, mais
15 elle consomme 10% environ de l'énergie produite pour réfrigérer l'ammoniac et le séparer du CO₂ par la suite.

Le cas de l'absorption par les solvants physiques utilisés actuellement comporte aussi des inconvénients. A titre d'exemple, le procédé Rectisol met en œuvre du méthanol à des températures nettement négatives sous des
20 pressions fortes : l'énergie mise en jeu provient des variations thermiques et de pression entre régénération et absorption.

Certains solvants de l'art antérieur ont une viscosité élevée qui conduit à des coûts énergétiques plus élevés pour la circulation du solvant et rend plus difficile l'étape de régénération en ralentissant la vitesse du gaz à
25 la désorption.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé de capture de CO₂, utilisant des solvants ayant une plus grande capacité d'absorption de CO₂, une cinétique d'absorption accélérée, une température d'ébullition élevée, une faible tension de vapeur, et une viscosité modérée.

La présente invention a également pour but de fournir un procédé de capture de CO₂, qui utilise un solvant de faible corrosivité et résistant à la dégradation, et qui présente une moindre dépense énergétique pour la régénération du solvant.

5 La présente invention a donc encore pour but de fournir un procédé de récupération de CO₂ qui consomme moins d'énergie et qui soit moins coûteux (coûts d'investissement et de fonctionnement) que les procédés actuels de récupération de CO₂.

De manière surprenante, la demanderesse a constaté que les solvants
10 comprenant des composés organométalliques avaient une capacité d'absorption de CO₂ et une capacité de régénération nettement supérieures à celles des solvants physiques ou chimiques utilisés couramment dans les procédés de récupération de CO₂.

Résumé de l'invention

15 La présente invention concerne un procédé de capture de dioxyde de carbone contenu dans un flux gazeux, dans lequel le flux gazeux est mis en contact avec un solvant comprenant un composé organométallique, de sorte que ledit solvant capte le CO₂ pour former un solvant enrichi.

La présente invention concerne notamment l'utilisation dudit procédé
20 de capture dans des procédés postcombustion ou précombustion.

La présente invention a également pour objet un procédé de récupération de CO₂ d'une installation industrielle, comprenant :

- ledit procédé de capture de CO₂;
- la régénération du solvant enrichi, de sorte que le CO₂ est libéré du solvant,
25 le solvant régénéré et le CO₂ libéré étant récupérés séparément.

Description détaillée de l'invention

La présente invention a donc pour objet un procédé de capture de dioxyde de carbone contenu dans un flux gazeux, dans lequel le flux gazeux est mis

en contact avec un solvant comprenant un composé organométallique. Le solvant capte ainsi le CO₂ pour former un «solvant enrichi».

Par flux gazeux, on entend les fumées de combustion ou toute émission de gaz et/ou de vapeur, généralement produite par une installation industrielle.

- 5 Le flux gazeux est en fait un mélange gazeux contenant du CO₂, et pouvant contenir également de façon non exhaustive de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de soufre, de la vapeur d'eau, etc.

- A titre d'exemple, le procédé de l'invention a notamment pour objet la
10 récupération de CO₂ contenu dans un gaz de pression supérieure à la pression atmosphérique. Un tel gaz est typiquement un gaz de synthèse produit par gazéification de charbon ($C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$) ou par réformage de gaz naturel ($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$), suivi d'une « réaction de gaz à l'eau » ($CO + H_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + CO_2$). Le CO₂ doit par
15 exemple être éliminé du gaz obtenu, en vue d'utiliser l'hydrogène comme combustible.

Le procédé de capture de CO₂ selon l'invention est avantageusement basé sur le principe d'absorption qui repose sur le transfert de CO₂ dans un solvant comprenant un composé organométallique.

- 20 Avant la mise en œuvre de la capture de CO₂ selon le procédé de l'invention, le flux gazeux est éventuellement soumis à un pré-traitement, par exemple pour éliminer un ou plusieurs des composés, autres que le CO₂, présents dans le flux gazeux.

- Avantageusement, avant d'être soumis à une capture de CO₂ selon le
25 procédé de l'invention, ledit flux gazeux a une teneur en CO₂ comprise dans la gamme allant de 1 à 100% en volume, de préférence de 1 à 90% en volume, une température comprise dans la gamme allant de -40°C à 100°C, de préférence de 20 à 80°C, et une pression comprise dans la gamme allant de 1 à 80 bar, de préférence de 1 à 50 bar.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de capture de CO₂ est mis en œuvre dans une colonne d'absorption à une température comprise dans la gamme allant de -40°C à 100°C, de préférence de 20 à 80°C. La pression dans la colonne est comprise dans la gamme allant de 1 à 80 bar, de préférence de 1 à 50 bar. A titre d'exemple de colonne, on peut utiliser tout type de colonne, telle qu'une colonne à plateaux perforés, colonne à clapets, colonne à calottes, colonne à garnissage vrac ou colonne à garnissage structuré.

Au sens de l'invention, on désigne sous le terme «composé organométallique» un composé chimique comportant au moins une liaison (covalente, dative ou ionique) entre un composé organique et un métal. Un composé chimique est dit organique lorsqu'il renferme au moins un atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène.

Avantageusement, le composé organométallique a une température d'ébullition supérieure à 200°C, de préférence supérieure à 250°C à pression atmosphérique.

Avantageusement, le solvant a une faible tension de vapeur, par exemple inférieure à 1 mPa à 25°C, ce qui permet de limiter les entraînements et les pertes de solvant à la sortie de l'absorbeur et lors de sa régénération.

Avantageusement, le solvant a une viscosité inférieure à 100 mPa.s à 20°C, de préférence inférieure à 50 mPa.s à 20°C.

En particulier, lorsque le procédé selon l'invention utilise une colonne d'absorption à plateaux, la viscosité a un effet direct sur l'efficacité des plateaux, l'efficacité décroît quand la viscosité du solvant augmente.

Avantageusement, le solvant est un solvant physique. Le procédé selon l'invention utilise l'absorption physique du dioxyde de carbone, c'est à dire qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le CO₂ et le solvant physique d'absorption. La régénération du solvant selon l'invention est ainsi facilitée.

Avantageusement, ledit composé organométallique comprend le motif MR_n , dans lequel :

- M représente un métal choisi parmi les métaux de transition des groupes 4 et 5 du tableau périodique des éléments ; de préférence choisi parmi les métaux de transition du groupe 4, tels que le titane et le zirconium ;
 - R représente un ligand hydrocarboné saturé ou non, choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles et alkylaryles comportant de 1 à 24 carbones ; chaque ligand R peut comporter des hétéroatomes et/ou peut être fonctionnalisé.
- 10 - n est un entier non nul fonction de la valence de M et représentant le nombre de ligands R.

Par « motif », on entend une partie de la formule chimique globale du composé organométallique.

Par hétéroatome, on entend un atome différent du carbone ou de l'hydrogène, tel qu'un halogène, oxygène, soufre, azote, silicium, phosphore, etc. De préférence, le ligand comprend un oxygène.

Par ligand fonctionnalisé, on entend un ligand comportant au moins une fonction chimique, telle qu'une fonction hydroxyle ou alcool ou alcoxy ; carbonyle telle qu'aldéhyde ou cétone ; carboxyle telle qu'un acide ou un anhydride carboxylique ; amine ; phosphate ; thiol, etc. De préférence, le

Avantageusement, le métal M est choisi parmi le titane, le zirconium et le vanadium. De préférence, M est du titane et R est un alcoxy. Avantageusement, le composé organométallique est le tétraéthoxytitane de

25 formule $Ti(OEt)_4$. On peut également citer comme exemple de composé organométallique, le tétrapropoxyzirconium de formule $Zr(OPr)_4$, ou encore les complexes à base phosphate(s) et de titanate(s) et/ou de zirconate(s).

Avantageusement, ledit solvant comprend de 1 à 100%, de préférence de 50 à 100%, en volume de composé organométallique sur le poids total de solvant.

Avantageusement, le solvant comprend en outre de 1 à 99% d'au moins un composant choisi parmi le méthanol; le diméthyléther du diéthylèneglycol plus connu sous le nom de Diglyme; le diméthyléther ou diéthyléther du mono, di, tri, ou poly éthylèneglycol; le diméthyléther ou diéthyléther du
5 mono, di, tri ou poly propylèneglycol; l'acétone; le sulfolane; et/ou le diméthylsulfoxyde.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de capture de l'invention, le solvant comprend 100% de composé organométallique. De préférence, ledit solvant est le tétraéthoxyde de titane $Ti(OEt)_4$.

10 Avantageusement, la quantité de composé organométallique mise en contact avec le flux gazeux est comprise dans la gamme allant de 10^{-4} à 10, de préférence dans la gamme allant de 10^{-3} à 10^{-1} , exprimé en ratio (L/G) de volume liquide de composé organométallique par rapport au volume (ramené dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-
15 dire à une température de $0^\circ C$ (273,15 K) et une pression de 1 bar) de gaz contenant le CO_2 à capturer. Dans ce ratio L/G, les volumes et débits volumiques sont exprimés suivant les mêmes unités.

De préférence, le flux gazeux est séché avant capture du CO_2 , ce séchage est fait par des procédés bien connus et maîtrisés.

20 Le solvant comprenant un composé organométallique, tel que le tétraéthoxytitane, utilisé dans le procédé de l'invention n'est pas susceptible d'oxydation, ni de favoriser la corrosion du dispositif mettant en œuvre le procédé selon l'invention et ledit solvant résiste à la dégradation (notamment par hydrolyse en milieu acide ou basique). Le solvant utilisé selon le procédé
25 de la présente invention est donc stable, facile à régénérer et recycler et sa durée de vie est longue.

Avantageusement, le volume de CO_2 capté par le solvant à $25^\circ C$ sous 1 bar absolu de CO_2 , est d'au moins 8 litres normaux par kilogramme de solvant,

de préférence d'au moins 10 litres normaux par kilogramme de solvant, ou mieux d'au moins 12 litres normaux par kilogramme de solvant.

La présente invention a également pour objet l'utilisation du procédé de capture selon l'invention dans un procédé de précombustion d'un
5 combustible, tel que du charbon, des charges pétrolières hydrocarbonées, du gaz, et/ou de la biomasse.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation du procédé de capture selon l'invention dans un procédé de postcombustion prélevant du CO₂ d'un gaz de combustion rejeté par une installation industrielle, telle
10 qu'une centrale à charbon, une installation combinée avec gazéification du charbon intégrée (IGCC), une centrale électrique, une cimenterie, une raffinerie, une installation de production d'engrais, une unité sidérurgique ou une unité pétrochimique.

La présente invention a également pour objet un procédé de
15 récupération de CO₂ d'une installation industrielle, comprenant :

- un procédé de capture de CO₂ tel que défini précédemment, pour former un solvant enrichi en CO₂ ;
- une étape de régénération du solvant enrichi, de sorte que le CO₂ est libéré du solvant, le solvant régénéré et le CO₂ libéré étant récupérés séparément.

20 Avantageusement, l'étape de régénération du solvant enrichi, comprend une diminution de la pression du solvant enrichi, de préférence jusqu'à pression atmosphérique, et/ou une augmentation de la température du solvant enrichi jusqu'à une température inférieure à 120°C, de préférence inférieure à 100°C, et de façon encore plus préférée inférieure à 50°C.

25 Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, l'étape de régénération du solvant enrichi est mise en œuvre par détente de pression du solvant, en particulier si la pression de capture de CO₂ (pression d'absorption) était supérieure à 1 bar. Cette régénération par détente est faite classiquement, par exemple par passage du solvant enrichi dans un ballon de

détente. On obtient d'une part un mélange gazeux très riche en CO₂ (dont le taux dépend de la sélectivité du solvant par rapport aux autres composés du flux gazeux à traiter) et d'autre part un solvant appauvri en CO₂ dont le taux résiduel dépend de la pression de détente.

- 5 Selon un mode de réalisation alternatif ou complémentaire du premier mode de réalisation ci-dessus, la régénération du solvant enrichi est mise en œuvre par chauffage dans une colonne de régénération du solvant, en particulier si l'absorption a été réalisée à une température relativement basse (température de l'absorption inférieure à +20°C), ce qui permet d'obtenir un
- 10 résultat équivalent à la détente de pression mais avec un coût énergétique supérieur à cause de l'énergie à apporter pour le chauffage.

On peut aussi envisager une combinaison de ces deux méthodes de régénération, c'est à dire une détente de la pression associée à une élévation de température, la désorption du CO₂ étant favorisée par la faible pression et

15 la haute température régnant dans le régénérateur.

Le solvant régénéré (appelé aussi « solvant pauvre ») est ensuite recyclé vers l'étape d'absorption. Le CO₂ séparé du flux gazeux peut être quant à lui envoyé vers une localisation de stockage par exemple, telles que celles décrites précédemment.

- 20 Avantagement, ledit procédé de récupération de CO₂ comprend en outre au moins une des étapes suivantes : déshydratation, compression, transport, stockage et/ou valorisation du CO₂ récupéré.

Exemples

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention sans en limiter

25 la portée.

Exemple 1

Dans un réacteur d'1 litre double enveloppe en acier, équipé d'une prise de température, d'une connexion à une pompe à vide et d'une connexion à un ballast d'1 litre contenant 10 bars absolus de pression de CO₂

muni d'un déverseur et d'un manomètre finement gradué, on introduit 250 grammes de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Titanate de tétraéthyle ou tétraéthoxytitane). Ces 250 grammes correspondent à 230 ml (densité 1,088).

Le solvant est préalablement dégazé par une mise sous vide (<10
5 mmHg) du réacteur de façon à chasser un maximum d'air initialement présent dans l'installation et, éventuellement, celui dégazé du solvant grâce à la baisse de la pression.

Tout en gardant le solvant sous vide avec le réacteur fermé, on régule la température à 25°C et on introduit le CO_2 en réglant le déverseur de façon
10 à maintenir 1 bar absolu dans le réacteur contenant le solvant. En effet, dès que le solvant est mis sous agitation, une chute de pression correspondant à la solubilisation du CO_2 est observée. Le CO_2 provient du ballast dans lequel la pression initiale était de 10,0 bars absolus.

Quand le solvant est saturé en CO_2 , la pression dans le ballast ne
15 diminue plus et on note la pression finale atteinte. Connaissant la différence de pression au niveau du ballast (P initiale - P finale), le volume du ballast, le volume à vide (sans solvant) de l'installation, le volume de solvant ainsi que la pression et la température au niveau du réacteur, on en déduit en appliquant la loi des gaz parfaits, le volume de CO_2 solubilisé par le solvant.

20 Dans le cas de l'exemple 1 avec $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, le volume de CO_2 solubilisé à 25°C sous 1 bar absolu, ramené par calcul dans les conditions normales de température et de pression, est de 18,0 litres normaux par kilogramme de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ pur ou encore, 19,6 litres normaux par litre de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ pur.

Comparatif 1

25 On reproduit l'exemple 1 en changeant $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ par de l'acétone (250 grammes, 313 ml). Etant donné la volatilité de l'acétone, le dégazage préalable est effectué au voisinage de 0°C. La température est ensuite ramenée à 25°C, une fois l'installation sous vide et le réacteur fermé.

On effectue alors 3 fois la mesure de la solubilité du CO₂ pour lesquelles on trouve respectivement : 8,0 ; 6,9 ; et 7,3 litres normaux par kg d'acétone, soit en moyenne, 7,4 litres normaux par kg (ou encore 5,9 litres normaux par litre) d'acétone. La valeur trouvée dans la littérature (IUPAC - Solubility Data Series - Volume 50 - Pergamon Press) est de 7,5 litres normaux par kg (ou 6,0 litres normaux par litre) d'acétone.

Comparatif 2

On reproduit l'exemple 1 en changeant Ti(OEt)₄ par du diglyme (diméthyléther du diéthylèneglycol) (250 grammes, 265 ml). Le dégazage préalable est comme dans l'exemple 2 effectué au voisinage de 0°C. La température est ensuite ramenée à 25°C, une fois l'installation sous vide et le réacteur fermé.

On effectue alors la mesure de la solubilité du CO₂ pour laquelle on trouve 5,4 litres normaux par kg (ou encore 5,1 litres normaux par litre de diglyme). La valeur trouvée dans la littérature (IUPAC - Solubility Data Series - Volume 50 - Pergamon Press) est de 5,4 litres normaux par kg (ou 5,1 litres normaux par litre) de diglyme.

Comparatif 3

On reproduit l'exemple 1 en changeant Ti(OEt)₄ par Si(OMe)₄ (tétraméthoxysilane 250 grammes, 266 ml). Le dégazage préalable est comme dans l'exemple 1 effectué directement à 25°C.

On effectue alors la mesure de la solubilité du CO₂ pour laquelle on trouve 3,3 litres normaux par kg (ou encore 3,1 litres normaux par litre) de tétraméthoxysilane,

Exemples 2 et 3

On prépare 2 mélanges de Ti(OEt)₄ et de Diglyme (50/50 et 20/80 en masse) et on reproduit l'exemple 1 en changeant Ti(OEt)₄ par chacun des mélanges (250 grammes). Le dégazage préalable est comme dans l'exemple 1

effectué directement à 25°C. On effectue alors la mesure de la solubilité du CO₂ et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 1

N°Exemple	% Ti(OEt) ₄	% Diglyme	Solubilité CO ₂ en litres normaux par kg de solvant pur
Exemple 1	100	0	18,0
Exemple 2	50	50	12,1
Exemple 3	20	80	8,7
Comparatif 2	0	100	5,4

Exemple 4

5 On reproduit l'exemple 1 avec Ti(OEt)₄ (250 grammes, 230 ml) mais cette fois sous des pressions comprises entre 2 et 10 bars absolus. Le dégazage préalable est comme dans l'exemple 1 effectué directement à 25°C.

On effectue alors les mesures de la solubilité du CO₂ pour lesquelles on trouve des valeurs comprises entre 10,3 et 11,5 litres normaux par kg (ou encore entre 11,3 et 12,5 litres normaux par litre) de tétraéthoxytitane et par
10 bar.

Exemple 5

On reproduit l'exemple 1 en changeant Ti(OEt)₄ par Zr(OPr)₄ (tétrapropoxyzirconium à 70% en poids dans le propanol). Le dégazage
15 préalable est comme dans l'exemple 1 effectué directement à 25°C.

On effectue alors la mesure de la solubilité du CO₂ pour laquelle on trouve 20,8 litres normaux par kg (ou encore 21,5 litres normaux par litre) de tétrapropoxyzirconium à 70% en poids dans le propanol).

Les exemples montrent que le procédé de capture de CO₂ selon
20 l'invention (exemples 1 à 5) a une plus grande capacité d'absorption de CO₂ que les procédés de l'art antérieur (comparatifs 1, 2 et 3).

En comparant la régénération de ces mêmes solvants, on constate également une meilleure capacité de régénération des solvants avec le procédé de la présente invention.

Revendications

1- Procédé de capture de dioxyde de carbone contenu dans un flux gazeux, dans lequel le flux gazeux est mis en contact avec un solvant
5 comprenant un composé organométallique, de sorte que ledit solvant capte le CO₂ pour former un solvant enrichi.

2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit flux gazeux a une teneur en CO₂ comprise dans la gamme allant de 1 à 100% en volume, de préférence de 1 à 90% en volume, une température comprise dans la gamme
10 allant de -40°C à 100°C, et une pression comprise dans la gamme allant de 1 à 80 bar.

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé organométallique a une température d'ébullition supérieure à 200°C à pression atmosphérique.

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
15 dans lequel le solvant a une viscosité inférieure à 100 mPa.s à 20°C.

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant est un solvant physique.

6- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
20 dans lequel ledit composé organométallique comprend le motif MR_n, dans lequel :

- M représente un métal choisi parmi les métaux de transition des groupes 4 et 5 du tableau périodique des éléments ;

- R représente un ligand hydrocarboné saturé ou non choisi
25 parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles et alkylaryles comportant de 1 à 24 carbones ; R peut comporter des hétéroatomes et/ou peut être fonctionnalisé.

- n est un entier non nul fonction de la valence de M et représentant le nombre de ligands R.

7- Procédé selon la revendication 6, dans lequel M est choisi parmi le titane, le zirconium et le vanadium.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, dans lequel M est du titane et R est un alcoxy.

5 9- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé organométallique est le tétraéthoxytitane de formule $Ti(OEt)_4$.

10- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit solvant comprend de 1 à 100% en volume de composé
10 organométallique sur le poids total de solvant.

11- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant comprend en outre de 1 à 99% d'au moins un composant choisi parmi le méthanol ; le diméthyléther du diéthylèneglycol plus connu sous le nom de Diglyme ; le diméthyléther ou diéthyléther du
15 mono, di, tri, ou poly éthylèneglycol ; le diméthyléther ou diéthyléther du mono, di, tri ou poly propylèneglycol ; l'acétone ; le sulfolane ; le diméthylsulfoxyde.

12- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de composé organométallique mise en contact avec le
20 flux gazeux est comprise dans la gamme allant de 10^{-4} à 10 exprimé en ratio du volume liquide de composé organométallique par rapport au volume (ramené dans les conditions normales de température et de pression) de gaz contenant le CO_2 à capturer.

13- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 dans lequel le volume de CO_2 capté par le solvant à 25°C sous 1 bar absolu de CO_2 , est d'au moins 8 litres normaux par kilogramme de solvant.

14- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans un procédé de précombustion d'un combustible, tel que

du charbon, des charges pétrolières hydrocarbonées, du gaz, et/ou de la biomasse.

15- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans un procédé de postcombustion prélevant du CO₂ d'un gaz de combustion rejeté par une installation industrielle, telle qu'une centrale à charbon, une installation combinée avec gazéification du charbon intégrée (IGCC), une centrale électrique, une cimenterie, une raffinerie, une installation de production d'engrais, une unité sidérurgique ou une unité pétrochimique.

10 16- Procédé de récupération de CO₂ d'une installation industrielle, comprenant :

- un procédé de capture de CO₂ conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour former un solvant enrichi en CO₂ ;
- une étape de régénération du solvant enrichi, de sorte que le CO₂ est libéré du solvant, le solvant régénéré et le CO₂ libéré étant récupérés séparément.

17- Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'étape de régénération du solvant enrichi, comprend une diminution de la pression du solvant enrichi, et/ou une augmentation de la température du solvant enrichi jusqu'à une température inférieure à 120°C.

18- Procédé selon la revendication 16, comprenant en outre au moins une des étapes suivantes : déshydratation, compression, transport, stockage et/ou valorisation du CO₂ récupéré.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 718886
FR 0951049

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2005/080274 A1 (MIYAKE NOBUHISA [JP] ET AL) 14 avril 2005 (2005-04-14) * alinéas [0101], [0106] - [0107]; exemple 13 *	1-13	B01D53/14
X	EP 2 006 013 A2 (ASAHI CHEMICAL CORP [JP]) 24 décembre 2008 (2008-12-24) * alinéas [0152], [0155], [0157], [0159], [0161], [0164] - [0169]; figure 7 *	1-5,10, 12-13	
X	BECKMANN J ET AL: "Carbon dioxide fixation by the cooperative effect of organotin and organotellurium oxides" ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, vol. 43, no. 48, 10 décembre 2004 (2004-12-10), pages 6683-6685, XP002552794 * le document en entier *	1-6,10, 12-18	
X	YIN X, MOSS R J: "Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes" COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, vol. 181, 4 janvier 1999 (1999-01-04), pages 27-59, XP002552795 * alinéas [0001], [4.2] *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01D C01B
A	SANTAMARÍA D ET AL: "Carbon Dioxide Activation Assisted by a Bis(chlorodimethylsilyl)cyclopentadienyl Titanium Compound" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 44, 4 août 2005 (2005-08-04), pages 5828-5830, XP002552796 * le document en entier *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 octobre 2009		Focante, Francesca	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0951049 FA 718886**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-10-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005080274 A1	14-04-2005	AU 2002359937 A1	15-07-2003
		CN 1608045 A	20-04-2005
		EP 1460056 A1	22-09-2004
		WO 03055840 A1	10-07-2003
		TW 588041 B	21-05-2004

EP 2006013 A2	24-12-2008	CA 2647805 A1	11-10-2007
		CN 101410166 A	15-04-2009
		WO 2007114130 A1	11-10-2007
		JP 4284381 B2	24-06-2009
		KR 20080106279 A	04-12-2008
US 2009169461 A1	02-07-2009		
