

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2010 (28.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/010238 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/000810

(22) Date de dépôt international :
1 juillet 2009 (01.07.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08/04154 22 juillet 2008 (22.07.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP
[FR/FR]; 1 - 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil
Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DELFORT, Bruno [FR/FR]; 15 rue Broca, F-75005
Paris (FR). CARRETTE, Pierre-Loius [FR/FR]; 27 rue
des Granges, F-69005 Lyon (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; IFP, 1 et 4 avenue de
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cédex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : AQUEOUS EXTRACTION MEDIUM CONTAINING A CARBONATE AND A THIOL THAT IS USED IN A
PROCESS FOR SEPARATING CARBON DIOXIDE CONTAINED IN A GASEOUS EFFLUENT

(54) Titre : MILIEU D'EXTRACTION AQUEUX CONTENANT UN CARBONATE ET UN THIOL UTILISÉ DANS UN
PROCÉDÉ DE SÉPARATION DU DIOXYDE DE CARBONE CONTENU DANS UN EFFLUENT GAZEUX

(57) Abstract : The present invention describes a medium for the extraction of carbon dioxide, which is used in a process for
capturing carbon dioxide contained in a gaseous effluent, comprising, in an aqueous medium, the combination of a particular base
chosen from carbonates and/or hydrogen carbonates with a compound chosen from thiols. The process of capturing carbon
dioxide consists in carrying out the following steps: a) bringing the gas to be treated that contains CO₂ into contact with said
extraction medium, so as to obtain a CO₂-depleted gas and a CO₂-rich extraction medium, b) the regeneration of the CO₂-rich
extraction medium, in order to obtain an extraction medium that can be used again and to generate a gas that is very rich in CO₂.

(57) Abrégé : La présente invention décrit un milieu d'extraction du dioxyde de carbone, utilisé dans un procédé de captage du
dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux, comprenant en milieu aqueux l'association d'une base particulière choisie
parmi les carbonates et/ou les hydrogénocarbonates avec un composé choisi parmi les thiols. Le procédé de captage du dioxyde de
carbone consiste à réaliser les étapes suivantes : a) la mise en contact du gaz à traiter contenant du CO₂ avec ledit milieu
d'extraction, de manière à obtenir un gaz appauvri en CO₂ et un milieu d'extraction riche en CO₂, b) la régénération du milieu
d'extraction riche en CO₂, pour obtenir un milieu d'extraction à nouveau utilisable et générer un gaz très riche en CO₂.

WO 2010/010238 A1

**MILIEU D'EXTRACTION AQUEUX CONTENANT UN CARBONATE ET UN THIOL
UTILISÉ DANS UN PROCÉDÉ DE SÉPARATION DU DIOXYDE DE CARBONE
CONTENU DANS UN EFFLUENT GAZEUX**

Domaine de l'invention

- 5 La présente invention concerne la décarbonatation d'un effluent gazeux.

Art antérieur

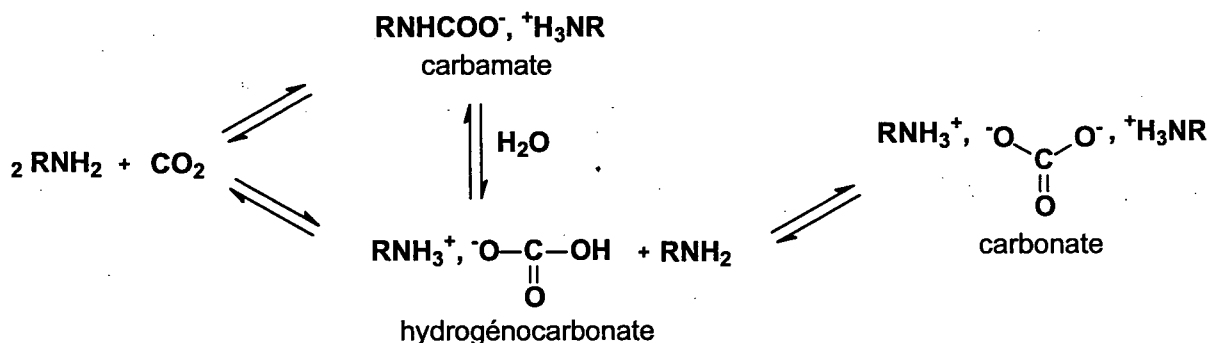
Le dioxyde de carbone est un des gaz à effet de serre largement produits par différentes activités de l'homme et a un impact direct sur la pollution atmosphérique.

- 10 Afin de diminuer les quantités de dioxyde de carbone émises dans l'atmosphère, il est possible de capter le CO₂ contenu dans un effluent gazeux.

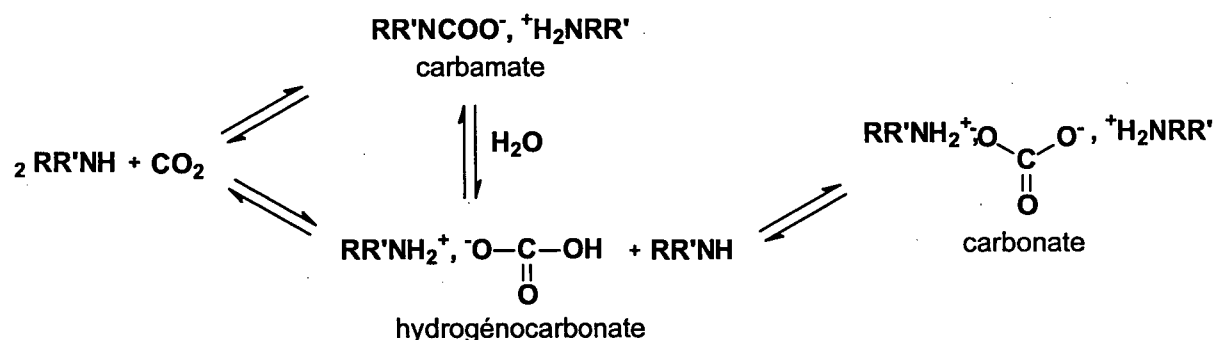
- La décarbonatation des effluents gazeux tels que par exemple le gaz naturel, les gaz de synthèse, les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz obtenus en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie et les gaz de hauts-fourneaux est généralement réalisée par lavage par une solution absorbante. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions employées sont étroitement liées à la nature du gaz à traiter : élimination sélective d'une impureté, spécification attendue sur le gaz traité, stabilité thermique et chimique du solvant vis-à-vis des différents composés présents dans le gaz à traiter.
- 15

- Les solvants couramment utilisés aujourd'hui comprennent notamment des solutions aqueuses d'alcanolamines primaires, secondaires ou tertiaires et éventuellement un co-solvant organique, comme le méthanol par exemple. En effet, le CO₂ absorbé réagit avec l'alcanolamine présente en solution selon une réaction exothermique réversible, bien connue de l'homme du métier et conduisant à la formation de carbamates, d'hydrogénocarbonates ou de carbonates. Ces réactions équilibrées peuvent s'écrire selon les schémas suivants :
- 20
- 25

Pour une alcanolamine primaire comme par exemple pour la monoéthanolamine, la réaction mise en jeu est :

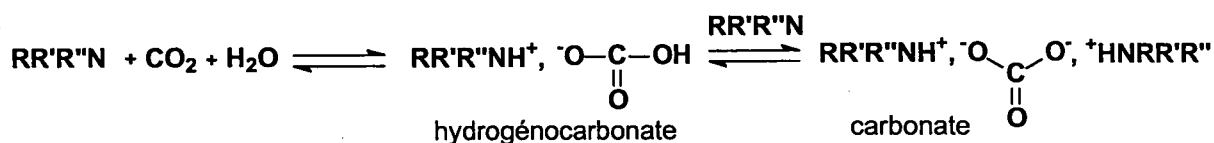


Pour une alcanolamine secondaire comme par exemple pour la diéthanolamine, elle s'écrit :



5

et, pour une alcanolamine tertiaire comme par exemple pour la méthyl-diéthanolamine :



- 10 Une alternative aux solutions aqueuses d'alcanolamine est l'utilisation de solutions chaudes de carbonates de métaux alcalins. Le principe est basé sur l'absorption du CO_2 dans la solution aqueuse, par un carbonate inorganique selon une réaction conduisant à un hydrogénocarbonate inorganique et sur la régénération par la réaction réversible transformant un hydrogénocarbonate inorganique en carbonate inorganique.

15

Certains procédés de décarbonatation par lavage avec une solution absorbante telle que le méthanol réfrigéré ou les polyéthylèneglycols, sont basés sur une absorption physique du CO_2 .

Les demandes de brevet français FR-A-2 909 010 et FR-A-2 909 011 décrivent l'utilisation d'un milieu d'extraction du dioxyde de carbone associant une base particulière choisie respectivement parmi les amidines et guanidines ou parmi les phosphazènes à un composé choisi parmi les alcools ou les thiols et éventuellement à un solvant non aqueux.

5

Un aspect primordial des opérations de traitement de gaz ou fumées par solvant reste la régénération de l'agent de séparation. En fonction du type d'absorption (physique ou chimique), on envisage généralement une régénération par détente, par distillation et/ou par entraînement par un gaz vaporisé appelé "gaz de stripage".

- 10 D'une manière générale, la mise en œuvre de toutes les solutions absorbantes décrites précédemment impose une consommation énergétique importante pour la régénération de l'agent de séparation. Par exemple, la régénération d'une solution aqueuse d'éthanolamine utilisée pour le captage du CO₂ dans une fumée représente environ 4GJ par tonne de CO₂ captée. Une telle consommation énergétique représente un coût
- 15 opératoire considérable pour le procédé de captage du CO₂.

Résumé de l'invention :

- On a découvert maintenant l'utilisation d'un milieu d'extraction du dioxyde de carbone comprenant en milieu aqueux l'association d'une base particulière choisie parmi les
- 20 carbonates et/ou les hydrogénocarbonates avec un composé choisi parmi les thiols.

- Le milieu d'extraction du CO₂ selon l'invention, utilisé dans un procédé de captage du dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux comprend l'association d'une base
- 25 B ou un mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales $M(\text{HCO}_3)_x$ ou $M'_y(\text{CO}_3)$ avec au moins un composé $\text{R}(\text{SH})_n$ dans un solvant aqueux Z et/ou le produit obtenu par réaction de ladite base B ou ledit mélange de bases avec ledit composé $\text{R}(\text{SH})_n$ dans ledit solvant Z.

- 30 Le procédé de captage du dioxyde de carbone consiste à réaliser les étapes suivantes :

- a) la mise en contact du gaz à traiter contenant du CO₂ avec ledit milieu d'extraction, de manière à obtenir un gaz appauvri en CO₂ et un milieu d'extraction riche en CO₂,
- b) la régénération du milieu d'extraction riche en CO₂, pour obtenir un milieu d'extraction à nouveau utilisable et générer un gaz très riche en CO₂.

Description détaillée de l'invention.

Le milieu d'extraction selon la présente invention permet de capter du dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux. Une fois chargé en dioxyde de carbone, ledit milieu peut en outre être régénéré dans des conditions plus aisées que les solutions absorbantes de l'art antérieur.

Le milieu d'extraction du CO₂, comprend l'association d'une base B ou un mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales M(HCO₃)_x ou M'_y(CO₃) avec un composé R(SH)_n dans un solvant aqueux Z et/ou le produit obtenu par réaction de ladite base ou du mélange de bases avec ledit composé R(SH)_n dans ledit solvant Z, noté [B + α R(SH)_n]_{aq} où α est un nombre positif, milieu dans lequel :

- B est une base B ou un mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales M(HCO₃)_x ou M'_y(CO₃), M et M', identiques ou différents, étant indifféremment choisis parmi :
 - un cation monovalent tel que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium ou le césium,
 - un cation ammonium quaternaire répondant à la formule générale R₁R₂R₃R₄N⁺ R₁, R₂, R₃ et R₄ étant indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou non, ramifié ou non, alicyclique, saturé ou non, substitué ou non, hétérocyclique, saturé ou non, substitué ou non, mono ou polyaromatique substitué ou non renfermant entre 1 et 20 atomes de carbone, R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant être liés deux à deux par des liaisons covalentes pour former un hétérocycle de 5 à 8 atomes,
 - un cation divalent tel que le magnésium, le calcium ou le baryum,
- et dans laquelle x et y sont égaux à 1 ou 2;

- $R(SH)_n$ est un composé ou un mélange de composés comprenant au moins chacun une fonction thiol, R étant un groupe aliphatique, alicyclique, mono ou polyaromatique, ou hétérocyclique, exempt de fonction chimique susceptible de réagir avec le CO_2 et n étant compris entre 1 et 20.

- 5 - Z est essentiellement de l'eau, ou un mélange de solvants comprenant de l'eau.

Le groupe R peut renfermer un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes présents par l'intermédiaire de fonctions telles que les alcools, éthers, thioéthers, nitriles, cétones, sulfones, sulfoxydes, ou amides. Le groupe R est exempt de fonction chimique susceptible de réagir avec le CO_2 , telles que par exemple des fonctions amines ou
10 phosphines.

Ainsi, il est entendu que le composé $R(SH)_n$, utilisé seul, n'est pas réactif vis à vis de CO_2 .

Le groupe R est lié à n motifs $-SH$ dans le respect des règles de la chimie organique.

- 15 De préférence, n est compris entre 1 et 6 et de façon très préférée n est égal à 1 ou 2.

Avantageusement, le milieu d'extraction selon la présente invention comprend des produits facilement disponibles et simples d'utilisation.

- 20 Le fait d'obtenir un milieu d'extraction performant en milieu aqueux présente plusieurs avantages. En effet, l'eau est un solvant non toxique, peu coûteux et facilement disponible.

- 25 De plus, avec l'eau, il est possible de s'affranchir des opérations de purification du gaz très souvent nécessaires par exemple lorsque le solvant est un composé organique comme par exemple le méthanol. En effet, de faibles quantités de solvant sont inévitablement entraînées dans les gaz après séparation du dioxyde de carbone et imposent des étapes supplémentaires et coûteuses de purification.

L'eau présente également l'avantage de ne pas se dégrader contrairement aux molécules organiques généralement utilisées comme solvants.

- 30 L'eau présente en outre l'avantage de pouvoir être vaporisée in situ à l'étape de régénération du milieu d'extraction enrichi en CO_2 . La vapeur d'eau ainsi générée permet de chauffer le milieu d'extraction et/ou de réaliser le stripage du CO_2 .

La base B ou le mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales $M(\text{HCO}_3)_x$ ou $M'_y(\text{CO}_3)$ peut avantageusement être associée à une base de formule $M''(\text{OH})_w$, dans laquelle M'' est défini de la même façon que M ou M' et w est égal à 1 ou 2.

5

Parmi les composés B utilisés dans le milieu d'extraction, on pourra citer par exemple, sans être exhaustif : les carbonates de lithium, de sodium, de potassium, de césium et de rubidium, de magnésium, de calcium, de baryum, de tétraméthylammonium, de tétraéthylammonium, de benzyltriméthylammonium, et de décyltriméthylammonium et les
10 bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) de lithium, de sodium, de potassium, de césium et de rubidium, de magnésium, de calcium, de baryum, de tétraméthylammonium, de tétraéthylammonium, de benzyltriméthylammonium, et de décyltriméthylammonium.

De façon très préférée, le composé B est choisi parmi le carbonate de potassium ou de sodium.

15 Parmi les composés $R(\text{SH})_n$ utilisés dans le milieu d'extraction, on peut citer par exemple, sans être exhaustif : le 1-thioglycérol, les dodécaneethiols, la mercaptothiazoline, le 2-mercapto-1-méthylimidazole, le 2-mercaptobenzimidazole, le 2-pyridylméthanethiol ainsi que l'acide thiosalicylique, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels, d'alcalins par exemple.

20

Le solvant Z peut être essentiellement de l'eau. On entend par "essentiellement" au sens de la présente invention, le fait que dans ce cas le solvant est uniquement constitué d'eau, sans toutefois exclure de l'invention, la possibilité d'avoir également certaines impuretés inhérentes qui pourraient être comprises dans l'eau.

25 Le solvant Z peut être un mélange de solvants comprenant de l'eau.

De façon préférée, dans le cas où le solvant Z est constitué d'un mélange de solvants, l'eau demeure le constituant principal. Préférentiellement, selon le nombre de constituants du solvant Z, l'eau est présente à une teneur d'au moins 30% en poids par rapport à la
30 quantité totale de solvant. De façon très préférée, le mélange de solvants comprend au moins 50% poids d'eau et encore très préférentiellement au moins 60% poids d'eau.

Dans ce cas, le solvant est de l'eau associée à un autre solvant ou à un mélange de solvants miscibles avec l'eau. Ces solvants sont choisis parmi les glycols, les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, les copolymères éthylèneglycol-propylèneglycol, les éthers de glycols, les thioglycols, les thioalcools, les sulfones, les sulfoxydes, les alcools, les urées, les lactames, les pyrrolidones N-alkylées, les pipéridones N-alkylées, les cyclotétraméthylènesulfones, les N-alkylformamides, les N-alkylacétamides, les éther-cétones, les phosphates d'alkyles, les carbonates d'alkylènes, les carbonates de dialkyles et leurs dérivés.

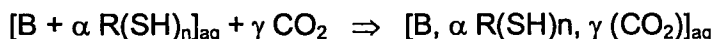
A titre d'exemple et de façon non limitative, on pourra citer sans être exhaustif le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le 1,3-dioxan-2-one, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le formamide, l'acétamide, la 2-méthoxy-2-méthyl-3-butanone, la 2-méthoxy-2-méthyl-4-pentanone, la tétrahydropyrimidone, le diméthylthiodipropionate, la bis(2-hydroxyéthyl)sulfone ou le tributylphosphate.

15

De façon générale, le milieu d'extraction peut contenir de 1 à 90% poids d'eau et de préférence de 20 à 80% poids d'eau.

On a découvert que l'association judicieuse, de par leurs natures et de par leurs proportions, des deux espèces sous la forme $[B + \alpha R(SH)_n]$ en milieu aqueux noté $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$ constitue un milieu d'extraction intéressant pour le dioxyde de carbone. À chaque mole de B sont associées α moles de $R(SH)_n$ et l'espèce ainsi formée possède la propriété de réagir avec CO_2 en milieu aqueux selon le schéma général :

20



dans lequel γ représente le nombre de moles de CO_2 chimiquement associées à l'espèce réactive contenue dans le milieu d'extraction $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$.

25

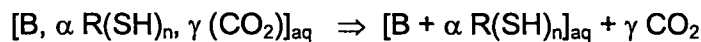
La valeur du coefficient α dépend de la nature des deux espèces chimiques mises en jeu. α est un nombre positif. De préférence, α doit satisfaire à la condition qu'à une fonction basique apportée par B doit être associée au moins un atome d'hydrogène lié à S dans la formule $R(SH)_n$. Par exemple, dans le cas d'une monobase $B = MOH$ associée à un monothiol RSH , α est de préférence supérieur ou égal à 1.

30

De la sorte, le gaz contenant du CO₂ à traiter après contact avec le milieu d'extraction sera appauvri en CO₂.

Le dioxyde de carbone peut être en excès ou en défaut par rapport à $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$, ce qui signifie qu'après captage de CO₂ le milieu d'extraction peut contenir, en plus du produit de captage du CO₂ $[B, \alpha R(SH)_n, \gamma (CO_2)]_{aq}$, une quantité de CO₂ en excès ou une quantité de $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$ en excès.

Cette réaction est réversible. La réaction inverse peut être représentée par le schéma général :



Ainsi, sur le milieu d'extraction, on procédera à une opération visant à restituer $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$ et CO₂. Cette opération permettra de générer un gaz très riche en CO₂ et de régénérer le milieu d'extraction.

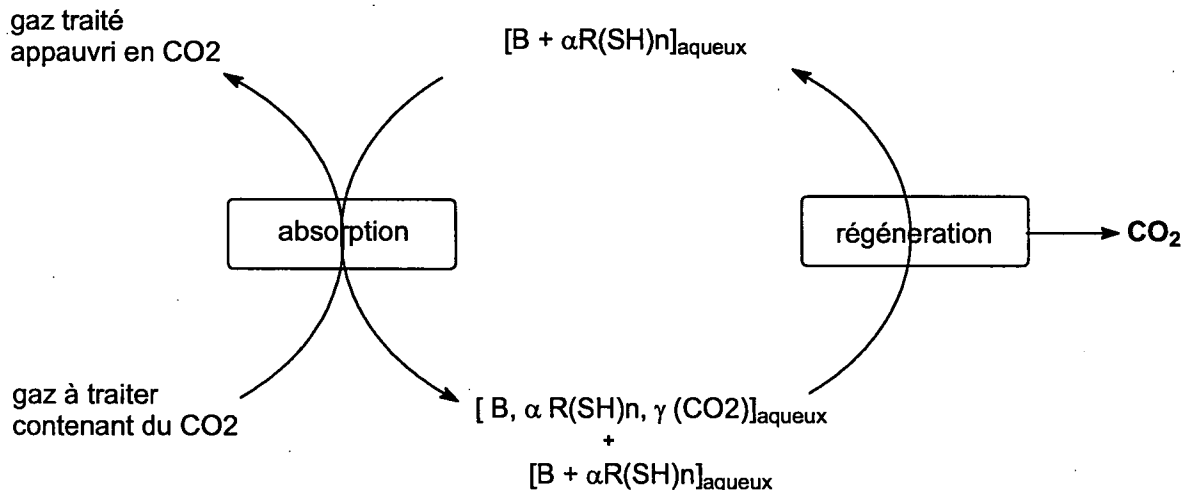
L'opération de régénération du milieu d'extraction peut s'effectuer dans des conditions qui nécessitent peu d'énergie et notamment moins d'énergie que l'opération qui serait nécessaire pour régénérer la même quantité de CO₂ lorsque celui-ci est extrait au moyen d'une ou plusieurs amines primaires, secondaires ou tertiaires ou d'une composition d'entre elles conduisant à des carbamates, à des hydrogénocarbonates ou à des carbonates selon les réactions équilibrées présentées précédemment comme connues de l'homme du métier et conventionnellement utilisées pour procéder au captage du CO₂.

De même, cette opération de régénération du milieu d'extraction peut s'effectuer dans des conditions qui nécessitent peu d'énergie et notamment moins d'énergie que l'opération qui serait nécessaire pour régénérer la même quantité de CO₂ lorsque celui-ci est extrait au moyen de l'espèce B lorsqu'elle est utilisée seule en l'absence de $R(SH)_n$ en milieu aqueux.

On a remarqué que la seule utilisation de $R(SH)_n$ en milieu aqueux ne permettait pas de capter autant de CO₂ présent dans un gaz que le mélange $[B + \alpha R(SH)_n]_{aq}$.

C'est l'association de B et de $R(SH)_n$ en milieu aqueux selon un choix judicieux et dans des proportions optimisées qui définit le processus d'extraction de CO₂ et le processus de régénération du milieu d'extraction selon l'invention.

Le système permettant le captage du CO₂ selon l'invention peut être mis en oeuvre selon un procédé de traitement de gaz contenant du CO₂, qui selon l'invention, peut se représenter schématiquement comme suit :



5

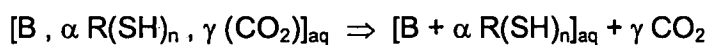
Le procédé de captage du dioxyde de carbone consiste à réaliser les étapes suivantes :

- a) le gaz à traiter contenant du CO₂ est mis au contact d'un milieu d'extraction, de manière à obtenir un gaz appauvri en CO₂ et un milieu d'extraction riche en CO₂,
- 10 b) le milieu d'extraction riche en CO₂ est régénéré, de manière à obtenir un milieu d'extraction à nouveau utilisable et à générer un gaz très riche en CO₂.

La température au cours de l'étape a) est comprise entre 20 et 80°C et de préférence entre 30 et 70°C.

15

Selon l'invention, la régénération du milieu d'extraction selon la réaction :



peut s'effectuer :

- soit par stripage au moyen d'un gaz entraînant en phase vapeur le dioxyde de carbone contenu dans le solvant à régénérer. Le gaz de stripage peut par exemple être formé in situ par vaporisation d'un ou plusieurs composés présents dans le milieu d'extraction : il

20

peut s'agir d'un des composés définis selon l'invention mais il peut aussi s'agir d'un composé issu du gaz à traiter qui aurait été absorbé avec le CO₂, comme l'eau par exemple dans le cas d'une fumée. Le gaz de stripage peut aussi être apporté à l'étape de régénération : il peut s'agir par exemple d'azote, de vapeur d'eau ou d'une partie du gaz traité issu de l'étape d'absorption.

- soit par chauffage
- soit par détente
- soit par différentes associations des 3 modes de régénération cités.

10 Exemples :

Les exemples présentés ci-après illustrent l'intérêt technique de la présente invention sans en limiter la portée. Ils présentent en particulier la capacité d'absorption du CO₂ de différents milieux d'absorption et la capacité de régénération des différents milieux d'extraction dans les conditions de mise en oeuvre des exemples.

15

Les essais d'absorption et de désorption du CO₂ dans les différents milieux d'extraction sont effectués selon le mode opératoire suivant :

Le milieu d'extraction est constitué d'un mélange de composés. Un courant d'azote est saturé en eau par barbotage dans de l'eau acidifiée et chauffée à 40°C. Ce courant d'azote ainsi saturé en eau est mis en contact avec le milieu d'extraction à pression atmosphérique et à un débit de 30 NI/h dans une colonne à bulles en verre double enveloppe thermostatée à 40°C pendant 180 minutes pour conditionner le milieu d'extraction.

Alors, un mélange gazeux CO₂/N₂ contenant 10% volume de CO₂ est saturé en eau par barbotage dans de l'eau acidifiée et chauffée à 40°C. Le mélange gazeux ainsi saturé en eau est mis en contact avec le milieu d'extraction à pression atmosphérique et à un débit de 20 NI/h dans le même équipement à 40°C pendant 180 minutes. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse permet de déterminer au cours du temps le nombre de moles de CO₂ absorbées par le milieu d'extraction. Lorsque l'étape d'absorption du CO₂ est terminée, le taux de charge est déterminé. Le taux de charge est défini par l'homme de l'art comme étant le nombre

de moles de CO₂ captées divisé par le nombre de moles du composé basique B présent dans le milieu d'extraction.

La régénération du milieu d'extraction est alors réalisée par stripage sous un courant d'azote à 30 NI/h saturé en eau comme décrit précédemment dans le même équipement
5 à 40°C et à pression atmosphérique. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse permet de déterminer le nombre de moles de CO₂ désorbées du milieu d'extraction au cours du temps.

Le taux de régénération est défini par le rapport du nombre de moles de CO₂ libérées lors de l'opération de régénération divisé par le nombre de moles de CO₂ captées. Il est établi
10 pour différentes durées de régénération : 45, 60 et 180 minutes. Le taux de charge après régénération est défini par le nombre de moles de CO₂ non régénérées divisé par le nombre de moles du composé B après 180 minutes de régénération. La différence entre le taux de charge après absorption et le taux de charge après régénération est connu de l'homme de l'art pour représenter la capacité d'absorption du CO₂ par la solution
15 absorbante. Cette valeur doit être la plus élevée possible.

Les mélanges suivants ont été évalués :

- Le milieu d'extraction 1 selon l'invention est obtenu en mélangeant 4,97 g (59 mmol) de NaHCO₃ avec 6,51 g (60 mmol) de 1-thioglycérol et 25 g d'eau.
- Le milieu d'extraction 2 selon l'invention est obtenu en mélangeant 8,16 g
20 (59 mmol) de K₂CO₃ avec 6,51 g (60 mmol) de 1-thioglycérol et 25 g d'eau.
- Le milieu d'extraction 3 est obtenu en mélangeant 3,61 g (59 mmol) de monoéthanolamine (MEA) avec 8,41 g d'eau. Ce milieu d'extraction correspond à une solution aqueuse d'éthanolamine (MEA) à 30% poids qui est un solvant de référence bien connu de l'homme de l'art pour le captage du CO₂ dans les fumées.
- Le milieu d'extraction 4 est obtenu en mélangeant 8,16 g (59 mmol) de K₂CO₃ et
25 25 g d'eau. Ce milieu d'extraction ne contient pas le composé R(SH)_n exigé par la définition du milieu d'extraction selon l'invention.
- Le milieu d'extraction 5 est obtenu en mélangeant 6,51 g (60 mmol) de 1-thioglycérol et 25 g d'eau. Ce milieu d'extraction ne contient pas le composé B
30 exigé par la définition du milieu d'extraction selon l'invention.

Le tableau suivant présente pour les différents milieux d'extraction le taux de charge en CO₂ après absorption et après régénération et la différence de ces taux de charge ainsi que le taux de régénération en fonction de la durée de régénération.

5

milieu d'extraction du CO ₂	Taux de charge = nCO ₂ / nB			Taux de régénération = nCO ₂ régénéré / nCO ₂ absorbé		
	après absorption du CO ₂	après régénération	Différence avant et après régénération	après 45 min	après 60 min	après 180 min
1	0,48	0,02	0,46	60%	68%	95%
2	0,91	0,31	0,60	36%	41%	66%
3	0,54	0,39	0,15	17%	19%	28%
4	0,41	0,41	0	0%	0%	0%
5	pas de captage de CO ₂ observé					

Ces exemples montrent que les milieux d'extraction 1 et 2 selon l'invention captent plus de CO₂ et sont régénérés plus facilement que le milieu d'extraction 3 selon l'art antérieur.

De plus, les comparaisons des résultats obtenus avec les milieux d'extraction 4 et 5 non conformes à l'invention avec les milieux d'extraction 1 ou 2 selon l'invention, montrent clairement que c'est l'association du composé R(SH)_n avec le composé B en milieu aqueux selon l'invention qui permet une régénération facilitée du milieu d'extraction ayant absorbé du CO₂ et non pas le composé B utilisé seul en solution dans l'eau ou le composé R(SH)_n utilisé seul en solution dans l'eau.

10

REVENDICATIONS

1. Milieu d'extraction du dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux caractérisé en ce qu'il comprend l'association d'une base B ou un mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales $M(\text{HCO}_3)_x$ ou $M'_y(\text{CO}_3)$ avec au moins un composé $\text{R}(\text{SH})_n$ dans un solvant aqueux Z et/ou le produit obtenu par réaction de ladite base B ou du mélange de bases avec ledit composé $\text{R}(\text{SH})_n$ dans ledit solvant Z, noté $[\text{B} + \alpha \text{R}(\text{SH})_n]_{\text{aq}}$ où α est un nombre positif, milieu dans lequel:

- B est une base ou un mélange de bases répondant à l'une des formules générales $M(\text{HCO}_3)_x$ ou $M'_y(\text{CO}_3)$ où M et M', identiques ou différents, étant indifféremment choisis parmi:

- un cation monovalent tel que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium ou le césium,

- un cation ammonium quaternaire répondant à la formule générale $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$ R_1 , R_2 , R_3 et R_4 étant indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou non, ramifié ou non, alicyclique, saturé ou non, substitué ou non, hétérocyclique, saturé ou non, substitué ou non, mono ou polyaromatique substitué ou non renfermant entre 1 et 20 atomes de carbone, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 pouvant être liés deux à deux par des liaisons covalentes pour former un hétérocycle de 5 à 8 atomes,

- un cation divalent tel que le magnésium, le calcium ou le baryum,

et dans laquelle x et y sont égaux à 1 ou à 2 ;

- $\text{R}(\text{SH})_n$ est un composé ou un mélange de composés comprenant au moins chacun une fonction thiol, R étant un groupe aliphatique, alicyclique, mono ou polyaromatique, ou hétérocyclique, exempt de fonction chimique susceptible de réagir avec le CO_2 et n étant compris entre 1 et 20.

- Z est essentiellement de l'eau ou un mélange de solvants comprenant de l'eau.

2. Milieu d'extraction selon la revendication 1 dans lequel le composé B est choisi parmi les carbonates de lithium, de sodium, de potassium, de césium, de rubidium, de magnésium, de calcium, de baryum, de tétraméthylammonium, de

- tétraéthylammonium, de benzyltriméthylammonium et de décyltriméthylammonium et les bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) de lithium, de sodium, de potassium, de césium et de rubidium, de magnésium, de calcium, de baryum, de tétraméthylammonium, de tétraéthylammonium, de benzyltriméthylammonium, et de décyltriméthylammonium.
- 5
3. Milieu selon l'une des revendications précédentes dans lequel le composé $R(SH)_n$ est choisi parmi le 1-thioglycérol, les dodécane thiols, la mercaptothiazoline, le 2-mercapto-1-méthylimidazole, le 2-mercaptobenzimidazole, le 2-pyridylméthanethiol ainsi que l'acide thiosalicylique, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels, d'alcalins par exemple.
- 10
4. Milieu selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant Z est essentiellement de l'eau.
5. Milieu selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le solvant Z est de l'eau associée à un autre solvant ou à un mélange de solvants miscibles avec l'eau.
- 15
6. Milieu selon la revendication 5 dans lequel l'eau est le constituant principal du solvant Z.
7. Milieu selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel ledit autre solvant est choisi parmi les glycols, les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, les copolymères éthylèneglycol-propylèneglycol, les éthers de glycols, les thioglycols, les thioalcools, les sulfones, les sulfoxydes, les alcools, les urées, les lactames, les pyrrolidones N-alkylées, les pipéridones N-alkylées, les cyclotétraméthylènesulfones, les N-alkylformamides, les N-alkylacétamides, les éther-cétones, les phosphates d'alkyles, les carbonates d'alkylènes, les carbonates de dialkyles et leurs dérivés.
- 20
8. Milieu selon la revendication 7 dans lequel ledit autre solvant est choisi parmi le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le 1,3-dioxan-2-one, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le formamide, l'acétamide, la 2-méthoxy-2-méthyl-3-butanone, la 2-méthoxy-2-méthyl-4-pentanone, la tétrahydropyrimidone, le diméthylthiodipropionate, la bis(2-hydroxyéthyl)sulfone ou le tributylphosphate.
- 25
- 30

9. Milieu selon l'une des revendications précédentes dans lequel la base B ou le mélange de bases B de type carbonate répondant à l'une des formules générales $M(\text{HCO}_3)_x$ ou $M'_y(\text{CO}_3)$ est associé à une base de formule $M''(\text{OH})_w$, dans laquelle M'' est défini de la même façon que M ou M' et w est égal à 1 ou 2.

5

10. Milieu selon l'une des revendications précédentes dans lequel à chaque mole de B sont associées α moles de $\text{R}(\text{SH})_n$, α étant un nombre positif défini de préférence, pour satisfaire à la condition qu'à une fonction basique apportée par B doit être associée au moins un atome d'hydrogène lié à S dans la formule $\text{R}(\text{SH})_n$.

10

11. Procédé de capture du dioxyde de carbone comprenant une étape de mise en contact de l'effluent gazeux à traiter contenant du CO_2 avec le milieu d'extraction tel que défini selon les revendications 1 à 10 de manière à appauvrir ledit effluent gazeux en CO_2 et à enrichir ledit milieu d'extraction en CO_2 et une étape de régénération dudit milieu d'extraction et de génération d'un gaz très riche en CO_2 .

15

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO_2 se fait par stripage au moyen d'un gaz entraînant en phase vapeur le dioxyde de carbone.

20

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO_2 se fait par chauffage.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO_2 se fait par détente.

25

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO_2 se fait par différentes combinaisons choisies parmi le stripage au moyen d'un gaz entraînant en phase vapeur le dioxyde de carbone, la détente et/ou le chauffage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/000810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 895 273 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 June 2007 (2007-06-29) page 14, line 6 - page 15, line 8 page 21, lines 4-8 page 29, lines 13-16	1-15
A	FR 2 909 010 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 May 2008 (2008-05-30) cited in the application claims 1,8-24	1-15
A	FR 2 909 011 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 May 2008 (2008-05-30) cited in the application claims 1,6-20	1-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 2009

Date of mailing of the international search report

05/01/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Focante, Francesca

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/000810

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 900 842 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 16 November 2007 (2007-11-16) page 11, line 22 - page 12, line 1 page 13, line 2 -----	1-3, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/000810

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2895273	A	29-06-2007	WO	2007077323 A1	12-07-2007
FR 2909010	A	30-05-2008	EP	2099551 A2	16-09-2009
			WO	2008068411 A2	12-06-2008
FR 2909011	A	30-05-2008	WO	2008068410 A2	12-06-2008
FR 2900842	A	16-11-2007	US	2007286783 A1	13-12-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/000810

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01D53/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 895 273 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 juin 2007 (2007-06-29) page 14, ligne 6 - page 15, ligne 8 page 21, ligne 4-8 page 29, ligne 13-16	1-15
A	FR 2 909 010 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 mai 2008 (2008-05-30) cité dans la demande revendications 1,8-24	1-15
A	FR 2 909 011 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 mai 2008 (2008-05-30) cité dans la demande revendications 1,6-20	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 décembre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/01/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Focante, Francesca

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/000810

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 900 842 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 16 novembre 2007 (2007-11-16) page 11, ligne 22 - page 12, ligne 1 page 13, ligne 2 -----	1-3, 11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/000810

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2895273	A	29-06-2007	WO	2007077323 A1	12-07-2007
FR 2909010	A	30-05-2008	EP	2099551 A2	16-09-2009
			WO	2008068411 A2	12-06-2008
FR 2909011	A	30-05-2008	WO	2008068410 A2	12-06-2008
FR 2900842	A	16-11-2007	US	2007286783 A1	13-12-2007