

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.11.06.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.08 Bulletin 08/22.

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) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

72 Inventeur(s) : DELFORT BRUNO et CARRETTE
PIERRE LOUIS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

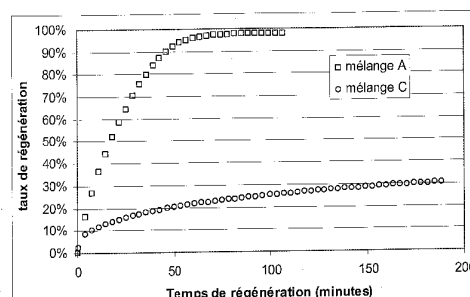
54 MILIEU D'EXTRACTION UTILISÉ DANS UN PROCÉDE DE CAPTURE DE DIOXYDE DE CARBONE CONTENU
DANS UN EFFLUENT GAZEUX.

57 Le milieu d'extraction du CO₂ utilisé dans un procédé
de capture du dioxyde de carbone contenu dans un effluent
gazeux, comprend le produit obtenu par une réaction de
type acido-basique entre deux espèces B et R(ZH)_n, où B
est une base ou un mélange de bases choisies parmi les
amines telles que les amidines ou les guanidines et R(ZH)_n
est un composé ou un mélange de composés comprenant
au moins une fonction alcool ou une fonction thiol (R étant
est un groupe monovalent ou multivalent aliphatique, alicy-
clique, mono ou polyaromatique, ou hétérocyclique, Z un
atome d'oxygène et/ou un atome de soufre et n étant com-
pris entre 1 et 20).

Le procédé de capture 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.



Domaine de l'invention

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

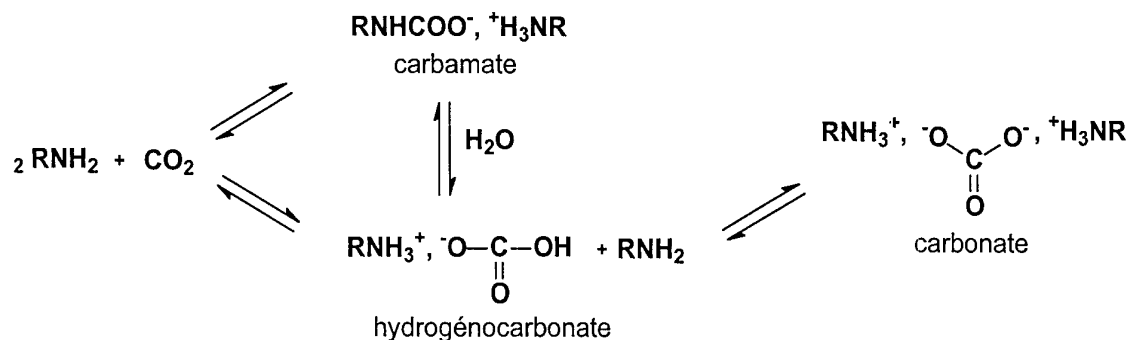
Art antérieur

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.

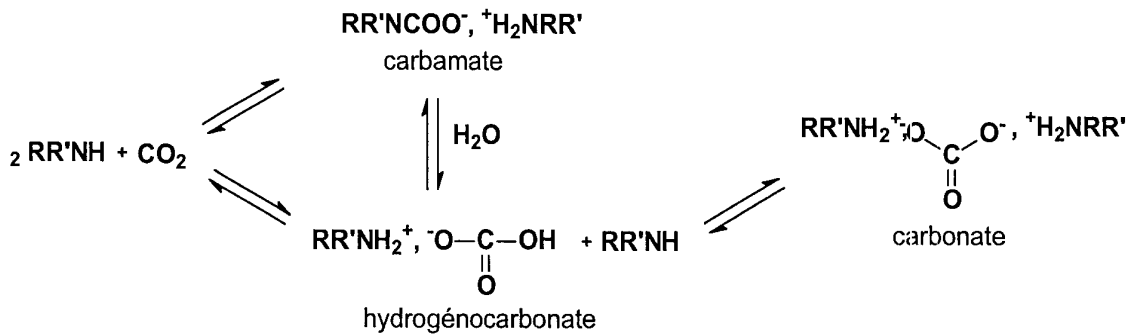
Afin de diminuer les quantités de dioxyde de carbone émises dans l'atmosphère, il est possible de capter le CO₂ contenu dans un effluent gazeux.

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.

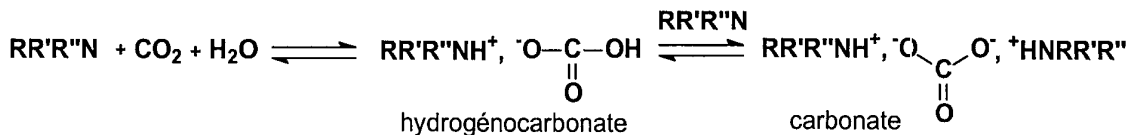
Les solvants couramment utilisés aujourd'hui sont les solutions aqueuses d'alcanolamine primaire, secondaire ou tertiaire. En effet, le CO₂ absorbé réagit avec l'alcanolamine présente en solution selon une réaction exothermique réversible, bien connue de l'homme du métier et conduisant à la formation de carbamates, d'hydrogénocarbonates ou de carbonates. Ces réactions équilibrées peuvent s'écrire selon les schémas suivants :



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



5 et, pour une alcanolamine tertiaire comme par exemple pour la méthyldiéthanolamine :



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 CO₂ dans la solution aqueuse, suivie de la réaction chimique réversible avec les carbonates. Il est connu que l'ajout d'additifs permet d'optimiser l'efficacité du solvant.

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 CO₂.

15 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 stripping".

20 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 la capture du CO₂ dans une fumée représente environ 4GJ par tonne de CO₂ captée. Une telle consommation énergétique représente un coût opératoire considérable pour le procédé de capture du CO₂.

Résumé de l'invention :

- Le milieu d'extraction du CO₂, utilisé dans un procédé de capture du dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux, comprend le produit obtenu par une réaction de type acido-basique entre deux espèces B et R(ZH)_n, où B est une base ou un mélange de bases choisies parmi les amines telles que les amidines ou les guanidines et R(ZH)_n est un composé ou un mélange de composés comprenant au moins une fonction alcool ou une fonction thiol (R étant est un groupe monovalent ou multivalent aliphatique, alicyclique, mono ou polyaromatique, ou hétérocyclique, Z un atome d'oxygène et/ou un atome de soufre et n étant compris entre 1 et 20).
- Le procédé de capture 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 de la figure :

- La Figure 1 représente l'évolution du taux de régénération en fonction du temps et compare le taux de régénération à 40°C sous 20 NI/h d'azote de deux milieux d'extraction chargés en CO₂ (mélange A selon l'invention et mélange C de référence).

Description détaillée de l'invention.

- La présente invention propose d'utiliser un milieu d'extraction du CO₂ différent de l'art antérieur. Ce milieu d'extraction permet de capter du CO₂ contenu dans un effluent gazeux. Une fois chargé en CO₂, ledit milieu peut en outre être régénéré dans des conditions plus aisées que les solutions absorbantes de l'art antérieur.

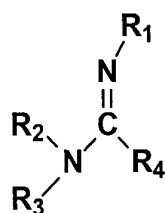
Le procédé de capture du dioxyde de carbone consiste à réaliser les étapes suivantes :

- 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,

- 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.

Le milieu d'extraction comprend le produit obtenu par une réaction de type acido-basique entre deux espèces B et R(ZH)_n, définies de la façon suivante :

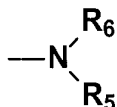
- 5 B est une base ou un mélange de bases choisie(s) parmi les amines telles que les amidines ou les guanidines, de structure générale :



dans laquelle

- 10 - R₁, R₂ et R₃ sont 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 ;
- R₄ est choisi 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 ;
- 15

ou R₄ est constitué par le motif :



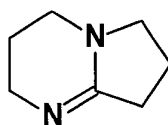
- 20 dans lequel R₅ et R₆ sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou non, ramifié ou non, alicyclique, saturé ou non, substitué ou non, hétérocyclique, saturé ou non, substitué ou non, mono ou polyaromatique substitué ou non. R₅ et R₆ peuvent renfermer par exemple un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes ou des groupes
- 25 nitrile, cétone, amide ou nitro.

Lorsque R4 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, alicyclique, hétérocyclique, mono ou polyaromatique, les bases B appartiennent à la famille des amidines.

R1, R2, R3 et R4 peuvent renfermer par exemple un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes ou des groupes nitrile, cétone, amide ou nitro.

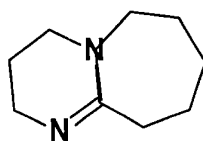
De plus, R1, R2, R3 et R4 peuvent être reliés entre eux pour former des cycles ou des hétérocycles.

Parmi les amidines, on pourra citer par exemple, sans être exhaustif, l'imidazoline, la 2-méthyl-2-imidazoline, la 1,4,5,6-tétrahydropyrimidine, la N-méthyltétrahydropyrimidine, le 6-(dibutylamino)-1,8-diazabicyclo(5.4.0)undéc-7-ène, le 4-azabenzimidazole, l'anabasine, la N'-tertbutyl-N,N-diméthylformamidine, le 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-ène de formule :



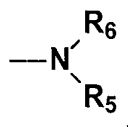
15

et le 1,8-diazabicyclo (5.4.0)undéc-7-ène de formule :



20

Lorsque R4 représente un motif

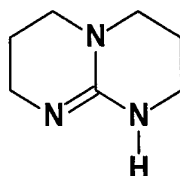


les bases B appartiennent à la famille des guanidines.

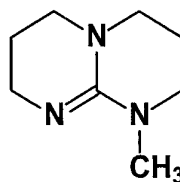
R1, R2, R3, R5 et R6 peuvent être reliés entre eux pour former des cycles ou des hétérocycles.

De plus, R1, R2, R3, R5 et R6 peuvent renfermer par exemple un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes ou des groupes nitrile, cétone, amide ou nitro.

Parmi les guanidines on pourra citer par exemple, sans être exhaustif, la guanidine, la tétraméthylguanidine, la pentaméthylguanidine, la butyltétraméthylguanidine, la tertibutyltétraméthylguanidine, la phénylguanidine, le 1,5,7-triazabicyclo (4.4.0)déc-5-ène de formule :



et le 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène de formule :



R(ZH)_n est un composé ou un mélange de composés ayant une structure dans laquelle :

- 15 - R est choisi parmi un groupe monovalent ou multivalent 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. R peut renfermer par exemple un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes ou des fonctions alcools, thiols, éthers, thioéthers,
- 20 nitriles, cétones, sulfones, sulfoxydes, amides, amines ou nitrées.
- Z est un atome d'oxygène et/ou un atome de soufre, lié d'une part au radical R et d'autre part à un atome d'hydrogène.
- n est compris entre 1 et 20, préférentiellement compris entre 1 et 6.

Concernant la définition de R, on entend par monovalent et multivalent le fait que le groupe soit substitué par au moins un ou plusieurs (de 1 à n) motifs –ZH tels qu'ils sont définis précédemment et à la condition de respecter les règles de la chimie organique.

Cette structure générale indique donc que R(ZH)_n possède au moins une fonction alcool ou une fonction thiol. Lorsque n est supérieur à 1, R(ZH)_n peut posséder à la fois une ou plusieurs fonctions alcools avec une ou plusieurs fonctions thiols.

Lorsque Z est exclusivement un atome d'oxygène, R(ZH)_n est choisi par exemple, sans être exhaustif, parmi les monoalcools tels le méthanol, l'éthanol, les propanols, les butanols, les pentanols, les hexanols, les octanols, les décanols, les dodécanols, les alcools gras, les polyols tels les éthylèneglycols, les propylèneglycols, les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, des copolymères éthylèneglycol-propylèneglycol, des monoéthers de glycols, le glycérol, les polyols en C₄, C₅ et C₆ dérivés par exemple des sucres, l'alcool tétrahydrofurfurylique, le phénol, l'alcool benzylique, le diglycérol, le 2,2'-thiodiéthanol, le tétrahydrothiopyran-3-ol, le 2-(méthylsulfonyl)éthanol, le 3-méthylthio-1,2-propanediol, le 3-éthylthio-1,2-propanediol, le 1,4-dithiane-2,5-diol, le 3,3'-thiodipropanol et le 3,6-dithia-1,8-octanediol.

Lorsque Z est exclusivement un atome de soufre, R(ZH)_n est choisi par exemple, sans être exhaustif, parmi les thiols tels le décanethiol, le dodécanethiol, l'hexadécanethiol, l'octadécanethiol, l'éthylènedithiol, le 2-méthyltétrahydrofuran-3-thiol, le pyrimidine-2-thiol, le 1H-1,2,4-triazole-3-thiol, le 4-méthyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, le 2-mercaptoéthyléther, le phénylmercaptan, le benzylmercaptan, le 4-méthoxybenzylmercaptan, le 2-mercaptobenzothiazole, la mercaptothiazoline, le tert-dodécylmercaptan, le tert-nonylmercaptan, le 2,2'-(éthylènedioxy)diéthanethiol, le 2-éthylhexanethiol et le 2-furanméthanethiol.

Lorsque n est supérieur à 1 et que Z est un atome de soufre et un atome d'oxygène, R(ZH)_n est choisi par exemple, sans être exhaustif, parmi le 1-thioglycérol, le 2-mercaptoéthanol, le 1-mercapto-2-propanol, le 2-mercapto-3-butanol, le 2,3-dimercapto-1-propanol et le 1,4-dithioérythritol.

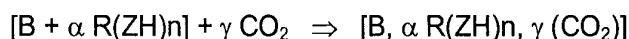
Selon une variante de l'invention, la base B et l'espèce R(ZH)_n peuvent être reliées par au moins une liaison chimique de manière à ne constituer qu'une seule molécule. Il peut s'agir par exemple de 1,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinethiol, de 3-(2-hydroxyéthyl)-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine, de 7-(2-hydroxyéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, de 7-(4-hydroxybutyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, de 7-(2-

mercaptoéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, de 7-(2-hydroxyéthoxyéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, de (2-hydroxyéthyl)tétraméthylguanidine, de (2-mercaptoéthyl)tétraméthylguanidine, de (4-hydroxybutyl)tétraméthylguanidine ou de (2-hydroxyéthoxyéthyl)tétraméthylguanidine.

5

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

10



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

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 Z dans la formule $R(ZH)_n$. Dans le cas d'une monobase B associée à un monoalcool ou à un monothiol RZH , α est de préférence supérieur ou égal à 1.

15

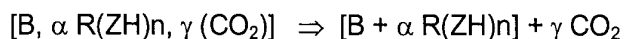
De la sorte, le gaz contenant du CO_2 à traiter après contact avec le milieu d'extraction sera appauvri en CO_2 .

20

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

25

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 $[B + \alpha R(ZH)_n]$ et CO_2 . Cette opération permettra de générer un gaz très riche en CO_2 et de régénérer le milieu d'extraction.

30

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 à la capture 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(ZH)_n.

On a remarqué que la seule utilisation de R(ZH)_n ne permettait pas de capter autant de CO₂ présent dans un gaz que le mélange [B + α R(ZH)_n].

C'est l'association de B et de R(ZH)_n 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.

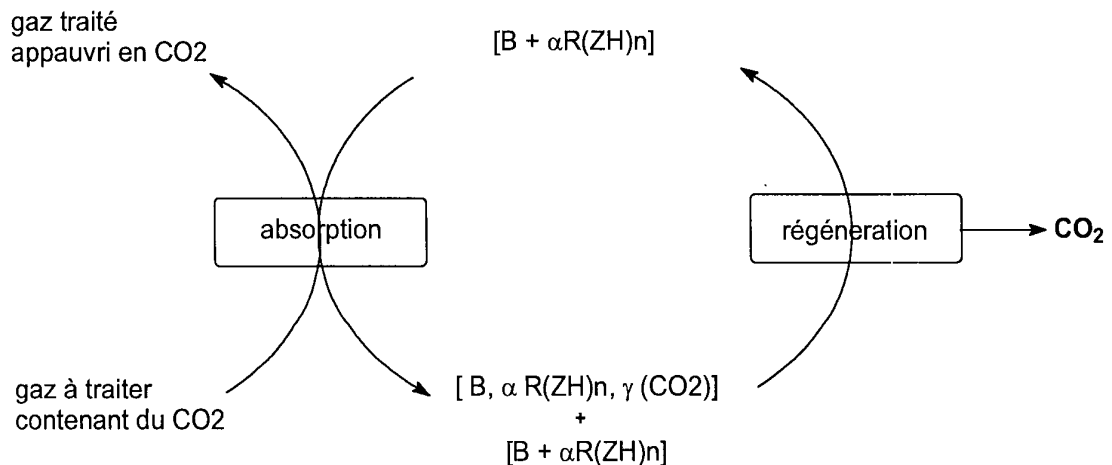
Selon une variante de l'invention, le milieu d'extraction comprend un mélange de bases B en association avec un mélange de composés R(ZH)_n.

Le milieu d'extraction peut comprendre en outre un ou plusieurs solvants, définis comme ayant la propriété de dissoudre une ou plusieurs espèces présentes dans le milieu d'extraction avant et/ou après capture du CO₂.

Les solvants pourront être choisis par exemple parmi les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non, ramifiés ou non, alicycliques, saturés ou non, substitués ou non, mono ou polyaromatiques substitués ou non, hétérocycliques saturés ou non, ramifiés ou non, 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 thiols, 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.

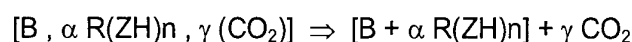
A titre d'exemple et de façon non limitative, on pourra citer sans être exhaustif les hexanes, les décane, les dodécane, le cyclohexane, la décaline, la tétraline, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, le dodécylbenzène, les nitrobenzènes, les chlorobenzènes, les fluorobenzènes, les perfluoroalcanes tels les perfluorohexanes, les perfluorodécane, les perfluorododécane, le perfluorohexadécane, le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le 1,3-dioxan-2-one, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diisobutyle, le carbonate de diphenyle, le carbonate de glycérol, la diméthylpropylèneurée, le N-méthylcaprolactame, 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, le 3-mercapto-1,2-propanediol et le 2,3-dimercapto-1-propanol ou le tributylphosphate.

Le système permettant la capture 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 :



Le procédé de capture du CO₂ selon l'invention comprend une étape de mise en contact de l'effluent gazeux à traiter avec le milieu d'extraction tel que décrit précédemment et une étape de régénération dudit milieu d'extraction et de génération d'un gaz très riche en CO₂.

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



peut s'effectuer :

1. 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 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.
2. soit par chauffage
3. soit par détente
4. soit par différentes associations des 3 modes de régénération cités.

Les exemples présentés ci-après illustrent l'intérêt technique de la présente invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 (selon l'invention) :

Le milieu d'extraction est constitué du mélange A, obtenu en mélangeant 10,01 g (81 mmol) de 1,5-diazabicyclo (4.3.0) non-5-ène (DBN) avec 16,65 g (82 mmol) de dodécane-thiol. Un mélange gazeux CO₂/N₂ contenant 10% volume de CO₂ est mis en contact avec le mélange A à pression atmosphérique et à un débit de 20 NI/h dans une colonne à bulles en verre double enveloppe thermostatée à 40°C. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Lorsque la capture est terminée, le nombre de moles de CO₂ captées divisé par le nombre de moles de DBN, est égal à 0,38.

La régénération du milieu d'extraction est alors réalisée par stripage sous un courant d'azote à 20 NI/h à 40°C dans le même équipement à pression atmosphérique. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

L'expérience montre que, dans ces conditions de régénération (40°C), le taux de régénération, défini par le rapport de la quantité de CO₂ libérée par régénération divisée par la quantité de CO₂ captée, du mélange A est de 90 % après 45 minutes et de 100 % après 60 minutes.

Exemple 2 (selon l'invention):

Le milieu d'extraction est constitué du mélange B, obtenu en mélangeant 30,5 g (200 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0)undéc-7-ène (DBU) avec 21,6 g (211 mmol) d'hexanol. Un mélange gazeux CO_2/N_2 contenant 10% volume de CO_2 est mis en contact
5 avec le mélange B à pression atmosphérique et à un débit de 30 NI/h dans une colonne à bulles en verre à 22°C. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Lorsque la capture est terminée, le nombre de moles de CO_2 captées divisé par le nombre de moles de DBU, est égal à 0,52.

La régénération du milieu d'extraction est alors réalisée par stripage sous un
10 courant d'azote à 20 NI/h à 22°C dans le même équipement à pression atmosphérique. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

L'expérience montre que, dans ces conditions de régénération (22°C), le taux de régénération, défini par le rapport de la quantité de CO_2 libérée par régénération divisée par la quantité de CO_2 captée, du mélange B atteint 100 %.

15 Exemple 3 (comparatif) :

Cet exemple présente l'absorption et la régénération d'une solution aqueuse d'éthanolamine (MEA) à 30% poids pour comparaison avec un milieu d'extraction selon l'invention. Il s'agit d'un solvant de référence pour la capture du CO_2 dans les fumées.

Le milieu d'extraction est constitué du mélange C, obtenu en mélangeant 4,92 g
20 (81 mmol) d'éthanolamine et 11,48 g d'eau. Le nombre de moles de MEA introduit est le même que le nombre de moles de DBU utilisé dans l'exemple 1. Un mélange gazeux CO_2/N_2 contenant 10% volume de CO_2 est mis en contact avec le mélange C à pression atmosphérique et à un débit de 20 NI/h dans une colonne à bulles en verre double enveloppe thermostatée à 40°C. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans
25 l'exemple 1. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Lorsque la capture est terminée, le nombre de moles de CO_2 captées divisé par le nombre de moles de MEA, est égal à 0,48.

La régénération du milieu d'extraction est alors réalisée par stripage sous un
courant d'azote à 20 NI/h à 40°C dans le même équipement à pression atmosphérique
30 comme pour l'exemple 1. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

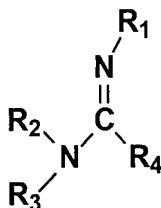
L'expérience montre que, dans ces conditions de régénération (40°C), le taux de régénération, défini par le rapport de la quantité de CO₂ libérée par régénération divisée par la quantité de CO₂ captée, du mélange C est de 19 % après 45 minutes, de 21 % après 60 minutes et de 30 % après 180 minutes.

- 5 Ces résultats montrent que la régénération du mélange C selon l'art antérieur est beaucoup plus difficile que celle du mélange A selon l'invention dans les mêmes conditions comme illustré par la figure 1.

REVENDEICATIONS

1. Milieu d'extraction du dioxyde de carbone contenu dans un effluent gazeux caractérisé en ce qu'il comprend le produit d'une réaction acido-basique entre

- une espèce B, qui est une base ou un mélange de bases de structure générale :

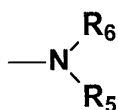


5

dans laquelle

- R1, R2 et R3 sont 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 ;
- R4 est choisi 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 ;
- ou R4 est constitué par le motif :

15



dans lequel R5 et R6 sont 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 ;

20

- et une espèce R(ZH)_n qui est un composé ou un mélange de composés où R est choisi parmi un groupe monovalent ou multivalent aliphatique, saturé ou non, ramifié ou non, alicyclique, saturé ou non, hétérocyclique, saturé ou non, substitué ou non, mono ou polyaromatique substitué ou non et où Z est un

atome d'oxygène et/ou un atome de soufre et n est compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 1 et 6.

2. Milieu d'extraction du dioxyde de carbone selon la revendication 1 caractérisé en ce que R1, R2, R3, R4, R5 et R6 renferment un ou plusieurs halogènes, un ou
5 plusieurs hétéroatomes ou des groupes nitrile, cétone, amide ou nitro.
3. Milieu d'extraction du dioxyde de carbone selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que R1, R2, R3 et R4 sont reliés entre eux pour former des cycles ou des hétérocycles.
4. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la base
10 B appartient à la famille des amidines.
5. Milieu d'extraction selon la revendication 4 caractérisé en ce que la base B est choisie parmi l'imidazoline, la 2-méthyl-2-imidazoline, la 1,4,5,6-tétrahydro-pyrimidine, la N-méthyltétrahydropyrimidine, le 6-(dibutylamino)-1,8-diazabicyclo-(5.4.0)undéc-7-ène, le 4-azabenzimidazole, l'anabasine, la N'-tertbutyl-N,N-diméthylformamidine, le 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-ène et le 1,8-diazabicyclo
15 (5.4.0)undéc-7-ène
6. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la base B appartient à la famille des guanidines.
7. Milieu d'extraction selon la revendication 6 caractérisé en ce que la base B est
20 choisie parmi la guanidine, la tétraméthylguanidine, la pentaméthylguanidine, la butyltétraméthylguanidine, la tertibutyltétraméthylguanidine, la phénylguanidine, le 1,5,7-triazabicyclo (4.4.0)déc-5-ène et le 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène
8. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le
25 groupement R renferme un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs hétéroatomes ou des fonctions alcools, thiols, éthers, thioéthers, nitriles, cétones, sulfones, sulfoxydes, amides, amines ou nitrées.
9. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que R(ZH)_n est choisi parmi les monoalcools tels le méthanol, l'éthanol, les propanols,

les butanols, les pentanols, les hexanols, les octanols, les décanols, les dodécanols, les alcools gras, les polyols tels les éthylèneglycols, les propylèneglycols, les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, des copolymères éthylèneglycol-propylèneglycol, des monoéthers de glycols, le glycérol, les polyols en C₄, C₅ et C₆ dérivés par exemple des sucres, l'alcool tétrahydrofurfurylique, le phénol, l'alcool benzylique, le diglycérol, le 2,2'-thiodiéthanol, le tétrahydrothiopyran-3-ol, le 2-(méthylsulfonyl)éthanol, le 3-méthylthio-1,2-propanediol, le 3-éthylthio-1,2-propanediol, le 1,4-dithiane-2,5-diol, le 3,3'-thiodipropanol et le 3,6-dithia-1,8-octanediol.

10. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que R(ZH)_n est choisi parmi les thiols tels le décanethiol, le dodécanethiol, l'hexadécanethiol, l'octadécanethiol, l'éthylènedithiol, le 2-méthyltétrahydrofuran-3-thiol, le pyrimidine-2-thiol, le 1H-1,2,4-triazole-3-thiol, le 4-méthyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, le 2-mercaptoéthyléther, le phénylmercaptan, le benzylmercaptan, le 4-méthoxybenzylmercaptan, le 2-mercaptobenzothiazole, la mercaptothiazoline, le tert-dodécylmercaptan, le tert-nonylmercaptan, le 2,2'-(éthylènedioxy)diéthanethiol, le 2-éthylhexanethiol et le 2-furanméthanthiol.

11. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que R(ZH)_n est choisi parmi le 1-thioglycérol, le 2-mercaptoéthanol, le 1-mercapto-2-propanol, le 2-mercapto-3-butanol, le 2,3-dimercapto-1-propanol et le 1,4-dithioérythritol.

12. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'à chaque mole de B sont associées α moles de R(ZH)_n, α étant un nombre positif défini de préférence pour qu'à une fonction basique apportée par B soit associée au moins un atome d'hydrogène lié à Z dans la formule R(ZH)_n.

13. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la base B et l'espèce R(ZH)_n sont reliées par au moins une liaison chimique de manière à ne constituer qu'une seule molécule.

14. Milieu d'extraction selon la revendication 13 caractérisé en ce que ladite molécule est choisie parmi le 1,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinethiol, la 3-(2-hydroxyéthyl)-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine, le 7-(2-hydroxyéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-

ène, le 7-(4-hydroxybutyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, le 7-(2-mercaptoéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, le 7-(2-hydroxyéthoxyéthyl)-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)déc-5-ène, la (2-hydroxyéthyl)tétraméthylguanidine, la (2-mercaptoéthyl)tétraméthylguanidine, de (4-hydroxybutyl)tétraméthylguanidine et la
5 (2-hydroxyéthoxyéthyl)tétraméthylguanidine.

15. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il comprend un solvant ou une composition de solvants.

16. Milieu d'extraction selon la revendication 15 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non, ramifiés ou non,
10 alicycliques, saturés ou non, substitués ou non, mono ou polyaromatiques substitués ou non, hétérocycliques saturés ou non, ramifiés ou non, 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 thiols, 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,
15 les carbonates d'alkylènes, les carbonates de dialkyles et leurs dérivés.

17. Milieu d'extraction selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hexanes, les décane, les dodécane, le cyclohexane, la
20 décaline, la tétraline, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, le dodécylbenzène, les nitrobenzènes, les chlorobenzènes, les fluorobenzènes, les perfluoroalcanes tels les perfluorohexanes, les perfluorodécane, les perfluorododécane, le perfluorohexadécane, le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le sulfolane, le N-méthylpyrrolidone, le 1,3-dioxan-2-one, le carbonate de propylène, le carbonate
25 d'éthylène, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diisobutyle, le carbonate de diphenyle, le carbonate de glycérol, la diméthylpropylèneurée, le N-méthylcaprolactame, 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-
30 hydroxyéthyl)sulfone, le 3-mercapto-1,2-propanediol, le 2,3-dimercapto-1-propanol et le tributylphosphate.

18. Procédé de capture du dioxyde de carbone comprenant une étape de mise en contact de l'effluent gazeux à traiter contenant du CO₂ avec le milieu d'extraction tel que défini selon les revendications 1 à 17 de manière à appauvrir ledit effluent gazeux en CO₂ et à enrichir ledit milieu d'extraction en CO₂ et une étape de régénération dudit milieu d'extraction et de génération d'un gaz très riche en CO₂.
19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est en excès par rapport audit milieu d'extraction.
20. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est en défaut par rapport audit milieu d'extraction.
21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO₂ se fait par stripage au moyen d'un gaz entraînant en phase vapeur le dioxyde de carbone.
22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO₂ se fait par chauffage.
23. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO₂ se fait par détente.
24. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20 caractérisé en ce que la régénération du milieu d'extraction enrichi en CO₂ 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 le chauffage.

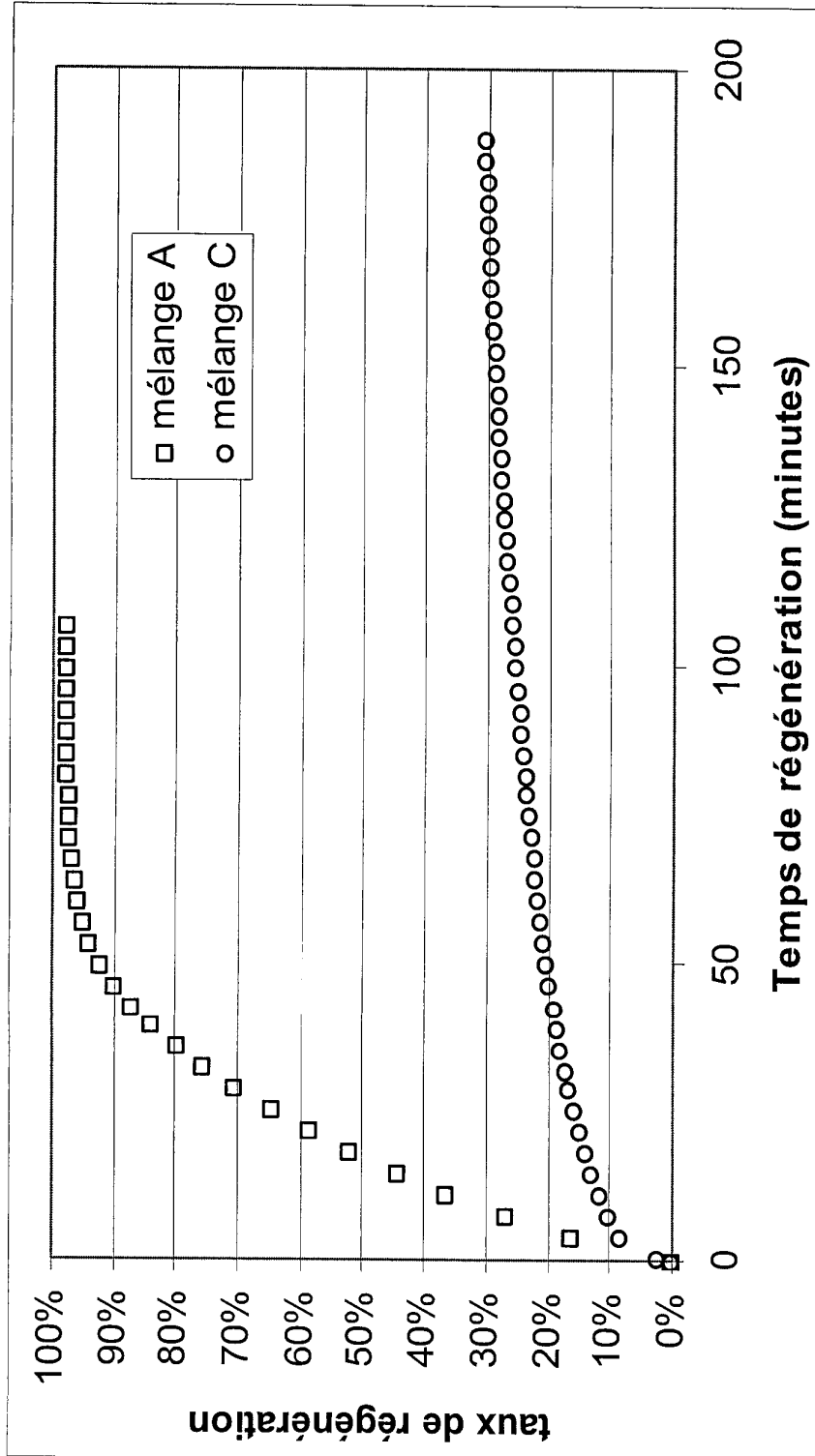


FIGURE 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 686888
FR 0610495

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		
A	US 6 036 931 A (YOSHIDA KUNIHICO [JP] ET AL) 14 mars 2000 (2000-03-14) * colonne 3, ligne 1 - colonne 6, ligne 67 * * colonne 12, ligne 30 - ligne 39; revendications 1,2 * -----	1-24	B01J20/22 B01D53/14 B01D53/62
A	WO 2006/029788 A (BASF AG [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE]; KNOESCHE CARSTEN [DE]; PALLASCH H) 23 mars 2006 (2006-03-23) * revendications 1-12 * -----	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juin 2007		Bork, Ana-Maria	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0610495 FA 686888

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 **21-06-2007**

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 6036931 A	14-03-2000	AUCUN	
WO 2006029788 A	23-03-2006	DE 102004044592 A1	30-03-2006
		EP 1789160 A1	30-05-2007