



Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/21967>

To cite this version:

Université de Pau et des Pays de l'Adour / Institut National Polytechnique de Toulouse / Centre National de la Recherche Scientifique *Media réactif comprenant un support poreux imprégné d'un composé organique capable de former des clathrates de gaz, et son utilisation pour la séparation et le stockage de CO₂. (2013) WO2014108568 (A1).*

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/108568 A1

(43) Date de la publication internationale
17 juillet 2014 (17.07.2014)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 20/22 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/050626

(22) Date de dépôt international :

14 janvier 2014 (14.01.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

13 50300 14 janvier 2013 (14.01.2013) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR [FR/FR]; Avenue de l'Université, F-64000 Pau (FR). INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE [FR/FR]; 6, Allée Emile Monso, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : TORRE, Jean-Philippe, Stéphane; 35 allée du Laudon, F-40700 Sainte Colombe (FR). PLANTIER, Frédéric, Cédric; 22 avenue Beaumont, F-64000 Pau (FR). HEMATI, Mehdi; 6 Avenue de Pinsaguel, F-31860 Pins-Justaret (FR). DICHARRY, Christophe; 6,

rue Auguste Rodin, F-64140 Lons (FR). MAFFRE, Harold; 55 chemin de Nicol, Résidence Trémière, Bat. A, apt. 303, F-31200 Toulouse (FR). PERE, Eve; 63 ter rue Eugène Daure, F-64110 Gelos (FR).

(74) Mandataires : DOMENEGO, Bertrand et al.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : REACTIVE MEDIUM COMPRISING A POROUS SUBSTRATE IMPREGNATED WITH AN ORGANIC COMPOUND CAPABLE OF FORMING GAS CLATHRATES, AND USE THEREOF FOR SEPARATING AND STORING CO₂

(54) Titre : MÉDIA RÉACTIF COMPRENANT UN SUPPORT POREUX IMPRÉGNÉ D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE CAPABLE DE FORMER DES CLATHRATES DE GAZ, ET SON UTILISATION POUR LA SÉPARATION ET LE STOCKAGE DE CO₂

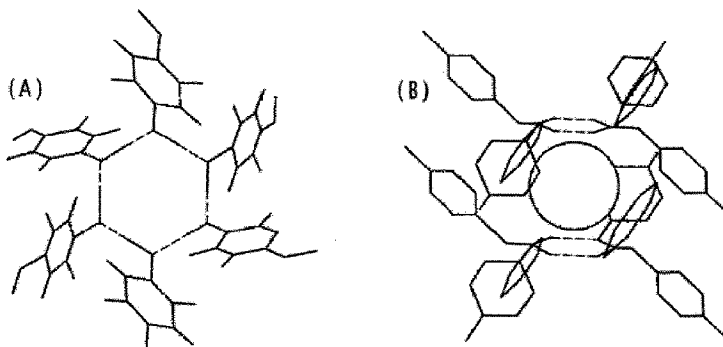


FIG.1

(57) Abstract : The invention relates to a reactive medium comprising a porous substrate on which is deposited, in solid form, an organic compound capable of forming gas clathrates. The invention also relates to a process for separating CO₂, present in a gas mixture, in which the CO₂ is captured by enclathration by means of said reactive medium. The invention also relates to reactors for implementing said process.

(57) Abrégé : L'invention concerne un média réactif comprenant un support poreux sur lequel est déposé, sous forme solide, un composé organique capable de former des clathrates de gaz. L'invention concerne également un procédé de séparation du CO₂, présent dans un mélange de gaz, dans lequel une capture du CO₂ est réalisée par enclathration au moyen dudit média réactif. L'invention porte aussi sur des réacteurs permettant la mise en oeuvre dudit procédé.



WO 2014/108568 A1

WO 2014/108568 A1 

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Media réactif comprenant un support poreux imprégné d'un composé organique capable de former des clathrates de gaz, et son utilisation pour la séparation et le stockage de CO₂

5 La présente invention concerne un média réactif comprenant un support poreux imprégné d'un composé organique capable de former des clathrates de gaz, les procédés de préparation d'un tel média, ainsi que ses utilisations, notamment dans des procédés industriels de séparation de gaz.

10 Le gaz naturel est actuellement la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde, après le pétrole et le charbon. Dans la chaîne de traitement du gaz naturel, il est nécessaire de séparer les polluants qui y sont présents pour des raisons économiques ou techniques. Parmi ces polluants, c'est le CO₂ qui est rencontré le plus fréquemment et qui est généralement le plus concentré dans le flux de gaz à traiter. Il existe à l'heure
15 actuelle de nombreux procédés de séparation du CO₂ dans le gaz naturel tels que l'absorption par des solvants chimiques, physiques ou hybrides, l'adsorption sur des particules solides (adsorbants), l'utilisation de membranes et les procédés cryogéniques, comme décrit notamment par Rufford et al., Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 94-95, 123-154. Ces différentes techniques présentent néanmoins l'inconvénient de générer des coûts élevés.

20 Afin de réduire ces coûts, des procédés alternatifs de séparation du CO₂ sont à l'étude, comme par exemple l'utilisation des clathrates de gaz. Un clathrate de gaz est un complexe d'inclusion constitué de plusieurs molécules dites « molécules-hôtes » formant une cage moléculaire autour d'une molécule de gaz. Dans de telles structures, les molécules-hôtes forment ainsi une structure ouverte avec des cavités ou des canaux dans
25 lesquels des atomes ou des molécules de gaz ayant une taille appropriée sont physiquement piégés, encapsulés. Les molécules emprisonnées dans ces cages sont nommées « molécules-invitées ». Le réseau moléculaire formant les cages étant stabilisé par liaisons faibles de type liaison hydrogène, les structures ainsi formées sont également désignées par l'acronyme HOFs (« *hydrogen-bonded organic frameworks* »).

30 Les molécules susceptibles de conduire, en présence d'une molécule-invitée de taille adaptée, à des clathrates (ou HOFs) doivent avoir des caractéristiques particulières leur permettant de s'associer entre elles en formant des cavités.

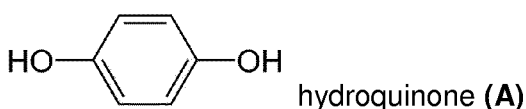
35 Ces molécules-hôtes constituant de clathrates doivent en premier lieu pouvoir former entre elles des liaisons faibles de type « liaison hydrogène ». On peut citer à titre d'exemple, l'eau, qui peut former sous certaines conditions, des clathrates communément

appelées « hydrates », un des plus connus étant celui formé avec le méthane (hydrate de méthane). Des molécules-hôtes organiques constitutives de clathrates sont également connues de l'homme du métier, et ont fait l'objet de nombreux travaux et publications scientifiques.

5

A ce titre et de façon non exhaustive, on peut citer :

1. l'hydroquinone et ses dérivés



10

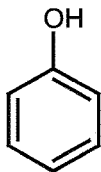
La substitution de l'hydrogène en para du phénol par un groupement OH conduit à l'hydroquinone (**A**) (famille des quinones), composé modèle bien connu pour former des clathrates (Mak et al, Hydroquinone, Encyclopedia of supramolecular chemistry, Vol.1, Editeurs J. L. Atwood et J. W. Steed, 2004, CRC Press, Talor & Francis, pages 679-686)

15

Parmi les dérivés de l'hydroquinone, on peut notamment citer les molécules d'hydroquinone dans lesquelles l'un ou les deux groupes hydroxyles -OH sont substitués par un groupe thiol -SH.

2. le phénol (**B**) et ses dérivés

On peut notamment citer :



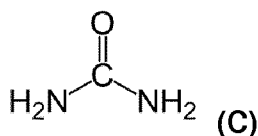
20

le phénol (**B**) :

25

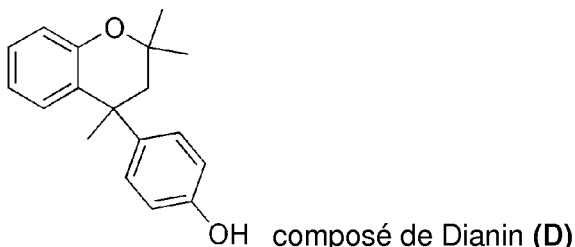
A titre de dérivé du phénol, on peut citer en particulier les phénols mono substitués tels que le p-crésol, le p-bromophénol, l'éthyl phénol, le t-butyl phénol, le phényl phénol, le p-fluorophénol, le m-fluorophénol et le o-fluorophénol (MacNicol et al Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 ; J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London).

3. l'urée (**C**)



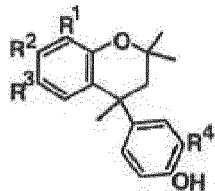
Cf Harris et al., Urea inclusion compounds, Encyclopedia of supramolecular chemistry, Vol.2, Editeurs J. L. Atwood et J. W. Steed, 2004, CRC Press, Talor & Francis, pages 1538-1549

- 5 4. le composé de Dianin (4-p-hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman) (**D**)



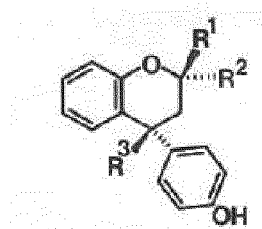
- 10 Cf MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London.

5. les dérivés du composé de Dianin (**D**) où les positions R1, R2, R3 et R4 peuvent être substitués, par exemple, par un groupement méthyle (Me = -CH3)



- 15 où $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = Me$ par exemple (MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc., London).

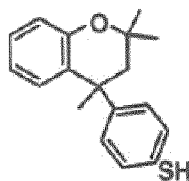
- 20 6. les dérivés de (**D**) obtenus par substitution des carbones (C2) et (C4)



où $R^2 = H$; $R^1 = R^3 = Me$ par exemple (MacNicol. Et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related

systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc., London).

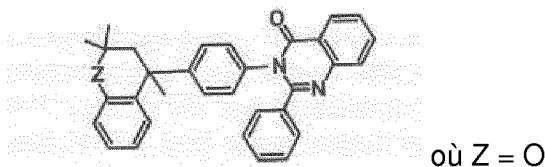
5 7. les dérivés de (D) obtenus en changeant la nature du groupement responsable de la liaison hydrogène



par exemple en remplaçant le OH par SH :

10 (MacNicol. Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc., London).

8. la quinazolinone (E)

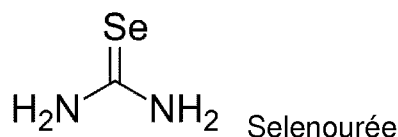
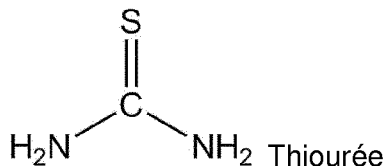


2-phenyl-3-p-(2,2,4-trimethylchroman-4-yl)phenylquinazolin-4(3H)-one

15 Cf MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London).

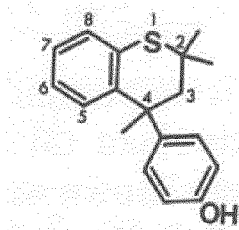
20 9. les composés dérivés des molécules ci-dessus dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre ou du selenium :

• Ex 1: Dérivés de (C)



25 Cf Takemoto et al., Inclusion compounds of urea, thiourea and selenourea, pages 48-67 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London.

- Ex. 2 : Dérivés de **(D)** : 4-p-hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylthiachroman et 4-p-hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylselenachroman

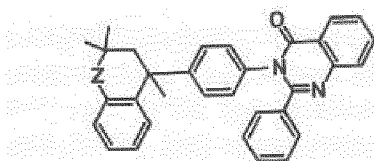


5 4-p-hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylthiachroman

Cf MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London.

10

- Ex. 3 : Dérivés de **(E)** en remplaçant l'oxygène par un soufre



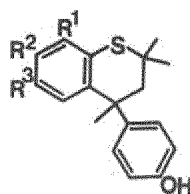
où Z = S

Cf MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. , London.

15

10. les composés dérivés des molécules ci-dessus combinant plusieurs modifications déjà décrites ci-dessus : Par exemple, une modification de **(D)** à la fois de son hétéroatome (remplacement de l'oxygène par du soufre) et des substituants du cycle (remplacement d'un hydrogène par un méthyle)

20



où $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = Me$

Cf MacNicol et al., Structure and design of inclusion compounds: the clathrate of hydroquinone, phenol, Dianin's compound and related systems, pages 1-45 dans J.L.

Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol., Inclusion compounds, Vol. 2, 1984, Academic Press Inc. London.

5 Il est noté que les hydrates de gaz, au sein desquels les molécules-hôtes sont des molécules d'eau, ont déjà été étudiés pour la capture du CO₂. Toutefois, l'utilisation des hydrates de gaz ne permet pas d'obtenir une sélectivité élevée en faveur du CO₂, par exemple dans le cas lorsque le CO₂ est séparé de certains mélanges de gaz, par exemple un mélange de CO₂ et de CH₄. En effet, du fait de la proximité des courbes d'équilibre thermodynamique des hydrates de CO₂ et de CH₄, l'hydrate qui se forme lorsque l'eau est
10 mise en contact avec un mélange CO₂/CH₄ emprisonne une quantité non négligeable de CH₄, ce qui rend l'application de ce procédé de séparation du CO₂ non envisageable à l'échelle industrielle, comme le décrivent van Denderen et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 5802-5807 et Ricaurte et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 899-910.

15 En revanche, les clathrates organiques, au sein desquels les molécules-hôtes sont des molécules organiques, sont sélectifs à certains gaz, tels que le CO₂, comme le montrent Lee et Yoon, The Journal of Physical Chemistry, C 2011, 115, 22647-22651, et Lee et al., ChemPhysChem 2011, 12, 1-4, dans le cas d'un clathrate organique d'hydroquinone. Toutefois, l'hydroquinone mise en œuvre dans ces études est de
20 l'hydroquinone solide commerciale broyée et ce type de conditionnement de solide s'avère non utilisable dans un procédé industriel de traitement de gaz. En effet, il présente plusieurs inconvénients, notamment parce qu'il s'agit de poudre de cristaux, la surface d'échange gaz/solide est relativement faible, il peut y avoir un colmatage des contacteurs et son utilisation conduit à la formation de fines particules. Par ailleurs, la formation de
25 clathrates organiques de gaz nécessite des conditions de pression et de température particulières, qui peuvent varier selon le milieu dans lequel ils se forment.

Il existe donc un besoin de disposer d'un système au sein duquel des clathrates organiques de gaz ont la possibilité de se former, qui soit utilisable dans un procédé industriel et présentant une efficacité de capture des gaz d'intérêt satisfaisante,
30 notamment grâce à une surface d'échange gaz/solide importante.

De façon surprenante, les inventeurs ont identifié qu'il était possible de former des clathrates organiques de gaz au sein d'un support poreux sur lequel est déposé un composé organique capable de former des clathrates. Par ailleurs, de façon inattendue, les inventeurs ont constaté que l'efficacité de capture de gaz, notamment du CO₂,
35 obtenue avec un tel support était satisfaisante.

Dans la suite du texte et de manière générale, on entend par « composé(s) organique(s) » au sens de la présente invention, un(des) composé(s) organique(s) connu(s) de l'état de la technique, notamment de la littérature, comme apte(s) à faire office de molécule(s)-hôte(s) constitutive de clathrate, c'est-à-dire capable(s) de s'assembler pour former des clathrates de gaz. Ces composés organiques peuvent être notamment ceux précités ci-dessus.

De même, on désigne par le terme « clathrate » un complexe d'inclusion constitué d'une ou de plusieurs molécules-hôtes formant une cage moléculaire (Figure 1 A). Le terme « clathrate de gaz » désigne alors l'ensemble formé par une cage moléculaire et une molécule de gaz située au sein de la cage (Figure 1 B). La réaction de capture d'une molécule de gaz par un clathrate est qualifiée d'« enclathration », tandis que la réaction de libération d'une molécule de gaz par un clathrate de gaz est qualifiée de « déclathration ».

Egalement, on désigne par le terme « média réactif » un milieu ou un système capable de réagir via une réaction chimique et/ou un processus physique et/ou physico-chimique lorsqu'il est mis en présence de composés chimiques appropriés.

On entend par le terme « support poreux » un matériau solide comprenant des pores et sur lequel peut être déposé un composé donné. Selon l'invention, un composé organique capable de former des clathrates de gaz est déposé sur le support poreux. Ce composé organique confère au média de l'invention son caractère réactif, au moins en partie, de par sa capacité à former des clathrates de gaz.

La présente invention propose donc un média réactif comprenant un support poreux sur lequel est déposé, en surface et/ou au sein des pores du support, un composé organique sous forme solide, faisant office de molécule-hôte constitutive de clathrate. Dans ledit média, le pourcentage massique dudit composé organique déposé est de 5% à 60% en poids par rapport au poids total dudit média réactif.

Ledit composé organique peut notamment être choisi parmi l'hydroquinone et les molécules d'hydroquinone dans lesquelles l'un ou les deux groupes -OH sont substitués par -SH ; le phénol, p-crésol, le p-bromophénol, l'éthyl phénol, le t-butyl phénol, le phényl phénol, le p-fluorophénol, le m-fluorophénol et le o-fluorophénol ; le composé de Dianin et ses dérivés dans lesquels les atomes d'oxygène sont substitués par des atomes de soufre ; la quinazolinone ; l'urée, la thio-urée, la séléno-urée,

Les supports poreux appropriés dans le cadre de l'invention doivent être utilisables

dans des procédés industriels, notamment pour la séparation de gaz, et en particulier, ne pas se dégrader dans les conditions de température et/ou de pression mises en œuvre au sein de ces procédés. Ils doivent avoir une grande résistance mécanique afin d'éviter tout phénomène (attrition et fragmentation) susceptible de modifier la taille du support.

5 Avantageusement, le support poreux est choisi dans le groupe constitué de la silice, de l'alumine, du charbon actif, des tamis moléculaires et des zéolites.

De préférence, le support poreux est la silice ou l'alumine. L'alumine peut être de type beta ou gamma.

10 L'alumine gamma est obtenue par chauffage d'hydroxydes d'aluminium à basse température, appelée également alumine de transition de basse température ; elle cristallise selon une structure spinelle à défauts.

15 L'alumine beta est un aluminat de sodium, produit à base d'alumine Al_2O_3 et contenant quelques pourcents d'oxyde de sodium (Na_2O), avec de très faibles quantités de silice et d'oxyde de fer. La particularité de cette structure est son caractère bidimensionnel : le cristal est fait de couches minces parallèles d'alumine dense séparées

l'une de l'autre par des plans peu occupés dans lesquels les ions sodium sont confinés. Avantageusement, le support poreux comprend des pores de taille comprise entre 2 nm et 150 nm, de préférence entre 20 nm et 120 nm.

Le support poreux comprend par exemple des pores de 50 nm ou de 100 nm.

20 Selon un mode de réalisation, la taille des pores du support poreux est telle que le composé organique puisse être déposé sous forme solide à l'intérieur des pores et y former des clathrates de gaz lorsque le média réactif est mis en présence de gaz.

25 Généralement, le support poreux est sous forme de particules poreuses, notamment de taille moyenne comprise entre 20 μm et 5 mm, de préférence entre 40 μm et 700 μm pour un procédé à lit fluidisé et entre 1 mm et 5 mm pour des opérations en lit fixe ou en lit mobile.

Typiquement, on utilise des billes de matériau poreux, par exemple des billes de silice.

30 Le choix de la taille des particules poreuses dépend généralement de l'utilisation souhaitée et varie donc selon l'étape du procédé industriel dans laquelle on souhaite mettre en œuvre le média réactif. Néanmoins, la performance de la capture de gaz est souvent améliorée lorsque la taille des particules diminue. On choisira donc préférentiellement des particules poreuses de petite taille, par exemple de 45 μm à 500 μm .

35

Selon un mode de réalisation, le support poreux possède une surface spécifique de 30 m²/g à 1 000 m²/g.

5 En utilisant un support poreux possédant une surface spécifique élevée, on augmente de façon considérable la surface d'échange gaz/solide. Plus la surface spécifique augmente, plus la quantité de composé organique déposé augmente et plus le nombre de sites de capture des molécules de gaz, à savoir les clathrates organiques, augmente, conduisant ainsi à une meilleure efficacité de capture.

10 Généralement, le pourcentage massique de dépôt solide est de 5% à 60%, avantageusement de 10% à 30% en poids par rapport au poids total dudit média réactif.

Le pourcentage massique de dépôt solide peut être déterminé par les techniques d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

15 Pour un pourcentage massique donné de dépôt solide, l'épaisseur de ce dépôt dépend typiquement du diamètre moyen des pores du support poreux. Ce dépôt doit être suffisamment épais pour que les clathrates de gaz puissent se former et suffisamment fin pour éviter que les pores ne se bouchent, ce qui réduirait l'accès des molécules de gaz aux clathrates. Dans le cas particulier où les pores seraient totalement remplis de dépôt solide, les molécules de gaz auraient accès uniquement à la surface d'entrée des pores.
20 L'accès aux clathrates serait alors possible par diffusion progressive du gaz dans les pores bouchés, ce qui rendrait la réaction de clathration extrêmement lente et inutilisable dans un procédé industriel.

25 Selon l'invention, le support poreux comprend un dépôt solide d'un composé organique capable de former des clathrates de gaz.

Selon un mode de réalisation, le composé organique est choisi dans le groupe constitué de l'hydroquinone et de ses dérivés, du phénol et de ses dérivés, du composé de Dianin et de ses dérivés, la quinazolinone et de l'urée et de ses dérivés.

30 De préférence, le composé organique est l'hydroquinone et le phénol.

Selon un mode particulier, ledit composé organique est l'hydroquinone. Celle-ci forme des clathrates qui sont sélectifs à certains gaz, notamment le CO₂. Ainsi, son utilisation permet d'obtenir un média réactif présentant une sélectivité élevée en faveur du
35 CO₂, permettant de séparer aisément le CO₂ dans un mélange de gaz, par exemple un mélange CO₂/CH₄ ou CO₂/H₂.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un média réactif selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) imprégnation dudit support poreux par ledit composé organique capable de former des clathrates de gaz en phase liquide, et
- b) séchage dudit support poreux imprégné ainsi obtenu.

10 L'étape a) consiste à imprégner le support poreux d'une solution comprenant le composé organique, conduisant ainsi à l'obtention d'un support poreux imprégné du composé organique sous forme liquide. L'étape b) consiste ensuite à sécher le support poreux imprégné afin d'obtenir un dépôt solide du composé organique en surface et au sein des pores du support.

L'étape b) de séchage est par exemple mise en œuvre dans une étuve.

15 Typiquement, le support poreux, par exemple des billes de silice, est immergé dans une solution comprenant le composé organique, puis séché à l'étuve afin d'obtenir une fine couche de dépôt solide tapissant les pores du support poreux.

20 Les étapes a) et b) du procédé tel que défini ci-dessus peuvent être effectuées dans plusieurs appareils distincts (imprégnation en voie liquide) ou dans un unique appareil.

Selon une variante, le procédé d'imprégnation en voie liquide peut comprendre en outre une étape de filtration du support poreux entre l'étape a) d'imprégnation et l'étape b) de séchage.

25 Cette étape de filtration permet de supprimer l'excédent de solution comprenant le composé organique dans le support poreux, permettant, après séchage, l'obtention d'une fine couche de dépôt solide du composé organique sur le support poreux.

30 Selon un mode de réalisation, le solvant de la solution comprenant le composé organique, qui peut être qualifiée de « solution d'imprégnation », est un solvant dans lequel le composé organique est stable et soluble. La concentration du composé organique dans la solution d'imprégnation et donc la quantité de composé organique qui pourra être déposée sur le support poreux dépend généralement de la nature du solvant.

Selon un mode de réalisation, le composé organique est l'hydroquinone mise en œuvre sous forme de solution alcoolique saturée en hydroquinone.

35 Par « solution alcoolique », on désigne une solution dans laquelle le solvant est un alcool, notamment l'éthanol.

La présente invention concerne également un média réactif susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

5 La présente invention a également pour objet l'utilisation du média réactif selon l'invention pour la capture de CO₂.

Ainsi, selon un autre de ses objets, la présente invention concerne un procédé de séparation du CO₂ dans un mélange de gaz comprenant du CO₂ et au moins un gaz différent du CO₂ ; dans ledit procédé, une capture du CO₂ est réalisée par enclathration au
10 moyen d'un média réactif selon l'invention.

Le procédé selon l'invention peut être discontinu, semi-continu ou continu.

La capture de CO₂ par enclathration dans le média réactif selon l'invention présente l'avantage d'être réversible. En effet, si l'on procède à une déclathration du gaz
15 sous vide pour libérer le gaz des clathrates, ces clathrates peuvent de nouveau capturer du CO₂, et ce de façon identique à la réaction de capture précédente. En particulier, la réaction de capture du CO₂ est reproductible en termes de vitesse de réaction et de quantité de gaz capturé. Le média réactif selon l'invention est donc réutilisable une fois
20 régénéré par déclathration du gaz.

La présente invention vise également l'utilisation du média réactif selon l'invention pour la séparation du CO₂ dans un mélange de gaz comprenant du CO₂ et au moins un gaz différent du CO₂.

25 Typiquement, le média réactif selon l'invention peut être utilisé pour séparer le CO₂ dans un mélange comprenant du CO₂ et du CH₄, ou du CO₂ et d'autres hydrocarbures gazeux saturés, ou du CO₂ et du N₂, ou bien encore des mélanges multi-constituants comprenant du CO₂, du H₂, du CH₄, et d'autres hydrocarbures gazeux.

La séparation est particulièrement efficace lorsqu'il s'agit d'un média réactif
30 comprenant de l'hydroquinone car la réaction de capture des gaz par les clathrates d'hydroquinone est beaucoup plus sélective au CO₂ qu'au CH₄ ou au H₂ (Lee et al., ChemPhysChem 2011, 12, 1-4).

La présente invention concerne également l'utilisation du média réactif selon
35 l'invention pour le traitement du gaz naturel, du gaz de synthèse en précombustion ou du gaz de fumées en post-combustion.

Par « traitement du gaz de synthèse en précombustion », on entend le traitement des combustibles, tels que le pétrole et le charbon, en amont de leur combustion. Ce traitement consiste à séparer le CO₂ d'un mélange CO₂/H₂ dit « gaz de synthèse ».

5 Par « traitement du gaz de fumées en post-combustion », on entend le traitement des effluents gazeux après la combustion dans l'air de combustibles tels que le pétrole et le charbon. Ce traitement consiste à séparer le CO₂ d'un mélange CO₂/N₂, qui peut contenir une faible proportion de gaz dit « annexes » comme l'oxygène, le monoxyde de carbone (CO), des oxydes de soufre (SO_x) ou des oxydes d'azote (NO_x).

10 La présente invention a également pour objet les différentes utilisations décrites ci-dessus dans un procédé industriel discontinu, semi-continu ou continu.

Dans un mode de fonctionnement discontinu, le procédé peut être réalisé au moyen d'une installation comprenant un réacteur ou colonne, possédant des vannes
15 d'isolement, des moyens de mise sous pression de ce réacteur ainsi que des moyens de régulation de pression comme par exemple un détendeur ou une vanne automatique, un dispositif de contrôle de pression comme un capteur ou un manomètre, un moyen de chauffage et de refroidissement comme par exemple une double enveloppe ou un échangeur de chaleur interne, un dispositif permettant de mesurer la quantité de gaz
20 entrant dans le réacteur comme par exemple un débitmètre, un dispositif d'enregistrement et de contrôle du réacteur afin de vérifier la température et la pression au cours du temps. Le média réactif est d'abord chargé dans le réacteur, puis est mis en contact avec le gaz à traiter dans les conditions adéquates de température et pression pour que les molécules organiques déposées dans le média réactif forment des clathrates avec le gaz présent
25 dans le réacteur. Le média réactif peut subir une étape de conditionnement ou de régénération préalable à la réaction, par exemple avec une étape de chauffe ou une mise sous vide. Le média réactif, mis en œuvre sous la forme de particules réactives peut être immobile, ou en mouvement dans le réacteur (panier rotatif par exemple). La réaction d'enclathration se produisant au sein du média modifie la composition de gaz initialement
30 introduit. Une fois la réaction terminée, le gaz encore présent est purgé par une des vannes du réacteur et les conditions opératoires du réacteur sont modifiées de telle façon que le clathrate de gaz ne soit plus stable et puisse libérer le gaz, par exemple en augmentant la température du réacteur ou en réduisant sa pression. Le gaz ainsi récupéré à une composition différente du gaz initial, par exemple il possède une teneur en
35 CO₂ plus élevée que le gaz initial. Une autre variante de fonctionnement consiste à transporter après réaction le média réactif dans un autre appareillage, dit réacteur ou

colonne de dissociation, pour effectuer la phase de libération du gaz. Ce procédé discontinu est représenté schématiquement sur la Figure 4.

5 Dans un mode de fonctionnement semi-continu, le procédé est réalisé le plus souvent au moyen de plusieurs séparateurs discontinus opérant soit en lit fixe soit en lit fluidisé, dont l'un au moins est en régénération pendant que les autres fonctionnent en réaction. Selon un mode de réalisation, le lit fixe est un réacteur ou une colonne contenant une couche fixe de particules réactives, disposées en vrac, à travers laquelle le gaz peut circuler, alors qu'à l'intérieur d'un lit fluidisé, les particules sont mises en mouvement avec le flux de gaz entrant dans le réacteur. Le réacteur à lit fixe ou à lit 10 fluidisé comporte les mêmes éléments que pour le fonctionnement discontinu, avec en plus, un dispositif d'entrée et de sortie de gaz. Les particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne peut varier entre 40 microns et 5 millimètres suivant les opérations. La chute de pression à travers le lit est souvent un facteur déterminant dans le choix de la granulométrie, mais la performance du captage est souvent améliorée 15 lorsqu'on diminue la taille des particules. Grâce à un arrangement adéquat de vannes, on peut simuler un procédé continu. Par exemple, en Figure 5, un exemple est représenté avec deux colonnes à lit fixe fonctionnant dont une fonctionne en phase de réaction pendant que l'autre est et en phase de régénération. La Figure 6 représente un fonctionnement d'un lit fluidisé multi-étagé dans lequel le gaz à traiter traverse 20 successivement plusieurs lits de particules fluidisées.

Dans un mode de fonctionnement continu, le solide et le fluide circulent généralement à contre courant. Le média réactif est régénéré avec un courant gazeux 25 annexe avant d'être recyclé (Figure 7). Ainsi, une unité complète comprend deux sections : une de captage et une de régénération avec recyclage de solide. Le contact gaz-solide se réalise soit dans des lits mobiles soit encore dans des lits fluidisés multi-étagés avec recirculation de solide entre les étages (Figure 8).

30 La présente invention vise également l'utilisation du média réactif selon l'invention pour le stockage de gaz, tels que CH_4 , CO_2 ou encore H_2 .

On peut en effet capturer des gaz d'intérêt par réaction d'enclathration au sein du média réactif selon l'invention et y conserver les gaz capturés. Si besoin, les gaz capturés peuvent être libérés par réaction de déclathration.

Selon un autre objet, la présente invention concerne également un procédé de traitement du gaz naturel, du gaz de synthèse en précombustion ou du gaz de fumées en post-combustion, comprenant le procédé de séparation du CO₂ selon l'invention.

5 Selon un autre objet, la présente invention concerne également un réacteur pour la séparation du CO₂ d'un mélange de gaz composé de CO₂ et d'au moins un gaz différent du CO₂ ; ledit réacteur comprenant :

- une enceinte,
 - des moyens permettant d'appliquer et de maintenir ladite enceinte à une pression
10 de fonctionnement définie,
 - des moyens permettant d'appliquer et de maintenir ladite enceinte à une température de fonctionnement définie,
 - des moyens de mise en circulation dudit mélange de gaz au travers de ladite
enceinte ;
- 15 caractérisé en ce que ladite enceinte comprend un média réactif selon l'invention tel que défini précédemment.

Selon un mode de réalisation, ledit réacteur est à fonctionnement en lit fluidisé.

20 Selon un autre mode de réalisation, ledit réacteur est à fonctionnement en lit fixe.

Selon un mode de réalisation, ladite pression de fonctionnement est comprise entre 0 et 100 bar.

25 Selon un mode de réalisation, ladite température de fonctionnement est comprise entre 0 et 150 °C. En effet, Lee and Yoon The Journal of Physical Chemistry, C 2011, 115, 22647-22651, et Lee et al., ChemPhysChem 2011, 12, 1-4 ont rapporté un fonctionnement à des températures aussi basses que 0 °C.

30 L'étape de régénération peut être effectuée sous vide ($P = 0$) ou à haute température (généralement inférieures ou égales à 150 °C, étant entendu que cette température de régénération est généralement inférieure à la température de décomposition du composé organique, soit environ 120 °C pour l'hydroquinone, environ 40 °C pour le phénol).

35

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- 5 - la Figure 1 présente (A) un exemple d'arrangement hexagonal d'un clathrate organique de type 1 formé par des molécules d'hydroquinone et (B) un exemple de clathrate organique de gaz dans lequel la sphère représente la molécule de gaz ;
- la Figure 2 est un graphe représentant la masse en grammes (g) de CO₂ capturé par un média réactif selon l'invention en fonction du temps en minutes (min) lors de deux cycles consécutifs d'enclathration, le premier cycle étant représenté par des ronds et
10 le deuxième cycle par des carrés ;
- la Figure 3 est un graphe représentant la composition molaire du gaz (en mol%) en fonction du temps (en min) lors de deux formations successives lorsqu'un média réactif selon l'invention est mis en présence d'un mélange CO₂/N₂ de composition
15 initiale égale à 49,9 mol % en CO₂. Les ronds et les triangles correspondent à la concentration de CO₂ dans le gaz durant de la première et seconde formation, respectivement. Les carrés et les croix correspondent à la concentration de N₂ dans le gaz lors de la première et seconde formation, respectivement.
- La Figure 4 représente schématiquement un procédé discontinu selon l'invention.
- Les Figures 5, 6, 7 et 8 représentent différents types de procédés selon l'invention :
20 (5) semi-continu, (6) semi-continu en lit fluidisé multiétagé, (7) continu, (8) continu en lit fluidisé.
- Les Figures 9 et 10 représentent les spectres Raman du média réactif respectivement avant et après l'expérience 3 du tableau 4 ci-dessous.

25

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un média réactif selon l'invention

Un média réactif selon l'invention a été élaboré par imprégnation de particules poreuses avec une solution alcoolique saturée en composé organique.

30

Le support poreux est constitué de silice, alumine ou charbon actif. L'imprégnation a été réalisée par immersion du support poreux dans la solution alcoolique saturée en composé organique, puis le support a été séché à l'étuve.

Des analyses ATG/DSC ont été effectuées.

35

Les tableaux ci-dessus résument les différents essais réalisés avec différents supports et composés organiques.

Les caractéristiques des supports vierges utilisés à titre de support poreux sont résumées dans le tableau 1 :

Tableau 1

Nature	Désignation	Diamètre des particules (μm)	Diamètre moyen des pores (nm)
Silice	S1	20-45	100
Silice	S2	200-500	100
Silice	S3	20-45	30
Alumine gamma	AG	1700-2000	64
Alumine beta	AB	2400	45
Charbon actif	CA	ND	ND

5 ND = non déterminé

Les caractéristiques des composés organiques utilisés à titre de molécules-hôtes sont résumées dans le tableau 2 :

10 Tableau 2

Molécule	Désignation	Formule	Masse molaire (g/mol)
hydroquinone	HQ	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	110,1106
Phénol	Ph	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94,1112

Les caractéristiques des média réactifs fabriqués sont résumées dans le tableau 3 :

Tableau 3

Désignation du média réactif	Support utilisé	Composé organique utilisé	Taux d'imprégnation en wt% de support imprégné	Densité réelle (en g/cm^3)
P1	S1	HQ	21.2 %	1.9981
P2	S1	HQ	23.9 %	ND
P3	S1	HQ	7.0 %	ND
P4	S1	HQ	27.0 %	1.9244
P5	S2	HQ	26.1 %	1.8313

P6	S3	HQ	29.4 %	ND
P7	AG	HQ	23.8 %	2.1450
P8	AB	HQ	17.1 %	2.5015
P9	S1	Ph	26.2 %	1.7867
P10	CA	HQ	19.0 %	ND
P11	CA	Ph	21.2 %	1.5519

ND = non déterminé

Exemple 2 : Utilisation d'un média réactif selon l'invention pour la capture de CO₂.

5 Les média réactifs préparés dans l'Exemple 1 ont été testés en présence de CO₂ pur.

Les expériences ont été réalisées en utilisant une balance à suspension magnétique de marque RUBOTHERM, afin de mesurer de façon très précise la masse de gaz ayant réagi avec le composé organique (à 10⁻⁵ g près). L'appareillage en question est décrit par Casas et al., 10th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC), August 22-27, 2010, Rotterdam, The Netherlands.

10 Des expériences indépendantes ont été réalisées à différentes pressions de CO₂ pur et à différentes températures, où, pour chaque expérience, deux cycles enclathration-déclathration ont été effectués. Les expériences montrent que le média réactif de l'invention capture le CO₂, que le procédé de capture est réversible (après l'étape de déclathration du gaz sous vide, l'étape d'enclathration suivante du gaz se déroule exactement comme la précédente), et que les expériences sont parfaitement reproductibles en terme de vitesse de réaction et de quantité de gaz capturé (Figure 2).

15 Les conditions opératoires et résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4 (voir *infra*).

20

Exemple 3 : Utilisation d'un média réactif selon l'invention pour la séparation du CO₂ dans un mélange CO₂/N₂.

Le média réactif a été préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1. Les analyses réalisées ont permis de mesurer que la quantité d'hydroquinone présente dans ce média réactif était égale à 27 % en masse.

25

Une masse de 66 g de média réactif, sous la forme de particule, a été introduite dans un réacteur opéré en mode discontinu en référence aux modes de fonctionnement déjà décrits plus haut. Le réacteur est mis à une température de 25°C en utilisant sa

double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur. La température du réacteur est mesurée via une sonde PT100. Les particules ont ensuite été mises en contact avec un gaz contenant 49.9 % molaire de CO₂, en chargeant le réacteur à une pression de 35 bar en utilisant un détendeur et en contrôlant la pression par l'intermédiaire d'un capteur de pression disposé sur le réacteur. La pression et la température sont enregistrées au cours du temps par un système d'acquisition, relié à un ordinateur, à une fréquence de 1 Hz. Les détails techniques de l'installation sont donnés dans Torrè *et al.*, Chemical Engineering Science, 2012, 82, 1-13. Le réacteur est ensuite isolé par fermeture de la vanne d'alimentation et l'évolution au cours du temps de la composition du gaz présent dans le réacteur, est suivie *in situ* par chromatographie en phase gazeuse. Deux formations successives ont été réalisées, avec entre les deux formations, une étape de régénération des particules réalisées pendant 48 h sous vide. La figure 3 montre que la composition du gaz est bien modifiée au cours du temps, avec une fraction molaire de CO₂ qui diminue et une fraction molaire d'azote qui augmente. A la fin de l'expérience, la concentration de CO₂ a été abaissée de 9,8 % et de 9,5 % au cours de la première et de la deuxième formation, respectivement. Ces résultats, qui dépendent de la quantité de media réactif introduit initialement, sont reproductibles sur les deux formations effectuées. Cela montre que la réaction d'enclathration se produit, qu'elle est sélective au CO₂, et qu'elle s'effectue avec une cinétique relativement rapide (moins d'une heure pour atteindre la concentration finale).

- **Caractérisation spectroscopique de la formation des clathrates de gaz :**

Les résultats obtenus montrent que la molécule organique déposée dans le support n'est pas modifiée après imprégnation et que le composé formé après réaction entre le produit organique déposé au sein de la particule poreuse et le gaz est bien un clathrate de gaz.

La caractérisation de la structure formée peut se faire par exemple en utilisant des techniques de spectroscopie vibrationnelle comme la spectroscopie Raman ou Infra Rouge, qui permet l'obtention de spectres caractéristiques des composés étudiés. Lorsque la molécule organique en question se réorganise pour former un clathrate, il en résulte des modifications de son spectre de vibration, caractéristiques de la structure formée, et facilement identifiables. De même, le gaz qui est piégé au sein du clathrate, a une signature caractéristique et peut être facilement identifiable.

On peut citer par exemple la caractérisation du média réactif avant et après l'expérience #3 du tableau 4, réalisée par mise en contact du media réactif P2 (silice/hydroquinone) avec un mélange de gaz CO₂/CH₄ à 75 mol% en CO₂. La caractérisation a été effectuée en utilisant un spectromètre Raman de marque JOBIN YVON, modèle T64000.

Les Figures 9 et 10 représentent deux spectres Raman du média réactif. Le spectre de la Figure 9 a été obtenu avant réaction et le spectre de la Figure 10, après réaction.

Les pics obtenus sur le spectre de la Figure 9 indiquent que le composé déposé dans le média réactif est bien de l'hydroquinone, en phase dite « alpha » (pas de clathrate), en référence au spectre de base de ce produit (que l'on peut trouver dans Davies J.E.D. Clathrates and inclusion compounds. Part I. Infrared and Raman studies of several β -quinol (hydroquinone) clathrates. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 11, 1182-1188).

Le spectre de la Figure 10 de ce même média réactif après réaction avec un mélange CO₂/CH₄ montre sans ambiguïté que : (i) La structure de l'hydroquinone a été modifiée par la réaction : l'hydroquinone a formé un clathrate (la structure correspondante est dite « hydroquinone sous forme « bêta »), ceci étant démontré par la forme caractéristique du massif de pics P1 (*Davies, 1972, supra*) mesuré de 810 à 860 cm⁻¹ ; (ii) que ce clathrate d'hydroquinone est bien un clathrate de gaz contenant du CO₂, ceci étant prouvé par la présence du pic P2, mesuré à 1378 cm⁻¹, caractéristique du CO₂ inclus dans cette structure (*J.-W. Lee, K.J. Choi, Y. Lee, J.-H. Yoon. Spectroscopic identification and conversion rate of gaseous guest-loaded hydroquinone clathrates. Chemical Physics Letters 2012, 528, 34–38*)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4 (voir *infra*).

Tableau 4 : Résultats obtenus aux exemples 3 et 4 lorsque les particules réactives sont mises en contact avec du CO₂ pur ou un mélange de gaz contenant du CO₂

Exp. #	Appareillage Utilisé	Média réactif	Gaz utilisé	T° initiale (°C)	Pression initiale (bar)	Composition initiale en CO ₂ du gaz (% mol)	Composition finale en CO ₂ du gaz (% mol)		Masse de gaz captée (g de CO ₂) par g de particule	
							Form 1 (*)	Form 2	Form 1	Form 2
#1	Balance	P1	CO ₂	50.0	30.0	100.0	--	--	0,0293	0,0293

#2	Pilote	P1	CO ₂ /CH ₄	50.0	40.0	25.7	21.1	--	--	--
#3	Pilote	P2	CO ₂ /CH ₄	50.0	35.0	75.0	69.9	72.0	--	--
#4	balance	P3	CO ₂	50.0	30.0	100	--	--	0.0192	--
#5	Pilote	P4	CO ₂ /N ₂	25.0	35.0	49.9	40.1	40.5	--	--
#6	Pilote	P7	CO ₂ /N ₂	25.0	35.0	49.9	36.6	--	--	--
#7	Pilote	P8	CO ₂ /N ₂	25.0	50.0	25.0	16.3	--	--	--
#8	balance	P9	CO ₂	27.0	30.0	100.0	--	--	0,0269	0,0248
#9	balance	P11	CO ₂	29.5	29.9	100.0	--	--	0.109	--

⁽¹⁾ Form = formation

Conclusions

Ces résultats illustrent les essais réalisés, avec deux appareillages différents et :

- 5 - l'utilisation de plusieurs supports (Silice, Alumine, charbon actif)
- l'utilisation de plusieurs molécules organiques pouvant former des clathrates de gaz (hydroquinone, phénol)
- l'utilisation de plusieurs gaz et mélanges de gaz (CO₂, CO₂/CH₄, CO₂/N₂) ayant des compositions allant de 25 % à 100 % de CO₂
- 10 - des conditions de réaction différentes : pression initiale de 29,9 à 50 bar, température de réaction de 25 à 50 °C
- la possibilité de réaliser plusieurs cycles de réaction successifs.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Média réactif comprenant un support poreux sur lequel est déposé, en surface et/ou au sein des pores dudit support, un composé organique sous forme solide, faisant office de molécule-hôte constitutive de clathrate, caractérisé en ce que le pourcentage massique du composé organique déposé est de 5% à 60% en poids par rapport au poids total dudit média réactif.
- 10 2. Média réactif selon la revendication 1, dans lequel ledit composé organique est choisi parmi l'hydroquinone et les molécules d'hydroquinone dans lesquelles l'un ou les deux groupes -OH sont substitués par -SH ; le phénol, p-crésol, le p-bromophénol, l'éthyl phénol, le t-butyl phénol, le phényl phénol, le p-fluorophénol, le m-fluorophénol et le o-fluorophénol ; le composé de Dianin et ses dérivés dans
15 lesquels les atomes d'oxygène sont substitués par des atomes de soufre ; la quinazolinone ; l'urée, la thio-urée, la séléno-urée.
- 20 3. Média réactif selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le support poreux est choisi dans le groupe constitué de la silice, de l'alumine, du charbon actif, des tamis moléculaires et des zéolites.
4. Média réactif selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel le support poreux est la silice.
- 25 5. Média réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le support poreux comprend des pores de taille comprise entre 2 nm et 150 nm.
- 30 6. Média réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le support poreux est sous forme de particules poreuses de taille moyenne comprise entre 20 µm et 5 mm.
7. Média réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le composé organique est l'hydroquinone ou le phénol.

8. Procédé de séparation du CO₂ dans un mélange de gaz comprenant du CO₂ et au moins un gaz différent du CO₂, dans lequel une enclathration du CO₂ est réalisée dans un média réactif tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 5 9. Procédé selon la revendication 8, tel qu'il est semi-continu ou continu.
10. Procédé de traitement du gaz naturel, du gaz de synthèse en précombustion ou du gaz de fumées en post-combustion, comprenant le procédé de séparation du CO₂ selon la revendication 8 ou 9.
- 10 11. Réacteur pour la séparation du CO₂ d'un mélange de gaz composé de CO₂ et d'au moins un gaz différent du CO₂; ledit réacteur comprenant :
- une enceinte,
 - des moyens permettant d'appliquer et de maintenir ladite enceinte à une
 - 15 - pression de fonctionnement définie,
 - des moyens permettant d'appliquer et de maintenir ladite enceinte à une
 - température de fonctionnement définie,
 - des moyens de mise en circulation dudit mélange de gaz au travers de ladite
 - enceinte ;
- 20 caractérisé en ce que ladite enceinte comprend un média réactif tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 7.
12. Réacteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit réacteur est à fonctionnement en lit fluidisé.
- 25 13. Réacteur selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que ledit réacteur est à fonctionnement en lit fixe.
14. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce
- 30 ladite pression de fonctionnement est comprise entre 0 et 100 bar.
15. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce ladite température de fonctionnement est comprise entre 0 et 150 °C.

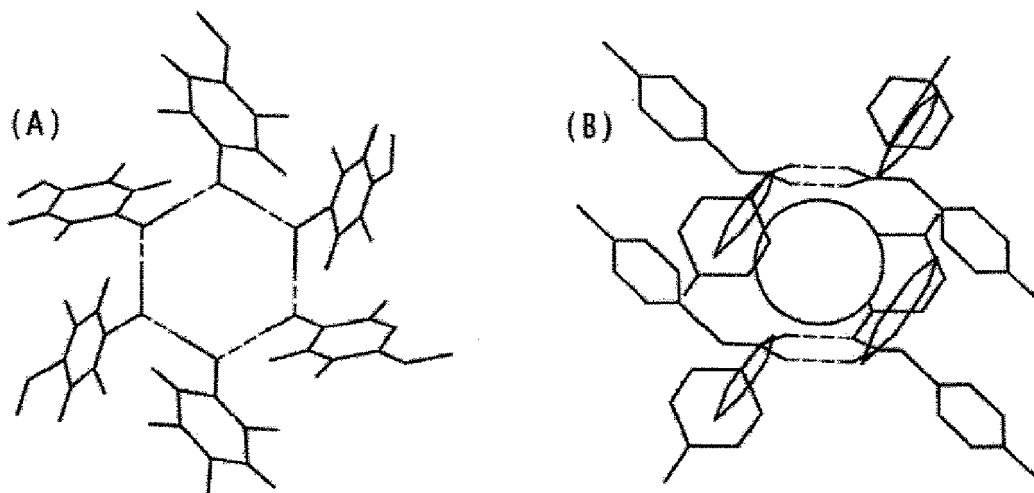


FIG.1

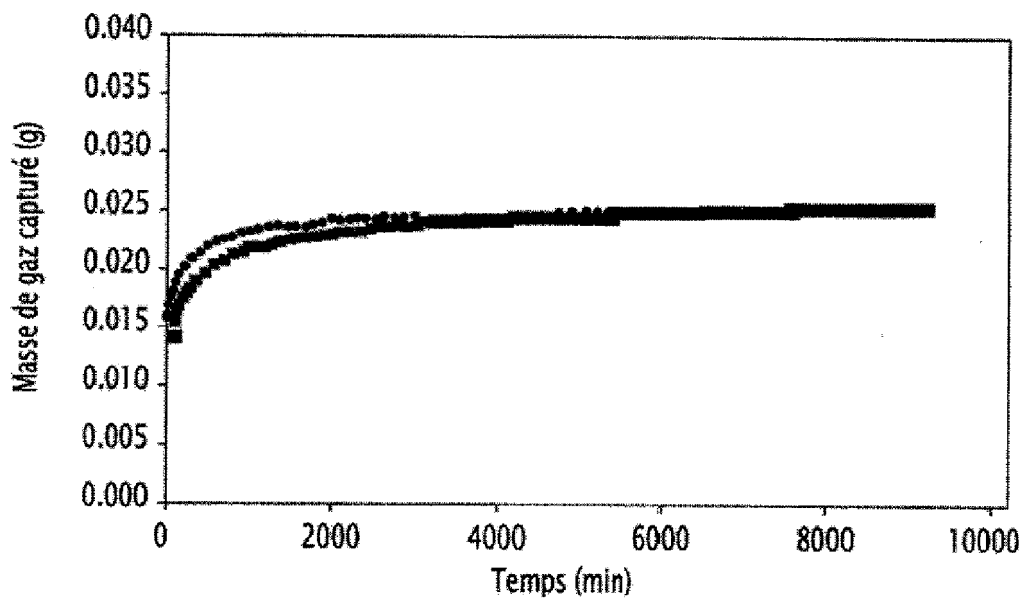


FIG.2

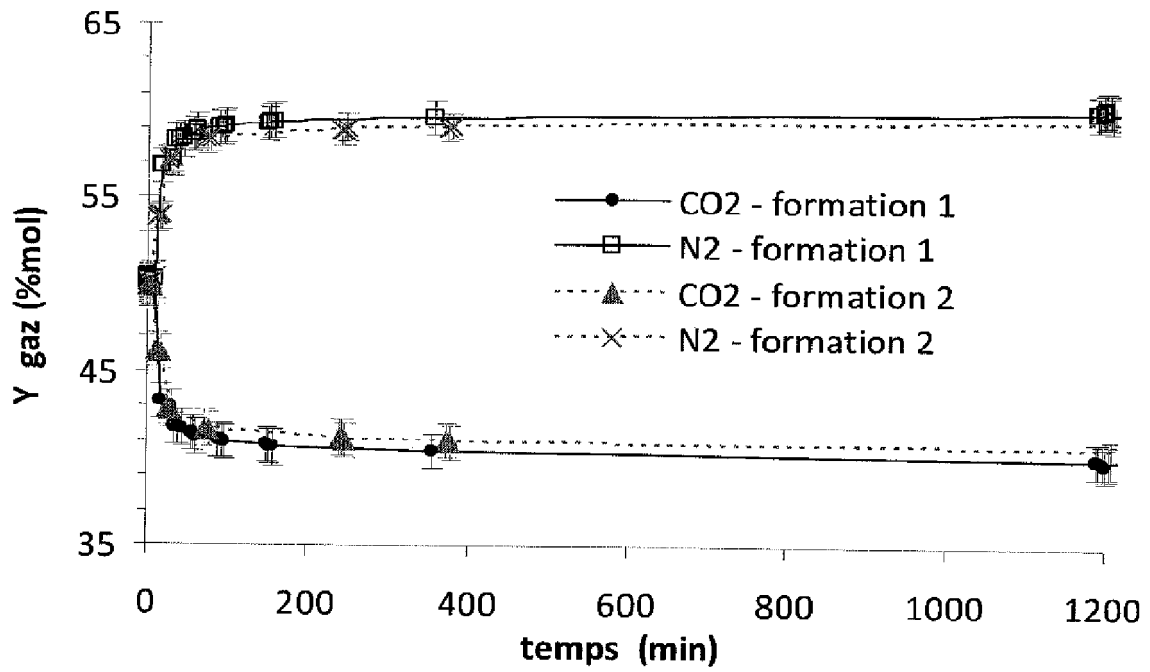


FIG.3

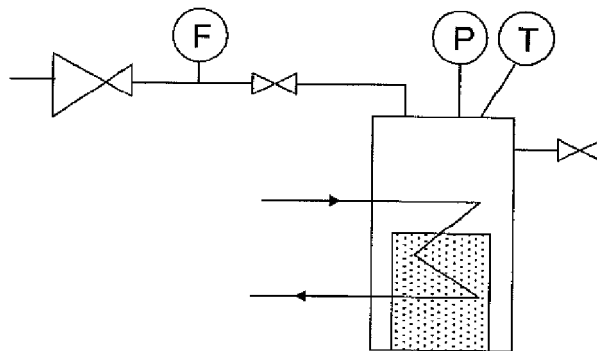


FIG.4

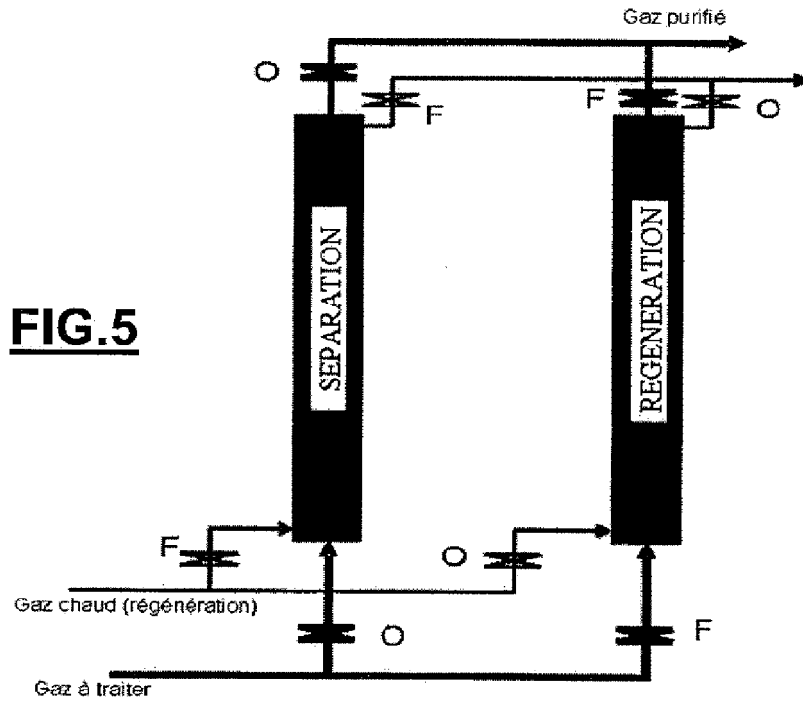


FIG.5

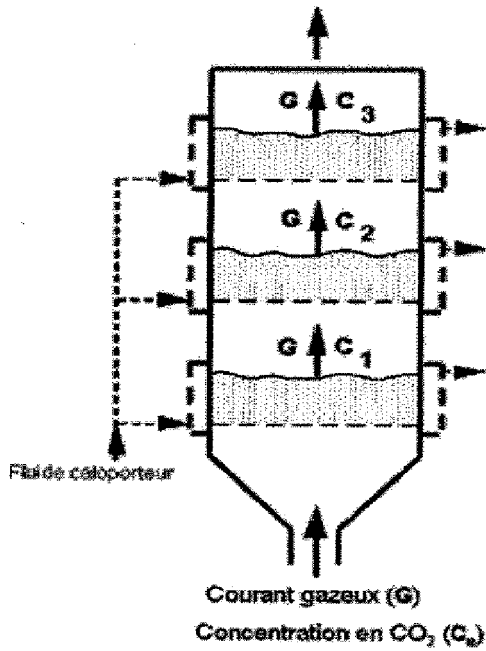


FIG.6

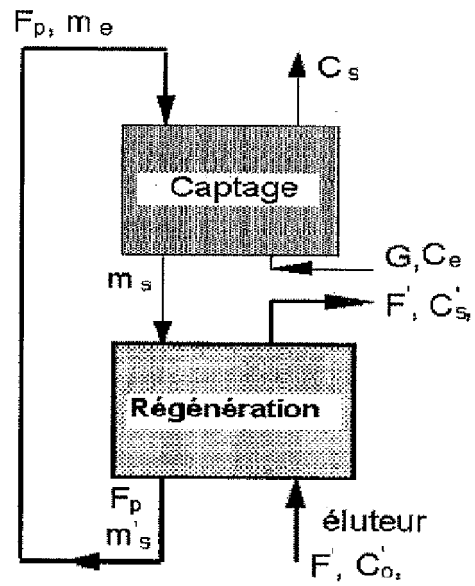


FIG.7

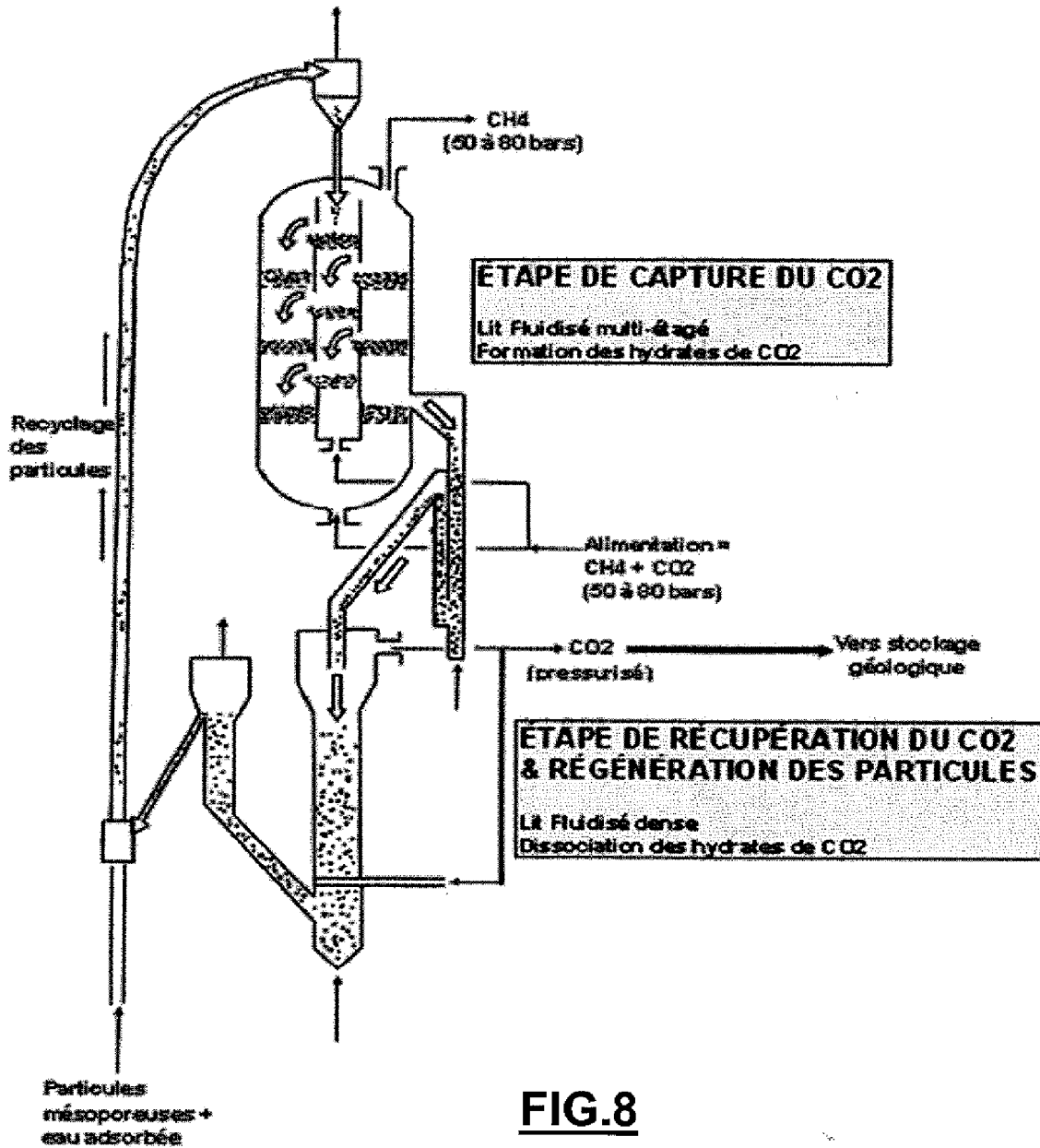


FIG.8

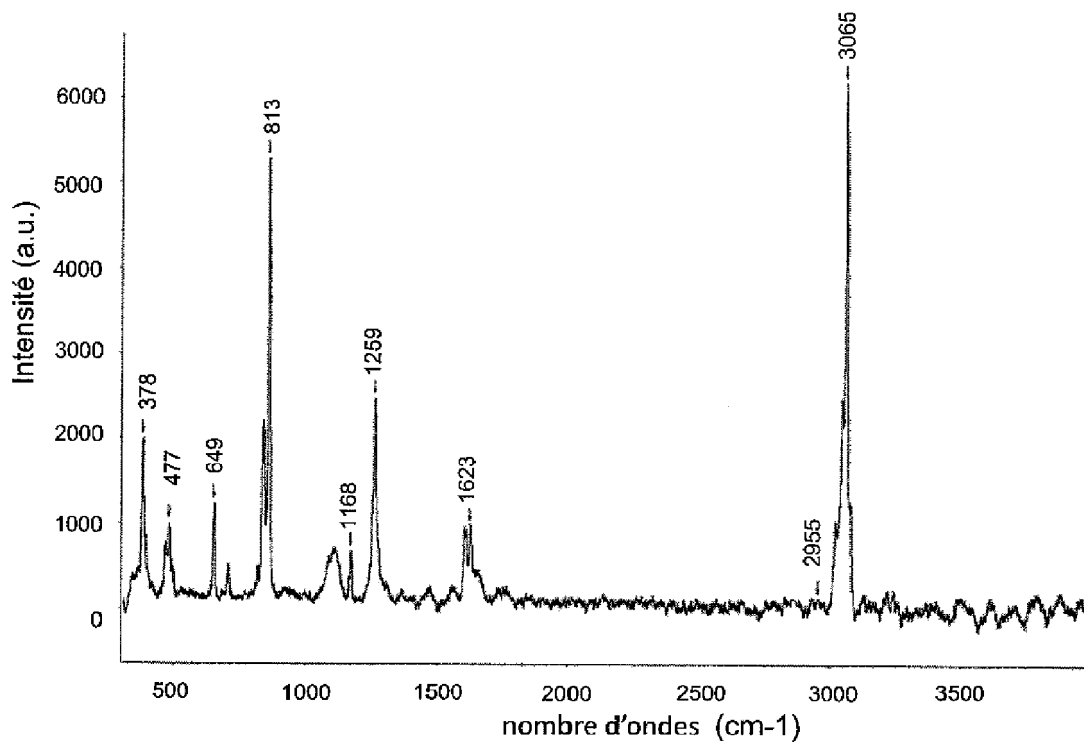


FIG.9

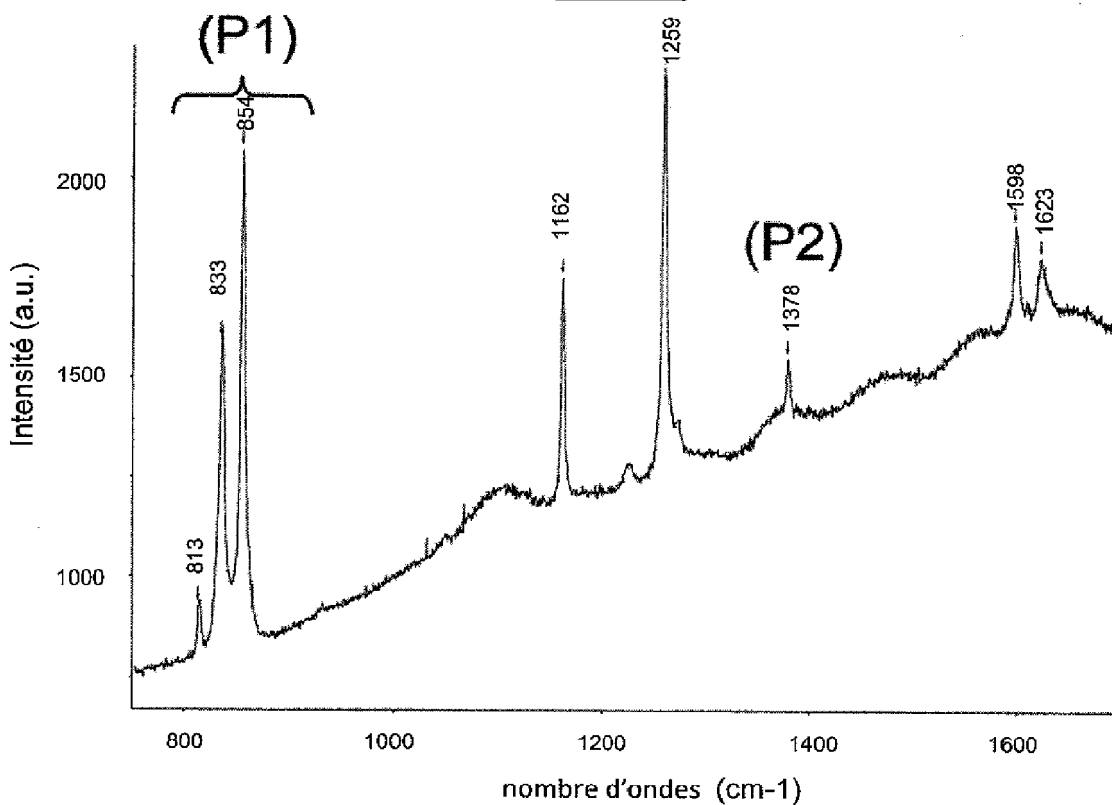


FIG.10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/050626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J20/22	B01J20/32 B01J20/28 B01D53/02	
ADD.		
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)		
B01J 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 practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/216676 A1 (ADDIEGO WILLIAM PETER [US] ET AL) 30 August 2012 (2012-08-30)	1,3,5,8,9
Y	paragraph [0032] - paragraph [0034]; example 1; table 1	2,7
Y	paragraph [0035] ----- YUN-JE LEE ET AL: "Selective CO ₂ Trapping in Guest-Free Hydroquinone Clathrate Prepared by Gas-Phase Synthesis", CHEMPHYSICHEM, vol. 12, no. 6, 8 March 2011 (2011-03-08), pages 1056-1059, XP055077398, ISSN: 1439-4235, DOI: 10.1002/cphc.201001047 the whole document ----- -/--	2,7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
20 March 2014	01/04/2014	
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 Klemps, Christian	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/050626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>UCHIYAMA S ET AL: "Determination of acrolein and other carbonyls in cigarette smoke using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 1217, no. 26, 25 June 2010 (2010-06-25), pages 4383-4388, XP027070489, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2010.04.056 [retrieved on 2010-04-27] Sections : "2.1. Apparatus and reagents"; "2.2. Preparation of a DNPH-impregnated silica cartridge (DNPH-cartridge) and a hydroquinone impregnated silica cartridge (HQ-cartridge)"; page 4382</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/050626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012216676 A1	30-08-2012	AU 2012223684 A1	19-09-2013
		CN 103402604 A	20-11-2013
		EP 2680939 A1	08-01-2014
		US 2012216676 A1	30-08-2012
		WO 2012118587 A1	07-09-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/050626

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/22 B01J20/32 B01J20/28 B01D53/02 ADD.		
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) B01J 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, CHEM ABS 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	US 2012/216676 A1 (ADDIEGO WILLIAM PETER [US] ET AL) 30 août 2012 (2012-08-30)	1,3,5,8,9
Y	alinéa [0032] - alinéa [0034]; exemple 1; tableau 1 alinéa [0035]	2,7
Y	----- YUN-JE LEE ET AL: "Selective CO2 Trapping in Guest-Free Hydroquinone Clathrate Prepared by Gas-Phase Synthesis", CHEMPHYSICHEM, vol. 12, no. 6, 8 mars 2011 (2011-03-08), pages 1056-1059, XP055077398, ISSN: 1439-4235, DOI: 10.1002/cphc.201001047 le document en entier ----- -/--	2,7
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 mars 2014		01/04/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Klemps, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/050626

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	<p>UCHIYAMA S ET AL: "Determination of acrolein and other carbonyls in cigarette smoke using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 1217, no. 26, 25 juin 2010 (2010-06-25), pages 4383-4388, XP027070489, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2010.04.056 [extrait le 2010-04-27] Sections : "2.1. Apparatus and reagents"; "2.2. Preparation of a DNPH-impregnated silica cartridge (DNPH-cartridge) and a hydroquinone impregnated silica cartridge (HQ-cartridge)"; page 4382</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/050626

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012216676 A1	30-08-2012	AU 2012223684 A1	19-09-2013
		CN 103402604 A	20-11-2013
		EP 2680939 A1	08-01-2014
		US 2012216676 A1	30-08-2012
		WO 2012118587 A1	07-09-2012
