



(43) Date de la publication internationale
15 septembre 2016 (15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/142125 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/053058

(22) Date de dépôt international :
12 février 2016 (12.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551934 9 mars 2015 (09.03.2015) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs : **GRANDJEAN, Julien**; 0342 Av Berthelot,
69008 Lyon (FR). **HUARD, Thierry**; 0038 All Gerard De
Nerval, Hameau De La Boisiere, 69360 Saint Symphorien
D'ozon (FR). **WENDER, Aurélie**; 0004 B Rue Rene Cas-
sin, 92500 Rueil-Malmaison (FR). **NIGON, Armelle**;
0007 rue Edouard Manet, Res Edouard Manet, 92500
Rueil-Malmaison (FR). **DELFORT, Bruno**; 0015 rue Bro-
ca, 75005 Paris (FR). **LE PENNEC, Dominique**; 0016 rue
Du Cl.des Bourgognes, 78910 Orgerus (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, 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, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : ABSORBENT SOLUTION BASED ON AMINES COMPRISING A TERTIARY POLYETHERALKANOLAMINE, AND PROCESS FOR SELECTIVE ELIMINATION OF HYDROGEN SULPHIDE FROM A GASEOUS EFFLUENT COMPRISING CARBON DIOXIDE

(54) Titre : SOLUTION ABSORBANTE A BASE D'AMINES COMPRENANT UNE POLYETHERALCANOLAMINE TERTIAIRE, ET PROCEDE D'ELIMINATION SELECTIVE DU SULFURE D'HYDROGENE D'UN EFFLUENT GAZEUX COMPRENANT DU DIOXYDE DE CARBONE

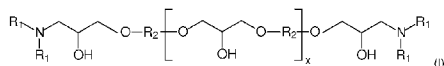
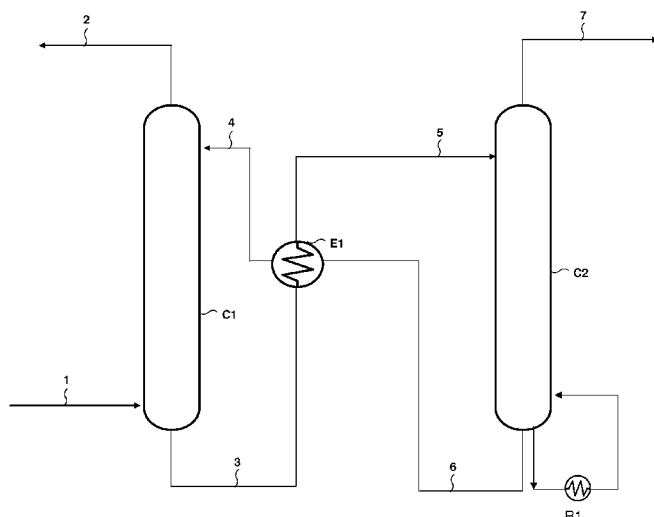


FIG. 1



(57) Abstract : An absorbent solution, and a process that uses this solution, in order to selectively eliminate H₂S from a gaseous effluent containing H₂S and CO₂ are described. The absorbent solution comprises: water, at least one main nitrogen-containing compound comprising at least one tertiary amine function or one hindered secondary amine function, at least one nitrogen-containing compound from the family of tertiary polyetheralkanolamines of general formula (I) x: integer between 0 and 10, R₁: chosen independently from an alkyl radical comprising from 1 to 4 carbon atoms, which may be connected in order to form a heterocycle containing 5, 6 or 7 atoms, and a hydroxyalkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms, R₂: divalent radical that may take various forms.

(57) Abrégé : Une solution absorbante, et un procédé mettant en oeuvre cette solution, pour éliminer sélectivement

[Suite sur la page suivante]



l'H₂S d'un effluent gazeux contenant de l'H₂S et du CO₂ sont décrits. La solution absorbante comporte : de l'eau, au moins un composé azoté principal comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou une fonction amine secondaire encombrée, au moins un composé azoté de la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires de formule générale (I) x : entier compris entre 0 et 10, R₁: choisi indépendamment parmi un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, pouvant être reliés pour former un hétérocycle à 5, 6, 7 atomes, et un radical hydroxyalkyle refermant 1 à 4 atomes de carbone, R₂: radical divalent pouvant prendre différentes formes.

**SOLUTION ABSORBANTE A BASE D'AMINES COMPRENANT UNE
POLYETHERALCANOLAMINE TERTIAIRE, ET PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION
SELECTIVE DU SULFURE D'HYDROGENE D'UN EFFLUENT GAZEUX
COMPRENANT DU DIOXYDE DE CARBONE**

5

Domaine de l'invention

La présente invention concerne le domaine des procédés de désacidification d'un effluent gazeux. L'invention s'applique avantageusement au traitement de gaz d'origine industrielle et du gaz naturel.

10

Contexte général

On utilise couramment des procédés d'absorption mettant en œuvre une solution aqueuse d'amines pour retirer les composés acides, notamment le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'oxysulfure de carbone (COS), le disulfure de carbone (CS_2), le dioxyde de soufre (SO_2) et les mercaptans (RSH), présents dans un gaz. Le gaz est désacidifié par mise en contact avec la solution absorbante dans une colonne d'absorption ("absorbeur"), puis la solution absorbante est régénérée thermiquement dans une colonne de régénération ("régénérateur"). Un gaz appauvri en composés acides est alors produit dans l'absorbeur, et un gaz riche en composés acides sort du régénérateur. Le document US 6,852,144 décrit par exemple une méthode d'élimination des composés acides des hydrocarbures. La méthode utilise une solution absorbante eau-N-méthyl-diéthanolamine ou eau-triéthanolamine contenant une forte proportion d'un moins un composé appartenant au groupe suivant : pipérazine, méthylpipérazine et morpholine.

Une limitation des solutions absorbantes couramment utilisées dans des applications de désacidification est une sélectivité insuffisante d'absorption de l' H_2S par rapport au CO_2 . En effet, dans certains cas de désacidification du gaz naturel, on recherche une élimination sélective de l' H_2S en limitant au maximum l'absorption du CO_2 . Cette contrainte est particulièrement importante pour des gaz à traiter contenant déjà une teneur en CO_2 inférieure ou égale à la spécification désirée. On recherche alors une capacité d'absorption de l' H_2S maximale avec une sélectivité maximale d'absorption de H_2S vis-à-vis du CO_2 . Cette sélectivité permet de récupérer un gaz acide en sortie de régénérateur ayant une concentration la plus élevée possible en H_2S , ce qui limite la taille des unités de la chaîne soufre en aval du traitement et garantit un meilleur fonctionnement. Dans certains cas, une unité d'enrichissement en H_2S est nécessaire pour concentrer en H_2S le gaz acide. Dans ce cas, on recherche également la solution absorbante la plus sélective possible. Les unités de traitement de gaz de queue requièrent également une élimination sélective de l' H_2S , qui est renvoyé en amont de la chaîne soufre.

Il est bien connu de l'homme du métier que les amines tertiaires ou les amines secondaires avec un encombrement stérique sévère ont une cinétique de captage du CO₂ plus lente que des amines primaires ou les amines secondaires peu encombrées. En revanche, les amines tertiaires ou les amines secondaires avec un encombrement stérique sévère ont une cinétique de captage de l'H₂S instantanée, ce qui permet de réaliser une élimination sélective de l'H₂S basée sur des performances cinétiques distinctes.

En 1950, Frazier et Kohl (Ind. and Eng. Chem., 42, 2288) ont notamment montré que l'amine tertiaire qu'est la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) présente un haut degré de sélectivité d'absorption de l'H₂S par rapport au CO₂, en raison des performances cinétiques distinctes de cette amine sur ces deux gaz. Cependant, il existe des cas où l'utilisation de la MDEA ne permet pas d'atteindre la capacité d'absorption d'H₂S désirée et présente une sélectivité insuffisante. Ainsi, l'utilisation de la MDEA pour traiter des gaz contenant des pressions partielles élevées en CO₂ et H₂S, comme c'est par exemple le cas pour certains gaz naturels, présente un intérêt limité. Il en va de même quand il s'agit de réduire les teneurs en H₂S à des faibles pressions partielles, par exemple dans le cadre de traitement de gaz de queue de raffinerie ou des gaz de synthèse.

Les brevets US 4,405,581, US 4,405,582 et US 4,405,583 divulguent l'utilisation de solutions absorbantes à base d'amines secondaires encombrées pour l'élimination sélective de l'H₂S en présence de CO₂. Le brevet US 4,405,811 divulgue l'utilisation d'aminoéthéralcools tertiaires encombrés, et le brevet US 4,483,833 divulgue l'utilisation d'aminoalcool et d'aminoéthéralcools hétérocycliques pour éliminer l'H₂S d'un mélange gazeux comprenant de l'H₂S et du CO₂. L'ensemble de ces brevets décrit des performances améliorées en terme de sélectivité et de capacité par rapport à la N-méthyl-diéthanolamine. Ces amines présentent un très net avantage par rapport à la MDEA pour des applications mettant en œuvre des gaz présentant des faibles pressions partielles en gaz acides. L'utilisation de ces amines encombrées reste cependant limitée pour des pressions plus importantes en gaz acide, comme c'est le cas dans la plupart des applications de traitement de gaz naturel. Les gains de capacité d'absorption peuvent être réduits lorsque la pression partielle en gaz acide augmente, d'autant plus que le contrôle de la température dans l'absorbeur impose un taux de charge en gaz acide limité en fond de l'absorbeur. Enfin, la taille des unités de traitement du gaz naturel, mettant en œuvre plusieurs centaines de tonnes d'amine, rend souvent l'utilisation de solvant à base de ces amines complexes très coûteuse.

Il est également bien connu de l'homme du métier que la neutralisation partielle d'une solution de MDEA par addition d'une faible quantité d'acide phosphorique, sulfurique, ou d'autres acides ou sels d'ammonium permet de réduire la consommation énergétique au rebouilleur pour la régénération de la solution d'amines, ou permet d'atteindre des teneurs en H₂S plus faibles dans le gaz traité en abaissant le taux de charge en composés acides de l'amine régénérée renvoyée en tête d'absorbeur. Ce type de formulation est décrit par exemple dans le brevet FR 2313968 B1 ou

la demande de brevet EP 134 948 A2. Le document EP 134 948 A2 indique que ce type de formulations permet de réduire le nombre de plateaux dans l'absorbeur pour une spécification d'absorption d'H₂S donnée, cette réduction permettant de limiter l'absorption du CO₂, et donc d'améliorer la sélectivité. Cependant, aucune quantification de cette amélioration n'est indiquée.

5 Par ailleurs, la protonation de l'amine par un acide, telle que par exemple décrite dans EP 134 948 A2, peut avoir un effet négatif dans le haut de l'absorbeur où l'approche à l'équilibre est critique, ce qui peut dans certains cas aboutir à l'effet inverse et conduire à augmenter le nombre de plateaux, ou à augmenter le débit de solvant circulant (van den Brand et col, Sulphur 2002, 27-30 oct 2002).

Il est également connu que l'utilisation d'un solvant organique en mélange avec une
10 amine tertiaire ou une amine secondaire encombrée, pouvant contenir de l'eau, permet d'améliorer la sélectivité d'absorption de l'H₂S vis-à-vis du CO₂, comme cela est par exemple décrit dans la demande de brevet FR 2 485 945 ou dans les présentations du procédé Sulfinol (Huffmaster et Nasir, Proceedings of the 74th GPA Annual Convention. Gas Treating and Sulfur Recovery. 1995, 133). L'utilisation du solvant organique à des concentrations typiquement comprises entre 2% et
15 50% (brevet US 4,085,192) ou entre 20% et 50% (demande de brevet FR 2 485 945) apporte une amélioration de sélectivité dans le cas de pressions en gaz acides élevées. Cet avantage est cependant contrebalancé par une co-absorption plus importante des hydrocarbures. Pour les faibles pressions en gaz acides où la quantité de solvant organique doit être réduite afin de conserver un niveau de capture élevé, le gain de sélectivité sera également réduit.

20 Le document FR 2 996 464 décrit que l'addition de certains composés organiques, notamment ajoutés en très faibles quantités, à une formulation comprenant de l'eau et au moins une amine tertiaire ou secondaire encombrée permet de contrôler la sélectivité de l'absorption lors de l'absorption sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ d'un effluent gazeux comprenant de l'H₂S et du CO₂. Ledit composé organique, en augmentant la viscosité dynamique de la solution aqueuse
25 de manière contrôlée, permet d'améliorer la sélectivité d'absorption de l'H₂S vis-à-vis du CO₂. Les composés organiques décrits sont par exemple des polyols, des polyéthers, des copolymères de l'oxyde d'éthylène terminés par des motifs hydrophobes rattachés aux groupements d'oxyde d'éthylène par des groupements uréthanes, des polyacrylamides partiellement ou totalement hydrolysés, des polymères ou copolymères comprenant des unités monomères de type acryliques,
30 méthacryliques, acrylamides, acrylonitrile, N-vinylpyridines, N-vinylpyrrolidinone, N-vinylimidazole, des polysaccharides. Ces composés ne sont pas des amines susceptibles de réagir avec les composés acides tels que le CO₂ du gaz à traiter comme c'est le cas de l'amine tertiaire ou secondaire encombrée de la solution absorbante.

Les inventeurs ont cependant découvert que l'addition de composés organiques
35 viscosifiants présente un effet variable sur la cinétique d'absorption du CO₂ selon la nature du composé organique utilisé. Il reste ainsi difficile de prédire et d'optimiser la sélectivité d'absorption

de l'H₂S d'un effluent gazeux contenant du CO₂ par une solution absorbante d'amine et d'un composé organique viscosifiant sur la seule base de sa viscosité.

Description de l'invention

5 Objectifs et résumé de l'invention

La présente invention a notamment pour objectif de fournir des composés qui peuvent entrer dans les formulations de solutions absorbantes à base d'amines mises en œuvre dans la désacidification de gaz, pour une élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂, surmontant les problèmes de l'art antérieur présentés ci-dessus.

10 Les inventeurs ont mis en évidence que les composés viscosifiants utilisés pour limiter l'absorption du CO₂ ne sont pas équivalents en terme de performances pour leur usage dans des formulations de solutions absorbantes pour un procédé industriel d'élimination sélective de H₂S dans des gaz contenant du CO₂.

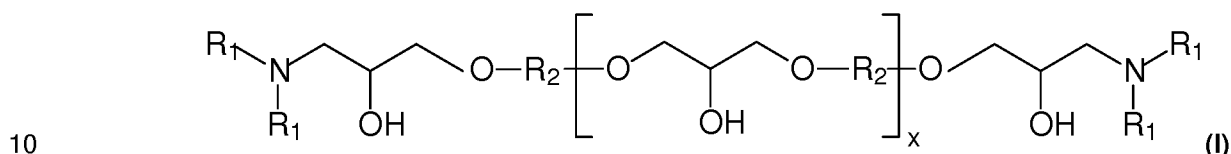
15 La présente invention a pour objet l'utilisation, pour l'élimination sélective de l'H₂S dans des gaz contenant de l'H₂S et du CO₂, de polyamines tertiaires particulières dont la chaîne principale, contenant au moins deux fonctions amines tertiaires, est une chaîne hydrocarbonée substituée par au moins deux groupements hydroxyles et deux groupements éthers. On peut utiliser le terme de polyéthéralcanolamines tertiaires pour désigner ces composés.

20 De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence que certaines diamines ou polyamines tertiaires, aussi appelées coamines dans la présente description, et appartenant à la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires, ajoutées notamment en faible quantité à une solution d'amine tertiaire ou secondaire encombrée, appelée amine principale, permettaient d'atteindre des vitesses d'absorption du CO₂ inférieures à celles obtenues avec une solution d'amine principale (tertiaire ou secondaire encombrée) identique sans lesdites coamines, ou avec une solution
25 d'amine principale identique viscosifiée par un composé organique non aminé selon l'art antérieur et de viscosité équivalente ou supérieure à la solution d'amine principale en mélange avec les coamines.

30 Les inventeurs ont mis en évidence que l'utilisation des polyéthéralcanolamines selon la formule générale (I) donnée plus bas permet d'obtenir de bonnes performances en termes de capacité d'absorption des gaz acides et de sélectivité d'absorption vis-à-vis de l'H₂S, notamment une sélectivité d'adsorption vis à vis de l'H₂S plus importante que des amines de référence telles que la MDEA ou d'amines selon l'art antérieur telles la 1,2-bis(2-diméthylaminoéthoxy)-éthane, notamment en ajoutant ces polyéthéralcanolamines en faible quantité à des solutions d'amine de référence ou de l'art antérieur.

L'invention porte donc, selon un premier aspect, une solution absorbante pour éliminer sélectivement l'H₂S par rapport au CO₂ d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂, comprenant :

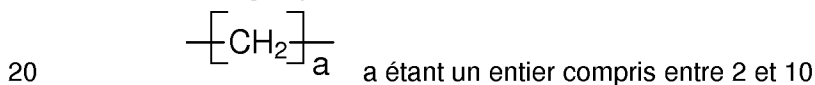
- de l'eau,
- au moins un composé azoté principal comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou une fonction amine secondaire comprenant deux carbones secondaires en position α et α' de l'atome d'azote ou au moins un carbone tertiaire en alpha ou en bêta de l'atome d'azote, et
- au moins un composé azoté annexe appartenant à la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires répondant à la formule générale (I) suivante :



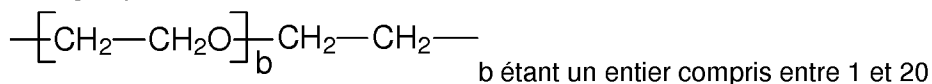
dans laquelle :

- x est un entier compris entre 0 et 10,
- le radical R₁ est choisi indifféremment parmi :
 - un radical alkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone, les atomes de carbone de deux radicaux R₁ pouvant être reliés entre eux pour former un hétérocycle constitué de 5, 6 ou 7 atomes, et
 - un radical hydroxyalkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone.
- Le radical divalent R₂ est choisi indifféremment dans la liste constituée par :

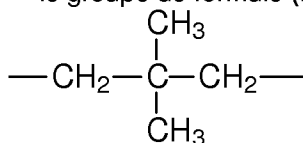
le groupe de formule (I₁) :



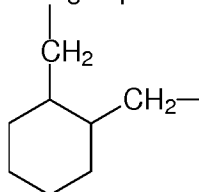
le groupe de formule (I₂) :



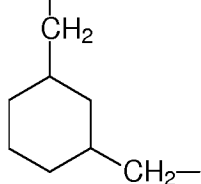
le groupe de formule (I₃) :



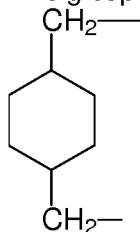
le groupe de formule (I₄) :



le groupe de formule (I₅) :

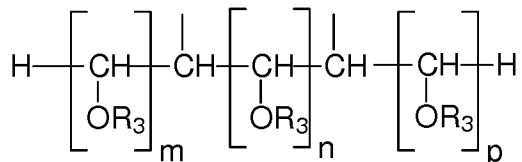


le groupe de formule (I₆) :



5

le groupe de formule (I₇) :

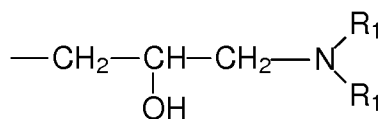


m, n, p étant des entiers, chacun compris entre 0 et 4, avec la condition selon laquelle la somme des 3 indices (m + n + p) est égale à 1 ou 4, et

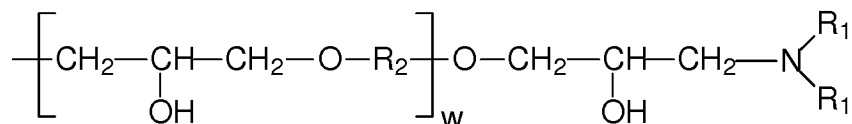
R₃ est un radical choisi indifféremment parmi :

10

- un atome d'hydrogène,
- le groupement G₁ de formule suivante :



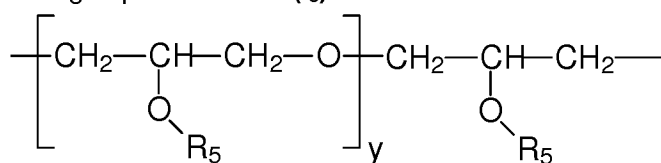
- le groupement G₂ de formule suivante :



15

où w est un entier compris entre 1 et 10,

le groupe de formule (I₈) :



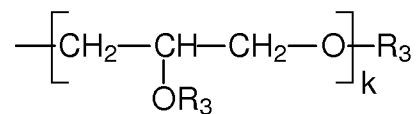
où y est un entier compris entre 0 et 5, et

R₅ est un radical choisi indifféremment parmi :

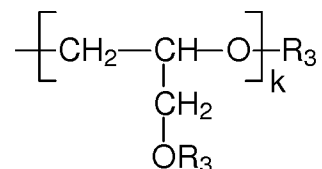
20

- un atome d'hydrogène,

-- le groupement G_3 de formule suivante :

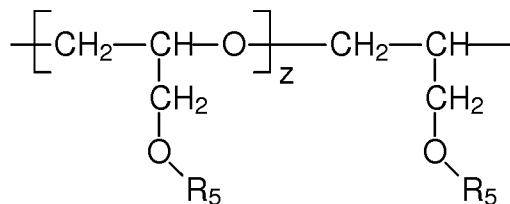


-- le groupement G_4 de formule suivante :



5 k étant un entier compris entre 0 et 5

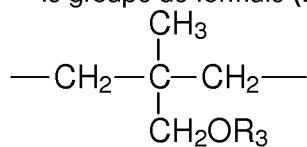
le groupe de formule (I_9) :



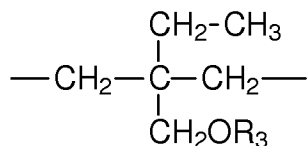
z étant un entier compris entre 0 et 5

le groupe de formule (I_{10}) constituée par un enchaînement de 2 à 6 radicaux R_2 chacun
 10 choisi indifféremment parmi le groupe de formule (I_8) et le groupe de formule (I_9), et
 reliés entre eux par un atome d'oxygène

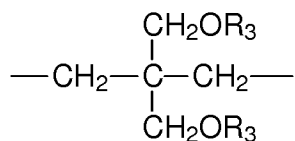
le groupe de formule (I_{11}) :



le groupe de formule (I_{12}) :

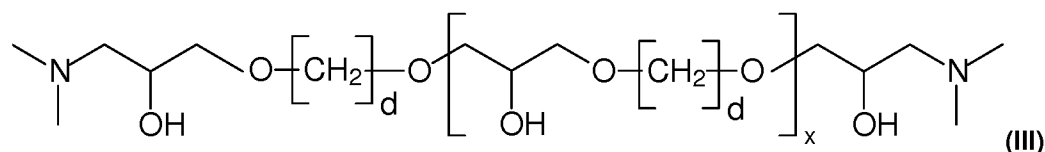


le groupe de formule (I_{13}) :



20

Selon un mode de réalisation, le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I_1), et le composé azoté annexe répond à la formule générale (III) suivante :

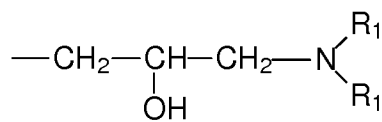


x étant compris entre 0 et 10, de préférence compris entre 0 et 5,
 d étant un entier compris entre 2 et 8, de préférence égal à 2, 4, 6 ou 8.
 De préférence, d est égal à 2 dans la formule générale (III).

5

Selon un autre mode de réalisation, le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I₁₂) et le radical R_1 est un radical méthyle.

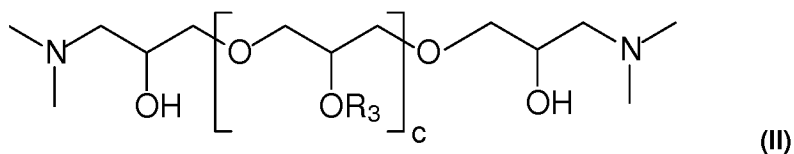
De préférence, un tel composé répond en outre à la formule générale (I) dans laquelle x est égal à 0 ou 1 et dans laquelle au moins un radical R_3 est un groupement G_1 de formule suivante :



15

Selon un autre mode de réalisation, le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical R_1 est un radical méthyle et le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I₇) avec la condition $m+p+n = 1$.

De préférence, un tel composé répond à la formule générale (II) suivante :



20

c étant un entier compris entre 1 et 11, de préférence compris entre 1 et 5, et R_3 étant choisi de préférence parmi un atome d'hydrogène et un groupement G_1 .

De préférence, la solution absorbante comporte :

- une fraction massique d'eau comprise entre 4 % et 94 % poids de la solution absorbante,
- une fraction massique du composé azoté principal comprise entre 5 % et 95 % en poids de la solution absorbante,
- une fraction massique du composé azoté annexe comprise entre 1 % et 25 % poids de la solution absorbante,

25

la fraction massique du composé azoté principal étant supérieure à celle de la composé azoté annexe.

Avantageusement, la solution absorbante comporte :

- une fraction massique d'eau comprise entre 39 % et 79% poids de la solution absorbante,
- une fraction massique du composé azoté principal comprise entre 20 % et 60 % en poids de la solution absorbante, et
- une fraction massique du composé azoté annexe comprise entre 3 % et 15 % poids de la solution absorbante.

10

De préférence, le composé azoté principal est choisi dans le groupe constitué par :

- la N-méthyldiéthanolamine ;
- la triéthanolamine ;
- la diéthylmonoéthanolamine ;
- la diméthylmonoéthanolamine ;
- l'éthyldiéthanolamine ;
- les monoalcanolamines tertiaires de la famille des 3-alcoxypropylamines de la liste constituée par la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, et la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol ;
- les diamines de la liste constituée par la 1,2-bis(2-diméthylaminoéthoxy)éthane, la 1,2-bis(2-diéthylaminoéthoxy)éthane et la 1,2-bis(2-pyrrolidinoéthoxy)éthane ;
- les diamines de la famille du 1,3-diamino-2-propanol de la liste constituée par le 1,3-Bis(diméthylamino)-2-propanol, le (1-diméthylamino-3-ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3 Bis(ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(diéthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(méthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(éthylméthylamino)-2-propanol, le 1,3 bis(n-propylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(isopropylamino)-2-propanol, le 1,3 bis(n-butylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(isobutylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(pipéridino)-2-propanol, et le 1,3-bis(pyrrolidino)-2-propanol, le N,N,N'-triméthyl-N'-hydroxyéthyl-1,3-diamino-2-propanol ;
- les dihydroxyalkylamines de la liste constituée par le N-(2'-hydroxyéthyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxypropyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxybutyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le (N-méthyl-N-hydroxyéthyl)-3-amino-2-butanol ;
- les diamines de la famille des bis(amino-3-propyl)ether ou des (amino-2-éthyl)-(amino-3-propyl)éthers de la liste constituée par le bis(diméthylamino-3-propyl)éther, le bis(diéthylamino-3-

propyl)-éter, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éter, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éter, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éter, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éter ;

- les diamines tertiaires bêta-hydroxylées de la liste constituée par le 1-diméthylamino-3-(2-diméthylaminoéthoxy)-2-propanol, le 1,1'-oxybis[3-(diméthylamino)-2-propanol], le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,6-diamino-2,5-hexanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,7-diamino-2,6-heptanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,8-diamino-2,7-octanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,9-diamino-2,8-nonanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,10-diamino-2,9-décanediol ;

- les di-(2-hydroxyalkyl)-monoamines de la liste constituée par le 1-[(2-hydroxyéthyl)méthylamino]-2-méthyl-2-propanol, le 1,1'-(méthylimino)-bis-[2-méthyl-2-propanol], le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-2-méthyl-1-propanol, le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-1-butanol, le Bis(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amine ;

- les 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées de la liste constituée par le 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane ;

- les diamines de la liste constituée par la (N-morpholinoéthyl) isopropylamine, la (N-pipéridinoéthyl) isopropylamine, (N-morpholinoéthyl) tertibutylamine ;

- les amines de la famille des N-alkyl-3-hydroxypipéridines et N-alkyl-4-hydroxypipéridines de la liste constituée par la N-méthyl-4-hydroxy-pipéridine, la N-éthyl-3-hydroxypipéridine, la N-méthyl-3-hydroxy-pipéridine ;

- les alkylaminopipérazines que sont la 1-méthyl-4-(3-diméthylaminopropyl)-pipérazine, la 1-éthyl-4-(diéthylaminoéthyl)-pipérazine.

La solution absorbante peut comporter en outre un solvant physique choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-éthoxyéthanol, l'alcool benzylique, le triéthylèneglycoldiméthyléter, le tétraéthylèneglycoldiméthyléter, le pentaéthylèneglycoldiméthyléter, l'hexaéthylèneglycoldiméthyléter, l'heptaéthylèneglycoldiméthyléter, l'octaéthylèneglycoldiméthyléter, le butoxyacétate de diéthylèneglycol, le triacétate de glycérol, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, la N-méthylmorpholin-3-one, le N,N-diméthylformamide, la N-formyl-morpholine, la N,N-diméthylimidazolidin-2-one, le N-méthylimidazole, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le thiodiglycol, le carbonate de propylène et le tributylphosphate.

L'invention porte, selon un deuxième aspect, sur un procédé d'élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂, dans lequel on

effectue une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent gazeux avec une solution absorbante selon l'invention.

De préférence, l'étape d'absorption des composés acides est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 200 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.

5 De préférence, on obtient une solution absorbante chargée en composés acides après l'étape d'absorption, et on effectue au moins une étape de régénération de ladite solution absorbante chargée en composés acides à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et à une température comprise entre 100 °C et 180 °C.

10 L'effluent gazeux peut être choisi parmi le gaz naturel, les gaz de synthèse, les gaz de raffinerie, les gaz acides issus d'une unité aux amines, les gaz issus d'une unité de réduction en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisations particuliers de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs,
15 la description faisant également référence à la figure annexée décrite ci-après.

Brève description de la figure

La figure 1 représente un schéma de principe de mise en œuvre d'un procédé de traitement de gaz acides.

20

Description détaillée de l'invention

La présente invention propose d'éliminer les composés acides d'un effluent gazeux, plus précisément d'éliminer sélectivement l'H₂S par rapport au CO₂ dans des gaz contenant de l'H₂S et du CO₂ en mettant en œuvre une solution absorbante dont la composition est détaillée ci-après.

25

Composition de la solution absorbante

La solution absorbante mise en œuvre pour l'élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ dans un effluent gazeux contenant de l'H₂S et du CO₂, comporte:

- de l'eau ;
- 30 - au moins un composé azoté principal comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou une fonction amine secondaire encombrée, et
- au moins un composé azoté annexe de la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires répondant à la formule générale (I) décrite plus bas.

Par « fonction amine secondaire encombrée » d'un composé azoté on entend une fonction amine secondaire comportant deux carbones secondaires en position α et α' de l'atome d'azote ou au moins un carbone tertiaire en alpha ou en bêta de l'atome d'azote.

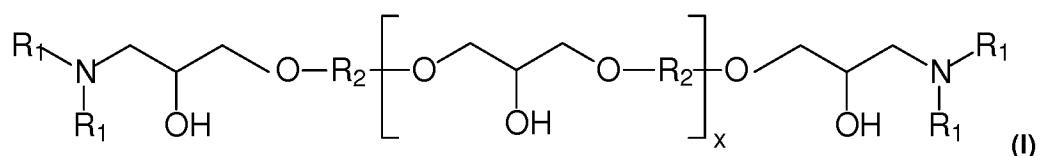
On définira ici un carbone tertiaire comme étant un atome de carbone lié à trois atomes de carbone, et un carbone secondaire comme étant un atome de carbone lié à deux de carbone.

Par composé azoté principal, ou amine principale, on entend le composé azoté, comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou une fonction amine secondaire encombrée et ne répondant pas à la formule générale (I). La concentration massique du composé principal dans la solution absorbante est plus importante que celle du composé azoté annexe selon la formule générale (I). Il est entendu que dans le cas où il y a plusieurs composés azotés, principaux et/ou annexes, c'est la concentration massique totale en lesdits composés azotés principaux qui est plus importante que la concentration massique (totale) en composé(s) azoté(s) annexe(s).

Par composé azoté annexe, on entend la polyéthéralcanolamine tertiaire répondant à la formule générale (I). Le composé azoté annexe selon la formule générale (I) est aussi appelé coamine dans la présente description. Le composé azoté annexe a une concentration totale inférieure à celle du composé azoté principal, et a un effet viscosifiant, c'est-à-dire qu'il a pour effet d'augmenter la viscosité dynamique de la solution absorbante comparativement à une même solution sans ledit composé azoté annexe.

L'ajout de coamines selon la formule générale (I), en particulier en faible quantités, dans une solution absorbante aqueuse d'une amine principale telle que définie ci-dessus, permet de limiter l'absorption du CO_2 , plus précisément la vitesse l'absorption du CO_2 , lors de la mise en contact avec le gaz à désacidifier, et ainsi d'améliorer l'élimination sélective de l' H_2S par rapport au CO_2 .

Les composés azotés de la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires répondent à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle x, R_1 et R_2 sont définis comme suit :

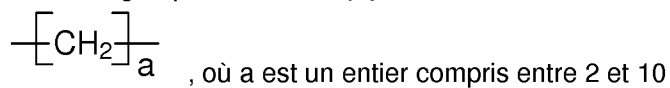
- x est un entier compris entre 0 et 10.
- Le radical R_1 est choisi parmi :
 - un radical alkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone, les atomes de carbone de deux radicaux R_1 pouvant être reliés entre eux pour former un hétérocycle constitué de 5, 6 ou 7 atomes,

- un radical hydroxyalkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone.

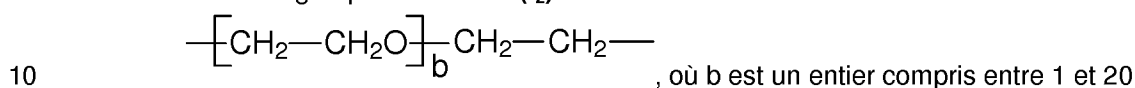
Les radicaux R_1 dans la formule générale (I) peuvent être égaux ou différents entre eux.

- 5 - Le radical divalent R_2 est choisi de manière indépendante à chaque occurrence dans la formule générale (I), parmi les groupes de sous-formules (I₁) à (I₁₁) suivants :

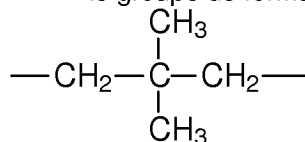
- le groupe de formule (I₁) :



- le groupe de formule (I₂) :

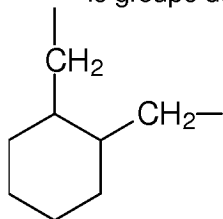


- le groupe de formule (I₃) :

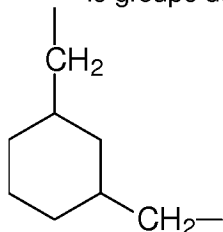


15

- le groupe de formule (I₄) :

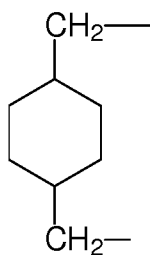


- le groupe de formule (I₅) :

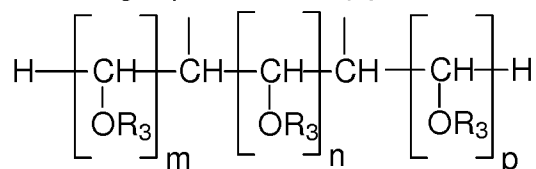


20

- le groupe de formule (I₆) :



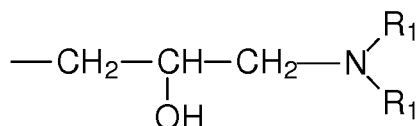
- le groupe de formule (I₇) :



5 m, n, p sont des entiers, chacun compris entre 0 et 4, avec la condition selon laquelle la somme des 3 indices (m + n + p) est égale à 1 ou 4, et

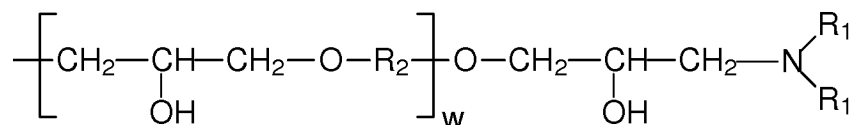
R₃ est un radical choisi indifféremment parmi :

- un atome d'hydrogène,
- le groupement G₁ de formule suivante :



10

- le groupement G₂ de formule suivante :



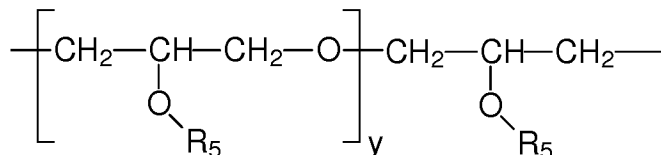
où w est un entier compris entre 1 et 10,

R₁ et R₂ étant définis comme précédemment.

15 R₂ et R₃ sont de préférence choisis de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.

De préférence, R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupement G₁.

- le groupe de formule (I₈) :

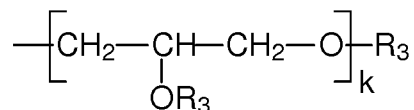


où y est un entier compris entre 0 et 5, et

20

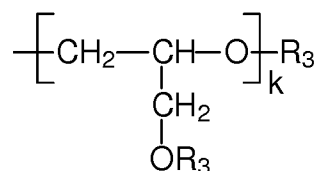
R_5 est un radical choisi indifféremment parmi :

- un atome d'hydrogène,
- le groupement G_3 de formule suivante :



5

- le groupement G_4 de formule suivante :



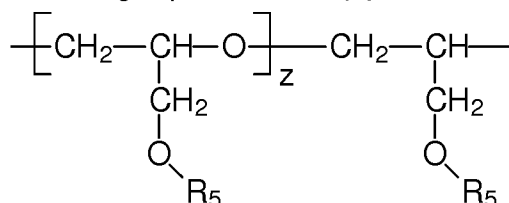
k étant un entier compris entre 0 et 5, et R_3 étant défini comme précédemment.

R_3 et R_5 sont de préférence choisis de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.

10

De préférence, R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement G_1 .

- le groupe de formule (I_9) :



15

z étant un entier compris entre 0 et 5, et R_5 étant défini comme précédemment.

R_3 et R_5 sont de préférence choisis de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.

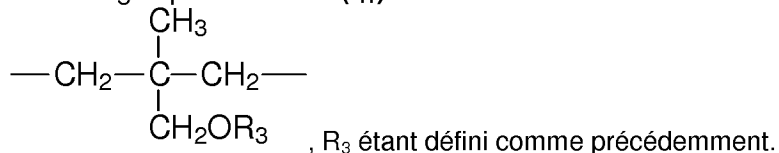
De préférence, R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement G_1 .

20

- le groupe de formule (I_{10}) constituée par un enchaînement de 2 à 6 radicaux R_2 chacun choisi indifféremment parmi le groupe de formule (I_8) et le groupe de formule (I_9), et reliés entre eux par un atome d'oxygène.

25

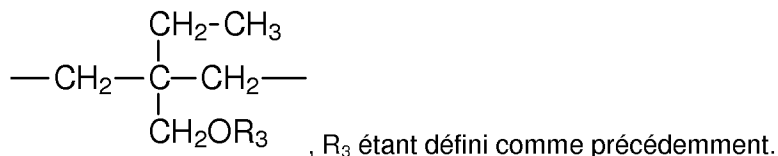
- le groupe de formule (I_{11}) :



R_3 est de préférence défini de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.
De préférence, R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement G_1 .

5

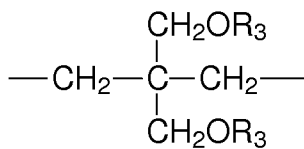
- le groupe de formule (I_{12}) :



R_3 est de préférence défini de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.
De préférence, R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement G_1 .

10

- le groupe de formule (I_{13}) :



15

R_3 est de préférence défini de sorte que la masse molaire du composé de formule générale (I) n'excède pas 10000 g/mole, et de préférence n'excède pas 5000 g/mole.
De préférence, R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement G_1 .

20

Dans la présente description, les différents radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_5 sont définis de manière unique quelle que soit la formule dans laquelle ils apparaissent.

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante comprend au moins un composé azoté répondant à la formule générale (I) avec le radical divalent R_2 étant choisi de manière indépendante à chaque occurrence dans la formule générale (I) parmi les groupes suivants :

25

- le groupe de formule (I_1) avec a compris entre 3 et 10 ;
- le groupe de formule (I_3) ;
- le groupe de formule (I_4) ;
- le groupe de formule (I_5) ;
- le groupe de formule (I_6) ;
- le groupe de formule (I_7) ;
- le groupe de formule (I_8) ;
- le groupe de formule (I_9) ;
- le groupe de formule (I_{10}) ;

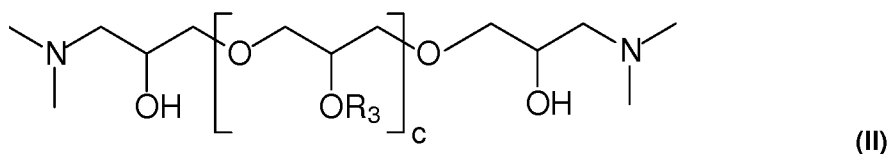
30

- le groupe de formule (I₁₁) ;
- le groupe de formule (I₁₃).

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante comprend au moins un composé
5 azoté répondant à la formule générale (I) avec le radical divalent R₂ étant, de manière indépendante à chaque occurrence dans la formule générale (I), un groupe de formule (I₁) ou un groupe de formule (I₁₂).

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante comprend au moins un composé
10 azoté répondant à la formule générale (I) avec en particulier le radical divalent R₂ étant un groupe de formule (I₇).

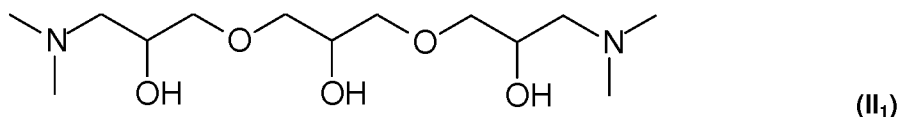
De préférence, la solution absorbante comprend au moins un tel composé azoté
répondant à la formule générale (I) avec x étant égal à 0, le radical R₁ étant un radical méthyle et le
radical divalent R₂ étant un groupe de formule (I₇) avec la condition m+p+n = 1. Encore plus
15 préférentiellement, m et p sont égaux à 0 et n est égal à 1. Ainsi, un tel composé répond à la
formule générale (II) suivante :



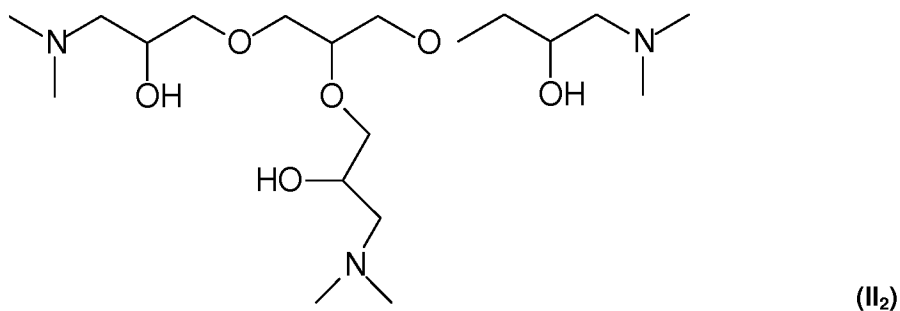
avec c étant un entier compris entre 1 et 11, de préférence compris entre 1 et 5.

R₃ est choisi de préférence parmi un atome d'hydrogène et un groupement G₁, et plus
20 préférentiellement est un groupement G₁.

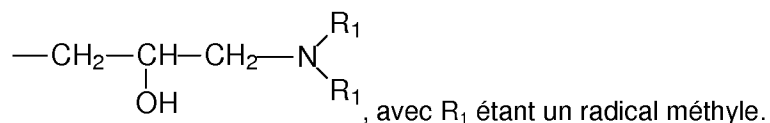
A titre d'exemple, et sans être limitatif, le composé de formule générale (II) peut avoir
l'une des formules spécifiques (II₁) ou (II₂) suivantes :



25 dans le cas où c est égal à 1 et R₃ est un atome d'hydrogène.

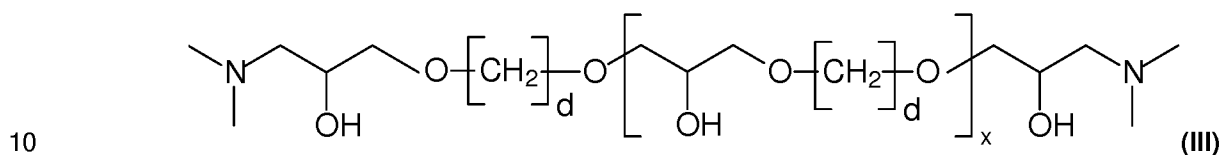


dans le cas où c est égal à 1 et R_3 est un groupe G_1 de formule suivante :



Selon un autre mode de réalisation, la solution absorbante comprend au moins un composé azoté répond à la formule générale (I) avec en particulier le radical divalent R_2 étant un groupe de formule (I₁), et de préférence avec le radical R_1 étant un radical méthyle.

De préférence, la solution absorbante comprend au moins un tel composé azoté répondant à la formule générale (III) suivante :



avec x étant compris entre 0 et 10, de préférence compris entre 0 et 5

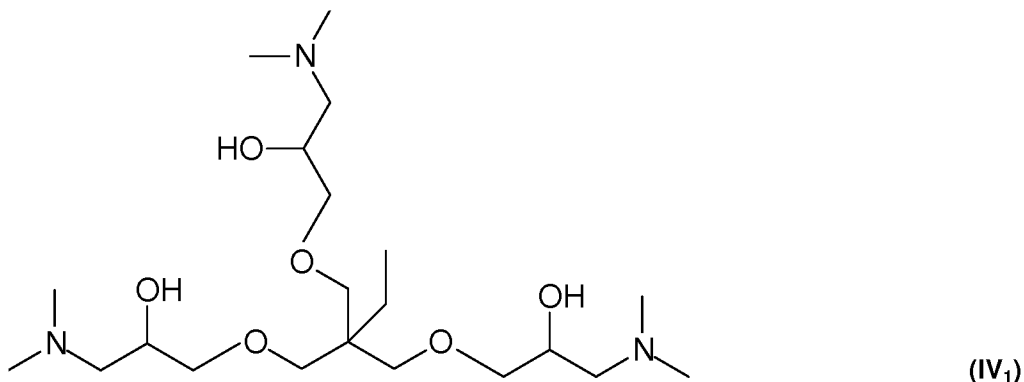
d étant un entier compris entre 2 et 8, de préférence égal à 2, 4, 6 ou 8, et plus préférentiellement égal à 2.

15

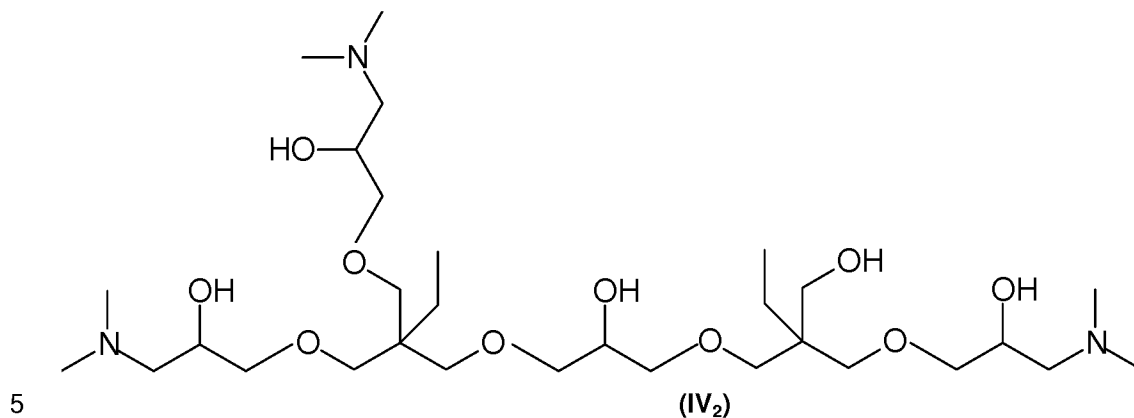
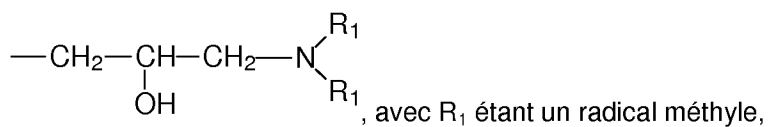
Selon un autre mode de réalisation, la solution absorbante comprend au moins un composé azoté répond à la formule générale (I) avec en particulier le radical divalent R_2 étant un groupe de formule (I₁₂), et avec de préférence le radical R_1 étant un radical méthyle.

A titre d'exemple, et sans être limitatif, un tel composé peut avoir l'une des formules spécifiques (IV₁), (IV₂), ou (IV₃) ci-dessous :

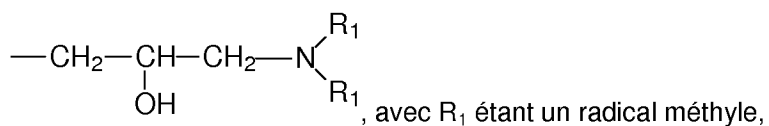
20



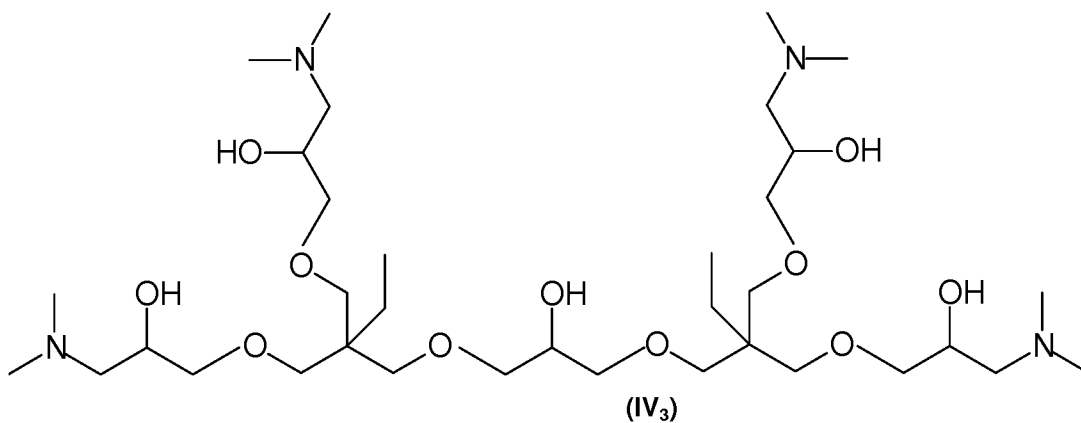
Le composé de formule (IV₁) répond donc à la formule générale (I) dans le cas où x est égal à 0, et R_3 étant un groupement G_1 de formule suivante :



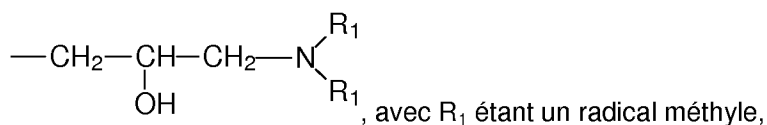
Le composé de formule (IV₂) répond donc à la formule générale (I) dans le cas où x est égal à 1, la formule (I) comprenant deux occurrences de R₂ étant un groupe de formule (I₁₂), avec dans la première occurrence de R₂, R₃ étant un groupement G₁ de formule suivante :



10 et dans la deuxième occurrence de R₂, R₃ est un atome d'hydrogène.



Le composé de formule (IV₃) répond donc à la formule générale (I) dans le cas où x est égal à 1, la formule (I) comprenant deux occurrences de R₂ étant un groupe de formule (I₁₂), avec pour chaque occurrence R₃ étant un groupement G₁ de formule suivante :



La solution absorbante comporte de préférence :

- une fraction massique de coamine comprise entre 1 % et 25 % poids de la solution absorbante, de préférence entre 3 % et 15 % poids,
 - une fraction massique d'amine principale comprise entre 5 % et 95 % en poids de la solution absorbante, de préférence entre 20 et 60 % poids,
 - une fraction massique d'eau comprise entre 4 % et 94 % poids de la solution absorbante, de préférence entre 39 % et 79 % poids,
- la fraction massique de l'amine principale étant supérieure à celle de la coamine.

Si la solution absorbante comporte plusieurs amine principales, et/ou plusieurs coamines, les gammes de concentration données font référence à la concentration totale en amines principales et la concentration totale en coamines.

Les gammes de concentration données s'entendent bornes incluses.

Sauf s'il en est indiqué autrement, les concentrations des différents composés sont exprimées en pourcentage poids de la solution absorbante dans la présente description.

La somme des fractions massiques exprimées en % poids des différents composés de la solution absorbante est égale à 100 % en poids de la solution absorbante.

De préférence, le composé azoté principal est choisi dans le groupe constitué par :

- la N-méthyl-diéthanolamine ;
- la triéthanolamine ;
- la diéthylmonoéthanolamine ;
- la diméthylmonoéthanolamine ;
- l'éthyl-diéthanolamine ;
- les monoalcanolamines tertiaires de la famille des 3-alcoxypropylamines de la liste constituée par la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, et la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol ;
- les diamines de la liste constituée par la 1,2-bis(2-diméthylaminoéthoxy)éthane, la 1,2-bis(2-diéthylaminoéthoxy)éthane et la 1,2-bis(2-pyrolidinoéthoxy)éthane ;

- les diamines de la famille du 1,3-diamino-2-propanol de la liste constituée par le 1,3-Bis(diméthylamino)-2-propanol, le (1-diméthylamino-3-ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3-Bis(ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(diéthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(méthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(éthylméthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(n-propylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(isopropylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(n-butylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(isobutylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(pipéridino)-2-propanol, et le 1,3-bis(pyrrolidino)-2-propanol, le N,N,N'-triméthyl-N'-hydroxyéthyl-1,3-diamino-2-propanol ;

- les dihydroxyalkylamines de la liste constituée par le N-(2'-hydroxyéthyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxypropyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxybutyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le (N-méthyl-N-hydroxyéthyl)-3-amino-2-butanol ;

- les diamines de la famille des bis(amino-3-propyl)éther ou des (amino-2-éthyl)-(amino-3-propyl)éthers de la liste constituée par le bis(diméthylamino-3-propyl)éther, le bis(diéthylamino-3-propyl)éther, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éther, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éther, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éther, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éther ;

- les diamines tertiaires bêta-hydroxylées de la liste constituée par le 1-diméthylamino-3-(2-diméthylaminoéthoxy)-2-propanol, le 1,1'-oxybis[3-(diméthylamino)-2-propanol], le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,6-diamino-2,5-hexanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,7-diamino-2,6-heptanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,8-diamino-2,7-octanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,9-diamino-2,8-nonanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,10-diamino-2,9-décaneediol ;

- les di-(2-hydroxyalkyl)-monoamines de la liste constituée par le 1-[(2-hydroxyéthyl)méthylamino]-2-méthyl-2-propanol, le 1,1'-(méthylimino)-bis-[2-méthyl-2-propanol], le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-2-méthyl-1-propanol, le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-1-butanol, le Bis(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amine ;

- les 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées de la liste constituée par le 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane ;

- les diamines de la liste constituée par la (N-morpholinoéthyl) isopropylamine, la (N-pipéridinoéthyl) isopropylamine, (N-morpholinoéthyl) tertibutylamine ;

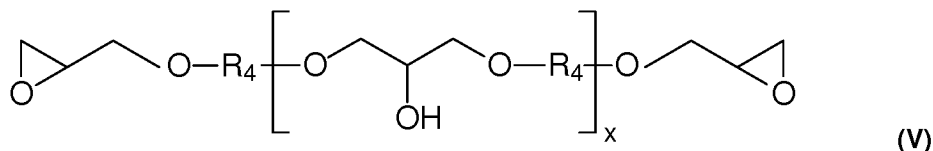
- les amines de la famille des N-alkyl-3-hydroxypipéridines et N-alkyl-4-hydroxypipéridines de la liste constituée par la N-méthyl-4-hydroxy-pipéridine, la N-éthyl-3-hydroxypipéridine, la N-méthyl-3-hydroxy-pipéridine ;

- les alkylaminopipérazines que sont la 1-méthyl-4-(3-diméthylaminopropyl)-pipérazine, la 1-éthyl-4-(diéthylaminoéthyl)-pipérazine.

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante peut contenir des composés organiques non réactifs vis à vis des composés acides (couramment nommé "solvants physiques"), qui permettent d'augmenter la solubilité d'au moins un ou plusieurs composés acides de l'effluent gazeux. Par exemple, la solution absorbante peut comporter entre 5% et 50% poids de solvant physique tel que des alcools, des éthers, des étheralcools, des éthers de glycol et de polyéthylèneglycol, des thioéthers de glycol, des esters et alkoxyesters de glycol et de polyéthylèneglycol, des esters de glycérol, des lactones, des lactames, des pyrrolidones N-alkylées, des dérivés de la morpholine, de la morpholin-3-one, des imidazoles et des imidazolidinones, des pipéridones N-alkylées, des cyclotétraméthylènesulfones, des N-alkylformamides, des N-alkylacétamides, des éthers-cétones des carbonates d'alkyles ou des phosphates d'alkyles et leur dérivés. A titre d'exemple et de façon non limitative, il peut s'agir du méthanol, de l'éthanol, du 2-éthoxyéthanol, de l'alcool benzylique, du triéthylèneglycoldiméthyléther, du tétraéthylèneglycoldiméthyléther, du pentaéthylèneglycoldiméthyléther, de l'hexaéthylèneglycoldiméthyléther, de l'heptaéthylèneglycoldiméthyléther, de l'octaéthylèneglycoldiméthyléther, du butoxyacétate de diéthylèneglycol, du triacétate de glycérol, du sulfolane, de la N-méthylpyrrolidone, de la N-méthylmorpholin-3-one, du N,N-diméthylformamide, de la N-formyl-morpholine, de la N,N-diméthylimidazolidin-2-one, du N-méthylimidazole, de l'éthylèneglycol, du diéthylèneglycol, du triéthylèneglycol, du thiodiglycol, du carbonate de propylène, du tributylphosphate.

Synthèse des composés de formule générale (I) de la solution absorbante selon l'invention

La synthèse d'un composé azoté selon la formule générale (I) est réalisée par réaction d'une amine secondaire de formule R_1R_2NH , R_1 étant défini comme dans la formule générale (I), sur des glycidyléthers de polyols de formule générale (V) suivante :

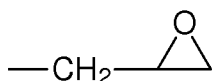


x étant un entier compris entre 0 et 10, et

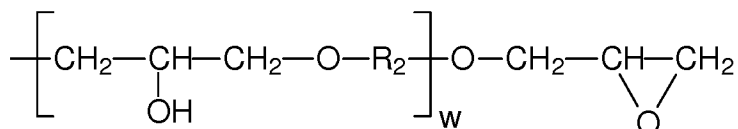
R_4 étant un radical divalent défini de la même manière que le radical R_2 de la formule générale (I) à l'exception du radical R_3 qui est remplacé par un radical R_6 , R_6 étant un radical choisi

indifféremment parmi :

- un atome d'hydrogène,
- le groupe glycidyle G_5 de formule suivante :



-- un groupe G_6 de formule suivante :



w étant un entier compris entre 1 et 10, et R_2 étant défini comme dans la formule générale (I).

- 5 De préférence, le radical R_6 est un atome d'hydrogène ou le groupe glycidyle G_5 .

Le ou les glycidyléthers de polyols de formule générale (V) sont formés par une réaction entre un polyol et une épihalohydrine, de préférence l'épichlorhydrine, selon une synthèse respectant les règles de la chimie organique, bien connue de l'homme de l'art.

10

Ainsi, le procédé de synthèse selon l'invention comporte :

- une première réaction de condensation d'au moins deux fonctions alcool d'au moins un polyol avec une épihalohydrine afin de produire au moins un glycidyléther de polyol selon la formule générale (V) ;
- 15 - une deuxième réaction d'addition d'au moins deux moles d'une amine secondaire de formule R_1R_1NH et du glycidyléther de polyol de formule générale (V) pour produire au moins un composé azoté selon la formule générale (I).

20

Dans la formule générale (V), la nature des radicaux R_4 est définie par le choix du ou des polyols à partir desquels le(s) glycidyléther(s) de polyols est(sont) obtenu(s) par réaction avec l'épihalohydrine.

Les polyols qui sont les précurseurs des glycidyléthers de polyols de formule générale (V) peuvent être choisis, sans être exhaustif, dans le groupe constitué par :

25

- les polyéthylèneglycols de masse molaire inférieure à 950 g/mole ;
- l'éthylèneglycol ;
- certains diols tels que le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le néopentylglycol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,3-cyclohexanediméthanol, le 1,2-cyclohexanediméthanol ;
- 30 - certains triols tels que le glycérol, le triméthylolpropane, et le triméthyloléthane,
- le pentaérythritol,
- le sorbitol,
- les polyglycérols de masse molaire inférieure à 1000 g/mole.

Les glycidyléthers de polyols répondant à la formule générale (V) peuvent être choisis par exemple, et sans être exhaustif, parmi les composés suivants :

- les diglycidyléthers des polyéthylèneglycols, les précurseurs polyéthylèneglycol ayant une masse molaire inférieure à 950 g/mole ;
- 5 - le diglycidyléther de l'éthylèneglycol ;
- le diglycidyléther du 1,4-butanediol ;
-
- le diglycidyléther du 1,6-hexanediol ;
- le diglycidyléther du 1,8-octanediol ;
- 10 - le diglycidyléther du néopentylglycol ;
- le diglycidyléther du 1,4-cyclohexanediméthanol ;
- le diglycidyléther du 1,3-cyclohexanediméthanol ;
- le diglycidyléther du 1,2-cyclohexanediméthanol ;
- les polyglycidyléthers du glycérol ;
- 15 - les diglycidyléthers du glycérol ;
- le triglycidyléther du glycérol ;
- les polyglycidyléthers du triméthylolpropane ;
- les polyglycidyléthers du triméthyloléthane ;
- les polyglycidyléthers du pentaérythritol ;
- 20 - les polyglycidyléthers du sorbitol ;
- les polyglycidyléthers des polyglycérols, les précurseurs polyglycérols ayant une masse molaire inférieure à 1000g/mole.

Les amines secondaires de formule R_1R_1NH peuvent être choisies par exemple, et sans être exhaustif, parmi les composés suivants :

- 25 - la diméthylamine ;
- la diéthylamine ;
- le 2-Méthylaminoéthanol ;
- la pipéridine ;
- 30 - la pyrrolidine ;
- la diéthanolamine.

Selon un mode de réalisation, la première réaction est une réaction de condensation d'un alcanediol linéaire contenant de 2 à 8 atomes de carbone, avec une épihalohydrine, de préférence avec de l'épichlorhydrine, pour produire un diglycidyléther d'alcanediol, et la deuxième réaction est une réaction d'addition de l'amine secondaire de formule R_1R_1NH , de préférence de la diméthylamine, sur les fonctions époxydes du diglycidyléther d'alcanediol pour produire au moins

un composé azoté selon la formule générale (I). Un exemple de composé azoté synthétisé selon ce mode de réalisation est un composé de formule générale (III) décrite plus haut. Il peut s'agir d'un mélange de composés présentant cette formule.

Selon un mode de réalisation, la première réaction est une réaction de condensation de triméthylolpropane avec une épihalohydrine, de préférence avec de l'épichlorhydrine, pour produire un polyglycidyléther de triméthylolpropane, et la deuxième réaction est une réaction d'addition de l'amine secondaire de formule R_1R_1NH , de préférence de la diméthylamine, sur les fonctions époxydes du polyglycidyléther de triméthylolpropane pour produire au moins un composé azoté selon la formule générale (I). Dans le cas où l'amine secondaire est de la diméthylamine, un exemple de produit synthétisé est un composé de formule (IV₁), (IV₂) ou (IV₃). Il peut s'agir d'un mélange de composés présentant ces formules.

Selon un mode de réalisation, la première réaction est une réaction de condensation de glycérol avec une épihalohydrine, de préférence avec de l'épichlorhydrine, pour produire un polyglycidyléther de glycérol, et la deuxième réaction est une réaction d'addition de l'amine secondaire de formule R_1R_1NH , de préférence de la diméthylamine, sur les fonctions époxydes du polyglycidyléther de glycérol pour produire au moins un composé azoté selon la formule générale (I). Dans le cas où l'amine secondaire est de la diméthylamine, un exemple de produit synthétisé est un composé de formule (II₁) ou (II₂). Il peut s'agir d'un mélange de composés présentant ces formules.

Avantageusement, la deuxième réaction d'addition est opérée en présence d'un excès d'amine secondaire de formule R_1R_1NH , de préférence un excès de diméthylamine, afin d'augmenter la conversion.

La première réaction de condensation et la deuxième réaction d'addition sont conduites en deux étapes successives.

25

Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux

La présente invention propose de réaliser une élimination sélective de l' H_2S par rapport au CO_2 d'un effluent gazeux comportant de l' H_2S et du CO_2 , en mettant en œuvre la solution absorbante selon l'invention. La solution est mise en contact avec l'effluent gazeux pour éliminer pour éliminer sélectivement l' H_2S qu'il contient.

L'utilisation des polyéthéralcanolamines tertiaires selon la formule générale (I) permet, en association avec une amine principale tertiaire ou secondaire encombrée, d'obtenir de bonnes performances en termes de sélectivité d'absorption de l' H_2S par rapport au CO_2 , notamment une sélectivité plus importante qu'avec des solutions aqueuses d'amines de référence telles que la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), pour une capacité cyclique d'absorption des gaz acides, notamment de l' H_2S , équivalente ou supérieure.

Le procédé d'élimination sélective de l'H₂S d'un effluent gazeux contenant du CO₂ comprend une étape d'absorption des composés acides que sont l'H₂S et le CO₂ par mise en contact de l'effluent gazeux avec une solution absorbante selon l'invention.

En référence à la figure 1, l'étape d'absorption consiste à mettre en contact l'effluent gazeux 1 avec la solution absorbante 4. L'effluent gazeux 1 est introduit en fond de colonne d'absorption C1, la solution absorbante est introduite en tête de la colonne C1. La colonne C1 est munie de moyen de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple un garnissage vrac, un garnissage structuré ou des plateaux de distillation. Lors du contact, les fonctions amines des molécules de la solution absorbante réagissent avec les composés acides contenus dans l'effluent, de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides 2, notamment appauvri en H₂S et CO₂, et évacué en tête de la colonne C1, et une solution absorbante enrichie en ces mêmes composés acides 3 évacuée en fond de colonne C1, pour être de préférence régénérée.

L'étape d'absorption sélective de l'H₂S peut être réalisée à une pression dans la colonne d'absorption C1 comprise entre 1 bar et 200 bar, de préférence entre 20 bar et 100 bar pour le traitement d'un gaz naturel, et à une température dans la colonne d'absorption C1 comprise entre 20°C et 100°C, préférentiellement comprise entre 30 °C et 90°C, voire entre 30°C et 60°C.

L'utilisation d'un composé azoté selon la formule générale (I), ajouté à la solution aqueuse comprenant les amines tertiaires ou secondaires encombrées selon l'invention permet d'obtenir une sélectivité d'absorption de l'H₂S vis-à-vis du CO₂ plus importante que celle atteinte avec des solutions comprenant les mêmes amines sans le composé azoté selon la formule générale (I). L'augmentation de la viscosité dynamique engendrée par l'ajout du composé selon l'invention a pour effet de diminuer l'absorption du CO₂ relativement à celle de l'H₂S, de manière beaucoup plus performante que par l'ajout d'un composé viscosifiant selon l'art antérieur.

L'étape d'absorption peut être suivie d'une étape de régénération de la solution absorbante enrichie en composés acides, par exemple tel que représenté schématiquement sur la figure 1.

L'étape de régénération consiste notamment à chauffer et, éventuellement à détendre, la solution absorbante enrichie en composés acides afin de libérer les composés acides sous forme gazeuse. La solution absorbante enrichie en composés acides 3 est introduite dans l'échangeur de chaleur E1, où elle est réchauffée par le flux 6 provenant de la colonne de régénération C2. La solution 5 réchauffée en sortie de l'échangeur E1 est introduite dans la colonne de régénération C2.

La colonne de régénération C2 est équipée d'internes de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple des plateaux, des garnissages en vrac ou structurés. Le fond de la colonne C2 est équipé d'un rebouilleur R1 qui apporte la chaleur nécessaire à la régénération en vaporisant une fraction de la solution absorbante. Dans la colonne C2, sous l'effet de la mise en contact de la solution absorbante 5 avec la vapeur produite par le rebouilleur, les composés acides sont libérés sous forme gazeuse et évacués en tête de la colonne C2 par le conduit 7. La solution absorbante

régénérée 6, c'est-à-dire appauvrie en composés acides, est refroidie dans l'échangeur E1. La solution refroidie 4 est ensuite recyclée dans la colonne d'absorption C1.

L'étape de régénération du procédé selon l'invention peut être réalisée par régénération thermique, éventuellement complétée par une ou plusieurs étapes de détente. Par exemple, la solution absorbante enrichie en composés acides 3 peut être envoyée dans un premier ballon de détente (non représenté), avant son passage dans l'échangeur de chaleur E1. Dans le cas d'un gaz naturel, la détente permet d'obtenir un gaz évacué au sommet du ballon contenant la majeure partie des hydrocarbures aliphatiques co-absorbés par la solution absorbante. Ce gaz peut éventuellement être lavé par une fraction de la solution absorbante régénérée et le gaz ainsi obtenu peut être utilisé comme gaz combustible. Le ballon de détente opère de préférence à une pression inférieure à celle de la colonne d'absorption C1 et supérieure à celle de la colonne de régénération C2. Cette pression est généralement fixée par les conditions d'utilisation du gaz combustible, et est typiquement de l'ordre de 5 à 15 bar. Le ballon de détente opère à une température sensiblement identique à celle de la solution absorbante obtenue en fond de la colonne d'absorption C1.

La régénération peut être effectuée à une pression dans la colonne C2 comprise entre 1 bar et 5 bar, voire jusqu'à 10 bar et à une température dans la colonne C2 comprise entre 100°C et 180°C, de préférence comprise entre 110°C et 170°C, plus préférentiellement entre 110°C et 140°C. De manière préférée, la température de régénération dans la colonne de régénération C2 est comprise entre 155°C et 180°C dans le cas où l'on souhaite réinjecter les gaz acides. De manière préférée, la température de régénération dans la colonne de régénération C2 est comprise entre 115°C et 130°C dans les cas où le gaz acide est envoyé à l'atmosphère ou dans un procédé de traitement aval, comme un procédé Claus ou un procédé de traitement de gaz de queue.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de réduire les besoins énergétiques pour la régénération de la solution absorbante, dans la mesure où l'amélioration de la sélectivité diminue la quantité de CO₂ captée, la chaleur d'absorption du CO₂ étant généralement comprise entre 50 et 80 kJ/mole.

Nature des effluents gazeux

Les solutions absorbantes selon l'invention peuvent être mises en œuvre pour désacidifier les effluents gazeux suivants : le gaz naturel, les gaz de synthèse, les gaz de raffinerie, les gaz acides issus d'une unité aux amines, les gaz issus d'une unité de réduction en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse. Ces effluents gazeux contiennent un ou plusieurs des composés acides suivants : le CO₂, l'H₂S, des mercaptans (par exemple le méthylmercaptan (CH₃SH), l'éthylmercaptan (CH₃CH₂SH), le propylmercaptan (CH₃CH₂CH₂SH), le COS, le CS₂, le SO₂.

Le procédé de désacidification selon l'invention peut par exemple être mis en œuvre pour désacidifier un gaz de synthèse. Le gaz de synthèse contient du monoxyde de carbone CO, de l'hydrogène H₂ (généralement dans un ratio H₂/CO égal à 2), de la vapeur d'eau (généralement à saturation à la température où le lavage est effectué) et du CO₂ (de l'ordre de la dizaine de pourcents). La pression est généralement comprise entre 20 et 30 bar, mais peut atteindre jusqu'à 70 bar. Il peut contenir, en outre, des impuretés soufrées (H₂S, COS, etc.), azotées (NH₃, HCN) et halogénées.

Le procédé de désacidification selon l'invention peut également être mis en œuvre pour désacidifier un gaz naturel. Le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : le CO₂, l'H₂S, des mercaptans, du COS, du CS₂. La teneur de ces composés acides est très variable et peut aller jusqu'à 70 % en volume pour le CO₂ et jusqu'à 40 % en volume pour l'H₂S. La température du gaz naturel peut être comprise entre 20°C et 100°C. La pression du gaz naturel à traiter peut être comprise entre 10 et 200 bar. L'invention peut être mise en œuvre pour atteindre des spécifications généralement imposées sur le gaz désacidifié, qui sont moins de 2 % de CO₂, moins de 4 ppm d'H₂S, et moins de 50 ppm, voire moins de 10 ppm, volume de soufre total.

Exemples

Dans les exemples suivants, on appelle produit selon l'invention tout composé ou mélange de composés selon l'invention.

Les exemples ci-dessous illustrent, de manière non limitative, la synthèse des composés selon l'invention, ainsi que certaines des performances de ces composés lorsqu'ils sont utilisés en solution aqueuse pour l'élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ contenus dans un effluent gazeux par mise en contact de l'effluent gazeux avec la solution.

Exemple 1 : synthèse des produits selon l'invention.

Cet exemple 1 illustre la synthèse des composés azotés selon l'invention, étant entendu que toutes les possibilités de synthèse de ces molécules tant au niveau des routes de synthèses que des modes opératoires possibles ne sont pas ici décrites.

Synthèse du produit A selon l'invention

A 337,5 g d'une solution de diméthylamine à 40 % poids dans l'eau, on ajoute sous agitation, en 1 heure et en maintenant la température à 20°C, 102,0 g d'un glycidyléther du glycérol présentant un indice d'époxyde compris entre 100 et 150 g/équivalent époxyde. Après 1 heure additionnelle sous agitation, on procède à l'évaporation de la diméthylamine en excès puis à celle de l'eau sous pression réduite à 95°C. On obtient 142,5 g d'un produit liquide visqueux. L'analyse par RMN-¹³C indique l'absence de fonctions époxydes résiduelles.

Synthèse du produit B selon l'invention

A 327,0 g d'une solution de diméthylamine à 40 % poids dans l'eau, on ajoute sous agitation, en 2 heures et en maintenant la température à 20°C, 225,0 g d'un diglycidyléther de l'éthylèneglycol présentant un indice d'époxyde compris entre 110 et 140 g/équivalent époxyde.

- 5 Après 1 heure additionnelle sous agitation, on procède à l'évaporation de la diméthylamine en excès puis à celle de l'eau sous pression réduite à 95°C. On obtient 301,9 g d'un produit liquide visqueux. L'analyse par RMN-¹³C indique l'absence de fonctions époxydes résiduelles.

Synthèse du produit C selon l'invention

A 405,0 g d'une solution de diméthylamine à 40 % poids dans l'eau, on ajoute sous agitation, en 1 heure et en maintenant la température à 20°C, 156,6 g d'un polyglycidyléther du triméthylolpropane présentant un indice d'époxyde compris entre 130 et 155 g/équivalent époxyde. Après 1 heure additionnelle sous agitation, on procède à l'évaporation de la diméthylamine en excès puis à celle de l'eau sous pression réduite à 95°C. On obtient 208,8 g d'un produit liquide visqueux. L'analyse par RMN-¹³C indique l'absence de fonctions époxydes résiduelles.

- 15 La concentration en fonctions amine (en mole par kg de produit) est obtenue par titration du produit avec HCl 0.1N. Le tableau 1 ci-dessous récapitule cette concentration pour chaque produit exemplifié.

Produit	Concentration en fonctions amine (mol/kg de produit)
A	2,4
B	6,1
C	4,3

Tableau 1

20 Exemple 2 : Vitesse d'absorption du CO₂ d'une formulation d'amine pour un procédé d'absorption sélective

On effectue des essais comparatifs d'absorption du CO₂ par différentes solutions absorbantes :

- une solution aqueuse de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 47 % en poids de MDEA, qui constitue la solution absorbante de référence pour une élimination sélective en traitement de gaz ;
- une solution aqueuse de 1,2-bis-(diméthylaminoéthoxy)-éthane à 30 % en poids selon la formule générale du brevet US 4,405,582, solution absorbante pour une élimination sélective de H₂S selon l'art antérieur ;
- 30 - une solution aqueuse de 1,2-bis-(diméthylaminoéthoxy)-éthane à 27,5 % en poids contenant 10% en poids du produit A de polyéthéralcanolamines selon l'invention.

Pour chaque essai, on mesure le flux d'absorption du CO₂ par la solution absorbante aqueuse dans un réacteur fermé, du type cellule de Lewis. On introduit 200 g de solution dans le réacteur fermé, régulé à une température de 50°C . On réalise quatre injections successives de CO₂ de 100 à 200 mbar dans la phase vapeur du réacteur ayant un volume de 200 cm³. La phase gaz et la phase liquide sont agitées à 100 tours/minutes et entièrement caractérisées du point de vue hydrodynamique. Pour chaque injection, on mesure la vitesse d'absorption du CO₂ par variation de pression dans la phase gaz. On détermine ainsi un coefficient de transfert global Kg par une moyenne des résultats obtenus sur les quatre injections.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous en vitesse d'absorption relative par rapport à la solution absorbante aqueuse de référence comprenant 47 % poids de MDEA. La vitesse d'absorption relative est définie par le rapport du coefficient de transfert global de la solution absorbante testée sur le coefficient de transfert global de la solution absorbante de référence (avec MDEA).

La viscosité dynamique des différentes solutions d'amine à 50°C est obtenue à l'aide d'un viscosimètre automatique de type AMVn Anton Paar, fonctionnant selon le principe du viscosimètre d'Hoepler. La viscosité est déduite de la mesure du temps de chute d'une bille dans un capillaire de diamètre 1,59 mm incliné à divers angles conformément aux normes DIN 53015 et ISO 12058, ainsi que la mesure de densité des solutions d'amines obtenues sur un densimètre Anton Paar DMA 4100 à 40°C ou à 50°C.

Formulation	Concentration en fonctions amine (mol/kg)	Viscosité à 50°C (mPas)	Vitesse d'absorption relative du CO ₂ à 50°C
MDEA 47 % poids (référence)	3,95	3,2	1,0
1,2-bis-(diméthylaminoléthoxy)-éthane 30 % poids (selon le brevet US4,405,582)	2,94	1,9	1,0
1,2-bis-(diméthylaminoléthoxy)-éthane 27,5 % poids avec 10 % poids de produit A (selon l'invention)	2,94	3,2	0,9

Tableau 2

L'examen des résultats fait ressortir, dans ces conditions de test, une vitesse d'absorption du CO₂ par la solution absorbante selon l'invention plus lente par rapport à la formulation de référence avec la MDEA, et de manière inattendue par rapport à une solution de 1,2-bis-(diméthylaminoéthoxy)-éthane selon l'art antérieur, cette dernière solution ayant une concentration en fonction amine équivalente à la solution selon l'invention.

Dans le cas de la formulation selon l'invention, on constate que l'ajout de 10 % poids de produit A selon l'invention à une solution de 1,2-bis-(diméthylaminoéthoxy)-éthane à 27,5 % poids

augmente la viscosité d'environ 50 % par rapport à la solution de 1,2-bis-(diméthylaminoéthoxy)-éthane à 30 % poids de concentration en fonction amine équivalente. Cette augmentation de viscosité se traduit par une diminution de 10 % de la cinétique d'absorption du CO₂.

Il apparaît donc que le produit A exemplifié selon l'invention présente étonnamment un intérêt particulier et amélioré dans le cas d'une désacidification sélective d'un effluent gazeux dans laquelle on cherche à limiter la cinétique d'absorption du CO₂.

Exemple 3 : Capacité et vitesse d'absorption du CO₂ d'une formulation d'amine pour un procédé d'absorption sélective

On effectue des essais comparatifs d'absorption du CO₂ par différentes solutions absorbantes :

- une solution aqueuse de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 45,75 % en poids de MDEA, qui constitue la solution absorbante de référence pour une élimination sélective en traitement de gaz ;
- une solution aqueuse de de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 45,75 % poids contenant 3 % poids de polyéthylène glycol de masse moléculaire 35000 g/mol, composé viscosifiant selon l'art antérieur du brevet FR 2996464.
- une solution aqueuse de de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 45,75 % poids contenant 14,25 % poids du produit A de polyéthylalcanolamines selon l'invention.
- une solution aqueuse de de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 45,75 % poids contenant 14,25 % poids du produit B de polyéthylalcanolamines selon l'invention.
- une solution aqueuse de de N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 45,75 % poids contenant 14,25 % poids du produit C de polyéthylalcanolamines selon l'invention.

Pour chaque solution, on réalise un test d'absorption du CO₂ à température ambiante dans un flacon bulleur.

Pour chaque solution, l'absorption est réalisée dans une masse liquide de 30 cm³ par bullage et dispersion au moyen d'un fritté d'un courant gazeux entrant constitué d'un mélange azote : dioxyde de carbone 87 :13 en proportions volumiques d'un débit de 100 NL/h pendant 7 h.

L'évolution du taux de charge de chaque solution en fonction du temps est déterminée par pesée à intervalle de temps régulier.

On en déduit la vitesse d'absorption moyenne du CO₂ sur les 3 premières heures du test ainsi que la capacité d'absorption à l'équilibre de chaque solution, lorsque le taux de charge ne varie plus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous en vitesse d'absorption relative par rapport à la solution absorbante aqueuse de référence comprenant 45,75 % poids de MDEA. La vitesse d'absorption relative est définie par le rapport de la vitesse

d'absorption moyenne de la solution absorbante testée définie plus haut sur la vitesse d'absorption moyenne de la solution absorbante de référence.

La viscosité dynamique des différentes solutions d'amine à 50°C est obtenue comme dans l'exemple 2.

Formulation	Concentration en amine (%poids)	Concentration en fonctions amine (mol/kg)	Viscosité à 50°C (mPas)	Vitesse d'absorption relative du CO ₂ à 20°C	Capacité d'absorption du CO ₂ à l'équilibre (mol/kg)
MDEA 45,75 % poids (référence)	45,75	3,84	3,2	1,0	1,88
MDEA 45,75% poids avec 3% poids de PEG 35000 (selon le brevet FR2996464)	45,75	3,84	9,4	0,86	1,95
MDEA 45,75 % poids avec 14,25% poids de produit A (selon l'invention)	60	4,18	8,5	0,63	1,89
MDEA 45,75 % poids avec 14,25% poids de produit B (selon l'invention)	60	4,71	7,3	0,75	2,42
MDEA 45,75 % poids avec 14,25% poids de produit C (selon l'invention)	60	4,45	7,7	0,73	2,23

5

Tableau 3

L'examen des résultats fait ressortir pour les formulations selon l'invention une vitesse d'absorption du CO₂ plus lente que la formulation de référence avec une capacité d'absorption du CO₂ équivalente ou plus élevée.

On constate également que l'ajout du produit A, du produit B ou du produit C à une solution de MDEA à 45,75 % poids diminue la cinétique d'absorption du CO₂ de manière plus importante de 37 % que l'ajout de PEG 35000 à 3 % poids selon l'enseignement de l'art antérieur. Ce résultat est d'autant plus surprenant que dans le cas de la formulation selon l'art antérieur, la viscosité est plus élevée et la concentration en fonctions amines est plus faible que dans la formulation selon l'invention.

Il apparaît donc que les produits A, B et C selon l'invention exemplifiés présentent étonnamment un intérêt particulier et amélioré dans le cas d'une désacidification sélective d'un effluent gazeux dans laquelle on cherche à limiter la cinétique d'absorption du CO₂, sans altérer la capacité d'absorption des gaz acides à l'équilibre, ici illustrée pour le CO₂ et qui sera confirmée pour H₂S dans l'exemple 4 suivant.

Exemple 4 : Capacité d'absorption de l'H₂S de formulations de MDEA et des produits selon l'invention pour un procédé de traitement de gaz acides.

On compare les performances de capacité d'absorption de l'H₂S à 40°C de plusieurs solutions :

- une solution aqueuse de MDEA et de produit A selon l'invention, contenant 45,75 % poids de MDEA et 14,25 % poids de produit A ;
- une solution aqueuse de MDEA et de produit B selon l'invention, contenant 30 % poids de MDEA et 20 % poids de produit B ;
- une solution aqueuse de MDEA et de produit C selon l'invention, contenant 45,75 % poids de MDEA et 14,25 % poids de produit C ;
- solution aqueuse de MDEA contenant 50 % poids de MDEA qui constitue une solution absorbante de référence pour la désacidification de gaz contenant de l'H₂S.

On réalise un test d'absorption à 40 °C sur les solutions aqueuses d'amine au sein d'une cellule d'équilibre thermostatée. Ce test consiste à injecter dans la cellule d'équilibre, préalablement remplie de solution aqueuse d'amine dégazée, une quantité connue de gaz acide, de l'H₂S dans cet exemple, puis à attendre l'établissement de l'état d'équilibre. Les quantités de gaz acide absorbées dans la solution aqueuse d'amine sont alors déduites des mesures de température et de pression grâce à des bilans de matière et de volume. Les solubilités sont représentées de manière classique sous la forme des pressions partielles en H₂S (en bar) en fonction du taux de charge en H₂S (en mol d'H₂S/kg de solution absorbante et en mol d'H₂S/mol d'amine).

Dans le cas d'une désacidification en traitement de gaz naturel, les pressions partielles en H₂S rencontrées dans les gaz acides sont typiquement comprises entre 0,1 et 1 bar, à une température de 40 °C. A titre d'exemple, dans cette gamme industrielle, on compare dans le tableau 4 ci-dessous les taux de charge d'H₂S (« Tc » dans le tableau ci-dessous) obtenus à 40°C pour différentes pressions partielles en H₂S entre la solution absorbante de MDEA à 50 % poids et les solutions absorbantes selon l'invention.

Formulation	MDEA 50 %poids (référence)		MDEA 45,75%poids avec 14,25%poids de produit A selon l'invention		MDEA 30%poids avec 20%poids de produit B selon l'invention		MDEA 45,75%poids avec 14,25%poids de produit C selon l'invention	
Pression partielle en H ₂ S (bar)	Tc H ₂ S (mol/mol d'amine)	Tc H ₂ S (mol/kg)	Tc H ₂ S (mol/mol d'amine)	Tc H ₂ S (mol/kg)	Tc H ₂ S (mol/mol d'amine)	Tc H ₂ S (mol/kg)	Tc H ₂ S (mol/mol d'amine)	Tc en H ₂ S (mol/kg)
0.1	0.21	0.88	0,25	0,99	0.3	0.93	0.26	1.08
0.3	0.39	1.65	0,46	1,89	0.57	1.78	0.44	1.79
1	0.69	2.91	0,79	3,17	0.93	2.91	0.8	3.14

Tableau 4

A 40 °C, pour des pressions partielles en H₂S inférieures ou égales à 1 bar, la capacité d'absorption des solutions aqueuses de MDEA et de produit A, B ou C selon l'invention est équivalente ou supérieure à celle de la solution de MDEA de référence.

5 On constate :

- comme illustré dans l'exemple 3, précédent, l'absorption du CO₂ est plus lente dans les solutions aqueuses selon l'invention que dans une solution aqueuse de MDEA de référence.

- une capacité d'absorption équivalente ou supérieure en gaz acides, notamment en H₂S, des solutions absorbantes selon l'invention par rapport à celle de la solution aqueuse de MDEA de

10 référence.

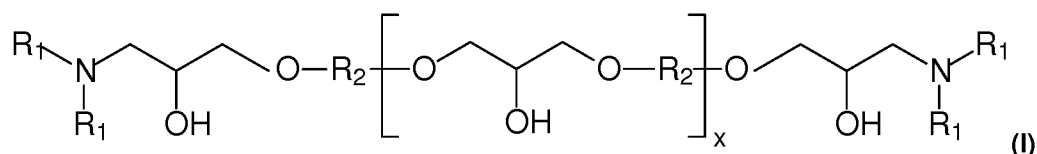
A partir de ces deux constats, il apparaît que les produits exemplifiés selon l'invention sont particulièrement intéressants pour améliorer la sélectivité d'absorption de H₂S par rapport au CO₂ et pour réduire les débits de solution absorbante à mettre en œuvre sur des applications de désacidification sélective (H₂S par rapport au CO₂), c'est-à-dire absorber un débit donné d'H₂S tout

15 en réduisant le débit de CO₂ co-absorbé par rapport à la solution absorbante de MDEA de référence.

REVENDICATIONS

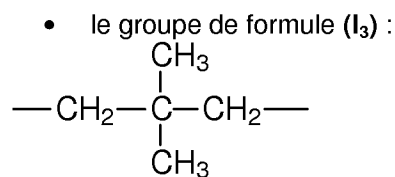
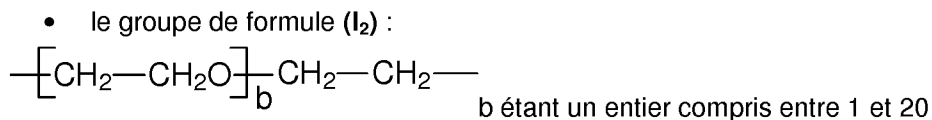
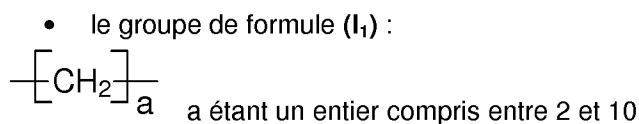
1. Solution absorbante pour éliminer sélectivement l'H₂S par rapport au CO₂ d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂, comprenant :

- de l'eau,
- au moins un composé azoté principal comprenant au moins une fonction amine tertiaire ou une fonction amine secondaire comprenant deux carbones secondaires en position α et α' de l'atome d'azote ou au moins un carbone tertiaire en alpha ou en bêta de l'atome d'azote, et
- au moins un composé azoté annexe appartenant à la famille des polyéthéralcanolamines tertiaires répondant à la formule générale (I) suivante :

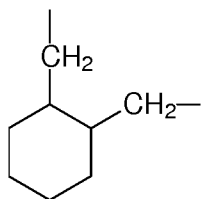


dans laquelle :

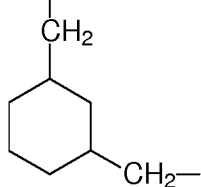
- x est un entier compris entre 0 et 10,
- le radical R₁ est choisi indifféremment parmi :
 - un radical alkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone, les atomes de carbone de deux radicaux R₁ pouvant être reliés entre eux pour former un hétérocycle constitué de 5, 6 ou 7 atomes, et
 - un radical hydroxyalkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone.
- le radical divalent R₂ est choisi indifféremment dans la liste constituée par :



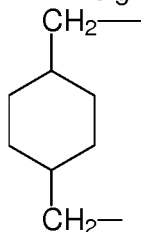
- le groupe de formule (I₄) :



- le groupe de formule (I₅) :

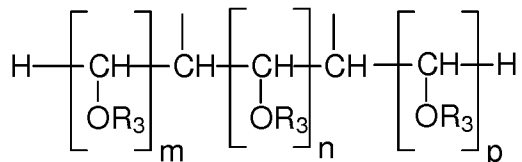


- le groupe de formule (I₆) :



5

- le groupe de formule (I₇) :

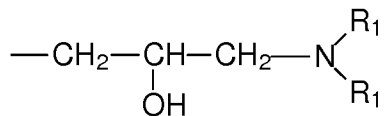


m, n, p étant des entiers, chacun compris entre 0 et 4, avec la condition selon laquelle la somme des 3 indices (m + n + p) est égale à 1 ou 4, et

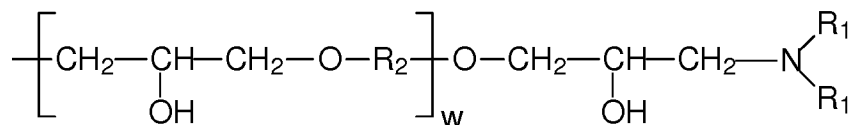
10

R₃ est un radical choisi indifféremment parmi :

- un atome d'hydrogène,
- le groupement G₁ de formule suivante :



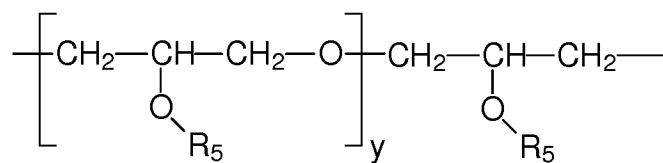
- le groupement G₂ de formule suivante :



15

où w est un entier compris entre 1 et 10,

- le groupe de formule (I₈) :



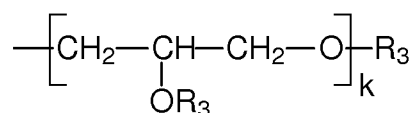
où y est un entier compris entre 0 et 5, et

R₅ est un radical choisi indifféremment parmi :

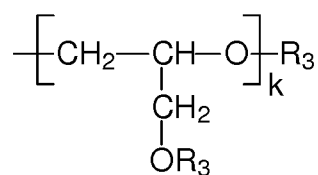
-- un atome d'hydrogène,

5

-- le groupement G₃ de formule suivante :



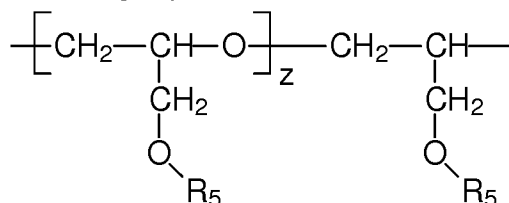
-- le groupement G₄ de formule suivante :



k étant un entier compris entre 0 et 5

10

• le groupe de formule (I₉) :

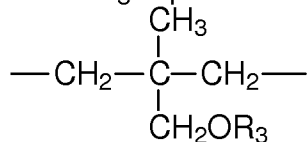


z étant un entier compris entre 0 et 5

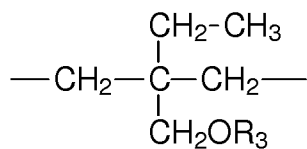
• le groupe de formule (I₁₀) constituée par un enchaînement de 2 à 6 radicaux R₂ chacun choisi indifféremment parmi le groupe de formule (I₈) et le groupe de formule (I₉), et reliés entre eux par un atome d'oxygène

15

• le groupe de formule (I₁₁) :

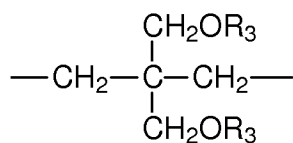


• le groupe de formule (I₁₂) :

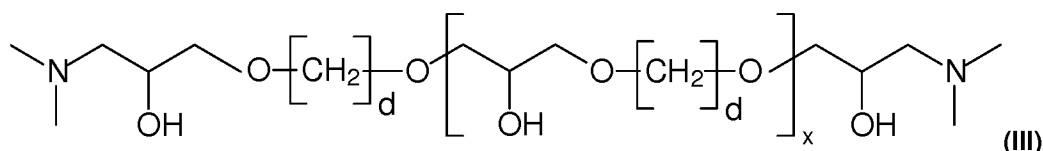


20

• le groupe de formule (I₁₃) :



2. Solution selon la revendication 1, dans laquelle le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I₁), et le composé azoté annexe répond à la formule générale (III) suivante :

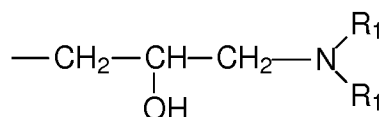


x étant compris entre 0 et 10, de préférence compris entre 0 et 5,
d étant un entier compris entre 2 et 8, de préférence égal à 2, 4, 6 ou 8.

3. Solution selon la revendication 2, dans laquelle d est égal à 2 dans la formule générale (III).

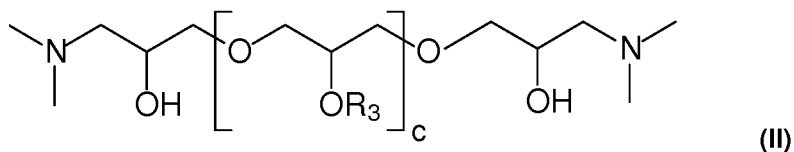
4. Solution selon la revendication 1, dans laquelle le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I₁₂) et le radical R_1 est un radical méthyle.

5. Solution selon la revendication 4, dans laquelle le composé azoté répond en outre à la formule générale (I) dans laquelle x est égal à 0 ou 1 et dans laquelle au moins un radical R_3 est un groupement G_1 de formule suivante :



6. Solution selon la revendication 1, dans laquelle le composé azoté annexe répond à la formule générale (I) dans laquelle le radical R_1 est un radical méthyle et le radical divalent R_2 est un groupe de formule (I₇) avec la condition $m+p+n = 1$.

7. Solution selon la revendication 6, dans laquelle le composé azoté annexe répond à la formule générale (II) suivante :



c étant un entier compris entre 1 et 11, de préférence compris entre 1 et 5, et R_3 étant choisi de préférence parmi un atome d'hydrogène et un groupement G_1 .

5 8. Solution selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la solution absorbante comporte :

- une fraction massique d'eau comprise entre 4 % et 94 % poids de la solution absorbante,

10 - une fraction massique du composé azoté principal comprise entre 5 % et 95 % en poids de la solution absorbante,

- une fraction massique du composé azoté annexe comprise entre 1 % et 25 % poids de la solution absorbante,

la fraction massique du composé azoté principal étant supérieure à celle de la composé azoté annexe.

15

9. Solution selon la revendication 8, dans laquelle la solution absorbante comporte :

- une fraction massique d'eau comprise entre 39 % et 79 % poids de la solution absorbante,

- une fraction massique du composé azoté principal comprise entre 20 % et 60 % en poids de la solution absorbante, et

20 - une fraction massique du composé azoté annexe comprise entre 3 % et 15 % poids de la solution absorbante.

10. Solution selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé azoté principal est choisi dans le groupe constitué par :

25 - la N-méthyl-diéthanolamine ;

- la triéthanolamine ;

- la diéthylmonoéthanolamine ;

- la diméthylmonoéthanolamine ;

- l'éthyl-diéthanolamine ;

30 - les monoalcanolamines tertiaires de la famille des 3-alcoxypropylamines de la liste constituée par la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-méthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, la N-éthyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol, la N-isopropyl-N-(3-

- méthoxypropyl)-2-aminoéthanol, la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-propanol, et la N-isopropyl-N-(3-méthoxypropyl)-1-amino-2-butanol ;
- les diamines de la liste constituée par la 1,2-bis(2-diméthylaminoéthoxy)éthane, la 1,2-bis(2-diéthylaminoéthoxy)éthane et la 1,2-bis(2-pyrrolidinoéthoxy)éthane ;
 - 5 - les diamines de la famille du 1,3-diamino-2-propanol de la liste constituée par le 1,3-Bis(diméthylamino)-2-propanol, le (1-diméthylamino-3-ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3-Bis(ter-butylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(diéthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(méthylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(éthylméthylamino)-2-propanol, le 1,3 bis(n-propylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(isopropylamino)-2-propanol, le 1,3 bis(n-butylamino)-2-propanol, le 1,3-
 - 10 bis(isobutylamino)-2-propanol, le 1,3-bis(pipéridino)-2-propanol, et le 1,3-bis(pyrrolidino)-2-propanol, le N,N,N'-triméthyl-N'-hydroxyéthyl-1,3-diamino-2-propanol ;
 - les dihydroxyalkylamines de la liste constituée par le N-(2'-hydroxyéthyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxypropyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le N-(2'-hydroxybutyl)-2-amino-2-méthyl-1-propanol, le (N-méthyl-N-hydroxyéthyl)-3-amino-2-butanol ;
 - 15 - les diamines de la famille des bis(amino-3-propyl)ether ou des (amino-2-éthyl)-(amino-3-propyl)éthers de la liste constituée par le bis(diméthylamino-3-propyl)éther, le bis(diéthylamino-3-propyl)-éther, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éther, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diméthylamino-3-propyl)-éther, le (diméthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éther, le (diéthylamino-2-éthyl)-(diéthylamino-3-propyl)-éther ;
 - 20 - les diamines tertiaires bêta-hydroxylées de la liste constituée par le 1-diméthylamino-3-(2-diméthylaminoéthoxy)-2-propanol, le 1,1'-oxybis[3-(diméthylamino)-2-propanol], le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,6-diamino-2,5-hexanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,7-diamino-2,6-heptanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,8-diamino-2,7-octanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,9-diamino-2,8-nonanediol, le N,N,N',N'-(tétraméthyl)-1,10-diamino-2,9-
 - 25 décanediol ;
 - les di-(2-hydroxyalkyl)-monoamines de la liste constituée par le 1-[(2-hydroxyéthyl)méthylamino]-2-méthyl-2-propanol, le 1,1'-(méthylimino)-bis-[2-méthyl-2-propanol], le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-2-méthyl-1-propanol, le 2-[(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amino]-1-butanol, le Bis(2-hydroxy-2-méthylpropyl)amine ;
 - 30 - les 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées de la liste constituée par le 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane, le 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane ;
 - les diamines de la liste constituée par la (N-morpholinoéthyl) isopropylamine, la (N-
 - 35 pipéridinoéthyl) isopropylamine, (N-morpholinoéthyl) tertibutylamine ;

- les amines de la famille des N-alkyl-3-hydroxypipéridines et N-alkyl-4-hydroxypipéridines de la liste constituée par la N-méthyl-4-hydroxy-pipéridine, la N-éthyl-3-hydroxypipéridine, la N-méthyl-3- hydroxy-pipéridine ;
- les alkylaminopipérazines que sont la 1-méthyl-4-(3-diméthylaminopropyl)-pipérazine, la 1-éthyl-4-(diéthylaminoéthyl)-pipérazine.

11. Solution selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre un solvant physique choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-éthoxyéthanol, l'alcool benzylique, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le pentaéthylèneglycoldiméthyléther, l'hexaéthylèneglycoldiméthyléther, l'heptaéthylèneglycoldiméthyléther, l'octaéthylèneglycoldiméthyléther, le butoxyacétate de diéthylèneglycol, le triacétate de glycérol, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, la N-méthylmorpholin-3-one, le N,N-diméthylformamide, la N-formyl-morpholine, la N,N-diméthyl-imidazolidin-2-one, le N-méthylimidazole, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le thiodiglycol, le carbonate de propylène, et le tributylphosphate.

12. Procédé d'élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂, dans lequel on effectue une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent gazeux avec une solution absorbante selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape d'absorption des composés acides est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 200 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.

14. Procédé selon l'une des revendications 12 et 13, dans lequel on obtient une solution absorbante chargée en composés acides après l'étape d'absorption, et on effectue au moins une étape de régénération de ladite solution absorbante chargée en composés acides à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et à une température comprise entre 100 °C et 180 °C.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel l'effluent gazeux choisi est parmi le gaz naturel, les gaz de synthèse, les gaz de raffinerie, les gaz acides issus d'une unité aux amines, les gaz issus d'une unité de réduction en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse.

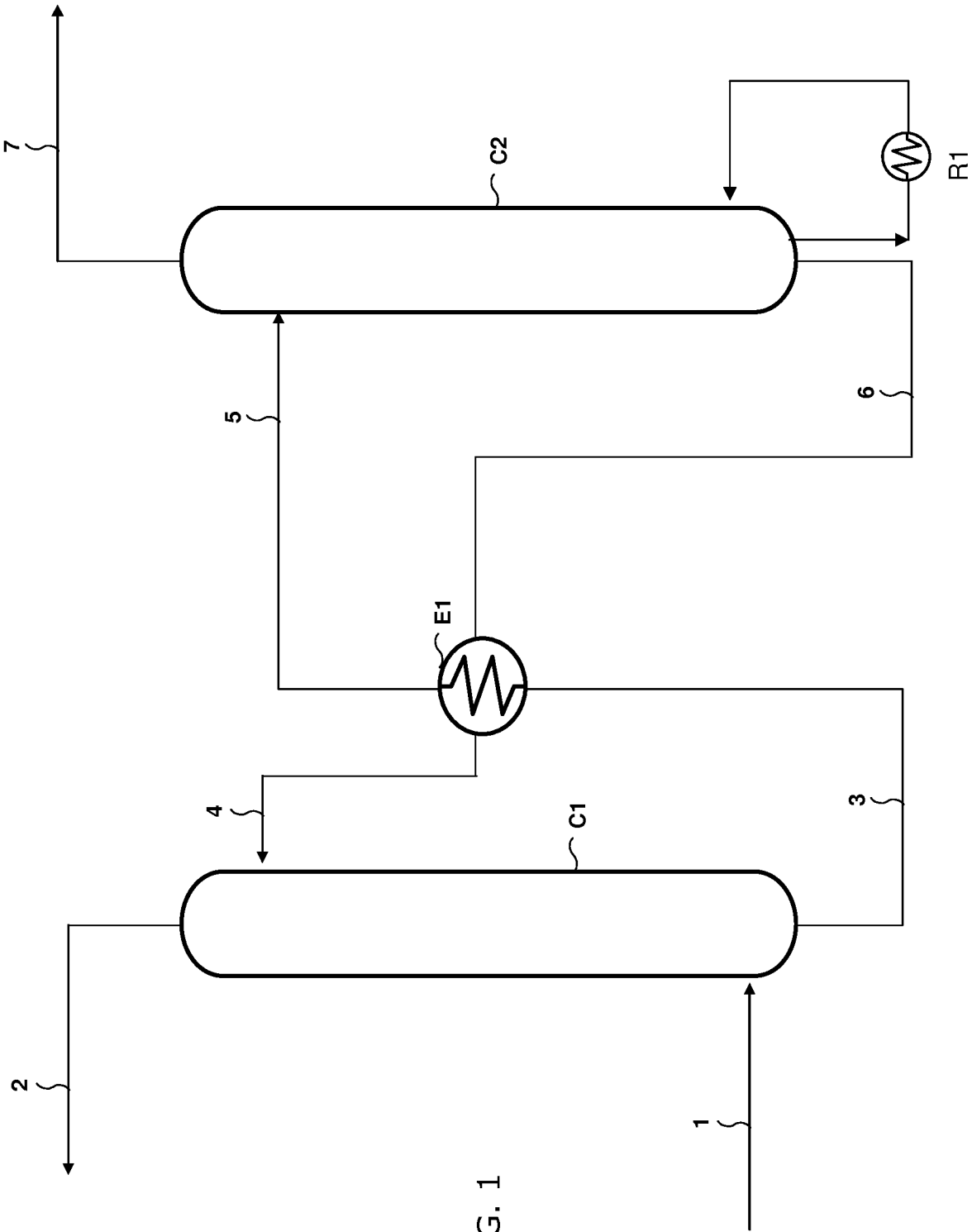


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/053058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/14
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)
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, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 405 582 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 September 1983 (1983-09-20) cited in the application column 3, line 29 - column 5, line 41; claims 21, 22 -----	1-15
A	FR 2 999 450 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 20 June 2014 (2014-06-20) page 9, line 18 - page 15, line 12 -----	1-15
A	FR 2 983 087 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 31 May 2013 (2013-05-31) claims 1-5, 10, 11 -----	1-15
A	US 2010/037775 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 18 February 2010 (2010-02-18) claims 7, 12, 17 ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2016

Date of mailing of the international search report

21/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Focante, Francesca

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/053058

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 087 856 B1 (EXXON RES & ENG CO) 26 February 1986 (1986-02-26) page 3, line 43 - page 4, line 34; claims 1-4 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/053058

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4405582	A	20-09-1983	JP S6312648 B2 22-03-1988
			JP S6399043 A 30-04-1988
			JP S58124517 A 25-07-1983
			US 4405582 A 20-09-1983
FR 2999450	A1	20-06-2014	EP 2931404 A1 21-10-2015
			FR 2999450 A1 20-06-2014
			US 2015321144 A1 12-11-2015
			WO 2014091121 A1 19-06-2014
FR 2983087	A1	31-05-2013	AU 2012343705 A1 03-07-2014
			CA 2856630 A1 06-06-2013
			CN 104080523 A 01-10-2014
			EP 2785435 A1 08-10-2014
			FR 2983087 A1 31-05-2013
			US 2014311342 A1 23-10-2014
			WO 2013079816 A1 06-06-2013
US 2010037775	A1	18-02-2010	CA 2618499 A1 22-02-2007
			CN 101300223 A 05-11-2008
			EP 1919855 A2 14-05-2008
			ES 2521624 T3 13-11-2014
			JP 5271708 B2 21-08-2013
			JP 2009504644 A 05-02-2009
			KR 20080033349 A 16-04-2008
			US 2010037775 A1 18-02-2010
			WO 2007021462 A2 22-02-2007
EP 0087856	B1	26-02-1986	CA 1215370 A 16-12-1986
			DE 3362219 D1 03-04-1986
			EP 0087856 A1 07-09-1983
			MX 172707 B 07-01-1994
			MY 8700200 A 31-12-1987
			NO 830137 A 19-07-1983

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D53/14 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) 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, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 405 582 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 septembre 1983 (1983-09-20) cité dans la demande colonne 3, ligne 29 - colonne 5, ligne 41; revendications 21, 22 -----	1-15
A	FR 2 999 450 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 20 juin 2014 (2014-06-20) page 9, ligne 18 - page 15, ligne 12 -----	1-15
A	FR 2 983 087 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 31 mai 2013 (2013-05-31) revendications 1-5, 10, 11 -----	1-15
A	US 2010/037775 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 18 février 2010 (2010-02-18) revendications 7, 12, 17 ----- -/-	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 avril 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/04/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Focante, Francesca

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	EP 0 087 856 B1 (EXXON RES & ENG CO) 26 février 1986 (1986-02-26) page 3, ligne 43 - page 4, ligne 34; revendications 1-4 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/053058

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4405582	A	20-09-1983	JP S6312648 B2	22-03-1988
			JP S6399043 A	30-04-1988
			JP S58124517 A	25-07-1983
			US 4405582 A	20-09-1983

FR 2999450	A1	20-06-2014	EP 2931404 A1	21-10-2015
			FR 2999450 A1	20-06-2014
			US 2015321144 A1	12-11-2015
			WO 2014091121 A1	19-06-2014

FR 2983087	A1	31-05-2013	AU 2012343705 A1	03-07-2014
			CA 2856630 A1	06-06-2013
			CN 104080523 A	01-10-2014
			EP 2785435 A1	08-10-2014
			FR 2983087 A1	31-05-2013
			US 2014311342 A1	23-10-2014
			WO 2013079816 A1	06-06-2013

US 2010037775	A1	18-02-2010	CA 2618499 A1	22-02-2007
			CN 101300223 A	05-11-2008
			EP 1919855 A2	14-05-2008
			ES 2521624 T3	13-11-2014
			JP 5271708 B2	21-08-2013
			JP 2009504644 A	05-02-2009
			KR 20080033349 A	16-04-2008
			US 2010037775 A1	18-02-2010
			WO 2007021462 A2	22-02-2007

EP 0087856	B1	26-02-1986	CA 1215370 A	16-12-1986
			DE 3362219 D1	03-04-1986
			EP 0087856 A1	07-09-1983
			MX 172707 B	07-01-1994
			MY 8700200 A	31-12-1987
			NO 830137 A	19-07-1983
