

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2014 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/001664 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/14 (2006.01) *C07D 265/28* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051128
- (22) Date de dépôt international :
23 mai 2013 (23.05.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
12/01812 26 juin 2012 (26.06.2012) FR
- (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 Avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR).
- (72) Inventeurs : DELFORT, Bruno; 0015 Rue Broca, F-75005 Paris (FR). LE PENNEC, Dominique; 0016 Rue Du Cl.des Bourgoines, F-78910 Orgerus (FR). GRAND-JEAN, Julien; 0342 Av Berthelot, F-69008 Lyon (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

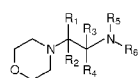
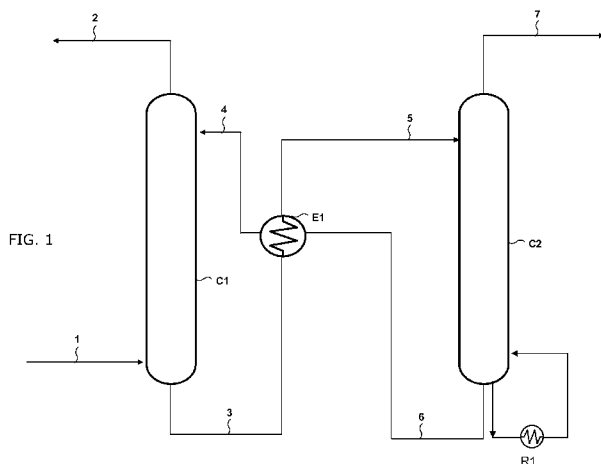
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : ABSORBENT SOLUTION MADE FROM TERTIARY DIAMINES BELONGING TO THE HINDERED AMINOETHYL MORPHOLINE FAMILY AND METHOD FOR ELIMINATING ACID COMPOUNDS FROM A GASEOUS EFFLUENT

(54) Titre : SOLUTION ABSORBANTE A BASE DE DIAMINES TERTIAIRES APPARTENANT A LA FAMILLE DES AMI-NOETHYLMORPHOLINES ENCOMBRES ET PROCEDE D'ÉLIMINATION DE COMPOSES ACIDES D'UN EFFLUENT GAZEUX



(57) Abstract : An absorbent solution (4), and a method implementing said solution to eliminate acid compounds contained in a gaseous effluent (1), comprising water and at least one nitrogenous compound chosen from the group of hindered tertiary 4-(aminoethyl)-morpholines complying with the following general formula (I); with R1, R2, R3 and R4 chosen separately from a hydrogen atom and an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms, and in which either R5 is an alkyl radical comprising 1 to 5 carbon atoms and R6 is an alkyl radical comprising 3 to 5 carbon atoms with the carbon atom of R6 connected to the nitrogen atom being tertiary or quaternary, or R5 and R6 are alkyl radicals, connected to each other by a covalent bond, said R5 and R6 radicals comprising 1 to 5 carbon atoms and being chosen in such a way as to form a ring consisting of 5, 6 or 7 atoms.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/001664 A1



Solution absorbante (4), et procédé mettant en oeuvre cette solution pour éliminer des composés acides contenus dans un effluent gazeux (1), comportant de l'eau et au moins un composé azoté choisi dans le groupe des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées répondant à la formule générale (I) suivante; avec R1, R2, R3 et R4 choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, et où soit R5 est un radical alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone et R6 est un radical alkyle comportant 3 à 5 atomes de carbone avec l'atome de carbone de R6 lié à l'atome d'azote étant tertiaire ou quaternaire, soit R5 et R6 sont des radicaux alkyles, reliés entre eux par une liaison covalente, lesdits radicaux R5 et R6 comportant 1 à 5 atomes de carbone et étant choisis de manière à former un cycle constitué de 5, 6 ou 7 atomes.

**SOLUTION ABSORBANTE A BASE DE DIAMINES TERTIAIRES APPARTENANT A LA
FAMILLE DES AMINOETHYLMORPHOLINES ENCOMBRES ET PROCEDE
D'ÉLIMINATION DE COMPOSES ACIDES D'UN EFFLUENT GAZEUX**

5 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.

On utilise couramment des procédés d'absorption mettant en œuvre une
10 solution aqueuse d'amines, pour retirer les composés acides (notamment le CO₂, l'H₂S, le COS, le CS₂, le SO₂ et les mercaptans) présents dans un gaz. Le gaz est désacidifié par mise en contact avec la solution absorbante, puis la solution absorbante est régénérée thermiquement. Par exemple le document US6,852,144 décrit une méthode d'élimination des composés acides des hydrocarbures. La
15 méthode utilise une solution absorbante eau-N-méthyl-diéthanolamine ou eau-triéthanolamine contenant une forte proportion d'un composé appartenant au groupe suivant : pipérazine et/ou méthylpipérazine et/ou morpholine.

Une limitation des solutions absorbantes couramment utilisées dans des applications de désacidification est une sélectivité insuffisante d'absorption de
20 l'H₂S par rapport au CO₂. En effet, dans certains cas de désacidification du gaz naturel, on recherche une élimination sélective de l'H₂S en limitant au maximum l'absorption du CO₂. Cette contrainte est particulièrement importante pour des gaz à traiter contenant déjà une teneur en CO₂ inférieure ou égale à la spécification désirée. On recherche alors une capacité d'absorption de H₂S maximale avec une
25 sélectivité maximale d'absorption de H₂S vis-à-vis du CO₂. Cette sélectivité permet de récupérer un gaz acide en sortie de régénérateur ayant une concentration la plus élevée possible en H₂S 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 H₂S est nécessaire pour concentrer
30 en H₂S le gaz acide. Dans ce cas, on recherche également l'amine la plus sélective. Des amines tertiaires, comme la N-méthyl-diéthanolamine, ou des amines secondaires encombrées présentant une cinétique de réaction lente avec

le CO₂ sont couramment utilisées, mais présentent des sélectivités limitées à des taux de charge en H₂S élevés.

Une autre limitation des solutions absorbantes couramment utilisées dans des applications de désacidification totale est une cinétique de captage du CO₂ ou du COS trop lente. Dans le cas où les spécifications désirées sur le CO₂ ou en COS sont très poussées, on recherche une cinétique de réaction la plus rapide possible de manière à réduire la hauteur de la colonne de colonne d'absorption. Cet équipement sous pression, typiquement entre 40 bar et 70 bar, représente une part importante des coûts d'investissement du procédé.

10 Que l'on recherche une cinétique de captage du CO₂ et du COS maximale dans une application de désacidification totale, ou une cinétique de captage du CO₂ minimale dans une application sélective, on désire toujours utiliser une solution absorbante ayant la capacité cyclique la plus grande possible. Cette capacité cyclique, notée $\Delta\alpha$ correspond à la différence de taux de charge (α désignant le nombre de mole de composés acides absorbés $n_{\text{gaz acide}}$ par kilogramme de solution absorbante) entre la solution absorbante alimentant la colonne d'absorption et la solution absorbante soutirée en fond de ladite colonne. En effet, plus la solution absorbante a une forte capacité cyclique, plus le débit de solution absorbante qu'il faut mettre en œuvre pour désacidifier de gaz à traiter est restreint. Dans les procédés de traitement de gaz, la réduction du débit de solution absorbante a également un fort impact sur la réduction des investissements, notamment au niveau du dimensionnement de la colonne d'absorption.

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

Une autre limitation des solutions absorbantes couramment utilisées aujourd'hui est une consommation énergétique nécessaire à la régénération du solvant qui est trop importante. Ceci est particulièrement vrai dans le cas où la pression partielle de gaz acides est faible. Par exemple, pour une solution

aqueuse de 2-aminoéthanol (ou monoéthanolamine ou éthanolamine ou MEA) à 30 % en poids utilisée pour le captage du CO₂ en post-combustion dans une fumée de centrale thermique, où la pression partielle de CO₂ est de l'ordre de 0,12 bar, l'énergie de régénération représente 3,7 GJ environ par tonne de CO₂ captée. Une telle consommation énergétique représente un coût opératoire considérable pour le procédé de captage du CO₂.

Il est bien connu de l'homme du métier que l'énergie nécessaire à la régénération par distillation d'une solution d'amine peut se décomposer selon trois postes différents : l'énergie nécessaire pour réchauffer le solvant entre la tête et le fond du régénérateur, l'énergie nécessaire pour abaisser la pression partielle de gaz acide dans le régénérateur par vaporisation d'un gaz de stripping, et enfin l'énergie nécessaire pour casser la liaison chimique entre l'amine et le CO₂.

Les deux premiers postes sont proportionnels aux débits de solution absorbante qu'il est nécessaire de faire circuler dans l'unité pour réaliser une spécification donnée. Pour diminuer la consommation énergétique associée à la régénération du solvant, il est donc préférable, encore une fois, de maximiser la capacité cyclique du solvant.

Il est difficile de trouver des composés, ou une famille de composés, permettant aux différents procédés de désacidification de fonctionner à moindres coûts opératoires (dont l'énergie de régénération) et d'investissements (dont le coût de la colonne d'absorption).

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 secondaires peu encombrées. En revanche, les amines tertiaires ou 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.

Parmi les applications de ces amines tertiaires ou secondaires encombrées, le brevet US 4,405,811 décrit un procédé d'absorption sélective de l'H₂S dans des gaz contenant de l'H₂S et du CO₂ par un absorbant dont la formule

générale peut contenir une amine tertiaire encombrée, mais se limite aux alcanolamines ayant un seul atome d'azote .

Le document US 4,483,833 décrit un procédé d'absorption sélective de l'H₂S dans des gaz contenant de l'H₂S et du CO₂ par un absorbant dont la formule
5 générale peut contenir une amine hétérocyclique, mais exclut les diamines tertiaires.

Le document GB2191419A décrit un procédé d'absorption sélective de l'H₂S dans des gaz contenant de l'H₂S et du CO₂ par une solution absorbante contenant certaines molécules entrant dans la formule générale du brevet US
10 4,405,811.

Le document EP0124835 décrit un procédé d'élimination sélective de gaz acides tels H₂S, CO₂ et COS d'un flux gazeux par contact avec un solvant contenant une diamine tertiaire, les substituants des azotes peuvent être des groupements alkyles courts ou former un cycle. Parmi les composés de cette
15 formule générale, certaines molécules correspondent à des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires.

Les inventeurs ont découvert que les amines tertiaires encombrées ou hétérocycliques d'une part, et que les 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires, aussi
20 appelées 4-(2-dialkylaminoéthyl)-morpholines, d'autre part, ne sont pas équivalentes en terme de performances pour leur usage dans des formulations de solution absorbante pour le traitement de gaz acides dans un procédé industriel.

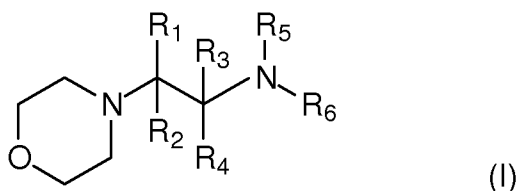
La présente invention a pour objet l'utilisation de composés azotés appartenant à la famille des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées. Ce
25 composé azoté répond à trois conditions précises :

- les deux fonctions amines sont tertiaires;
- un des 2 atomes d'azote et un seul est impérativement inclus dans un cycle de type morpholine;
- 30 • l'autre atome d'azote présente un encombrement stérique sévère.

De manière générale la présente invention a pour objet une solution absorbante pour éliminer des composés acides contenus dans un effluent gazeux, comportant :

- de l'eau;

5 - au moins un composé azoté choisi dans le groupe des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées répondant à la formule générale (I) suivante:



10 dans laquelle:

R1, R2, R3 et R4 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone.

De préférence, R1, R2, R3 et R4 sont des atomes d'hydrogène. Lorsque
15 R1 et/ou R2 et/ou R3 et/ou R4 sont choisis parmi des radicaux alkyles, on préférera le radical méthyle ou le radical éthyle.

L'encombrement stérique de l'atome d'azote relié à R5 et à R6 est ici défini par la nature de R5 et R6 et conditionné par le respect de l'une ou de l'autre des 2 conditions (a) et (b) suivantes :

20 Condition (a):

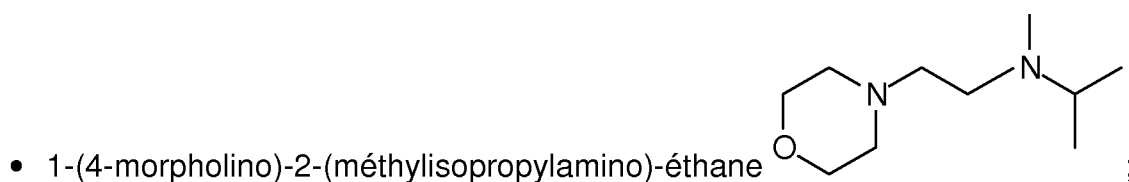
R5 est un radical alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone et R6 est un radical alkyle comportant 3 à 5 atomes de carbone, l'atome de carbone de R6 lié à l'atome d'azote étant soit tertiaire soit quaternaire.

Condition (b):

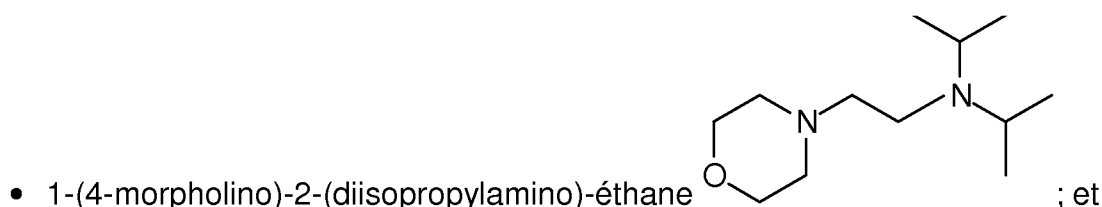
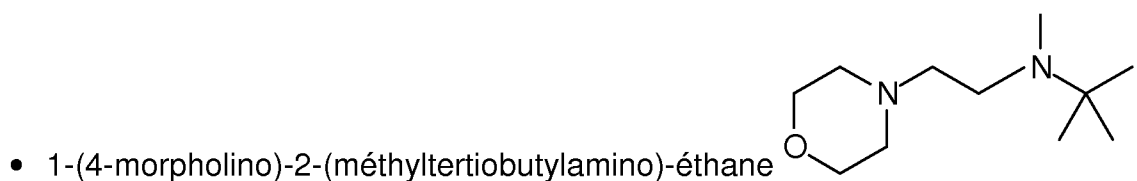
25 R5 et R6 sont des radicaux alkyles, reliés entre eux par une liaison covalente, R5 et R6 comportant 1 à 5 atomes de carbone et étant choisis de manière à former un cycle constitué de 5, 6 ou de 7 atomes, c'est-à-dire un cycle de type pyrrolidine, pipéridine ou azépane. Ce cycle peut éventuellement être substitué.

30

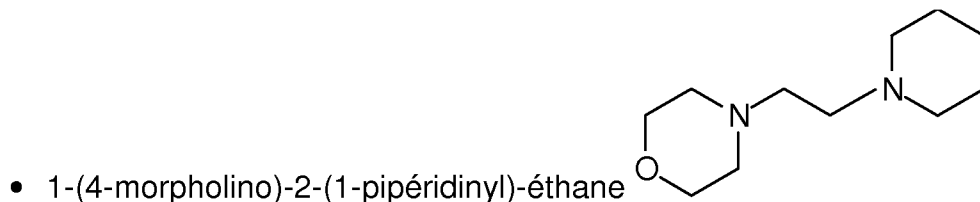
Selon l'invention, le composé azoté peut être choisi parmi les composés suivants, cités à titre d'exemples non limitatifs de la formule générale (I) ci-dessus:



5



10



15

La solution absorbante peut comporter entre 10 % et 90 % en poids dudit composé azoté, de préférence entre 20 % et 60 % en poids dudit composé azoté, de manière très préférée entre 25 % et 50 % en poids dudit composé azoté, et entre 10 % et 90 % en poids d'eau, de préférence entre 40 % et 80 % en poids d'eau, de manière très préférée de 50 % à 75 % en poids d'eau.

20

La solution absorbante peut comporter en outre entre 10 % et 90 % en poids d'une amine tertiaire ou d'une amine secondaire encombrée, de préférence entre 10 % et 50 % en poids, de manière très préférée entre 10 % et 30 % en poids. De préférence, ladite amine tertiaire est la méthyldiéthanolamine.

La solution absorbante peut comporter en outre une amine primaire ou secondaire, de préférence en quantité inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 15 % en poids, plus préférentiellement encore

inférieure ou égale à 10 % en poids. De préférence, la solution absorbante comprend au moins 0.5 % en poids de ladite amine primaire ou secondaire.

Ladite amine primaire ou secondaire peut être choisie dans le groupe constitué par :

- 5 - MonoEthanolAmine;
- N-butylethanolamine;
- Aminoethylethanolamine;
- Diglycolamine;
- Pipérazine;
- 10 - N-(2-hydroxyethyl)Pipérazine;
- N-(2-aminoethyl)Pipérazine;
- Morpholine;
- 3-(methylamino)propylamine;
- 1,6-hexanediamine et tous ses dérivés diversement N-alkylés;
- 15 - N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine;
- N-méthyl-1,6-hexanediamine;
- N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine.

La solution absorbante peut en outre comprendre un solvant physique choisi parmi le méthanol et le sulfolane.

20

L'invention a également pour objet un procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante selon l'invention.

25

Selon l'invention, l'étape d'absorption des composés acides peut être réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 120 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.

30

Après l'étape d'absorption, on peut obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides, et on effectue au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides.

L'étape de régénération peut être réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et une température comprise entre 100 °C et 180 °C.

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

De préférence, le procédé selon l'invention est mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H₂S d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂.

10

L'utilisation des composés 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées selon l'invention permet d'obtenir des capacités d'absorption des gaz acides plus importantes que les amines de référence. Cette performance est accrue du fait d'une plus grande basicité.

15

Par ailleurs, les composés selon l'invention présentent une sélectivité vis-à-vis de l'H₂S plus importante que les amines de référence.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après, en se référant à la figure 1 représentant un schéma de principe d'un procédé de
20 traitement d'effluents de gaz acides.

La présente invention propose une solution aqueuse comportant au moins un composé azoté choisi dans le groupe des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées pour éliminer les composés acides contenus dans un effluent
25 gazeux.

On peut synthétiser les molécules de l'invention en utilisant toutes les voies permises par la chimie organique.

30 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 fumées de combustion, 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, les gaz de cimenterie, les fumées d'incinérateur. Ces effluents gazeux contiennent un ou plusieurs des
5 composés acides suivants: le CO₂, l'H₂S, des mercaptans, du COS, du CS₂, le SO₂.

Les fumées de combustion sont produites notamment par la combustion d'hydrocarbures, de biogaz, de charbon, dans une chaudière ou pour une turbine à gaz de combustion, par exemple dans le but de produire de l'électricité. A titre
10 d'illustration, on peut mettre en œuvre le procédé selon l'invention pour absorber au moins 70 %, de préférence au moins 80 % voire au moins 90 % du CO₂ contenu dans les fumées de combustion. Ces fumées ont généralement une température comprise entre 20 °C et 60 °C, une pression comprise entre 1 bar et 5 bar et peuvent comporter entre 50 % et 80 % d'azote, entre 5 % et 40 % de
15 dioxyde de carbone, entre 1 % et 20 % d'oxygène, et quelques impuretés comme des SO_x et des NO_x, s'ils n'ont pas été éliminés en amont du procédé de désacidification. En particulier, le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour absorber le CO₂ contenu dans des fumées de combustion comportant une faible pression partielle de CO₂, par exemple une pression
20 partielle de CO₂ inférieure à 200 mbar.

Le procédé selon l'invention peut 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 égale à 2), de la vapeur d'eau (généralement à saturation à la température où le lavage est effectué) et du
25 dioxyde de carbone CO₂ (de l'ordre de la dizaine de %). La pression est généralement comprise entre 20 bar et 30 bar, mais peut atteindre jusqu'à 70 bar. Il contient, en outre, des impuretés soufrées (H₂S, COS, etc.), azotées (NH₃, HCN) et halogénées.

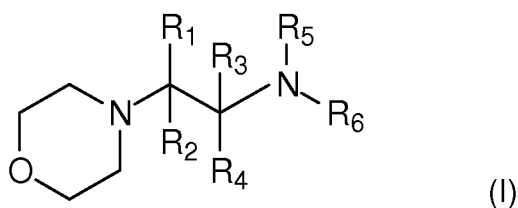
Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour désacidifier un
30 gaz naturel. Le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : le CO₂, l'H₂S, des mercaptans, du COS, du CS₂. La teneur de ces composés acides est très variable

et peut aller jusqu'à 40 % pour le CO₂ et 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 bar et 120 bar. L'invention peut être mise en œuvre pour atteindre des spécifications généralement imposées sur le gaz désacidifié, qui sont de 2 % de CO₂, voire de 50 ppm de CO₂ pour réaliser ensuite une liquéfaction du gaz naturel, de 4 ppm d'H₂S, et de 10 ppm à 50 ppm en volume de soufre total.

Composition de la solution absorbante

La solution absorbante mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comporte :

- de l'eau;
- au moins un composé azoté choisi dans le groupe des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées répondant à la formule générale suivante (I):



dans laquelle R1, R2, R3 et R4 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone,

ladite formule (I) respectant l'une des conditions (a) et (b) suivantes:

(a) R5 est un radical alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone; et

R6 est un radical alkyle comportant 3 à 5 atomes de carbone, l'atome de carbone de R6 lié à l'atome d'azote étant soit tertiaire soit quaternaire;

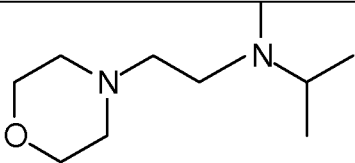
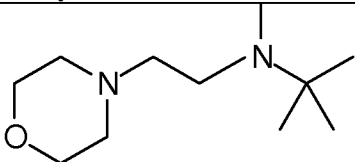
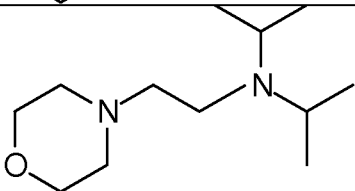
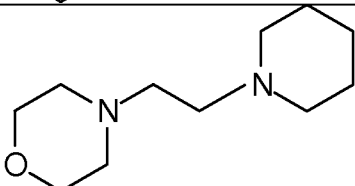
(b) R5 et R6 sont des radicaux alkyles comportant 1 à 5 atomes de carbone et sont reliés entre eux par une liaison covalente, R5 et R6 étant choisis de manière à former un cycle constitué de 5, de 6 ou de 7 atomes, c'est-à-dire un cycle de type pyrrolidine, pipéridine ou azépane. Ce cycle peut éventuellement être substitué.

De manière préférée, R1, R2, R3 et R4 sont des atomes d'hydrogène.

Lorsque R1 et/ou R2 et/ou R3 et/ou R4 sont choisis parmi des radicaux alkyles, le radical méthyle ou le radical éthyle est préféré.

En d'autres termes, la solution absorbante selon l'invention comprend au moins un composé azoté répondant à la formule générale (I).

Par exemple, la solution absorbante selon l'invention peut comporter un composé azoté répondant à la formule (I), choisi parmi les composés suivants :

1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane	
1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane	
1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane	
1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane	

10

Le composé azoté selon l'invention peut être en concentration variable dans la solution absorbante, par exemple compris entre 10 % et 90 % en poids, de préférence entre 20% et 60% en poids, de manière très préférée entre 25 % et 50 % en poids.

15

La solution absorbante peut contenir entre 10 % et 90 % poids d'eau, de préférence entre 40 % et 80 % en poids d'eau, de manière très préférée de 50% à 75 % en poids d'eau.

La solution absorbante peut contenir en outre une amine tertiaire, par exemple la méthyldiéthanolamine, la triéthanolamine, la

diéthylmonoéthanolamine, la diméthylmonoéthanolamine, l'éthyldiéthanolamine, ou une amine secondaire ayant un encombrement stérique sévère, cet encombrement étant défini soit par la présence de deux carbones tertiaires en alpha de l'azote, soit par au moins un carbone quaternaire en alpha de l'azote. La concentration d'amine tertiaire ou secondaire sévèrement encombrée dans la solution absorbante peut être comprise entre 10 % et 90 % en poids, de préférence entre 10 % et 50 % en poids, de manière très préférée entre 10 % et 30 % en poids.

Dans un mode de réalisation, la solution absorbante peut contenir un composé contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. Par exemple, la solution absorbante comporte jusqu'à une concentration inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 15 % en poids, plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 10 % en poids dudit composé contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. De préférence, la solution absorbante comporte au moins 0,5 % en poids dudit composé contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. Ledit composé permet d'accélérer la cinétique d'absorption du COS et, dans certains cas, du CO₂ contenu dans le gaz à traiter.

Une liste non exhaustive de composés contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire qui peuvent entrer dans la formulation est donnée ci-dessous :

- Monoéthanolamine,
- N-butyléthanolamine
- Aminoéthyléthanolamine,
- Diglycolamine,
- Pipérazine,
- N-(2-hydroxyéthyl)pipérazine,
- N-(2-aminoéthyl)pipérazine,
- Morpholine,
- 3-(méthylamino)propylamine,

- 1,6-hexanediamine et tous ses dérivés diversement N-alkylés tels par exemple la N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine, la N-méthyl-1,6-hexanediamine ou la N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine.

5 La solution absorbante peut comporter en outre un solvant physique choisi parmi le méthanol et le sulfolane.

Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux

La mise en œuvre d'une solution aqueuse comportant au moins un
10 composé azoté selon la formule générale (I) pour désacidifier un effluent gazeux est réalisée, de façon schématique, en effectuant une étape d'absorption suivie d'une étape de régénération, par exemple tel que représenté par la figure 1.

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
15 introduit en fond de colonne C1, la solution absorbante est introduite en tête de colonne C1. La colonne C1 est munie de moyens de mise en contact entre le gaz et le liquide, par exemple un garnissage vrac, un garnissage structuré ou des plateaux de distillation. Lors du contact, les fonctions amines des molécules selon la formule générale (I) de la solution absorbante réagissent avec les composés
20 acides contenus dans l'effluent 1 de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides 2 évacué en tête de colonne C1, et une solution absorbante enrichie en composés acides 3 évacuée en fond de colonne C1 pour être régénérée.

L'étape de régénération consiste notamment à chauffer, et
25 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 E1 est introduite dans la colonne de
30 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 équipée 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 arrivant par 5 avec la vapeur produite par le rebouilleur, les composés acides sont libérés sous forme gazeuse et évacués en tête de colonne C2 par le conduit 7. La solution absorbante régénérée 6, c'est-à-dire appauvrie en composés acides, est refroidie dans E1, puis recyclée dans la colonne C1 par le conduit 4.

L'étape d'absorption des composés acides peut être réalisée à une pression dans la colonne C1 comprise entre 1 bar et 120 bar, de préférence entre 20 bar et 100 bar, pour le traitement d'un gaz naturel, de préférence entre 1 bar et 3 bar pour le traitement de fumées industrielles, et à une température dans la colonne C1 comprise entre 20°C et 100°C, préférentiellement comprise entre 30°C et 90°C, voire entre 30 et 60°C.

L'étape de régénération du procédé selon l'invention peut être réalisée par régénération thermique, éventuellement complétée par une ou plusieurs étapes de détente.

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 130°C et 170°C. De manière préférée, la température de régénération dans la colonne 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 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.

Exemples

30 Exemple 1 : Modes opératoires de synthèse

Cet exemple 1 illustre la synthèse de molécules selon l'invention, ainsi que celle d'une molécule choisie à titre d'exemple comparatif, étant entendu que

toutes les possibilités de synthèse de ces molécules, tant au niveau des routes de synthèses que des modes opératoires, ne sont pas ici décrites.

5 Synthèse du 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane (exemple selon l'invention)

On prépare la 4-(2-chloroéthyl)-morpholine par addition d'oxyde d'éthylène à de la morpholine à une température maintenue entre 0°C et 20°C jusqu'à totale consommation de la morpholine. L'excès éventuel d'oxyde d'éthylène est chassé
10 du milieu. Le produit obtenu correspond au 1-(4-morpholino)-2-hydroxyéthane. Le rendement est quantitatif par rapport à la morpholine. Ce produit est ensuite traité par un agent de chloration tel par exemple le chlorure de thionyle selon un mode opératoire bien documenté pour conduire à la 4-(2-chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate.

15 On introduit dans un réacteur autoclave 51 g (0.274 mole) de 4-(2-chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate, 73 g (0.959 mole) de N-méthyl-isopropylamine et 20g d'eau. Le milieu est porté à 50°C pendant 4 heures. Après retour à la température ambiante, on élimine l'excès de N-méthyl-isopropylamine par distillation, puis on neutralise le milieu avec 23 g de soude et
20 10 g d'eau. On recueille la phase organique et on extrait la phase aqueuse avec 3 fois 20 ml de diéthyléther. On joint la phase organique et la phase éther, puis on procède à une distillation sous pression réduite du milieu. On recueille 43.7 g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN (CDCl₃) correspond à celui du 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane, et dont les caractéristiques sont les
25 suivantes:

66.1 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

53.6 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

57.2 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

49.4 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

30 37.0 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

53.2 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

17.1 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(CH(CH₃)₂)

On a également préparé le 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-
éthane à partir de 75 g (0.577 mole) de 4-(2-aminoéthyl)morpholine que l'on fait
réagir avec 66.9 g (1.15 mole) d'acétone dans un réacteur autoclave, en présence
5 de 200 mg de catalyseur Pt/C dans 100 ml de toluène. La réaction est conduite à
100°C sous une pression d'hydrogène de 20 bar pendant 4 heures. Après
ouverture du réacteur, puis filtration du catalyseur, on évapore l'acétone en excès
et on obtient, après distillation, 94 g de 1-(4-morpholino)-2-(isopropylamino)-
éthane. Ce produit est alors transféré dans un réacteur autoclave dans lequel on
10 introduit 0.65 moles de formaldéhyde, 250 mg de catalyseur Pt/C et 100 ml de
toluène. La réaction est conduite à 100°C sous une pression d'hydrogène de 20
bar pendant 2 heures. Après ouverture du réacteur puis filtration du catalyseur, on
obtient, après distillation, 75 g de 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-
éthane.

15

Synthèse du 1-(4-morpholino)-2-(méthyl-tertiobutylamino)-éthane
(exemple selon l'invention)

Dans un réacteur autoclave on introduit 600 g (3.22 moles) de 4-(2-
chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate, 1412 g (19.35 moles) de
20 tertibutylamine et 400 ml d'eau, puis on porte le milieu à la température de 50°C
pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on élimine l'excès de
tertibutylamine par distillation, puis on neutralise le milieu avec 270g de soude.
Après filtration du solide, on procède à une distillation sous pression réduite du
milieu. On recueille une fraction de 521.8 g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN
25 correspond au 1-(4-morpholino)-2-(tertiobutylamino)-éthane. On transfère ensuite
70 g de ce produit dans un réacteur autoclave, dans lequel on introduit 152 g
(1.88 mole) de formaldéhyde à 37 % dans l'eau et 500 mg de catalyseur Pd/C. La
réaction est conduite à 125°C sous une pression d'hydrogène de 20 bar pendant
2 heures. Après ouverture du réacteur, puis filtration du catalyseur, on obtient,
30 après distillation, 75g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN (CDCl₃) correspond à
celui du 1-(4-morpholino)-2-(méthyl-tertiobutylamino)-éthane, et dont les
caractéristiques sont les suivantes:

66.1 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

53.6 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

47.7 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

58.4 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

5 35.1 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

53.6 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

25.3 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)(C(CH₃)₃)

Synthèse du 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane (exemple

10 selon l'invention)

On prépare la N-(2-chloroéthyl)-diisopropylamine sous sa forme chlorhydrate de la même manière que le la 4-(2-chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate, en utilisant la diisopropylamine au lieu de la morpholine.

On introduit, dans un ballon, 222 g (2.55 moles) de morpholine, 102 g
15 (0.51 mole) de N-(2-chloroéthyl)-diisopropylamine sous sa forme chlorhydrate et 225 ml d'éthanol. Le milieu est porté à 70°C pendant 4 heures. Après retour à la température ambiante, on élimine l'excès de morpholine par distillation, puis on neutralise le milieu avec 43 g de soude. Après filtration du solide, on procède à une distillation sous pression réduite du milieu. On recueille une fraction de 109.6
20 g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN (CDCl₃) correspond au à celui du 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane, et dont les caractéristiques sont les suivantes:

66.5 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

54.0 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

25 60.9 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

42.3 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

48.9 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

20.4 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(C(CH₃)₂)₂

30 Synthèse du 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane (exemple selon l'invention)

On prépare la 1-(2-chloroéthyl)-pipéridine sous sa forme chlorhydrate de la même manière que le la 4-(2-chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate, en utilisant la pipéridine au lieu de la morpholine.

On reproduit l'exemple précédent à partir de 626 g (7.2 moles) de morpholine en remplaçant la N-(2-chloroéthyl)-diisopropylamine par 265 g (1.44 mole) de 1-(2-chloroéthyl)-pipéridine sous sa forme chlorhydrate. On recueille en distillant sous pression réduite une fraction de 265 g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN (CDCl₃) correspond à celui du 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane, et dont les caractéristiques sont les suivantes:

10

66.1 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

54.3 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

55.8 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

55.7 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

15 53.4 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) et
O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

25.2 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) et
O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

20.4 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

20

Synthèse du 1-(4-morpholino)-2-(diméthylamino)-éthane (exemple à titre comparatif [à valider])

On prépare la N-(2-chloroéthyl)-diméthylamine sous sa forme chlorhydrate de la même manière que le la 4-(2-chloroéthyl)-morpholine sous sa forme chlorhydrate, utilisant la diméthylamine au lieu de la morpholine.

On reproduit l'exemple précédent à partir de 193 g (2.2 moles) de morpholine en remplaçant la 1-(2-chloroéthyl)-pipéridine par 64 g (0.44 mole) de N-(2-chloroéthyl)-diméthylamine sa forme chlorhydrate. On recueille une fraction de 46 g d'un produit dont le spectre ¹³C-RMN(CDCl₃) correspond au 1-(4-morpholino)-2-(diméthylamino)-éthane, et dont les caractéristiques sont les suivantes:

- 66.3 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃
 53.6 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃
 56.6 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃
 56.2 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃
 5 45.3 ppm : O[CH₂-CH₂]₂N-CH₂-CH₂-N(CH₃)₃

Exemple 2 : Capacité et sélectivité d'élimination de H₂S d'un effluent gazeux contenant H₂S et CO₂ par des solutions de 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées répondant à la formule (I) selon l'invention

10

On réalise un test d'absorption à 40°C sur des solutions aqueuses d'amine au sein d'un réacteur parfaitement agité ouvert coté gaz.

Pour chaque solution, l'absorption est réalisée dans un volume liquide de 50 cm³ par bullage d'un courant gazeux constitué d'un mélange azote : dioxyde de carbone : hydrogène sulfuré de 89:10:1 en proportions volumiques, d'un débit de 15 30NL/h pendant 90 minutes.

On mesure à l'issue du test le taux de charge en H₂S obtenu (α = nb de mole de H₂S /kg de solvant) ainsi que la sélectivité d'absorption vis-à-vis du CO₂.

Cette sélectivité S est définie de la manière suivante :

20

$$S = \frac{\alpha_{H_2S}}{\alpha_{CO_2}} \times \frac{(\text{Concentration du mélange gazeux en } CO_2)}{(\text{Concentration du mélange gazeux en } H_2S)}$$

soit, dans les conditions du test décrit ici:

$$S = 10 \times \left(\frac{\alpha \cdot H_2S}{\alpha \cdot CO_2} \right)$$

25

Dans cet exemple, les solutions selon l'invention suivantes sont considérées:

Solution 1: solution absorbante aqueuse de 1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane à 50 % en poids;

Solution 2: solution absorbante aqueuse de 1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane à 40 % en poids;

Solution 3: solution absorbante aqueuse de 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane à 35 % en poids;

5 Solution 4: solution absorbante aqueuse de 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane à 35 % en poids.

A titre d'exemple, on peut comparer les taux de charge et la sélectivité des solutions 1 à 4 définies ci-dessus, et ceux d'une solution absorbante aqueuse de Méthyldiéthanolamine (MDEA) à 47 % en poids, la MDEA étant un composé de référence pour l'élimination sélective de l'H₂S dans le domaine du traitement de gaz.

On peut également comparer les taux de charge et la sélectivité des solutions 1 à 4 définies ci-dessus, et ceux d'une solution absorbante aqueuse de N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-aminocyclohexanol à 50 % en poids, d'une solution absorbante aqueuse de N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-amino-2-méthyl-1-propanol à 48 % en poids et une solution d'hydroxyéthylpyrrolidine à 35 % en poids. Ces trois molécules correspondent à des amines tertiaires encombrées distinctes des molécules selon l'invention, la première entrant dans une formule générale mentionnée dans le brevet US4,450,811, la seconde étant mentionnée dans la demande de brevet GB2191449A, et la troisième étant citée dans le brevet US 4,483,833.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Composé de la solution absorbante	Concentration (% en poids)	T (°C)	Taux de charge en H ₂ S (mole/kg)	Sélectivité
MDEA	47%	40	0,16	6,3
N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-aminocyclohexanol (à titre comparatif)	50%	40	0,16	6,2
N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-amino-2-méthyl-1-propanol (à titre comparatif)	48%	40	0,03	3,8
hydroxyéthylpyrrolidine	35%	40	0,31	6,1

<i>(à titre comparatif)</i>				
1-(4-morpholino)-2-(diméthyl)-éthane <i>(à titre comparatif)</i>	50%	40	0,11	5,6
1-(4-morpholino)-2-(méthylisopropylamino)-éthane <i>(solution 1)</i>	50%	40	0,17	11,0
1-(4-morpholino)-2-(méthyltertiobutylamino)-éthane <i>(solution 2)</i>	40%	40	0,21	9,0
1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane <i>(solution 3)</i>	35%	40	0,16	6,9
1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane <i>(solution 4)</i>	35%	40	0,15	8,6

Tableau 1

Cet exemple illustre les gains en taux de charge et en sélectivité pouvant être atteints avec une solution absorbante selon l'invention.

5 Cet exemple illustre que les amines tertiaires encombrées ne sont pas toutes équivalentes en terme de performances. En effet, les N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-aminocyclohexanol (entrée 2 du tableau) et N-méthyl-N-hydroxyéthyl-2-amino-2-méthyl-1-propanol (entrée 3 du tableau) sont des amines tertiaires encombrées qui ne contiennent qu'une fonction amine et qui contiennent
10 au moins un groupement hydroxyalkyle, contrairement aux molécules selon l'invention.

Cet exemple illustre par ailleurs que les amines tertiaires pour lesquelles un atome d'azote est compris dans un hétérocycle ne sont pas toutes équivalentes en terme de performances. En effet, l'hydroxyéthylpyrrolidine (entrée
15 4 du tableau) est une amine dont l'azote est inclus dans un hétérocyclique distinct du cycle morpholine, et qui ne contient qu'une seule fonction amine, contrairement aux molécules selon l'invention.

Cette exemple illustre enfin que les aminoéthymorpholines tertiaires ne sont pas toutes équivalentes en terme de performances. La 1-(4-morpholino)-2-(diméthyl)-éthane (entrée 5 du tableau) est une aminoéthymorpholine tertiaire
20 distincte des molécules de l'invention. Il apparaît donc que les molécules selon

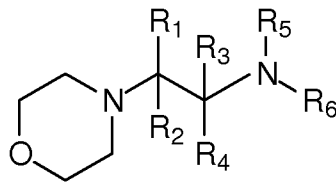
l'invention, citées en exemple, présentent des performances particulières et améliorées en terme de taux de charge et de sélectivité.

REVENDEICATIONS

1. Solution absorbante pour éliminer des composés acides contenus dans un effluent gazeux, comportant :

- de l'eau;

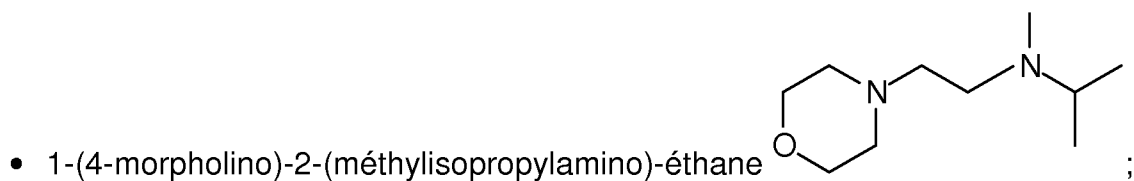
- au moins un composé azoté choisi dans le groupe des 4-(aminoéthyl)-morpholines tertiaires encombrées répondant à la formule générale (I) suivante:

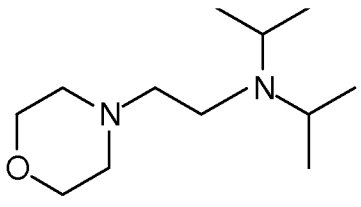


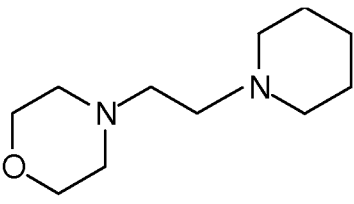
dans laquelle R1, R2, R3 et R4 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, ladite formule (I) respectant l'une des conditions (a) et (b) suivantes:

- (a) R5 est un radical alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone; et R6 est un radical alkyle comportant 3 à 5 atomes de carbone, l'atome de carbone de R6 lié à l'atome d'azote étant soit tertiaire soit quaternaire;
- (b) R5 et R6 sont des radicaux alkyles, reliés entre eux par une liaison covalente, lesdits radicaux R5 et R6 comportant 1 à 5 atomes de carbone et étant choisis de manière à former un cycle constitué de 5, de 6 ou de 7 atomes.

2. Solution absorbante selon la revendication 1, dans laquelle le composé azoté est choisi parmi les composés suivants:



- 1-(4-morpholino)-2-(diisopropylamino)-éthane  ; et

- 1-(4-morpholino)-2-(1-pipéridinyl)-éthane 

5

3. Solution absorbante selon l'une des revendications 1 et 2, comportant entre 10 % et 90 % en poids dudit composé azoté, de préférence entre 20 % et 60 % en poids dudit composé azoté, de manière très préférée entre 25 % et 50 % en poids dudit composé azoté, et entre 10 % et 90 % en poids d'eau, de préférence entre 40 % et 80 % en poids d'eau, de manière très préférée de 50 % à 75 % en poids d'eau.

4. Solution absorbante selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant en outre entre 10 % et 90 % en poids d'une amine tertiaire ou d'une amine secondaire encombrée, de préférence entre 10 % et 50 % en poids, de manière très préférée entre 10 % et 30 % en poids.

5. Solution absorbante selon la revendication 4, dans laquelle ladite amine tertiaire est la méthyl-diéthanolamine.

6. Solution absorbante selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant en outre une amine primaire ou secondaire, de préférence en quantité inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 15 % en poids, plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 10 % en poids.

7. Solution absorbante selon la revendication 6, comprenant au moins 0.5 % en poids de ladite amine primaire ou secondaire.

8. Solution absorbante selon l'une des revendications 6 et 7, dans laquelle

5 ladite amine primaire ou secondaire est choisie dans le groupe constitué par :

- MonoEthanolAmine;
- N-butylethanolamine;
- Aminoethylethanolamine;
- Diglycolamine;
- 10 - Pipérazine;
- N-(2-hydroxyethyl)Pipérazine;
- N-(2-aminoethyl)Pipérazine;
- Morpholine;
- 3-(methylamino)propylamine;
- 15 - 1,6-hexanediamine et tous ses dérivés diversement N-alkylés;
- N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine;
- N-méthyl-1,6-hexanediamine;
- N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine.

20 9. Solution absorbante selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant en outre un solvant physique choisi parmi le méthanol et le sulfolane.

10. Procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue une étape d'absorption des composés acides par
25 mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape d'absorption des
30 composés acides est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 120 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans lequel, après l'étape d'absorption, on obtient un effluent gazeux appauvri en composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides, et on effectue au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides.

5

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape de régénération est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et une température comprise entre 100°C et 180°C.

10

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, dans lequel l'effluent gazeux est choisi parmi le gaz naturel, les gaz de synthèse, les fumées de combustion, 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, les gaz de cimenterie, les fumées d'incinérateur.

15

15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H₂S d'un effluent gazeux comportant de l'H₂S et du CO₂.

20

25

30

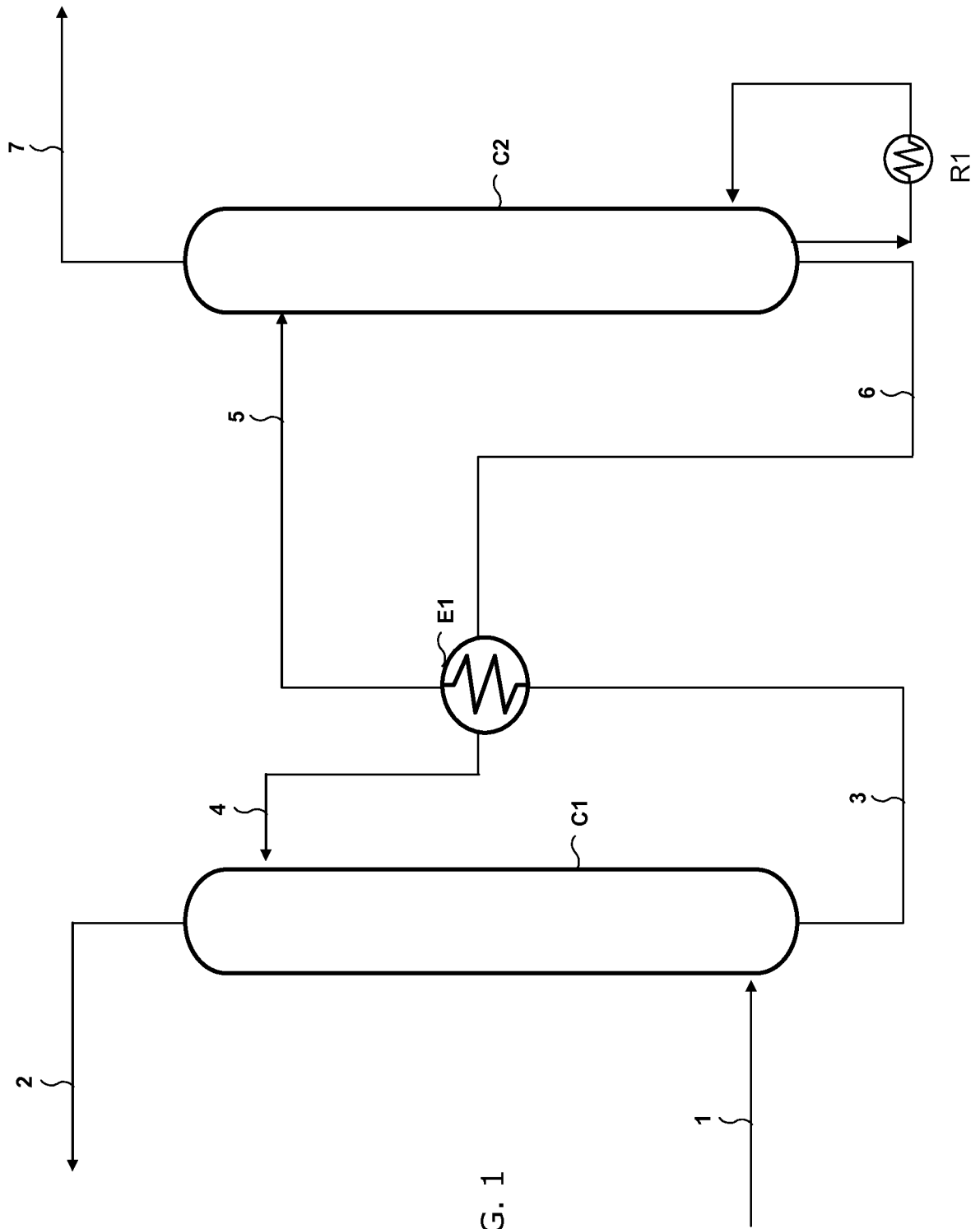


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/14 C07D265/28
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 C07D
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 898 284 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 September 2007 (2007-09-14) page 8, line 5 page 12, lines 9-14 page 19, lines 7-8	1,3-15
X	EP 1 656 983 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 17 May 2006 (2006-05-17) paragraphs [0043] - [0057], [0100]; claim 10	1,3-15
X	EP 0 124 835 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 14 November 1984 (1984-11-14) cited in the application page 6, lines 11-18; claim 1	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 29 August 2013	Date of mailing of the international search report 05/09/2013
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/FR2013/051128

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 953 735 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 17 June 2011 (2011-06-17) page 19, line 1 page 20, line 3; claims 1-14 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2013/051128

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2898284	A1	14-09-2007	AT 515316 T 15-07-2011
			AU 2007226446 A1 20-09-2007
			EP 1996313 A1 03-12-2008
			ES 2368268 T3 15-11-2011
			FR 2898284 A1 14-09-2007
			JP 4796155 B2 19-10-2011
			JP 2009529420 A 20-08-2009
			US 2009199709 A1 13-08-2009
			WO 2007104856 A1 20-09-2007
EP 1656983	A1	17-05-2006	EP 1656983 A1 17-05-2006
			FR 2877858 A1 19-05-2006
			JP 4913390 B2 11-04-2012
			JP 2006136885 A 01-06-2006
			US 2006104877 A1 18-05-2006
EP 0124835	A2	14-11-1984	CA 1217036 A1 27-01-1987
			EP 0124835 A2 14-11-1984
FR 2953735	A1	17-06-2011	AU 2010338156 A1 12-07-2012
			CA 2783697 A1 07-07-2011
			EP 2512630 A1 24-10-2012
			FR 2953735 A1 17-06-2011
			US 2013011314 A1 10-01-2013
			WO 2011080405 A1 07-07-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051128

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D53/14 C07D265/28 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 C07D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	FR 2 898 284 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 septembre 2007 (2007-09-14) page 8, ligne 5 page 12, ligne 9-14 page 19, ligne 7-8 -----	1,3-15		
X	EP 1 656 983 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 17 mai 2006 (2006-05-17) alinéas [0043] - [0057], [0100]; revendication 10 -----	1,3-15		
X	EP 0 124 835 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 14 novembre 1984 (1984-11-14) cité dans la demande page 6, ligne 11-18; revendication 1 ----- -/--	1-15		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 29 août 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/09/2013		
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	FR 2 953 735 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 17 juin 2011 (2011-06-17) page 19, ligne 1 page 20, ligne 3; revendications 1-14 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051128

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2898284	A1	14-09-2007	AT 515316 T	15-07-2011
			AU 2007226446 A1	20-09-2007
			EP 1996313 A1	03-12-2008
			ES 2368268 T3	15-11-2011
			FR 2898284 A1	14-09-2007
			JP 4796155 B2	19-10-2011
			JP 2009529420 A	20-08-2009
			US 2009199709 A1	13-08-2009
			WO 2007104856 A1	20-09-2007

EP 1656983	A1	17-05-2006	EP 1656983 A1	17-05-2006
			FR 2877858 A1	19-05-2006
			JP 4913390 B2	11-04-2012
			JP 2006136885 A	01-06-2006
			US 2006104877 A1	18-05-2006

EP 0124835	A2	14-11-1984	CA 1217036 A1	27-01-1987
			EP 0124835 A2	14-11-1984

FR 2953735	A1	17-06-2011	AU 2010338156 A1	12-07-2012
			CA 2783697 A1	07-07-2011
			EP 2512630 A1	24-10-2012
			FR 2953735 A1	17-06-2011
			US 2013011314 A1	10-01-2013
			WO 2011080405 A1	07-07-2011
