



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/54024 (43) Date de publication internationale: 28 octobre 1999 (28.10.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00922 (22) Date de dépôt international: 20 avril 1999 (20.04.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/05035 22 avril 1998 (22.04.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF EXPLORATION PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PEYTAVY, Jean-Louis [FR/FR]; 11, rue des Chanterelles, F-64320 Lescar (FR). CAPDEVILLE, Serge [FR/FR]; 7, impasse des Crêtes, F-64230 Poey de Lescar (FR). LACAMOIRE, Hervé [FR/FR]; Rue du Stade, F-64230 Arbus (FR). (74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Exploration Production, Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: CA, ID, IN, KZ, RU, TM, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: REGENERATIVE METHOD FOR DE-ACIDIFYING A GAS CONTAINING CO ₂ AND LIQUID HYDROCARBONS, USING AN ABSORBING LIQUID BASED ON ACTIVATED METHYLDIETHANOLAMINE (54) Titre: PROCEDE REGENERATIF DE DESACIDIFICATION D'UN GAZ RENFERMANT DU CO ₂ AINSI QUE DES HYDRO-CARBURES LIQUIDES, A L'AIDE D'UN LIQUIDE ABSORBANT A BASE DE METHYLDIETHANOLAMINE ACTIVEE (57) Abstract The gas to be treated, containing CO₂ and a certain amount of liquid hydrocarbons greater than 14 litres per 10⁶ Nm³ of gas, is put in an absorption zone consisting of an aqueous methyldiethanolamine and an activator consisting of an aminoalkylethanolamine, to produce a treated gas with reduced CO₂ content and an absorbent liquid charged with CO₂. Said absorbent liquid charged with CO₂ is subjected to a regeneration treatment to release the CO₂ it has fixed and produce a gas fraction rich in CO₂ and a regenerated adsorbent liquid, which is recycled in the absorption zone. The invention is applicable to de-acidification, in particular, of natural gases containing CO₂, liquid hydrocarbons and optionally H₂S. (57) Abrégé Le gaz à traiter, renfermant CO₂ et une quantité d'hydrocarbures liquides supérieure à 14 litres par 10⁶ Nm³ de gaz, est mis en contact, dans une zone d'absorption, avec un liquide absorbant constitué d'une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine et d'un activateur consistant en une aminoalkyléthanolamine, pour produire un gaz traité à teneur réduite en CO₂ et un liquide absorbant chargé de CO₂. Ce liquide absorbant chargé est soumis à un traitement de régénération pour libérer le CO₂ qu'il a fixé et produire une fraction gazeuse riche en CO₂ et un liquide absorbant régénéré, qui est recyclé dans la zone d'absorption. Application à la désacidification, notamment, de gaz naturels contenant du CO₂, des hydrocarbures liquides et éventuellement H₂S.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé régénératif de désacidification d'un gaz renfermant du CO₂ ainsi que des hydrocarbures liquides, à l'aide d'un
5 liquide absorbant à base de méthyldiéthanolamine activée

L'invention concerne un procédé régénératif de désacidification d'un gaz renfermant du CO₂ ainsi que des
10 hydrocarbures liquides, à l'aide d'un absorbant liquide à base de méthyldiéthanolamine activée.

La citation WO-A-8911327 décrit un procédé régénératif de désacidification d'un gaz renfermant du CO₂ et éventuellement d'autres composés gazeux acides comme H₂S,
15 à l'aide d'un liquide absorbant à base de méthyldiéthanolamine (MDEA) activée, c'est-à-dire d'un liquide absorbant consistant en une solution aqueuse de MDEA et d'un activateur de l'absorption du CO₂ par la MDEA. Ce procédé de désacidification, c'est-à-dire d'élimination du
20 CO₂ et des autres composés gazeux acides éventuels contenus dans le gaz, comporte une étape d'absorption, dans laquelle on met le gaz à désacidifier en contact avec le liquide absorbant, dans une zone d'absorption, pour produire un gaz traité à teneur réduite en CO₂ et un liquide absorbant
25 chargé de CO₂, et une étape de régénération, dans laquelle on soumet le liquide absorbant chargé de CO₂ à un traitement de régénération, notamment par détente, pour libérer ledit CO₂ et produire, d'une part, au moins une fraction gazeuse acide riche en CO₂ et, d'autre part, au moins un liquide
30 absorbant régénéré, c'est-à-dire à teneur réduite en CO₂, qui est recyclé dans la zone d'absorption.

L'activateur associé à la MDEA dans le liquide absorbant peut être choisi parmi :

i) les polyalkylènepolyamines, notamment diéthylène-
35 triamine, triéthylènetétramine, tétraéthylènepentamine et dipropylènetriamine,

ii) les alcoylènediamines et cycloalcoylènediamines, notamment hexaméthylènediamine, aminoéthyléthanolamine, diméthylaminopropylamine et diamino-1,2 cyclohexane,

iii) les dérivés aminoalkyles d'hétérocycles tels
5 que pipérazine, pipéridine, furanne, tétrahydrofuranne thiophène et tétrahydrothiophène, notamment aminoéthyl-pipérazine, aminopropylpipérazine, aminoéthylpipéridine, aminopropylpipéridine et furfurylamine,

iv) les alcoxyalkylamines, notamment méthoxy-
10 propylamine et éthoxypropylamine, et

v) les alkylmonoalcanolamines, notamment éthyl-monoéthanolamine et butylmonoéthanolamine.

Comme il ressort des informations fournies par les exemples de la citation, les activateurs précités, mis en
15 oeuvre dans le traitement d'élimination du CO₂ contenu dans un gaz tel que le méthane à l'aide d'un liquide absorbant à base de MDEA activée, ont des efficacités sensiblement équivalentes eu égard à l'accélération de l'absorption du CO₂ par la MDEA.

20 Les gaz renfermant du CO₂ et notamment les gaz naturels renfermant du CO₂, que l'on soumet industriellement au traitement de désacidification à l'aide d'un liquide absorbant à base de MDEA activée, peuvent contenir des hydrocarbures liquides en concentration globale plus ou
25 moins élevée. On considère, dans la pratique, qu'un gaz à traiter renfermant du CO₂ est pratiquement exempt d'hydrocarbures si sa teneur globale en ces produits est inférieure à un seuil représentant 14 litres d'hydrocarbures liquides par million de mètres cubes normaux de gaz.

30 La demanderesse a constaté que la présence d'hydrocarbures liquides, en quantité globale supérieure au seuil mentionné ci-dessus, dans un gaz à désacidifier renfermant du CO₂ perturbait fortement l'action des activateurs précités sur l'absorption dudit CO₂ par la MDEA
35 et elle a trouvé que les activateurs consistant en aminoalkyléthanolamines inférieures telles que l'aminoéthyl-éthanolamine conduisaient, lorsque le gaz renfermant du CO₂ à désacidifier contient des hydrocarbures liquides, à une

absorption du CO₂ par la MDEA supérieure d'environ 15% à 20% à l'absorption obtenue dans des conditions comparables en présence des autres activateurs proposés dans la citation WO-A-8911327.

5 L'invention a donc comme objet un procédé régénératif de désacidification d'un gaz renfermant du CO₂ ainsi que des hydrocarbures liquides, du type comportant une étape d'absorption, dans laquelle on met le gaz à traiter en contact, dans une zone d'absorption, avec un liquide
10 absorbant à base de méthyldiéthanolamine (MDEA) et d'un accélérateur de l'absorption du CO₂ par ladite amine, pour produire un gaz traité à teneur réduite en CO₂ et un liquide absorbant chargé de CO₂, et une étape de régénération, dans laquelle on soumet le liquide absorbant chargé à un
15 traitement de régénération pour libérer le CO₂ qu'il a fixé et produire, d'une part, au moins une fraction gazeuse acide riche en CO₂ et, d'autre part, au moins un liquide absorbant régénéré, qui est recyclé dans la zone d'absorption, ledit procédé se caractérisant en ce que la teneur globale en
20 hydrocarbures liquides dans le gaz à désacidifier renfermant CO₂ est supérieure à 14 litres d'hydrocarbures liquides par million de mètres cubes normaux de gaz et en ce que l'activateur associé à la méthyldiéthanolamine, dans le liquide absorbant mis en contact avec le gaz renfermant du
25 CO₂ et des hydrocarbures liquides, consiste en au moins un composé de formule $H_2N-C_nH_{2n}-NH-CH_2-CH_2OH$, dans laquelle n représente un nombre entier allant de 1 à 4.

En particulier, l'activateur associé à la MDEA est choisi parmi les composés de formule $H_2N-(CH_2)_p-NH-CH_2-CH_2OH$,
30 dans laquelle p est en nombre entier égal à 2, 3 ou 4, ledit activateur consistant tout spécialement en le composé aminoéthyléthanolamine de formule $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2OH$.

Le liquide absorbant se présente avantageusement sous la forme d'une solution aqueuse de MDEA et de
35 l'activateur. Le cas échéant, ladite solution aqueuse peut encore renfermer une quantité mineure d'un ou plusieurs solvants organiques du CO₂ solubles dans l'eau, notamment sulfolane, méthanol ou N-méthylpyrrolidone.

La concentration du liquide absorbant en MDEA peut être comprise entre 1N et 6N et, de préférence, elle se situe de 2,5N à 5N.

La quantité d'activateur, que l'on associe à la MDEA dans le liquide absorbant, peut varier assez largement. Ladite quantité est avantageusement telle que le rapport du nombre de moles d'activateur au nombre total de moles d'activateur et de MDEA soit compris entre 0,01 et 0,5 et de préférence aille de 0,05 à 0,25.

Selon l'invention, le gaz à traiter renferme du CO₂ ainsi que des hydrocarbures liquides et il peut encore contenir un ou plusieurs composés gazeux acides, autres que CO₂, comme, par exemple H₂S. Un tel gaz est en particulier un gaz naturel et sa teneur globale en CO₂ et autres composés gazeux acides éventuels comme H₂S peut aller de quelques dixièmes de pour cent à quelques dizaines de pour cents en volume.

La teneur globale en hydrocarbures liquides du gaz à traiter est supérieure à 14 litres d'hydrocarbures liquides par million de mètres cubes normaux (Nm³) de gaz, ladite teneur pouvant aller, notamment, jusqu'à 10 m³ ou plus par million de Nm³ de gaz. Le volume de gaz exprimé en ``mètres cubes normaux'' représente le volume de gaz calculé en mètres cubes dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire 0°C et 1 atmosphère.

Par hydrocarbures liquides, on entend selon l'invention tous les hydrocarbures présents dans le gaz, qui sont liquides dans les conditions de mise en oeuvre du contact entre le liquide absorbant et le gaz à traiter. Les hydrocarbures liquides peuvent être, notamment, des hydrocarbures paraffiniques, des hydrocarbures aromatiques ou encore des hydrocarbures naphéniques, tels que ceux qui sont habituellement présents dans les gaz naturels extraits des gisements.

Comme indiqué plus haut, la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comporte une étape d'absorption, dans laquelle le gaz à traiter et le liquide absorbant sont mis en contact, de préférence à contre-courant, dans une

zone d'absorption pour produire un gaz traité à teneur réduite en CO_2 et autres éventuels composés gazeux acides, ladite teneur correspondant généralement à celle des spécifications imposées pour le gaz traité, et un liquide absorbant chargé de CO_2 et autres éventuels composés gazeux acides, et une étape de régénération, dans laquelle ledit liquide absorbant chargé est soumis à un traitement de régénération pour libérer le CO_2 et les autres composés gazeux acides éventuels retenus par le liquide absorbant et produire, d'une part, au moins une fraction gazeuse acide riche en CO_2 et, d'autre part, au moins un absorbant liquide régénéré, qui est recyclé dans la zone d'absorption.

La zone d'absorption, dans laquelle est réalisée la mise en contact du gaz à désacidifier avec le liquide absorbant est, de préférence, équipée d'un garnissage structuré ou non structuré permettant d'assurer une aire de contact importante entre le liquide absorbant et le gaz. Toutefois, d'autres éléments de contact gaz/liquide, notamment plateaux de contact gaz/liquide, peuvent également équiper la zone d'absorption.

La régénération du liquide absorbant chargé de CO_2 et des autres composés gazeux acides éventuels, notamment H_2S , est réalisée avantageusement par détente, en une ou plusieurs étapes, d'au moins une partie dudit liquide absorbant chargé, ce qui se traduit par une économie substantielle de l'énergie à utiliser pour cette régénération.

Selon un mode de mise en oeuvre de la régénération, la totalité du liquide absorbant chargé est détendue, en une ou plusieurs étapes, pour libérer la majeure partie du CO_2 présent dans ledit liquide absorbant chargé, puis le liquide absorbant détendu est soumis à une régénération complémentaire par stripage à la vapeur, par chauffage direct ou indirect du liquide absorbant, le liquide absorbant issu de la régénération complémentaire étant recyclé dans la zone d'absorption et notamment dans la partie supérieure de ladite zone. Dans une variante de ce mode de mise en oeuvre, une partie seulement du liquide

absorbant détendu est soumise à la régénération complémentaire par stripage, le liquide absorbant issu de ladite régénération complémentaire étant, comme indiqué précédemment, recyclé dans la partie supérieure de la zone d'absorption tandis que la partie du liquide absorbant détendu non soumise à la régénération complémentaire est recyclée dans la zone d'absorption, en un point de cette dernière situé en dessous du point de recyclage du liquide absorbant régénéré par stripage.

10 Selon un autre mode de mise en oeuvre de la régénération, une fraction du liquide absorbant chargé est détendue pour libérer la majeure partie du CO_2 qu'elle renferme tandis que la fraction restante du liquide absorbant chargé est soumise directement à une régénération par stripage à la vapeur, par chauffage direct ou indirect de ladite fraction restante, la fraction de liquide absorbant régénérée par stripage étant recyclée dans la partie supérieure de zone d'absorption tandis que la fraction de liquide absorbant détendue est recyclée dans la zone d'absorption en dessous du point de recyclage du liquide absorbant régénéré par stripage.

Le liquide absorbant chargé issu de la zone d'absorption peut être soumis à une détente préliminaire pour libérer les gaz non acides tels que les hydrocarbures retenus par le liquide absorbant, avant d'effectuer la régénération proprement dite.

Les étapes d'absorption et de régénération du procédé selon l'invention, qui sont schématisées ci-dessus, peuvent être mise en oeuvre dans tout dispositif permettant de réaliser la désacidification d'un gaz à l'aide d'un liquide absorbant régénérable et en particulier dans ceux desdits dispositifs permettant d'effectuer une régénération au moins partielle du liquide absorbant chargé par détente et éventuellement de compléter cette régénération par une régénération par stripage. Conviennent en particulier des dispositifs analogues à ceux qui sont schématisés dans les citations US-A-3 622 267 et US-A-4 336 233.

La zone d'absorption, dans laquelle est mis en oeuvre le contact du gaz à désacidifier avec le liquide absorbant, peut consister en particulier en une colonne pourvue d'un garnissage structuré ou non structuré, bien que
5 d'autres types de colonnes, par exemple colonnes à plateaux, soient également utilisables.

Les conditions opératoires pour la mise en oeuvre des étapes d'absorption et de régénération précitées, notamment température, pression, débit de gaz et débit de
10 liquide absorbant, sont dans les gammes préconisées pour les procédés de désacidification de gaz à l'aide de liquides absorbants à base de MDEA.

Ainsi, l'étape d'absorption, dans laquelle le gaz à traiter, qui renferme CO_2 , des hydrocarbures liquides et
15 éventuellement un ou plusieurs composés gazeux acides autres que CO_2 , est lavé par le liquide absorbant, peut être mise en oeuvre à des températures comprises entre 10°C et 100°C et plus particulièrement comprises entre 30°C et 60°C et sous des pressions absolues comprises entre 1,5 et 120 bars.
20 Avantageusement, la pression dans la zone d'absorption est choisie dans la gamme précitée de telle sorte que la pression partielle du CO_2 dans le gaz circulant dans ladite zone ait une valeur égale ou supérieure à 3 bars absolus.

La régénération par détente est également effectuée
25 à la température à laquelle se trouve le liquide absorbant chargé à détendre, les pressions atteintes après chaque détente étant inférieures à la pression du liquide absorbant chargé soutiré de la zone d'absorption et décroissant d'une détente à la suivante lorsque plusieurs détentes successives
30 sont effectuées. La régénération par stripage est réalisée de manière conventionnelle en soumettant le liquide absorbant à un rebouillage dans une zone de stripage maintenue en tête à une température comprise entre 80°C et 150°C environ et sous une pression inférieure à 5 bars
35 absolus et le plus souvent comprise entre 1,3 et 2,5 bars absolus. Lorsque la régénération par détente, en une ou plusieurs étapes, est suivie d'une régénération complémentaire par stripage, la pression du liquide

absorbant détendu envoyé à la régénération par stripage est choisie pour être voisine de la pression en tête de la zone de stripage.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant
5 donné à titre non limitatif.

EXEMPLE :

On effectuait des essais témoins (essais I à VI) et selon l'invention (essai VII) d'absorption du CO₂ contenu dans un gaz renfermant également des hydrocarbures liquides,
10 à l'aide de liquides absorbants consistant en solutions aqueuses de MDEA et d'un activateur témoin (essais I à VI) ou de MDEA et d'un activateur selon l'invention (essai VII).

Les activateurs utilisés dans ces essais étaient les suivants :

15 Activateurs témoins :

- .Essai I : diéthylènetriamine (DETA)
- .Essai II : hexaméthylènediamine (HMDA)
- .Essai III : diamino-1,2 cyclohexane (DACH)
- .Essai IV : butylmonoéthanolamine (BEA)
- 20 .Essai V : aminoéthylpipéridine (AEPD)
- .Essai VI : aminoéthylpipérazine (AEPZ)

Activateur selon l'invention :

- .Essai VII : aminoéthyléthanolamine (AEEA)

25 Dans chaque essai, on lavait le gaz à traiter à l'aide du liquide absorbant choisi en opérant dans une colonne munie en tête d'une sortie pour les gaz, dans sa partie supérieure d'une entrée pour les liquides, dans sa partie inférieure d'une entrée pour les gaz et en fond d'une
30 sortie pour les liquides, l'espace intérieur de la colonne compris entre lesdites entrées pour les liquides et pour les gaz ayant un diamètre de 0,2 mètre et étant pourvu, sur une hauteur de 3,5 mètres, d'un garnissage structuré du type garnissage Mellapak® commercialisé par la société SULZER.

35 Par l'entrée pour les gaz de la colonne, on injectait, avec un débit de 330 Nm³/h, un gaz renfermant en volume 20% de CO₂ et 80% de méthane, ledit gaz recevant, à son entrée dans la colonne, une injection, représentant 0,33

litre/h, d'hydrocarbures liquides consistant en une coupe d'hydrocarbures en C₉ à C₁₃ ayant une densité égale à 0,8.

Par l'entrée pour les liquides de ladite colonne, on introduisait le liquide absorbant choisi avec un débit de 2,3 m³/h, ledit liquide absorbant consistant en une solution aqueuse renfermant 3,4 moles/litre de MDEA et 0,6 mole/litre d'activateur, ainsi que 60 g/litre de CO₂. En tête de la colonne, on évacuait un gaz traité appauvri en CO₂ et en fond de ladite colonne on soutirait un liquide absorbant chargé en CO₂.

La pression absolue et la température en tête de la colonne avaient, dans les différents essais, des valeurs égales respectivement à 40 bars et 50°C.

Le gaz épuré sortant de la colonne était analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer sa teneur en CO₂.

Les résultats obtenus pour les différents essais sont rassemblés dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Essai	Activateur	CO ₂ dans le gaz épuré (% en volume)
<u>Témoin</u>		
I	DETA	6,50
II	HMDA	6,90
III	DACH	6,95
IV	BEA	6,75
V	AEPD	6,75
VI	AEPZ	6,50
<u>Invention</u>		
VII	AEEA	3,30

L'examen des résultats figurant dans le tableau ci-dessus fait apparaître, qu'en présence d'hydrocarbures liquides dans le gaz à désacidifier, le liquide absorbant à base de MDEA et de l'activateur AEEA (aminoéthyl-

éthanolamine) utilisé selon l'invention (essai VII) absorbe, dans des conditions opératoires comparables, une quantité de CO₂ plus importante (augmentation de 15% à 20%) que chacun des liquides absorbants témoins (essais I à VI) à base de
5 MDEA et de l'activateur témoin utilisé.

REVENDICATIONS

1 - Procédé régénératif de désacidification d'un gaz renfermant du CO₂ ainsi que des hydrocarbures liquides, du type comportant une étape d'absorption, dans laquelle on met le gaz à traiter en contact, dans une zone d'absorption, avec un liquide absorbant à base de méthyldiéthanolamine (MDEA) et d'un accélérateur de l'absorption du CO₂ par ladite amine, pour produire un gaz traité à teneur réduite en CO₂ et un liquide absorbant chargé de CO₂, et une étape de régénération, dans laquelle on soumet le liquide absorbant chargé à un traitement de régénération pour libérer le CO₂ qu'il a fixé et produire, d'une part, au moins une fraction gazeuse acide riche en CO₂ et, d'autre part, au moins un liquide absorbant régénéré, qui est recyclé dans la zone d'absorption, ledit procédé se caractérisant en ce que la teneur globale en hydrocarbures liquides dans le gaz à désacidifier renfermant CO₂ est supérieure à 14 litres d'hydrocarbures liquides par million de mètres cubes normaux de gaz et en ce que l'activateur associé à la méthyldiéthanolamine, dans le liquide absorbant mis en contact avec le gaz renfermant du CO₂ et des hydrocarbures liquides, consiste en au moins un composé de formule H₂N-C_nH_{2n}-NH-CH₂-CH₂OH, dans laquelle n représente un nombre entier allant de 1 à 4.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'activateur associé à la MDEA est choisi parmi les composés de formule H₂N-(CH₂)_p-NH-CH₂-CH₂OH, dans laquelle p est en nombre entier égal à 2, 3 ou 4.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'activateur consiste en le composé aminoéthyléthanolamine.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liquide absorbant se présente sous la forme d'une solution aqueuse de MDEA et de l'activateur.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de MDEA et de l'activateur renferme encore une quantité mineure d'un ou plusieurs

solvants organiques du CO₂ solubles dans l'eau, notamment sulfolane, méthanol ou N-méthylpyrrolidone.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration du liquide absorbant en MDEA est comprise entre 1N et 6N et, de préférence, elle se situe de 2,5N à 5N.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité d'activateur, que l'on associe à la MDEA dans le liquide absorbant, est telle que le rapport du nombre de moles d'activateur au nombre total de moles d'activateur et de MDEA soit compris entre 0,01 et 0,5 et de préférence aille de 0,05 à 0,25.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le gaz à traiter, en plus du CO₂ et des hydrocarbures liquides, renferme encore un ou plusieurs composés gazeux acides, autres que CO₂, comme, par exemple H₂S.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la teneur globale en hydrocarbures liquides du gaz à traiter est comprise entre 14 litres et 10 mètre cubes d'hydrocarbures liquides par million de mètres cubes normaux de gaz.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la mise en contact du gaz à traiter avec le liquide absorbant, dans la zone d'absorption, est réalisée à des températures comprises entre 10°C et 100°C, plus particulièrement entre 30°C et 60°C, et sous des pressions absolues comprises entre 1,5 bars et 120 bars.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la pression dans la zone d'absorption est choisie de telle sorte que la pression partielle du CO₂ dans le gaz circulant dans ladite zone est égale ou supérieure à 3 bars absolus.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la zone d'absorption, dans laquelle est réalisée la mise en contact du gaz à désacidifier avec le liquide absorbant, est pourvue d'un garnissage structuré ou non structuré.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la régénération du liquide absorbant chargé de CO₂ et des autres composés gazeux acides éventuels, notamment H₂S, est réalisée par détente, en une ou
5 plusieurs étapes, d'au moins une partie dudit liquide absorbant chargé.

14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la régénération du liquide absorbant chargé est réalisée en soumettant la totalité dudit liquide absorbant
10 chargé à une détente, en une ou plusieurs étapes, pour libérer la majeure partie du CO₂ présent dans ledit liquide absorbant chargé, puis en soumettant le liquide absorbant détendu à une régénération complémentaire par stripage à la vapeur, par chauffage direct ou indirect du liquide
15 absorbant, le liquide absorbant issu de la régénération complémentaire étant recyclé dans la zone d'absorption.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'une partie seulement du liquide absorbant détendu est soumise à la régénération complémentaire par stripage,
20 le liquide absorbant issu de ladite régénération complémentaire étant recyclé dans la partie supérieure de la zone d'absorption, tandis que la partie du liquide absorbant détendu non soumise à la régénération complémentaire est recyclée dans la zone d'absorption, en dessous du liquide
25 absorbant régénéré par stripage.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la régénération du liquide absorbant chargé est réalisée en soumettant une fraction du liquide absorbant chargé à une détente, en une ou plusieurs étapes,
30 pour libérer la majeure partie du CO₂ qu'elle renferme, tandis que la fraction restante du liquide absorbant chargé est soumise directement à une régénération par stripage à la vapeur, par chauffage direct ou indirect de ladite fraction restante, la fraction de liquide absorbant régénérée par
35 stripage étant recyclée dans la partie supérieure de la zone d'absorption tandis que la fraction de liquide absorbant détendue est recyclée dans la zone d'absorption en dessous du liquide absorbant régénéré par stripage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No

PCT/FR 99/00922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 631 852 A (ELF AQUITAINE) 1 December 1989 see page 1, line 20 - line 22 see page 3, line 25 - line 27; claims 6,18	1-16
A	& WO 89 11327 A (ELF AQUITANE) 30 November 1989 cited in the application ---	
A	WO 95 03874 A (DOW CHEMICAL CO) 9 February 1995 see abstract ---	1
A	EP 0 184 408 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 June 1986 see page 12, line 6 - line 15 see page 14, line 19 - line 25 -----	1,5,14, 15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 1999

Date of mailing of the international search report

29/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 99/00922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2631852 A	01-12-1989	AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994
		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5348714 A	20-09-1994
		US 5277885 A	11-01-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
WO 9503874 A	09-02-1995	US 5246619 A	21-09-1993
		AU 4786993 A	28-02-1993
EP 0184408 A	11-06-1986	AU 588262 B	14-09-1989
		AU 5057685 A	12-06-1986
		BR 8506019 A	19-08-1986
		CA 1254231 A	16-05-1989
		DE 3561945 A	28-04-1988
		JP 61137845 A	25-06-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 99/00922

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B01D53/14

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 6 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie ²	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 631 852 A (ELF AQUITAINE) 1 décembre 1989 voir page 1, ligne 20 - ligne 22 voir page 3, ligne 25 - ligne 27; revendications 6,18	1-16
A	& WO 89 11327 A (ELF AQUITANE) 30 novembre 1989 cité dans la demande ----	
A	WO 95 03874 A (DOW CHEMICAL CO) 9 février 1995 voir abrégé ----	1
A	EP 0 184 408 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 juin 1986 voir page 12, ligne 6 - ligne 15 voir page 14, ligne 19 - ligne 25 -----	1, 5, 14, 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

² 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

21 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/1999

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00922

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2631852 A	01-12-1989	AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994
		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5348714 A	20-09-1994
		US 5277885 A	11-01-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
WO 9503874 A	09-02-1995	US 5246619 A	21-09-1993
		AU 4786993 A	28-02-1993
EP 0184408 A	11-06-1986	AU 588262 B	14-09-1989
		AU 5057685 A	12-06-1986
		BR 8506019 A	19-08-1986
		CA 1254231 A	16-05-1989
		DE 3561945 A	28-04-1988
		JP 61137845 A	25-06-1986