

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.03.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.09.11 Bulletin 11/37.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR, CNRS Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR et
UNIVERSITE DE SAVOIE Etablissement public — FR.

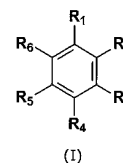
72 Inventeur(s) : BRUNEL SYLVAIN, DELFORT
BRUNO, CARRETTE PIERRE LOUIS, JACQUIN
MARC, MARTIN SANDRINE, MERCIER REGIS et
PICQ DOMINIQUE.

73 Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial, CNRS Etablissement public à
caractère scientifique et technologique, UNIVERSITE
DE SAVOIE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

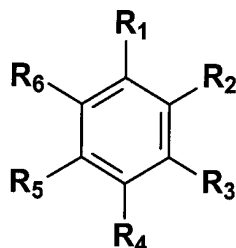
54 SOLUTION ABSORBANTE A BASE DE MULTIAMINES AROMATIQUES ET PROCEDE D'ELIMINATION DE
COMPOSES ACIDES D'UN EFFLUENT GAZEUX.

57 L'invention concerne l'élimination de composés aci-
des dans un effluent gazeux dans un procédé d'absorption
mettant en oeuvre une solution aqueuse contenant au
moins un composé à base de multiamines aromatiques de
formule générale (I).



Domaine de l'invention

La présente invention concerne l'élimination de composés acides dans un effluent gazeux. La présente invention concerne le traitement de gaz acides (H_2S , CO_2 , COS , CS_2 , mercaptans et SO_2) au moyen d'un composé ou d'un mélange de composés suivant la formule générale (I)



(I)

où R1 à R6 sont définis et répartis selon des règles précises énoncées ci-après, sous forme d'une solution aqueuse absorbante. Elle s'applique avantageusement au traitement du gaz naturel et de gaz d'origine industrielle.

Art antérieur

Traitement des gaz d'origine industrielle

Les effluents gazeux que l'on peut traiter peuvent être de différentes natures. On peut citer de façon non limitative les gaz de synthèse, les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz obtenus en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie et les gaz de hauts-fourneaux.

Tous ces gaz contiennent des composés acides tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'oxysulfure de carbone (COS), le disulfure de carbone (CS_2), le dioxyde de soufre (SO_2) et les mercaptans (RSH), principalement le méthylmercaptan (CH_3SH), l'éthylmercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) et les propylmercaptans ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$).

Par exemple, dans le cas des fumées de combustion, le CO_2 est le composé acide que l'on cherche à éliminer. En effet, le dioxyde de carbone est un des gaz à effet de serre largement produit par différentes activités de l'homme et a un impact direct sur la pollution atmosphérique. Afin de diminuer les quantités de

dioxyde de carbone émises dans l'atmosphère, il est possible de capter le CO_2 contenu dans un effluent gazeux. A titre d'illustration, une unité de captage du CO_2 en post-combustion a pour objectif de réduire de 90% les émissions de CO_2 d'une centrale thermique.

5

Traitement de gaz naturel

Dans le cas du gaz naturel, trois principales opérations de traitement sont considérées : la désacidification, la déshydratation et le dégazolinage. La première étape, qui est la désacidification, a pour objectif l'élimination des composés acides tels que le dioxyde de carbone (CO_2), mais aussi l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'oxysulfure de carbone (COS), le disulfure de carbone (CS_2) et les mercaptans (RSH), principalement le méthylmercaptan (CH_3SH), l'éthylmercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) et les propylmercaptans ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Les spécifications généralement admises sur le gaz désacidifié sont 2% de CO_2 , voire 50 ppm en volume de CO_2 pour réaliser ensuite une liquéfaction du gaz naturel, 4 ppm en volume d' H_2S , et 30 mg de soufre total par m^3 . L'étape de déshydratation permet ensuite de contrôler la teneur en eau du gaz désacidifié par rapport à des spécifications de transport. Enfin, l'étape de dégazolinage du gaz naturel permet de garantir le point de rosée des hydrocarbures du gaz naturel, là encore en fonction de spécifications de transport.

La désacidification est donc souvent réalisée en premier lieu, notamment afin d'éliminer les gaz acides toxiques tel que l' H_2S dans la première étape de la chaîne de procédés et afin d'éviter la pollution des différentes opérations unitaires par ces composés acides, notamment la section de déshydratation et la section de condensation et de séparation des hydrocarbures les plus lourds.

Élimination des composés acides par absorption

La désacidification des effluents gazeux, tels que par exemple le gaz naturel et les fumées de combustion, ainsi que les gaz de synthèse, les gaz de raffinerie, les gaz obtenus en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie et les gaz de hauts-fourneaux, est généralement réalisée par lavage par une solution absorbante. La solution

absorbante permet d'absorber les composés acides présents dans l'effluent gazeux (H_2S , mercaptans, CO_2 , COS, CS_2 et SO_2).

Les solvants couramment utilisés aujourd'hui sont les solutions aqueuses d'alcanolamine primaire, secondaire ou tertiaire, avec un éventuel solvant physique. On peut citer par exemple le document FR 2 820 430 qui propose des procédés de désacidification d'effluents gazeux. On peut aussi citer par exemple le brevet US 6,852,144 qui décrit une méthode d'élimination des composés acides des hydrocarbures. La méthode utilise une solution absorbante eau-méthyldiéthanolamine ou eau-triéthanolamine contenant une forte proportion d'un composé appartenant au groupe suivant : piperazine et/ou méthylpiperazine et/ou morpholine.

Par exemple, dans le cas du captage du CO_2 , le CO_2 absorbé réagit avec l'alcanolamine présente en solution selon une réaction exothermique réversible, bien connue de l'homme du métier et conduisant à la formation d'hydrogénocarbonates, de carbonates et/ou de carbamates, permettant une élimination du CO_2 dans le gaz à traiter. De même, pour l'élimination de l' H_2S dans le gaz à traiter, l' H_2S absorbé réagit avec l'alcanolamine présente en solution selon une réaction exothermique réversible bien connue de l'homme du métier conduisant à la formation d'hydrogénosulfure.

Un aspect primordial des opérations de traitement de gaz ou de fumées industrielles par solvant est 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 par entraînement par un gaz vaporisé appelé "gaz de stripping".

Une des principales limitations des solvants couramment utilisés aujourd'hui est la nécessité de mettre en oeuvre des débits de solution absorbante importants du fait de capacités d'absorption des gaz acides limitées, ce qui entraîne une consommation énergétique importante pour la régénération du solvant, mais également des tailles d'équipements importantes (colonnes, pompes, etc.). Ceci est particulièrement vrai dans le cas où la pression partielle

de gaz acides est faible. Par exemple, pour une solution aqueuse de MonoEthanolAmine (MEA) à 30% 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
5 environ par tonne de CO₂ captée (cas de référence, projet CASTOR, pilote de captage en post-combustion de la centrale thermique d'Esbjerg, référence Knudsen, J. N.; Jensen, J. N.; Vilhelmsen, P. J.; Biede, O. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents Energy Procedia, Volume 1, Issue 1, February 2009, Pages 783-790.

10 Une telle consommation énergétique représente un coût opératoire considérable pour le procédé de captage du CO₂.

Des méthodes améliorées de traitement d'effluents acides sont proposées pour réduire cette consommation énergétique, notamment dans les brevets FR 2 877 858, FR 2 898 284, FR 2 900 841, qui présentent respectivement un
15 procédé de désacidification d'un gaz avec une solution absorbante aux amines à régénération fractionnée, un procédé de désacidification d'un gaz par une solution absorbante aux amines avec régénération fractionnée par chauffage et un procédé de désacidification à l'aide de composés absorbants de type amines avec extraction des composés réactifs.

20 D'une manière générale, pour le traitement d'effluents acides comprenant des composés acides comme par exemple H₂S, mercaptans, CO₂, COS, SO₂, CS₂, l'utilisation de composés à base d'amines est intéressante, en raison de leur facilité de mise en oeuvre en solution aqueuse. Cependant, lors de la
25 désacidification de ces effluents, la solution absorbante peut se dégrader, soit par dégradation thermique, soit par réaction secondaire avec les gaz acides à capter, mais aussi avec d'autres composés contenus dans l'effluent, comme par exemple l'oxygène, les SO_x et les NO_x, contenus dans les fumées industrielles. Ces réactions de dégradation nuisent au bon fonctionnement du procédé :
30 diminution de l'efficacité du solvant, corrosion, moussage, etc. Du fait de ces dégradations, il est nécessaire de réaliser une purification du solvant par distillation et/ou échange d'ions, et réaliser des appoints d'amines. A titre d'exemple, les appoints d'amine dans un procédé de captage du CO₂ en post-combustion, utilisant une solution absorbante de monoéthanolamine à 30% poids

représentent 1,4 kg d'amine par tonne de CO₂ capté, ce qui augmente considérablement les coûts opératoires d'une unité de captage.

Enfin, ces réactions de dégradation limitent les conditions de fonctionnement du procédé, notamment la température à laquelle est réalisée la régénération du solvant. La régénération des solutions aqueuses d'alcanolamines, comme la monoethanolamine est donc réalisée à des températures en fond de régénérateur de l'ordre de 110°C, voir 130°C pour les amines plus stables, comme la MethylDiEthanolAmine. Du fait de ces températures en fond de régénérateur, les gaz acides (CO₂, H₂S, COS, CS₂, etc.) sont obtenus à des pressions modérées, de 1 à 3 bars. Suivant la nature du gaz acide régénéré et les applications, le gaz acide peut être envoyé vers une unité de traitement, ou bien réinjecté pour être séquestré.

Cependant, quelle que soit la méthode mise en oeuvre, il est difficile de trouver un composé absorbant stable, permettant d'éliminer les composés acides dans tout type d'effluent, et permettant au procédé de désacidification de fonctionner à moindre coût.

Des solutions ont été recherchées dans l'art antérieur, par l'utilisation de multiamines aliphatiques. Le brevet US 6,267,939 décrit par exemple l'utilisation de polyalkylène polyamine de formule générale : $R^1_2N(CH_2)_nNR^2(CH_2)_nNR^1_2$ pour la désacidification des gaz acides,

où $n = 2$ ou 3 ;

les groupes R^1 représentent des groupements méthyle, ou l'un d'entre eux est un hydrogène et les autres sont des groupements méthyle ;
le groupe R^2 est un hydrogène, un groupement méthyle ou un groupe de formule $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$.

Par ailleurs le brevet WO 2004/082809 décrit pour la désacidification des gaz acides l'utilisation :

- de diamines de formule $(R^1)_2N(CR^2R^3)_nN(R^1)_2$
- de triamines de formule $(R^1)_2N(CR^2R^3)_nN(R)(CR^2R^3)_nN(R^1)_2$
- de tetramines de formule $(R^1)_2N(CR^2R^3)_nN(R)(CR^2R^3)_nN(R)(CR^2R^3)_nN(R^1)_2$

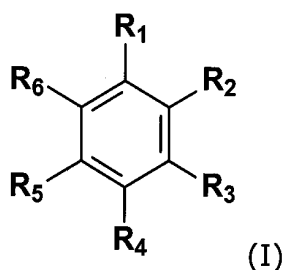
où n est un entier entre 2 et 4

R est un groupement alkyle substitué ou non, de 1 à 4 atomes de carbone ;

R^1 est un groupement alkyle substitué ou non, de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien une liaison entre un atome d'azote pour former un hétérocycle ;

R^2 et R^3 sont de manière indépendante un hydrogène ou un groupement alkyle substitué ou non, de 1 à 4 atomes de carbone.

De manière surprenante, la demanderesse a découvert que des composés ou un mélange de composés de type multiamines aromatiques suivant la formule générale (I)

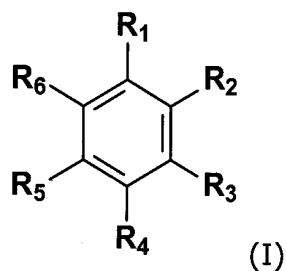


où les groupements R_1 à R_6 répondent à des définitions particulières énoncées ci-après, présentent également un intérêt important dans l'ensemble des procédés de traitement d'effluents gazeux pour l'élimination de composés acides.

Description de l'invention

La présente invention a donc pour objet de pallier un ou plusieurs des inconvénients de l'art antérieur en proposant une méthode pour éliminer les composés acides, tels que le CO_2 , l' H_2S , le COS, le CS_2 , le SO_2 et les mercaptans, d'un gaz par l'utilisation d'une famille d'amines spécifique dont les propriétés permettent de limiter le débit de solution absorbante utilisée. En effet les composés selon l'invention présentent plusieurs fonctions amines contribuant à un fort accroissement de la capacité d'absorption des gaz acides.

Un premier objet de l'invention est une solution absorbante aqueuse comprenant au moins un composé de la formule générale (I) :



dans laquelle R1 à R5 sont choisis parmi les 3 groupes suivants A, B et C et disposés en respectant les règles précisées plus loin

5

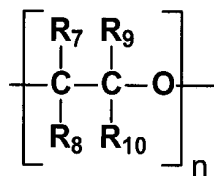
groupe A : R est un atome d'hydrogène

groupe B : R est

10

- un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone et/ou
- un groupe -NH_2 ou NY_2 , ou Y est un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone
- un groupe -OH ou -O-X-H dans lequel X répond à la formule générale

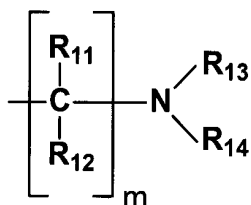
15



dans laquelle R7 à R10 sont indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone et n est compris entre 1 et 20 et de préférence 1 à 10

20

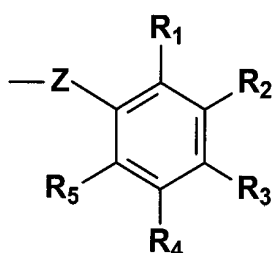
groupe C : R est un motif répondant à la formule générale



- où R11 et R12 sont indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone
 - où m est un entier égal à 1 ou 2
- 5 ○ où R13 et R14 sont indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone et encore de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, le groupement hydrocarboné pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes. R13 et R14 peuvent être reliés entre eux pour former un hétérocycle de préférence de 5 à
- 10 8 atomes.

R6 peut répondre à la définition de R1 à R5 ou peut répondre à la formule générale suivante

15



dans laquelle Z est

- une liaison covalente,
- 20 ○ un motif alkylène -R15- linéaire ou ramifié renfermant 1 à 20 atomes de carbone et de préférence 1 à 10 atomes de carbone et pouvant éventuellement comporter des hétéroatomes ou des atomes d'halogènes.

Selon la formule générale de l'invention les groupes R1 à R6 sont répartis sur le

25 cycle aromatique en tenant compte des règles suivantes :

- au moins 2 des groupes R1 à R6 sont des groupes répondant à la définition du groupe C
- pas plus de 3 groupes R1 à R6 répondent à la définition du groupe C
- au moins 1 des groupes R1 à R6 répond à la définition du groupe A

30

La présente invention concerne également un procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, tels que le gaz naturel et les gaz d'origine industrielle, comprenant :

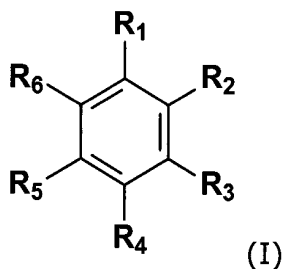
- 5 - une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution aqueuse comprenant au moins un composé selon l'invention.
- éventuellement au moins une étape de séparation liquide-liquide du solvant chargé en gaz acide, permettant une régénération fractionnée du solvant.
- 10 - au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides.

15 L'invention concerne également l'application dudit procédé d'élimination des composés acides au traitement de gaz naturel ou au traitement de gaz d'origine industrielle, notamment le captage du CO₂ en post combustion.

20 Résumé de l'invention

L'invention concerne une solution absorbante pour absorber les composés acides d'un effluent gazeux comprenant :

- a. de l'eau;
- 25 b. au moins un composé amine de formule (I)

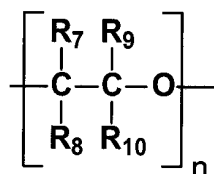


dans laquelle :

30 R₁ à R₅ sont choisis parmi les 3 groupes suivants A, B et C

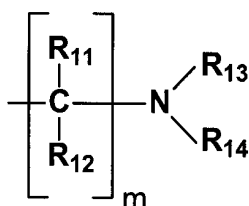
groupe A : R est un atome d'hydrogène ;

groupe B : R est un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et/ou un groupe $-NH_2$ ou NY_2 , où Y est un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et/ou un groupe $-OH$ ou $-O-X-H$ dans lequel X répond à la formule générale



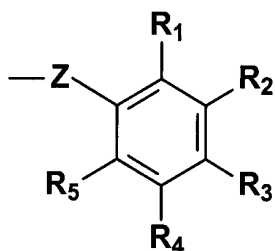
où R7 à R10 sont indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et n est compris entre 1 et 20 ;

groupe C : R est un motif répondant à la formule générale



où R11 et R12 sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone, m est un entier égal à 1 ou 2, R13 et R14 sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone.

R6 est choisi parmi les groupes A, B et C ou le groupement de formule :



où Z est une liaison covalente, un motif alkylène -R15- linéaire ou ramifié renfermant 1 à 20 atomes de carbone.

5 les groupes R1 à R6 sont répartis sur le cycle aromatique en tenant compte des règles suivantes : 2 ou 3 des groupes R1 à R6 répondent à la définition du groupe C et au moins un groupe R1 à R6 répond à la définition du groupe A.

10 De manière préférée, la solution absorbante comprend de 10 à 90 % poids de composé de formule (I), de manière très préférée de 20 à 60% poids de composé de formule (I) et de manière encore plus préférée de 30 à 50% poids de composé de formule (I).

15 Dans un mode de réalisation, la solution absorbante comporte en outre une quantité non nulle et inférieure à 20 % poids d'un composé organique activateur.

20 Le composé organique activateur est constitué de préférence au moins d'une amine primaire ou secondaire, de manière plus préférée choisie parmi : MonoEthanolAmine, DiEthanolAmine, AminoEthylEthanolAmine, DiGlycolAmine, Pipérazine, N-(2-AminoEthyl)Pipérazine, N-(2-HydroxyEthyl)Pipérazine, Morpholine.

25 La solution absorbante peut comprendre un solvant physique.

L'invention concerne également un procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue :

- 30 - une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante telle que décrite précédemment de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides,
- au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides.

35

Dans un mode de réalisation du procédé, on effectue l'étape d'absorption de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides diphasique liquide-liquide, l'étape d'absorption étant suivie d'au moins une étape de séparation liquide-liquide de la solution absorbante chargée en composés acides, puis d'au moins une étape de régénération de la fraction de solution absorbante chargée en composés acides.

L'étape d'absorption des composés acides est avantageusement réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 120 bars, et à une température comprise entre 30°C et 90°C.

L'étape de régénération thermique est avantageusement réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 10 bars et une température comprise entre 100°C et 180°C.

Dans une variante du procédé, on effectue, avant l'étape de régénération, une première étape de détente de la solution absorbante chargée en composés acides.

On peut effectuer alors une deuxième étape de détente de la solution absorbante chargée en composés acides, la deuxième étape de détente étant réalisée après la première étape de détente et avant l'étape de régénération, la solution absorbante étant chauffée avant de subir la deuxième étape de détente.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre pour le traitement du gaz naturel ou pour le traitement des gaz d'origine industrielle, notamment pour le captage du CO₂.

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 aux figures annexées et données à titre d'exemple:

- 5 - la figure 1 représente la formule générale des composés selon l'invention.
- la figure 2 représente un schéma de principe d'un procédé de traitement d'effluents de gaz acides.
- la figure 3 représente un schéma de principe d'un procédé de traitement d'effluents de gaz acides avec régénération fractionnée.
- 10 - la figure 4 représente un schéma de principe d'un procédé de traitement d'effluents de gaz acides avec régénération fractionnée par chauffage.

Description détaillée de l'invention

15

Les composés selon l'invention présentent un intérêt dans l'ensemble des procédés de traitement de gaz acides (gaz naturel, fumées de combustion, etc.), dans une composition aqueuse de solution absorbante.

20

La présente invention propose d'éliminer les composés acides d'un effluent gazeux en mettant en oeuvre au moins un composé absorbant selon l'invention en solution aqueuse. Les composés absorbants selon l'invention présentent une capacité d'absorption plus importante avec les gaz acides (CO_2 , H_2S , COS , SO_2 , CS_2 et mercaptans) que les alcanolamines classiquement utilisées. En effet, les

25 composés selon l'invention présentent la particularité d'avoir des taux de charge ($\alpha = n_{\text{gaz acide}}/n_{\text{composé}}$) très importants, comparativement aux alcanolamines classiquement utilisées. L'utilisation d'une solution absorbante aqueuse selon l'invention permet d'économiser sur le coût d'investissement et les coûts de régénération d'une unité de désacidification (traitement de gaz et captage du

30 CO_2).

Par ailleurs, les composés absorbants selon l'invention présentent la particularité de pouvoir être éventuellement mis en oeuvre dans un procédé de désacidification, tels que décrits précédemment, par exemple un procédé de

35 désacidification avec régénération fractionnée (FR 2 877 858) ou avec

régénération fractionnée par chauffage (FR 2 898 284) ou avec régénération par extraction des composés réactifs (FR 2 900 841).

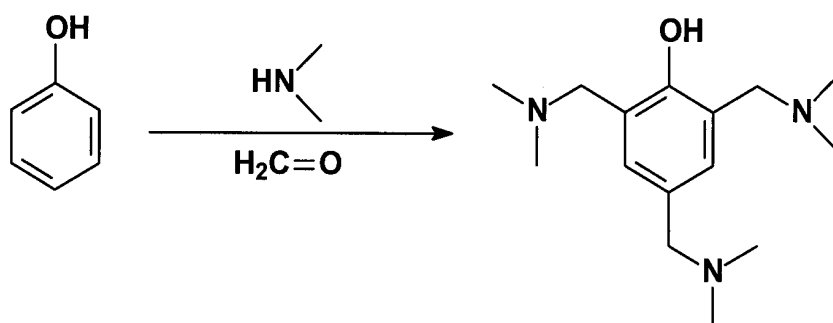
Synthèse des composés selon l'invention :

- 5 Les composés selon l'invention peuvent être obtenus suivant différents modes de synthèse, selon les réactifs de base utilisés. Par exemple, un mode de synthèse selon l'invention peut être basé sur la réaction dite de Mannich entre un composé aromatique, un aldéhyde ou une cétone et une amine secondaire selon les conditions bien connues de l'homme du métier.

10

On donne ici à titre d'exemple la synthèse du 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol à partir de phénol, de formaldéhyde et de diméthylamine suivant le mode opératoire donné par Bruson et MacMullen (H.A. Bruson et C.W. MacMullen, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 270-272) :

15



- A un mélange de 28,2g de phénol (0,3 mol) dissous dans 150 mL d'une solution aqueuse à 40% en poids de diméthylamine (54g ; 1,2 mol), on ajoute sous agitation 83 mL d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37% en poids (31,8g ; 1,06 mol) en maintenant la température en-dessous de 30 °C. Le mélange est agité vigoureusement pendant 1h à 25°C puis 2h à reflux. On ajoute à chaud 60g de NaCl et on agite pendant 20 min à reflux. La phase organique est décantée puis distillée. On récupère 75g (Rdt 85 %) d'une huile jaune clair (la température d'ébullition à 133 Pa est comprise entre 130 et 135 °C) dont le spectre RMN est conforme à la structure proposée.

Nature des effluents gazeux

- 30 Les solutions absorbantes selon l'invention peuvent être mises en oeuvre pour désacidifier les effluents gazeux suivants : le gaz naturel, les gaz de synthèse,

les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz obtenus en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie, les fumées d'incinérateur. Ces effluents gazeux contiennent un ou plusieurs des composés acides suivants : le CO_2 , l' H_2S , le SO_2 , des mercaptans, du COS, du CS_2 .

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. Ces fumées ont une température comprise entre 20 et 60°C, une pression comprise entre 1 et 5 bars et peuvent comporter entre 50 et 80 % d'azote, entre 5 et 40 % de dioxyde de carbone, entre 1 et 20 % d'oxygène, et entre 0 et 1000 ppm en volume de SO_2 et des impuretés comme les NO_x par exemple.

Le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : le CO_2 , l' H_2S , des mercaptans, du COS, du CS_2 . La teneur de ces composés acides est très variable et peut aller jusqu'à 40% pour le CO_2 et l' H_2S . La température du gaz naturel peut être comprise entre 20°C et 100°C. La pression du gaz naturel à traiter peut être comprise entre 10 et 120 bars.

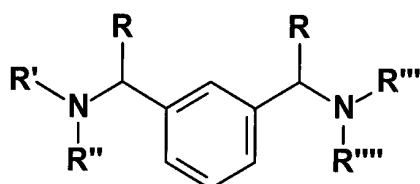
Composition de la solution aqueuse absorbante

La concentration totale en composés selon l'invention, seuls ou en mélange, est comprise entre 10% et 90% poids, de préférence entre 15% et 60% poids, de manière très préférée entre 20% et 50% poids, dans la solution aqueuse.

La solution absorbante peut contenir entre 10% et 90% poids d'eau.

Exemples de molécules

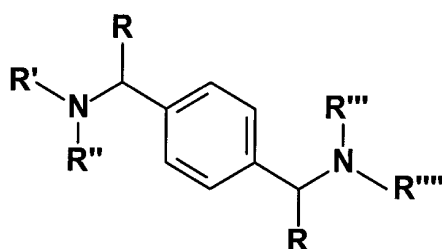
Parmi les molécules selon l'invention, les molécules répondant aux sous-formules générales suivantes et illustrées par les molécules listées dans les tableaux 1 à 15, sont particulièrement avantageuses.



R	-NR'R''	-NR'''R''''	nom
H	-NH ₂	-NH ₂	1,3-bis(aminométhyl)benzène
H	-NH ₂	-NMe ₂	(1-aminométhyl-3-diméthylaminométhyl)benzène

10

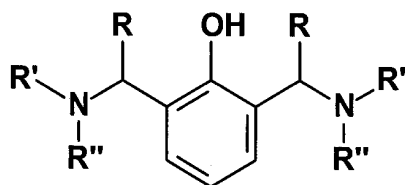
Tableau 1



R	-NR'R''	-NR'''R''''	nom
H	-NH ₂	-NH ₂	1,4-bis(aminométhyl)benzène
H	-NH ₂	-NMe ₂	(1-aminométhyl-4-diméthylaminométhyl)benzène

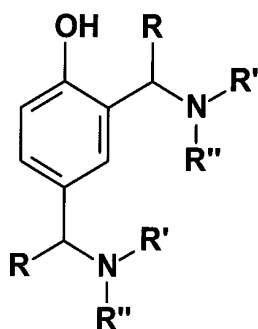
Tableau 2

15



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,6-bis(diméthylaminométhyl)phénol
H	-NEt ₂	2,6-bis(diéthylaminométhyl)phénol
H	-N pyrolidine	2,6-bis(N-pyrolidinométhyl)phénol
H	-N pipéridine	2,6-bis(N-pipéridinométhyl)phénol
H	-N-morpholine	2,6-bis(N-morpholinométhyl)phénol
Me	-NMe ₂	2,6-bis(diméthylamino-1-éthyl)phénol
Me	-NEt ₂	2,6-bis(diéthylamino-1-éthyl)phénol
Me	-N pyrolidine	2,6-bis(N-pyrolidino-1-éthyl)phénol
Me	-N pipéridine	2,6-bis(N-pipéridino-1-éthyl)phénol
Me	-N-morpholine	2,6-bis(N-morpholino-1-éthyl)phénol

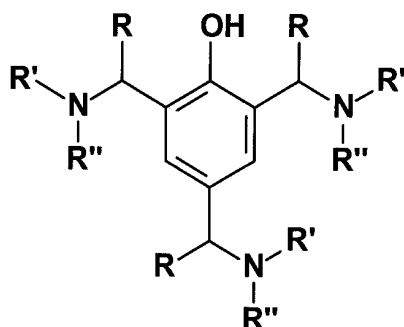
Tableau 3



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,4-bis(diméthylaminométhyl)phénol
H	-NEt ₂	2,4-bis(diéthylaminométhyl)phénol
H	-N pyrolidine	2,4-bis(N-pyrolidinométhyl)phénol
H	-N pipéridine	2,4-bis(N-pipéridinométhyl)phénol
Me	-NMe ₂	2,4-bis(diméthylamino-1-éthyl)phénol
Me	-NEt ₂	2,4-bis(diéthylamino-1-éthyl)phénol
Me	-N pyrolidine	2,4-bis(N-pyrolidino-1-éthyl)phénol
Me	-N pipéridine	2,4-bis(N-pipéridino-1-éthyl)phénol

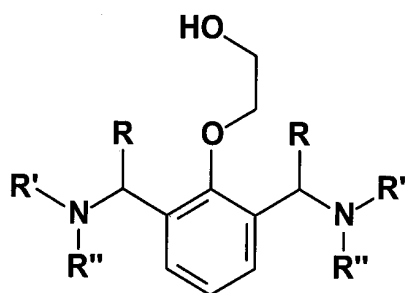
Tableau 4

5



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol
	-NEt ₂	2,4,6-tris(diéthylaminométhyl)phénol
	-N pyrolidine	2,4,6-tris(N-pyrolidinométhyl)phénol
	-N pipéridine	2,4,6-tris(N-pipéridinométhyl)phénol
	-N-morpholine	2,4,6-tris(N-morpholinométhyl)phénol
	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2,4,6-tris(N-Bis(2-hydroxyéthyl)aminométhyl)phénol
Me	-NMe ₂	2,4,6-tris(diméthylamino-1-éthyl)phénol
	-NEt ₂	2,4,6-tris(diéthylamino-1-éthyl)phénol
	-N pyrolidine	2,4,6-tris(N-pyrolidino-1-éthyl)phénol
	-N pipéridine	2,4,6-tris(N-pipéridino-1-éthyl)phénol
	-N-morpholine	2,4,6-tris(N-morpholino-1-éthyl)phénol

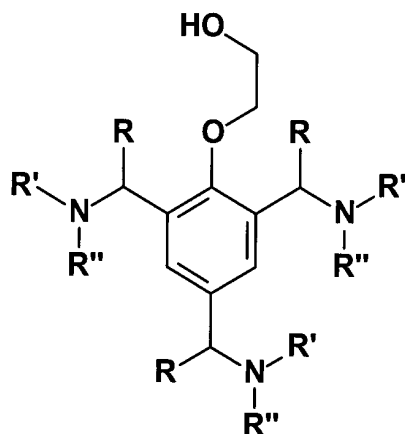
Tableau 5



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,6-bis(diméthylaminométhyl)benzene
H	-NEt ₂	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,6-bis(diéthylaminométhyl)benzene
H	-N pyrolidine	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,6-bis(N-pyrolidinométhyl)benzene
H	-N pipéridine	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,6-bis(N-pipéridinométhyl)benzene

5

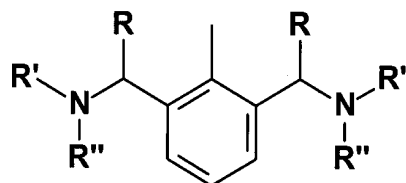
Tableau 6



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)benzene
H	-NEt ₂	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,4,6-tris(diéthylaminométhyl)benzene
H	-N pyrolidine	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,4,6-tris(N-pyrolidinométhyl)benzene
H	-N pipéridine	1-(2-hydroxyéthoxy)-2,4,6-tris(N-pipéridinométhyl)benzene

Tableau 7

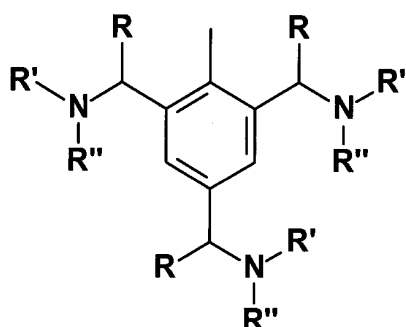
10



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	1-méthyl-2,6-bis(diméthylaminométhyl)benzene
H	-NEt ₂	1-méthyl-2,6-bis(diéthylaminométhyl)benzene
H	-N pyrolidine	1-méthyl-2,6-bis(N-pyrolidinométhyl)benzene
H	-N pipéridine	1-méthyl-2,6-bis(N-pipéridinométhyl)benzene

15

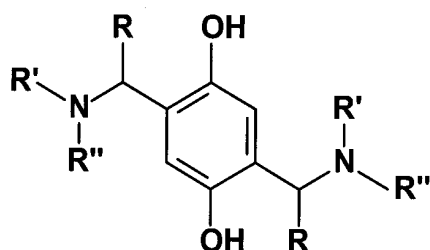
Tableau 8



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	1-méthyl-2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)benzene
H	-NEt ₂	1-méthyl-2,4,6-tris(diéthylaminométhyl)benzene
H	-N pyrolidine	1-méthyl-2,4,6-tris(N-pyrolidinométhyl)benzene
H	-N pipéridine	1-méthyl-2,4,6-tris(N-pipéridinométhyl)benzene

5

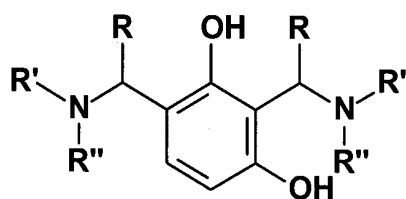
Tableau 9



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,5-bis(diméthylaminométhyl)hydroquinone
H	-NEt ₂	2,5-bis(diéthylaminométhyl)hydroquinone
H	-N pyrolidine	2,5-bis(N-pyrolidinométhyl)hydroquinone
H	-N pipéridine	2,5-bis(N-pipéridinométhyl)hydroquinone

10

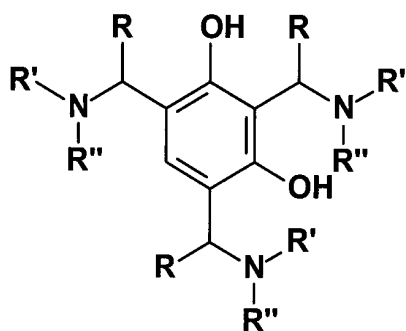
Tableau 10



15

R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,6-bis(diméthylaminométhyl)résorcinol
H	-NEt ₂	2,6-bis(diéthylaminométhyl)résorcinol
H	-N pyrolidine	2,6-bis(N-pyrolidinométhyl)résorcinol
H	-N pipéridine	2,6-bis(N-pipéridinométhyl)résorcinol

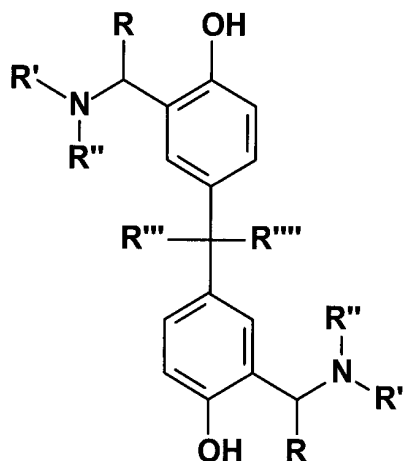
Tableau 11



R	-NR'R''	nom
H	-NMe ₂	2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)résorcinol
H	-NEt ₂	2,4,6-tris(diéthylaminométhyl)résorcinol
H	-N pyrolidine	2,4,6-tris(N-pyrolidinométhyl)résorcinol
H	-N pipéridine	2,4,6-tris(N-pipéridinométhyl)résorcinol

Tableau 12

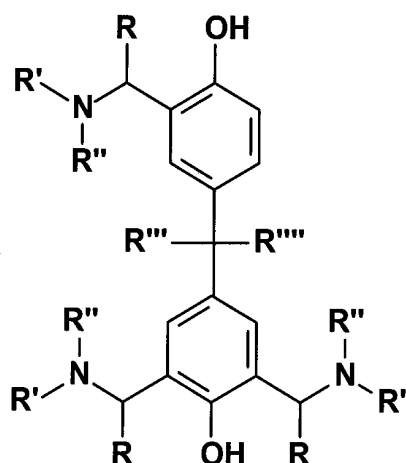
5



10

R	R'''	R''''	-NR'R''	nom
H	H	H	-NMe ₂	bis[(4-hydroxy-3-diméthylaminométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-NEt ₂	bis[(4-hydroxy-3-diéthylaminométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-N pyrolidine	bis[(4-hydroxy-3-N-pyrolidinométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-N pipéridine	bis[(4-hydroxy-3-N-pipéridinométhyl)phényl]méthane
H	Me	Me	-NMe ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3-diméthylaminométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-NEt ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3-diéthylaminométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-N pyrolidine	2,2-bis[(4-hydroxy-3-N-pyrolidinométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-N pipéridine	2,2-bis[(4-hydroxy-3-N-pipéridinométhyl)phényl]propane
H	CF ₃	CF ₃	-NMe ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3-diméthylaminométhyl)phényl]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane
H	CF ₃	CF ₃	-NEt ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3-diéthylaminométhyl)phényl]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane

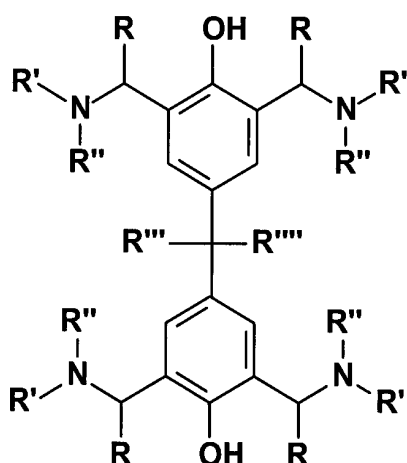
Tableau 13



R	R'''	R''''	-NR'R''	nom
H	H	H	-NMe ₂	[4-hydroxy-3-(diméthylaminométhyl)phényl]-[4'-hydroxy-3',5'-bis(diméthylaminométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-NEt ₂	[4-hydroxy-3-(diéthylaminométhyl)phényl]-[4'-hydroxy-3',5'-bis(diéthylaminométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-N pyrrolidine	[4-hydroxy-3-(N-pyrrolidinométhyl)phényl]-[4'-hydroxy-3',5'-bis(N-pyrrolidinométhyl)phényl]méthane
H	H	H	-N pipéridine	[4-hydroxy-3-(N-pipéridinométhyl)phényl]-[4'-hydroxy-3',5'-bis(N-pipéridinométhyl)phényl]méthane
H	Me	Me	-NMe ₂	2-[4-hydroxy-3-(diméthylaminométhyl)phényl]-2-[4'-hydroxy-3',5'-bis(diméthylaminométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-NEt ₂	2-[4-hydroxy-3-(diéthylaminométhyl)phényl]-2-[4'-hydroxy-3',5'-bis(diéthylaminométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-N pyrrolidine	2-[4-hydroxy-3-(N-pyrrolidinométhyl)phényl]-2-[4'-hydroxy-3',5'-bis(N-pyrrolidinométhyl)phényl]propane
H	Me	Me	-N pipéridine	2[4-hydroxy-3-(N-pipéridinométhyl)phényl]-2-[4'-hydroxy-3',5'-bis(N-pipéridinométhyl)phényl]propane

5

Tableau 14



R	R'''	R''''	-NR'R''	nom
H	H	H	-NMe ₂	bis[(4-hydroxy-3,5-bis(diméthylaminométhyl)-phényl)méthane
H	H	H	-NEt ₂	bis[(4-hydroxy-3,5-bis(diéthylaminométhyl)-phényl)méthane
H	H	H	-N pyrrolidine	bis[(4-hydroxy-3,5-bis(N-pyrrolidinométhyl))-phényl)méthane
H	H	H	-N pipéridine	bis[(4-hydroxy-3,5-bis(N-pipéridinométhyl)-phényl)méthane
H	Me	Me	-NMe ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3,5-bis(diméthylaminométhyl)-phényl]propane
H	Me	Me	-NEt ₂	2,2-bis[(4-hydroxy-3,5-bis(diéthylaminométhyl)-phényl]propane
H	Me	Me	-N pyrrolidine	2,2-bis[(4-hydroxy-3,5-bis(N-pyrrolidinométhyl))-phényl]propane
H	Me	Me	-N pipéridine	2,2-bis[(4-hydroxy-3,5-bis(N-pipéridinométhyl)-phényl]propane

Tableau 15

5

Dans un mode de réalisation, les composés selon l'invention peuvent être formulés avec un ou plusieurs autres composés "activateurs" n'entrant pas dans la formule générale, comportant au moins une fonction amine primaire ou

10

secondaire, jusqu'à une concentration de 20% poids, de préférence inférieure à 15% poids, de préférence inférieure à 10% poids. Ces composés jouent le rôle d'activateurs ce qui signifie qu'ils augmentent la vitesse d'absorption du CO₂. Ce type de formulation est particulièrement intéressante dans le cas du captage du CO₂ dans les fumées industrielles, ou le traitement du gaz naturel contenant

15

du CO₂ au dessus de la spécification désirée. En effet, pour ce type d'applications, on cherche à augmenter la vitesse d'absorption du CO₂, afin de réduire la taille des équipements.

Une liste non exhaustive de composés comportant au moins une fonction amine primaire ou secondaire pouvant être utilisés comme activateurs est donnée ci-dessous :

20

- MonoEthanolAmine,
- DiEthanolAmine
- AminoEthylEthanolAmine,

25

- DiGlycolAmine,
- Pipérazine,

- N-(2-AminoEthyl)Pipérazine,
- N-(2-HydroxyEthyl)Pipérazine,
- Morpholine.

5 Dans un mode de réalisation, la solution absorbante à base de composés selon l'invention peut aussi contenir d'autres composés organiques. Ainsi, la solution absorbante selon l'invention peut contenir des composés organiques non réactifs vis-à-vis des composés acides, couramment nommés "solvants physiques", et qui permettent d'augmenter la solubilité d'au moins un ou plusieurs composés
10 acides de l'effluent gazeux. Par exemple la solution absorbante peut comporter entre 5% et 50% poids de solvants physiques tels que des alcools, des éthers de glycol, des lactames, des pyrrolidones N-alkylées, des pipéridones N-alkylées, des cyclotétraméthylènesulfone, des N-alkylformamides, des N-alkylacétamides, des éthers-cétones ou des phosphates d'alkyles et leur dérivés. A titre d'exemple
15 et de façon non limitative, il peut s'agir du méthanol, du tetraéthylèneglycoldimethylether, du sulfolane ou de la N-formyl morpholine.

Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux (Fig. 2)

20 La mise en oeuvre d'une solution absorbante pour désacidifier un effluent gazeux est réalisée de façon schématique en effectuant une étape d'absorption suivie d'une étape de régénération. L'étape d'absorption consiste à mettre en contact l'effluent gazeux (~1) avec la solution absorbante (~4). Lors du contact, les composés organiques munis d'une fonction amine de la solution absorbante
25 réagissent avec les composés acides contenus dans l'effluent de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides (~2) et une solution absorbante enrichie en composés acides (~3). L'étape de régénération consiste notamment à chauffer et, éventuellement à détendre, la solution absorbante enrichie en composés acides sortant de l'échangeur charge-effluent E1 (~5) afin
30 de libérer les composés acides sous forme gazeuse (~7). La solution absorbante régénérée, c'est-à-dire appauvrie en composés acides (~6) est recyclée à l'étape d'absorption au travers de l'échangeur charge-effluent E1.

L'étape d'absorption des composés acides peut être réalisée à une
35 pression comprise entre 1 bar et 120 bars, de préférence entre 20 bars et

100 bars pour le traitement d'un gaz naturel, de préférence entre 1 et 3 bars pour le traitement des fumées industrielles, et à une température comprise entre 20 et 100°C, préférentiellement comprise entre 30°C et 90°C.

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

La régénération peut être effectuée à une pression comprise entre 1 bar et 10 bars, de préférence entre 1 et 5 bars, et à une température comprise entre 100°C et 180°C, de préférence comprise entre 120 °C et 180 °C.

10

Un phénomène de démixtion pour une solution absorbante donnée (séparation de phases liquide-liquide au sein de la solution absorbante) peut être induit par une augmentation du taux de charge de la solution absorbante et/ ou par une élévation de la température. Ledit phénomène de démixtion peut être contrôlé
15 par le choix des conditions opératoires du procédé et/ou de la composition de la solution absorbante. Dans ce cas, des variantes (Fig. 3 et Fig. 4) du procédé selon l'invention peuvent être mises en oeuvre, notamment une régénération fractionnée de la solution absorbante.

20 Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux avec régénération fractionnée (Fig. 3)

La mise en oeuvre d'une solution absorbante pour désacidifier un effluent gazeux est réalisée de façon schématique en effectuant une étape d'absorption
25 suivie d'une étape de séparation liquide-liquide de la solution absorbante, suivie d'une étape de régénération (selon le mode décrit dans le brevet FR 2 877 858). L'étape d'absorption consiste à mettre en contact l'effluent gazeux (~1) avec la solution absorbante (~4). Lors du contact, les composés organiques munis d'une fonction amine de la solution absorbante réagissent avec les composés acides
30 contenus dans l'effluent de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides (~2) et une solution absorbante enrichie en composés acides (~3), diphasique. L'étape de séparation liquide-liquide consiste à séparer dans un décanteur BS1 les deux phases liquides obtenues dans l'étape d'absorption en envoyant la phase enrichie en gaz acide (~5) à l'étape de régénération, et
35 renvoyant la phase appauvrie en gaz acide (~8) à l'étape d'absorption. L'étape

de régénération consiste notamment à chauffer et, éventuellement à détendre, la solution absorbante enrichie en composés acides (~5) afin de libérer les composés acides sous forme gazeuse (~7). La solution absorbante régénérée, c'est-à-dire appauvrie en composés acides (~6) est recyclée à l'étape d'absorption. Diverses intégrations thermiques peuvent être réalisées pour récupérer de la chaleur sur les flux notamment à l'aide des échangeurs E1 et E2.

L'étape d'absorption des composés acides peut être réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 120 bars, de préférence entre 20 bars et 100 bars pour le traitement d'un gaz naturel, de préférence entre 1 et 3 bars pour le traitement des fumées industrielles, et à une température comprise entre 30°C et 90°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 comprise entre 1 bar et 5 bars, voire jusqu'à 10 bars et à une température comprise entre 100°C et 180°C, de préférence comprise entre 120 °C et 180 °C.

Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux avec régénération fractionnée par chauffage (Fig. 4)

La mise en oeuvre d'une solution absorbante pour désacidifier un effluent gazeux est réalisée de façon schématique en effectuant une étape d'absorption, suivie d'une étape de chauffage du solvant, suivie d'une étape de séparation liquide-liquide de la solution absorbante, suivie d'une étape de régénération (selon le mode décrit dans le brevet FR 2 898 284). L'étape d'absorption consiste à mettre en contact l'effluent gazeux (~1) avec la solution absorbante (~4). Lors du contact, les composés organiques munis d'une fonction amine de la solution absorbante réagissent avec les composés acides contenus dans l'effluent de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides (~2) et une solution absorbante enrichie en composés acides (~3). L'étape de chauffage consiste à élever la température du solvant (~3), en passant par exemple dans un échangeur thermique E1, pour obtenir une solution diphasique liquide-liquide (~5). L'étape de séparation liquide-liquide consiste à séparer dans le décanteur

BS1 les deux phases obtenues dans l'étape de chauffage en envoyant la phase enrichie en gaz acide (~12) à l'étape de régénération, et renvoyant la phase appauvrie en gaz acide (~14) à l'étape d'absorption. L'étape de régénération consiste notamment à chauffer et, éventuellement à détendre, la solution absorbante enrichie en composés acides afin de libérer les composés acides sous forme gazeuse (~7). La solution absorbante régénérée, c'est-à-dire appauvrie en composés acides (~6) est recyclée à l'étape d'absorption. Diverses intégrations thermiques peuvent être réalisées pour récupérer de la chaleur sur les flux, notamment au moyen des échangeurs E2 et E3.

10

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

15

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 comprise entre 1 bar et 5 bars, voire jusqu'à 10 bars et à une température comprise entre 100°C et 180°C, de préférence comprise entre 120 °C et 180 °C.

20

Exemples :

On utilise comme solution absorbante dans cet exemple une solution aqueuse du composé A, le 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol, ou du composé B, 1,3-Bis(aminométhyl)benzene, à 30% poids. Leurs performances sont comparées à celle d'une solution aqueuse de MonoEthanolAmine à 30% poids, qui constitue le solvant de référence pour une application de captage des fumées en post-combustion, et à celle d'une solution aqueuse de MéthylDiEthanolAmine à 30% poids qui constitue le solvant de référence pour une application de traitement du gaz naturel.

Exemple 1 : Capacité de captage du CO₂

A titre d'exemple, on peut comparer les taux de charge (nombre de moles de CO₂ rapporté au nombre de moles d'amines) obtenus entre une solution absorbante selon l'invention et une solution absorbante de MonoEthanolAmine à 30% en poids et une solution absorbante de MéthylDiEthanolAmine à 30% en poids dans les conditions suivantes : un mélange gazeux CO₂/N₂ contenant 10% volume de CO₂ est saturé en eau par barbotage dans de l'eau acidifiée et chauffée à 40°C. Le mélange gazeux ainsi saturé en eau est mis en contact avec la solution absorbante à pression atmosphérique et à un débit de 20 NI/h dans une colonne à bulles en verre double enveloppe thermostatée à 40°C pendant 180 minutes. Le gaz en sortie de colonne est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse permet de déterminer au cours du temps le nombre de moles de CO₂ absorbées par la solution absorbante. A la fin de la mise en contact du gaz et de la solution absorbante, le taux de charge est déterminé.

Amine	Concentration (% poids)	T (°C)	Taux de charge α $= n_{CO_2}/n_{amine}$
A	30 %	40	1,56
B	30 %	40	1,07
MEA	30 %	40	0,52
MDEA	30%	40	0,37

Cet exemple montre bien que les solutions absorbantes selon l'invention permettent d'obtenir des taux de charge en CO₂ largement supérieurs à ceux obtenus avec les solutions absorbantes selon l'art antérieur.

5

Exemple 2 : Séparation de phase liquide-liquide

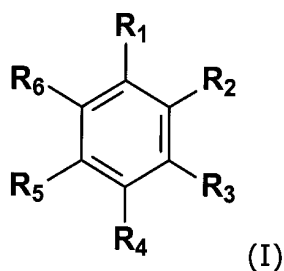
Suivant la composition de la solution absorbante à base de 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol, la composition du gaz à traiter et la température de la solution absorbante, une séparation de phase liquide-liquide peut se produire (phénomène de démixtion). On détermine par des tests au laboratoire (réacteurs parfaitement agités gaz-liquide) les conditions (concentration, conditions opératoires) dans lesquelles se produit la démixtion pour une solution absorbante donnée. La formulation peut alors être mise en oeuvre dans un procédé de désacidification avec régénération fractionnée, ou avec régénération fractionnée par chauffage, tel que décrit sur les figures 3 et 4.

Par exemple, à 25°C, un solvant composé par de 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol à hauteur de 50% poids dans l'eau est monophasique pour une pression partielle de CO₂ de 0,1 bar et diphasique pour une pression partielle de CO₂ de 0,3 bar et peut être mis ainsi en oeuvre dans un procédé de désacidification avec régénération fractionnée (tel que décrit dans le brevet FR 2 877 858).

Revendications

1. Solution absorbante pour absorber les composés acides d'un effluent gazeux comprenant :

- a. de l'eau;
- b. au moins un composé amine de formule (I)

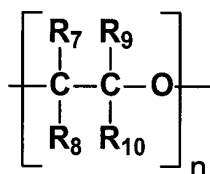


dans laquelle :

- R1 à R5 sont choisis parmi les 3 groupes suivants A, B et C

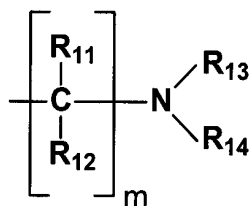
groupe A : R est un atome d'hydrogène ;

groupe B : R est un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et/ou un groupe $-NH_2$ ou NY_2 , où Y est un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et/ou un groupe $-OH$ ou $-O-X-H$ dans lequel X répond à la formule générale



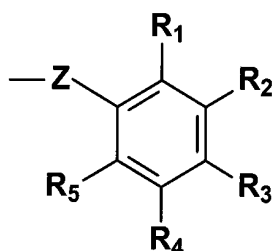
où R7 à R10 sont indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et n est compris entre 1 et 20 ;

groupe C : R est un motif répondant à la formule générale



où R₁₁ et R₁₂ sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20
 atomes de carbone, m est un entier égal à 1 ou 2, R₁₃ et R₁₄ sont des atomes
 5 d'hydrogène ou des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₆ est choisi parmi les groupes A, B et C ou le groupement de formule :



10

où Z est une liaison covalente, un motif alkylène -R₁₅- linéaire ou ramifié
 renfermant 1 à 20 atomes de carbone.

- les groupes R₁ à R₆ sont répartis sur le cycle aromatique en tenant compte des
 15 règles suivantes : 2 ou 3 des groupes R₁ à R₆ répondent à la définition du
 groupe C et au moins un groupe R₁ à R₆ répond à la définition du groupe A.

2. Solution absorbante selon la revendication 1 comprenant de 10 à 90 %
 poids de composé de formule (I).

20

3. Solution absorbante selon la revendication 2 comprenant de 20 à 60%
 poids de composé de formule (I).

4. Solution absorbante selon la revendication 3 comprenant de 30 à 50%
 25 poids de composé de formule (I).

5. Solution absorbante selon l'une des revendications précédentes comportant en outre une quantité non nulle et inférieure à 20 % poids d'un composé organique activateur.
- 5 6. Solution absorbante selon la revendication 5 dans laquelle le composé organique activateur est constitué au moins d'une amine primaire ou secondaire.
- 10 7. Solution absorbante selon la revendication 6 dans laquelle l'activateur est choisi dans le groupe formé par :
- MonoEthanolAmine,
 - DiEthanolAmine
 - AminoEthylEthanolAmine,
 - DiGlycolAmine,

15 - Pipérazine,

 - N-(2-AminoEthyl)Pipérazine,
 - N-(2-HydroxyEthyl)Pipérazine,
 - Morpholine.
- 20 8. Solution absorbante selon l'une des revendications précédentes comprenant un solvant physique.
9. Procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue :
- 25 - une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante selon l'une des revendications 1 à 9 de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides,
- 30 - au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides.
10. Procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux selon la revendication 9 dans lequel on effectue l'étape d'absorption de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en
- 35 composés acides et une solution absorbante chargée en composés acides

diphasique liquide-liquide, l'étape d'absorption étant suivie d'au moins une étape de séparation liquide-liquide de la solution absorbante chargée en composés acides, puis d'au moins une étape de régénération de la fraction de solution absorbante chargée en composés acides.

5

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel l'étape d'absorption des composés acides est réalisé à une pression comprise entre 1 bar et 120 bars, et à une température comprise entre 30°C et 90°C.

10

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel l'étape de régénération thermique est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 10 bars et une température comprise entre 100°C et 180°C.

15

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel on effectue, avant l'étape de régénération, une première étape de détente de la solution absorbante chargée en composés acides.

20

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel on effectue une deuxième étape de détente de la solution absorbante chargée en composés acides, la deuxième étape de détente étant réalisée après la première étape de détente et avant l'étape de régénération, la solution absorbante étant chauffée avant de subir la deuxième étape de détente.

25

15. Procédé de traitement du gaz naturel selon l'une des revendications 9 à 14.

16. Procédé de traitement des gaz d'origine industrielle selon l'une des revendications 9 à 14.

30

17. Procédé de traitement des gaz d'origine industrielle selon la revendication 16 pour le captage du CO₂.

1/4

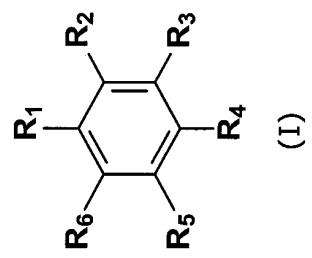


FIG. 1

2/4

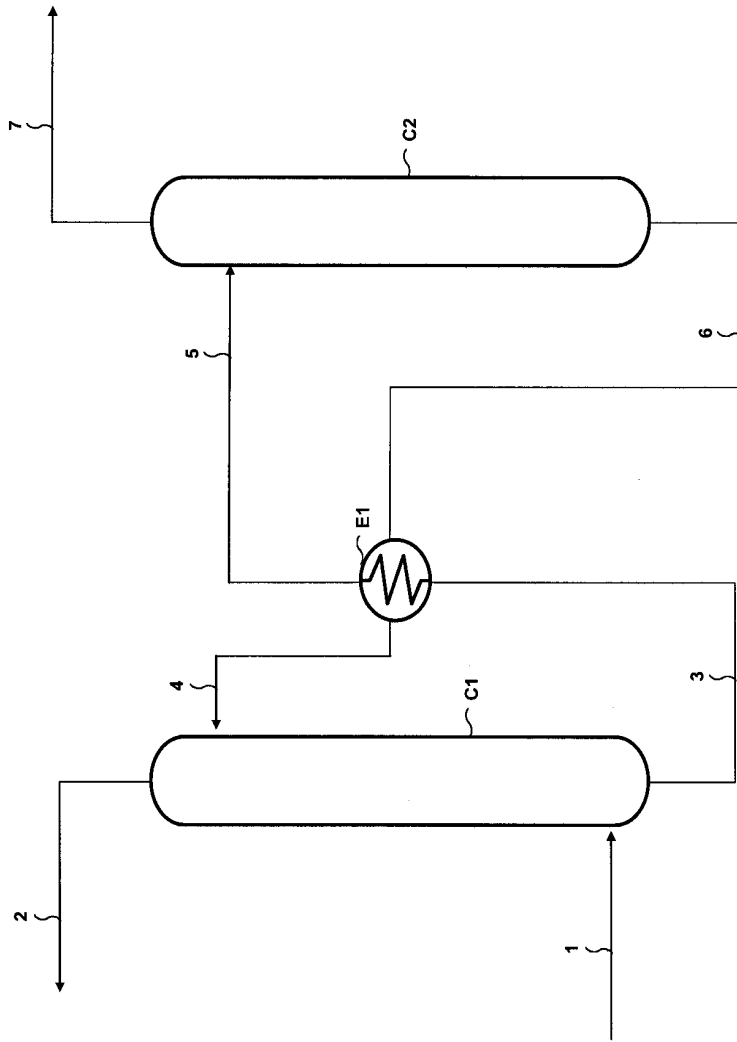


FIG. 2

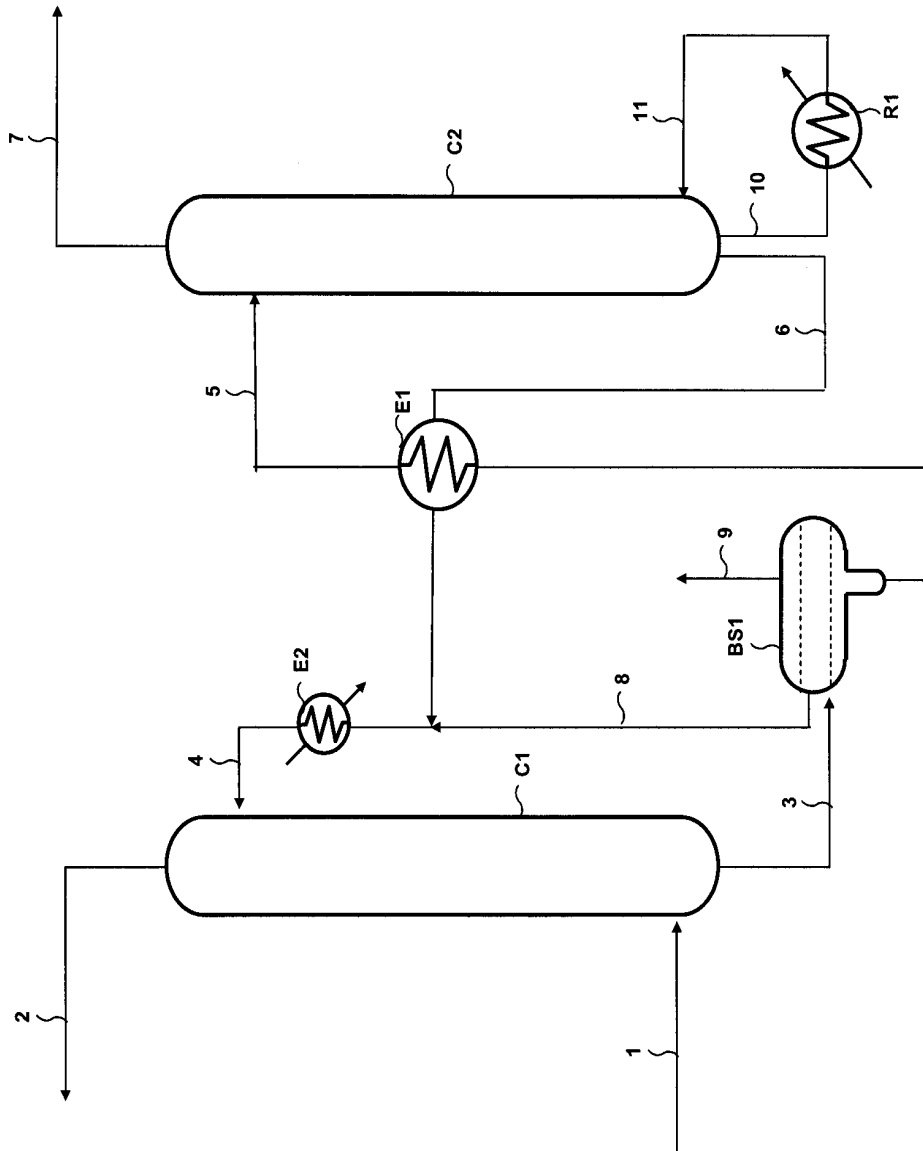


FIG. 3

4/4

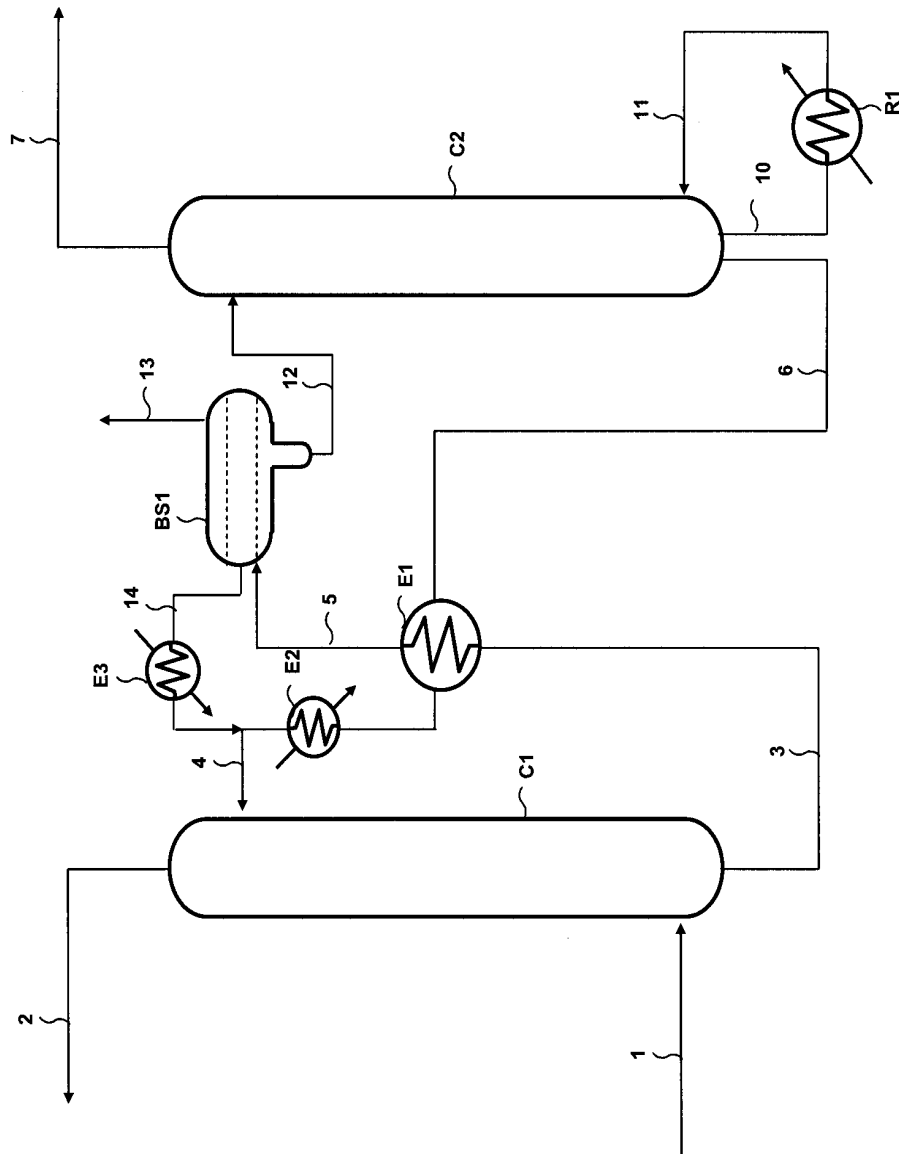


FIG. 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

N° d'enregistrement
national

FA 734170
FR 1000952

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	HERMAN ALEXANDER BRUSON, CLINTON W. MACMULLEN: "Condensation of Phenols with Amines and Formaldehyde" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 63, no. 1, janvier 1941 (1941-01), pages 270-272, XP002593210 * page 271, colonne de gauche, dernier alinéa - page 271, colonne de droite, alinéa 2 * -----	1-8	B01D53/40 B01D53/14
X	GERALD F. GRILLOT, WILLIAM T. GORMLEY JR.: "The Condensation of Diethylamine and Formaldehyde with Phenol, o-, m- and p-Cresols" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 67, no. 11, novembre 1945 (1945-11), pages 1968-1969, XP002593211 * partie expérimentale; page 1968, colonne de droite * -----	1-4	
X	XIN ZHOU, ET AL.: "Phenol quaternary ammonium derivatives: charge and linker effect on their DNA photo-inducible cross-linking abilities" ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, vol. 4, no. 17, 1 août 2006 (2006-08-01), pages 3358-3366, XP002593212 * page 3363, colonne de droite, alinéa 1 * * schéma 1; page 3359, colonne de gauche; composés 8e, 8l, 8m * ----- -/--	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 juillet 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 734170
FR 1000952

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MARTIN ALBRECHT, ANTHONY L. SPEK, AND GERARD VAN KOTEN: "C(arenium)-C(alkyl) Bond Making and Breaking: Key Process in the Platinum-Mediated C(aryl)-C(alkyl) Bond Formation. Analogies to Organic Electrophilic Aromatic Substitution" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 123, no. 30, 6 juillet 2001 (2001-07-06), pages 7233-7246, XP002593213 * Synthèse du composé 8b; page 7245, colonne de droite, alinéa 4-5 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	F. F. BLICKE, F. J. MCCARTY: "The Use of Substituted Phenols in the Mannich Reaction and the Dehalogenation of Aminomethylhalophenols" THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 24, no. 8, août 1959 (1959-08), pages 1061-1069, XP002593214 * schéma; page 1062, colonne de gauche * * page 1062, colonne de gauche, alinéa 3 - colonne de droite, alinéa 2 * * pages 1064-106; tableau II * * partie expérimentale *	1-8	
X	V. TYCHOPOULOS; J. H. P. TYMAN: "Enhancement of the Rate of Mannich Reactions in Aqueous Media" SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol. 16, no. 11, septembre 1986 (1986-09), pages 1401-1409, XP008123988 * page 1406 - page 1407 * * tableau 3 * * page 1406; composé (III) * ----- -/-	1-8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 juillet 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 734170

FR 1000952

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 99/04885 A1 (NITROIL VEGYIPARI TERMELO FEJL [HU]; MOL MAGYAR OLAJ ES GAZIPARI RT [H]) 4 février 1999 (1999-02-04) * abrégé * * revendications 1-12 *	1-8	
A,D	WO 2004/082809 A1 (BP EXPLORATION OPERATING [GB]; CANADA CHEM CORP [CA]; AYASSE CONRAD [C]) 30 septembre 2004 (2004-09-30) * abrégé * * revendications 1-26 *	1-8	
A,D	FR 2 900 841 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 16 novembre 2007 (2007-11-16) * abrégé * * revendications 1-5 *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 juillet 2010		Dunet, Guillaume	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1000952 FA 734170**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-07-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9904885	A1	04-02-1999	AU 8553398 A	16-02-1999
			BR 9810763 A	20-11-2001
			EP 1001838 A1	24-05-2000
			HU 9701269 A2	28-07-1999
			JP 2001513417 T	04-09-2001
			NO 20000325 A	21-01-2000
			US 6267939 B1	31-07-2001

WO 2004082809	A1	30-09-2004	AUCUN	

FR 2900841	A1	16-11-2007	AUCUN	

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 734170
FR 1000952

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-8

Solution comprenant de l'eau ainsi qu'un composé de formule (I).

2. revendications: 9-17

Procédé d'élimination des composés acides dans un effluent gazeux.

La première invention a été recherchée.

La revendication indépendante 1 concerne des solution comprenant de l'eau ainsi qu'un composé de formule (I). De même, la revendication indépendante 9 concerne un procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel les acides sont absorbés par une solution comprenant de l'eau et un composé de formule (I). La seule caractéristique technique commune aux deux inventions susmentionnées est par conséquent une solution comprenant de l'eau et un composé de formule (I). Comme de telles solutions ont déjà été décrites dans l'art antérieur (voir J. Am. Chem. Soc. 1941, 270-272, J. Am. Chem. Soc., 1945, 1968-1969, Org. Biomol. Chem. 2006, 3358-3366, J. Am. Chem. Soc. 2001, 7233-7246, J. Org. Chem. 1959, 1061-1069 and Synth. Commun. 1986, 1401-1409), les deux inventions de la présente demande ne sont pas liées par un concept inventif général. En conséquence, le deux inventions ne sont pas unitaires.