

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑲

**N° 80 15589**

---

⑤④ Séparation de l'ammoniac des gaz en contenant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 01 C 1/12.

②② Date de dépôt..... 15 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 18 juillet 1979, n° 58 695.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : SUNTECH, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Edward George Scheibel.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Armand Kohn,  
5, av. Foch, 92380 Garches.

La présente invention concerne un procédé de séparation et de récupération d'ammoniac pratiquement pur, à partir de mélanges gazeux en contenant, en particulier de gaz provenant de l'ammonoxydation catalytique d'hydrocarbures en nitriles correspondants.

De nombreux procédés chimiques produisent de l'ammoniac comme produit secondaire de réaction, produit qu'il est nécessaire de récupérer à la fois pour des raisons économiques et des questions d'environnement. Ainsi par exemple, l'oxydation catalytique par l'air, de composés organiques alkyle substitués en nitriles, donne, après séparation de ces derniers, un courant gazeux qui contient de l'ammoniac, du dioxyde de carbone, de l'oxygène, de l'azote, etc., et la séparation de l'ammoniac de ce mélange s'avère relativement difficile et coûteuse. On sait que différents sels minéraux à l'état solide ou en solution aqueuse absorbent l'ammoniac, ces sels engageant un ou plusieurs de leurs atomes d'hydrogène acide dans une réaction avec l'ammoniac.

L'absorption de l'ammoniac gazeux par des granules d'acide borique, chromique, arsénique, silicique ou métaphosphorique est décrite dans le brevet U.S. n° 1 586 327. Le brevet U.S. n° 1 559 980 indique que l'on peut utiliser, pour absorber l'ammoniac de l'air, des sels à l'état solide de métaux dont les poids atomiques sont compris entre 52 et 66 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), ainsi que des sels de cadmium, mercure, magnésium et autres, qui forment des complexes avec l'ammoniac, soit sous forme de sels d'amine, ou bien par remplacement d'une partie de l'eau d'hydratation par de l'ammoniac ; on les utilise à l'état pur ou bien absorbés sur un support solide approprié. Le brevet U.S. n° 3 186 795 se sert d'acide phosphorique pour séparer l'ammoniac des gaz de fours à coke. Dans le brevet U.S. n° 3 149 918, l'ammoniac est récupéré à partir de gaz au moyen d'acide borique, et dans le brevet U.S. n° 1 849 420 on utilise

l'acide vanadique dans le même but. S'avèrent également intéressants les brevets U.S. n° 3 310 367, 3 826 815 et 4 080 423. Le brevet U.S. n° 2 952 272 décrit la séparation de l'ammoniac d'un gaz contenant ammoniac et dioxyde de carbone, au moyen d'une solution aqueuse d'un sel métallique complexe d'amine utilisé comme agent de lavage.

L'invention est basée sur la constatation que la séparation de l'ammoniac est grandement améliorée lorsqu'on lave le gaz contenant l'ammoniac avec une solution aqueuse contenant un mélange de différents cations et un ou plusieurs anions d'acides absorbant l'ammoniac.

Le nouveau procédé selon l'invention, de récupération de l'ammoniac à partir de mélanges gazeux contenant ce produit, consiste à laver ledit mélange à une température comprise entre 50° et 115°C, avec une solution aqueuse contenant un mélange de différents cations et un ou plusieurs anions d'acides absorbant l'ammoniac, ayant une constante d'ionisation équivalent à une valeur de pK comprise entre 6 et 10.

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien à la séparation de l'ammoniac à partir d'un gaz contenant un acide ou un précurseur d'acide comme le dioxyde de carbone, séparation qui, jusqu'ici présentait à l'échelle industrielle des difficultés tant opératoires que financières, en raison de la formation, dans le liquide absorbant aqueux, d'un sel d'ammonium de cet acide. L'un des avantages particuliers de l'invention réside dans le fait que, grâce à son procédé, l'ammoniac peut être pratiquement complètement séparé, à l'état de bonne pureté.

Afin de séparer l'ammoniac de son mélange avec d'autres gaz, en particulier le dioxyde de carbone, il faut que le stade de lavage soit réalisé à une température suffisamment élevée pour empêcher une dissolution substantielle du dioxyde de carbone dans le liquide de

## 3

lavage, et l'on utilise ordinairement des températures supérieures à 50°-60°C environ. Les températures de lavage maximales, doivent naturellement être inférieures à celles auxquelles la solution saline commence à dégager de l'ammoniac, et par conséquent ne doivent pas dépasser 110°-115°C. A l'intérieur de ces limites de l'ordre de 50°C et de 115°C. Les températures optimales de lavage dépendent de la composition du gaz, du type de sel utilisé, et de ce que l'on veut obtenir au point de vue intégralité de l'enlèvement de l'ammoniac et pureté de l'ammoniac recueilli.

Pour absorber efficacement de l'ammoniac, un acide doit avoir une constante d'ionisation équivalente à une valeur de pK inférieure à 10. Lorsque l'on veut que l'ammoniac soit facilement libéré de la solution résultante, il faut que la valeur de pK de l'acide soit supérieure à 6. En conséquence, tout acide ayant au moins 1 ion hydrogène, avec une valeur de pK comprise entre ces limites, convient théoriquement pour la séparation et la récupération de l'ammoniac à partir de courants gazeux. Les oxydes de tous les atomes des groupes IV, V et VI de la table périodique ont des hydrates avec un ou plusieurs ions hydrogène dans cet intervalle, mais la plupart de leurs sels ne sont pas suffisamment solubles dans l'eau pour donner un procédé pratique. Ceux qui possèdent les solubilités les plus élevées sont les sels de métaux alcalins des acides phosphorique, borique, arsénique, sélénique et chromique, et de préférence les sels de sodium et de potassium des acides phosphorique, chromique et borique. On peut porter au maximum la concentration d'un anion d'acide particulier, en utilisant des concentrations de cation inférieures à la solubilité mutuelle des sels particuliers, présente dans la solution aqueuse.

On n'avait pas constaté, jusqu'ici, que le fait d'utiliser un mélange d'acides pour séparer l'ammoniac, pouvait porter au maximum la capacité d'absorption

de ce gaz, ainsi qu'il est décrit dans la présente invention. En outre, l'utilisation d'une concentration élevée de mélange salin, porte au minimum la concentration d'eau dans le solvant, ce qui entraîne une élévation du point d'ébullition de la solution, de sorte que la récupération de l'ammoniac à l'état pur à partir de la solution riche en sels est facilitée.

La concentration théorique, optimale, pour réaliser l'absorption de l'ammoniac, est au point de saturation en ce qui concerne tous les sels présents dans la solution. Cependant, une solution de concentration aussi forte se solidifie complètement, si la température vient à tomber au-dessous de celle de saturation, et cela nécessite une composition et un réglage extrêmement précis dans la totalité de l'installation industrielle. C'est pourquoi, il est plus pratique d'opérer à 80 à 90% des concentrations de saturation des différents sels dans la solution de recyclage, afin d'avoir une marge de sécurité convenable dans l'appareillage et le système de régulation de l'unité.

On a également observé, dans une forme de réalisation préférée de l'invention, qu'une solution saline mixte d'ions potassium et ammonium, contenant environ 10 moles d'ion phosphate par litre, présente une forte viscosité, de sorte que, du point de vue pratique de l'obtention d'une vitesse efficace d'absorption à partir de la phase gazeuse, il est souhaitable de limiter la concentration en anion à cette valeur, bien qu'une solution mixte phosphate de sodium-potassium-ammonium, à saturation, puisse contenir 20% ou plus d'ions phosphate. Evidemment, plus la solubilité des sels mélangés est grande, plus est grande la latitude pour le réglage du procédé permettant d'éviter la solidification de la solution aqueuse dans les conduites du procédé.

On peut comparer la solubilité des sels mixtes avec celles des sels pris individuellement, au moyen du

concept de produit de solubilité. Le produit de solubilité d'un sel est défini comme le produit des concentrations en cation et en anion ; il est normalement appliqué à des mélanges dilués, dans lesquels les coefficients d'activité sont égaux à l'unité, et de ce fait le système est considéré comme idéal. Le coefficient d'activité est, par définition, le rapport de l'activité thermodynamique d'un constituant d'un mélange à sa concentration réelle dans ce mélange. Pour les ions positifs et négatifs, ce rapport diminue lorsque la concentration augmente jusqu'à environ 1 mole/litre, puis il commence à augmenter, de sorte que, si la saturation dépasse 5 moles/litre, le coefficient d'activité peut devenir supérieur au rapport de limitation à dilution infinie, qui a été pris comme unité.

Lorsque le coefficient d'activité demeure constant dans un intervalle de concentration donné, le système peut être aussi considéré comme idéal et le produit de solubilité d'un sel à ions monovalents, qui est saturé à une concentration de 1 mole/litre, est égal à 1 en supposant une ionisation complète. Lorsque deux sels différents ayant le même anion ont des produits de solubilité identiques, on peut constater que la concentration des deux sels de l'anion dans une solution mutuellement saturée, est égale à  $\sqrt{2}$  ou 1,414 moles/litre. Par conséquent, lorsque l'anion réagit avec l'ammoniac, la solution de sels mixtes absorbe 41,4% plus de gaz par unité de volume que la solution saturée de l'un des sels purs. De même, lorsqu'un sel est soluble jusqu'à 1 mole/litre, et l'autre jusqu'à 0,707 mole/litre, le produit de solubilité est de 0,5, et la solution qui est mutuellement saturée par les deux sels contient  $\sqrt{1,5}$  ou 1,225 mole/litre de l'anion. Cela est 22,5 fois plus grand que la solubilité du sel le plus soluble, et c'est pourquoi la solution absorbe 22,5 fois plus d'ammoniac que la solution saturée du sel le plus soluble, utilisé isolément.

De même, lorsque plus de 2 cations sont impliqués, la solution mutuellement saturée présente une concentration des anions mutuels, égale à la racine carrée de la somme des produits de solubilité de tous les différents sels de cet anion.

Il est bien entendu que, si les coefficients d'activité sont inférieurs dans la solution mutuellement saturée, les concentrations en sel sont supérieures, et inversement, lorsque les coefficients d'activité augmentent dans la solution mutuellement saturée, les concentrations en sel sont moindres que celles qui ont été calculées à partir du concept de solution idéale. Mais dans tous les cas, la solubilité combinée est supérieure à celle du sel pur le plus soluble.

Ainsi qu'il a été dit, les sels préférés, utilisés conformément au procédé selon l'invention, sont des sels mixtes de métaux alcalins des acides phosphorique, chromique et borique. Il est également souhaitable d'utiliser un mélange de ces acides et/ou des autres acides indiqués plus haut, mais, pour des raisons d'ordre économique, on utilise de préférence un mélange de phosphates et de borates. Avec des anions mixtes, aussi bien qu'avec des cations mixtes, à une température donnée, les rapports des produits de solubilité à saturation mutuelle de tous les sels possibles sont plus complexes, mais pour chaque sel supplémentaire, la concentration totale en anion est supérieure à celle de la concentration possible maximale, que l'on peut obtenir avec le mélange original. Lorsque tous les anions sont capables d'absorber l'ammoniac, un tel mélange fournit la solubilité maximale pour la séparation et la récupération de l'ammoniac. Il possède le point d'ébullition le plus élevé en raison de sa faible concentration en eau, fait avantageux pour la récupération d'ammoniac anhydre, en raison de l'action fortement déshydratante des sels dissous. De plus, comme indiqué précédemment, la concentration en sel dans tous les

cas est limitée principalement par les propriétés physiques de la solution saline, en particulier par sa viscosité.

A 25°C, la concentration maximale en ion phosphate, que l'on peut obtenir avec des sels purs, est de 8 moles/litre, aussi bien pour  $K_3PO_4$  que pour  $NaH_2PO_4$ . Le sel mixte  $Na(NH_4)HPO_4$  n'est soluble qu'à 0,8 mole/litre à cette température, de sorte que la concentration en ions sodium à saturation mutuelle est limitée. Le sel  $KH_2PO_4$  n'est également soluble qu'à 1,8 moles/litre. En utilisant, conformément à l'invention, un mélange de sels avec différents cations, on obtient une plus grande solubilité des sels et une plus forte capacité d'absorption de l'ammoniac.

Le procédé selon l'invention sera mieux compris à la lumière de ce qui suit, avec référence au dispositif illustré schématiquement, à titre d'exemple non limitatif, sur le dessin annexé. Le gaz contenant  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  est introduit par la canalisation 10 dans une colonne à absorption 11, contenant la solution aqueuse mixte de sels. Le courant gazeux, introduit ici, est un gaz typique se dégageant lors de l'ammonoxydation catalytique d'un hydrocarbure alkyl-aromatique (par exemple p-xylène) en nitrile (par exemple téréphthalonitrile) et il contient  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$ . Comme la solution de sel d'acide est envoyée vers le bas dans la colonne 11, la majeure partie de l'ammoniac est extrait, et le gaz de queue, qui contient  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ , et est pratiquement exempt de  $NH_3$ , quitte la colonne au sommet par la canalisation 12. La solution saline, neutralisée par l'ammoniac qui quitte la base de la colonne par la canalisation 13, est introduite dans la partie supérieure d'une colonne 14 de distillation de la solution saline et l'ammoniac qui y est séparé passe par la canalisation 15 dans la partie centrale d'une colonne 16 de récupération de l'ammoniac ; là, l'ammoniac est distillé, puis il est comprimé et/ou entre-

posé ou bien utilisé directement. La solution saline acide, mixte, résiduaire, du séparateur 14, est enlevée à la base de cette colonne par la canalisation 17 et recyclée, avec addition de solution fraîche, si nécessaire  
5 (non représentée), vers le sommet de la colonne absorbante 11. L'eau absorbée par la solution saline, à partir du gaz introduit, est purgée à la base de la colonne 16 de récupération de l'ammoniac. L'excès d'eau se trouvant dans le courant de vapeur de la canalisation 15 est ré-  
10 cupéré à partir du courant d'eau à la base de la colonne 16 et est recyclé vers la colonne 14 de séparation de la solution saline, de préférence dans la partie inférieure de cette colonne, par la canalisation 18, pour maintenir la solution saline au-dessous de la température de sa-  
15 turation, lorsqu'elle est refroidie pour être recyclée vers la colonne absorbante 11. Lorsque le coefficient de température de la solubilité saline est faible, il est nécessaire de recycler cet excès d'eau enlevé du courant de vapeur de la canalisation 15, au sommet de la  
20 colonne 14, pour empêcher la cristallisation dans cette colonne. Cette dernière modification, indiquée sur le dessin en traits interrompus, devient <sup>plus</sup> nécessaire encore quand le procédé d'absorption est conduit à proximité de la concentration de saturation de la solution saline.  
25 Les exemples non limitatifs suivants illustrent le procédé selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

On fait barboter un gaz constitué par 350 g d'azote, 34 g d'ammoniac, et 10 g de  $\text{CO}_2$  dans un flacon  
30 à un seul temps, dans lequel circule une solution aqueuse contenant 4 moles d'ion phosphate, 6 moles d'ion potassium et 3,53 moles de  $\text{NH}_3$  à raison de 0,982 litres/heure. La liqueur riche, provenant de l'absorbant, contient 4,6 moles de  $\text{NH}_3$  par litre, et on la fait circuler  
35 à travers un évaporateur, pour enlever le  $\text{NH}_3$  dissous ; la liqueur résiduaire est ensuite recyclée en continu

vers l'absorbeur. Les vapeurs, venant de l'évaporateur, sont refroidies à la température ambiante et le condensat est reflué vers l'évaporateur. Les vapeurs non condensables, sortant de l'évaporateur, contiennent une  
 5 fraction de 0,003 mole de  $N_2$ , une fraction de 0,002 mole de  $CO_2$ , une fraction de 0,012 mole d'eau et le complément soit 0,983 mole est constitué par du  $NH_3$ .

#### EXEMPLE 2

On utilise les mêmes vitesses d'écoulement  
 10 que dans l'exemple 1, avec une solution contenant 4 moles de phosphate, 8 moles d'ion potassium et 3,59 moles de  $NH_3$ , et la liqueur riche, provenant de l'absorbeur, contient 4,65 moles de  $NH_3$ . On fait évaporer cette liqueur et le condensat liquide est reflué vers l'évaporateur. Le  
 15 gaz obtenu contient une fraction de 0,0006 mole d'azote, une fraction de 0,0005 mole de  $CO_2$ , une fraction de 0,0055 mole de  $H_2O$ , et le complément est constitué par 0,9934 mole de  $NH_3$ .

#### EXEMPLE 3

20 La solubilité mutuelle du système phosphate d'ammonium-potassium est illustrée par un mélange de 5 moles de  $KH_2PO_4$  et 5 moles de  $K_2HPO_4$  dans 1 litre d'eau partiellement neutralisée par 10 moles de  $NH_3$ . Le sel dissous correspond à 10 moles de  $K_{1,5}(NH_4)H_{0,5}PO_4$  dans 1  
 25 litre d'eau, et cette solution cristallise à 24°C.

Ainsi, on constate que, grâce à l'utilisation d'un mélange salin de 2 cations (potassium et ammonium), la capacité d'absorption de l'ammoniac, de la solution, est augmentée de plus du double par rapport à celle d'  
 30 un sel utilisé isolément comme  $(NH_4)_2HPO_4$  qui n'est soluble dans l'eau qu'à raison de 4,7 moles/litre à 25°C.

Similairement, lorsqu'on remplace, dans le mélange de l'exemple 3,  $KH_2PO_4$  par  $NaH_2PO_4$ , la solution de cations mixtes obtenue permet l'absorption d'une  
 35 quantité encore supérieure d'ammoniac (environ 20% en plus), sans qu'il se produise de cristallisation, à la

même température.

Il ressort également de la discussion ci-dessus, qu'une solution, dans laquelle plus de 3 cations différents sont présents, est encore plus efficace pour l'absorption de l'ammoniac, mais la complexité du système 5 croît également et peut conduire à l'inefficacité à l'échelle industrielle, en raison de la viscosité élevée des liquides.

RENDICATIONS

1. Procédé pour récupérer de l'ammoniac à partir d'un mélange de gaz par traitement de ce mélange avec une solution saline aqueuse, caractérisé en ce que ce mélange gazeux est lavé, à une température comprise entre 50° et 5 115°C, avec une solution aqueuse contenant un mélange de différents cations et un ou plusieurs anions d'acides absorbant l'ammoniac et présentant une constante d'ionisation équivalente à une valeur de pK comprise entre 6 et 10.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en 10 ce que le mélange gazeux contient du dioxyde de carbone.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange gazeux provient d'un procédé d'ammonoxydation catalytique.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, ca- 15 ractérisé en ce que les anions proviennent de sels alcalins d'acide phosphorique, tellurique, borique, vanadique, chromique, sélénique, germanique ou silicique.
5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange d'acides absorbant l'am- 20 moniac comprend au moins l'acide phosphorique, l'acide chromique ou l'acide borique.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les sels de métaux alcalins sont de préférence des sels de sodium ou de potassium.
- 25 7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les différents anions sont à une concentration correspondant à 80 à 90% de la concentration de saturation.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les anions sont constitués par un mélange 30 d'anions phosphate et borate.
9. Ammoniac pratiquement pur, obtenu par le procédé selon une des revendications précédentes.

