

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 17233

⑮ Procédé de purification d'un mélange gazeux contenant des composés gazeux indésirables.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 D 53/14; C 10 K 1/08.

⑰ Date de dépôt..... 11 septembre 1981.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée :

㉒ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 18-3-1983.

㉓ Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE et Etablissement public dit : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR). — FR.

㉔ Invention de : Martial Atlani, Roben Loutaty, Claude Wakselman et Charles Yacono.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de purification d'un mélange gazeux contenant des composés gazeux indésirables. Elle concerne plus particulièrement l'élimination de composés indésirables comme les oxydes de carbone, notamment le dioxyde de carbone, les sulfures d'hydrogène et de carbonyle et les alkylthiols.

Au sens de la présente invention, on entend par mélange gazeux à purifier, un mélange gazeux naturel, comme le gaz naturel, ou un mélange gazeux obtenu lors de réactions chimiques, notamment dans l'industrie du raffinage. Ce mélange gazeux peut contenir, notamment, outre au moins un des composés gazeux indésirables cités ci-dessus, des hydrocarbures et/ou de l'hydrogène.

Les procédés actuels de purification de mélanges gazeux font généralement appel à l'une des trois opérations suivantes :

- absorption par un liquide,
- adsorption par un solide,
- conversion chimique essentiellement en présence d'un catalyseur

La première opération, qui est souvent préférée, pour l'élimination de mélanges gazeux de composés indésirables tels que ceux définis précédemment, met en oeuvre deux types de solvant, séparément ou conjointement:

- des solvants "chimiques", extrayant les composés indésirables par réaction chimique et les restituant à la suite d'un chauffage, éventuellement accompagné d'une décompression,
- des solvants "physiques", absorbant les gaz sous pression, par dissolution dans un liquide, et les désorbant par décompression.

Les solvants "physiques" s'avèrent particulièrement intéressants pour des mélanges gazeux portés sous forte pression et contenant un pourcentage élevé de composés indésirables. Dans ces conditions, les solvants "physiques" présentent une capacité d'absorption supérieure à celle des sol-

vants "chimiques". Cet avantage se traduit par une diminution du taux de solvant à utiliser, une réduction de la taille des équipements et du coût des utilités.

Le but de la présente invention est de proposer des solvants particulièrement adaptés à l'absorption de composés indésirables contenus dans des mélanges gazeux.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de purification d'un mélange gazeux contenant au moins un composé gazeux indésirable, ledit procédé comprenant :

- 10 a) une première étape d'absorption à l'aide d'un solvant des composés gazeux indésirables, ladite première étape conduisant à :
- d'une part, un mélange gazeux purifié au moins partiellement,
 - 15 - d'autre part, une solution des composés indésirables dans le solvant,
- b) une deuxième étape de désorption des composés indésirables de la solution, ladite deuxième étape conduisant
- 20 - d'une part, à l'obtention d'au moins un composé gazeux indésirable,
 - d'autre part, à l'obtention de solvant qui peut être recyclé à la première étape,
- ledit procédé étant caractérisé en ce que le solvant
- 25 est composé au moins en partie par au moins un sulfonamide.

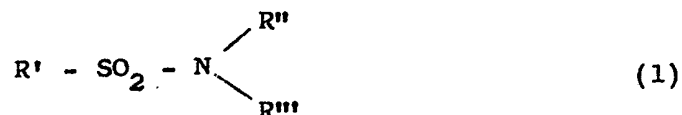
Dans cet objet de l'invention et dans la suite de la présente description, on entend par sulfonamide un composé qui contient dans sa structure moléculaire au moins un groupe

30 pement $\text{>N} - \text{SO}_2 -$.

Les sulfonamides utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être choisies notamment dans le groupe constitué par :

3

1°) les composés de formule générale :



5 où R', R'' et R''' peuvent être des restes alkyle ou aryle, saturés ou insaturés.

Dans le cas de restes alkyles, ceux-ci peuvent être linéaires ou ramifiés et posséder de 1 à 18 atomes de carbone.

10 L'un au moins des restes R'' et R''' peut être remplacé par un atome d'hydrogène.

2°) les composés de formule générale :



15 où R' est un reste tel que le reste R' de la formule (1) et où l'atome d'azote appartient à un cycle composé, outre l'azote, de 2 à 5 atomes de carbone et pouvant contenir, outre l'azote, un hétéroatome, comme l'oxygène par exemple.

20 3°) les composés de formule générale :



25 où R' est un reste tel que le reste R' des formules (1) ou (2) et où le groupement $>N - SO_2$ appartient à un cycle composé, outre dudit groupement, de 2 à 4 atomes de carbone, et pouvant contenir un hétéroatome, comme l'oxygène par exemple.

30 Parmi les composés (1) définis ci-dessus, on peut citer, par exemple :

- la N-méthylméthane sulfonamide,
- la N-méthyléthane sulfonamide,
- la N-éthylméthane sulfonamide,
- la N-éthyl éthane sulfonamide,
- 35 - la N-propylméthane sulfonamide,
- la N-isopropylméthane sulfonamide,
- la N,N-diéthylméthane sulfonamide,

- la N,N-diméthylméthane sulfonamide,
- la N,N-diméthyléthane sulfonamide,
- la N,N-diéthyléthane sulfonamide,
- la N,N-diallylméthane sulfonamide,
- 5 - la N,N-méthylallylméthane sulfonamide.

Parmi les composés (2) définis ci-dessus, on peut citer, par exemple :

- la N-éthanesulfonylpyrrolidine,
- la N-éthanesulfonylpipéridine,
- 10 - la N-éthane sulfonylmorpholine.

Parmi les composés (3) définis ci-dessus, on peut citer, par exemple :

- le N-méthylpropane sultame,
- le N-éthylpropane sultame,
- 15 - le N-butylpropane sultame.

Les conditions opératoires de la première étape d'absorption des composés indésirables dépendent de la nature du mélange gazeux à purifier et de la nature de la sulfonamide.

20 A titre d'exemple, pour un mélange gazeux contenant au moins un hydrocarbure léger, comme le méthane, l'éthane ou le propane, et des composés indésirables, comme l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone, les conditions opératoires peuvent être les suivantes :

- 25 - température comprise entre 5 et 100 °C,
 - pression comprise entre 4 et 400 bars,
 - taux de solvant, c'est-à-dire le rapport
- $$\frac{\text{débit molaire de solvant}}{\text{débit molaire du mélange gazeux à purifier}}$$
- 30 compris entre 0,05 et 15

L'étape de désorption des composés indésirables peut être effectuée en une ou plusieurs opérations, par décompression et éventuellement chauffage de la solution obtenue lors de la première étape, avec, éventuellement, un entraînement

35 par un gaz tel que l'azote.

La figure unique, annexée à la présente description,

représente à titre non limitatif, un schéma simplifié d'une unité industrielle mettant en oeuvre le procédé selon l'invention.

5 Selon ce schéma, on introduit par la ligne 1, dans la partie inférieure d'une colonne d'absorption 2 fonctionnant à contre-courant, un mélange gazeux à purifier contenant du méthane, de l'éthane, du propane et des gaz indésirables que l'on désire éliminer, à savoir de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone.

10 Il est bien entendu qu'il ne s'agit que d'un exemple, ce gaz pouvant contenir d'autres composés indésirables comme le sulfure de carbonyle ou des alkylthiols.

15 La colonne 2 peut être par exemple une colonne à garnissage ou à plateaux. Cette colonne peut fonctionner à une température qui peut être comprise entre 5 et 100 °C et à une pression qui peut être comprise entre 4 et 400 bars.

Le taux de solvant introduit par la ligne 3, au sommet de la colonne 2, taux qui est le rapport, comme il a été dit précédemment :

20
$$\frac{\text{débit molaire du solvant}}{\text{débit molaire du mélange gazeux à purifier}}$$

peut être compris entre 0,05 et 15.

25 On recueille au sommet de la colonne 2, par la ligne 4, le gaz à purifier débarrassé au moins de la majorité de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone qu'il contient. Les dimensions de la colonne et les conditions opératoires de celle-ci sont choisies en fonction du débit et de la pureté du gaz, recueilli par la ligne 4, que l'on désire obtenir.

30 On recueille au fond de la colonne 2, par la ligne 5, une solution d'hydrogène sulfuré et de dioxyde de carbone dans le solvant. Cette solution contient également une faible quantité des hydrocarbures contenus dans le gaz à purifier introduit par la ligne 1.

35 Il faut ensuite régénérer le solvant, c'est-à-dire, dans le cas présent, en extraire l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone.

Différents schémas peuvent être envisagés. Sur la figure est représentée une régénération en deux temps.

La solution recueillie par la ligne 5 est conduite dans un ensemble constitué par deux étages 7 et 8.

5 La solution est d'abord introduite dans l'étage 7, où la pression est maintenue à une pression inférieure à celle de la colonne 2, mais supérieure à 1 bar. On recueille au sommet de l'étage 7, par la ligne 9, un mélange d'hydrocarbures, éventuellement un peu d'hydrogène sulfuré et de dioxyde de carbone.

10 Ce mélange, après recompression dans un compresseur 10, est recyclé à la colonne 2, par la ligne 11, après passage dans un réfrigérant 12 destiné à ramener la température du mélange, qui a été réchauffé par suite de la recompression, à la température de fonctionnement de la colonne 2.

La solution contenant la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone est recueillie par la ligne 13 au fond de l'étage 7, et est conduite dans l'étage 8. La pression à l'intérieur de l'étage 8 est inférieure à celle de l'étage 7 et égale ou supérieure à 1 bar.

20 On recueille au sommet de l'étage 8, par la ligne 14, l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone.

On recueille au fond de l'étage 8, par la ligne 15, le solvant débarrassé de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone.

25 Il est possible d'équiper l'étage 8 d'un dispositif d'entraînement par un gaz de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone. A cet effet, on peut introduire par la ligne 16, dans l'étage 8, de l'azote ou de l'air, qui sont évacués par la ligne 14 en même temps que l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone.

La régénération du solvant peut être complétée par un chauffage (non représenté).

35 Le solvant recueilli par la ligne 15 est recyclé, après passage dans une pompe 17, à la ligne 3.

La ligne 3 peut être équipée d'un échangeur 18, qui

peut être un réfrigérant ou un réchauffeur, destiné à amener le solvant à la température de fonctionnement de la colonne 2.

L'installation peut être équipée d'un appoint en solvant (ligne 19) et d'une purge de solvant (ligne 20).

5 Un lavage à l'eau des effluents gazeux, non représenté, peut limiter d'éventuelles pertes de solvant.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention de façon non limitative.

EXEMPLE 1

10 Cet exemple est destiné à illustrer l'efficacité de l'extraction de différents gaz indésirables par le procédé selon l'invention à l'aide de différents sulfonamides.

On a mesuré les constantes de HENRY à dilution infinie, à 25 °C, de l'éthane, du propane, du butane normal, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène sulfuré, du méthylmercaptan et du sulfure de carbonyle.

15

Ces constantes de HENRY ont été déterminées selon la technique décrite par D. RICHON et H. RENON dans l'article intitulé : "Infinite dilution HENRY'S constants of light hydrocarbons in N-hexadecane, N-octadecane and 2,2,4,4,6,8,8 - hepta méthyl nonane by inert gas stripping", publié dans "The Journal of Chemical Engineering Data", volume 25, Numéro 1, pages 59 et 60 (1980).

20

La constante de HENRY ci-après désignée par la lettre H, est le rapport

25

$$H = \frac{\text{pression partielle du gaz}}{\text{fraction molaire du gaz en solution dans le solvant considéré}}$$

Elle est exprimée en unités de pression.

On voit que plus H est élevé, moins le gaz se dissout.

30 Le Tableau 1 ci-après donne les constantes de HENRY pour plusieurs gaz considérés et plusieurs sulfonamides.

Les constantes, exprimées en atmosphères, sont désignées par la lettre H, affectée de la formule chimique du gaz considéré.

TABLEAU I

SULFONAMIDE	CONSTANTES DE HENRY							
	$H_{C_2H_6}$	$H_{C_3H_8}$	$H_{C_4H_{10}}$	H_{CO_2}	H_{H_2S}	H_{SHCH_3}	H_{COS}	
N,N-diéthyl méthane sulfonamide	143,5	54,4	18,9	56,1	11,8	2,2	26,1	
N,N-diméthyl éthane sulfonamide	182,0	69,1	25,7	63,3	12,3	3,1	32,8	
N-éthyl méthane sulfonamide	292,6	132,1	61,4	94,5	22,8	5,5	59,3	
N,N-méthyl éthyl méthane sulfonamide	192,2	82,3	30,3	68,4	13,5	2,5	33,8	
N-éthyl propane sultame	244,8	93,4	38,5	65,2	12,1	2,2	26,8	
N,N-diallyl méthane sulfonamide	111,5	41,0	14,5	49,2	11,8	2,0	20,1	
N-éthane sulfonyl pyrrolidine	123,6	57,0	21,5	64,9	10,0	Non mesurées		

Le Tableau 2 ci-après regroupe certains rapports de constantes de HENRY, prises deux par deux.

TABLEAU 2

SULFONAMIDE	RAPPORT DES CONSTANTES DE HENRY									
	$\frac{H_{C_2H_6}}{H_{CO_2}}$	$\frac{H_{C_2H_6}}{H_{H_2S}}$	$\frac{H_{C_3H_8}}{H_{H_2S}}$	$\frac{H_{C_4H_{10}}}{H_{H_2S}}$	$\frac{H_{CO_2}}{H_{H_2S}}$	$\frac{H_{C_2H_6}}{H_{SHCH_3}}$	$\frac{H_{C_3H_8}}{H_{SCH_4}}$	$\frac{H_{C_4H_{10}}}{H_{SHCH_3}}$	$\frac{H_{C_2H_6}}{H_{COS}}$	$\frac{H_{C_3H_8}}{H_{COS}}$
N,N-diéthyl méthane sulfonamide	2,56	12,2	4,61	1,60	4,75	65,2	24,7	8,59	5,50	2,08
N,N-diméthyl éthane sulfonamide	2,87	14,8	5,62	2,09	5,15	58,7	22,3	8,29	5,55	2,11
N-éthyl méthane sulfonamide	3,10	12,8	5,79	2,69	4,14	53,2	84,0	11,2	4,93	2,23
N,N-méthyl éthyl méthane sulfonamide	2,81	14,2	6,10	2,24	5,07	76,9	32,9	12,1	5,69	2,43
N-éthyl propane sulfatame	3,75	20,2	7,72	3,18	5,39	111,3	42,5	17,5	9,13	3,48
N,N-diallyl méthane sulfonamide	2,27	9,45	3,47	1,23	4,17	55,8	20,5	7,25	5,55	2,04
N-éthane sulfonyle pyrrolidine	1,90	12,4	5,70	2,15	6,49					

Plus le rapport est élevé, meilleure est la séparation.
Le Tableau 2 montre la possibilité des séparations suivantes par le procédé selon l'invention :

- 5 - éthane - dioxyde de carbone,
- éthane - hydrogène sulfuré,
- propane - hydrogène sulfuré,
- butane normal - hydrogène sulfuré,
- dioxyde de carbone - hydrogène sulfuré,
- 10 - éthane - méthyl thiol,
- propane - méthyl thiol,
- butane normal - méthyl thiol,
- éthane - sulfure de carbonyle,
- propane - sulfure de carbonyle.

Le procédé selon l'invention permet donc la séparation
15 efficace de gaz indésirables, tels que le dioxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, le méthyl thiol et le sulfure de carbonyle, de gaz en contenant. Il peut servir à l'absorption sélective de l'hydrogène sulfuré dans le cas où le mélange gazeux contient simultanément le dioxyde de carbone et l'hydro-
20 gène sulfuré.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne l'élimination de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone d'un mélange gazeux à l'aide de la N,N-diméthyl éthane sulfonamide.

25 Le mélange gazeux, un gaz naturel, a la composition molaire suivante :

- méthane : 73 % ,
- éthane : 1,5 % ,
- propane : 0,5 % ,
- 30 - hydrogène sulfuré : 15 % ,
- dioxyde de carbone : 10 % .

Le mélange gazeux est introduit dans le fond d'une colonne d'absorption ayant 10 étages théoriques, alimentée à son sommet par de la N-N-diméthyléthane sulfonamide.

35 La température et la pression à l'intérieur de la colonne sont respectivement 25 °C et 100 bars. Le taux de solvant est de 0,4.

On recueille au sommet de la colonne le gaz purifié,
dont la composition molaire est la suivante :

	- méthane :	93,1 %,
	- éthane :	1,6 %,
5	- propane :	0,4 %,
	- hydrogène sulfuré :	< 2 p.p.m,
	- dioxyde de carbone :	4,9 %.

La solution recueillie au fond de la colonne a la composition suivante :

10	- méthane :	4,6 %,
	- éthane :	0,5 %,
	- propane :	0,3 %,
	- hydrogène sulfuré :	23,1 %,
	- dioxyde de carbone :	9,7 %,
15	- N,N-diméthyléthane sulfonamide :	61,8 %.

Cet exemple montre bien l'efficacité du procédé selon l'invention pour éliminer l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone du gaz naturel.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de purification d'un mélange gazeux composé notamment d'hydrocarbures et/ou d'hydrogène et contenant en outre au moins un composé gazeux indésirable, ledit procédé

5 comprenant :

a) une première étape d'absorption des composés gazeux indésirables dans un solvant, ladite première étape conduisant :

- 10 - d'une part, à un mélange gazeux purifié au moins partiellement,
- d'autre part, à une solution des composés indésirables dans le solvant,

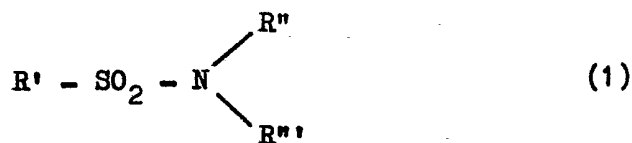
b) une deuxième étape de désorption des composés indésirables de la solution, ladite deuxième étape conduisant :

- 15 - d'une part, à l'obtention d'au moins un composé gazeux indésirable,
- d'autre part, à l'obtention de solvant qui peut être recyclé à la première étape,

20 ledit procédé étant caractérisé en ce que le solvant est composé au moins en partie par au moins une sulfonamide.

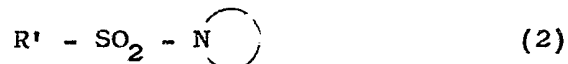
2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la sulfonamide est choisie dans le groupe constitué par :

25 1/ les composés de formule générale :



30 où R', R'' et R''' peuvent être des restes alkyle ou aryle saturés ou insaturés, les restes alkyles pouvant être linéaires ou ramifiés, et posséder de 1 à 18 atomes de carbone, et l'un au moins des restes R'' et R''' pouvant être remplacé par un atome d'hydrogène.

2/ les composés de formule générale :



où R' est un reste tel que le reste R' de la formule (1) et où l'atome d'azote appartient à un cycle composé, outre l'azote, de 2 à 5 atomes de carbone, et pouvant contenir outre l'azote, un hétéroatome, comme l'oxygène par exemple.

3/ les composés de formule générale :



où R' est un reste tel que le reste R' des formules (1) ou (2) et où le groupement $\overset{\frown}{N} - SO_2$ appartient à un cycle composé, outre dudit groupement, de 2 à 4 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome comme l'oxygène par exemple.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la sulfonamide est choisie dans le groupe constitué par :

- la N-méthylméthane sulfonamide,
- la N-méthyléthane sulfonamide,
- la N-méthylméthane sulfonamide,
- la N-éthyl éthane sulfonamide,
- la N-propylméthane sulfonamide,
- la N-isopropylméthane sulfonamide,
- la N,N-diéthylméthane sulfonamide,
- la N,N-diméthylméthane sulfonamide,
- la N,N-diméthyléthane sulfonamide,
- la N,N-diéthyléthane sulfonamide,
- la N,N-diallylméthane sulfonamide,
- la N,N-méthylallylméthane sulfonamide,
- la N-éthanesulfonylpyrrolidine,
- la N-éthanesulfonylpipéridine,
- la N-éthane sulfonylmorpholine,
- le N-méthylpropane sultame,

- le N-éthylpropane sultame,
- le N-butylpropane sultame.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape d'absorption est effectuée à une
5 température comprise entre 5 et 100 °C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape d'absorption est effectuée à une pression comprise entre 4 et 400 bars.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le taux de solvant est compris entre 0,05
10 et 5.

1/1

