

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 décembre 2016 (08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2016/193257 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
B01D 53/14 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/062256
- (22) Date de dépôt international :  
31 mai 2016 (31.05.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1555004 2 juin 2015 (02.06.2015) FR
- (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1  
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR).
- (72) Inventeurs : DELFORT, Bruno; 0015 Rue Broca, 75005  
Paris (FR). GRANDJEAN, Julien; 0342 Av Berthelot,  
69008 Lyon (FR). HUARD, Thierry; 0038 All Gerard de  
Nerval, Hameau de la Boisiere, 69360 Saint Symphorien  
d'Ozon (FR). WENDER, Aurélie; 0004 B Rue Rene Cas-  
sin, 92500 Rueil-Malmaison (FR). NIGON, Armelle;  
0007 Rue Edouard Manet, Res Edouard Manet, 92500  
Rueil-Malmaison (FR).

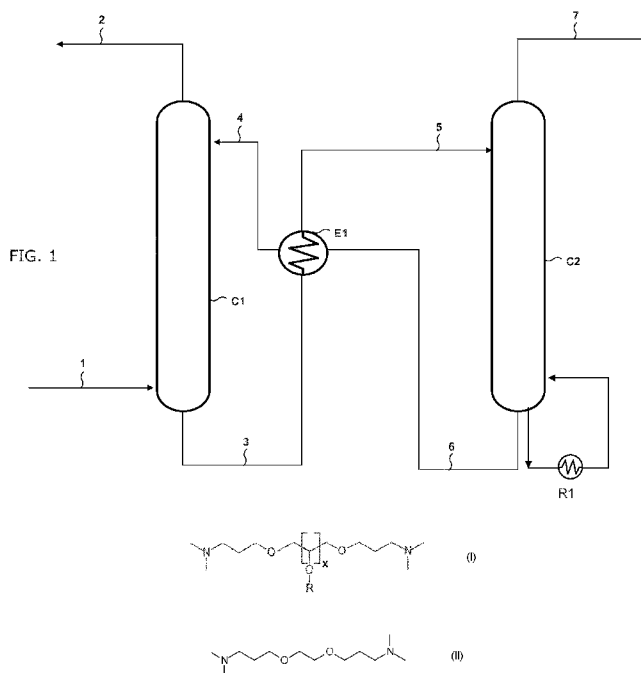
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR ELIMINATING ACID COMPOUNDS FROM A GASEOUS EFFLUENT WITH AN ABSORBENT SOLUTION MADE FROM AMINOETHERS SUCH AS BIS-(3-DIMETHYLAMINOPROPOXY)-1,2-ETHANE

(54) Titre : PROCÉDE D'ELIMINATION DE COMPOSES ACIDES D'UN EFFLUENT GAZEUX AVEC UNE SOLUTION ABSORBANTE A BASE D'AMINOETHERS TEL QUE LE BIS-(3-DIMETHYLAMINOPROPOXY)-1,2-ETHANE



(57) Abstract : Method for eliminating the acid compounds contained in a gaseous effluent, comprising bringing into contact, in the absorption column C1, an effluent gas (1) with an absorbent solution (4) comprising water and at least one nitrogen compound of the following general formula: (I), in which x is equal to 0 or 1, and in which R is chosen from a hydrogen atom or a radical  $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$  when x is equal to 1, said absorbent solution not comprising N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine. The nitrogen compound is, for example, bis-(3-dimethylaminopropoxy) -1,2-ethane having the following formula: (II)

(57) Abrégé : Procédé pour éliminer les composés acides contenus dans un effluent gazeux consistant à mettre en contact dans la colonne d'absorption C1 un effluent gazeux (1) avec une solution absorbante (4) comportant de l'eau et au moins un composé azoté de formule générale suivante : (I), dans laquelle x est égal à 0 ou 1, et dans laquelle R est choisi parmi un atome d'hydrogène ou un radical  $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$  quand x est égal à 1, ladite solution absorbante ne comportant pas de N,N,N',N'- tétraméthyl-1,6-hexanediamine. Par exemple le composé azoté est du bis-(3-diméthylaminopropoxy) -1,2-éthane de formule suivante : (II)

WO 2016/193257 A1

**PROCEDE D'ÉLIMINATION DE COMPOSES ACIDES D'UN EFFLUENT GAZEUX AVEC  
UNE SOLUTION ABSORBANTE A BASE D'AMINOETHERS  
TEL QUE LE BIS-(3-DIMETHYLAMINOPROPOXY)-1,2-ETHANE**

**5 Domaine de l'invention**

La présente invention concerne le domaine des procédés de désacidification d'un effluent gazeux. L'invention s'applique avantageusement au traitement de gaz d'origine industrielle et du gaz naturel.

**Contexte général**

- 10 On utilise couramment des procédés de désacidification de gaz mettant en œuvre des solutions aqueuses d'amines pour retirer les composés acides présents dans un gaz, notamment le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S), l'oxysulfure de carbone (COS), le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et les mercaptans (RSH) tel que le méthylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH), l'éthylmercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH) et le propylmercaptan  
15 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH). Le gaz est désacidifié par mise en contact avec la solution absorbante, puis la solution absorbante est régénérée thermiquement.

Ces procédés de désacidification de gaz acides sont aussi communément appelés "lavage aux solvants" avec un solvant dit "chimique", par opposition à l'utilisation solvant dit "physique" pour l'absorption qui n'est pas basée sur la réalisation de réactions chimiques.

- 20 Un solvant chimique correspond à une solution aqueuse comprenant un réactif qui réagit sélectivement avec les composés acides (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, etc.) présents dans le gaz traité pour former des sels, sans réagir avec les autres composés non acides du gaz. Le gaz traité après mise en contact avec le solvant est alors appauvri en composés acides, lesquels sont sélectivement transférés sous forme de sels dans le solvant. Les réactions chimiques  
25 sont réversibles, ce qui permet au solvant chargé en composés acides d'être ensuite désacidifié, par exemple sous l'action de la chaleur, pour libérer d'une part les composés acides sous forme de gaz, qui peuvent alors être stockés, transformés ou être utilisés pour diverses applications, et pour d'autre part régénérer le solvant qui retourne à son état initial et peut ainsi être réutilisé pour une nouvelle phase de réaction avec le gaz acide à traiter. La  
30 phase de réaction du solvant avec le gaz acide est communément appelée la phase

d'absorption, et celle où le solvant est désacidifié est appelée la phase de régénération du solvant.

En général, les performances de la séparation des composés acides du gaz, dans ce contexte, dépendent principalement de la nature de la réaction réversible choisie. Les  
5 procédés conventionnels de désacidification de gaz acides sont généralement des procédés dits "aux amines", c'est à dire qu'ils reposent sur les réactions des composés acides avec des amines en solution. Ces réactions entrent dans le cadre général des réactions acido-basiques. L' $H_2S$ , le  $CO_2$ , ou le COS sont par exemple des composés acides, notamment en présence d'eau, alors que les amines sont des composés basiques. Les mécanismes des  
10 réactions et la nature des sels obtenus dépendent généralement de la structure des amines mises en œuvre.

Par exemple le document US 6 852 144 décrit une méthode d'élimination des composés acides des hydrocarbures utilisant une solution absorbante eau-N-méthyl-diéthanolamine ou eau-triéthanolamine contenant une forte proportion d'un composé appartenant au groupe  
15 suivant : pipérazine et/ou méthylpipérazine et/ou morpholine.

Les performances des procédés de désacidification de gaz acides par lavage aux amines sont directement dépendantes de la nature de la ou des amines présentes dans le solvant. Ces amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Elles peuvent présenter une ou plusieurs fonctions amines équivalentes ou différentes par molécule.

20 Afin d'améliorer les performances des procédés de désacidification, il est continuellement recherché des amines toujours plus performantes.

Une limitation des solutions absorbantes couramment utilisées dans des applications de désacidification est une sélectivité insuffisante d'absorption de l' $H_2S$  par rapport au  $CO_2$ . En effet, dans certains cas de désacidification du gaz naturel, on recherche une élimination  
25 sélective de l' $H_2S$  en limitant au maximum l'absorption du  $CO_2$ . Cette contrainte est particulièrement importante pour des gaz à traiter contenant déjà une teneur en  $CO_2$  inférieure ou égale à la spécification désirée. On recherche alors une capacité d'absorption de  $H_2S$  maximale avec une sélectivité maximale d'absorption de  $H_2S$  vis-à-vis du  $CO_2$ . Cette sélectivité permet de maximiser la quantité de gaz traité et de récupérer un gaz acide en  
30 sortie de régénérateur ayant une concentration la plus élevée possible en  $H_2S$ , ce qui limite

la taille des unités de la chaîne soufre en aval du traitement et garantit un meilleur fonctionnement. Dans certains cas, une unité d'enrichissement en H<sub>2</sub>S est nécessaire pour concentrer en H<sub>2</sub>S le gaz acide. Dans ce cas, on recherche également l'amine la plus sélective. Des amines tertiaires, comme la N-méthyl-diéthanolamine, ou des amines secondaires encombrées présentant une cinétique de réaction lente avec le CO<sub>2</sub> sont couramment utilisées, mais présentent des sélectivités limitées à des taux de charge en H<sub>2</sub>S élevés.

Il est bien connu de l'homme du métier que les amines tertiaires ou les amines secondaires avec un encombrement stérique sévère ont une cinétique de captage du CO<sub>2</sub> plus lente que des amines primaires ou secondaires peu encombrées. En revanche, les amines tertiaires ou secondaires avec un encombrement stérique sévère ont une cinétique de captage de l'H<sub>2</sub>S instantanée, ce qui permet de réaliser une élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S basée sur des performances cinétiques distinctes.

Différents documents proposent d'utiliser des amines tertiaires ou secondaires encombrées, en particulier des diamines tertiaires ou secondaires encombrées, en solution pour désacidifier des gaz acides.

Parmi les applications des amines tertiaires ou secondaires avec un encombrement stérique sévère, le brevet US 4,405,582 décrit un procédé d'absorption sélective de gaz sulfurés par un absorbant contenant un diaminoéther dont au moins une fonction amine est tertiaire et dont l'autre fonction amine est tertiaire ou secondaire possédant un encombrement stérique sévère, l'atome d'azote étant dans ce dernier cas lié soit à au moins un carbone tertiaire, soit à deux atomes de carbone secondaires. Les deux fonctions amines et les carbones de la chaîne principale peuvent être substitués par des radicaux alkyles ou hydroxyalkyles.

Le brevet US 4,405,583 décrit également un procédé d'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S dans des gaz contenant de l'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub> par un absorbant contenant un diaminoéther dont les deux fonctions amines secondaires présentent un encombrement stérique sévère défini comme précédemment. Les substituants des fonctions amines et des carbones de la chaîne principale peuvent être substitués par des radicaux alkyle et hydroxyalkyle.

La demande de brevet français déposée par la demanderesse sous le numéro 13/61.853 décrit un procédé de désacidification mettant en œuvre une solution d'une diamine tertiaire, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA), associée à un diaminoéther tel que le

bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane.

Une autre limitation des solutions absorbantes couramment utilisées dans des applications de désacidification totale est une cinétique de captage du CO<sub>2</sub> ou du COS trop lente. Dans le cas où les spécifications désirées sur le CO<sub>2</sub> ou en COS sont très poussées, on recherche  
5 une cinétique de réaction la plus rapide possible de manière à réduire la hauteur de la colonne d'absorption. Cet équipement sous pression représente en effet une part importante des coûts d'investissements du procédé.

Que l'on recherche une cinétique de captage du CO<sub>2</sub> et du COS maximale dans une application désacidification totale, ou une cinétique de captage du CO<sub>2</sub> minimale dans une  
10 application sélective, on désire toujours utiliser une solution absorbante ayant la capacité cyclique la plus grande possible. Cette capacité cyclique, notée  $\Delta\alpha$  correspond à la différence de taux de charge ( $\alpha$  désignant le nombre de mole de composés acides absorbés  $n_{\text{gaz acide}}$  par kilogramme de solution absorbante) entre la solution absorbante soutirée en fond de la colonne d'absorption et la solution absorbante alimentant ladite colonne. En effet,  
15 plus la solution absorbante a une forte capacité cyclique, plus le débit de solution absorbante qu'il faut mettre en œuvre pour désacidifier de gaz à traiter est restreint. Dans les procédés de traitement de gaz, la réduction du débit de solution absorbante a également un fort impact sur la réduction des investissements, notamment au niveau du dimensionnement de la colonne d'absorption.

20 Un autre aspect primordial des opérations de traitement de gaz ou fumées industrielles par solvant reste la régénération de l'agent de séparation. En fonction du type d'absorption (physique et/ou chimique), on envisage généralement une régénération par détente, et/ou par distillation et/ou par entraînement par un gaz vaporisé appelé "gaz de strippage". La consommation énergétique nécessaire à la régénération du solvant peut être très  
25 importante, ce qui est particulièrement vrai dans le cas où la pression partielle de gaz acides est faible, et représenter un coût opératoire considérable pour le procédé de captage du CO<sub>2</sub>.

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

chimique entre l'amine et le CO<sub>2</sub>.

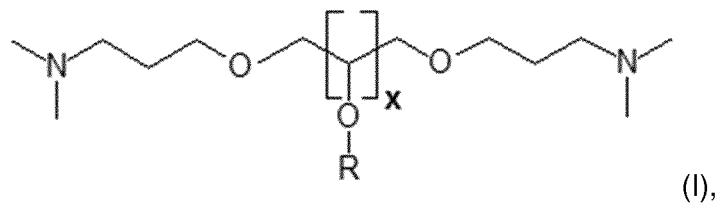
Ces deux premiers postes sont proportionnels aux débits de solution absorbante qu'il est nécessaire de faire circuler dans l'unité pour réaliser une spécification donnée. Pour diminuer la consommation énergétique associée à la régénération du solvant, il est donc préférable  
5 encore une fois de maximiser la capacité cyclique du solvant. En effet, plus la solution absorbante a une forte capacité cyclique, plus le débit de solution absorbante qu'il faut mettre en œuvre pour désacidifier de gaz à traiter est restreint.

Il existe ainsi un besoin, dans le domaine de la désacidification de gaz, de fournir des composés qui soient de bons candidats pour l'élimination des composés acides d'un effluent  
10 gazeux, notamment, mais pas exclusivement, pour l'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub>, et qui permettent de fonctionner à moindres coûts opératoires (dont l'énergie de régénération) et d'investissements (dont le coût de la colonne d'absorption).

### Description de l'invention

Les inventeurs ont mis en évidence que les multiamines tertiaires ou secondaires possédant  
15 un encombrement stérique sévère ne sont pas équivalentes en terme de performances pour leur usage dans des formulations de solutions absorbantes pour le traitement de gaz acides dans un procédé industriel.

La présente invention a pour objet l'utilisation, dans le domaine de la désacidification de gaz, d'une solution absorbante aqueuse comprenant un composé azoté de formule générale (I)  
20 suivante :

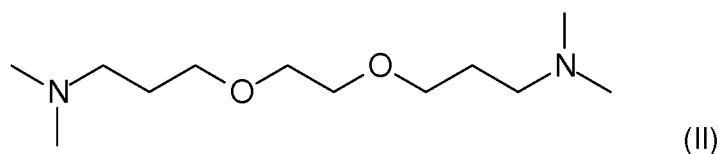


ladite solution absorbante ne comportant pas de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA).

La formule générale (I) est détaillée plus bas.

25 En particulier, la présente invention a pour objet l'utilisation, dans le domaine de la

désacidification de gaz, d'une solution absorbante aqueuse comprenant du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane de formule (II) ci-dessous, répondant à la formule générale (I), ladite solution absorbante ne comportant pas de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA).



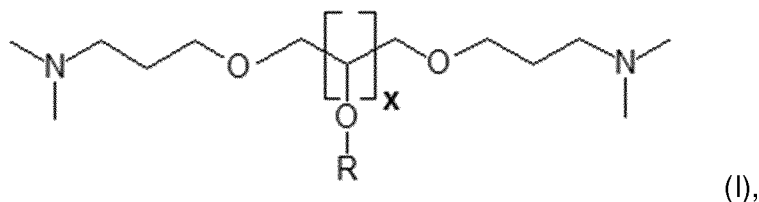
Les inventeurs ont mis en évidence que l'utilisation des composés répondant à cette formule générale (I), à laquelle répond en particulier le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane, en solution aqueuse, ladite solution ne contenant pas de TMHDA, permet d'obtenir de bonnes performances en terme de capacité cyclique d'absorption des gaz acides et de sélectivité d'absorption vis-à-vis de l'H<sub>2</sub>S, notamment une sélectivité d'absorption vis-à-vis de l'H<sub>2</sub>S plus importante que des amines de référence telles que la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) pour une capacité cyclique d'absorption des gaz acides équivalente ou supérieure.

10

### Résumé de l'invention

De manière générale, l'invention porte sur un procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante comportant de l'eau et au moins un composé azoté de formule générale (I) suivante :

15



dans laquelle x est égal à 0 ou 1, et dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical  $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$  quand x est égal à 1,

20

ladite solution absorbante ne comportant pas de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine.

De préférence, ledit composé azoté est du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane.

Selon l'invention, la solution absorbante peut comporter entre 5 % et 95 % poids dudit composé azoté, de préférence entre 10 % et 90 % poids dudit composé azoté, et entre 5 %

et 95 % poids d'eau, et de préférence entre 10 % et 90% poids d'eau.

La solution absorbante peut comporter en outre entre 5 % et 95 % poids d'au moins une amine supplémentaire, ladite amine supplémentaire étant soit une amine tertiaire, soit une amine secondaire comprenant deux carbones secondaires en alpha de l'atome d'azote ou au moins un carbone tertiaire en alpha de l'atome d'azote.

Ladite amine supplémentaire peut être une amine tertiaire choisie dans le groupe constitué par :

- la N-méthyl-diéthanolamine ;
- la triéthanolamine ;
- 10 - la diéthylmonoéthanolamine ;
- la diméthylmonoéthanolamine ; et
- l'éthyl-diéthanolamine.

La solution absorbante peut comporter, en outre, une quantité non nulle et inférieure à 30 % poids d'au moins une amine supplémentaire étant une amine primaire ou une amine secondaire.

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

- la monoéthanolamine ;
- la diéthanolamine ;
- 20 - la N-butyléthanolamine ;
- l'aminoéthyléthanolamine ;
- le diglycolamine ;
- la pipérazine ;
- la 1-méthyl-pipérazine ;
- 25 - la 2-méthyl-pipérazine ;
- l'homopipérazine ;
- la N-(2-hydroxyéthyl)pipérazine ;

- la N-(2-aminoéthyl)pipérazine ;
- la morpholine ;
- la 3-(méthylamino)propylamine ;
- la 1,6-hexanediamine ;
- 5 - la N,N-diméthyl-1,6-hexanediamine ;
- la N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine
- la N-méthyl-1,6-hexanediamine ; et
- la N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine.

La solution absorbante peut comporter en outre au moins un solvant physique choisi dans le  
10 groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-éthoxyéthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le pentaéthylèneglycoldiméthyléther, l'hexaéthylèneglycoldiméthyléther, l'heptaéthylèneglycoldiméthyléther, l'octaéthylèneglycoldiméthyléther, le butoxyacétate de diéthylèneglycol, le triacétate de glycérol, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, la N-  
15 méthylmorpholin-3-one, le N,N-diméthylformamide, la N-formyl-morpholine, la N,N-diméthylimidazolidin-2-one, le N-méthylimidazole, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le thiodiglycol, le carbonate de propylène, le tributylphosphate.

De préférence, l'étape d'absorption des composés acides est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 200 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.

20 De préférence, on obtient une solution absorbante chargée en composés acides après l'étape d'absorption, et on effectue au moins une étape de régénération de la solution absorbante chargée en composés acides à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et à une température comprise entre 100 °C et 180 °C.

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

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour éliminer sélectivement de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub> d'un effluent gazeux comportant de l'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub>.

Avantageusement, le procédé selon l'invention est mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub> contenus dans du gaz naturel.

De préférence, l'H<sub>2</sub>S est éliminé sélectivement par rapport au CO<sub>2</sub> selon un rapport *S* de formule (a) ci-dessous, ledit rapport étant supérieur à 1,1.

$$5 \quad S = \frac{\eta_{H_2S}}{\eta_{CO_2}} \quad (a)$$

Dans la formule (a) :

$\eta_{H_2S}$  est le rendement d'élimination de l'H<sub>2</sub>S, ledit rendement d'élimination de l'H<sub>2</sub>S  $\eta_{H_2S}$

s'exprimant selon la formule suivante (a1) :  $\eta_{H_2S} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{H_2S}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{H_2S}}$  (a1)

$\eta_{CO_2}$  est le rendement d'élimination du CO<sub>2</sub>, ledit rendement d'élimination du CO<sub>2</sub>,  $\eta_{CO_2}$

10 s'exprimant selon la formule suivante (a2) :  $\eta_{CO_2} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{CO_2}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{CO_2}}$  (a2)

Dans les formules (a1) et (a2), *F* est le débit molaire de l'effluent gazeux, brut ou traité; et *y* est la fraction molaire en gaz acide H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>.

De manière préférée, le rapport *S* est supérieur à 2, et est de préférence supérieur à 2,5.

15 D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisations particuliers de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite en référence à la figure annexée décrite ci-après.

### Brève description de la figure

La figure 1 représente un schéma de principe de mise en œuvre d'un procédé de traitement de gaz acides.

### 20 Description détaillée de l'invention

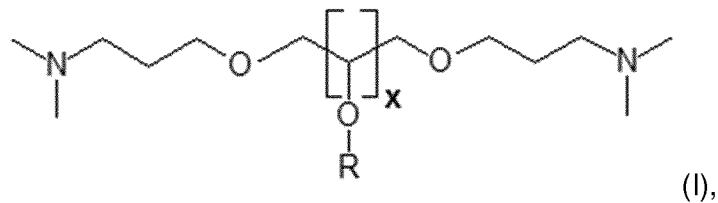
La présente invention propose d'éliminer les composés acides d'un effluent gazeux en mettant en œuvre en solution aqueuse dont la composition est détaillée ci-après.

Composition de la solution absorbante

La solution absorbante mise en œuvre pour l'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux comporte :

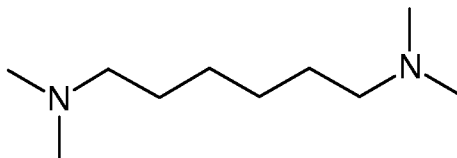
- de l'eau;

5 - au moins un composé azoté répondant à la formule générale (I) suivante :

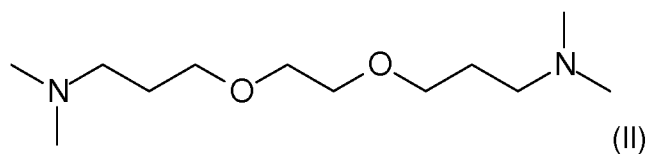


dans laquelle x est égal à 0 ou 1, et dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical  $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$  quand x est égal à 1.

10 Selon l'invention, la solution absorbante ne comporte pas de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA), de formule suivante :



De préférence, le composé azoté de formule générale (I) est le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane répondant à la formule (II) suivante :



15 La formule (II) correspond au cas de la formule générale (I) où x est égal à 0.

Le composé azoté de formule générale (I) peut être en concentration variable dans la solution absorbante, par exemple comprise entre 5 % et 95 % poids, de préférence entre 10 % et 90 % poids, encore plus préférentiellement entre 20 % et 60 % poids, et de manière très préférée entre 25 % et 50 % poids, bornes incluses.

La solution absorbante peut contenir entre 5 % et 95 % poids d'eau, de préférence entre 10 % et 90 % poids d'eau, plus préférentiellement entre 40 % et 80 % poids d'eau, et de manière très préférée de 50% à 75% d'eau, bornes incluses.

La somme des fractions massiques exprimées en % poids des différents composés de la solution absorbante est égale à 100 % en poids de la solution absorbante.

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante peut contenir en outre au moins une amine supplémentaire qui est une amine tertiaire telle que la N-méthyl-diéthanolamine, la triéthanolamine, la diéthylmonoéthanolamine, la diméthylmonoéthanolamine, ou l'éthyl-diéthanolamine, ou qui est une amine secondaire ayant un encombrement stérique sévère, cet encombrement étant défini soit par la présence de deux carbones secondaires en alpha de l'atome d'azote, soit par au moins un carbone tertiaire en alpha de l'atome d'azote. On entend par ladite amine supplémentaire tout composé possédant au moins une fonction amine tertiaire ou secondaire sévèrement encombrée. Ladite amine supplémentaire n'est pas la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine. La concentration de ladite amine supplémentaire tertiaire ou secondaire sévèrement encombrée dans la solution absorbante peut être comprise entre 5 % et 95 % poids, de préférence entre 5 % et 50 % poids, de manière très préférée entre 5 % et 30 % poids.

Selon un mode de réalisation, les amines selon la formule générale (I) peuvent être formulées avec un ou plusieurs composés contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. Par exemple, la solution absorbante comporte jusqu'à une concentration de 30 % poids, de préférence inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids dudit composé contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. De préférence, la solution absorbante comporte au moins 0,5 % poids dudit composé contenant au moins une fonction amine primaire ou secondaire. Ledit composé permet d'accélérer la cinétique d'absorption du CO<sub>2</sub> et, dans certains cas, du COS contenu dans le gaz à traiter.

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

- la monoéthanolamine ;
- la diéthanolamine ;
- la N-butyléthanolamine ;
- l'aminoéthyléthanolamine ;

- le diglycolamine ;
- la pipérazine ;
- la 1-méthylpipérazine ;
- la 2-méthylpipérazine ;
- 5 - l'homopipérazine ;
- la N-(2-hydroxyéthyl)pipérazine ;
- la N-(2-aminoéthyl)pipérazine ;
- la morpholine ;
- la 3-(méthylamino)propylamine ;
- 10 - la 1,6-hexanediamine et tous ses dérivés diversement N-alkylés tels par exemple la N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine, la N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine, la N-méthyl-1,6-hexanediamine ou la N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine. On note que la TMHDA ne rentre pas dans cette définition car ce n'est pas un composé comportant une fonction amine primaire ou secondaire.
- 15 Selon l'invention, la solution absorbante comprenant un composé azoté de formule générale (I) peut comprendre un mélange d'amines supplémentaires tels que définies ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, la solution absorbante peut contenir des composés organiques non réactifs vis à vis des composés acides (couramment nommé "solvants physiques"), qui permettent d'augmenter la solubilité d'au moins un ou plusieurs composés acides de l'effluent gazeux. Par exemple, la solution absorbante peut comporter entre 5% et 50% poids de solvant physique tel que des alcools, des éthers, des étheralcools, des éthers de glycol et de polyéthylèneglycol, des thioéthers de glycol, des esters et alkoxyesters de glycol et de polyéthylèneglycol, des esters de glycérol, des lactones, des lactames, des pyrrolidones N-alkylées, des dérivés de la morpholine, de la morpholin-3-one, des imidazoles et des imidazolidinones, des pipéridones N-alkylées, des cyclotétraméthylènesulfones, des N-alkylformamides, des N-alkylacétamides, des éthers-cétones des carbonates d'alkyles ou des phosphates d'alkyles et leur dérivés. A titre d'exemple et de façon non limitative, il peut s'agir du méthanol, de l'éthanol, du 2-éthoxyéthanol, du triéthylèneglycoldiméthyléther, du tétraéthylèneglycoldiméthyléther, du pentaéthylèneglycoldiméthyléther, de

l'hexaéthylèneglycoldiméthyléther, de l'heptaéthylèneglycoldiméthyléther, de l'octaéthylèneglycoldiméthyléther, du butoxyacétate de diéthylèneglycol, du triacétate de glycérol, du sulfolane, de la N-méthylpyrrolidone, de la N-méthylmorpholin-3-one, du N,N-diméthylformamide, de la N-formyl-morpholine, de la N,N-diméthyl-imidazolidin-2-one, du N-méthylimidazole, de l'éthylèneglycol, du diéthylèneglycol, du triéthylèneglycol, du thiodiglycol, du carbonate de propylène, du tributylphosphate.

#### Synthèse des composés azotés de formule générale (I)

##### Synthèse du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane

Le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane peut être préparé selon différentes voies de synthèse connues de l'homme du métier.

Le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane peut être préparé selon la voie de synthèse suivante, citée à titre d'exemple non limitatif.

Le bis(3-diméthylaminopropoxy)1,2-éthane peut être préparé en trois étapes dont la première consiste en la réaction d'une mole d'éthylèneglycol avec deux moles d'acrylonitrile, conduisant au 1,2-bis(2-cyanoéthoxy)éthane.

Les fonctions nitriles du 1,2-bis(2-cyanoéthoxy)éthane sont ensuite réduites dans une deuxième étape en fonctions amines primaires par action de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur approprié et parfois d'ammoniac pour conduire au bis(3-aminopropoxy)1,2-éthane. La synthèse du bis(3-aminopropoxy)1,2-éthane selon cet enchaînement de deux étapes est par exemple décrite dans les documents US 4,313,004, US 5,075,507 et US 5,081,305.

Dans une troisième étape, les deux fonctions amines primaires du bis(3-aminopropoxy)1,2-éthane sont méthylées, par exemple par amination réductrice généralement au moyen de formaldéhyde, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur approprié pour conduire au bis(3-diméthylaminopropoxy)1,2-éthane.

##### Synthèse du composé de formule générale (I) avec $x=1$ et $R=H$

Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=H$  peut être préparé selon différentes voies de synthèse connues de l'homme du métier.

Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=H$  peut être préparé selon la voie de

synthèse suivante, citée à titre d'exemple non limitatif.

Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=H$  peut être préparé en trois étapes dont la première consiste en la réaction d'une mole de glycérol avec deux moles d'acrylonitrile, conduisant au 3-[3-(2-cyanoethoxy)-2-hydroxypropoxy]propanenitrile.

- 5 Les fonctions nitriles du 3-[3-(2-cyanoethoxy)-2-hydroxypropoxy]propanenitrile sont ensuite réduites dans une deuxième étape en fonctions amines primaires par action de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur approprié et parfois d'ammoniac pour conduire au 1,3-bis(3-aminopropoxy)propan-2-ol.

- 10 Dans une troisième étape, les deux fonctions amines primaires du 1,3-bis(3-aminopropoxy)propan-2-ol sont méthylées, par exemple par amination réductrice généralement au moyen de formaldéhyde, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur approprié pour conduire au 2,14-diméthyl-6,10-dioxa-2,14-diazapentadecan-8-ol.

Synthèse du composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=-(CH_2)_3-NMe_2$

- 15 Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=-(CH_2)_3-NMe_2$  peut être préparé selon différentes voies de synthèse connues de l'homme du métier.

Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=-(CH_2)_3-NMe_2$  peut être préparé selon la voie de synthèse suivante, citée à titre d'exemple non limitatif.

- 20 Le composé de formule générale (I) avec  $x=1$  et  $R=-(CH_2)_3-NMe_2$  peut être préparé en trois étapes dont la première consiste en la réaction d'une mole de glycérol avec trois moles d'acrylonitrile, conduisant au 3-[[1,3-bis(2-cyanoethoxy)propan-2-yl]oxy]propanenitrile.

Les fonctions nitriles du 3-[[1,3-bis(2-cyanoethoxy)propan-2-yl]oxy]propanenitrile sont ensuite réduites dans une deuxième étape en fonctions amines primaires par action de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur approprié et parfois d'ammoniac pour conduire au 3-[[1,3-bis(3-aminopropoxy)propan-2-yl]oxy]propan-1-amine.

- 25 Dans une troisième étape, les trois fonctions amines primaires du 3-[[1,3-bis(3-aminopropoxy)propan-2-yl]oxy]propan-1-amine sont méthylées, par exemple par amination réductrice généralement au moyen de formaldéhyde, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur approprié pour conduire au 8-[3-(diméthylamino)propoxy]-2,14-diméthyl-6,10-dioxa-2,14-diazapentadecane.

### Nature des effluents gazeux

Selon l'invention, les solutions absorbantes peuvent être mises en œuvre pour désacidifier les effluents gazeux suivants : le gaz naturel, les gaz de synthèse, les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz acides issus d'une unité aux amines, les gaz issus  
5 d'une unité de réduction en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie, les fumées d'incinérateur. Ces effluents gazeux contiennent un ou plusieurs des composés acides suivants : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, mercaptans (par exemple le méthylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH), l'éthylmercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH), le propylmercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)), COS, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>.

10 Les fumées de combustion sont produites notamment par la combustion d'hydrocarbures, de biogaz, de charbon dans une chaudière ou pour une turbine à gaz de combustion, par exemple dans le but de produire de l'électricité. A titre d'illustration, on peut mettre en œuvre un procédé de désacidification selon l'invention pour absorber au moins 70 %, de préférence au moins 80 % voire au moins 90 % du CO<sub>2</sub> contenu dans les fumées de combustion. Ces  
15 fumées ont généralement une température comprise entre 20°C et 60°C, une pression comprise entre 1 et 5 bar et peuvent comporter entre 50 % et 80 % d'azote, entre 5 % et 40 % de dioxyde de carbone, entre 1 % et 20 % d'oxygène, et quelques impuretés comme des SO<sub>x</sub> et des NO<sub>x</sub>, s'ils n'ont pas été éliminés en amont du procédé de désacidification. En particulier, le procédé de désacidification selon l'invention est particulièrement bien  
20 adapté pour absorber le CO<sub>2</sub> contenu dans des fumées de combustion comportant une faible pression partielle de CO<sub>2</sub>, par exemple une pression partielle de CO<sub>2</sub> inférieure à 200 mbar.

Le procédé de désacidification selon l'invention peut être mis en œuvre pour désacidifier un gaz de synthèse. Le gaz de synthèse contient du monoxyde de carbone CO, du dihydrogène H<sub>2</sub> (généralement dans un ratio H<sub>2</sub>/CO égale à 2), de la vapeur d'eau  
25 (généralement à saturation à la température où le lavage est effectué) et du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (de l'ordre de la dizaine de pourcents). La pression est généralement comprise entre 20 et 30 bar, mais peut atteindre jusqu'à 70 bar. Il peut contenir, en outre, des impuretés soufrées (H<sub>2</sub>S, COS, etc.), azotées (NH<sub>3</sub>, HCN) et halogénées.

Le procédé de désacidification selon l'invention peut être mis en œuvre pour désacidifier un  
30 gaz naturel. Le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, mercaptans, COS, CS<sub>2</sub>. La teneur de ces composés acides est très variable et peut aller jusqu'à 70 % en volume pour

le CO<sub>2</sub> et jusqu'à 40 % en volume pour l'H<sub>2</sub>S. 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 200 bar. L'invention peut être mise en œuvre pour atteindre des spécifications généralement imposées sur le gaz désacidifié, qui sont moins de 2 % de CO<sub>2</sub>, voire moins de 50 ppm de CO<sub>2</sub> pour réaliser ensuite une liquéfaction du gaz naturel et moins de 4 ppm d'H<sub>2</sub>S, et moins de 50 ppm, voire moins de 10 ppm, volume de soufre total.

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

La mise en œuvre d'une solution aqueuse comportant au moins un composé azoté de formule générale (I), tel que le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane, et ne comportant pas de TMHDA, pour désacidifier un effluent gazeux est réalisée de façon schématique en effectuant une étape d'absorption suivie d'une étape de régénération, par exemple tel que représenté par la figure 1.

En référence à la figure 1, l'installation de désacidification d'un effluent gazeux selon l'invention comprend une colonne d'absorption C1 munie de moyens de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple un garnissage vrac, un garnissage structuré ou des plateaux. L'effluent gazeux à traiter est acheminé par une conduite 1 débouchant au fond de la colonne C1. Une conduite 4 permet l'introduction de la solution absorbante en tête de la colonne C1. Une conduite 2 permet l'évacuation du gaz traité (désacidifié), et une conduite 3 permet d'acheminer la solution absorbante enrichie en composés acides suite à l'absorption vers une colonne de régénération C2. Cette colonne de régénération C2 est équipée d'internes de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple des plateaux, des garnissages en vrac ou structurés. Le fond de la colonne C2 est équipée d'un rebouilleur R1 qui apporte la chaleur nécessaire à la régénération en vaporisant une fraction de la solution absorbante. La solution enrichie en composés acides est introduite en tête de la colonne de régénération C2 par une conduite 5. Une conduite 7 permet d'évacuer au sommet de la colonne C2 le gaz enrichi en composés acides libérés lors de la régénération, et une conduite 6 disposée au fond de la colonne C2 permet d'envoyer la solution absorbante régénérée vers la colonne d'absorption C1. Un échangeur de chaleur E1 permet de récupérer la chaleur de la solution absorbante régénérée issue de la colonne C2 pour chauffer la solution absorbante enrichie en composés acides sortant de la colonne d'absorption C1.

L'étape d'absorption consiste à mettre en contact l'effluent gazeux arrivant par la conduite 1 avec la solution absorbante arrivant par la conduite 4. Lors du contact, les fonctions amines des molécules de la solution absorbante réagissent avec les composés acides contenus dans l'effluent de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en composés acides qui est évacué par la conduite 2 en tête de la colonne C1 et une solution absorbante enrichie en composés acides évacuée par la conduite 3 en fond de la colonne C1 pour être régénérée.

L'étape d'absorption des composés acides peut être réalisée à une pression dans la colonne C1 comprise entre 1 bar et 200 bar, de préférence entre 20 bar et 100 bar pour le traitement d'un gaz naturel, de préférence entre 1 bar et 3 bar pour le traitement des fumées industrielles, et à une température dans la colonne C1 comprise entre 20°C et 100°C, préférentiellement comprise entre 30°C et 90°C, voire entre 30 et 60°C.

L'étape de régénération consiste notamment à chauffer et, éventuellement à détendre, la solution absorbante enrichie en composés acides afin de libérer les composés acides sous forme gazeuse. La solution absorbante enrichie en composés acides sortant de la colonne C1 est introduite dans l'échangeur de chaleur E1, où elle est réchauffée par le flux circulant dans la conduite 6 en provenance de la colonne de régénération C2. La solution réchauffée en sortie de E1 est introduite dans la colonne de régénération C2 par la conduite 5.

Dans la colonne de régénération C2, sous l'effet de la mise en contact de la solution absorbante arrivant par la conduite 5 avec la vapeur produite par le rebouilleur, les composés acides sont libérés sous forme gazeuse et évacués en tête de colonne C2 par la conduite 7. La solution absorbante régénérée, c'est-à-dire appauvrie en composés acides, est évacuée par la conduite 6 et est refroidie dans E1, puis recyclée dans la colonne d'absorption C1 par la conduite 4.

L'étape de régénération peut être réalisée par régénération thermique, éventuellement complétée par une ou plusieurs étapes de détente. Par exemple, la solution absorbante enrichie en composés acides évacuée par la conduite 3 peut être envoyée dans un premier ballon de détente (non représenté), avant son passage dans l'échangeur de chaleur E1. Dans le cas d'un gaz naturel, la détente permet d'obtenir un gaz évacué au sommet du ballon contenant la majeure partie des hydrocarbures aliphatiques co-absorbés par la solution absorbante. Ce gaz peut éventuellement être lavé par une fraction de la solution absorbante régénérée et le gaz ainsi obtenu peut être utilisé comme gaz combustible. Le ballon de détente opère de préférence à une pression inférieure à celle de la colonne

d'absorption C1 et supérieure à celle de la colonne de régénération C2. Cette pression est généralement fixée par les conditions d'utilisation du gaz combustible, et est typiquement de l'ordre de 5 à 15 bar. Le ballon de détente opère à une température sensiblement identique à celle de la solution absorbante obtenue en fond de la colonne d'absorption C1.

- 5 La régénération peut être effectuée à une pression dans la colonne C2 comprise entre 1 bar et 5 bar, voire jusqu'à 10 bar et à une température dans la colonne C2 comprise entre 100°C et 180°C, de préférence comprise entre 110°C et 170°C, plus préférentiellement entre 120°C et 140°C. De manière préférée, la température de régénération dans la colonne C2 est comprise entre 155°C et 180°C dans le cas où l'on souhaite réinjecter les gaz acides.
- 10 De manière préférée, la température de régénération dans la colonne C2 est comprise entre 115°C et 130°C dans les cas où le gaz acide est envoyé à l'atmosphère ou dans un procédé de traitement aval, comme un procédé Claus ou un procédé de traitement de gaz de queue.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement une élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S vis-à-vis du CO<sub>2</sub> dans le gaz à traiter.

De préférence, le procédé est mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub> du gaz naturel comportant de l'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub>.

La sélectivité d'absorption de H<sub>2</sub>S vis-à-vis du CO<sub>2</sub> peut s'exprimer par le rapport *S* des rendements d'élimination des deux gaz :

$$20 \quad S = \frac{\eta_{H_2S}}{\eta_{CO_2}} \quad (a)$$

Ces rendements d'élimination s'expriment respectivement par

$$\eta_{H_2S} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{H_2S}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{H_2S}} \quad (a1)$$

et

$$\eta_{CO_2} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{CO_2}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{CO_2}} \quad (a2)$$

Dans ces expressions,  $F$  désigne le débit molaire de l'effluent gazeux, brut ou traité;  $y$  désigne la fraction molaire en gaz acide,  $H_2S$  ou  $CO_2$ .

Selon l'invention, la sélectivité d'élimination de l' $H_2S$  par rapport au  $CO_2$  est supérieure à 1,1, de préférence supérieure à 2, et encore plus préférentiellement supérieure à 2,5.

## 5 Exemples

Les exemples ci-dessous illustrent, de manière non limitative la synthèse d'un composé azoté de formule générale (I), le bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane, ainsi que certaines des performances de ce composé lorsqu'il est utilisé en solution aqueuse, sans TMHDA, pour éliminer des composés acides, comme le  $CO_2$  ou l' $H_2S$ , contenus dans un effluent gazeux par mise en contact de l'effluent gazeux avec la solution.

### Exemple 1 : synthèse du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane

A l'échelle du laboratoire, on réalise la synthèse du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane comme suit.

On introduit dans un réacteur autoclave 90,0 g (0,511 mole) de 1,2-bis(3-aminopropoxy)éthane et 0,5 g d'un catalyseur constitué de platine sur charbon. Le réacteur est ensuite purgé par l'introduction d'hydrogène jusqu'à 5 bar suivie d'un dégazage sous pression réduite. L'opération est répétée 3 fois. On introduit alors lentement 250 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % en poids. Le réacteur est ensuite agité pendant 5 heures à 120°C sous une pression de 20 bar d'hydrogène. Après retour à la température ambiante, le catalyseur est filtré pour isoler la phase liquide. L'opération précédente est reproduite puis les deux phases liquides sont jointes et distillées. On recueille 137,3 g d'un produit dont le spectre RMN- $^{13}C$  détaillé ci-après est conforme à celui du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane.

44,7ppm :  $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

25 55,8ppm :  $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

27,2ppm :  $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

68,7ppm :  $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

69,4ppm :  $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

Exemple 2 : Capacité d'absorption de l'H<sub>2</sub>S d'une formulation d'amine pour un procédé de traitement de gaz acide

Les performances de capacité d'absorption de l'H<sub>2</sub>S à 40 °C d'une solution aqueuse de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane selon l'invention, contenant 30 % en poids de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane, et ne contenant pas de TMHDA, est comparée à celle  
5 d'une solution aqueuse de MDEA contenant 50% en poids de MDEA, qui constitue une solution absorbante de référence pour une élimination sélective en traitement de gaz.

On réalise un test d'absorption à 40°C sur les solutions aqueuses d'amine au sein d'une cellule d'équilibre thermostatée. Ce test consiste à injecter dans la cellule d'équilibre,  
10 préalablement remplie de solution aqueuse d'amine dégazée, une quantité connue de gaz acide, de l'H<sub>2</sub>S dans cet exemple, puis à attendre l'établissement de l'état d'équilibre. Les quantités de gaz acide absorbées dans la solution aqueuse d'amine sont alors déduites des mesures de température et de pression grâce à des bilans de matière et de volume. Les solubilités sont représentées de manière classique sous la forme des pressions partielles en  
15 H<sub>2</sub>S (en bar) en fonction du taux de charge en H<sub>2</sub>S (en mol d' H<sub>2</sub>S/kg de solution absorbante et en mol d' H<sub>2</sub>S/mol d'amine).

Dans le cas d'une désacidification sélective en traitement de gaz naturel, les pressions partielles en H<sub>2</sub>S rencontrées dans les gaz acides sont typiquement comprises entre 0,05 et 0,15 bar, à une température de 40°C. A titre d'exemple, dans cette gamme industrielle, on  
20 compare dans le tableau 1 ci-dessous les taux de charge d'H<sub>2</sub>S obtenus à 40°C pour différentes pressions partielles en H<sub>2</sub>S entre la solution absorbante de MDEA à 50 % poids et la solution absorbante de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 30 % poids.

Pression partielle en H <sub>2</sub> S (bar)	Solution aqueuse de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 30 % poids à 40 °C		Solution aqueuse de MDEA à 50 % poids à 40 °C	
	Taux de charge en H <sub>2</sub> S (mol/mol d'amine)	Taux de charge en H <sub>2</sub> S (mol/kg)	Taux de charge en H <sub>2</sub> S (mol/mol d'amine)	Taux de charge en H <sub>2</sub> S (mol/kg)
0,05	0,97	1,25	0,15	0,64
0,10	1,31	1,70	0,21	0,88
0,15	1,47	1,90	0,26	1,07

Tableau 1

A 40°C, quelle que soit la pression partielle en H<sub>2</sub>S, la capacité d'absorption de la solution aqueuses de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane selon l'invention est supérieure à celle de la solution de MDEA. En effet, à une pression partielle de 0,05 bar, le taux de charge en H<sub>2</sub>S est de 1,25 mol/kg dans la solution absorbante de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane et de 0,64 mol/kg dans la solution absorbante de MDEA de référence. A une pression partielle en H<sub>2</sub>S de 0,10 bar, l'écart entre les taux de charge en H<sub>2</sub>S des deux solutions absorbantes s'élève à 0,82 mol/kg avec une capacité d'absorption pour la solution absorbante de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane augmentée de 93 % par rapport à la solution absorbante de MDEA de référence. A une pression partielle en H<sub>2</sub>S de 0,15 bar, l'écart de taux de charge en H<sub>2</sub>S entre les deux solutions absorbantes est encore de 77% en faveur de la solution absorbante de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane. On constate donc que la solution aqueuse de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 30% poids a une capacité d'absorption de l'H<sub>2</sub>S plus élevée que la solution aqueuse de MDEA de référence à 50% poids de MDEA à 40°C, dans la gamme de pressions partielles en H<sub>2</sub>S comprise entre 0,05 et 0,15 bar correspondant à une gamme de pression partielle représentative des conditions industrielles usuelles.

Exemple 3 : Calcul d'un absorbeur à plateaux. Recherche d'une sélectivité maximale d'absorption de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub>

On met œuvre l'étape d'absorption du procédé selon l'invention pour traiter un gaz naturel dont la pression à l'entrée de l'absorbeur est de 71,9 bar et la température de 31,2°C. La composition molaire du gaz naturel à l'entrée de l'absorbeur est la suivante : 85% mol de méthane, 4,9%mol d'éthane, 1,41% de propane, 0,26% d'isobutane, 0,59% de n-butane, 0,15% d'isopentane, 0,30% de n-pentane et 0,14% de n-hexane. Le gaz contient par ailleurs 0,09% d'eau, 2,53% d'azote ainsi 2,13% de CO<sub>2</sub> et 2,49% d'H<sub>2</sub>S. Les spécifications pour le gaz traité sont de 2 ppmv pour H<sub>2</sub>S et 2%mol pour le CO<sub>2</sub>. Une sélectivité d'élimination de l'H<sub>2</sub>S vis à vis du CO<sub>2</sub> maximale est donc requise.

Le gaz brut, à un débit de 19 927 kmole/h, est mis en contact à contre-courant avec une solution aqueuse d'amine régénérée, caractérisée par des taux de charge de  $7 \cdot 10^{-4}$  mole de H<sub>2</sub>S par mole d'amine et de  $3 \cdot 10^{-3}$  mole de CO<sub>2</sub> par mole d'amine, dans un absorbeur équipés de plateaux à clapets à 4 passes, l'espacement entre les plateaux étant de 60 cm. La température de la solution d'amine régénérée en tête d'absorbeur est de 44,6°C. L'absorbeur est modélisé par n plateaux réels en prenant en compte de manière rigoureuse la géométrie des plateaux, sur chacun desquels les flux de gaz acides sont calculés en

utilisant l'approche du double film. Un calcul itératif permet de résoudre les bilans matière et thermique plateau par plateau et de calculer selon le nombre de plateaux  $n$  les profils de concentration en gaz acide et en température dans l'absorbeur.

L'absorbeur est dimensionné par le nombre de plateaux nécessaire permettant d'atteindre la  
 5 spécification requise de 2ppmv  $H_2S$  dans le gaz traité. On obtient pour chaque calcul ce nombre de plateaux  $n$  ainsi que la concentration en  $CO_2$  correspondante dans le gaz traité.

On rappelle que la sélectivité d'absorption de  $H_2S$  vis-à-vis du  $CO_2$  est définie par le rapport  $S$  des rendements d'élimination des deux gaz :

$$S = \frac{\eta_{H_2S}}{\eta_{CO_2}} \quad (a)$$

10 Ces rendements d'élimination s'expriment respectivement par

$$\eta_{H_2S} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{H_2S}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{H_2S}} \quad (a1)$$

et

$$\eta_{CO_2} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{CO_2}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{CO_2}} \quad (a2)$$

Dans ces expressions,  $F$  désigne le débit molaire de gaz acide, brut ou traité;  $y$  désigne la  
 15 fraction molaire en gaz acide,  $H_2S$  ou  $CO_2$ .

Le tableau 2 ci-dessous compare les résultats obtenus par calcul pour une étape d'absorption mettant en œuvre une solution aqueuse de MDEA contenant 47% poids de MDEA selon le procédé de référence à ceux obtenus en mettant en œuvre une solution aqueuse de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 50% poids, et ne contenant pas de  
 20 TMHDA, selon le procédé de l'invention.

<b>Formulation</b>	<b>bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 50%pds selon l'invention</b>	<b>MDEA 47%poids (référence)</b>
<b>Gaz Traité</b>		
$Y_{CO_2}$ [%molsec]	1,38	1,26
$Y_{H_2S}$ [ppm molsec]	2	2
% élimination H <sub>2</sub> S	100,0%	100,0%
% élimination CO <sub>2</sub>	37%	43%
Sélectivité H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	2,67	2,33
<b>Débit de solvant [Sm<sup>3</sup>/h]</b>	<b>300</b>	<b>350</b>
Diamètre [m]	3,41	3,51
Nombre de Plateaux	12	16

Tableau 2

Cet exemple illustre le gain en sélectivité de 15% obtenu avec le procédé selon l'invention mettant en œuvre une formulation de 1 bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 50% poids sans TMHDA, par rapport au procédé de référence.

- 5 La mise en œuvre du procédé selon l'invention ici décrite permet également de réduire de 15% le débit de solvant mis en œuvre. Il en résulte une diminution du diamètre de la colonne, passant de 3,51 à 3,41m.

Le nombre de plateaux nécessaire pour atteindre une spécification de 2ppm H<sub>2</sub>S dans le gaz traité est également réduit de 16 à 12 plateaux.

Exemple 4 : Calcul d'un absorbeur à plateaux. Recherche d'une capacité d'absorption maximale en gaz acide (H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>)

On met œuvre l'étape d'absorption du procédé selon l'invention pour traiter un gaz naturel dont la pression à l'entrée de l'absorbeur est de 66,8 bar et la température de 43,5°C. La  
5 composition molaire du gaz naturel à l'entrée de l'absorbeur est la suivante : 84,62% mol de méthane, 2,44% mol d'éthane, 1,37% de propane, 0,31% d'isobutane, 0,67% de n-butane, 0,25% d'isopentane, 0,28% de n-pentane et 0,37% de n-hexane. Le gaz contient par ailleurs 0,11% d'azote ainsi 5,51% de CO<sub>2</sub> et 4,05% d'H<sub>2</sub>S. Les spécifications pour le gaz traité sont  
10 de 2 ppmv pour H<sub>2</sub>S et 2% mol pour le CO<sub>2</sub>. On recherche dans ce cas à minimiser le débit de solution absorbante à mettre en œuvre du solvant pour une élimination totale H<sub>2</sub>S et un rendement d'élimination du CO<sub>2</sub> fixé à 66%.

Le gaz brut à un débit de 15025 kmole/h est mis en contact à contre-courant avec une solution aqueuse d'amine régénérée, caractérisée par des taux de charge de  $7 \cdot 10^{-4}$  mole de H<sub>2</sub>S par mole d'amine et de  $3 \cdot 10^{-3}$  mole de CO<sub>2</sub> par mole d'amine, dans un absorbeur  
15 équipés de plateaux à clapets à 4 passes, l'espacement entre les plateaux étant de 60cm. La température de la solution d'amine régénérée en tête d'absorbeur est de 57,7°C. L'absorbeur est modélisé comme dans l'exemple précédent.

L'absorbeur est dimensionné par le nombre de plateaux nécessaire permettant d'atteindre la spécification requise de 2% de CO<sub>2</sub> dans le gaz traité. On obtient pour chaque calcul ce  
20 nombre de plateaux n ainsi que la teneur en H<sub>2</sub>S résiduelle, inférieure à 2ppm.

Le tableau 3 ci-dessous compare les résultats obtenus par calcul pour une étape d'absorption mettant en œuvre une solution aqueuse de MDEA contenant 46% poids de MDEA selon le procédé de référence à ceux obtenus en mettant en œuvre une solution aqueuse de bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 50% poids, et ne contenant pas de  
25 TMHDA, selon le procédé de l'invention.

<b>Formulation</b>	<b>bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane à 50% poids selon l'invention</b>	<b>MDEA 46% poids (référence)</b>
<b>Gaz Traité</b>		
$Y_{CO_2}$ [%molsec]	2,0	2,0
$Y_{H_2S}$ [ppm molsec]	0,2	1,3
<b>Débit de solvant [Sm<sup>3</sup>/h]</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
Diamètre [m](4 passes)	3,81	3,90
Nb. Plateaux	24	28

Tableau 3

La mise en œuvre du procédé selon l'invention ici décrite permet de réduire de 17% le débit de solution absorbante mis en œuvre. Il en résulte une diminution du diamètre de la colonne, passant de 3,90 à 3,81m.

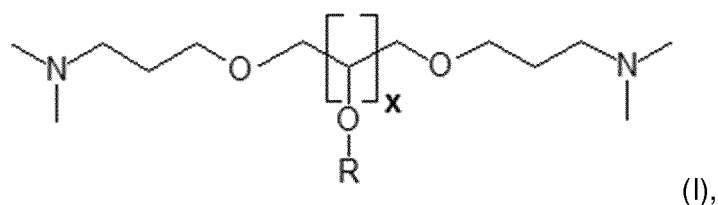
- 5 Le nombre de plateaux nécessaire pour atteindre une spécification de 2% en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité est également réduit de 28 à 24 plateaux.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élimination des composés acides contenus dans un effluent gazeux, dans lequel on effectue une étape d'absorption des composés acides par mise en contact de l'effluent avec une solution absorbante comportant :

5 - de l'eau ;

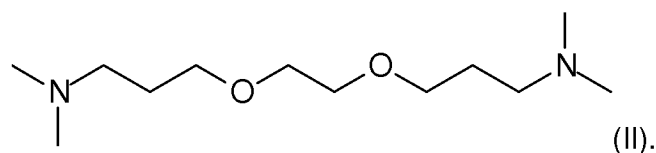
- au moins un composé azoté de formule générale (I) suivante :



dans laquelle x est égal à 0 ou 1, et dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical  $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$  quand x est égal à 1,

10 ladite solution absorbante ne comportant pas de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé azoté est du bis-(3-diméthylaminopropoxy)-1,2-éthane de formule (II) suivante :



15 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution absorbante comporte entre 5 % et 95 % poids dudit composé azoté, de préférence entre 10 % et 90 % poids dudit composé azoté, et entre 5 % et 95 % poids d'eau, et de préférence entre 10 % et 90% poids d'eau.

20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution absorbante comporte en outre entre 5 % et 95 % poids d'au moins une amine supplémentaire, ladite amine supplémentaire étant soit une amine tertiaire, soit une amine secondaire comprenant deux carbones secondaires en alpha de l'atome d'azote ou au moins un carbone tertiaire en alpha de l'atome d'azote.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ladite amine supplémentaire est une amine tertiaire choisie dans le groupe constitué par :
- la N-méthyl-diéthanolamine ;
  - la triéthanolamine ;
- 5 - la diéthylmonoéthanolamine ;
- la diméthylmonoéthanolamine ; et
  - l'éthyl-diéthanolamine.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution absorbante comporte en outre une quantité non nulle et inférieure à 30 % poids d'au moins une amine supplémentaire étant une amine primaire ou une amine secondaire.
- 10
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite amine supplémentaire primaire ou secondaire est choisie dans le groupe constitué par :
- la monoéthanolamine ;
  - la diéthanolamine ;
- 15 - la N-butyléthanolamine ;
- l'aminoéthyléthanolamine ;
  - le diglycolamine ;
  - la pipérazine ;
  - la 1-méthyl-pipérazine ;
- 20 - la 2-méthyl-pipérazine ;
- l'homopipérazine ;
  - la N-(2-hydroxyéthyl)pipérazine ;
  - la N-(2-aminoéthyl)pipérazine ;
  - la morpholine ;
- 25 - la 3-(méthylamino)propylamine ;
- la 1,6-hexanediamine ;
  - la N,N-diméthyl-1,6-hexanediamine ;

- la N,N'-diméthyl-1,6-hexanediamine
  - la N-méthyl-1,6-hexanediamine ; et
  - la N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution absorbante  
5 comporte en outre au moins un solvant physique choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le 2-éthoxyéthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le tétraéthylèneglycoldiméthyléther, le pentaéthylèneglycoldiméthyléther, l'hexaéthylèneglycoldiméthyléther, l'heptaéthylèneglycoldiméthyléther, l'octaéthylèneglycoldiméthyléther, le butoxyacétate de diéthylèneglycol, le triacétate de  
10 glycérol, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, la N-méthylmorpholin-3-one, le N,N-diméthylformamide, la N-formyl-morpholine, la N,N-diméthyl-imidazolidin-2-one, le N-méthylimidazole, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le thiodiglycol, le carbonate de propylène, le tributylphosphate.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'absorption  
15 des composés acides est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 200 bar, et à une température comprise entre 20°C et 100°C.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on obtient une solution absorbante chargée en composés acides après l'étape d'absorption, et on effectue au moins une étape de régénération de ladite solution absorbante chargée en  
20 composés acides à une pression comprise entre 1 bar et 10 bar et à une température comprise entre 100 °C et 180 °C.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'effluent gazeux est choisi parmi le gaz naturel, les gaz de synthèse, les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz acides issus d'une unité aux amines, les gaz issus d'une unité de  
25 réduction en queue du procédé Claus, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie, les fumées d'incinérateur.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub> d'un effluent gazeux comportant de l'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub>, de préférence du gaz naturel.

13. Procédé selon la revendication 12, mis en œuvre pour l'élimination sélective de l'H<sub>2</sub>S par rapport au CO<sub>2</sub> contenus dans du gaz naturel.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, dans lequel l'H<sub>2</sub>S est éliminé sélectivement par rapport au CO<sub>2</sub> selon un rapport S de formule (a) suivante :

$$S = \frac{\eta_{H_2S}}{\eta_{CO_2}} \quad (a)$$

$\eta_{H_2S}$  étant le rendement d'élimination de l'H<sub>2</sub>S, ledit rendement d'élimination de l'H<sub>2</sub>S

$$\eta_{H_2S} \text{ s'exprimant selon la formule suivante (a1) : } \eta_{H_2S} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{H_2S}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{H_2S}} \quad (a1)$$

$\eta_{CO_2}$  étant rendement d'élimination du CO<sub>2</sub>, ledit rendement d'élimination du CO<sub>2</sub>,  $\eta_{CO_2}$

$$\text{s'exprimant selon la formule suivante (a2) : } \eta_{CO_2} = 1 - \frac{F_{Gaztraité} \times y_{Gaztraité}^{CO_2}}{F_{Gazbrut} \times y_{Gazbrut}^{CO_2}} \quad (a2)$$

10  $F$  étant le débit molaire de l'effluent gazeux, brut ou traité;  $y$  étant la fraction molaire en gaz acide H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>,

ledit rapport  $S$  étant supérieur à 1,1.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le rapport  $S$  est supérieur à 2, et de préférence supérieur à 2,5.

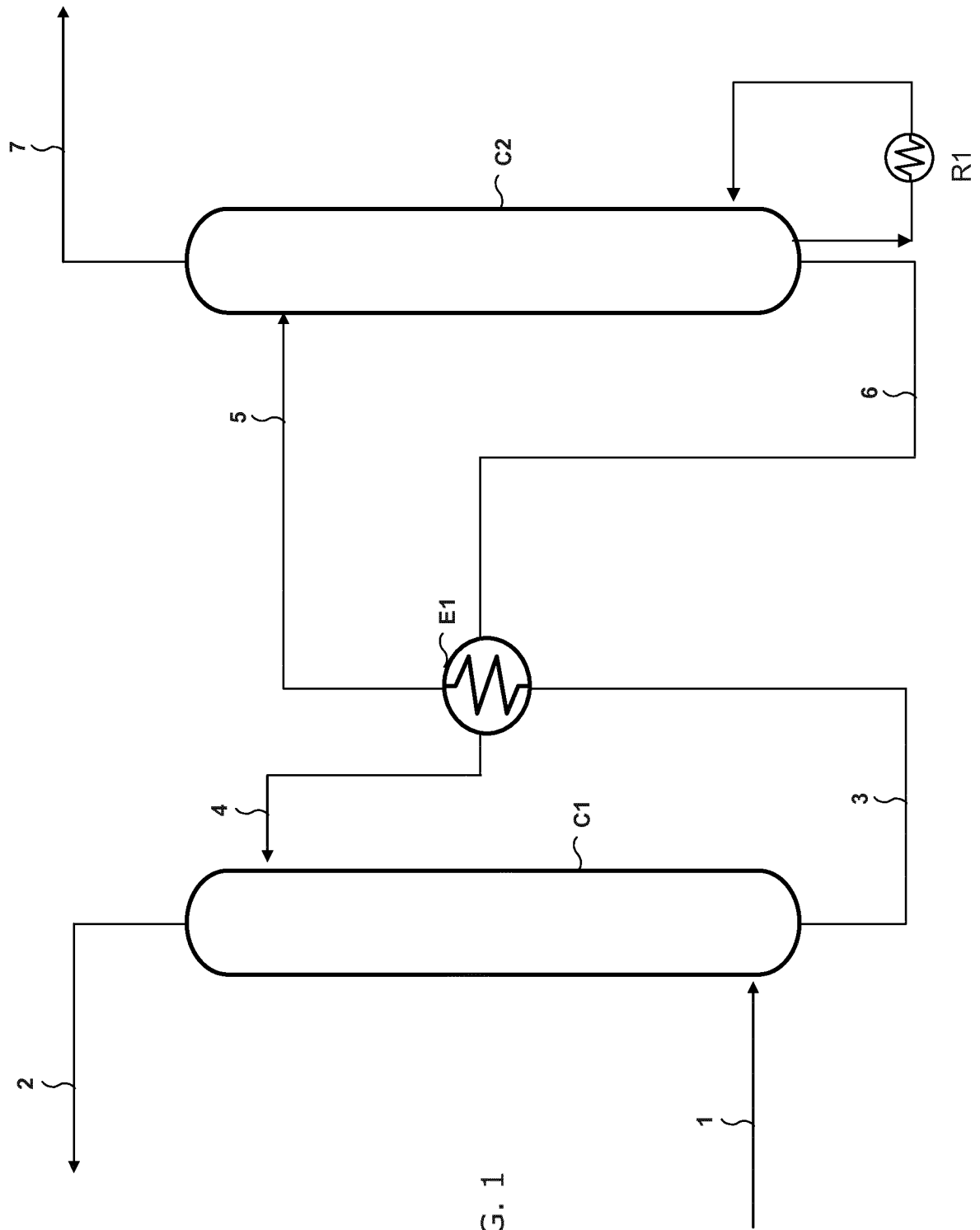


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/062256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01D53/14  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 405 582 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 September 1983 (1983-09-20) cited in the application column 3, line 29 - column 5, line 42; claims 1-7	1-15
A	FR 2 983 087 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 31 May 2013 (2013-05-31) page 17, lines 1-5; claims 1-11; tables 1, 2, 6	1-15
A	FR 2 999 449 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 20 June 2014 (2014-06-20) page 4, line 13 - page 6, line 16; claims 1-14	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  28 July 2016	Date of mailing of the international search report  04/08/2016
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Focante, Francesca
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/062256

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 405 583 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 September 1983 (1983-09-20) cited in the application claims 1-8	1-15
A	----- US 2010/037775 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 18 February 2010 (2010-02-18) formula II; paragraphs [0045] - [0065]; claims 12, 17 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/062256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4405582	A	20-09-1983	JP S6312648 B2 22-03-1988
			JP S6399043 A 30-04-1988
			JP S58124517 A 25-07-1983
			US 4405582 A 20-09-1983
-----			
FR 2983087	A1	31-05-2013	AU 2012343705 A1 03-07-2014
			CA 2856630 A1 06-06-2013
			CN 104080523 A 01-10-2014
			EP 2785435 A1 08-10-2014
			FR 2983087 A1 31-05-2013
			US 2014311342 A1 23-10-2014
			WO 2013079816 A1 06-06-2013
-----			
FR 2999449	A1	20-06-2014	EP 2931403 A1 21-10-2015
			FR 2999449 A1 20-06-2014
			US 2015321138 A1 12-11-2015
			WO 2014091107 A1 19-06-2014
-----			
US 4405583	A	20-09-1983	NONE
-----			
US 2010037775	A1	18-02-2010	CA 2618499 A1 22-02-2007
			CN 101300223 A 05-11-2008
			EP 1919855 A2 14-05-2008
			ES 2521624 T3 13-11-2014
			JP 5271708 B2 21-08-2013
			JP 2009504644 A 05-02-2009
			KR 20080033349 A 16-04-2008
			US 2010037775 A1 18-02-2010
			WO 2007021462 A2 22-02-2007
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/062256

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01D53/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 405 582 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 septembre 1983 (1983-09-20) cité dans la demande colonne 3, ligne 29 - colonne 5, ligne 42; revendications 1-7 -----	1-15
A	FR 2 983 087 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 31 mai 2013 (2013-05-31) page 17, lignes 1-5; revendications 1-11; tableaux 1, 2, 6 -----	1-15
A	FR 2 999 449 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 20 juin 2014 (2014-06-20) page 4, ligne 13 - page 6, ligne 16; revendications 1-14 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 juillet 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/08/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Focante, Francesca

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 405 583 A (STOGRYN EUGENE L [US] ET AL) 20 septembre 1983 (1983-09-20) cité dans la demande revendications 1-8 -----	1-15
A	US 2010/037775 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 18 février 2010 (2010-02-18) formula II; alinéas [0045] - [0065]; revendications 12, 17 -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/062256

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4405582	A	20-09-1983	JP S6312648 B2	22-03-1988
			JP S6399043 A	30-04-1988
			JP S58124517 A	25-07-1983
			US 4405582 A	20-09-1983
-----				
FR 2983087	A1	31-05-2013	AU 2012343705 A1	03-07-2014
			CA 2856630 A1	06-06-2013
			CN 104080523 A	01-10-2014
			EP 2785435 A1	08-10-2014
			FR 2983087 A1	31-05-2013
			US 2014311342 A1	23-10-2014
			WO 2013079816 A1	06-06-2013
-----				
FR 2999449	A1	20-06-2014	EP 2931403 A1	21-10-2015
			FR 2999449 A1	20-06-2014
			US 2015321138 A1	12-11-2015
			WO 2014091107 A1	19-06-2014
-----				
US 4405583	A	20-09-1983	AUCUN	
-----				
US 2010037775	A1	18-02-2010	CA 2618499 A1	22-02-2007
			CN 101300223 A	05-11-2008
			EP 1919855 A2	14-05-2008
			ES 2521624 T3	13-11-2014
			JP 5271708 B2	21-08-2013
			JP 2009504644 A	05-02-2009
			KR 20080033349 A	16-04-2008
			US 2010037775 A1	18-02-2010
WO 2007021462 A2	22-02-2007			
-----				