

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 785.276.

Procédé pour éliminer les acides faibles gazeux des gaz qui en contiennent.

Société I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 29 janvier 1935, à 13^h 29^m, à Paris.

Délivré le 13 mai 1935. — Publié le 6 août 1935.

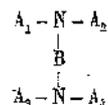
(Demande de brevet déposée en Allemagne le 1^{er} février 1934. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé d'éliminer les acides faibles gazeux des gaz qui en contiennent en lavant ceux-ci au moyen de bases organiques qu'on régénère ensuite en les chauffant, les acides faibles étant de ce fait exprimés. Jusqu'à ce jour ce sont la triéthanolamine et d'autres éthanolamines simples qu'on a principalement employées comme bases organiques. Toutefois, elles ne satisfont pas aux exigences de la pratique parce que leur volatilité est trop grande ou leur effet de lavage trop faible. C'est ainsi par exemple que la monoéthanolamine possède un pouvoir de lavage satisfaisant mais que sa volatilité est trop grande. Afin de réduire cette dernière on a proposé d'ajouter aux bases de l'acide borique. Mais cette adjonction a pour effet de diminuer en même temps la basicité et l'effet de lavage des bases. On a également proposé d'employer, au lieu des éthanois-amines, des bases dont la molécule contient plusieurs groupes aminogènes ainsi que, par exemple, un groupe oxhydryle, comme le 1,3-diamino-isopropanol. Les composés de cette espèce employés jusqu'à ce jour ont toutefois l'inconvénient qu'ils se résinifient assez facilement et qu'ils tendent à former en présence de l'eau des composés cycliques. Ces composés cycliques ont le même pouvoir absorbant que les substances

primitives mais ils sont plus volatils, de sorte que leur formation conduit graduellement à des pertes sérieuses en bases intéressantes.

La présente invention a pour objet de remédier à ces désavantages et d'attirer un effet de lavage considérable à une faible volatilité.

On a trouvé qu'on peut avantageusement éliminer des acides faibles gazeux des gaz en contenant en lavant ces derniers au moyen de bases organiques (ou de leurs solutions) qui contiennent au moins deux atomes d'azote dans leur molécule et qui correspondent à la formule générale :



dans laquelle B désigne un radical d'hydrocarbure aliphatique pouvant également contenir un groupe aminogène simple ou substitué, l'un au moins des groupes A désigne un groupe alcoyle ou aryle (qui peut contenir un groupe oxhydryle ou un groupe aminogène simple ou substitué), ou deux différents forment un groupe alcoylène, tandis que chacun des autres groupes A est

un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ou aryle.

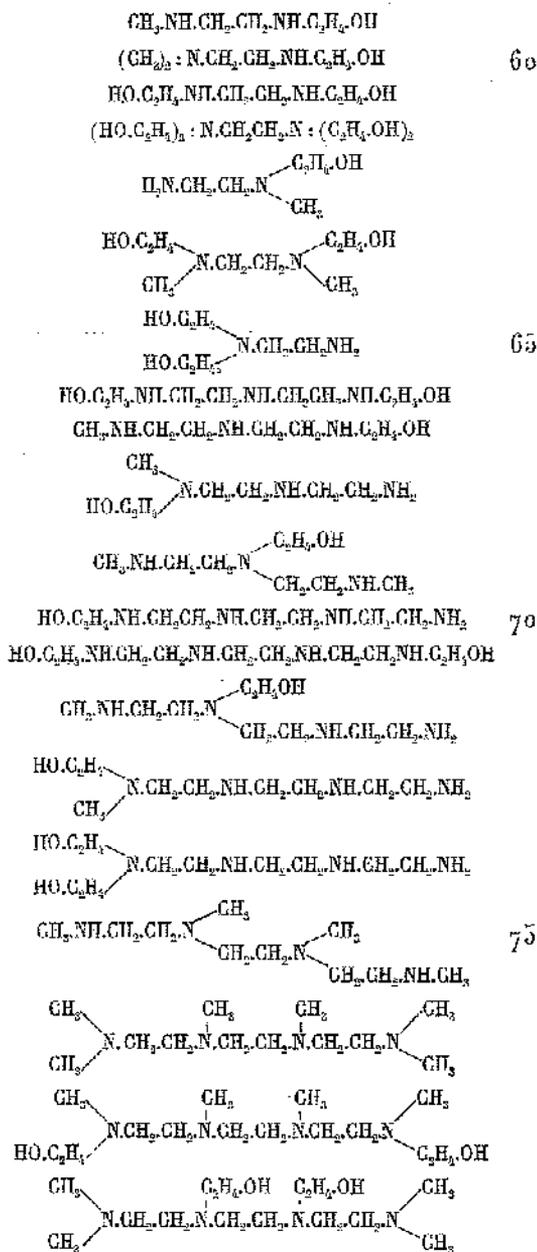
En choisissant convenablement les groupes A on peut agir d'une manière voulue 5
quelconque sur la solubilité des bases. C'est ainsi par exemple que l'introduction de groupes alcoyles diminue généralement la solubilité dans l'eau mais augmente la solubilité dans l'huile et les autres substances 10
hydrofuges. La présence de groupes alcoylols a généralement l'effet opposé. Cette possibilité d'agir sur la solubilité revêt une grande importance lorsque la solution de base entre en contact avec un liquide qui n'est pas 15
miscible avec elle et qu'on désire que celui-ci ne dissolve rien de la base.

Le choix des groupes A revêt également de l'importance sous le rapport de la basicité. Il est possible de diminuer ou d'augmenter le caractère basique des composés d'une manière systématique en faisant varier les groupes A. Par exemple, l'introduction d'un groupe alcoyle à la place d'un atome d'hydrogène fixé à un atome d'azote 25
atténue davantage la basicité que celle d'un groupe alcoylol. Les groupes aromatiques diminuent encore plus le caractère basique. On peut employer des bases de cette espèce relativement faibles lorsqu'on 30
désire éliminer isolément du gaz un acide gazeux relativement fort tout en y laissant des acides gazeux plus faibles. Par exemple l'anhydride sulfureux, qui est plus fortement dissocié en solution aqueuse que l'anhydride carbonique, peut être éliminé par 35
lavage en présence de ce dernier sans que la base soit consommée pour l'absorption de l'anhydride carbonique. A cet effet il faut que la base soit assez faible pour qu'elle absorbe l'anhydride sulfureux mais non l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux étant réexpuisé par chauffage.

Le nombre de bases susceptibles d'être employées suivant la présente invention est 45
très grand. Pour leur préparation il y a avantage à partir d'hydrocarbures non saturés facilement accessibles, comme l'éthylène, le propylène ou l'acétylène, ou d'hydrocarbures ou d'alcools chlorés. Les produits de substitution de l'éthylène-diamine, 50
de la diéthylène-triamine et de la triéthylène-tétramine ainsi que leurs homologues supé-

rieurs et que les dérivés correspondants du triamino-propylène, du triamino-butylène et du tétramino-butylène conviennent parti- 55
entièrement.

On pourra employer par exemple les composés répondant aux formules suivantes :



On pourra aussi employer les composés correspondants renfermant un groupe aryle, 80
comme par exemple le groupe benzyle, naphtyle ou pyridyle.

On peut citer en outre la pipérazine, la pyrazine et leurs dérivés.

Un grand nombre des bases à employer sont des liquides et peuvent être utilisées 5 directement telles quelles. Le sel formé par l'acide faible absorbé et par la base se sépare habituellement sous forme solide. On peut poursuivre l'opération jusqu'à ce que l'ensem- 10 ble devienne solide et que le gaz ne puisse plus passer à travers. Toutefois, le fait qu'il se forme un sel solide offre la possibilité de régénérer la base d'une manière simple en éliminant continuellement ou non le sel formé, retirant de ce sel la base libre 15 par chauffage et la restituant à la fraction employée pour le lavage du gaz au fur et à mesure qu'on retire le sel. Ce mode de régénération est particulièrement simple lorsque le sel se précipite sous une forme 20 facilement isolable. On peut agir de la manière désirée sur la formation du précipité en produisant un mouvement convenable de la base, par exemple par agitation dans la cuve d'une tour de lavage ou par l'adjon- 25 tion d'un diluant favorisant le dépôt d'un précipité granulaire.

Si l'on désire éviter la précipitation d'un sel solide, ou rendre difficile une telle précipitation, ou laver de grandes quantités d'un 30 gaz ne contenant que peu d'acide, il est préférable d'employer la base à l'état dissous ou dilué. Suivant l'emploi auquel on le destine, on peut choisir un diluant convenable. Les solutions dans l'eau offrent cet 35 avantage qu'elles accusent plus fortement le caractère basique à cause des meilleures possibilités d'ionisation; il s'ensuit que c'est dans l'eau que les bases atteignent leur pouvoir absorbant le plus élevé.

40 Il y a parfois avantage à choisir un autre diluant, par exemple lorsque la solution aqueuse a des propriétés fortement corrosives ou lorsque le gaz à laver doit également être lavé au moyen d'un autre milieu liquide, 45 comme par exemple au moyen de crésol ou d'huile de lavage. Tel est le cas par exemple pour les gaz de four à coke qui doivent être lavés au moyen de l'un de ces liquides à l'effet d'éliminer le benzène. 50 Lorsqu'on ajoute les bases suivant la présente invention auxdits liquides on effectue en même temps et par une même opération

une élimination des acides faibles tout en employant le même appareil. L'expulsion du benzène peut également s'effectuer de la 55 manière usitée jusqu'à ce jour. En ce cas et toujours en une seule opération il se produit une régénération de la base par expulsion des acides volatils. De cette manière et sans aucune dépense supplémentaire d'é- 60 nergie ou de travail il est possible de débarrasser les gaz de four à coke de l'hydrogène sulfuré en même temps que du benzène; ces substances se présentent alors sous forme concentrée en vue de leur emploi ulté- 65 rieur.

Lorsqu'on lave des gaz au moyen de bases diluées le degré de dilution dépend principalement de la nature et de la proportion du gaz à laver ainsi que du pouvoir 70 absorbant de la base. La concentration peut varier dans de larges limites. De fortes concentrations des bases dans l'eau sont avantageuses sous le rapport de l'économie parce que les solutions aqueuses concentrées 75 ont une chaleur spécifique plus faible que les solutions diluées et que par suite le chauffage et la régénération sont moins coûteux. Si l'on désire effectuer d'autres opérations en même temps que l'élimination 80 des acides faibles par lavage, comme par exemple un refroidissement des gaz ou l'élimination simultanée d'autres substances par lavage, il sera préférable de régler la concentration de la base de manière qu'on 85 outre de l'élimination des acides faibles l'autre opération soit effectuée dans la mesure désirée. Par exemple, s'il s'agit d'éliminer en même temps du benzène, on ajoutera à l'huile de lavage assez de base 90 pour que son pouvoir absorbant pour l'hydrogène sulfuré soit épuisé en même temps que le pouvoir de lavage de l'huile pour le benzène.

Le lavage des gaz peut s'effectuer à tem- 95 pérature ordinaire, élevée ou abaissée. Dans certains cas il y a intérêt à opérer à température élevée. C'est ainsi qu'on peut éliminer l'anhydride carbonique bien plus rapidement à température élevée (par 10 exemple jusqu'à environ 70° C.) qu'à la température ordinaire, parce que sa rapidité d'hydratation augmente en même temps que la température. Du point de vue

de l'économie de chaleur il y a avantage à opérer à des températures élevées parce qu'il n'est pas nécessaire de refroidir l'agent de lavage après l'expulsion. Les gaz peuvent être lavés sous une pression voulue quelconque. Les gaz qui se trouvent déjà sous pression seront avantageusement lavés sous ladite pression; la rapidité de l'épuration augmente aussi en même temps que la pression. En certains cas il peut y avoir intérêt à comprimer un gaz qui se trouve sous une faible pression, par exemple sous la pression atmosphérique, pour les besoins du lavage, mais d'une façon générale il est plus économique d'effectuer le lavage sous la pression existante.

La régénération du liquide de lavage par chauffage peut s'effectuer d'une manière désirée quelconque, par exemple par chauffage direct ou indirect au moyen de vapeur d'eau, de feu direct, de gaz à haute température comme par exemple des gaz brûlés, des vapeurs chaudes, comme par exemple des vapeurs de benzène ou d'hydrocarbures chlorés, ou par d'autres milieux à haute température. Afin de conserver la chaleur il est préférable de chauffer préalablement dans un échangeur de chaleur la solution à chauffer, et cela au moyen du liquide à haute température qui a déjà été régénéré. L'expulsion des acides faibles peut s'effectuer dans un appareil quelconque propre à cette fin, comme des tours ou des colonnes d'expulsion. La régénération des solutions est favorisée par une élimination rapide des gaz dégagés, comme c'est le cas par exemple dans une tour d'arrosage où l'on fait passer de bas en haut un gaz pur ou une vapeur à contresens de la solution qui tombe en gouttes. Quoique la volatilité desdites bases soit très faible comparativement à celle des bases proposées jusqu'à ce jour il n'en est pas moins avantageux de prendre des précautions pour éviter les pertes de base. C'est surtout pendant l'opération d'expulsion qu'on doit veiller à ce que rien de la solution de base ne soit entraîné mécaniquement. Lorsque c'est de la vapeur directe qu'on emploie pour la régénération des bases on pourra condenser la vapeur usée et retirer du condensat les bases qui pourraient s'être volatilisées.

Les exemples ci-après montreront mieux comment la présente invention peut être pratiquement mise en œuvre, mais l'invention ne se limite pas à ces exemples.

Exemple 1. — Laver un courant de gaz renfermant 10 gr. d'hydrogène sulfuré par mètre cube et 5, 6 % d'anhydride carbonique au moyen d'une solution à 10 % de dioxy-éthyl-éthylène-diamine dans de l'huile de lavage. Le rapport volumétrique entre la solution et le gaz étant de 1 : 570, le gaz est débarrassé à 1 % près de l'anhydride carbonique et à peu près totalement de l'hydrogène sulfuré. On régénérera en continu par chauffage la solution de lavage épuisée et on la réemploiera pour l'opération de lavage après refroidissement.

Exemple 2. — A une huile de lavage (une fraction d'huile de goudron de houille bouillant à des températures comprises entre 200 et 300° C.) servant pour éliminer du benzène ajouter 10 % de monoxyméthyl-dicétylène-triamine et employer la solution pour laver du gaz de four à coke. Le gaz arrivant du laveur à acide sulfurique renferme 10 gr. d'hydrogène sulfuré, 1 gr. d'acide cyanhydrique et 0,8 gr. de benzène par mètre cube et traverse une tour de lavage à travers laquelle tombe en gouttes un mélange d'huile de lavage et de base à raison de 1 litre de liquide par mètre cube de gaz. Faire passer 20 m³ de gaz par heure à travers une tour de lavage de 2 m³ de contenance. Après le lavage le gaz est pratiquement exempt d'hydrogène sulfuré et d'acide cyanhydrique, tandis que le benzène se trouve en même temps éliminé. Le mélange d'huile de lavage et de base sera traité par la vapeur d'eau dans un appareil d'expulsion du type habituel. L'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz qui se dégage sera brûlé pour former de l'anhydride sulfureux qu'on transformera en acide sulfurique. La vapeur d'eau usée sera condensée et l'on séparera l'eau du benzène. Le mélange d'huile de lavage et de base sera restitué au procédé après refroidissement.

Exemple 3. — Laver dans une tour de lavage un gaz renfermant 20 gr. d'hydrogène sulfuré par mètre cube au moyen d'une solution aqueuse à 20 % de mono-mé-

thyl-monoxéthyl-triéthylène-tétramine. En maintenant le rapport volumétrique du liquide au gaz à 1 : 1000 et faisant ruisseler 600 litres de solution de base par heure dans une tour de 0,9 m³ de contenance l'hydrogène sulfuré se trouve éliminé d'une façon pratiquement complète. On régénérera la base comme il est dit à l'exemple 1. L'hydrogène sulfuré obtenu sera brûlé pour former de l'anhydride sulfureux et traité de manière connue au moyen d'ammoniaque pour former du sulfate d'ammonium.

RÉSUMÉ.

Procédé pour éliminer les acides faibles gazeux des gaz qui en contiennent en lavant ces derniers au moyen de bases organiques avec régénération des bases par chauffage, consistant à employer des bases dont la molécule renferme au moins deux atomes d'azote et répondant à la formule générale :



dans laquelle B désigne un radical d'hydrocarbure aliphatique pouvant également contenir un groupe aminogène simple ou substitué, l'un au moins des groupes A désigne un groupe alcoyle ou aryle susceptible de contenir un groupe oxhydryle ou un groupe aminogène simple ou substitué, ou dans laquelle deux des groupes A fixés à des atomes d'azote différents forment un groupe alcoylène, tandis que chacun des autres groupes A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ou aryle.

Société I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :
BÉREY.