

## ETUDE CALORIMETRIQUE DE L'ABSORPTION DE L'HYDROGENE SULFURE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHANOLAMINES

L. ELEGANT, P. C. MARIA et N. ZIARI-CHALMANI

*Laboratoire de Thermodynamique Expérimentale, Université de Nice, Parc Valrose — 06034  
Nice Cedex France*

(Reçu le 9 octobre, 1978)

Absorption heats of hydrogen sulphide in aqueous solutions of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine were determined by calorimetry. The measured enthalpies were compared to those calculated on the basis of solubility measurement and to the enthalpies of protonation of hydrogen chloride at 25°.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz à l'odeur repoussante d'œuf pourri, l'intensité de cette odeur le rend perceptible à l'homme à une concentration de 0.01 ppm. Il est très toxique [1, 2]. Dangereux lorsque sa concentration dans l'atmosphère dépasse 12 ppm, il est mortel après un temps très court d'exposition, lorsque cette concentration dépasse 1000 ppm.

On a souvent simplement relâché les gaz usés contenant du sulfure d'hydrogène dans l'atmosphère, cependant, les règlements récents visant à éviter la pollution de l'environnement ne permettent plus une telle évacuation des gaz usés. Ces gaz doivent être traités et la suppression du sulfure d'hydrogène exige des procédés efficaces d'élimination. H<sub>2</sub>S est aussi présent en quantité considérable dans les gaz naturels. Aux défauts précédents, s'ajoute dans ce cas le haut pouvoir corrosif de H<sub>2</sub>S extrêmement néfaste pour tout le matériel de distribution des gaz naturels [3].

Les quantités très importantes de gaz acide qu'il faut alors éliminer nécessitent des techniques de purification régénératrices qui permettent de recycler l'absorbant du sulfure d'hydrogène. Parmi ces méthodes régénératrices, les plus couramment utilisées sont celles qui font appel aux alcanolamines comme absorbant de l'hydrogène sulfuré.

Les éthanolamines ont été les premières amines utilisées pour absorber le sulfure d'hydrogène [4]. Leur utilisation industrielle moderne a été décrite par Riesenfeld et Kohl [5].

La triéthanolamine (TEA) a été peu à peu remplacée par la monoéthanolamine (MEA) et la diéthanolamine (DEA).

La méthode utilisant la diéthanolamine, connue sous le nom de Procédé SNPA-DEA et développée par la Société Nationale Elf Aquitaine (Production), S. N. E. A. (P), est actuellement la plus utilisée pour traiter les gaz naturels à haute pression contenant de fortes teneurs en gaz acides [6].

D'autres alcanolamines, comme la diisopropanolamine (*DIPA*), la méthyl-diéthanolamine (*MDEA*) et la diglycolamine (nom commercial de l' amino-2 éthoxy-2 éthanol) (*DGA*) sont aussi utilisées.

La mise au point des installations de traitement des gaz naturels et des gaz usés ou de synthèse contenant du sulfure d'hydrogène ainsi que l'obtention du fonctionnement optimal de ces installations nécessitent la meilleure connaissance possible du phénomène d'absorption et des paramètres qui le régissent.

Les données relatives à la solubilité d' $H_2S$  à hautes ou basses pressions dans les solutions d'éthanolamines ont été largement étudiées [7–11]. Par contre, il existe, à notre connaissance, fort peu de données concernant la variation d'enthalpie accompagnant la réaction entre  $H_2S$  et les éthanolamines en solution.

Riesenfeld et Kohl [5] retiennent dans leur ouvrage, les valeurs suivantes :

$H_2S/MEA$	820 Btu/lb soit 64.99 kJ mol <sup>-1</sup>
$H_2S/DEA$	511 Btu/lb soit 40.50 kJ mol <sup>-1</sup>
$H_2S/TEA$	400 Btu/lb soit 31.70 kJ mol <sup>-1</sup>

Pearce [12] propose :

$H_2S/MEA$	650 Btu/lb soit 51.55 kJ mol <sup>-1</sup>
$H_2S/DEA$	493 Btu/lb soit 39.07 kJ mol <sup>-1</sup>

Mather et ses collaborateurs [9, 13] quant à eux, calculent les enthalpies de solution de  $H_2S$  dans des solutions d'éthanolamine à partir des valeurs qu'ils obtiennent par des mesures de solubilité; leurs résultats sont donnés avec une incertitude de 20 à 30%.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur l'interaction entre  $H_2S$  et les amines en solution [14], nous avons été amenés à mesurer par calorimétrie l'enthalpie d'absorption de l'hydrogène sulfuré dans des solutions d'alcanolamines à la pression atmosphérique.

Nous opérons de la façon suivante: la solution aqueuse d'amine est introduite dans une cellule laboratoire en verre placée entre les détecteurs de flux thermique à semi-conducteurs de notre calorimètre. L'hydrogène sulfuré contenu dans le bulbe étalon d'une ligne à vide est condensé dans un microbulbe, on le laisse se détendre, il passe bulle à bulle à travers un verre fritté et un joint de mercure et réagit avec la solution d'amine; l'excès de gaz est ramené dans le bulbe étalon. Des mesures de pression avant et après injection permettent de connaître la quantité de gaz ayant réagi. Le tension produite au niveau des détecteurs du calorimètre est transmise à un intégrateur numérique. Un étalonnage préalable, par effet Joule, du calorimètre permet de convertir les données en grandeurs thermiques exprimées en Joules.

Une étude effectuée à 36° sur la *MEA*, la *DEA* et la *TEA* nous permet de dire que l'enthalpie d'absorption est indépendante de la concentration de la solution en amine dans le domaine étudié (1 M à 3 M).

Tableau 1  
 $-\Delta H \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$

<i>a</i>	<i>b</i>	1M	2M	3M
<i>MEA</i>		46.66 ± 0.55	47.49 ± 0.72	47.42 ± 0.66
<i>DEA</i>		41.78 ± 0.62	41.43 ± 0.57	41.49 ± 0.61
<i>TEA</i>		35.12 ± 0.75	34.83 ± 0.82	35.29 ± 0.65

a) amine

b) molarité de la solution aqueuse d'amine

Tableau 2  
 $-\Delta H \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$

<i>a</i>	<i>b</i>	25 °C	36 °C	50 °C
<i>MEA</i>		46.34 ± 0.25	47.42 ± 0.66	48.69 ± 0.57
<i>DEA</i>		40.06 ± 0.57	41.49 ± 0.61	42.48 ± 0.81
<i>TEA</i>		34.38 ± 0.63	35.29 ± 0.65	37.04 ± 0.75

a) solution aqueuse d'amine 3M

b) température à l'intérieur du calorimètre

Les valeurs de  $-\Delta H$  exprimées en kilojoules par mole d' $\text{H}_2\text{S}$  sont portées dans le tableau 1.

Dans le tableau 2, nous avons rassemblé les valeurs des enthalpies d'absorption de  $\text{H}_2\text{S}$  dans des solutions 3 M de *MEA*, *DEA* et *TEA* à 25, 36 et 50°. Nous avons choisi d'étudier des solutions trois fois molaires car les solutions d'amines utilisées dans les procédés industriels de purification des gaz naturels ont à peu près cette concentration [15].

Nous constatons une légère augmentation de l'enthalpie d'absorption avec la température.

Notons que Jones et Arnett [16] proposent pour la réaction  $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$  dans laquelle B représente une base, les enthalpies de dissociation suivantes à 25°:

*MEA* 12.079 kcal mol<sup>-1</sup> soit 50.54 kJ mol<sup>-1</sup>

*DEA* 10.010 kcal mol<sup>-1</sup> soit 41.88 kJ mol<sup>-1</sup>

*TEA* 8.160 kcal mol<sup>-1</sup> soit 34.14 kJ mol<sup>-1</sup>

Si nous comparons les enthalpies d'absorption que nous avons mesurées pour des solutions 3 M à 25° (tableau 2) à ces valeurs, nous sommes enclins à penser

que le phénomène thermique prépondérant lors de l'absorption de  $H_2S$  dans la solution d'amine est la protonation de celle-ci.

Les valeurs que nous rapportons pour les enthalpies d'absorption sont obtenues en faisant la moyenne des mesures effectuées pour des injections successives de  $10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  mole d' $H_2S$ . Les mesures de  $\Delta H$  sont pratiquement constantes jusqu'à ce que  $\alpha$  (rapport molaire entre  $H_2S$  et l'amine) atteigne une valeur maximale  $\alpha_{max}$  au-delà de laquelle le sulfure d'hydrogène injecté dans la solution n'est plus entièrement absorbé et l'enthalpie molaire mesurée décroît brutalement.

Le tableau 3 montre que  $\alpha_{max}$  est d'autant plus élevé que la température est plus basse.

Tableau 3

$$\alpha_{max} = \frac{H_2S_{max}}{Amine}$$

a	b	25 °C	36 °C	50 °C
MEA		$0.85 < \alpha_{max} < 0.90$	$0.75 < \alpha_{max} < 0.80$	$0.60 < \alpha_{max} < 0.65$
DEA		$0.65 < \alpha_{max} < 0.72$	$0.60 < \alpha_{max} < 0.65$	$0.48 < \alpha_{max} < 0.55$
TEA		$0.42 < \alpha_{max} < 0.47$	$0.30 < \alpha_{max} < 0.40$	$0.18 < \alpha_{max} < 0.22$

a) solution aqueuse d'amine 3M

b) température à l'intérieur du calorimètre

Les valeurs portées dans le tableau 3 et concernant la MEA et la DEA sont en bon accord avec les résultats obtenus par Mather et ses collaborateurs et mentionnés ci-dessous.

$\alpha$ Rapport molaire dans le liquide $H_2S/Amine$	$-\Delta H_s$ kJ mol $^{-1}H_2S$ MEA (a)	$-\Delta H_s$ kJ mol $^{-1}H_2S$ DEA (b)
0.2	48.5	47.7
0.4	47.6	43.5
0.6	46.3	40.0
0.8	42.5	31.9
	====(c)	
1.0	24.6	16.4
1.2	16.8	12.5
1.4	12.6	11.0

a) référence 13

b) référence 9

c) le double trait fait apparaître une brutale variation de l'enthalpie de solution

Nous avons montré que l'enthalpie d'absorption du sulfure d'hydrogène dans une solution d'éthanolamine est indépendante de la concentration de celle-ci dans le domaine étudié et qu'elle augmente avec la température.

Nous avons constaté aussi que lorsque le rapport  $\alpha = \text{H}_2\text{S}/\text{Amine}$  est inférieur à une valeur  $\alpha_{\text{max}}$  que nous avons mesurée, l'enthalpie d'absorption du sulfure d'hydrogène dans une solution d'éthanolamine reste pratiquement constante et correspond vraisemblablement à l'enthalpie de protonation de l'amine.

### References

1. J. E. SMITH, J. Petrol. Technol., (1977) 1227.
2. J. W. HAMMOND, prêtirage N° 38—77, 42nd Midyear Meeting; API Refining Department, Chicago, Illinois, May 11, 1977.
3. R. G. ASPERGER, J. R. DAVIDSON, C. W. MARTIN et R. L. PEARCE, Proc. Gas Cond. Conf., 26, B, 1976.
4. R. R. BOTTOMS, Ind. Eng. Chem., 23 (1931) 501.
5. F. C. RIESENFELD et A. L. KOHL, Gas Purification, Gulf Publishing Company, Houston, 2ème ed., 1974.
6. Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Brevet français (1971) 2026—138.
7. E. RIEGGER, H. V. TARTAR et E. C. LINGAFELTER, J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 2024.
8. K. ATWOOD, M. R. ARNOLD et R. C. KINDRICK, Ind. Eng. Chem., 49 (1957) 1439.
9. J. I. LEE, F. D. OTTO et A. E. MATHER, J. Chem. Eng. Data, 18 (1973) 71.
10. J. D. LAWSON et A. W. GARST, J. Chem. Eng. Data, 21 (1976) 20.
11. P. NASIR et A. E. MATHER, Can. J. Chem. Eng., 55 (1977) 715.
12. R. L. PEARCE, Proc. Gas Cond. Conf., 26, K, 1976.
13. J. I. LEE, F. D. OTTO et A. E. MATHER, Can. J. Chem. Eng., 52 (1974) 803.
14. N. ZIARI-CHALMANI, Thèse de doctorat de Spécialité, Nice, 1978.
15. L. ELEGANT, P. C. MARIA et N. ZIARI-CHALMANI, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Turin, juin 1978, vol. IX—B, 6—3.
16. F. M. JONES et E. M. ARNETT, Progr. Phys. Org. Chem., 11 (1974) 263.

RÉSUMÉ — La chaleur dégagée par l'absorption du sulfure d'hydrogène dans des solutions aqueuses de monoéthanolamine (*MEA*), diéthanolamine (*DEA*) et triéthanolamine (*TEA*) est mesurée directement par calorimétrie.

Les valeurs des enthalpies obtenues sont comparées à celles obtenues par d'autres auteurs par calcul à partir des résultats d'expériences de solubilité ainsi qu'aux enthalpies de protonation par HCl à 25°.

ZUSAMMENFASSUNG — Die durch Absorption von Schwefelwasserstoff in wässrigen Lösungen von Monoäthanolamin (*MEA*), Diäthanolamin (*DEA*) und Triäthanolamin (*TEA*) abgegebene Wärme wurde unmittelbar durch Kalorimetrie gemessen. Die erhaltenen Enthalpiewerte wurden mit Versuchsergebnissen der Löslichkeit sowie der Protonierung durch HCl bei 25° anderer Autoren verglichen.

Резюме — Калориметрически определены теплоты поглощения сероводорода в водных растворах моноэтанол-, диэтанол- и триэтанолламинов. Измеренные энтальпии сопоставлены с вычисленными на основе измерений растворимости и энтальпий протонирования хлористого водорода при 25°.