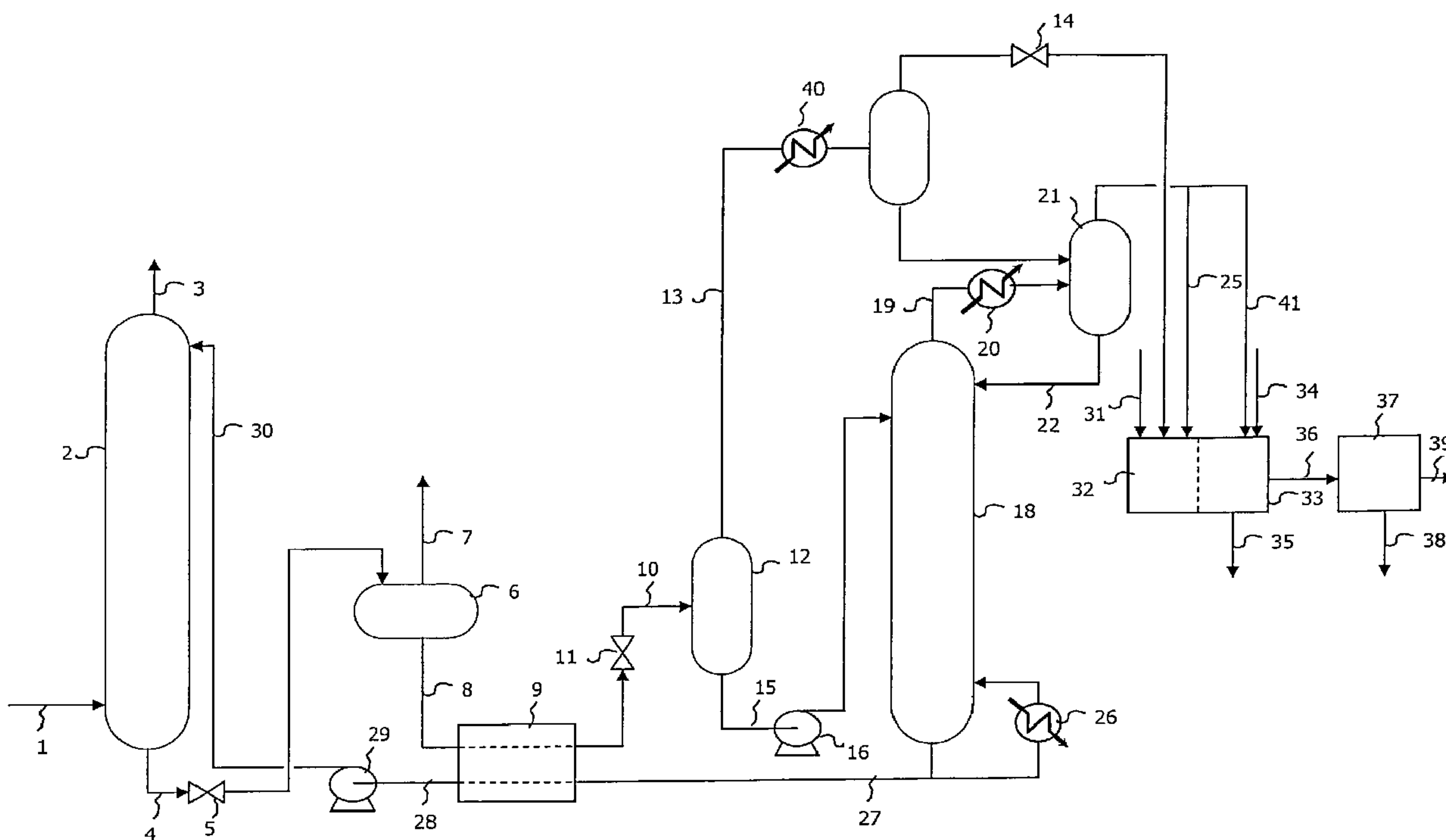


(74) Agent: ROBIC

(54) Title: PROCESS FOR EXTRACTING HYDROGEN SULPHIDE FROM A HYDROCARBON GAS



L'invention propose un procédé d'extraction de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz comportant des hydrocarbures aromatiques, dans lequel on effectue les étapes suivantes: a) on met en contact ledit gaz avec une solution absorbante de manière à obtenir un gaz appauvri en hydrogène sulfuré et une solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré, b) on chauffe et on détend la solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré à une pression et une température déterminées de manière à libérer une fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques et à obtenir une solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques, lesdites pression et température étant choisies de sorte que ladite fraction gazeuse comporte au moins 50% des hydrocarbures aromatiques et au plus 35 % d'hydrogène sulfuré contenus dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré, c) on régénère thermiquement la solution absorbante appauvrie en composés hydrocarbures aromatiques de manière à libérer un effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré et à obtenir une solution absorbante régénérée.

(72) Inventeurs(suite)/Inventors(continued): ROQUET, DAMIEN, FR; HOANG DINH, VIEP, US

PRÉCIS DE LA DIVULGATION :

L'invention propose un procédé d'extraction de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz comportant des hydrocarbures aromatiques, dans lequel on effectue les étapes suivantes:

- a) on met en contact ledit gaz avec une solution absorbante de manière à obtenir un gaz appauvri en hydrogène sulfuré et une solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,
- b) on chauffe et on détend la solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré à une pression et une température déterminées de manière à libérer une fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques et à obtenir une solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques, lesdites pression et température étant choisies de sorte que ladite fraction gazeuse comporte au moins 50% des hydrocarbures aromatiques et au plus 35 % d'hydrogène sulfuré contenus dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,
- c) on régénère thermiquement la solution absorbante appauvrie en composés hydrocarbures aromatiques de manière à libérer un effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré et à obtenir une solution absorbante régénérée.

PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ CONTENU DANS UN GAZ HYDROCARBONÉ

La présente invention concerne le domaine de la désacidification d'un gaz hydrocarboné, par exemple un gaz naturel.

5

Il est connu d'utiliser des solvants liquides régénérables thermiquement pour extraire l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz, en particulier dans un gaz naturel. Parmi les solvants les plus couramment utilisés on peut citer les solutions aqueuses d'amines, et certains solvants physiques tels que le sulfolane, le méthanol, la N-formyl morpholine, l'acétyl morpholine, le carbonate de propylène. Si de nombreux solvants susceptibles d'extraire l'H₂S permettent également d'extraire le CO₂, il en existe cependant qui présentent une sélectivité pour l'H₂S vis-à-vis du CO₂ et sont donc avantageusement mis en œuvre lorsqu'on cherche à limiter la quantité de CO₂ extraite avec l'H₂S. Parmi les solvants sélectifs pour l'H₂S les plus couramment mis en œuvre on peut citer la méthyldiéthanolamine (MDEA), la diisopropanolamine (DIPA), mais aussi les amines stériquement encombrées et certains solvants physiques, comme par exemple le diméthyl éther polyéthylène glycol ou la N-méthyl pyrrolidone.

20

Ces procédés comportent en général une étape d'extraction de l'H₂S contenu dans le gaz à traiter par mise en contact de ce gaz avec le solvant régénéré, dans un absorbeur opérant à la pression du gaz à traiter, suivie d'une étape de régénération thermique, opérant généralement à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, généralement entre 1 et 5 bara, préférentiellement comprise entre 1,5 et 3 bara. Cette régénération thermique s'effectue généralement dans une colonne équipée au fond d'un rebouilleur et en tête d'un condenseur permettant de refroidir les composés

25

acides libérés par la régénération et de recycler les condensats en tête du régénérateur à titre de reflux.

Lorsque la pression du gaz à traiter est notablement supérieure à la
5 pression atmosphérique, par exemple dans le cas d'un gaz naturel devant être
traité sous une pression de l'ordre de 70 bar, le solvant riche en H_2S obtenu en
fond d'absorbeur peut contenir des quantités notables d'hydrocarbures dissous.
Il est alors courant d'utiliser une étape de libération de ces hydrocarbures
dissous vaporisés par la simple détente du solvant riche en H_2S . Cette détente
10 s'effectue à une pression intermédiaire entre celle du gaz brut à traiter et celle
de l'étape thermique de régénération, typiquement de l'ordre de 5 à 15 bara.
On sépare ainsi du solvant riche en H_2S un gaz contenant la majeure partie
des hydrocarbures dissous, qui peut être utilisé comme gaz de fuel. Ce gaz est
parfois lavé par un flux de solvant régénéré issu de l'étape thermique de
15 manière à réabsorber les composés acides, notamment l' H_2S , libéré lors de la
détente. Ce lavage du gaz de fuel libéré par la détente s'effectue en général
dans une colonne placée directement sur le ballon de séparation entre le gaz et
le liquide détendu. Le solvant ainsi chargé en H_2S est directement mélangée
avec le solvant détendu et envoyé vers l'étape de régénération thermique.

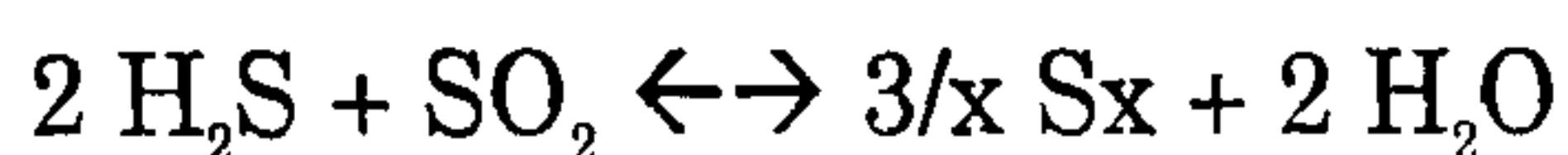
20

De manière à réduire les consommations de chaleur de ces procédés on
met généralement en œuvre une étape d'échange thermique entre le solvant
riche, après détente et le solvant régénéré obtenu chaud en fond de la colonne
de régénération.

25

La régénération de ces solvants produit un effluent gazeux riche en
composés acides, contenant essentiellement l' H_2S et le CO_2 extraits. Cet
effluent acide fait généralement l'objet d'un traitement pour convertir l' H_2S en
soufre élémentaire, non toxique et facilement transportable. Parmi les

procédés de conversion, le plus couramment employé est le procédé Claus, décrit notamment dans les documents FR 2 494 255 et FR 2 327 960, dans lequel le gaz acide extrait fait l'objet d'une combustion partielle à l'air ou de l'air enrichi en oxygène générant un mélange stoechiométrique d'H₂S et de SO₂ et du soufre élémentaire, récupéré par condensation. Cette première étape thermique est suivie en général de une à trois étapes de conversion catalytique au cours desquelles l'H₂S et le SO₂ réagissent pour former du soufre élémentaire suivant la réaction de Claus :



10

A l'issue des étapes catalytiques du procédé Claus on obtient un gaz contenant encore des quantités notables de produits soufrés (SO₂, H₂S, mais aussi COS, CS₂ et soufre élémentaire). De manière à limiter les rejets dans l'environnement de ces composés, ce type de gaz fait en général l'objet d'un traitement complémentaire de finition. Différentes technologies ont été proposées et mises en œuvre pour effectuer ce type de traitement de finition. L'un des procédés les plus couramment employé consiste à convertir l'ensemble des composés soufrés de ce gaz en H₂S, par réaction avec des gaz réducteurs (hydrogène, CO) en présence d'un catalyseur approprié. Le gaz résiduaire ainsi obtenu après cette étape de réduction catalytique, est alors lavé par un solvant permettant l'extraction sélective de l'H₂S et après régénération de ce solvant, le recyclage de l'H₂S ainsi extrait vers l'étape thermique de l'unité Claus.

Il est possible d'utiliser un solvant sélectif, par exemple une solution aqueuse de MDEA pour effectuer le lavage du gaz résiduaire issu de l'étape de réduction catalytique en aval du Claus.

Lorsque le gaz brut à traiter est un gaz naturel contenant du CO₂ et des quantités notables d'hydrocarbures aromatiques (par exemple quelques

centaines de ppmv), on va retrouver des quantités notables de ces composés en mélange avec l'H₂S dans le gaz acide. En effet, l'étape de détente du solvant riche en H₂S obtenu en fond d'absorbeur, si elle permet de libérer l'essentiel des hydrocarbures légers (méthane, éthane,...) dissous dans le solvant en fond d'absorbeur, ne permet pas d'extraire la majeure partie des composés plus lourds et en particulier des composés aromatiques dont la solubilité dans les solvants est généralement très supérieure à celle des hydrocarbures aliphatiques. Il est alors courant d'obtenir un gaz acide en tête du régénérateur pouvant contenir plusieurs centaines de ppmv d'hydrocarbures aromatiques.

Par ailleurs même avec des solvants permettant une absorption sélective de l'H₂S vis-à-vis du CO₂, on observe toujours une certaine co-absorption du CO₂. Lorsque le gaz brut à traiter contient davantage de CO₂ que d'H₂S cette co-absorption peut conduire à l'obtention de gaz acide contenant des proportions importantes voire majoritaires de CO₂.

La présence simultanée de quantités importantes de CO₂ et de teneurs notables (quelques centaines de ppmv) d'hydrocarbures aromatiques dans un gaz acide, pose certaines difficultés pour la conversion de l'H₂S de ce gaz en soufre par le procédé Claus. En effet la dilution de l'H₂S par du CO₂ réduit la température obtenue dans le four de l'étape thermique du Claus. Cette réduction de température réduit à son tour la destruction des composés aromatiques, qui vont alors se trouver présents en quantités notables dans les étapes catalytiques ultérieures. La présence de ces composés aromatiques lors de ces étapes catalytiques peut alors provoquer divers problèmes opératoires tels que : production de soufre coloré contaminé par des composés carbonés et donc impropre à la vente, bouchage et perte d'activité des catalyseurs par formation et dépôt de composés carbonés sur les catalyseurs (les carsuls).

De plus lorsque la dilution de l' H_2S dans l'effluent gazeux produit lors de la régénération devient trop importante, il n'est plus possible de mettre en œuvre un étage thermique dans le procédé Claus. Il est alors envisageable de
5 traiter des gaz très dilués (ne contenant par exemple que quelques % vol d' H_2S) par des procédés d'oxydation directe où le gaz acide et l'air sont directement mis en contact en présence d'un catalyseur approprié permettant de contrôler la réaction entre l' H_2S et l'oxygène de l'air de manière à ne produire essentiellement que du soufre, mais là encore la présence de teneurs
10 importantes en hydrocarbures aromatiques rend difficile la mise en œuvre de ces catalyseurs.

Différentes solutions ont été proposées pour remédier à ces inconvénients parmi lesquelles on peut citer :

15 - le préchauffage des gaz (gaz acide et air) alimentant le brûleur de l'étape thermique du procédé Claus. Un tel préchauffage permet d'augmenter la température dans le four du Claus. En fonction de la teneur en CO_2 du gaz cette solution ne permet toutefois pas toujours d'atteindre les niveaux de température requis pour obtenir une destruction quasi-totale des
20 hydrocarbures aromatiques (de l'ordre de 1150°C ou davantage), sauf à mettre en œuvre des méthodes coûteuses de préchauffage.

- l'absorption des composés aromatiques présents dans le gaz acide sur un matériau approprié (par exemple charbon actif). Cette méthode nécessite l'installation d'une unité additionnelle de traitement, qui peut s'avérer
25 coûteuse en investissement (cas d'un adsorbant régénérable) ou en dépenses d'opération (cas des adsorbants non régénérables).

- l'enrichissement du gaz acide, par réabsorption sélective de l' H_2S qu'il contient dans un solvant approprié. Cette méthode est très efficace du point de vue de la production de soufre, puisqu'elle permet d'obtenir d'une part un gaz

appauvri en H_2S , contenant l'essentiel du CO_2 et des hydrocarbures aromatiques présent dans le gaz acide et d'autre part un gaz concentré en H_2S et appauvri en hydrocarbures aromatiques. Elle représente cependant un investissement non négligeable, puisque tout l' H_2S extrait du gaz brut à traiter doit être réabsorbé.

La présente invention propose une méthode simple et peu coûteuse car ne nécessitant qu'un petit nombre d'équipements additionnels, pour séparer la majeure partie des hydrocarbures aromatiques co-absorbés par le solvant de la majeure partie de l'hydrogène sulfuré absorbé par le solvant.

La présente invention concerne de manière générale un procédé d'extraction de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz comportant des hydrocarbures aromatiques, dans lequel on effectue les étapes suivantes:

- a) on met en contact ledit gaz avec une solution absorbante de manière à obtenir un gaz appauvri en hydrogène sulfuré et une solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,
- b) on chauffe et on détend la solution absorbante obtenue à l'étape a) chargée en hydrogène sulfuré à une pression et une température déterminées de manière à libérer une fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques et à obtenir une solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques, ladite pression et ladite température étant choisies de sorte que ladite fraction gazeuse comporte au moins 50% des hydrocarbures aromatiques contenu dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré et au plus 35 % d'hydrogène sulfuré contenu dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,
- c) on régénère thermiquement la solution absorbante obtenue à l'étape b) appauvrie en composés hydrocarbures aromatiques de manière à libérer un effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré et à obtenir une solution absorbante

régénérée. La régénération thermique peut être une distillation ou bien un entraînement des composés acides par de la vapeur, opération couramment nommé "stripping".

5 Selon l'invention, au moins une partie de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c) peut être recyclée à l'étape a) en tant que solution absorbante.

De plus, au moins une partie de l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) peut être traitée par un procédé Claus.

10 La fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) peut être envoyée vers un brûleur dudit procédé Claus.

La fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b), ainsi que des gaz de queue dudit procédé Claus peuvent être mis en contact avec une deuxième solution absorbante de manière à
15 produire un flux pauvre en hydrogène sulfuré et une deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré. Au moins une partie de la deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré peut être recyclée à l'étape a) en tant que solution absorbante.

L'étape c) peut être réalisée dans une colonne de régénération, et dans
20 lequel au moins une partie de la deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré peut être introduite dans ladite colonne de manière être régénérée.

On peut mettre en contact la fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) avec une portion de la solution
25 absorbante régénérée obtenue à l'étape c), de manière à obtenir une fraction gazeuse appauvrie en hydrogène sulfuré et une troisième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré.

La fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) peut être préalablement refroidie et condensée avant d'être

mise en contact avec la portion de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c).

L'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) peut être traité par un procédé d'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

5 Avant l'étape c), la solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques peut être mise en contact avec une fraction de l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) de manière à ce que ladite fraction entraîne une partie des hydrocarbures aromatiques contenus dans ladite solution.

10 Alternativement, l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) peut être partiellement condensé par refroidissement de manière à produire une phase gazeuse et un condensat, et , avant l'étape c), la solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques peut être mise en contact avec une fraction de ladite phase gazeuse de manière à ce que ladite fraction
15 entraîne une partie des hydrocarbures aromatiques et du dioxyde de carbone contenus dans ladite solution.

Alternativement ou en complément des recycles de fraction gazeuse mentionnés ci-dessus, une partie de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c) peut-être recyclée chaude, directement depuis la sortie du
20 régénérateur, vers l'étape b) en tant que solution absorbante : la fraction gazeuse libérée à l'étape b) est mise en contact avec une partie de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c). La fraction gazeuse libérée à l'étape b), comportant des hydrocarbures aromatiques et de l'hydrogène sulfuré, est ainsi appauvrie en hydrogène sulfuré, sans équipement supplémentaire et la
25 solution absorbante issue de l'étape b) est d'autant plus enrichie en hydrogène sulfuré. Ce recyclage d'une fraction de la solution absorbante régénérée chaude conduit de plus à une meilleure intégration thermique du procédé.

La solution absorbante peut comporter une amine en solution dans de l'eau. L'amine peut être choisie parmi le groupe comportant la

méthyl-diéthanolamine, la diisopropanolamine et les amines stériquement encombrées et dans lequel à l'étape b), ladite température peut être comprise entre 80 et 140 °C, et ladite pression peut être comprise entre 1,5 et 6 bara. L'amine peut également être choisie parmi le groupe comportant la
5 monoéthanolamine et la diéthanolamine, et dans lequel à l'étape b), ladite température peut être comprise entre 80 et 140 °C, et ladite pression peut être comprise entre 1,5 et 6 bara.

Alternativement, la solution absorbante peut être choisie parmi le groupe constitué du sulfolane, le méthanol, la N-formyl morpholine, l'acétyl
10 morpholine, le carbonate de propylène, le diméthyl éther polyéthylène glycol ou la N-méthyl pyrrolidone.

Selon l'invention, le gaz peut être un gaz naturel. Le gaz peut comporter au moins 50ppmv d'hydrocarbures aromatiques.

15 Dans le procédé selon l'invention, le fait de limiter l'envoi d'hydrocarbures aromatiques dans le procédé de traitement Claus, favorise le fonctionnement de ce procédé.

Lorsqu'un solvant d'absorption sélective de l'H₂S, vis-à-vis du CO₂, est mis en œuvre, le procédé selon l'invention permet en outre d'obtenir une
20 augmentation sensible de la concentration en H₂S du gaz acide, là encore à moindre coût, notamment sans avoir à réabsorber la totalité ou même une fraction importante de l'H₂S extrait du gaz brut. Cet effet contribue également à améliorer le fonctionnement du procédé Claus.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant aux dessins parmi lesquels :

- la figure 1 schématise un mode de réalisation du procédé selon l'invention,

- les figures 1b, 2, 2b, 3 et 3b schématisent des variantes de réalisation du procédé selon l'invention.

En référence aux figures 1 et 1b, le gaz à traiter est admis par la ligne
5 1 dans le bas d'un absorbeur 2. En tête de l'absorbeur 2, on récupère le gaz
dont est extrait l' H_2S absorbé par le solvant, injecté en tête d'absorbeur par la
ligne 30, ainsi que les fractions des composés co-absorbés, notamment les
hydrocarbures et le CO_2 . Cette absorbeur opère en général à des températures
proches ou légèrement supérieures à la température ambiante, typiquement
10 comprises entre 20 et 100°C, préférentiellement comprises entre 30 et 90°C, et
à des pression typiquement comprise entre 10 et 200 bars, préférentiellement
entre 20 et 100 bars.

Le solvant mis en oeuvre par le procédé selon l'invention est choisi
pour sa capacité d'absorption de l' H_2S . Le procédé peut notamment être mis en
15 œuvre lorsque le solvant utilisé est une solution aqueuse d'une amine ou d'un
mélange d'amines telles que la mono éthanol amine, la di éthanol amine, la
méthyl di éthanol amine, la di iso propanol amine, les amines stériquement
encombrées, un solvant physique tel que le sulfolane, le méthanol, la N formyl
morpholine, l'acétyl morpholine, le diméthyl éther polyéthylène glycol, la N-
20 méthyl pyrrolidone, le carbonate de propylène ou un mélange d'amines de
solvant physique et d'eau dans des proportions variables. La mise en œuvre du
procédé de l'invention peut être effectuée avec un solvant sélectif ou non
sélectif pour l' H_2S vis-à-vis du CO_2 .

Le gaz arrivant par le conduit 1 peut être un gaz naturel disponible à
25 une pression comprise entre 10 et 200 bars, et à une température comprise
entre 20 et 100°C. Ce gaz comporte de l' H_2S et éventuellement d'autres
composés acides tels que du CO_2 , du COS, des mercaptans. De plus, le gaz
naturel comporte des hydrocarbures aromatiques, qui sont des composés

cycliques insaturés, comportant un noyau aromatique comme le benzène, le toluène ou les xylènes.

Sur les figures 1 et 1b, le solvant riche en H_2S obtenu en fond d'absorbeur par la ligne 4 est détendu par un moyen de détente 5, et admis
5 dans un premier ballon de détente 6. Cette première étape de détente est facultative pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, mais elle permet d'obtenir par la ligne 7 un gaz contenant la majeure partie des hydrocarbures aliphatiques co-absorbés par le solvant. Ce gaz peut éventuellement être lavé par une fraction du solvant régénéré et le gaz ainsi
10 obtenu peut être utilisé comme gaz de fuel. Un tel lavage, facultatif, n'est cependant pas représenté ici. Le ballon de détente 6 opère à une pression inférieure à celle de l'absorbeur 2 et supérieure à celle du ballon de détente 12. Cette pression est généralement fixée par les conditions d'utilisation du gaz de fuel, typiquement de l'ordre de 5 à 15 bara. Ce ballon opère à une température
15 sensiblement identique à celle du solvant obtenu en fond de l'absorbeur 2.

Le solvant riche en H_2S obtenu après détente est envoyé par ligne 8 vers un moyen de préchauffage. On a représenté sur les figures 1 et 1b un échangeur de chaleur 9 avec le solvant régénéré obtenu en fond de la colonne de régénération 18, mais tout autre moyen adéquat de préchauffage peut être
20 utilisé du moment qu'il permet de porter la température du solvant riche en H_2S au niveau requis pour réaliser une vaporisation partielle des composés absorbés par le solvant riche en H_2S .

Le solvant riche en H_2S préchauffé est admis par la ligne 10, après détente éventuelle par un moyen de détente 11, dans le ballon 12 où s'effectue
25 la séparation des gaz vaporisés et du solvant riche en H_2S . Ce ballon 12 est opéré dans des conditions de température et de pression telles qu'on obtienne une vaporisation d'une fraction minoritaire de l' H_2S absorbé par le solvant, généralement inférieure à 35 %, préférentiellement inférieure à 30 %, et d'une fraction majoritaire des hydrocarbures aromatiques absorbés par le solvant,

supérieure à 50 %, préférentiellement supérieure à 70 %. La pression du ballon 12 est inférieure à celle du ballon 6 et supérieure à celle de la pression atmosphérique, préférentiellement comprise entre 2 et 6 bara. La température du ballon 12 est comprise entre celle du solvant chargé en H_2S obtenu en fond de l'absorbeur 2 et celle du solvant régénéré obtenu en fond du régénérateur 18.

Il est aussi possible de recycler une fraction minoritaire du gaz acide obtenu en tête du ballon de reflux 21 ou d'utiliser tout autre flux gazeux qui serait disponible comme agent de "stripping", injecté dans le fond du ballon 12, de manière à augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors de cette étape. Par ailleurs, alternativement ou en complément du recycle du gaz acide, il est également possible de recycler une fraction de solution absorbante régénérée chaude, obtenue en fond du régénérateur 18, en tête du ballon 12, de manière à laver les gaz vaporisés et ainsi concentrer l'hydrogène sulfuré dans la solution absorbante envoyée vers la colonne de régénération 18.

La figure 1b complète le procédé décrit en référence à la figure 1 en schématisant deux modes de réalisation du recycle de gaz acide obtenu dans le régénérateur 18 vers le ballon 12 et un mode de réalisation du recycle de solution absorbante régénérée chaude obtenue dans le fond du régénérateur 18 vers le ballon 12.

Sur la figure 1b, une fraction du gaz acide obtenu directement en sortie du régénérateur 18 par la ligne 42 ou bien obtenu en tête du ballon de reflux 21 par la ligne 43 est injectée dans le fond du ballon 12. Ce recyclage d'une fraction du gaz acide, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et préférentiellement entre 10 et 35 % vol du flux total, permet d'augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors de cette étape et permet d'enrichir en H_2S ledit gaz acide sortant du régénérateur 18 et donc d'améliorer le fonctionnement de l'unité de conversion de l' H_2S en soufre, par le

procédé Claus. Cet enrichissement en H_2S du gaz acide en sortie du régénérateur 18 s'explique par la quantité de CO_2 , éliminé par la ligne 13, qui est notablement améliorée, ce qui entraîne une concentration de l' H_2S résiduel dans le solvant obtenu en fond du ballon 12 et envoyé par la ligne 15 et la pompe 16 en tête du régénérateur 18 et donc une concentration de l' H_2S dans le gaz acide libéré en tête du régénérateur 18 vers l'unité Claus, par les conduits 25 et 41.

Sur la figure 1b, une fraction de solution absorbante régénérée chaude obtenue en fond de régénérateur 18 par la ligne 27 est injectée via le conduit 44 en tête du ballon 12. Dans le ballon 12, la solution absorbante régénérée chaude est mise en contact avec le gaz libéré par la détente de la solution absorbante chargée en composés acides arrivant par le conduit 11 et éventuellement avec les gaz de "strippage" introduits dans 12 par le conduit 42 et/ou 43. Ce recyclage, d'une fraction de solution absorbante régénérée chaude, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et préférentiellement entre 5 et 35 % vol du flux total, permet de laver, sans ajouter d'équipement supplémentaire, la fraction gazeuse issue du ballon 12 et donc d'appauvrir cette fraction gazeuse en hydrogène sulfuré et d'enrichir d'autant la solution absorbante en hydrogène sulfuré. La solution absorbante ainsi enrichie en hydrogène sulfuré, permet de produire un gaz acide d'autant plus riche en H_2S en sortie du régénérateur 18.

Sur les figures 1 et 1b, le solvant obtenu en fond du ballon 12 est envoyé par la ligne 15 et la pompe 16 en tête du régénérateur 18. Dans ce régénérateur les composés acides absorbés par le solvant, notamment de l' H_2S , sont vaporisés par effet couramment nommé "strippage" avec de la vapeur générée par le rebouilleur 26 en fond du régénérateur. Ces gaz sont récupérés par la ligne 19 en tête du régénérateur, refroidis dans l'échangeur 20 et l'eau ainsi que le solvant contenu dans le gaz de tête du régénérateur sont majoritairement condensés, séparés dans le ballon de reflux 21 et recyclés

comme reflux en tête de régénérateur par la ligne 22. Les conditions de température et de pression opératoires du régénérateur sont fonction du type de solvant mis en œuvre. Le régénérateur 18 opère sous une pression généralement comprise entre la pression atmosphérique et 10 bara, 5 préférentiellement comprise entre 1,5 et 3 bara. La température en fond du régénérateur est généralement comprise entre 100 et 200 °C, préférentiellement comprise entre 110 et 150 °C.

En fond du régénérateur 18 on obtient par la ligne 27 un flux de solvant régénéré chaud, qui après échange de chaleur avec le solvant riche en 10 H₂S dans l'échangeur 9, est recyclé via la ligne 28, la pompe 29 et la ligne 30 en tête de l'absorbeur 2.

Les gaz libérés par vaporisation partielle dans le ballon 12 sont admis par la ligne 13, après une éventuelle condensation de l'eau dans le condenseur 40 et après détente éventuelle par un moyen de détente 14, dans une première 15 section 32 de l'étape thermique d'une unité mettant en oeuvre le procédé Claus. Les gaz obtenu après détente dans le moyen 14 peuvent être mélangés à une fraction du gaz acide obtenu en tête du ballon de reflux 21 par la ligne 25. Cette fraction de gaz acide provenant du ballon de reflux 21 est éventuellement introduite de telle manière à ajuster la composition globale du 20 gaz dans la section thermique 32. Dans cette section ces gaz riches en hydrocarbures aromatiques, éventuellement mélangés avec une fraction de gaz acide, font l'objet d'une combustion par de l'air ou de l'air enrichi en oxygène, admis par la ligne 31. Cette combustion s'effectue au moyen d'instruments (brûleur, four,..) adéquats, non représentés ici et le débit d'air est déterminé de 25 manière à obtenir une température permettant la destruction quasi-totale des hydrocarbures aromatiques. Cette température doit être supérieure à 1150°C, préférentiellement supérieure à 1200°C.

Le mélange gazeux chaud ainsi obtenu est alors admis dans une seconde section de combustion 33, où il est mélangé avec le gaz acide obtenu en

tête du ballon de reflux 21 par la ligne 41, avec une quantité d'air ou d'air enrichi en oxygène, arrivant par la ligne 34, déterminée de manière à obtenir en sortie de l'étape thermique, par la ligne 36 un mélange gazeux contenant un rapport stoechiométrique entre H_2S et SO_2 ($H_2S/SO_2 = 2$). L'air ou l'air enrichi en oxygène et le gaz acide sont admis dans cette seconde section de combustion par des moyens appropriés non représentés ici (brûleur, cannes d'injection,...). La détermination du débit d'air ou d'air enrichi en oxygène injecté dans cette seconde section de manière à contrôler la stoechiométrie de la réaction se fait par les moyens habituellement mis en œuvre dans ce type d'unité et non représentés ici (analyseur en ligne du gaz acide en sortie Claus agissant sur une vanne de contrôle de l'appoint d'air ou d'air enrichi en oxygène). La réaction dans la section n'est pas perturbée par la présence d'hydrocarbures aromatiques car ils ont été séparés dans le ballon 12 et détruit dans la section 32.

15 A l'issue de ces étapes de combustion le gaz est refroidi pour produire du soufre élémentaire liquide par la ligne 35 et un gaz qui sera admis par la ligne 36 dans la section catalytique 37 de l'unité Claus, cette section produisant du soufre liquide par la ligne 38 et un gaz résiduaire par la ligne 39, qui peut faire l'objet d'éventuels traitements complémentaires.

20

Dans le second mode de réalisation de l'invention décrit en relation avec les figures 2 et 2b, le gaz à traiter est admis par la ligne 1 dans le bas d'un absorbeur 2. En tête de l'absorbeur 2 on récupère le gaz dont est extrait l' H_2S absorbé par le solvant, injecté en tête d'absorbeur par la ligne 30, ainsi que les fractions des composés co-absorbés, notamment les hydrocarbures et le CO_2 . Cet absorbeur opère en général à des températures proches ou légèrement supérieures à la température ambiante, typiquement comprises entre 20 et 100°C, préférentiellement comprises entre 30 et 90°C, et à des

pression typiquement comprise entre 10 et 200 bars, préférentiellement entre 20 et 100 bars.

Le solvant riche en H_2S obtenu en fond d'absorbeur par la ligne 4 est détendu par un moyen de détente 5, puis admis dans un premier ballon de détente 6. Cette première étape de détente est facultative pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, mais elle permet d'obtenir par la ligne 7 un gaz contenant la majeure partie des hydrocarbures aliphatiques co-absorbés par le solvant. Ce gaz peut éventuellement être lavé par une fraction du solvant régénéré et le gaz ainsi obtenu peut être utilisé comme gaz de fuel. Un tel lavage, facultatif, n'est cependant pas représenté ici. Le ballon de détente 6 opère à une pression inférieure à celle de l'absorbeur 2 supérieure à celle du ballon de détente 12. Cette pression est généralement fixée par les conditions d'utilisation du gaz de fuel, typiquement de l'ordre de 5 à 15 bara. Ce ballon opère à une température sensiblement identique à celle du solvant obtenu en fond de l'absorbeur 2.

Le solvant riche en H_2S obtenu après détente est envoyé par ligne 8 vers un moyen de préchauffage. On a représenté sur les figures 2 et 2b un échangeur de chaleur 9 avec le solvant régénéré obtenu en fond de la colonne de régénération 21, mais tout autre moyen adéquat de préchauffage peut être utilisé du moment qu'il permet de porter la température du solvant riche en H_2S au niveau requis pour réaliser une vaporisation partielle des composés absorbés du solvant riche en H_2S .

Le solvant riche en H_2S préchauffé est admis par la ligne 11, après détente éventuelle par un moyen de détente 10, dans le ballon 12 où s'effectue la séparation des gaz vaporisés et du solvant riche en H_2S . Ce ballon 12 est opéré dans des conditions de température et de pression telles qu'on obtienne une vaporisation d'une fraction minoritaire de l' H_2S absorbé par le solvant, généralement inférieure à 35 %, préférentiellement inférieure à 30 %, et d'une fraction majoritaire des hydrocarbures aromatiques absorbés par le solvant,

supérieure à 50 %, préférentiellement supérieure à 70 %. Ces hydrocarbures aromatiques peuvent être du benzène, du toluène ou des xylènes. La pression du ballon 12 est inférieure à celle du ballon 6 et supérieure à la pression atmosphérique, préférentiellement comprise entre 2 et 6 bara. La température
5 du ballon 12 est comprise entre celle du solvant chargé en H_2S obtenu en fond de l'absorbeur 2 et celle du solvant régénéré obtenu en fond du régénérateur 21.

Il est aussi possible de recycler une fraction minoritaire du gaz acide obtenu en tête du ballon de reflux 24 ou d'utiliser tout autre flux gazeux qui
10 serait disponible comme agent de "stripping", injecté dans le fond du ballon 12, de manière à augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors de cette étape.

Par ailleurs, alternativement ou en complément du recycle du gaz acide, il est également possible de recycler une fraction de solution absorbante
15 régénérée chaude, obtenue en fond du régénérateur 21, en tête du ballon 12, de manière à laver les gaz vaporisés et ainsi concentrer l'hydrogène sulfuré dans la solution absorbante envoyée vers la colonne de régénération 21.

La figure 2b complète le procédé décrit en référence à la figure 2 en schématisant deux modes de réalisation du recycle de gaz acide obtenu dans le
20 régénérateur 21 vers le ballon 12 et un mode de réalisation du recycle de solution absorbante régénérée chaude obtenue dans le fond du régénérateur 21 vers le ballon 12.

Sur la figure 2b une fraction du gaz acide obtenu directement en sortie du régénérateur 21 par la ligne 32 ou bien obtenu en tête du ballon de reflux
25 24 par la ligne 33 est injectée dans le fond du ballon 12. Ce recyclage d'une fraction du gaz acide, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et préférentiellement entre 10 et 35 % vol du flux total, permet d'augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors de cette étape et permet d'enrichir en H_2S ledit gaz acide sortant du régénérateur 21. Cet

enrichissement en H_2S du gaz acide en sortie du régénérateur 21 s'explique par la quantité de CO_2 , éliminé en tête du ballon 12, qui est notablement améliorée, ce qui entraîne une concentration de l' H_2S résiduel dans le solvant obtenu en fond du ballon 12 et envoyé par la ligne 18 et la pompe 19 en tête du régénérateur 21 et donc une concentration de l' H_2S dans le gaz acide libéré en tête du régénérateur 21 évacué par le conduit 25.

Sur la figure 2b, une fraction de solution absorbante régénérée chaude obtenue en fond de régénérateur 21 par la ligne 28 est injectée via le conduit 34 en tête du ballon 12. Dans le ballon 12, la solution absorbante régénérée chaude est mise en contact avec le gaz libéré par la détente de la solution absorbante chargée en composés acides arrivant par le conduit 11 et éventuellement avec les gaz de "strippage" introduits dans 12 par le conduit 32 et/ou 33. Ce recyclage, d'une fraction de solution absorbante régénérée chaude, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et préférentiellement entre 5 et 35 % vol du flux total, permet de laver, sans ajouter d'équipement supplémentaire, la fraction gazeuse issue du ballon 12 et donc d'appauvrir cette fraction gazeuse en hydrogène sulfuré et d'enrichir d'autant la solution absorbante en hydrogène sulfuré. La solution absorbante ainsi enrichie en hydrogène sulfurée, permet de produire un gaz acide d'autant plus riche en H_2S en sortie du régénérateur 21.

En référence aux figures 2 et 2b, le solvant obtenu en fond du ballon 12 est envoyé par la ligne 18 et la pompe 19 en tête du régénérateur 21. Dans ce régénérateur le reste des composés acides absorbés par le solvant, notamment de l' H_2S , est vaporisé par effet couramment nommé "strippage" avec de la vapeur générée par le rebouilleur 27 en fond du régénérateur. Ces gaz sont récupérés par la ligne 22 en tête du régénérateur, refroidis dans l'échangeur 23 et l'eau ainsi que le solvant contenu dans le gaz de tête du régénérateur sont majoritairement condensés, séparés dans le ballon de reflux 24 et recyclés comme reflux en tête de régénérateur par la ligne 26. Les conditions de

température et de pression opératoires du régénérateur sont fonction du type de solvant mis en œuvre. Le régénérateur 21 opère sous une pression généralement comprise entre la pression atmosphérique et 10 bara, préférentiellement comprise entre 1,5 et 3 bara. La température en fond du
5 régénérateur est généralement comprise entre 100 et 200°C, préférentiellement comprise entre 110 et 150°C.

En fond du régénérateur 21 on obtient par la ligne 28 un flux de solvant régénéré chaud, qui après échange de chaleur avec le solvant riche en H_2S dans l'échangeur 9, est recyclé au moins en partie via la pompe 29 et la
10 ligne 30 en tête de l'absorbeur 2. Une autre partie du solvant régénéré est envoyé par la ligne 31 en tête de l'absorbeur 15. La répartition du solvant régénéré entre l'absorbeur 2 et l'absorbeur 15 peut être déterminé par la teneur maximale en H_2S souhaitée dans le gaz traité issu par la ligne 3.

Les gaz libérés par vaporisation partielle dans le ballon 12 sont
15 préférentiellement refroidis dans l'échangeur 13, avant d'être admis par la ligne 14 dans un absorbeur 15 pour être mis en contact avec une fraction du solvant régénéré que l'on injecte par la ligne 31 en tête de l'absorbeur 15. La fraction liquide obtenue après refroidissement dans 13 peut être introduite dans le ballon de reflux 24. Dans l'absorbeur 15, l'essentiel de l' H_2S contenu
20 dans le gaz issu du ballon 12 est réabsorbé par le solvant. On obtient, d'une part, en tête de cet absorbeur 15 par la ligne 16 un gaz qui peut être incinéré, et d'autre part, en fond de l'absorbeur 15, par la ligne 17 un solvant riche en H_2S que l'on peut mélanger avec le solvant obtenu en fond du ballon 12. Selon la composition de ce solvant il peut aussi être avantageux de le recycler après
25 pompage vers l'absorbeur 2.

Dans le troisième mode de réalisation de l'invention décrit en relation avec les figures 3 et 3b, le gaz à traiter est admis par la ligne 1 dans le bas d'un absorbeur 2. En tête de l'absorbeur 2, on récupère le gaz dont est extrait

l' H_2S absorbé par le solvant, injecté en tête d'absorbeur par les lignes 29 et/ou 33, ainsi que les fractions des composés co-absorbés, notamment les hydrocarbures et le CO_2 . Cette absorbeur opère en général à des températures proches ou légèrement supérieures à la température ambiante, typiquement
5 comprises entre 20 et 100°C, préférentiellement comprises entre 30 et 90°C, et à des pression typiquement comprise entre 10 et 200 bars, préférentiellement entre 20 et 100 bars.

Le solvant riche en H_2S obtenu en fond d'absorbeur par la ligne 4 est détendu par un moyen de détente 5, et admis dans un premier ballon de
10 détente 6. Cette première étape de détente est facultative pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, mais elle permet d'obtenir par la ligne 7 un gaz contenant la majeure partie des hydrocarbures aliphatiques co-absorbés par le solvant. Ce gaz peut éventuellement être lavé par une fraction du solvant régénéré et le gaz ainsi obtenu peut être utilisé comme gaz de fuel. Un
15 tel lavage, facultatif, n'est cependant pas représenté ici. Le ballon de détente 6 opère à une pression inférieure à celle de l'absorbeur 2 supérieure à celle du ballon de détente 12. Cette pression est généralement fixée par les conditions d'utilisation du gaz de fuel, typiquement de l'ordre de 5 à 15 bara. Ce ballon opère à une température sensiblement identique à celle du solvant obtenu en
20 fond de l'absorbeur 2.

Le solvant riche en H_2S obtenu après détente est envoyé par ligne 8 vers un moyen de préchauffage. On a représenté sur les figures 3 et 3b un échangeur de chaleur 9 avec le solvant régénéré obtenu en fond de la colonne de régénération 15, mais tout autre moyen adéquat de préchauffage peut être
25 utilisé du moment qu'il permet de porter la température du solvant riche en H_2S au niveau requis pour réaliser la vaporisation partielle des composés absorbés du solvant riche en H_2S .

Le solvant riche en H_2S préchauffé est admis par la ligne 11, après détente éventuelle par un moyen de détente 10, dans le ballon 12 où s'effectue

la séparation des gaz vaporisés et du solvant riche en H_2S . Ce ballon 12 est opéré dans des conditions de température et de pression telles qu'on obtienne une vaporisation d'une fraction minoritaire de l' H_2S absorbé par le solvant, généralement inférieure à 35 %, préférentiellement inférieure à 30 %, et d'une
5 fraction majoritaire des hydrocarbures aromatiques absorbés par le solvant, supérieure à 50 %, préférentiellement supérieure à 70 %. La pression du ballon 12 est inférieure à celle du ballon 6 et supérieure à celle de l'absorbeur 25, préférentiellement comprise entre 1,5 et 6 bara. La température du ballon 12 est comprise entre celle du solvant chargé en H_2S obtenu en fond de
10 l'absorbeur 2 et celle du solvant régénéré obtenu en fond du régénérateur 15.

Il est possible de recycler une fraction minoritaire du gaz acide obtenu en tête du ballon de reflux 18 ou d'utiliser tout autre flux gazeux qui serait disponible comme agent de "stripping", injecté dans le fond du ballon 12, de manière à augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors
15 de cette étape. Par ailleurs, alternativement ou en complément du recycle du gaz acide, il est également possible de recycler une fraction de solution absorbante régénérée chaude, obtenue en fond du régénérateur 15, en tête du ballon 12, de manière à laver les gaz vaporisés et ainsi concentrer l'hydrogène sulfuré dans la solution absorbante envoyée vers la colonne de régénération
20 15.

La figure 3b complète le procédé représenté par la figure 3 en schématisant deux modes de réalisation du recycle de gaz acide obtenu dans le régénérateur 15 vers le ballon 12 et un mode de réalisation du recycle de solution absorbante régénérée chaude obtenue dans le fond du régénérateur 15
25 vers le ballon 12.

Sur la figure 3b, une fraction du gaz acide obtenu en sortie du régénérateur 15 par la ligne 42 ou bien obtenu en tête du ballon de reflux 18 par la ligne 43 est injectée dans le fond du ballon 12. Ce recyclage d'une fraction du gaz acide, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et

préférentiellement entre 10 et 35 % vol du flux total, permet d'augmenter la quantité d'hydrocarbures aromatiques vaporisés lors de cette étape et permet d'enrichir en H_2S ledit gaz acide sortant du régénérateur 15 et donc d'améliorer le fonctionnement de l'unité 21 de conversion de l' H_2S en soufre, par le procédé Claus. Cet enrichissement en H_2S du gaz acide en sortie du régénérateur 15 s'explique par la quantité de CO_2 , éliminé par la ligne 40, qui est notablement améliorée, ce qui entraîne une concentration de l' H_2S résiduel dans le solvant obtenu en fond du ballon 12 et envoyé par la ligne 13 et la pompe 14 en tête du régénérateur 15 et donc une concentration de l' H_2S dans le gaz acide libéré en tête du régénérateur 15 par le conduit 20.

Sur la figure 3b, une fraction de solution absorbante régénérée chaude obtenue en fond de régénérateur 15 par la ligne 31 est injectée via le conduit 44 en tête du ballon 12. Dans le ballon 12, la solution absorbante régénérée chaude est mise en contact avec le gaz libéré par la détente de la solution absorbante chargée en composés acides arrivant par le conduit 11 et éventuellement avec les gaz de "strippage" introduits dans 12 par le conduit 42 et/ou 43. Ce recyclage, d'une fraction de solution absorbante régénérée chaude, comprise entre 0 et 50 % vol du flux total et préférentiellement entre 5 et 35 % vol du flux total, permet de laver, sans ajouter d'équipement supplémentaire, la fraction gazeuse issue du ballon 12 et donc d'appauvrir cette fraction gazeuse en hydrogène sulfuré et d'enrichir d'autant la solution absorbante en hydrogène sulfuré. La solution absorbante ainsi enrichie en hydrogène sulfuré, permet de produire un gaz acide d'autant plus riche en sortie du régénérateur 15.

En référence aux figures 3 et 3b, le solvant obtenu en fond du ballon 12 est envoyé par la ligne 13 et la pompe 14 en tête du régénérateur 15. Dans ce régénérateur les composés acides absorbés par le solvant, notamment l' H_2S , est vaporisé par effet nommé couramment "strippage" avec de la vapeur générée par le rebouilleur 32 en fond du régénérateur. Ces gaz sont récupérés par la

ligne 16 en tête du régénérateur, refroidis dans l'échangeur 17 et l'eau ainsi que le solvant contenu dans le gaz de tête du régénérateur sont majoritairement condensés, séparés dans le ballon de reflux 18 et recyclés comme reflux en tête de régénérateur par la ligne 19. Les conditions de
5 température et de pression opératoires du régénérateur sont fonction du type de solvant mis en œuvre. Le régénérateur 15 opère sous une pression généralement comprise entre la pression atmosphérique et 10 bara, préférentiellement comprise entre 1,5 et 3 bara. La température en fond du régénérateur est généralement comprise entre 100 et 200°C,
10 préférentiellement comprise entre 110 et 150°C.

En fond du régénérateur 15, on obtient par la ligne 31 un flux de solvant régénéré chaud, qui après échange de chaleur avec le solvant riche en H_2S dans l'échangeur 9, est recyclé au moins en partie via la ligne 33 et la pompe 36 en tête de l'absorbeur 2. Une autre partie du solvant régénéré peut
15 être envoyée par la ligne 34 et la pompe 35 en tête de l'absorbeur 25. La répartition du solvant régénéré entre l'absorbeur 2 et l'absorbeur 25 peut être déterminée en fonction de la teneur en H_2S maximale souhaitée dans le gaz issu de l'absorbeur 2 par la ligne 3.

Le gaz acide obtenu en tête du ballon de reflux 18 par le conduit 20 est
20 traité dans l'unité 21 de conversion de l' H_2S en soufre, par le procédé Claus. Cette unité produit du soufre élémentaire liquide par la ligne 22. Cette unité comporte une étape de traitement des gaz résiduaux obtenus en sortie de l'étape catalytique Claus, par réduction catalytique en H_2S des composés soufrés et refroidissement. Le gaz résiduaire, couramment nommé gaz de
25 queue du procédé Claus, ainsi obtenu par la ligne 23 est envoyé en fond de l'absorbeur 25, où l' H_2S présent dans ce gaz va être absorbé par une fraction du solvant régénéré refroidi, injecté via la ligne 34 et la pompe 35 en tête de l'absorbeur 25. Le fonctionnement de l'unité Claus 21 est améliorée car la teneur en composés aromatiques dans le gaz acide issu de la régénération a été

diminuée au moyen de la séparation effectuée dans le ballon 12. De plus, dans le cas où la détente dans le ballon 12 permet de vaporiser une quantité substantielle de CO_2 contenu dans le solvant, le gaz acide issu de la régénération par la ligne 20 est concentré en H_2S . Cette augmentation de la concentration en H_2S contribue à l'amélioration du fonctionnement de l'unité Claus 21.

Les gaz libérés par vaporisation partielle dans le ballon 12 sont récupérés par la ligne 40 et après détente éventuelle par des moyens 41, ils sont également admis en fond de l'absorbeur 25, où l' H_2S qu'ils contiennent va être réabsorbé. Ces gaz peuvent éventuellement, mais pas nécessairement être refroidis et condensés avant d'être envoyés vers l'absorbeur 25. Une telle option n'a pas été représentée ici.

Le gaz résiduaire issu de l'unité 21 de récupération du soufre contenant éventuellement une teneur en H_2S inférieure à celle du gaz venant du ballon 12, peut aussi être admis optionnellement dans l'absorbeur 25 à un niveau supérieur au niveau d'injection du gaz venant du ballon 12, via la ligne 24.

En fond de l'absorbeur 25 de gaz résiduaire, on obtient un solvant partiellement chargé en H_2S qui peut soit être renvoyé directement vers le régénérateur 15, après échange de chaleur avec une fraction du solvant régénéré obtenu en fond du régénérateur 15, soit, comme représenté par la figure 3, renvoyé vers l'absorbeur 2, via la pompe 28 de manière à profiter de la capacité résiduelle d'absorption de l' H_2S de ce solvant partiellement chargé. Ce solvant peut soit être renvoyé totalement ou partiellement en tête de l'absorbeur 2, en mélange avec le solvant régénéré, via la ligne 29, soit totalement ou partiellement à un niveau inférieur de l'absorbeur 2 via la ligne 30.

Les exemples numériques exposés ci-après illustrent le fonctionnement et les avantages du procédé selon l'invention. Le premier exemple est donné à titre comparatif et illustre un procédé selon l'art antérieur. Les exemples 2 et 3 illustrent le fonctionnement du procédé selon les modes de réalisation 3 et 1 de l'invention. Les exemples 4 et 5 permettent de comparer le fonctionnement des procédés décrits en référence aux figures 3 et 3b.

Exemple 1 (comparatif, selon l'art antérieur)

On traite dans une colonne d'absorption un gaz naturel dont la composition est donnée au tableau 1

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	3,5 %mol
dioxyde de carbone	4,5 %mol
azote	1 %mol
méthane	84,5 %mol
éthane	3 %mol
C3+ (propane+autres hydrocarbures plus lourds)	3,35 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	1500 ppmv

Tableau 1

Le gaz a une température de 40°C et pénètre dans une colonne d'absorption à une pression de 60 bar, à un débit de 472 kNm³/h.

Le solvant utilisé est la méthyldiéthanolamine diluée à 50% poids dans de l'eau. Le solvant arrive dans la colonne d'absorption à une température de 50°C et à un débit de 600m³/h.

Le gaz naturel, après traitement, sort à un débit de 441 kNm³/h de la colonne d'absorption avec la composition donnée au tableau 2.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	4 ppmv
dioxyde de carbone	1,65 %mol
azote	1,1 %mol
méthane	90 %mol
éthane	3,2 %mol
C3+ (propane+autres hydrocarbures plus lourds)	3,6 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	1460 ppmv

Tableau 2

La solution d'amine, enrichie en composés acides (hydrogène sulfuré et dioxyde de carbone), sort de la colonne d'absorption, subit une détente, qui permet d'éliminer une partie des composés acides et hydrocarbures absorbés, dans un ballon. La solution d'amine sort du ballon de flash, pour aller directement vers la colonne de régénération.

Le gaz acide issu de la colonne de régénération a la composition donnée par le tableau 3.

10

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	51,4 %mol
dioxyde de carbone	43,2 %mol
eau	5 %mol
méthane	0,2 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,02 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	1743 ppmv

Tableau 3

Ce gaz acide, qui va constituer la charge d'entrée du Claus, à un débit de 30,4 kNm³/h, comporte une teneur en aromatiques de 1743 ppmv et une teneur en H₂S basse de 51,4 %mol, et qui, même préchauffée à 220°C, tout
 5 comme l'air injecté, ne permet pas d'atteindre une température susceptible de réduire la teneur en aromatiques à la sortie du four à moins de 300 ppmv. La teneur élevée résiduelle en hydrocarbures aromatiques va entraîner une désactivation des catalyseurs du premier étage catalytique du Claus.

10 Exemple 2 (selon l'invention)

L'exemple 2 illustre le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 3.

Le même gaz naturel, de même composition que dans l'exemple 1 (voir tableau 1), est traité dans la colonne d'absorption 2 dans les mêmes conditions
 15 opératoires que dans l'exemple 1.

Après une première détente dans le ballon de flash 6, la solution d'amine sort du ballon de flash 6 par la ligne 8, traverse l'échangeur 9, pour subir une deuxième détente dans le ballon 12 à 2,7 bar et 104,3°C. La détente, qui permet d'éliminer une part du CO₂ et la majorité des hydrocarbures
 20 aromatiques, libère un gaz de flash, qui sort du ballon par la ligne 40. Ce gaz de flash a la composition décrite dans le tableau 4.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	23,1 %mol
dioxyde de carbone	38,2 %mol
eau	38,1 %mol
méthane	0,3 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,03 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	2612 ppmv

Tableau 4

Ce gaz de flash est ensuite envoyé à un débit de 19,0 kNm³/h vers la deuxième colonne d'absorption 25 par la ligne 40 et est traité avec les gaz issus de la section 21 (Claus) selon le fonctionnement du procédé décrit en référence
5 à la figure 3.

La solution d'amine sort du ballon 12 par la ligne 13 pour aller vers la colonne de régénération 15.

Après régénération, la solution d'amine, sort de la colonne de régénération 15 par la ligne 31 pour aller, après avoir traversé l'échangeur 9,
10 vers les colonnes d'absorption 2 et 25 par les lignes 33 et 34.

Le gaz acide issu de la colonne de régénération 15 a la composition donnée tableau 5.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	62,4 %mol
dioxyde de carbone	32,6 %mol
eau	5 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	188 ppmv

Tableau 5

15

Ce gaz acide est envoyé par la ligne 20 vers la section 21 (Claus) à un débit de 18,0 kNm³/h. Ce gaz acide, qui ne comporte plus que 188 ppmv d'hydrocarbures aromatiques, contre 1743 ppmv dans le gaz acide de l'exemple 1 selon l'art antérieur, et qui comporte 62,4 %mol d'hydrogène sulfuré, contre
20 seulement 51,4 %mol dans le gaz acide de l'exemple 1 selon l'art antérieur, va être préchauffée à 220°C tout comme l'air injectée. La température atteinte dans le four est supérieure à celle de l'exemple 1 et donc suffisante pour réduire la teneur résiduelle en hydrocarbures aromatiques à la sortie du four à

moins de 25 ppmv. Le catalyseur Claus du premier étage catalytique va donc avoir une activité et une durée de vie supérieure.

Exemple 3 (selon l'invention)

5 L'exemple 3 illustre le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 1.

Le même gaz naturel, de même composition que dans l'exemple 1, (voir tableau 1), est traité dans la colonne d'absorption 2 selon les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1.

10 Après une première détente dans le ballon de flash 6, la solution d'amine sort du ballon de flash 6 par la ligne 8, traverse l'échangeur 9, pour subir une deuxième détente dans le ballon 12. La détente, qui permet d'éliminer une part du dioxyde de carbone et la majorité des hydrocarbures aromatiques, libère un gaz de flash, qui sort du ballon par la ligne 13. Ce flash
15 est réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 et le gaz de flash a la même composition que dans l'exemple 2, donnée dans le tableau 4.

La solution d'amine sort du ballon 12 par la ligne 15 pour aller vers la colonne de régénération 18.

Après régénération, la solution d'amine, sort de la colonne de
20 régénération 18 par la ligne 27 pour aller, après avoir traversé l'échangeur 9, vers la colonne d'absorption 2 par la ligne 30.

Le gaz acide issu de la colonne de régénération 18 a la même composition que dans l'exemple 2, donnée par le tableau 5.

Le gaz de flash issu du ballon 12 est envoyé vers un condenseur 40 par
25 la ligne 13 afin d'abaisser la teneur en eau. La composition du gaz de flash obtenue après condensation est donnée dans le tableau 6.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	35,6 %mol
dioxyde de carbone	58,9 %mol
eau	4,6 %mol
méthane	0,5 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,04 %mol
aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	4028 ppmv

Tableau 6

Ce gaz de flash, pauvre en H_2S et riche en aromatiques, est envoyé à un débit de 12,3 kNm^3/h par la ligne 13, après condensation, vers la section 32, c'est-à-dire en première zone du four du Claus. Une fraction du gaz acide riche en H_2S , issu de la colonne de régénération 18, est envoyée par la ligne 25 vers la section 32, c'est-à-dire la première zone du four du Claus, la majorité de ce gaz acide est envoyée par la ligne 41 vers la section 33, c'est-à-dire la deuxième zone du four du Claus.

Le gaz de flash, mélangé à une fraction du gaz acide riche en H_2S , est préchauffé à 220°C ainsi que l'air également préchauffé à cette même température : ils sont envoyés dans la première zone du four à travers le brûleur, ce qui permet d'atteindre une température supérieure d'environ 250°C, comparativement à la température atteinte dans l'exemple 1 selon l'art antérieur, et donc suffisante pour réduire la teneur en aromatiques à la sortie du four à moins de 30 ppmv. Le catalyseur Claus du premier étage catalytique va donc avoir une activité et une durée de vie supérieure.

Le fait que le gaz acide obtenu dans les exemples 2 et 3 (voir tableau 5) est, d'une part, plus concentré en H_2S et, d'autre part, plus pauvre en CO_2 et en

hydrocarbures aromatiques, que le gaz acide obtenu dans l'exemple 1 (voir tableau 3) montre bien l'intérêt d'effectuer une détente dans les conditions selon l'invention du solvant dans le ballon 12 avant la régénération.

5 Exemple 4 (selon l'invention)

L'exemple 4 illustre le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 3.

Le même gaz naturel, de même composition que dans l'exemple 1 (voir tableau 1), est traité dans la colonne d'absorption 2 dans les mêmes conditions
10 opératoires que dans l'exemple 1.

Après une première détente dans le ballon de flash 6, la solution d'amine sort du ballon de flash 6 par la ligne 8, traverse l'échangeur 9, pour subir une deuxième détente dans le ballon 12 à 2,0 bar et 100,1°C. La détente, qui permet d'éliminer une part du CO₂ et la majorité des hydrocarbures
15 aromatiques, libère un gaz de flash, qui sort du ballon par la ligne 40. Ce gaz de flash a la composition décrite dans le tableau 7.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	22,2 %mol
dioxyde de carbone	33,0 %mol
eau	44,3 %mol
méthane	0,2 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,02 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	2103 ppmv

Tableau 7

Ce gaz de flash est ensuite envoyé à un débit de 24,2 kNm³/h vers la deuxième colonne d'absorption 25 par la ligne 40 et est traité avec les gaz issus de la section 21 (Claus) selon le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 3.

5 La solution d'amine sort du ballon 12 par la ligne 13 pour aller vers la colonne de régénération 15.

Après régénération, la solution d'amine, sort de la colonne de régénération 15 par la ligne 31 pour aller, après avoir traversé l'échangeur 9, vers les colonnes d'absorption 2 et 25 par les lignes 33 et 34.

10 Le gaz acide issu de la colonne de régénération 15 par le conduit 20 a la composition donnée tableau 8.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	63,3 %mol
dioxyde de carbone	31,7 %mol
eau	5 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	132 ppmv

Tableau 8

15 Ce gaz acide est envoyé par la ligne 20 vers la section 21 (Claus) à un débit de 16,2 kNm³/h. Ce gaz acide, qui ne comporte plus que 132 ppmv d'hydrocarbures aromatiques, contre 1743 ppmv dans le gaz acide de l'exemple 1 selon l'art antérieur, et qui comporte 63,3 %mol d'hydrogène sulfuré, contre seulement 51,4 %mol dans le gaz acide de l'exemple 1 selon l'art antérieur, va
20 être préchauffée à 220°C tout comme l'air injectée. La température atteinte dans le four est supérieure à celle de l'exemple 1 et donc suffisante pour réduire la teneur résiduelle en hydrocarbures aromatiques à la sortie du four à

moins de 25 ppmv. Le catalyseur Claus du premier étage catalytique va donc avoir une activité et une durée de vie supérieure.

Exemple 5 (selon l'invention)

5 L'exemple 5 illustre le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 3b, avec recyclage d'une fraction du gaz acide depuis la sortie du régénérateur 15 par la ligne 42 vers le ballon 12.

10 Le même gaz naturel, de même composition que dans l'exemple 1 (voir tableau 1), est traité dans la colonne d'absorption 2 dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1.

Après une première détente dans le ballon de flash 6, la solution d'amine sort du ballon de flash 6 par la ligne 8, traverse l'échangeur 9, pour subir une deuxième détente dans le ballon 12 à 2,0 bar et 100,1°C. La détente, 15 qui permet d'éliminer une part du CO₂ et la majorité des hydrocarbures aromatiques, libère un gaz de flash, qui sort du ballon par la ligne 40. Ce flash est favorisé par le recyclage de 20 % du flux de gaz acide sortant du régénérateur 15 par la ligne 42 à 2,35 bar et 114,1 °C et à un débit de 9,9 kNm³/h. Le gaz recyclé par la ligne 42 a la composition décrite dans le tableau 20 9. Le gaz de flash sortant du ballon 12 par la ligne 40 a la composition décrite dans le tableau 10.

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	22,1 %mol
dioxyde de carbone	8,1 %mol
eau	69,8 %mol
méthane	0,0 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,0 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	5 ppmv

Tableau 9

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	22,5 %mol
dioxyde de carbone	32,6 %mol
eau	44,5 %mol
méthane	0,2 %mol
éthane + autres hydrocarbures plus lourds	0,02 %mol
hydorcarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	1738 ppmv

Tableau 10

5 Ce gaz de flash est ensuite envoyé à un débit de 30,4 kNm³/h vers la deuxième colonne d'absorption 25 par la ligne 40 et est traité avec les gaz issus de la section 21 (Claus) selon le fonctionnement du procédé décrit en référence à la figure 3b.

La solution d'amine sort du ballon 12 par la ligne 13 pour aller vers la colonne de régénération 15.

10 Après régénération, la solution d'amine, sort de la colonne de régénération 15 par la ligne 31 pour aller, après avoir traversé l'échangeur 9, vers les colonnes d'absorption 2 et 25 par les lignes 33 et 34.

Le gaz acide issu de la colonne de régénération 15 par le conduit 20 a la composition donnée tableau 11.

15

Constituants	Concentration
hydrogène sulfuré	69,5 %mol
dioxyde de carbone	25,5 %mol
eau	5 %mol
hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylènes)	15 ppmv

Tableau 11

Ce gaz acide est envoyé par la ligne 20 vers la section 21 (Claus) à un débit de 12,6 kNm³/h. Ce gaz acide, qui ne comporte plus que 15 ppmv d'hydrocarbures aromatiques, contre 132 ppmv dans le gaz acide de l'exemple 5 4 selon l'invention, et qui comporte 69,5 %mol d'hydrogène sulfuré, contre 63,3 %mol dans le gaz acide de l'exemple 4 selon l'invention, va être préchauffée à 220°C tout comme l'air injectée. Du fait de l'enrichissement en H₂S, la température atteinte dans le four est supérieure à celle de l'exemple 4 et donc permet d'améliorer la réduction de la teneur résiduelle en 10 hydrocarbures aromatiques à la sortie du four . Le catalyseur Claus du premier étage catalytique va donc avoir une activité et une durée de vie supérieure. De plus, le débit de gaz à traiter, est réduit de 16,2 à 12,6 kNm³/h et donc entraîne une réduction de 22 % de la taille de l'unité Claus et de la quantité de catalyseur à mettre en oeuvre dans cette unité.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit :

1) Procédé d'extraction de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz comportant des hydrocarbures aromatiques, dans lequel on effectue les étapes suivantes:

a) on met en contact ledit gaz avec une solution absorbante de manière à obtenir un gaz appauvri en hydrogène sulfuré et une solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,

b) on chauffe et on détend la solution absorbante obtenue à l'étape a) chargée en hydrogène sulfuré à une pression et une température déterminées de manière à libérer une fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques et à obtenir une solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques, ladite pression et ladite température étant choisies de sorte que ladite fraction gazeuse comporte au moins 50% des hydrocarbures aromatiques contenu dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré et au plus 35 % d'hydrogène sulfuré contenu dans ladite solution absorbante chargée en hydrogène sulfuré,

c) on régénère thermiquement la solution absorbante obtenue à l'étape b) appauvrie en composés hydrocarbures aromatiques de manière à libérer un effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré et à obtenir une solution absorbante régénérée.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins une partie de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c) est recyclée à l'étape a) en tant que solution absorbante.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel au moins une partie de l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) est traitée par un procédé Claus.

- 4) Procédé selon la revendication 3, dans lequel la fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) est envoyée vers un brûleur dudit procédé Claus.
- 5) Procédé selon la revendication 3, dans lequel la fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b), ainsi que des gaz de queue dudit procédé Claus sont mis en contact avec une deuxième solution absorbante de manière à produire un flux pauvre en hydrogène sulfuré et une deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré.
- 6) Procédé selon la revendication 5, dans lequel au moins une partie de la deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré est recyclée à l'étape a) en tant que solution absorbante.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, dans lequel l'étape c) est réalisée dans une colonne de régénération, et dans lequel au moins une partie de la deuxième solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré est introduite dans ladite colonne de manière à être régénérée.
- 8) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on met en contact la fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) avec une portion de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c), de manière à obtenir une fraction gazeuse appauvrie en hydrogène sulfuré et une autre solution absorbante enrichie en hydrogène sulfuré.
- 9) Procédé selon la revendication 8, dans lequel la fraction gazeuse comportant des hydrocarbures aromatiques obtenue à l'étape b) est préalablement refroidie et condensée avant d'être mise en contact avec la portion de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c).

10) Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, dans lequel l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) est traité par un procédé d'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel, avant l'étape c), la solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques est mise en contact avec une fraction de l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) de manière à ce que ladite fraction entraîne une partie des hydrocarbures aromatiques contenus dans ladite solution.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'effluent gazeux riche en hydrogène sulfuré obtenu à l'étape c) est partiellement condensé par refroidissement de manière à produire une phase gazeuse et un condensat, et dans lequel, avant l'étape c), la solution absorbante appauvrie en hydrocarbures aromatiques est mise en contact avec une fraction de ladite phase gazeuse de manière à ce que ladite fraction entraîne une partie des hydrocarbures aromatiques et du dioxyde de carbone contenus dans ladite solution.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la fraction gazeuse libérée à l'étape b) est directement mise en contact avec une partie de la solution absorbante régénérée obtenue à l'étape c).

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la solution absorbante de l'étape a) comporte une amine en solution dans de l'eau.

15) Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'amine est choisie parmi le groupe constitué de la méthyldiéthanolamine, la diisopropanolamine et les amines stériquement encombrées et dans lequel, à l'étape b), ladite température est comprise entre 80 et 140°C, et ladite pression est comprise entre 1,5 et 6 bar.

16) Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'amine est choisie parmi le groupe constitué de la monoéthanolamine et la diéthanolamine, et dans lequel, à l'étape b), ladite température est comprise entre 80 et 140°C, et ladite pression est comprise entre 1,5 et 6 bar.

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la solution absorbante de l'étape a) est choisie parmi le groupe constitué du sulfolane, le méthanol, la N-formyl morpholine, l'acétyl morpholine, le carbonate de propylène, le diméthyl éther polyéthylène glycol et la N-méthyl pyrrolidone.

18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le gaz est un gaz naturel.

19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le gaz comporte au moins 50ppmv d'hydrocarbures aromatiques.

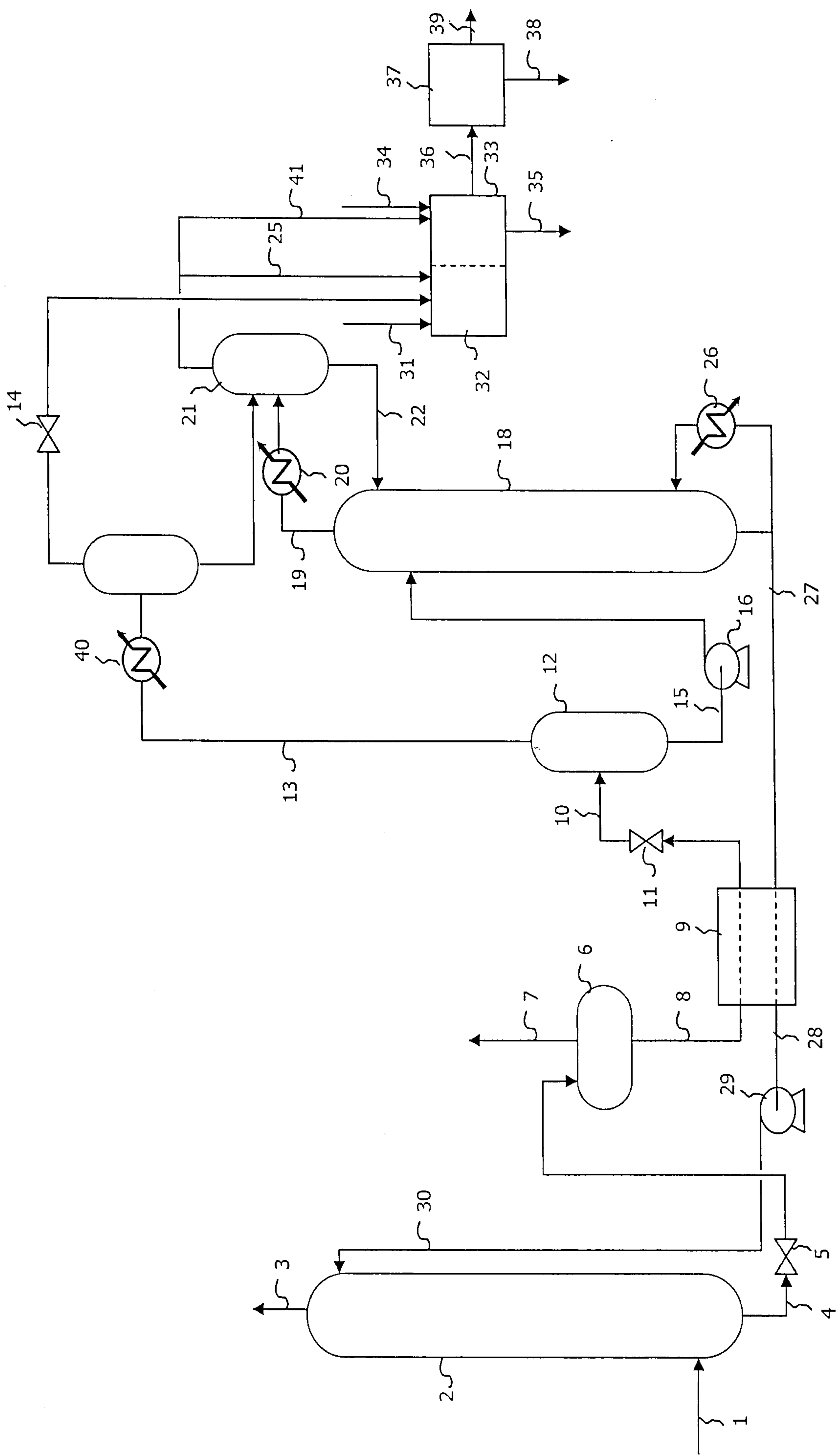


Figure 1

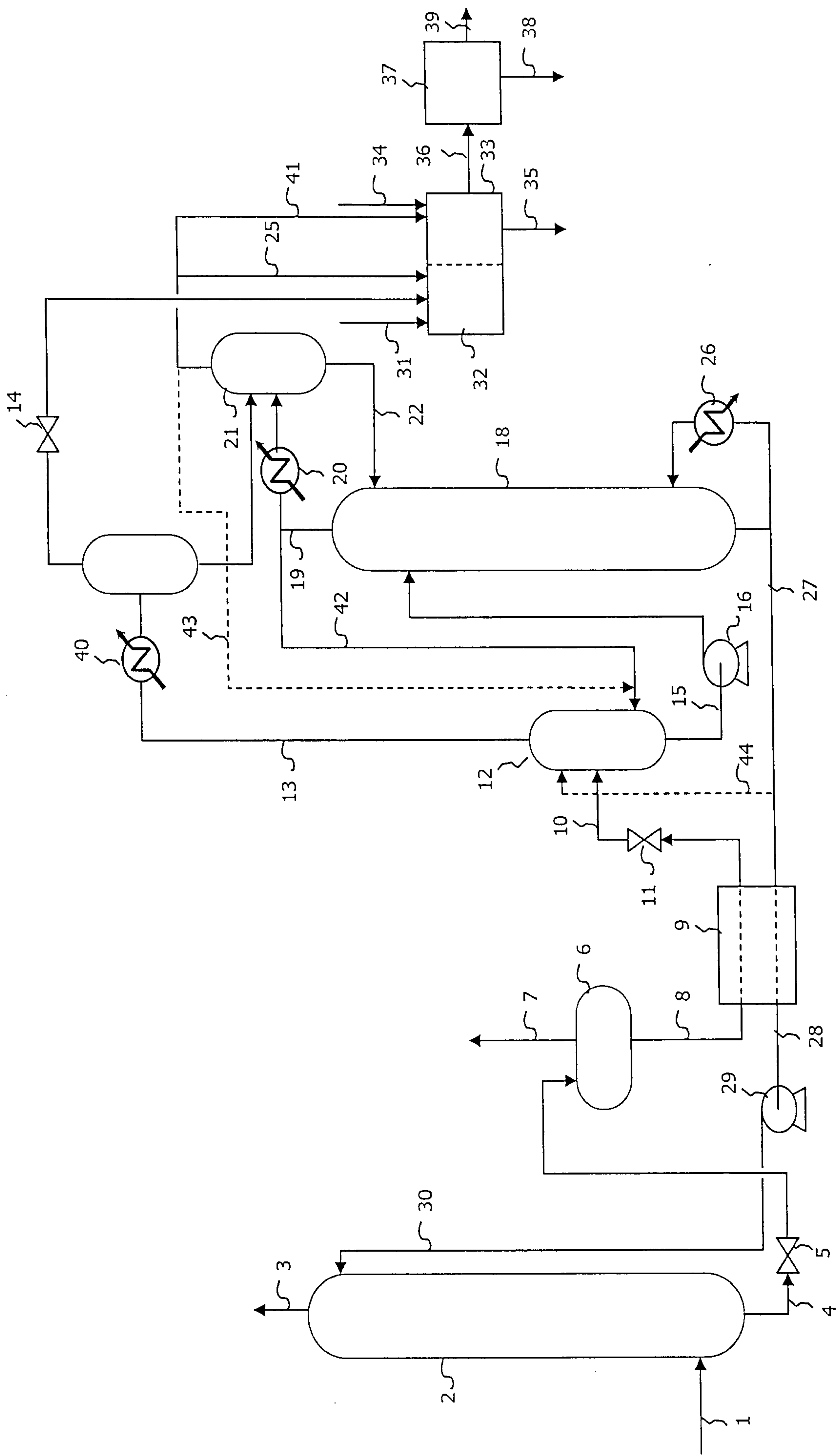


Figure 1b

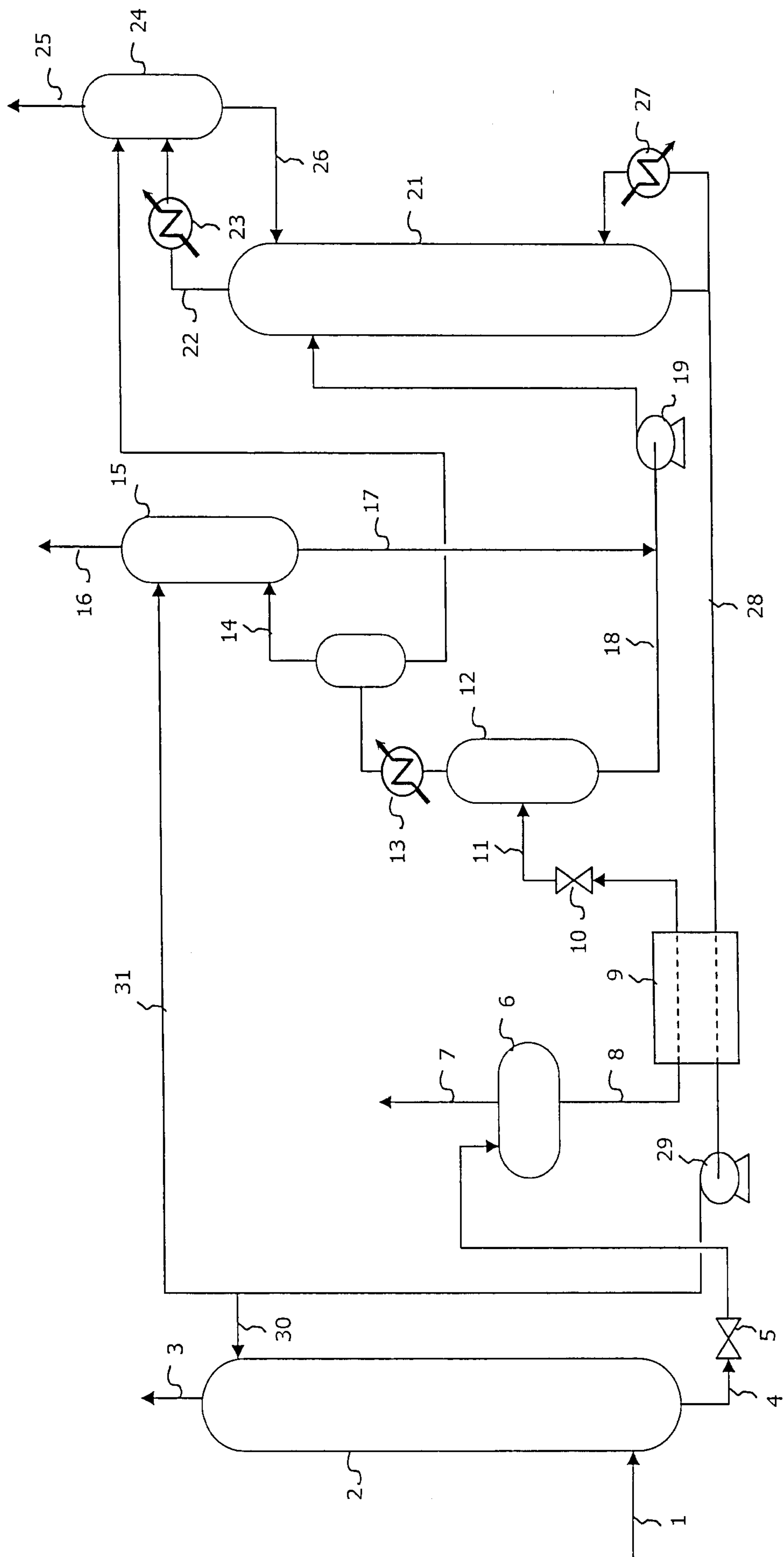


Figure 2

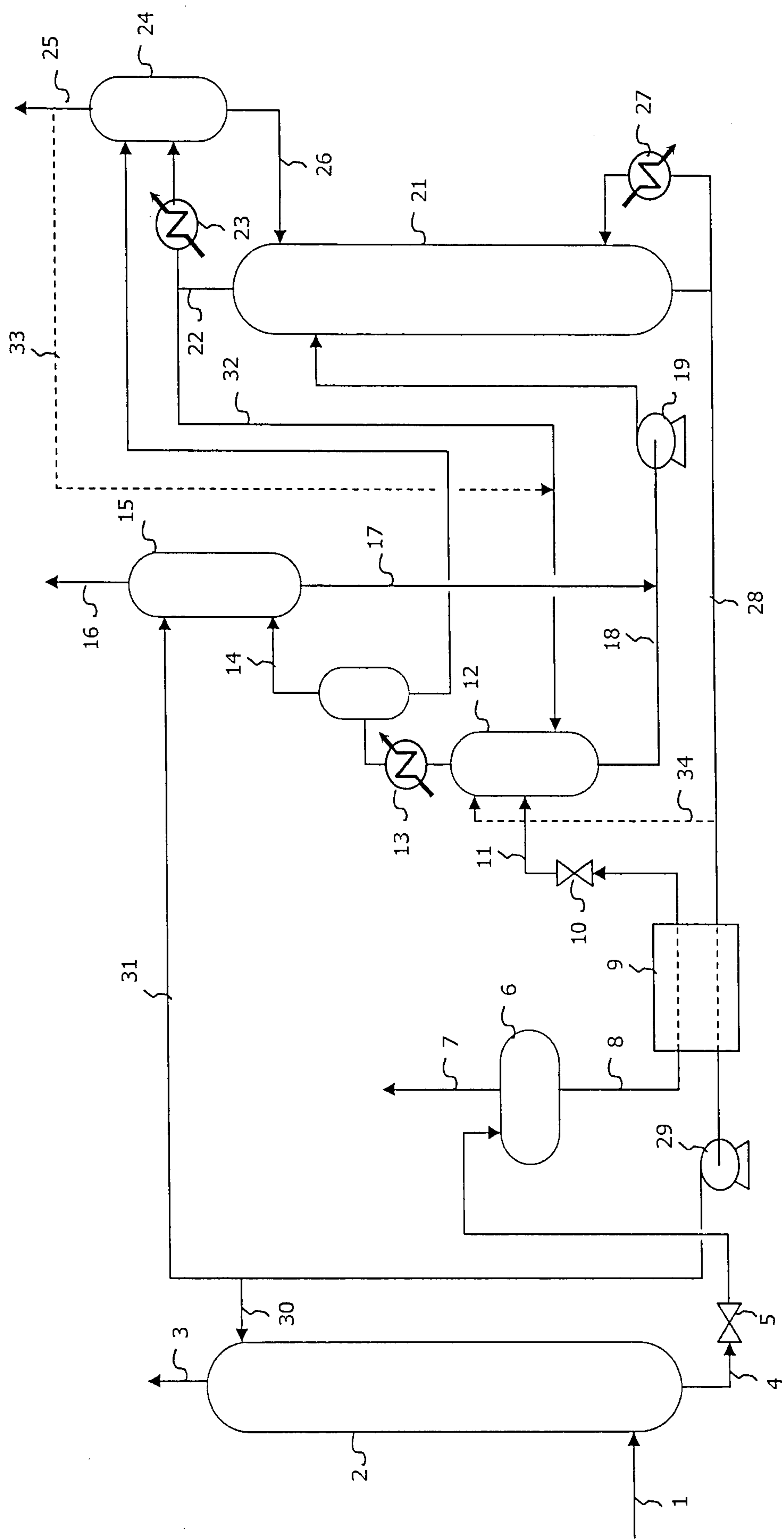


Figure 2b

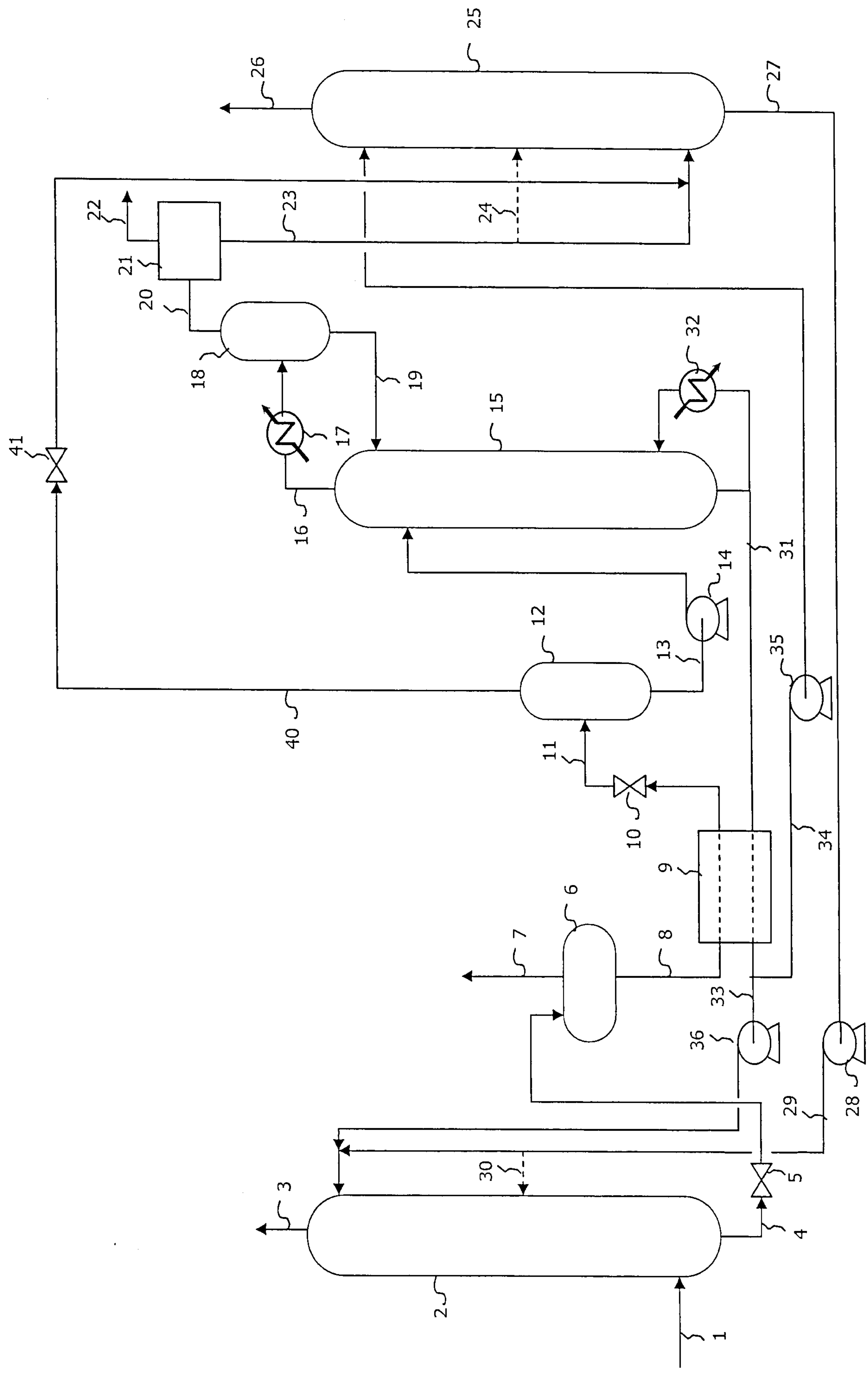


Figure 3

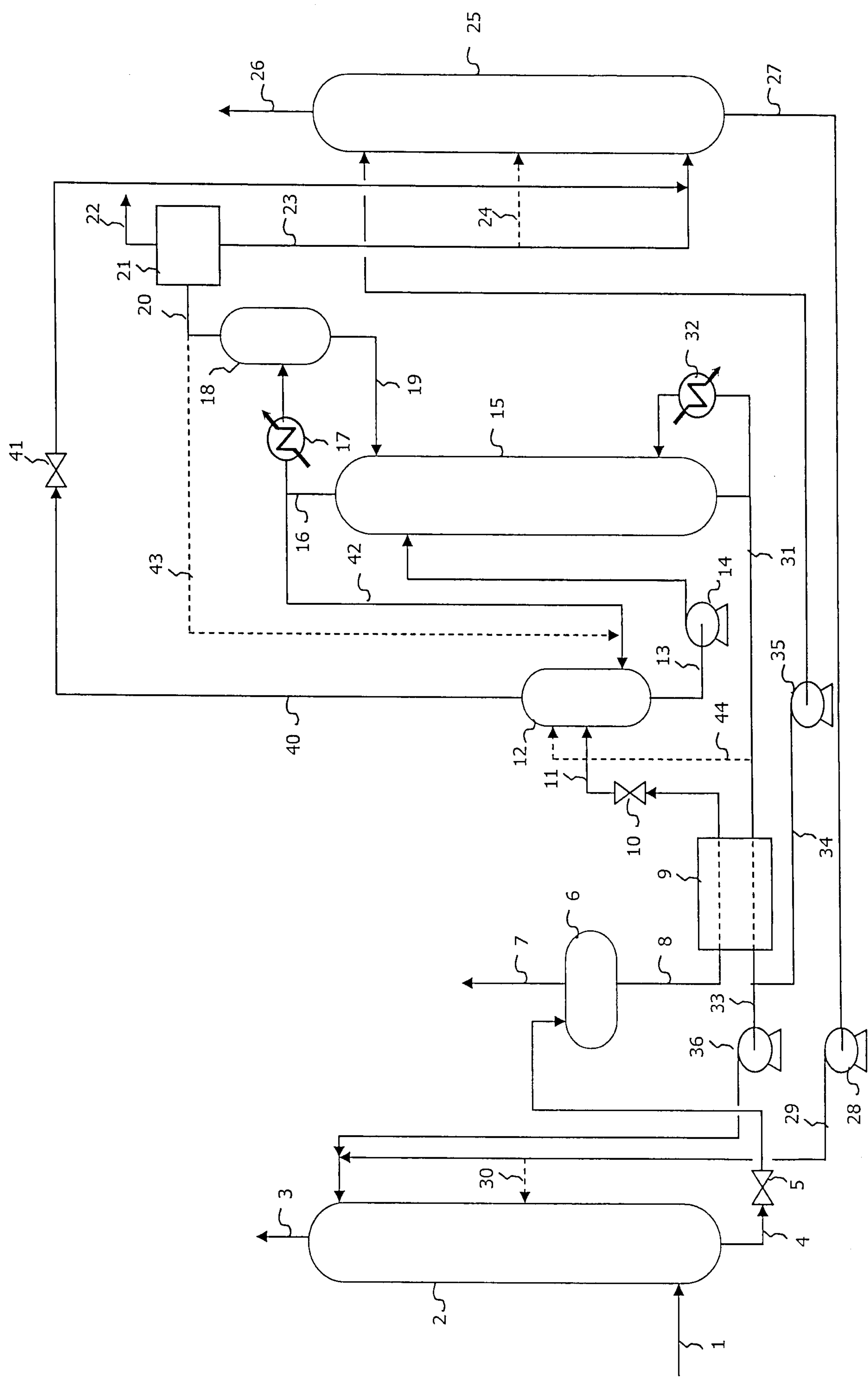


Figure 3b

