



- (51) **Classification internationale des brevets :**
B01D 53/14 (2006.01)
- (21) **Numéro de la demande internationale :**
PCT/FR2010/000621
- (22) **Date de dépôt international :**
15 septembre 2010 (15.09.2010)
- (25) **Langue de dépôt :** français
- (26) **Langue de publication :** français
- (30) **Données relatives à la priorité :**
0904496 21 septembre 2009 (21.09.2009) FR
- (71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) **Inventeur; et**
- (75) **Inventeur/Déposant** (*pour US seulement*) : **GAZARIAN, Jérémy** [FR/FR]; 21 Clos Des Lauriers, F-38550 Clonas Sur Varezé (FR).
- (74) **Mandataire :** **ELMALEH, Alfred**; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,

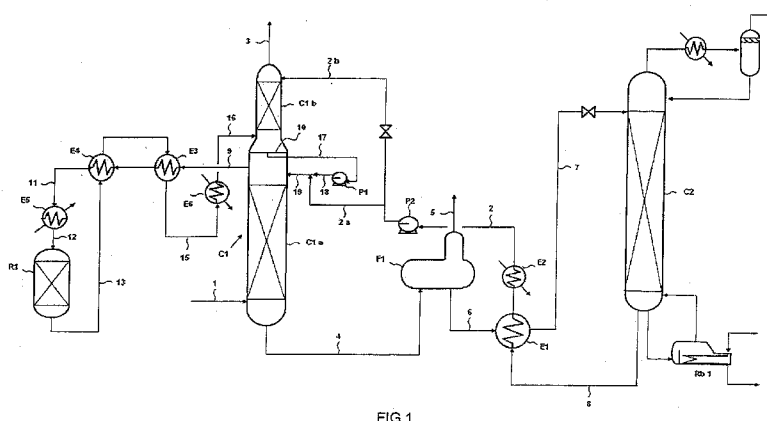
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

- (54) Title :** PROCESS FOR THE DEACIDIFICATION OF A GAS BY AN ABSORBENT SOLUTION WITH REMOVAL OF COS BY HYDROLYSIS
- (54) Titre :** PROCEDE DE DESACIDIFICATION D'UN GAZ PAR SOLUTION ABSORBANTE AVEC ELIMINATION DU COS PAR HYDROLYSE



- (S7) Abstract :** The process makes it possible to deacidify a gas comprising H_2S and COS . The gas undergoes a step of absorption in order to capture the CO_2 and the H_2S in the absorber C1a, then a step of conversion via hydrolysis of the COS to H_2S and of the COS in the reactor R1, then a second step of absorption in the absorber C1b in order to capture the H_2S and the CO_2 formed in R1: the absorbent solution is regenerated in the regenerator C2. The regenerated absorbent solution is separated into two streams: - the main stream 2a which supplies the absorber C1a and - the remaining stream 2b which supplies the absorber C1b.

- (57) Abrégé :** Le procédé permet de désacidifier un gaz comportant de l' H_2S et du COS. Le gaz subit une étape d'absorption pour capter le CO_2 et l' H_2S dans l'absorbeur C1a, puis une étape de conversion par hydrolyse du COS en H_2S et du COS dans le réacteur R1, puis une deuxième étape d'absorption dans l'absorbeur

[Suite sur la page suivante]



C1b pour capter l' H_2S et le CO_2 formés dans R1. La solution absorbante est régénérée dans le régénérateur C2. La solution absorbante régénérée est séparée en deux flux: le flux principal 2a qui alimente l'absorbeur C1a; et le flux restant 2b qui alimente l'absorbeur C1b.

PROCEDE DE DESACIDIFICATION D ' UN GAZ PAR SOLUTION ABSORBANTE AVEC ELIMINATION DU COS PAR HYDROLYSE

La présente invention concerne le domaine des procédés de
5 désacidification d'un gaz par une solution absorbante.

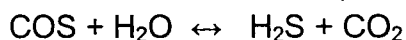
On utilise couramment des procédés d'absorption mettant en œuvre une solution aqueuse d'amine, pour retirer le dioxyde de carbone (CO₂) et l'hydrogène sulfuré (H₂S) d'un gaz. Le gaz est purifié par mise en contact avec la solution
10 absorbante, puis la solution absorbante est régénérée thermiquement.

L'oxysulfure de carbone (COS) peut être présent au sein d'un gaz naturel mais aussi au sein d'un gaz de synthèse. Les solvants chimiques conventionnelles ne permettent pas d'éliminer efficacement le COS. Et en tout cas, les solvants chimiques conventionnels ne permettent pas d'éliminer
15 sélectivement l'H₂S et le COS par rapport au CO₂.

Dans le cas du traitement de gaz naturel, une présence importante de COS dans le gaz de charge est souvent problématique et une spécification sévère en soufre totale dans le gaz traité est contraint par cette teneur en COS dans le gaz de charge.

20 Dans le cas d'un gaz de synthèse et suivant les applications avalées du gaz, le COS est souvent considéré comme un polluant et le gaz traité doit contenir de très faible teneur en COS jusqu'à moins de 1 ppm.

Le document WO 96/19281 propose de traiter un gaz naturel acide en effectuant une étape d'hydrolyse catalytique du COS entre deux étapes
25 d'absorption, le réacteur d'hydrolyse catalytique étant disposé à l'extérieur de la colonne d'absorption. La réaction d'hydrolyse en phase gaz est la suivante :



La réaction est donc favorisée pour des faibles pressions partielles en
30 H₂S et en CO₂. Le document WO 96/19281 propose donc de réduire la pression partielle en H₂S avant l'étape d'hydrolyse du COS en effectuant une étape d'absorption dans la section basse de la colonne d'absorption. Puis d'éliminer les

gaz acides en sortie de réacteur d'hydrolyse par absorption dans la section haute de la colonne d'absorption.

La présente invention propose de perfectionner le procédé décrit par le document WO 96/19281 en optimisant la distribution des flux de solution absorbante dans la section d'absorption.

De manière générale, la présente invention propose un procédé de désacidification d'un gaz comportant de l' H_2S et du COS, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

- a) on met en contact le gaz avec un premier flux de solution absorbante dans une première section d'absorption pour obtenir un effluent gazeux appauvri en H_2S et une solution absorbante chargée en H_2S , puis
- b) on introduit l'effluent gazeux appauvri en H_2S dans un réacteur qui effectue une réaction d'hydrolyse du COS en H_2S et CO_2 de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en COS, puis
- c) on met en contact l'effluent gazeux appauvri en COS avec un deuxième flux de solution absorbante dans une deuxième section d'absorption pour obtenir un gaz traité et une solution absorbante partiellement chargée en H_2S , et
- d) on régénère la solution absorbante chargée en H_2S de manière à obtenir un flux de solution absorbante régénérée.

Selon l'invention, à l'étape a) le premier flux de solution absorbante comporte une première portion dudit flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d), ainsi que la solution absorbante partiellement chargée en H_2S , et à l'étape c) le deuxième flux de solution absorbante comporte une deuxième portion dudit flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d).

Selon l'invention, la première portion peut comporter au moins 70% volumique du flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d) et la

deuxième portion peut comporter moins de 30% volumique du flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d).

La pression dans la première section d'absorption peut être supérieure d'au moins deux bars à la pression dans la deuxième section d'absorption, et
5 dans ce cas, on peut élever la pression par pompage de la solution absorbante partiellement chargée en H_2S avant de l'introduire dans la première section d'absorption.

Le réacteur peut comporter un catalyseur de la réaction d'hydrolyse du COS, par exemple un oxyde de titane ou un oxyde d'alumine.

10 Le flux de solution absorbante régénérée peut comporter au moins une amine en phase aqueuse.

A l'étape d) on peut effectuer au moins une distillation de la solution absorbante chargée en H_2S . A l'étape d), on peut en outre effectuer une détente de la solution absorbante chargée en H_2S .

15 Le gaz peut être choisi parmi un gaz naturel, un gaz de synthèse, une fumée de combustion.

La mise en œuvre d'un débit limité de solution absorbante à l'étape c) permet de réduire significativement le diamètre de la deuxième section
20 d'absorption tout en conservant les spécifications sur le COS. Cela implique une réduction importante du coût de l'absorbeur et une réduction du coût opératoire du procédé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris
25 et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant à la figure 1 qui schématise un exemple de réalisation du procédé selon l'invention.

En référence à la figure 1, le gaz à traiter arrive par le conduit 1 à une
30 pression qui peut être comprise entre 1 et 150 bars, et à une température qui peut être comprise entre 10°C et 70°C. Le gaz peut être un gaz naturel, un gaz de

synthèse par exemple produit par la gazéification du charbon, ou des fumées issues d'un processus de combustion. Le gaz comporte des composés acides à éliminer, notamment de l' H_2S et du COS et éventuellement du CO_2 . Dans le cas du gaz naturel, le gaz circulant dans le conduit 1 peut être à une pression
5 comprise entre 20 et 100 bars.

Le gaz à traiter arrivant par le conduit 1 est mis en contact dans la section d'absorption C1a avec une solution absorbante arrivant par le conduit 19. La section C1a est une enceinte fermée munie d'éléments de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple des plateaux, un garnissage en vrac ou un garnissage
10 ordonné.

La composition de la solution absorbante est choisie pour sa capacité à absorber les composés acides.

On peut mettre en œuvre une solution absorbante comportant un solvant chimique, par exemple une solution comportant, en général entre 10% et 80%, de
15 préférence entre 20% et 60%, en poids d'amines, de préférence des alcanolamines et comportant au moins 20% poids d'eau, la somme des composés étant égale à 100%. On peut utiliser les amines suivantes : la MEA (monoéthanolamine), DEA (diéthanolamine), MDEA (méthyldiéthanolamine), DIPA (diisopropylamine), DGA (diglycolamine), des diamines, de la pipérazine, de
20 l'hydroxyéthyl piperazine. On peut utiliser un type d'amine ou un mélange de plusieurs amines, par exemple un mélange d'une ou plusieurs amines tertiaires avec une ou plusieurs amines primaires ou secondaires.

Alternativement, on peut mettre en œuvre une solution absorbante comportant un solvant physique, par exemple du méthanol, de la N-formyl
25 morpholine, des éther de glycols, du sulfolane, du thiodiéthanol. Le solvant physique peut être mélangé avec un solvant chimique mentionné ci-dessus et/ou avec de l'eau.

Dans le cas où l'on souhaite absorber sélectivement l' H_2S par rapport au CO_2 , on peut mettre en œuvre une solution absorbante comportant un solvant qui
30 présente des propriétés thermodynamiques et cinétiques qui confèrent un caractère sélectif à la solution absorbante. On peut utiliser une amine dont les

caractéristiques intrinsèques sont une vitesse de réaction avec l'H₂S au moins deux fois, voir trois fois, supérieure à sa vitesse de réaction avec le CO₂. Par exemple, la solution absorbante comporte une amine tertiaire par exemple la MDEA, ou une amine comportant une fonction amine stériquement encombrée, par exemple la DIPA. La solution absorbante sélective peut comporter, entre 10% et 80%, de préférence entre 20% et 60%, en poids d'amines, et comportant au moins 20% poids d'eau, la somme des composés étant égale à 100%. On peut également utiliser un solvant physique sélectif en solution aqueuse, comme par exemple le diméthyl éther polyéthylène glycol ou la N-méthyl pyrrolidone.

10 Dans le cas du traitement d'un gaz naturel, la section C1a peut fonctionner à une température comprise entre 20°C et 100°C et à une pression comprise entre 20 bars et 100 bars. Dans la section C1a, la solution arrivant par le conduit 19 absorbe les composés acides contenus dans le gaz, notamment l'H₂S et du CO₂. Cependant, compte tenu de la faible affinité des amines pour le COS, le COS reste majoritairement présent dans le gaz. Le gaz appauvri en H₂S est évacué de la section C1a par le conduit 9. Le gaz évacué par le conduit 9 est saturé en eau du fait que la solution absorbante comporte de l'eau. La solution absorbante chargée en composés acides est évacuée en fond de C1a par le conduit 4 vers une ou plusieurs étapes de régénération.

20 Le gaz circulant dans le conduit 9 est chauffé dans les échangeurs de chaleurs E3 et E4. Les échangeurs E3 et E4 permettent de récupérer la chaleur contenus dans le gaz chaud issu du réacteur R1 afin d'optimiser thermiquement au mieux le procédé selon l'invention. Le gaz chauffé issu de E4 par le conduit 11 peut être envoyé dans certains cas dans un échangeur de chaleur supplémentaire E5 permettant d'atteindre les niveaux de température requis pour l'étape d'hydrolyse réalisée dans R1.

25 Le gaz chaud issu de E5 par le conduit 12 est introduit dans le réacteur catalytique R1. Par exemple, R1 est un réacteur à lit fixe dont le catalyseur peut être un oxyde de titane, un oxyde d'alumine ou un oxyde de zirconium. Le catalyseur est sous forme solide, par exemple sous forme d'extrudés. De 30 préférence, on met en œuvre le catalyseur CRS31 commercialisé par la société

Axens. Sous l'effet du catalyseur, le COS contenu dans le gaz saturé en eau est converti en H₂S et en CO₂ selon la réaction d'hydrolyse suivante : $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$. En général, le réacteur R1 peut fonctionner à une pression comprise entre 20 et 100 bars et à une température au moins supérieure à 100 °C.

5 Le gaz évacué du réacteur R1 par le conduit 13 est significativement appauvri en COS, et contient du CO₂ et de l'H₂S produits par l'hydrolyse du COS. Le gaz est refroidi dans les échangeurs E4 puis E3 par échange de chaleur avec le gaz provenant de C1a par le conduit 9. Le gaz issu de E4 par le conduit 15 peut être refroidi dans un échangeur de chaleur supplémentaire E6 pour atteindre le
10 niveau thermique requis dans la section d'absorption.

Le gaz refroidi issu de E6 par le conduit 16 est introduit dans la section d'absorption C1b pour être mis en contact avec la solution absorbante arrivant par le conduit 2b. La section C1a est une enceinte fermée munie d'éléments de mise en contact entre gaz et liquide, par exemple des plateaux, un garnissage en vrac
15 ou un garnissage ordonné. Dans la section C1b, la solution 2b absorbe les composés acides contenu dans le gaz, notamment l'H₂S et le CO₂ produits par l'hydrolyse du COS dans le réacteur R1. Le gaz traité est évacué de la section C1b par le conduit 3. La solution absorbante chargée en composés acides est évacuée en fond de C1b par le conduit 17, puis introduit en tête de la section
20 d'absorption C1a via la pompe P1 et les conduits 18 et 19.

Les sections C1a et C1b sont distinctes l'une de l'autre. C1a et C1b peuvent être agencée dans deux colonnes différentes. Alternativement, les section C1a et C1b peuvent être disposées dans une même colonne C1 comme représenté par la figure 1. Un plateau étanche
25 section C1b.

La solution absorbante évacuée en fond de la section C1a par le conduit 4 est soumise à une ou plusieurs étapes de régénération. Selon la figure 1, la solution absorbante est détendue puis introduite dans un ballon flash F1 à une pression par exemple comprise entre 5 et 15 bars. La fraction vapeur libérée par
30 la détente est évacuée en tête du ballon F1 par le conduit 5. Le liquide évacué en fond de F1 est chauffé dans l'échangeur E1 par échange de chaleur avec la

solution absorbante régénérée arrivant par le conduit 8. La solution absorbante chaude issue de E1 par le conduit 7 est introduite dans la colonne de régénération thermique C2 équipée d'internes de séparation gaz/liquide, par exemple des plateaux, des garnissages en vrac ou des garnissages structurés.

- 5 Une portion de la solution absorbante est prélevée en fond de C2, chauffée par le rebouilleur Rb1 par exemple à une température comprise entre 80°C et 150°C, puis réintroduite en fond de C2. Les composés acides, notamment l'H₂S et le CO₂, sont libérés sous forme gazeuse en tête de C2. La solution absorbante régénérée est évacuée en fond de C2 par le conduit 8 et refroidie dans les
- 10 échangeurs de chaleur E1 puis E2 pour atteindre une température de préférence comprise entre 25°C et 50°C.

- Selon l'invention, en sortie de l'échangeur E2, le flux circulant dans le conduit 2 est pompé par P2 puis divisé en deux portions : une portion principale circulant dans 2a et la portion restant circulant dans 2b. La portion principale
- 15 circulant dans le conduit 2a comporte au moins 70%, de préférence au moins 80%, voire au moins 90%, du débit volumique du flux circulant dans le conduit 2. Cette portion principale est mélangée avec le flux de solution absorbante arrivant du fond de la section C1b par le conduit 18. Le mélange obtenu est injecté par le conduit 19 en tête de la section C1a, par exemple à un niveau situé dans la moitié
- 20 supérieure de la section C1a. La portion restante de solution absorbante régénérée 2 est introduite en tête de la section C1b par le conduit 2b. La portion circulant dans le conduit 2b comporte moins de 30%, de préférence moins de 20%, voire moins de 10%, du débit volumique du flux circulant dans le conduit 2.

- La portion principale de solution absorbante régénérée 2a (composée par
- 25 exemple de 80% à 90% du débit total de la solution 8) permet de capter une grande partie des composés acides dans C1a et donc de diminuer la pression partielle en composés acides dans le gaz, favorisant l'hydrolyse du COS dans R1. Un flux restreint (composé par exemple de 10% à 20% du débit restant de la solution 8) est envoyé en tête de la section d'absorption C1b. Ce flux restreint est
- 30 suffisant pour absorber la faible quantité de composés acides formés lors de l'hydrolyse du COS dans R1. De plus, le fait d'envoyer un débit de solution

absorbante dans C1b qui est inférieur au débit de solution absorbante introduit dans C1a permet de réduire la dimension de la section C1b par rapport aux dimensions de la section C1a. Par exemple on peut réduire le diamètre de la section C1b. Le procédé selon l'invention permet de mettre en œuvre une section

5 C1b dont le diamètre peut être au moins 30%, de préférence au moins 50%, inférieur au diamètre de la section C1a. Par ailleurs, la section C1b fonctionnant à une pression légèrement inférieure à celle de la pression dans la section C1a (environ 2 à 5 bars inférieurs), il est nécessaire de comprimer par P1 la solution absorbante 17 obtenue en fond de la section C1b jusqu'à la pression de

10 fonctionnement de la section C1a avant de pouvoir la recycler dans C1a. Le fait que le débit de solution absorbante circulant dans C1a est restreint permet de réduire le coût de l'opération de compression dans P1. En outre, on envoie un débit de solution absorbante relativement faible dans la section C1b afin d'absorber suffisamment d'H₂S et de en limitant l'absorption de CO₂.

15

L'exemple de fonctionnement du procédé, selon la figure 1, présenté ci-après met en évidence les avantages du procédé selon l'invention.

Le procédé selon la figure 1 est mis en œuvre pour l'élimination du COS

20 contenu dans un gaz naturel pour atteindre une spécification sur le gaz traité de 1 ppmv de COS. Le procédé représenté par la figure 1 est capable de réduire la teneur en soufre total contenu dans un flux gazeux d'alimentation 1. Le tableau 1 regroupe les compositions et les conditions opératoires des flux entrée-sortie du réacteur d'hydrolyse du COS obtenue à partir d'une modélisation numérique

25 spécifique à ce réacteur.

Numéro du Flux	12	13
Description	Entrée R1	Sortie R1
Temp. (°C)	140	140.05
Pression (Bar)	75.5	74.0
Flux molaire (kmol/h)	2717.7	2717.7
Flux massique	58783.8	58783.8

(kg/h)		
Comp. (%mol)		
CO ₂	2.027	2.0353
H ₂ S	0.0002	0.0083
COS	0.0081	0.0001
H ₂ O	0.1738	0.1658
N ₂	0.268	0.268
C1	89.188	89.188
C2	4.892	4.892
C3+	3.443	3.443

Tableau 1

Le tableau 1 montre que le gaz en sortie du réacteur permet d'atteindre la
5 spécification sur le COS tout en limitant la perte de charge.

Le tableau 2 regroupe l'ensemble des compositions des flux et des
conditions opératoires obtenues par un logiciel de simulation numérique de
procédé spécifique aux colonnes d'absorption gaz liquide. Cet exemple montre
10 que l'on peut conserver une certaine sélectivité sur le gaz traité tout en éliminant
le COS présent dans le gaz naturel. De plus, cet exemple montre qu'un faible
débit de solution absorbante 2b dans C1b est suffisant pour atteindre une
spécification sévère sur la teneur en soufre (c'est à dire moins de 4ppm de
soufre), tout en limitant l'absorption du CO₂.

Numéro du Flux Description	1 Gaz brut	2a Amines vers C1a	2b Amines vers C1b	3 Gaz traité
Temp. (°C)	37.6	47.6	47	48.3
Pression (Bar)	76.2	75.9	73.8	73.8
Flux volumique (Sm ³ /h)	75 000	320	45	63603
Flux massique (kg/h)	68896.4	334566	47048	50295.3
Comp. (%mol)				
CO ₂	9.6	0.0128	0.0128	1.6
H ₂ S	6.0	0.01	0.01	0.0003
COS	0.0075	-	-	0.0001
H ₂ O	0.12	88.7	88.7	0.1965
MDEA		11.3	11.3	
N ₂	0.23			0.2692
C ₁	76.83			89.5463
C ₂	4.235			4.9071
C ₃ +	2.977			3.48

Tableau 2

- Le tableau 3 montre également l'intérêt du procédé selon l'invention dans
- 5 le cas de la problématique de l'absorption sélective de l'H₂S par rapport au CO₂ dans le gaz naturel.

	Procédé simulé selon document WO 96/19281	Procédé selon l'invention
Numéro du flux	3 (gaz traité)	3 (gaz traité)
Comp. (%)		
CO ₂	1,2	1,6
H ₂ S	2	4
COS (ppm)	1	1

Tableau 3

- 10 Tandis que le procédé selon le document WO 96/19281 contient 1,2% de CO₂ dans le gaz traité, le procédé selon l'invention permet de conserver 1,6% de CO₂ ce qui se rapproche de la teneur de 2% de CO₂ visé dans un gaz naturel destiné à être transporté par circulation dans un gazoduc.

Les considérations économiques présentées ci-après dans le tableau 4 ont été déterminées en considérant les coûts des principaux équipements (colonne d'absorption, colonne de régénération, échangeurs de chaleurs, pompe, réacteur).

- 5 Le tableau 4 indique les dimensions de la colonne d'absorption dimensionnée suivant le schéma de la figure 2 proposé dans le document WO 96/19281 et la colonne C1 suivant l'invention.

Critères	Colonne 24-26 selon fig2 du WO 96/19281	Colonne C1 selon l'invention
Hauteur (m)	28	28
Diamètre (m) section haute	2400	2350
Diamètre (m) section basse	2400	1400
coût (M€)	2,47	1,9
gain sur le coût (%)		23

Tableau 4

- 10 Le procédé selon l'invention permet de réduire de 23% le coût de la colonne C1.

Le procédé selon l'invention permet également de réduire la consommation énergétique de la pompe P1 comme indiqué dans le tableau 5.

Critères	Colonne selon document WO 96/19281	Colonne C1 selon l'invention
Coût k€	41	11
Gain (%)		73
Consommation (kW)	32	4
Gain (%)		87.5

Tableau 5

15

Conclusions

- Le procédé selon l'invention permet d'atteindre des spécifications sévères sur la teneur en COS dans le gaz traité de réduire les dimensions de la colonne d'absorption qui représente l'investissement le plus important dans le cas d'un désacidification d'un gaz naturel. Les gains obtenus sur les coûts sont significatifs.
- 20 Le procédé permet aussi d'améliorer la sélectivité sur la teneur en H₂S par rapport au CO₂ dans le gaz traité, dans le cas où on met en œuvre une solution

absorbante comportant une amine sélective qui absorbe sélectivement l'H₂S par rapport au CO₂. Cet avantage du procédé selon l'invention, c'est-à-dire pouvoir éliminer sélectivement l'H₂S et le COS par rapport au CO₂, ne peut pas être atteint par des procédés conventionnels permettant d'éliminer le COS, les procédés conventionnels mettant en œuvre un solvant physique ou un solvant chimique non sélectif.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de désacidification d'un gaz comportant de l' H_2S et du COS,
5 dans lequel on effectue les étapes suivantes :
- a) on met en contact le gaz avec un premier flux de solution absorbante dans une première section d'absorption (C1a) pour obtenir un effluent gazeux appauvri en H_2S et une solution absorbante chargée en H_2S , puis
 - 10 b) on introduit l'effluent gazeux appauvri en H_2S dans un réacteur (R1) comportant un catalyseur solide qui effectue une réaction d'hydrolyse du COS en H_2S et CO_2 de manière à obtenir un effluent gazeux appauvri en COS, puis
 - c) on met en contact l'effluent gazeux appauvri en COS avec un deuxième flux de solution absorbante dans une deuxième section d'absorption (C1b)
15 pour obtenir un gaz traité et une solution absorbante partiellement chargée en H_2S , et
 - d) on régénère la solution absorbante chargée en H_2S de manière à obtenir un flux de solution absorbante régénérée,
- procédé dans lequel,
- 20 à l'étape a) le premier flux de solution absorbante (19) comporte une première portion (2a) dudit flux de solution absorbante régénérée (2) obtenue à l'étape d), ainsi que la solution absorbante (18) partiellement chargée en H_2S ,
à l'étape c) le deuxième flux de solution absorbante (2b) comporte une deuxième portion dudit flux de solution absorbante régénérée (2) obtenue à l'étape d).
- 25
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première portion comporte au moins 70% volumique du flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d) et la deuxième portion comporte moins de 30% volumique du flux de solution absorbante régénérée obtenue à l'étape d).

3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la pression dans la première section d'absorption (C1a) est supérieure d'au moins deux bars à la pression dans la deuxième section d'absorption (C1b), et dans lequel on élève la pression par pompage de la solution absorbante partiellement chargée en H₂S avant de l'introduire dans la première section d'absorption.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le réacteur (R1) comporte un catalyseur de la réaction d'hydrolyse du COS.

5) Procédé selon la revendication 4, dans lequel le catalyseur est choisi parmi un oxyde de titane et un oxyde d'alumine.

6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le flux de solution absorbante régénérée comporte au moins une amine en phase aqueuse.

7) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape d) on effectue au moins une distillation de la solution absorbante chargée en H₂S.

8) Procédé selon la revendication 7, dans lequel à l'étape d) on effectue en outre une détente de la solution absorbante chargée en H₂S.

9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution absorbante comporte un solvant qui permet une élimination sélective de l'H₂S par rapport au CO₂.

10) Procédé selon la revendication 9, dans lequel la solution absorbante comporte une amine tertiaire dont la vitesse de réaction avec l'H₂S au moins deux fois supérieure à sa vitesse de réaction avec le CO₂.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le gaz est choisi parmi un gaz naturel, un gaz de synthèse, une fumée de combustion.

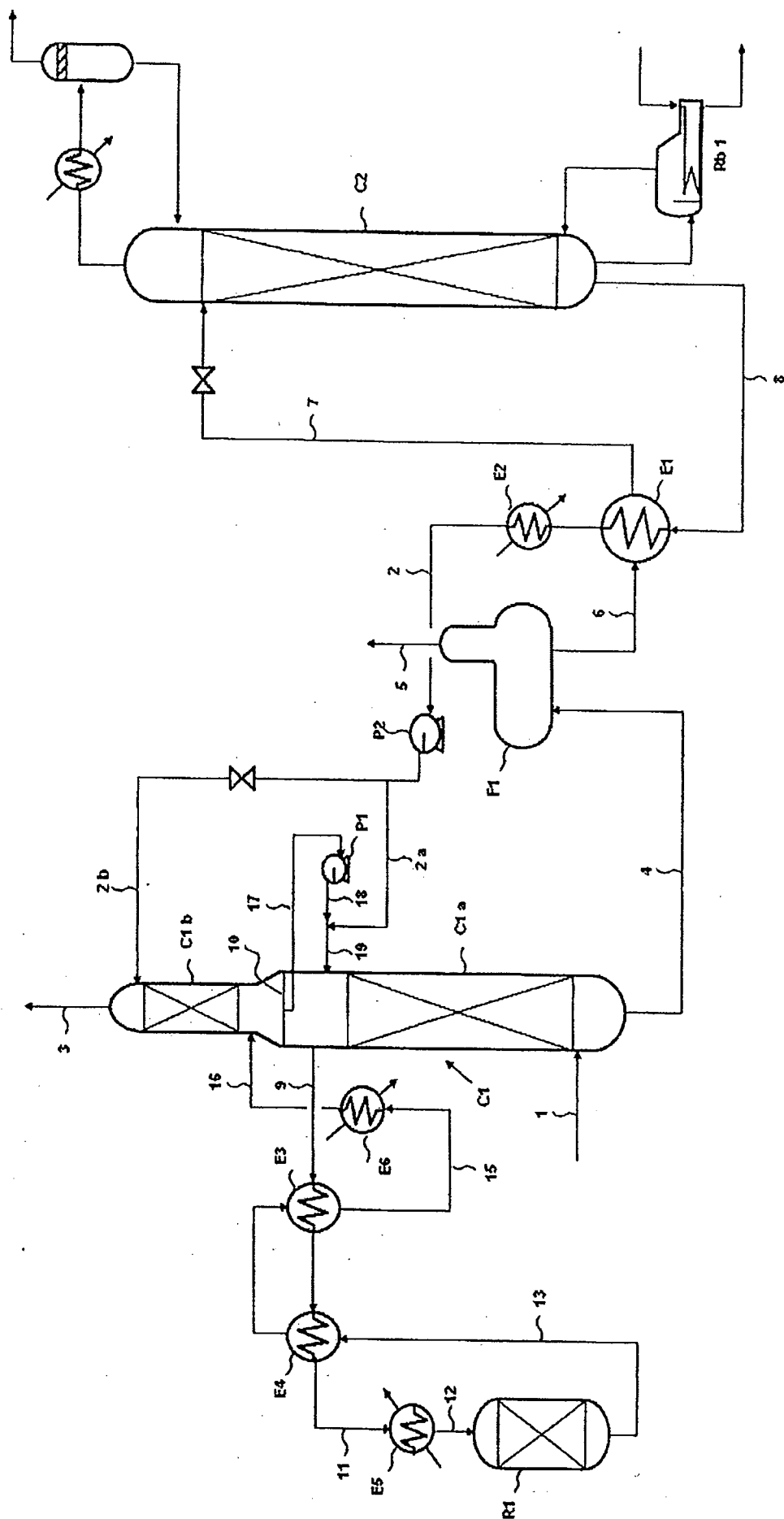


FIG 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/000621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/103467 A1 (FLUOR TECH CORP [US]; MAK JOHN [US]; NIELSEN RICHARD [US]) 28 August 2008 (2008-08-28) * abstract; figures 2,3 page 8, line 15 - page 10, line 6 page 11, lines 1-24	1-11
Y	US 3 961 015 A (DAILEY LAWRENCE W) 1 June 1976 (1976-06-01) * abstract; figure 1 column 1, line 54 - column 5, line 13 ----- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 January 2011

Date of mailing of the international search report

20/01/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Howe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000621

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/148077 A1 (SHELL OIL CO [US]; SHELL INT RESEARCH [NL]; RIPPERGER GARY LEE [US]) 4 December 2008 (2008-12-04) * abstract page 2, line 32 - page 4, line 22 page 13, lines 2-29 page 14, lines 18-28 -----	1-11
A	US 3 965 244 A (SYKES JR JAMES A) 22 June 1976 (1976-06-22) * abstract; figure 1 column 3, line 6 - column 4, line 3 column 8, line 51 - column 9, line 47 -----	1-9
A	GB 2 118 455 A (SHELL INT RESEARCH) 2 November 1983 (1983-11-02) * abstract; figure 1 page 2, lines 22-56, 99-108 -----	1-9
A	DE 196 53 652 A1 (LINDE AG [DE]) 25 June 1998 (1998-06-25) * abstract; figure 3 column 4, lines 21-41 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/000621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008103467	A1	28-08-2008	CA 2676782 A1 CN 101674875 A EA 200970784 A1 EP 2117682 A1 JP 2010519387 T US 2010111784 A1	28-08-2008 17-03-2010 26-02-2010 18-11-2009 03-06-2010 06-05-2010
US 3961015	A	01-06-1976	FR 2062138 A5 SU 728692 A3	25-06-1971 15-04-1980
WO 2008148077	A1	04-12-2008	AR 066680 A1 CA 2687580 A1 US 2009050533 A1	02-09-2009 04-12-2008 26-02-2009
US 3965244	A	22-06-1976	NONE	
GB 2118455	A	02-11-1983	US 4412977 A	01-11-1983
DE 19653652	A1	25-06-1998	JP 10244120 A	14-09-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000621

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01D53/14

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2008/103467 A1 (FLUOR TECH CORP [US]; MAK JOHN [US]; NIELSEN RICHARD [US]) 28 août 2008 (2008-08-28) * abrégé; figures 2,3 page 8, ligne 15 – page 10, ligne 6 page 11, ligne 1-24	1-11
Y	US 3 961 015 A (DAILEY LAWRENCE W) 1 juin 1976 (1976-06-01) * abrégé; figure 1 colonne 1, ligne 54 – colonne 5, ligne 13 ----- -/--	1-11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 janvier 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/01/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Howe, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000621

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2008/148077 A1 (SHELL OIL CO [US]; SHELL INT RESEARCH [NL]; RIPPERGER GARY LEE [US]) 4 décembre 2008 (2008-12-04) * abrégé page 2, ligne 32 - page 4, ligne 22 page 13, ligne 2-29 page 14, ligne 18-28 -----	1-11
A	US 3 965 244 A (SYKES JR JAMES A) 22 juin 1976 (1976-06-22) * abrégé; figure 1 colonne 3, ligne 6 - colonne 4, ligne 3 colonne 8, ligne 51 - colonne 9, ligne 47 -----	1-9
A	GB 2 118 455 A (SHELL INT RESEARCH) 2 novembre 1983 (1983-11-02) * abrégé; figure 1 page 2, ligne 22-56, 99-108 -----	1-9
A	DE 196 53 652 A1 (LINDE AG [DE]) 25 juin 1998 (1998-06-25) * abrégé; figure 3 colonne 4, ligne 21-41 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000621

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008103467 A1	28-08-2008	CA 2676782 A1 CN 101674875 A EA 200970784 A1 EP 2117682 A1 JP 2010519387 T US 2010111784 A1	28-08-2008 17-03-2010 26-02-2010 18-11-2009 03-06-2010 06-05-2010
US 3961015 A	01-06-1976	FR 2062138 A5 SU 728692 A3	25-06-1971 15-04-1980
WO 2008148077 A1	04-12-2008	AR 066680 A1 CA 2687580 A1 US 2009050533 A1	02-09-2009 04-12-2008 26-02-2009
US 3965244 A	22-06-1976	AUCUN	
GB 2118455 A	02-11-1983	US 4412977 A	01-11-1983
DE 19653652 A1	25-06-1998	JP 10244120 A	14-09-1998